

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Profesor Jorge A. Sabato”

**Modelización Numérica, Síntesis Monocristalina y
Estudio de Propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$),
Material Sensible a las Radiaciones X y γ (*)**

Por Ing. Ana María Martínez

Directoras:

**Dra. Alicia Beatriz Trigubó y
Dra. N. E. Walsøe de Reca**

() Tesis para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Materiales*

Buenos Aires, República Argentina

2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo dar las gracias a Dios, a mi esposo Mario y a mi familia por su paciencia y apoyo incondicional, sobre todo a mi mamá por su estímulo constante y alegría y también a mi esposo Mario, por haberme esperado pacientemente a que termine de escribir mi tesis para poder concretar nuestro proyecto de pasar el resto de nuestras vidas juntas. Por su amor y su apoyo. Gracias a todos por haberme ayudado a llevar a feliz término la presente tesis.

Quiero continuar agradeciendo a mi Directora de Tesis Dra. Alicia Trigubó, primero por haberme brindado la posibilidad de hacer el doctorado en su temática. Pero sobre todo por el acompañamiento constante a lo largo de mi Tesis con sus consejos, orientación, palabras de aliento, estímulo y por su paciencia para enseñarme.

Quiero agradecerle muy especialmente a mi Co-directora de Tesis Dra. Betty Walsoe de Reca, por haberme invitado a formar parte del CINSO, que me permitió crecer como profesional, gracias a su valioso grupo de investigación y a su amplia experiencia y conocimiento en el campo de la ciencia de los materiales. Por su apoyo a lo largo de todos estos años con sus valiosos consejos y enseñanzas. Por su confianza al ofrecermelo un puesto de trabajo en CITEDEF.

También quiero darles las gracias a todas las personas que colaboraron conmigo para poder realizar esta tesis, en especial:

- ☐ Al Tco. Qco. Raúl D'Elía del CINSO-CITEDEF por el apoyo técnico en el crecimiento monocristalino del CZT. Por su buen humor y su paciencia para enseñarme.
- ☐ Al Lic. E. Heredia del CINSO-CITEDEF por ayudarme en el aprendizaje de distintos equipos que utilicé en mi tesis. Por su buena predisposición para enseñarme.
- ☐ Al Tco. M. Seifert, ex CITEDEF por su gentil colaboración en el sellado de las ampollas de vidrio de cuarzo, a pesar de haber estado retirado de su trabajo. Sin su ayuda esta tesis no se hubiera podido realizar.
- ☐ A la Dra. Rosario Soriano, por haberme invitado a trabajar en su grupo de investigación: "Estudio y caracterización por métodos computacionales de materiales de interés tecnológico", de la FRBA-UTN, que me permitió incursionar en los cálculos de primeros principios de mecánica cuántica, que aportaron valiosos resultados a esta tesis doctoral.
- ☐ A mi esposo, el Dr. Mario R. Rosenberger de la FCEQyN-UNAM, por su colaboración en los cálculos de la simulación computacional del crecimiento de los monocristales de CZT, a través de elementos finitos. Por ayudarme en el aprendizaje de la modelización.
- ☐ Al Dr. Carlos Schvezov por invitarme a conocer el mundo de la simulación computacional empleando elementos finitos, que fue de gran utilidad en mi tesis.
- ☐ A Dr. R. Faccio, del Centro NanoMat & Cryssmat-Lab, Facultad de Química, Universidad de la República. Uruguay, por su colaboración en los cálculos de las superceldas de CdTe dopadas con Zn, con los programas WIEN2k y SIESTA. Por su paciencia para enseñarme el manejo de los programas de simulación, pero sobre todo por su amabilidad y gentileza en el trato.

- ❑ Al Dr. Sebastian Jaroszewicz, de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CNEA-CAC, por su colaboración en los cálculos de las superceldas de CdTe dopadas con Zn, con el programa GIBBS2.
- ❑ A los señores Rubén González y Rodrigo Ramelli, por las mediciones que le realizaron a mis muestras de CZT en la Microsonda Electrónica SX50 dispersiva en longitudes de onda (CAMECA-CNEA-CAC).
- ❑ Al Ing. C. Verrastro de CNEA-CAE por el diseño y construcción de un motor paso a paso, para realizar crecimientos a velocidades inferiores a 1,66 mm/h en el horno Bridgman. Y por las caracterizaciones eléctricas que efectuó en muestras de CZT crecidas en el CINSO.
- ❑ Al Dr. J. Casanova del CINSO-CITEDEF por ayudarme en la orientación de los lingotes monocristalinos de CZT. Por su gentil colaboración desinteresada y por sus lindas y largas charlas sobre la filosofía de la vida.
- ❑ Al Dr. U. Gilabert del SEGEMAR por su ayuda en la discusión de algunos temas relevantes de mi tesis. Y por las caracterizaciones térmicas que efectuó en muestras de CZT crecidas en el CINSO.
- ❑ A la Dra. Myriam Aguirre, del EMPA (Material Science & Technology, Dübendorf, Suiza), por su colaboración en la medición de propiedades en función de la temperatura de obleas de CZT, crecidas en el CINSO-CITEDEF-MINDEF-CONICET-UNIDEF.
- ❑ Al Dr. Ernesto Diéguez y al Sr. Juan Crocco, de la Universidad Autónoma de Madrid, España, por su colaboración en la mediciones de precipitados de Te de mis muestras de CZT.
- ❑ A la Ing. María Emilia Fernández de Rapp, compañera del CINSO-CITEDEF, por su colaboración para efectuar los difractogramas de mis muestras de CZT.
- ❑ A la Dra. Susana Larrondo, compañera del CINSO-CITEDEF, por colaborar en la corrección de algunos de los capítulos de mi tesis.
- ❑ Al mis compañeros del Taller de Prototipos de CITEDEF, por toda la colaboración que aportaron a mi tesis, como la fabricación de accesorios para la sierra de hilo diamantado, que me facilitaron el corte de los lingotes, así como distintos tipos de soportes para pulir las muestras y otros para analizarlas con la microsonda.
- ❑ A todos los demás compañeros del CINSO-CITEDEF, algunos más antiguos y otros más nuevos: Claudia, Horacio, Raúl, Eduardo, Alejandro, Javier y Gabriela, los cuales hicieron mucho más linda mi estancia en el CINSO. Y a las secretarias Mirta y Gabriela por toda la buena onda y ayuda en todas nuestras necesidades, como por ejemplo las compras de los insumos y equipos para poder realizar la tesis.
- ❑ Además, quiero agradecer a los directivos del Instituto de Tecnología “Jorge Sabato” Dra. Ana María Monti y Dr. Ricardo Carranza, también a la Dra. Alicia Sarce por la confianza depositada y el estímulo constante durante estos años.
- ❑ A la FRBA-UTN por otorgarme las becas de la SAE que fueron mis primeros pasos en la investigación y por brindarme la primer beca para iniciar mi doctorado (BINID) y la posibilidad de participar y asistir a múltiples congresos y seminarios.
- ❑ Al CINSO-CITEDEF-MINDEF-CONICET-UNIDEF por el espacio y lo medios para efectuar mi tesis doctoral.

- ☐ A la Fundación YPF por financiarme una parte de mi doctorado, a través de una beca doctoral.
- ☐ Y finalmente a todas aquellas personas que siempre me han alentado.

Ana María Martínez
Septiembre de 2012

Resumen

El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) (CZT) es un semiconductor con aplicaciones como detector de radiación X y Γ a temperatura ambiente y como sustrato para crecer HgCdTe.

En esta Tesis se ha estudiado, experimentalmente y mediante simulación por computadora, el crecimiento de lingotes de CZT mediante la técnica de Bridgman con volúmenes monocristalinos extensos de elevada calidad cristalina.

Se calcularon las propiedades fisicoquímicas del CZT en función de la temperatura usando métodos *ab-initio*. Las propiedades del CZT a 0 K, se calcularon usando los programas WIEN2k y SIESTA; y la variación de las propiedades del CdTe con la temperatura usando GIBBS2. Se destaca la excelente aproximación del *band gap* calculado al compararlo con valores experimentales; se aprecia que a mayor contenido de Zn en el ternario mayor es el *band gap*. Propiedades del CdTe calculados en función de la temperatura fueron comparables a los reportados en la bibliografía y a los encontrados en el presente trabajo, esto permitirá cálculos posteriores del CZT en función de la temperatura y abordar la modelización del proceso de solidificación.

En la modelización del proceso de solidificación del CZT, empleando el método de elementos finitos, se estudió la influencia de los parámetros del proceso; esto permitió efectuar un menor número de pruebas experimentales, implicando un menor costo y tiempo. Se obtuvo un modelo que permitió predecir la forma de la interfase en las aleaciones de CZT, que se relaciona con la calidad cristalina del material, para distintas velocidades de traslación de la cápsula. Estos resultados permitieron seleccionar los parámetros en los experimentos.

Se crecieron lingotes de CdTe aleados con 2% y 5% at. de Zn de buena calidad cristalina a 1,66 mm/h (en general con dos granos, uno de mayor tamaño ocupando aproximadamente el 75% de la superficie de la oblea), con un gradiente de solidificación en la interfase de 10 °C/cm y un sobrecalentamiento de 20 °C, que permitió reducir la concentración de precipitados e inclusiones de Te a un valor aceptable, con una notable homogeneidad en composición de Zn en obleas centrales de los lingotes y obteniéndose una transmitancia del 67% en el rango del infrarrojo, superior al de las muestras comerciales analizadas.

Abstract

Numerical Modeling, Single Crystalline Synthesis and Properties Assessment of $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0.1$): Sensitive Material for X and Γ radiation”

$\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0.1$) (CZT) is a semiconductor with applications such as X and Γ radiation detector to work at room temperature, and in applications as substrates for epitaxial growth of HgCdTe which is used in the detection of IR radiation.

In this work it is experimentally studied and also studied by computer simulation the growth of CZT ingots with large volumes of high quality single crystalline crystals by Bridgman technique at different rates to find the synthesis conditions leading to a material with the necessary structural and electrical quality for designated uses.

The physicochemical properties of CZT as a function of the temperature were calculated by using ab-initio methods. Several properties of CZT were obtained at 0 K. Those properties were calculated using the softwares WIEN2k and SIESTA, and it is remarkable the excellent fitting of the modelled band gap values and the published experimental ones. It was observed that when the Zn content increases, the value of the *band gap* also increases. The CdTe properties, as a function of the temperature, were calculated using the GIBBS2 software based on the results at 0 K. These values were in good agreement with values reported in other bibliographical literature and also with values obtained in this work. These results will be used in future calculations of the CZT properties as a function of the temperature and also in the modelling of the solidification process.

Another fundamental aspect studied in this thesis was the solidification process of CZT single crystals by using numerical simulation methods to determine the influence of process parameters to achieve the best growth conditions. It made possible to minimize the number of experimental tests reducing the time and the cost of the assessment. It was obtained a model able to predict the interface shape of the CZT alloys for different rates of the ampoule descent which is related to the semiconductor crystalline quality. These results will be used to select the best experimental parameters.

Ingots of CdTe alloyed with 2% at. and 5% at. Zn were grown with excellent crystalline quality at a rate of 1.66 mm / h, an interface solidification gradient of 10°C/cm and an overheating of 20 ° C above the CZT melting point. The latter condition reduced the precipitates and inclusions concentration to an acceptable value, with remarkable composition homogeneity in central wafers of Zn alloyed ingots and with an average value of 67% in the optical transmission which results higher than that of the commercial analyzed samples. In general there are two different grains, with a larger grain that can cover three quarters of the wafer surface allowing the use of this material for devices.

Índice de temas

Agradecimientos	i
Resumen	v
Abstract	vii
Índice de temas	ix

I. SECCIÓN PRELIMINAR

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción	1
1.2 Estructura de la Tesis	7
1.3 Referencias Bibliográficas	9

Capítulo 2

El $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

2.1 Introducción	10
2.2 Propiedades de los monocristales de $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($0 \leq y \leq 0,1$)	10
2.2.1 Diagrama de fases	10
2.2.2 Propiedades físicas y químicas	16
2.2.2.1 Propiedades estructurales	16
2.2.2.1.1 Estructura cristalina	16
2.2.2.1.2 El número atómico del CZT	21
2.2.2.2 Propiedades térmicas	21
2.2.2.3 Propiedades mecánicas	22
2.2.2.4 Propiedades ópticas y eléctricas	23
2.2.2.4.1 Ancho de de banda de energía prohibida	23
2.2.2.4.2 Resistividad eléctrica	25
2.2.2.4.3 Compensación eléctrica	25
2.2.2.4.4 Propiedades ópticas	26
2.3 Calidad cristalina	26
2.3.1 Defectos lineales: dislocaciones	27
2.3.2 Defectos bidimensionales: formación de sub-granos y maclas	29
2.3.2.1 Las superficies exteriores	29
2.3.2.2 Borde de grano o Límites de grano	29
2.3.2.3 Bordos de Macla	32

2.3.3 Defectos tri-dimensionales (defectos volumétricos): precipitados, inclusiones, poros y fisuras	33
2.3.3.1 Las inclusiones	33
2.3.3.2 Los precipitados	33
2.3.3.3 Poros, fisuras	44
2.4 Fundamentos del crecimiento del CZT por el método de Bridgman	34
2.4.1 Aspectos relevantes sobre el crecimiento monocristalino	34
2.4.2 Efectos sobre el crecimiento causados por el estado del fundido	36
2.4.3 Las relaciones entre el sobrecalentamiento-sobreenfriamiento del fundido	37
2.4.4 Nucleación	40
2.4.5 Estimación de los parámetros para el crecimiento por el método de Bridgman	41
2.4.5.1 El gradiente de temperatura axial	41
2.4.5.2 La velocidad de crecimiento	41
2.4.5.3 El sobreenfriamiento constitucional	42
2.5 Referencias Bibliográficas	45

II. SECCIÓN DE ANÁLISIS TEÓRICO

Capítulo 3

Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos

3.1 Crecimiento de lingotes monocristalinos de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales	49
3.1.1 Introducción	49
3.1.2 Técnica de Bridgman	50
3.1.3 Técnicas de preparación de cristales de CZT	50
3.1.3.1 Preparación de las ampollas para purificación y crecimiento	50
3.1.3.2 Purificación de los materiales elementales (Cd, Te y Zn)	51
3.1.3.2.1 Destilación en Vacío Dinámico	51
3.1.3.3 Preparación de muestras de CZT	51
3.1.3.4 Orientación de los lingotes monocristalinos de CZT	52
3.1.3.5 Corte, desbastado y pulido mecánico y químico de las muestras	54
3.1.3.6 Estudio de la morfología superficial	59
3.1.3.6.1 Revelado químico de defectos sobre la superficie de CZT	59
3.1.3.6.2 Mecanismo del ataque selectivo	60
3.1.3.6.3 Determinación de la densidad de dislocaciones en los monocristales de CZT	62
3.1.3.6.4 Soluciones utilizadas para revelar defectos en CZT	63
3.1.4 Técnicas de caracterización	64

3.1.4.1	Determinación de la composición	65
3.1.4.1.1	Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda (WDS)	65
3.1.4.2	Técnicas de caracterización térmica	65
3.1.4.2.1	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	65
3.1.4.3	Estudio de la calidad cristalina y transmisión óptica	66
3.1.4.3.1	Microscopía óptica	66
3.1.4.3.2	Difracción de rayos-X	67
3.1.4.3.2.1	Difractómetro de rayos-X	67
3.1.4.3.2.2	Difracción de rayos X en polvo	67
3.1.4.3.2.3	Método de Laue. Orientación de monocristales	68
3.1.4.3.3	Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier	68
3.1.4.3.4	Microscopía de transmisión IR	69
3.1.4.4	Técnicas de caracterización eléctrica	69
3.1.4.4.1	Mapeo de la Resistividad sin Contacto (Contactless Resistivity Mapping: CoReMa)	69
3.2	Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos	70
3.2.1	Cálculo computacional empleando métodos mecano-cuánticos	70
3.2.1.1	Introducción	70
3.2.1.2	Objetivos	71
3.2.2	Métodos ab initio	71
3.2.2.1	La ecuación de Schroedinger	71
3.2.3	El código WIEN2k	72
3.2.4	El código SIESTA	73
3.2.5	El código GIBBS2	74
3.3	Modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos	76
3.3.1	Introducción	76
3.3.1.1	Simulaciones Numéricas. Importancia de la Simulación Computacional	76
3.3.1.2	Aspectos teóricos involucrados en el modelado y simulación por computadora	77
3.3.1.2.1	Preprocesamiento	77
3.3.1.2.2	Cálculo	77
3.3.1.2.3	Postprocesamiento	78
3.3.1.3	Modelado de la Solidificación del CZT	78
3.3.1.3.1	Objetivos	78
3.3.1.3.2	Objetivos específicos	78
3.3.1.3.3	Formulación del modelo	79
3.3.1.3.4	Ecuaciones básicas que gobiernan la dinámica del fundido	80
3.3.1.3.4.1	Formulación del problema continuo	80
3.3.1.3.4.2	Conservación de la masa	80
3.3.1.3.4.3	Conservación del momento	81
3.3.1.3.4.4	Conservación de la energía	82
3.3.1.3.4.5	Ecuación de estado para un fluido incompresible	85

3.3.1.3.4.6 Condiciones de contorno	86
3.3.1.3.4.6.1 Condiciones de contorno para la ecuación de transporte de momento	86
3.3.1.3.4.6.2 Condiciones de contorno para la ecuación de transporte de energía	86
3.3.1.3.4.7 Condiciones iniciales	87
3.3.1.4 Etapas en el modelado de la solidificación del CZT	87
3.3.1.4.1 Etapa de preprocesamiento	87
3.3.1.4.1.1 Modelo térmico axi-simétrico	87
3.3.1.4.1.1.1 Geometría y dominio	88
3.3.1.4.1.2 Estrategia de cálculo	88
3.3.1.4.1.3 Generación de la malla	90
3.3.1.4.1.3.1 Geometría y Elementos del Volumen	90
3.3.1.4.1.4 Especificación de las propiedades del material y las condiciones de frontera	91
3.3.1.4.1.4.1 Característica geométrica del modelo	91
3.3.1.4.1.4.2 Características del fluido y el flujo	91
3.3.1.4.1.4.3 Condiciones de contorno	92
3.3.1.4.1.5 Parámetros del sistema	95
3.3.1.4.1.6 Propiedades fisicoquímicas utilizadas en la simulación	95
3.4 Referencias bibliográficas	98

III SECCIÓN EXPERIMENTAL, DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Capítulo 4

Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

4.1 Cálculo computacional empleando métodos mecano-cuánticos	104
4.1.1 Cálculo de propiedades	104
4.1.1.1 Metodología	104
4.1.2 Cálculo de las estructuras de bandas, el “band gap”, el parámetro óptimo de la celda y la longitud de enlace con los potenciales LDA y GGA	108
4.1.2.1 Conclusiones	114
4.2 Cálculo de las estructuras de bandas y el “band gap” con el potencial mBJ	115
4.2.1 Conclusión	118
4.3 Cálculo de las propiedades mecánicas y los parámetros de red de los semiconductores de CZT	118
4.3.1 Conclusión	121
4.4 Cálculo de propiedades mecánicas y térmicas en función de la temperatura	122
4.4.1 Capacidad calorífica a presión constante	122
4.4.2 Capacidad calorífica a volumen constante	125
4.4.3 Coeficiente lineal de expansión térmica	126

4.4.4 Temperatura de Debye	129
4.4.5 Módulo de compresión	130
4.4.6 Parámetro de red	130
4.4.7 Conclusión	132
4.5 Referencias bibliográficas	133

Capítulo 5

Resultados del Modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos

5.1 Introducción	137
5.2 Resultados y discusión	137
5.2.1 Etapa de postprocesamiento	137
5.2.1.1 Validación del modelo matemático	137
5.2.1.2 Sensibilidad del Modelo al Grado de Refinamiento del Mallado	138
5.2.1.3 Simulación de la etapa transitoria. Simulación del movimiento de la ampolla dentro del horno	142
5.2.1.3.1 Modelo	142
5.2.1.3.2 Condiciones de contorno adicionales	143
5.2.1.3.3 Comparación del método dependiente del tiempo con el método estacionario	143
5.2.1.4 Modelización de la forma de la interfase de solidificación durante la traslación de la ampolla en el interior del horno Bridgman	146
5.2.1.4.1 Modelo	146
5.2.1.4.2 Malla	147
5.2.1.4.3 Resultados y discusión de la simulación de la interfase sólido-líquido.....	148
5.3 Cálculo del gradiente en CZT	160
5.4 Conclusiones	173
5.5 Referencias bibliográficas	175

Capítulo 6

Resultados de la Caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$)

6.1 Introducción	176
6.2 Técnica de Bridgman	176
6.2.1 Descripción del Horno Bridgman construido	176
6.2.2 Crecimiento del material	180
6.2.3 Sistema de control de la temperatura	185
6.3 Caracterización estructural y óptica	187
6.3.1 Método de Laue. Orientación de monocristales	187
6.3.2 Difracción de rayos X en polvo	197
6.3.3 Microscopía óptica	201

6.3.3.1 Estudio de la morfología superficial	201
6.3.3.2 Revelado químico de defectos sobre la superficie de CZT	209
6.3.3.3 Determinación de la densidad de dislocaciones en los monocristales de CZT	222
6.3.3.4 Conclusiones	227
6.3.4 Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier	228
6.3.4.1 Conclusiones	235
6.3.5 Determinación del tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te	236
6.3.5.1 Microscopía de transmisión IR	236
6.4 Caracterización composicional	239
6.4.1 Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda (WDS)	239
6.4.1.1 Conclusiones	276
6.5 Caracterización térmica	276
6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	276
6.5.1.1. Introducción	276
6.5.1.2 Determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura	280
6.6 Caracterización eléctrica	282
6.6.1 Característica I-V	282
6.6.2 Mapeo de la Resistividad sin Contactos (CoReMa)	283
6.7 Referencias bibliográficas	286

Capítulo 7

Conclusiones y trabajos futuros

7.1 Conclusiones	291
7.1.1 Conclusiones de la simulación a través de métodos mecano-cuánticos	291
7.1.2 Conclusiones de la simulación a través de métodos basados en Elementos Finitos	292
7.1.3 Conclusiones de la parte experimental	293
7.2 Trabajos Futuros	298
7.2.1 Trabajos Futuros sugeridos empleando métodos mecano-cuánticos	298
7.2.2 Trabajos Futuros sugeridos empleando métodos basados en Elementos Finitos	298
7.2.3 Trabajos Futuros sugeridos en el área experimental	299

ANEXOS

ANEXO I: Técnicas de caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Modelización de las propiedades del CZT, con Métodos Mecano Cuánticos

1 Técnicas de caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$)	300
--	-----

1.1 Determinación de la composición	300
1.1.1 Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda (WDS)	300
1.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	302
1.1.2.1 Instrumentación	302
1.2 Estudio de la calidad cristalina y transmisión óptica	304
1.2.1 Microscopía óptica	304
1.2.1.1 Descripción del microscopio	304
1.2.2 Difracción de rayos-X	306
1.2.2.1 Naturaleza de los rayos-X	306
1.2.2.2 Fundamentos de difracción de rayos-X: Ley de Bragg	306
1.2.2.3 Difractómetro de rayos-X	308
1.2.2.4 Método de Laue. Orientación de monocristales	309
1.2.2.4.1 Principio del Método	309
1.2.2.4.2 Red de Greninger	312
1.2.3 Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier	312
2 Modelización de las propiedades del CZT, con Métodos Mecano Cuánticos	315
2.1 Métodos ab initio	315
2.1.1 Aproximación de Hartree-Fock	315
2.1.2 Teoría de la Funcional de la Densidad	315
2.1.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham	317
2.1.4 Aproximación de la Densidad Local	320
2.1.5 Aproximación del Gradiente Generalizado	321
2.1.6 El potencial modificado de Becke-Johnson	321
2.1.7 Las funciones base	322
2.1.7.1 El método de Pseudopotenciales	323
2.1.7.2 El método APW	323
2.1.7.3 Mejorando las funciones base	325
2.1.7.3.1 El método LAPW	325
2.1.7.3.2 LAPW con orbitales localizados (LAPW+LO)	326
2.1.7.3.3 El método APW+lo	326
2.1.7.4 Cálculo de las propiedades elásticas con el código Wien2k	327
3 Referencias bibliográficas	331
ANEXO II: Cálculo de los números de Grashof, Prandtl y Rayleigh para determinar el tipo del flujo del fluido en el Modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos	333
ANEXO III: Secuencia de pasos a seguir en la orientación de un lingote monocristalino en forma perpendicular a la dirección $\langle 111 \rangle$	335

I SECCIÓN

PRELIMINAR

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

En el presente trabajo de tesis de doctorado se describen los resultados teóricos y experimentales más importantes obtenidos sobre el crecimiento de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) (CZT) monocristalino, el cual es un semiconductor sensible a las radiaciones X y gamma. La misma fue realizada en el CINSO-CITEDEF- UNIDEF (MINDEF- CONICET) (*), comprendiendo la “Modelización Numérica, Síntesis Monocristalina y Estudio de Propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

Los semiconductores de CdTe aleados con Zn presentan interés tecnológico por su estabilidad térmica y sus interesantes propiedades mecánicas y químicas. Su ancho de banda de energía prohibida de 1,4 - 1,5 eV [1], en la parte media del espectro solar, determina que sean materiales ideales para la conversión fotovoltaica. Sus números atómicos (Cd: 48, Te: 52 y Zn: 30) altos y densidad del medio elevada, permiten la detección nuclear en forma excelente, siendo apreciados por su alto poder de frenado de la radiación, resolución en energías y condiciones de operación a temperatura ambiente [2, 3]. Un coeficiente electro-óptico elevado le confiere la posibilidad de una “performance” importante en moduladores electro-ópticos y detectores fotorrefractivos. Como presentan dos tipos de conductividad (p y n), resulta posible tecnológicamente que, diodos y transistores de efecto de campo puedan ser construidos con este material [4].

Por estas razones, los detectores basados en CZT han reemplazado rápidamente la tecnología de rayos X y gamma existente, tales como los detectores de centelleo [5] y, los detectores de semiconductores de base Ge y Si. Los detectores de CZT proporcionan una mayor resolución de la energía en comparación con los detectores de centelleo [6, 7], lo que les permite prescindir de accesorios tales como los tubos fotomultiplicadores para aumentar la relación señal-ruido. Por otro lado, los semiconductores de Ge y Si comercialmente disponibles, trabajan a temperaturas criogénicas, debido a que tienen elevadas corrientes de fuga a temperatura ambiente asociados con su bajo ancho de banda de energía [7], los detectores de CZT no adolecen este defecto pudiendo trabajar a temperatura ambiente. Otra ventaja del CZT frente a muchos otros semiconductores es que presenta bajos efectos de polarización. La probabilidad de interacción por efecto fotoeléctrico es similar a la del CdTe.

El CdTe y el CdTe aleado con 2 % y 5 % atómico de Zn se utilizan también como sustratos para el crecimiento epitaxial del $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (designado con las siglas: MCT(x), donde: M: mercurio, C: cadmio y T: telurio). El MCT(x) es una aleación semiconductora que presenta una excelente detectividad en el espectro infrarrojo (IR). Las mismas constituyen desde hace más de cuatro décadas los materiales más importantes para la fabricación de fotodetectores de radiación infrarroja sensibles en el intervalo de 3–30 μm . Tienen, además, una alta velocidad de respuesta y cuentan con la posibilidad de poder seleccionar la zona de máxima sensibilidad variando la composición química x, pues variando su composición se puede lograr que sea sensible a casi cualquier región del IR, lo que permite, además, construir dispositivos para dos ó más colores. Puede verse en la **Figura 1.1** que mediante la variación de x desde 0 (HgTe semimetal) hasta 1 (CdTe semiconductor) el ancho de banda prohibida (band-gap) varía entre 0,3 eV y 1,6 eV. Esto es lo que hace posible que con este material se puedan fabricar detectores que cubren un amplio rango de longitudes de onda en el infrarrojo, incluyendo las dos ventanas de transmisión de la atmósfera terrestre.

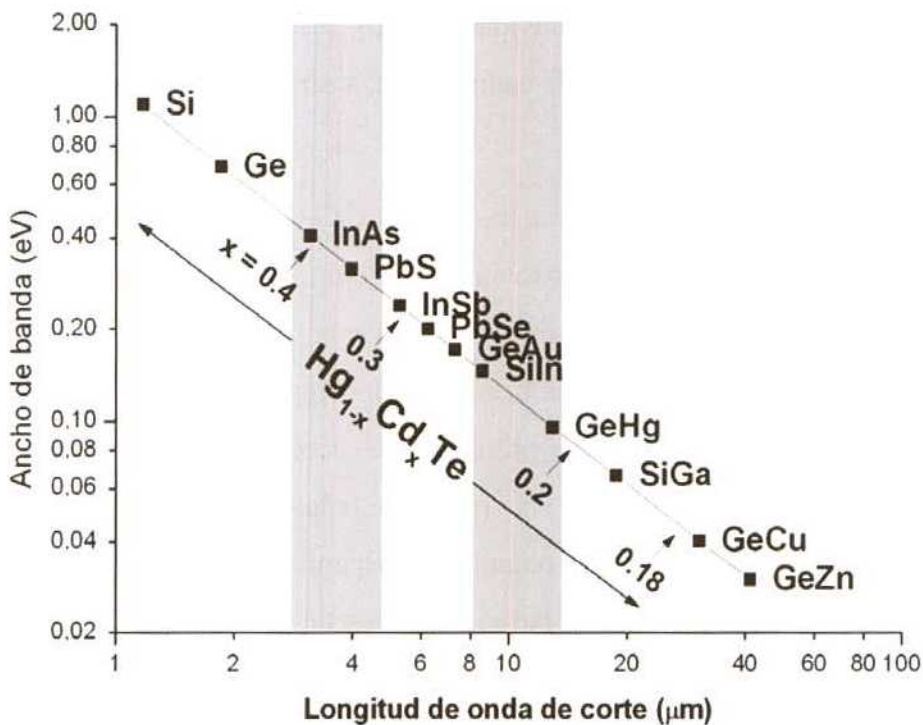


Figura 1.1: Ancho de banda de energía prohibida (E_g en eV) versus λ_c (μm). Se muestran la primera (3-5 μm) y segunda (8-14 μm) ventanas atmosféricas mediante zonas rectangulares más oscuras y la longitud de onda a la cual el $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ es sensible según el valor del parámetro de composición x.

En particular, cuando el sustrato es CdTe aleado se necesita una buena homogeneidad en la composición de Zn y una elevada calidad cristalina para lograr un parámetro de red similar entre sustrato y recubrimiento [8, 9]. Aún así, el CdTe aleado, desde varios años atrás, ha sido preferido frente al binario CdTe como sustrato en el crecimiento epitaxial del MCT, debido a que el Zn le confiere mayor dureza a la red de CdTe lo que produce una menor densidad de dislocaciones en la interfaz sustrato-epitaxia [10-12] durante la etapa de crecimiento.

Las aplicaciones de los detectores de CZT se dan en una variada gama de áreas: medicina (asociado con las técnicas de imagen tales como tomografía de rayos X o rayos gamma, fluorescencia de rayos X, radiografía de energía dual simultánea), tecnología espacial (Telescopio de Alta Energía de Enfoque - HEFT) y seguridad (monitoreo de materiales radiactivos en plantas nucleares) y otros como el uso de detectores de CZT para el examen no destructivo de objetos de arte en los museos y sitios arqueológicos [13]. Una revisión previa interesante de las propiedades de este compuesto se puede encontrar en [3, 13-15].

Dado que en la literatura disponible las propiedades fisicoquímicas experimentales del CZT son muy escasas y en general hay una grave falta de las mismas a distintas temperaturas [16], en este trabajo se las simula a través de métodos de primeros principios de mecánica cuántica, que resuelven la ecuación de Schroedinger para obtener la energía del sistema periódico. Estas propiedades son necesarias para efectuar la simulación computacional de la solidificación del CZT por elementos finitos. La ciencia computacional tiene la habilidad para predecir las propiedades de un material con un nivel de exactitud, seguridad y tolerancia que está alcanzando el nivel experimental, por lo que estos estudios tienen una gran importancia hoy en día. Los cálculos computacionales nos permiten obtener valores de propiedades que sería imposible medir experimentalmente (a elevadas temperaturas y altas presiones como las que existen en la profundidad del manto terrestre) o muy peligrosas (con materiales radiactivos). También existen factores de costo y tiempo que hacen que se elijan los cálculos computacionales. Es por esto que el diseño por computadoras es hoy una herramienta imprescindible en la investigación para la industria de los materiales. A través de estos modelos se simularon las propiedades físicas del CZT a 0 K tales como: el ancho de bandas de energías prohibidas (band-gap), la longitud de enlace y el parámetro óptimo de la celda, propiedades mecánicas, tales como: las constantes

elásticas, el módulo de compresión, el módulo de corte, el módulo de deformación y el coeficiente de Poisson, que se determinaron con los programas WIEN2k y SIESTA. A partir de los resultados de energía en función del volumen a 0 K se determinaron las propiedades del CdTe en función de la temperatura con el programa GIBBS2, tales como: el parámetro de red, la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión y la temperatura de Debye.

Se desprende de lo expuesto anteriormente que, es necesario obtener estos semiconductores con la suficiente calidad estructural y eléctrica para ser utilizados en la fabricación de dispositivos detectores. Por tal razón, la presente tesis se ha focalizado en el crecimiento de lingotes monocristalinos, analizando aspectos fundamentales relacionados con la obtención del CZT.

Como es sabido el proceso de síntesis influye en la estructura del material y, por lo tanto, en las propiedades finales. El método de Bridgman vertical (crecimiento monocristalino de lingotes a partir de fusión) es el más usado para la producción comercial de CZT debido a los excelentes resultados en producir obleas de área extensa de buena calidad y reproducibilidad. En este proceso, los parámetros que lo controlan son, la velocidad de traslación de la ampolla, el gradiente de temperatura, las propiedades térmicas del semiconductor, etc. Todas ellas vinculadas entre sí de una manera compleja. La modelización del proceso de solidificación es una herramienta que permite resolver el problema estudiando las relaciones entre estos parámetros y la estructura final obtenida. De los diferentes métodos de modelización el método de elementos finitos es el más versátil y puede, actualmente, ser implementado en una computadora de escritorio. Dentro de los objetivos fundamentales de este trabajo (síntesis y caracterización de CZT) se cuenta también con la evaluación de la confiabilidad del modelo empleado para efectuar la simulación del crecimiento monocristalino del CZT. El estudio del método de crecimiento por Bridgman, a través de elementos finitos permite establecer las condiciones óptimas de operación con menor tiempo y costo, para obtener un material apto con la posibilidad de fabricación masiva a escala industrial.

En la Argentina se comenzó con el crecimiento de lingotes monocristalinos de MCT (x) con $x = 0,2$ en el año 1981. En un principio se empezó a crecer este material a través del método de Bridgman-Stockbarger. En los laboratorios del CINSO se

diseñaron y construyeron todos los elementos necesarios para su crecimiento: horno, sistemas de control de la temperatura, sistemas para poder efectuar el descenso adecuado de las ampollas dentro del horno, etc [17]. El objetivo era encontrar las condiciones adecuadas de crecimiento, para luego fabricar con este material detectores fotovoltaicos de IR, lo cual no fue una tarea fácil, debido a la elevada presión de vapor que se alcanzaba durante el crecimiento. Se ajustaron de manera precisa, los parámetros de crecimiento, tales como: la pureza de los elementos (Hg, Cd y Te) a través de la puesta a punto del sistema de destilación en vacío dinámico [18-20], la velocidad de descenso de la ampolla en la cual se carga el material ternario en proporciones estequiométricas, el gradiente de temperatura del horno de crecimiento Bridgman, etc: [21, 22]. Fue necesario realizar una investigación exhaustiva, para alcanzar un elevado conocimiento de las propiedades del MCT ($x = 0,2$).

Dado que el crecimiento de MCT ($x = 0,2$) a través de métodos en forma masiva presentaban ciertas limitaciones, tales como la dificultad de obtener un material monocristalino homogéneo y libre de defectos y las debidas al mismo proceso de fabricación [23] (como por ejemplo: elevadas presiones de vapor, que condujeron a veces a explosiones, etc.). Se decidió obtener el MCT ($x = 0,2$) a través de otro método de crecimiento, un método epitaxial: la técnica de Crecimiento Isotérmico de Epitaxias en Fase Vapor o “Isothermal Vapor Phase Epitaxy” (ISOVPE). A través de la cual se crecieron y caracterizaron películas epitaxiales de MCT ($x = 0,2$) sobre sustratos monocristalinos de CdTe con diferentes orientaciones cristalinas: (111)Cd, (111)Te, (110) y (100), sin sobrepresión de mercurio. Estas investigaciones en el CINSO condujeron al desarrollo de la primera tesis doctoral del CINSO vinculada con el MCT [21, 22, 24-26].

Luego se estudiaron en el CINSO los defectos que se generaban durante la implantación iónica, con distintos iones [23,27-30], en películas epitaxiales de MCT (x) crecidas también sobre sustratos monocristalinos de CdTe, para crear junturas n-p, que permitieron obtener detectores fotovoltaicos de IR [17, 31]. Se analizó la naturaleza de los defectos que se generaban y como influían éstos en las propiedades del material, entre las que se destacaron los resultados de las técnicas de TEM, para determinar el tipo y distribución de los defectos en las películas, antes y después de la implantación [23, 31, 32]. Esta investigación dio origen a la segunda tesis doctoral del CINSO relacionada con el MCT [31].

Finalmente se realizó un estudio comparativo de las propiedades de películas monocristalinas y epitaxiales de MCT (x) obtenidas por la técnica de ISOVPE sobre sustratos monocristalinos de CdTe, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ y $\text{CdTe}_{1-w}\text{Se}_w\text{Te}$ comerciales con distintas orientaciones cristalinas. Se estudiaron los procesos de difusión que se producen en la fase sólida, que aportaron valiosa información sobre el efecto de los aleantes (Zn y Se) sobre la generación y movimiento de defectos en el MCT. Esta investigación dio origen a la tercera tesis doctoral del CINSO relacionada con el MCT [23,33-35].

Siguiendo la línea de investigación trazada por las tres tesis doctorales dedicadas al MCT(x) en el CINSO, se decidió crecer CdTe puro y dopado, para su empleo como sustrato en lugar del comercial. El CdTe dopado se prefiere en lugar del CdTe puro, por sus mejores propiedades (mayor dureza de la red que produce menor densidad de dislocaciones). De esta forma nació la presente tesis doctoral del CINSO, en este caso relacionada con el crecimiento del CdTe dopado al 2 % at. y 5 % at. de Zn.

El interés en estos materiales se ha constituido en una de las principales líneas de investigación en el CINSO-CITEDEF- UNIDEF (MINDEF-CONICET) ya que existe una demanda creciente de semiconductores basados en CZT de alta calidad para su utilización en la construcción de dispositivos detectores y para su empleo como sustratos, particularmente para detectores de IR (de alto rendimiento a 77 K en el rango de 8-14 μm).

La incorporación del crecimiento del CZT a través del método de Bridgman permite obtener el MCT (x) y otros dispositivos a partir del mismo a menores costos. Lo cual aporta una ventaja estratégica importante para la Argentina, a la hora de desarrollar una industria nacional propia.

(*) CINSO-CITEDEF- UNIDEF (MINDEF-CONICET): Centro de Investigaciones en Sólidos - Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa – Unidad de Investigación y Desarrollo Estratégico para la Defensa (Ministerio de Defensa - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas).

1.2 Estructura de la Tesis

Este trabajo tiene tres secciones, en la primera (Sección Preliminar) se presentan los antecedentes del tema que incluyen los Capítulos 1 y 2, en la segunda sección teórica (Sección de análisis teórico) se describen las técnicas utilizadas para la medición y el análisis que comprende al Capítulo 3 y en la tercera sección (Sección experimental, discusión de los resultados y conclusiones) se expone el trabajo experimental realizado, la discusión de los resultados y las conclusiones que incluye al resto de los Capítulos (4, 5, 6 y 7). El contenido de los Capítulos de la Tesis es el que se detalla a continuación:

Sección Preliminar:

- En el primer Capítulo se desarrolla la introducción al tema de tesis, donde se detallan los objetivos propuestos y la importancia del tema elegido.
- En el segundo Capítulo se explican cuáles son las propiedades químicas y físicas más importantes del CZT y se detallan sus aplicaciones tecnológicas más sobresalientes. También se detallan cada uno de los defectos generados durante el crecimiento monocristalino y, finalmente, se tratan los fundamentos del crecimiento del CZT por el método de Bridgman,

Sección de análisis teórico:

- En el tercer Capítulo se explican las etapas que se llevaron a cabo durante la preparación de las obleas monocristalinas de CZT que podrían usarse como sustratos y, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en esta Tesis Doctoral. La caracterización se ha dividido en composicional, estructural y óptica y por último, la caracterización eléctrica. También se presenta un desarrollo teórico sobre la Modelización de las propiedades del CZT, con Métodos Mecano-Cuánticos y otro desarrollo teórico sobre el Modelado del Crecimiento Monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos,

Sección experimental, discusión de los resultados y conclusiones:

- En el cuarto Capítulo se presentan los resultados de la modelización de las propiedades del CZT, con métodos mecano-cuánticos ,
- En el quinto Capítulo se presentan los resultados del modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos,
- En el sexto Capítulo se desarrollan los resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), destacando los resultados originales e importantes,
- En el Capítulo 7 se detallan las conclusiones obtenidas y se proponen trabajos futuros para la investigación de este material de gran importancia tecnológica.

Anexos:

- Para finalizar se presentan tres apéndices que están vinculados a los Capítulos 3, 5 y 6. En el ANEXO I, vinculado al Capítulo 3, se desarrolla el detalle de algunas técnicas de caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y una breve explicación de los métodos ab-initio empleados en la modelización de las propiedades del CZT a través de métodos mecano cuánticos. En el ANEXO II, vinculado al Capítulo 5 se desarrollan los cálculos auxiliares para la determinación de los números adimensionales: Grashof, Prandtl y Rayleigh, para

determinar el tipo del flujo del fluido en el modelado del crecimiento monocristalino, con métodos numéricos basados en elementos finitos y, en el ANEXO III vinculado al Capítulo 6 se explica la secuencia de pasos a seguir para la orientación de un lingote de CZT en la dirección [111].

1.3 Referencias bibliográficas

- [1] S. Sen, J.E. Stannard, Progress Crystal Growth and Characterization, Developments in the bulk growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ for substrates, 29 (1994) 253.
- [2] K. Spartiotis, A. Leppänen, T. Pantisar, J. Pyyhtiä, P. Laukka, K. Muukkonen O. Männistö, J. Kinnari, T. Schulman, Nucl. Instrum. & Meth. Phys. Res., A 550 (2005) 267.
- [3] T. Schlesinger, J. Toney, H. Yoon, E. Lee, B. Brunett, L. Franks, R. James, J. Mater. Sci. Eng. 32 (2001) 103.(Report).
- [4] R. Triboulet, J. Alloy & Compounds 371 (2004) 67.
- [5] N. Audet, B. Levicharsky, A. Zappettini and M. Zha, Composition study of CdTe charges synthesized by travelling heater method. IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2006) 782–785.
- [6] Y. Cui, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, Readout systems for arrays of Frisch ring CdZnTe detectors, IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2007) 849–853.
- [7] K. Mandal, S.H. Kang, M. Choi, Characterization of low defect CdZnTe and CdTe crystals for high performance Frisch collar detectors. IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2007) 802–806.
- [8] G. Li, W. Jie, H. Hua, and Z. Gu, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: Growth and Characterization of crystals for X-ray and gamma-ray detectors, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 46 (2003) 85–104.
- [9] C. Szeles and M.C. Driver, Growth and properties of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. In: Proceedings of SPIE Conference on Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics and Applications, San Diego, CA, USA (1998).
- [10] A. Nöllmann, A.B. Trigubó, N.E. Walsøe de Reca, Japanese Journal of Applied Physics 30 (8) (1991) 1787.
- [11] M.C. Di Stefano, E. A. Heredia, U. Gilabert, A.B. Trigubó, Cryst. Res. Technol. 39(10) (2004) 881.
- [12] W. Walukiewicz, Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 2009.
- [13] E. Diéguez, Growth of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Bulk Crystals, Comprehensive Semiconductor Science and Technology 3 (2011) 170-201.
- [14] D.S. McGregor, H. Hermon, Room-temperature compound semiconductor radiation detectors, Nucl. Instrum. Methods A 395 (1997) 101.
- [15] T. Schlesinger and R. James, Semiconductors for room temperature nuclear detector applications, Academic Press, San Diego, California 43 (1995).

- [16] R. Cerny, A. Kalbac, P. Prikryl, Computational modeling of CdZnTe crystal growth from the melt, *Computacional Materials Science* 17 (2000) 34.
- [17] H. Cánepa y N. E. Walsøe de Reca, *Detectores de Infrarrojos, Sensores Tecnologías y Aplicaciones*, Editado por SECYT, Buenos Aires Cap. 3 (1996) 105.
- [18] E.A. Heredia, A.B. Trigubó, J. Marrero and H.R. Canepa, *Proceedings of the Argentine Physics Association (AFA) Conference* 5 (1993) 438-440.
- [19] E.A. Heredia, A.B. Trigubó, U. Gilabert, H.R. Canepa, R. D'Elía, J. Marrero and A. Ledesma, *Superficies y Vacío* 10 (2000) 27.
- [20] H.R. Cánepa, R. D'Elía, E. Heredia, A.B. Trigubó, *Proceedings of the SAM-CONAMET-MATERIA Conference* 13-09 (2003) 1053.
- [21] A. B. Trigubó, *Tesis Doctoral en Ciencias Físicas*, FCEyN-UBA Universidad de Buenos Aires, Argentina (1992).
- [22] A. B. Trigubó, N.E. Walsøe de Reca, Orientation Dependence of Morphology of (Hg, Cd) Te Films Grown by Isothermal Vapor Phase Epitaxy, *J. Mater. Sci. Eng.* 27 (1994) 87.
- [23] M.H. Aguirre, Canepa H.R., U. Gilabert, E. A. Heredia, A.B. Trigubó, and N.E. Walsøe de Reca, Growth and characterization of single crystalline II-VI semiconductors, *Recent. Res. Devel. Crystal Growth*, 3 (2003) 61-94.
- [24] A. B. Trigubó, M.D. Cabezas, N.E. Walsøe de Reca, Segregation in Bridgman grown ingots of MCT, *Mater. Sci. Eng.* 27 (1994) 17.
- [25] A. B. Trigubó, C. Lac. Prugent, L.V. Pérez, N.E. Walsøe de Reca, Statistical Evaluation of Subgrain Size Growth in MCT, *Materials Research Bulletin*, 31 (6) (1996) 723.
- [26] .V. Pérez, A. B. Trigubó, N.E. Walsøe de Reca, Validations of Models for Subgrain Growth in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT), *Journal of Crystal Growth* 167 (1996) 87.
- [27] M.H. Aguirre, H.R. Canepa and N.E. Walsøe de Reca, *Def. and Diff. Forum*, 152 (1997) 33.
- [28] M.H. Aguirre, H.R. Canepa and E. A. Heredia, *Rev. Mex. De Fis.* 3 (1998) 189.
- [29] M.H. Aguirre and H.R. Canepa, *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B*, 175-177 and 274 (2001).
- [30] M.H. Aguirre, H.R. Canepa and N.E. Walsøe de Reca, *J. Cryst. Growth*, 254 (2003) 359.
- [31] M.H. Aguirre, *Tesis Doctoral en Ciencias Físicas*, FCEyN-UBA, Universidad de Buenos Aires, Argentina (2001).
- [32] M.H. Aguirre, H.R. Canepa and N.E. Walsøe de Reca, *J. Appl. Phys.* 92, 10 (2002) 5745.
- [33] U. Gilabert, A. B. Trigubó, N.E. Walsøe de Reca, *Anales de la AFA* 5 (1993) 283.
- [34] U. Gilabert, A. B. Trigubó, G.E. Lascalea and N.E. Walsøe de Reca, *Def. and Diff. Forum* 152 (1997) 27.
- [35] U. E. Gilabert, *Estudio de las propiedades superficiales e interfaciales de películas monocristalinas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecidas en fase vapor sobre distintos sustratos*, *Tesis Doctoral en Ciencias Químicas*, FCEyN-UBA (2007).

Capítulo 2

**El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino
como material para la detección de la
radiación X y Gamma**

2.1 Introducción

En este capítulo se realiza una revisión bibliográfica del estado del arte del crecimiento del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) en forma monocristalina y se introducen los conceptos necesarios para comprender los diversos resultados obtenidos en este trabajo de tesis y está estructurado de la siguiente manera: en primer lugar en la sección 2.1 se describe brevemente la importancia de los materiales semiconductores. En la sección 2.2 se detallan las propiedades más significativas de los materiales semiconductores de CZT. A continuación, en la sección 2.3 se describen los defectos más comunes que suelen aparecer en estas estructuras monocristalinas. En la siguiente sección 2.4 se exponen los fundamentos del crecimiento del CZT por el método de Bridgman, donde se estiman los parámetros necesarios para el crecimiento por éste método, en la sección 2.5 se presentan la bibliografía.

Un sólido monocristalino ideal presenta una red perfecta, con la misma estructura cristalina en toda la extensión del material sin interrupciones. Pero no es posible crecer un material monocristalino de magnitud significativa sin que se originen en su estructura defectos lineales. Las propiedades de los monocristales dependen de la dirección cristalográfica tomada para su medida. Esta direccionalidad de las propiedades se denomina anisotropía.

Los materiales semiconductores que se utilizan en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos deben ser monocristalinos, ya que la presencia de discontinuidades en la disposición de las celdas unitarias (bordes de grano) afecta negativamente las propiedades eléctricas del material. La sensibilidad de un detector depende de la pureza y calidad cristalina del material que se emplea en su fabricación. No es posible crecer un cristal perfecto, aún controlando extremadamente la calidad de los materiales y las condiciones del proceso, se generan defectos estructurales (entre otros, las dislocaciones) que influyen notablemente en sus propiedades.

Cuando se ha crecido un monocristal, que será utilizado en un dispositivo optoelectrónico, es necesario determinar su composición (que debe ser lo más homogénea posible), la concentración de defectos (densidad y distribución de dislocaciones), la morfología superficial y las propiedades eléctricas para sus diferentes aplicaciones tecnológicas.

El proceso de crecimiento es determinante en relación con sus propiedades. Las técnicas de síntesis de los semiconductores II-VI monocristalinos no han sido aún depuradas y las condiciones de trabajo no son todavía las óptimas.

2.2 Propiedades de los monocristales de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$)

2.2.1 Diagrama de fases

Para realizar el crecimiento de los monocristales de CZT a través del método de Bridgman es de fundamental importancia tener un preciso conocimiento del diagrama de fases del material, ya que permite comprender los resultados del crecimiento de monocristales por los métodos de fusión. A través del análisis de los diagramas de fases se puede obtener información valiosa que permite comprender cómo se produce el

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

crecimiento de los monocristales, la creación de los defectos y se pueden establecer condiciones experimentales que permitan que un buen crecimiento sea reproducible. El diagrama de fases describe la interdependencia de la composición (x), la presión (P) y temperatura (T) para cualquier "x", "P" y "T" de un sistema.

En la **Figura 2.1** se muestra el diagrama de fases experimental del CdTe, y en la **Figura 2.2** se puede observar una ampliación de la región sólida del diagrama del CdTe. Para cada punto sobre la línea de liquidus hay una presión correspondiente del componente volátil (Cd ó Te).

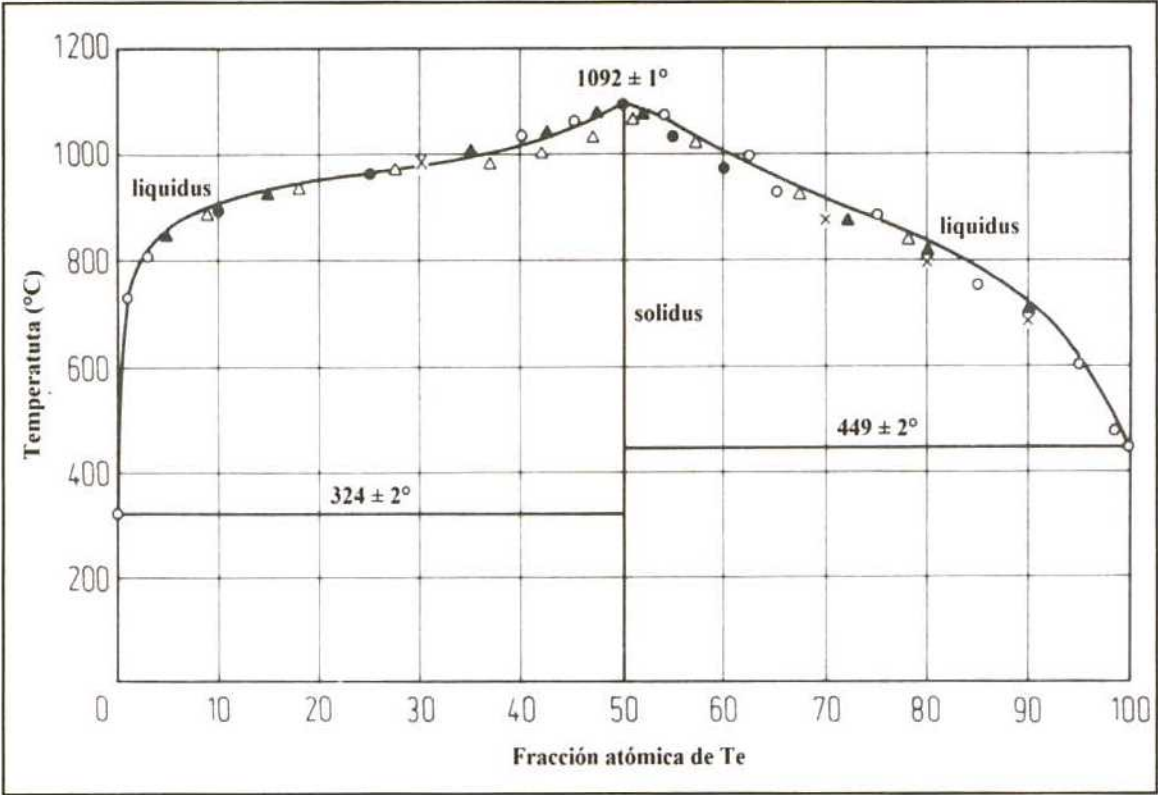


Figura 2.1. Diagrama de fases del CdTe. Datos de varios autores [1, 2]. $\triangle$ Nobel (1959) [3], $\blacktriangle$ Lorenz (1962) [4], $\circ$ Kulwicki (1963) [5], $\times$ Seininger et al. (1970) [6], $\bullet$ Jordan (1970) [7].

La proyección (T-x) es una de las más importantes para interpretar los parámetros que determinan el proceso de crecimiento Bridgman. En la **Figura 2.2**, se observa en detalle una representación reciente de esta proyección para el CdTe [8, 9].

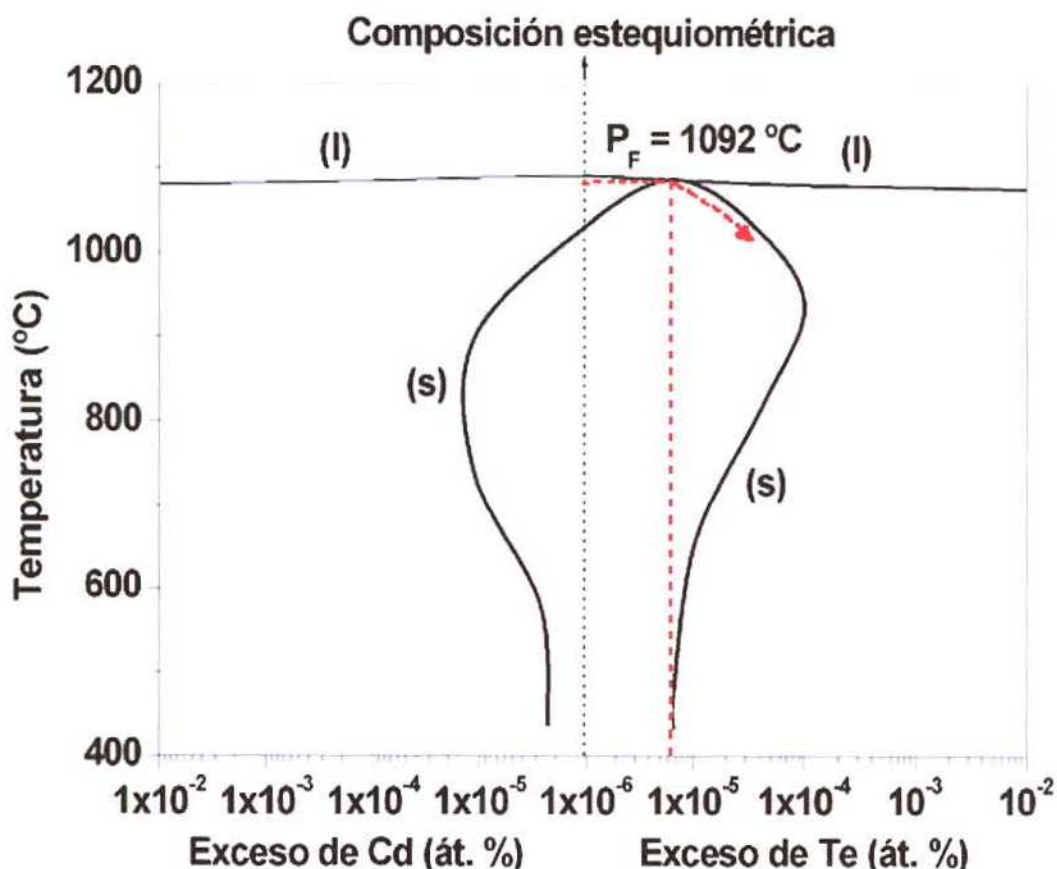


Figura 2.2. Detalle de la proyección (T-x) del diagrama de fases del CdTe en la zona de composiciones cercana a la estequiométrica. Destaca el punto de fusión (PF) del CdTe igual a 1092 °C. En la figura (l) son las líneas del líquido y (s) las del sólido [8, 9].

En el diagrama de fases del CdTe (**Figura 2.2**) se puede observar que para composiciones cercanas a la estequiométrica el diagrama presenta una forma típica afilada, que se debe a una fuerte interacción entre los componentes, debido al carácter predominantemente iónico del enlace Cd-Te.

En el crecimiento de los semiconductores, las desviaciones en la estequiometría tienen una gran influencia en las propiedades ópticas y eléctricas del material. Ya que pueden causar la condensación de defectos puntuales durante el proceso de enfriamiento (vacancias, intersticiales, etc.), debido a la disminución retrógrada de la pendiente de la línea sólido-líquido (ver **Figura 2.2**). Si consideramos el caso hipotético de un fundido estequiométrico enfriándose (línea roja punteada). Cuando alcanza el punto de fusión del CdTe (1092 °C), el sólido se enriquece en Te ($6 \cdot 10^{-6}$ % atómico de Te) induciendo a la formación de vacancias de Cd (V_{Cd}) que son el defecto intrínseco mayoritario [10]. Si continuamos con el proceso de enfriamiento vemos que el sólido se enriquece continuamente en Te y este componente en exceso precipitará deteriorando la calidad cristalina, por lo cual el control de la composición del monocristal durante el proceso de cristalización es muy importante. Esta es una de las mayores dificultades en el crecimiento de CdTe a partir del fundido debido a la diferencia entre las presiones de vapor del Cd y el

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

Te (**Figura 2.3**), siendo la presión de Cd en torno a un orden de magnitud mayor con referencia a la presión parcial de Te.

La desviación en la estequiometría, conduce a una disminución en la temperatura de fusión del material. El enriquecimiento continuo del fundido en Te conduce a una disminución equivalente en el punto de fusión, que puede llegar hasta valores de 1077 °C [11]. La composición del cristal, bajo condiciones de equilibrio con un fundido estequiométrico, siempre tiene un ligero exceso de Te de aproximadamente $1 \cdot 10^{-15}$ - $1 \cdot 10^{-16}$ átomos/cm³.

Según De Nobel [3] los defectos más importantes en la zona enriquecida en Te son las vacancias de Cd con una sola carga (V_{Cd}^-) y, en la región enriquecida en Cd, es el propio elemento intersticial con una sola carga (Cd_i^+), aunque más adelante se ha descubierto que la conductividad es controlada por un defecto nativo con dos cargas para temperaturas mayores a 490 °C [12] (Cd_i^{++}).

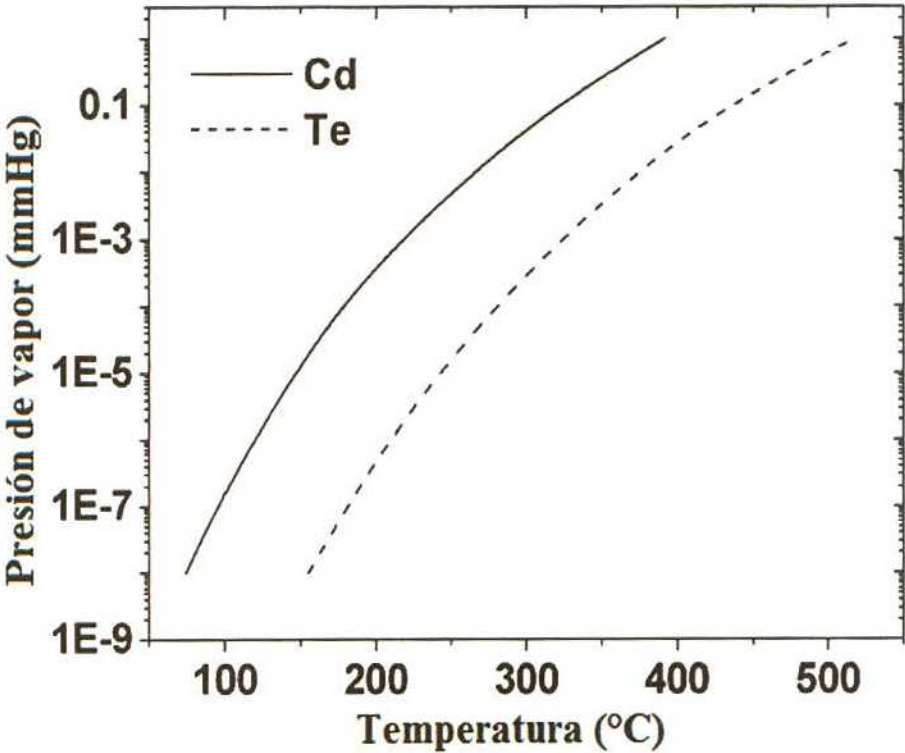


Figura 2.3. Presión de vapor del Cd y el Te para un rango de temperatura entre 100 °C y 500 °C [8, 9].

En la figura **Figura 2.4**, se muestra la sección pseudobinaria entre la línea de liquidus y la de solidus del sistema CdTe-ZnTe. Los puntos de fusión de los dos componentes puros determinan los puntos finales de las curvas. El compuesto ternario CZT resulta un material muy interesante ya que el sistema CdTe-ZnTe exhibe una miscibilidad completa en todo el rango de composiciones [13]. Cristales de CZT crecidos desde el fundido, tendrán al principio mayor cantidad de zinc que el valor promedio del fundido de acuerdo con el diagrama de fases. La cantidad de Zn se ha demostrado que varían según la

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

ubicación de la muestra en el lingote [14] debido al coeficiente de segregación de zinc, que es 1,3.

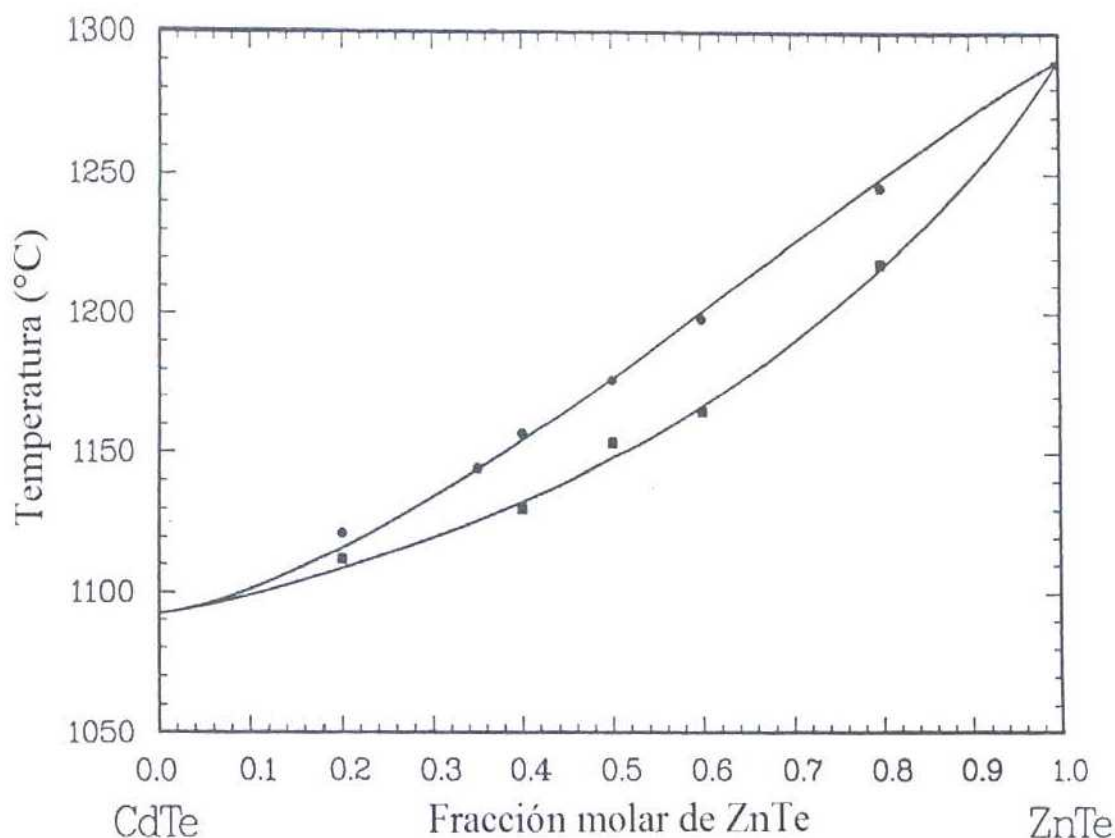


Figura 2.4. Sección pseudobinaria entre la línea de liquidus y la de solidus del sistema CdTe-ZnTe [13]. Los puntos (cuadrados y círculos) representan puntos experimentales.

La proyección T-x del $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ [13], se muestra en la **Figura 2.5** y, se observa también que en las aleaciones la curva de fusión- solidificación del CdZnTe no se produce bajo condiciones congruentes. De hecho, la desviación de la estequiometría es mayor para las aleaciones de $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$. Parte de la información más práctica obtenida a partir de estos datos en el diagrama de T-x del CZT es que la desviación máxima de estequiometría ocurre en el lado rico en Te de la curva solidificación-liquidus, con una solubilidad máxima del telurio sólido de $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (0,04 a 0,05 % atómico en Te) en aproximadamente 860°C.

Otras relaciones importantes en el diagrama de fases P-x se muestran en la **Figura 2.6**, [13], donde la presión de vapor de los elementos de la aleación ternaria de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ para aumentar la concentración de Te, se presenta en 1000 °C. Estos resultados proporcionan información importante acerca de la relación entre el Cd, Zn y los vapores de Te en equilibrio a 1000 °C, donde para el fundido enriquecido en Te, la presión de vapor es dominada por las especies ricas en Te, mientras que el Cd se mantiene por debajo y el fundido se empobrece en Cd. La presión de vapor está dominada por especies Cd, siendo la presión mínima del sistema la del punto estequiométrico. Como el cadmio se evapora a una

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

velocidad mayor que el telurio resulta en una relación no estequiométrica y se favorece la precipitación de telurio en el cristal. [14].

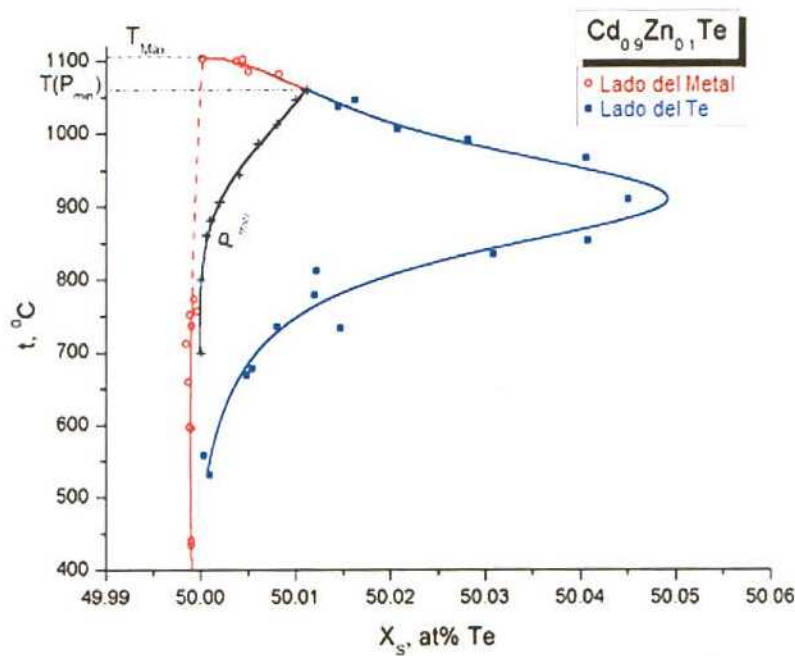


Figure 2.5. Diagrama de fases T-x para el $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ [13].

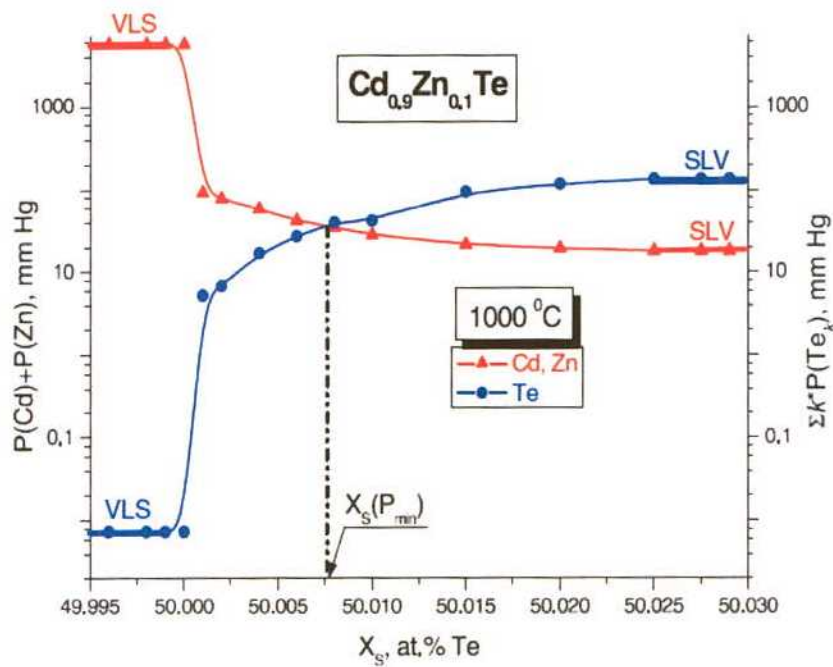


Figure 2.6. Diagrama P-x del $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13].

2.2.2 Propiedades físicas y químicas

2.2.2.1 Propiedades estructurales

2.2.2.1.1 Estructura cristalina

La estructura cristalina básica de los compuestos de elementos de los grupos IIB-VIA (tales como: ZnSe , ZnTe , ZnS , CdS , CdTe , simbolizados como AB) es cúbica (zinc blenda) de esfalerita. Puede verse en la **Figura 2.7** que los átomos en blanco, por ejemplo de Cd, están coordinados de manera tetraédrica alrededor del átomo en negro, en general Te, de manera análoga están coordinados los átomos blanco con los átomos negro. La estructura de esfalerita es la resultante de la combinación de dos subredes cúbicas centradas en las caras y desplazadas en $(1/4a, 1/4a, 1/4a)$, en la dirección de la diagonal del cubo, donde “a” simboliza el parámetro de red del material. Tal como se ve en la **Figura 2.7** cada átomo está rodeado tetraédricamente por otros cuatro átomos pertenecientes a un grupo distinto, esto permite que haya el número suficiente de electrones de valencia como para formar cuatro uniones covalentes entre cada átomo y sus vecinos más cercanos en la red. Sin embargo, resulta claro que las uniones tienen cierto carácter iónico como oportunamente lo anticipara Pauling [15].

Considerando anión al elemento de mayor electronegatividad (**Tabla 2.1**, mayor radio iónico) y catión al de menor electronegatividad (**Tabla 2.1**, menor radio iónico), se ha representado como una celda unidad en la que todos los vértices y posiciones en las caras están ocupados por cationes, mientras que los aniones ocupan el interior en posiciones tetraédricas (número de coordinación 4). En el esquema se han representado como A y B respectivamente (**Figura 2.7**), pero la estructura es válida para cualquier compuesto binario de la familia II-VI [16].

Los dos elementos, A y B, forman cuatro orbitales híbridos (sp^3) dirigidos hacia los vértices de un tetraedro con el núcleo en el centro, por tanto su estructura se puede describir a partir de la estructura diamante, en la cual los cationes A^{2+} ocupan las posiciones (0,0,0) en un retículo F y los aniones B^{2-} ocupan las posiciones $(1/4, 1/4, 1/4)$ además de los correspondientes equivalentes por traslación, **Figura 2.7**, si se intercambian las ubicaciones de aniones y cationes la estructura es equivalente, los A en el origen y los B en $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Tabla 2.1. Electronegatividad de los elementos de los compuestos binarios II-VI

	S	Zn	Se	Cd	Te	Hg
EN	2,58	1,65	2,55	1,69	2,1	2,00

En condiciones normales de presión y temperatura presenta una estructura tipo zinc blenda (grupo espacial ($F-43m - T_d^2$)) como se observa en la **Figura 2.7**, que sometida a altas presiones evoluciona a una estructura tipo cloruro de sodio [17] (de grupo espacial: $Fm3m$). Además, existen evidencias que el CdTe puede adoptar estructura hexagonal cuando se obtienen cristales del tamaño de micrómetros o menores [18].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

Una de las características más notables del CdTe es que presenta una estructura muy abierta con tres tipos diferentes de posiciones intersticiales (**Figura2.7**). La primera es una posición intersticial tetraédrica rodeada de aniones, la segunda es también tetraédrica rodeada de cationes y, finalmente la tercera es una posición octaédrica rodeada de 3 aniones y 3 cationes. Esta característica propia del material hace que fácilmente acomode impurezas en dichas posiciones que tienen un papel importante en sus propiedades eléctricas pues influyen en los procesos de dopado, que son decisivos para obtener al semiconductor tanto con conductividad tipo p o tipo n dependiendo de la aplicación final u obtener material semiaislante.

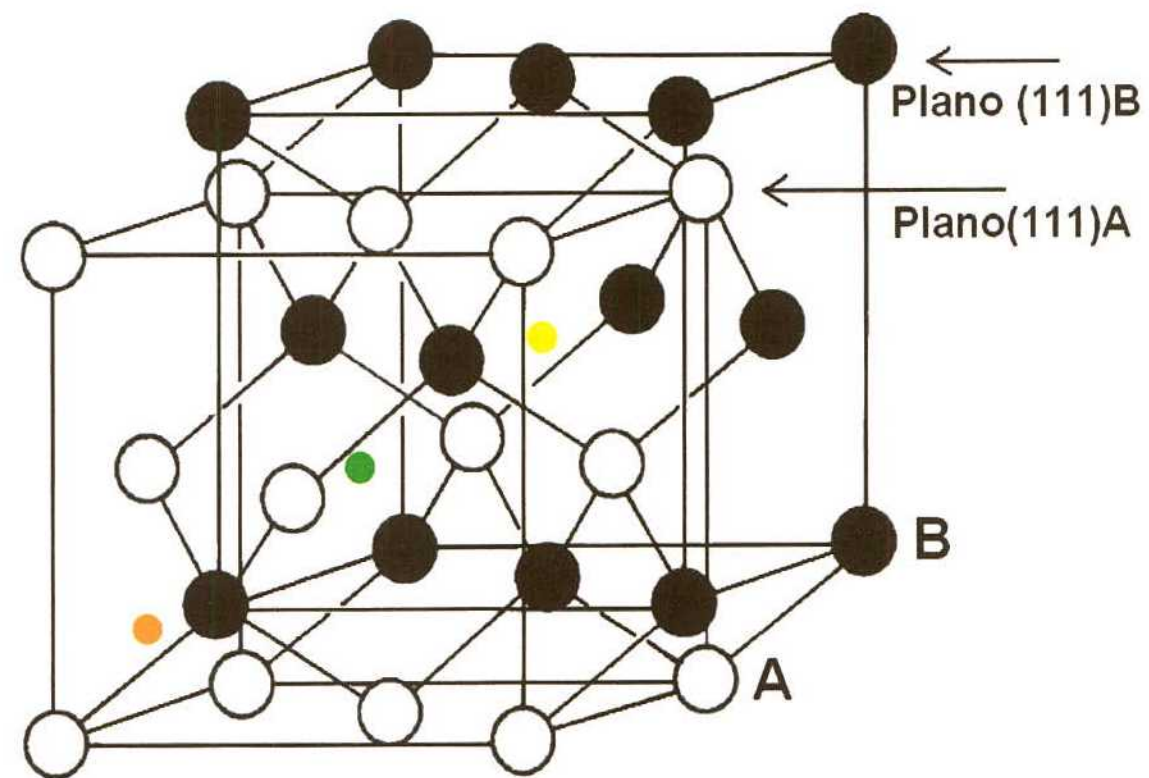


Figura 2.7. Estructura del CdTe (en blanco átomos de Cd ó A y en negro átomos de Te ó B), donde se marcan las posibles posiciones intersticiales: en verde una impureza en posición intersticial tetraédrica rodeada de aniones, en naranja una impureza en posición intersticial tetraédrica rodeada de cationes y en amarillo una posición octaédrica [19].

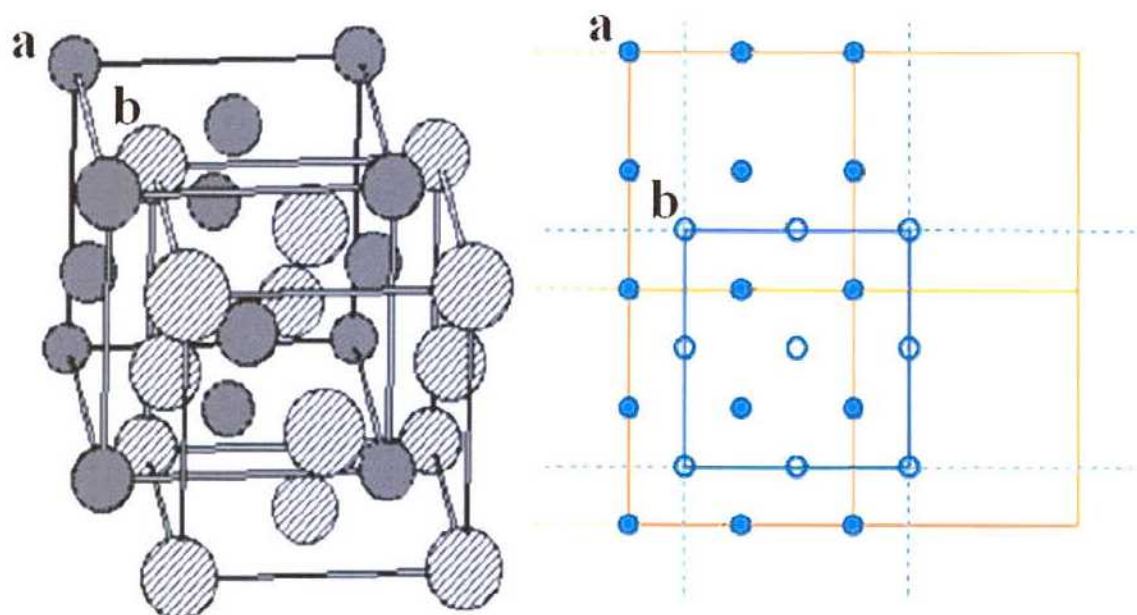


Figura 2.8. Estructura cristalina del CZT y arreglo atómico en la red, “a” representa los átomos de Cd ó Zn y “b” los átomos de Te [20].

Como se mencionó anteriormente las estructuras cristalinas mencionadas implican coordinación tetraédrica. El enlace tetraédrico exige una hibridación de orbitales sp^3 , lo que permite cuatro combinaciones independientes de los orbitales. Los enlaces unen los vértices con el centro del tetraedro confiriendo a la estructura alta direccionalidad. Las nubes electrónicas formadas como consecuencia de la hibridación de orbitales no son simétricas (**Figura2.9**), sino que están desplazadas hacia el elemento del grupo VI. De esta manera el elemento II tiene un cierto carácter catiónico y el elemento VI un cierto carácter aniónico. El carácter altamente iónico de los compuestos II-VI, y por lo tanto de los compuestos de CZT, produce varias consecuencias interesantes. La alta ionicidad de los enlaces del CZT resulta en [21] lo siguiente:

1. menor conductividad térmica del sólido;
2. mayor tendencia a la estructura hexagonal y maclado, y
3. menor energía de formación de vacancias y defectos tales como fallas de apilamiento y dislocaciones.

La última propiedad se produce con frecuencia en la mayoría de los compuestos II-VI y, es una complicación para el crecimiento de cristales. Es importante señalar que el carácter iónico del CZT es mayor que para cualquier otro compuesto II-VI [21]. Como consecuencias de la ionicidad del enlace: aumenta la “fortaleza” de la red, el punto de fusión y el ancho de la banda prohibida.

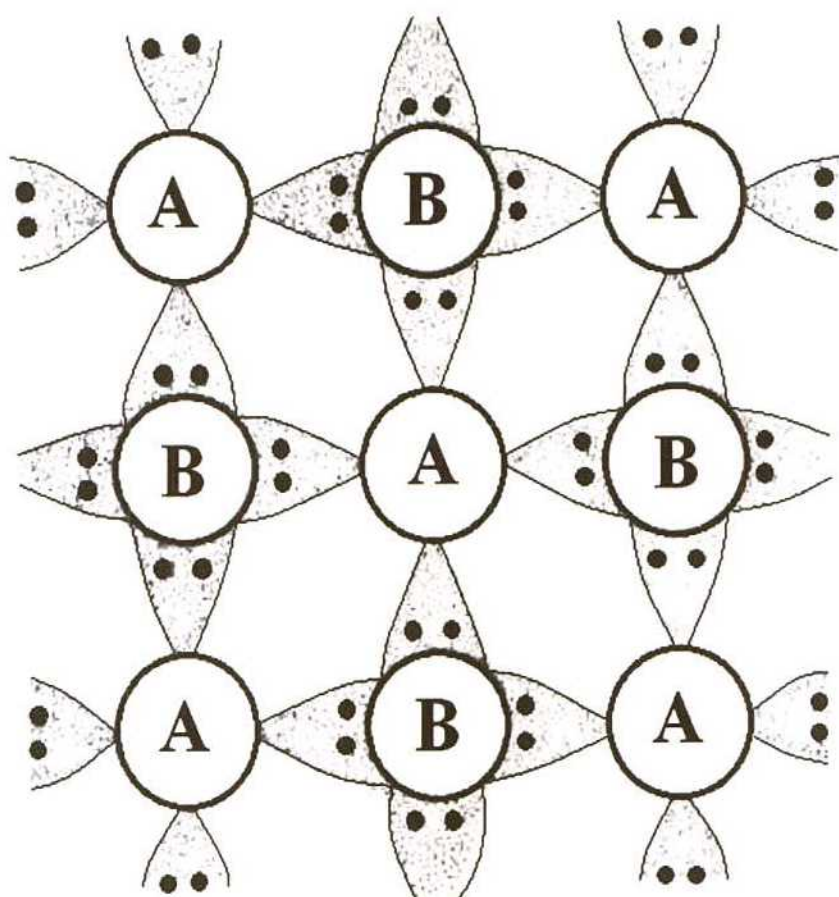


Figura 2.9. Detalle de las nubes electrónicas no simétricas de los semiconductor II-VI AB, formadas como consecuencia de la hibridación de orbitales sp^3 [22].

Otras de las generalidades importantes del CdTe es que debido a que no presenta centro de inversión, el plano (111) tiene polaridad, existiendo un plano (111)A formado únicamente por átomos de Cd y un plano (111)B formado por átomos de Te. Por lo tanto, en la dirección $[111]$ esos planos se van alternando según una secuencia BA-BA-BA donde

A y B indican los átomos metálicos y no metálicos respectivamente, en la dirección $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ la secuencia correspondiente es AB-AB-AB. Resulta entonces, que esas direcciones presentan polaridad cristalográfica.

Como se ha indicado anteriormente, en la **Figura 2.7** se señalan ambos planos ((111)A y (111)B) cuya importancia radica en que cuando se elige un ataque químico sobre la superficie (111) del CdTe, tendremos que tener en cuenta la polaridad de la superficie sobre la cual se realiza dicho ataque (ver detalles en la sección 3.1.3.6.1 y 3.1.3.6.2 del Capítulo 3). Finalmente, hay que añadir que el CdTe se cliva preferentemente en el plano (110), que contiene igual número de átomos de Cd que de Te.

La **Figura 2.10** permite también apreciar que los materiales con estructura de esfalerita presentan planos (111) del tipo 1 y no del tipo 2, ya que en el primer caso debe romperse una unión por cada átomo superficial mientras que en el otro, deben romperse dos

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

uniones. Esto significa que las caras opuestas de una oblea (111) son químicamente diferentes y se denotan, por lo tanto, de modo distinto: $(111)_A$ o $(111)_{\text{Cd}}$ y $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\text{Te}}$ o $(111)_B$.

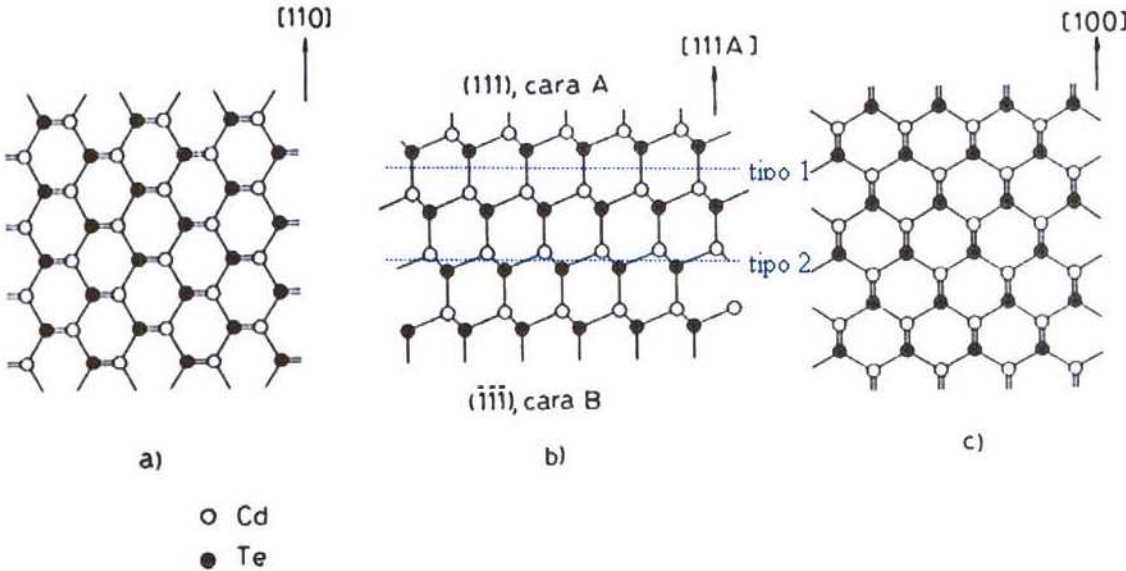


Figura 2.10: Modelos de una estructura cristalina ideal del CdTe indicando los planos: **a)** (110), **b)** (111)Te y (111)Cd, **c)** (100) [23].

La estructura cinc blenda del CdZnTe es común para un gran número de materiales semiconductores del grupo IV con parámetro de red similar, siendo el parámetro de red del CdTe el más grande de los compuestos II-VI. De hecho, la estructura cristalina del CdZnTe forma una fase única de CdTe ($6,4808 \text{ \AA}$) y ZnTe ($6,1037 \text{ \AA}$) [2], que se muestra en la **Figura 2.8**, donde puede verse que la red de cationes (Cd^{2+} , Zn^{2+}) es del tipo FCC de la misma dimensión que la red de aniones (Te^{2-}), siendo toda la estructura descrita como redes FCC interpenetradas de la misma dimensión de la celda unidad. La dependencia de la constante de red para $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ al aumentar la concentración de zinc [24] se muestra en la **Figura 2.11**, donde la extrapolación de estos datos proporciona una constante de red de $6,466 \text{ \AA}$ del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ y de $6,443 \text{ \AA}$ del $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$. La relación entre el parámetro de red (Y) y el porcentaje atómico de Zn (X), está dado por la siguiente ecuación:

$$Y = - 0,401 * X + 6,4819$$

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

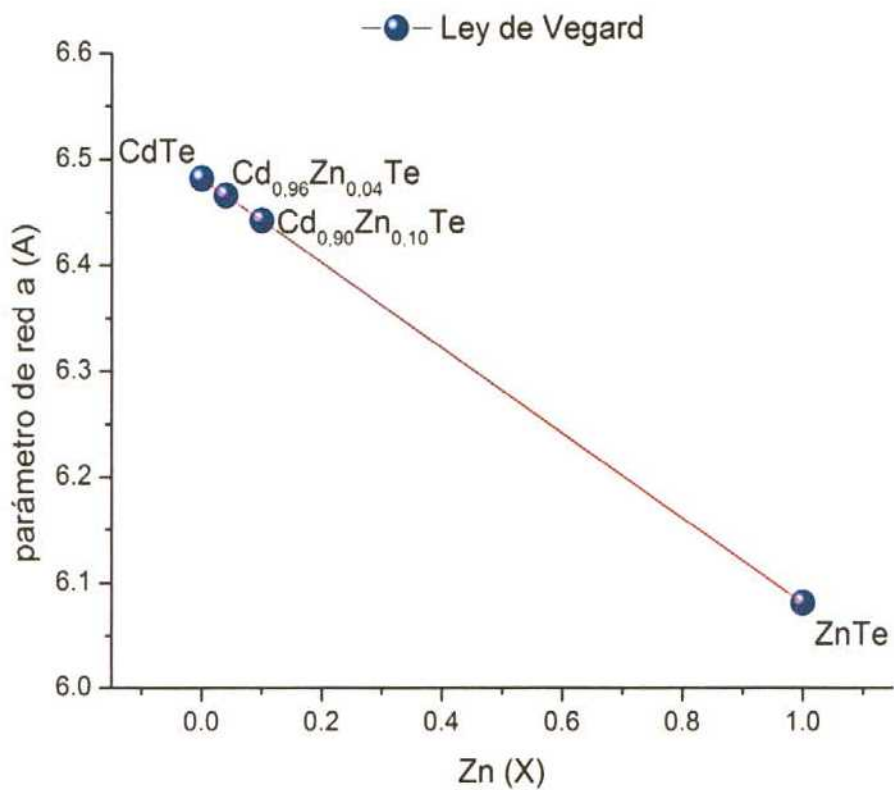


Figura 2.11. Dependencia de la constante de la red con respecto valor de x del cinc para $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [24].

2.2.2.1.2 El número atómico y la densidad del CZT

El CZT posee un número atómico alto ($Z \approx 50$) en comparación con otros materiales que se utilizan para fabricar detectores, tales como silicio y germanio con $Z = 14$ y $Z = 32$, respectivamente, esto confiere la ventaja al CZT de que se puede usar como detector de radiación de alta energía (~ 500 KeV) ya que le permite detectar la radiación con elevada eficiencia y con alta potencia de frenado.

Al tener el CZT un número atómico alto, presenta una alta densidad, 6 g/cm^3 [25-30], ó de $5,8 \text{ g/cm}^3$ y $6,68 \text{ g/cm}^3$ [29, 31] en comparación por ejemplo con la densidad de Ge y Si, que es $5,323 \text{ g/cm}^3$ y $2,33 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. La elevada densidad del CZT le confiere un mayor poder de frenado contra los rayos gamma entrantes, presentando de esta forma una elevada eficiencia de recolección [32].

2.2.2.2 Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas más importantes desde el punto de vista de crecimiento de los monocristales son los siguientes:

1) La conductividad térmica del CZT tiene un valor menor en el estado sólido ($0,907 - 0,97 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) que en el estado fundido ($1,085 - 1,09 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [31, 33]. Estos valores son a la

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

vez menores que la conductividad térmica del CdTe con valores de 1,5 y 3 W/mK en el sólido y en el fundido, respectivamente [34, 35]. Es interesante señalar que muchos elementos utilizados en la construcción de hornos o para modificar los ambientes térmicos tienen una conductividad térmica mucho mayor que la masa fundida, por ejemplo sílice (2,8 W/mK), grafito (120 W/mK) [34], Pt (72 W/mK), con una consecuencia importante para la forma de la interfase sólido-líquido durante el crecimiento de cristales. La baja conductividad térmica del sólido, comparada con la del fundido. Provocará que exista un importante flujo radial de calor desde el sólido al líquido en la interfase, que generará una superficie de crecimiento cóncava y contribuirá a la generación de dislocaciones (esto se desarrollará con más detalle en la **sección 2.4.1**).

2) Otra consecuencia importante es la influencia de las propiedades térmicas en el valor del número de Prandtl que relaciona la viscosidad cinemática con la difusividad térmica de una masa fundida siendo la difusividad térmica una relación entre la conductividad térmica de un material y la capacidad de calorífica. La consecuencia de una baja conductividad térmica y una alta viscosidad del fundido [31] conducen a un número de Prandtl inferior a uno para la masa fundida de CZT (ver el cálculo de dichos números adimensionales en el **ANEXO II**). Esto significa que el CZT es menos conductor que el metal en el estado fundido.

2.2.2.3 Propiedades mecánicas

Analizando las propiedades mecánicas del material, vemos que la tensión crítica de corte (CRSS) es muy baja para el CdTe (de 0,2 MPa [19]) con respecto a los demás semiconductores, por lo tanto es de esperar que una gran cantidad de dislocaciones se formen durante el crecimiento de cristales, indicando que será necesario que este proceso se lleve a cabo bajo gradientes de temperatura moderados, menores a 10-15 K/cm [19]. Además, el CdTe presenta una de las más bajas energías para condensar fallas en la red nuevamente con respecto a los demás semiconductores (el “Stacking Fault Energy” o energía de las fallas de apilamiento del CdTe es de $1 \cdot 10^{-3}$ MJ/cm² [19]), por lo que es de esperar que además se generen una gran cantidad de maclas. Típicamente se generan en cristales obtenidos por el método de Bridgman en la interfase de crecimiento, debido a la desorientación de los núcleos bidimensionales generados bajo mecanismos de crecimiento de monocapa (una revisión completa de cinética de crecimiento puede verse en la Referencia [36]).

La incorporación de Zn en la estructura de CdTe “fortalece” la red cristalina [37] (acorta los enlaces provocando un endurecimiento del material) y, teniendo en cuenta que la ionicidad del enlace Zn-Te es menor que la ionicidad del enlace Cd-Te, pero como la energía de unión del Zn-Te es más alta, la estabilidad del compuesto aumenta así como el módulo de corte, mientras que las densidades de las dislocaciones y subgranos se reducen [21]. En general, la energía de formación de defectos aumenta con la adición de Zn [38]. Se han publicado resultados, que muestran que la superficie (111) tiene el valor más alto de dureza [39].

2.2.2.4 Propiedades ópticas y eléctricas

2.2.2.4.1 Ancho de de banda de energía prohibida

En los materiales aislantes el enlace interatómico es iónico o fuertemente covalente. Los electrones de valencia están fuertemente ligados a los átomos o son compartidos por ellos. Están fuertemente localizados y no pueden movilizarse dentro del sólido. En los materiales semiconductores el enlace, de un alto carácter covalente en general, es relativamente débil comparados al caso de los aislantes. Esto se manifiesta por el menor valor de E_g (energía prohibida o “band gap”).

Si se considera a partir del concepto de Boltzman, según el cual la energía térmica responde a la relación $E = k_B T$ (siendo k_B la constante de Boltzman), en un aislante E_g es mucho mayor que $k_B T$ mientras que en un semiconductor se aproxima a este valor. Si tomamos la temperatura ambiente, $T = 300\text{ K}$, como referencia, la energía correspondiente no es suficiente en un aislante para que un número apreciable de electrones pasen de la banda de valencia a la de conducción, pero sí lo es en un semiconductor. En un semiconductor, el número de electrones que alcanza la banda de conducción por excitación térmica es baja, pero no despreciable.

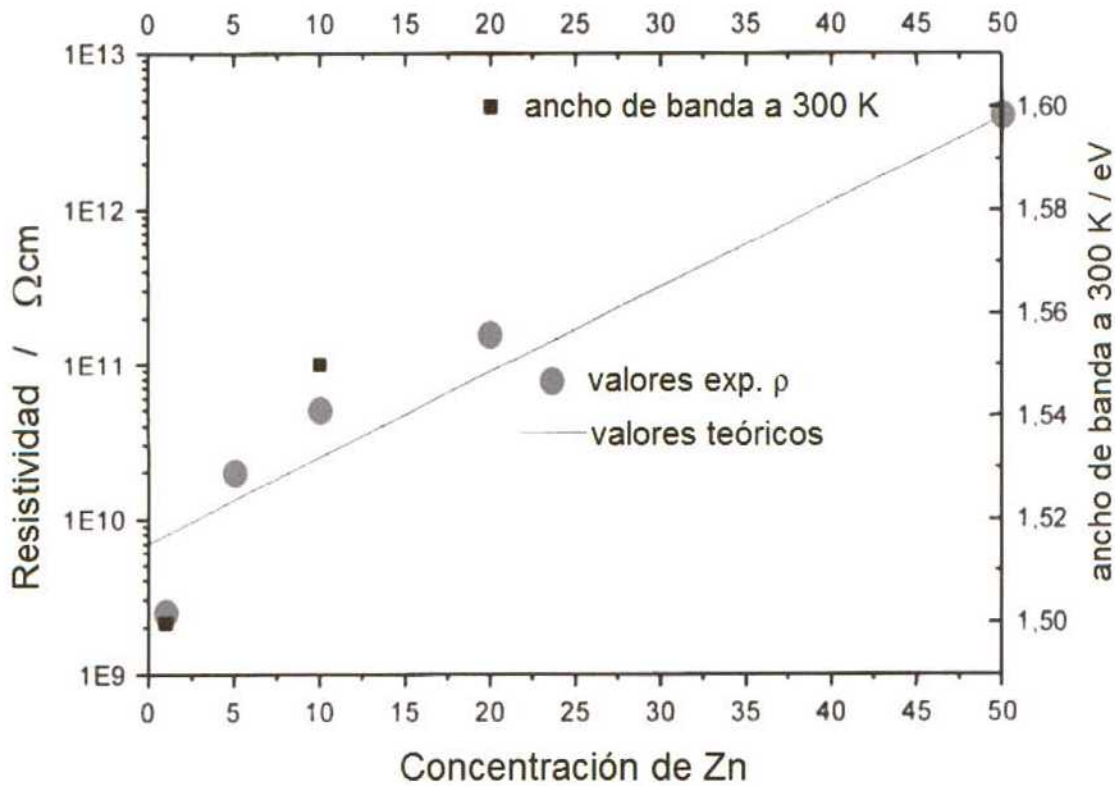


Figura 2.12. Dependencia de la concentración de Zn con la Resistividad y el ancho de banda de energía prohibido (“band-gap”) [45].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

Las aleaciones de CZT tienen un gran ancho de banda semiconductor a temperatura ambiente, con un “band gap” $> 1,5$ eV ([42, 29]). El CdTe tiene un “band gap” de 1,54 eV [43]. Y para $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, el “band gap” está entre 1,6 - 1,65 eV, con una energía de ionización < 5 eV ([25, 37]). La variación de la concentración de Zn en la fase sólida corresponde por lo tanto a un cambio del “band gap” [37, 38] que se muestra en la **Figura 2.12**. Al aumentar el valor x , el “band gap” aumenta, en consecuencia se requiere más energía para generar un par electrón-hueco. Por lo tanto, la concentración de portadoras libres disminuye a medida que aumenta el valor de la composición x [44] y, en consecuencia aumenta la resistividad del material.

A partir de la estructura de bandas del CdTe (**Figura 2.13**), se observa que el mínimo en energía de la banda de conducción (Γ_6) coincide con el máximo de la banda de valencia (Γ_8) en el punto Γ , indicando que el CdTe presenta una transición de banda prohibida directa. El valor más aceptado para el “band-gap” a 300 K es $E_g = 1,49$ eV. En la **Figura 2.14** se muestra la evolución del band-gap del CdTe con la temperatura en el rango entre 4 K hasta 80 K [46]. Esta evolución puede describirse mediante la expresión de Manoogian-Wooley [47]

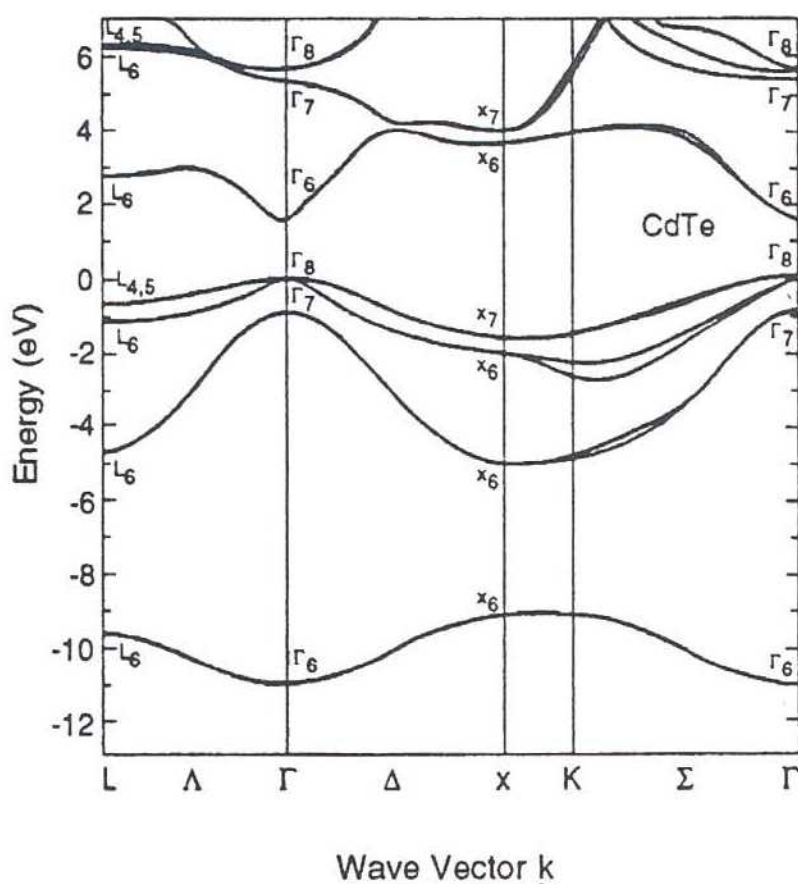


Figura 2.13. Diagrama de estructura de bandas para CdTe [17].

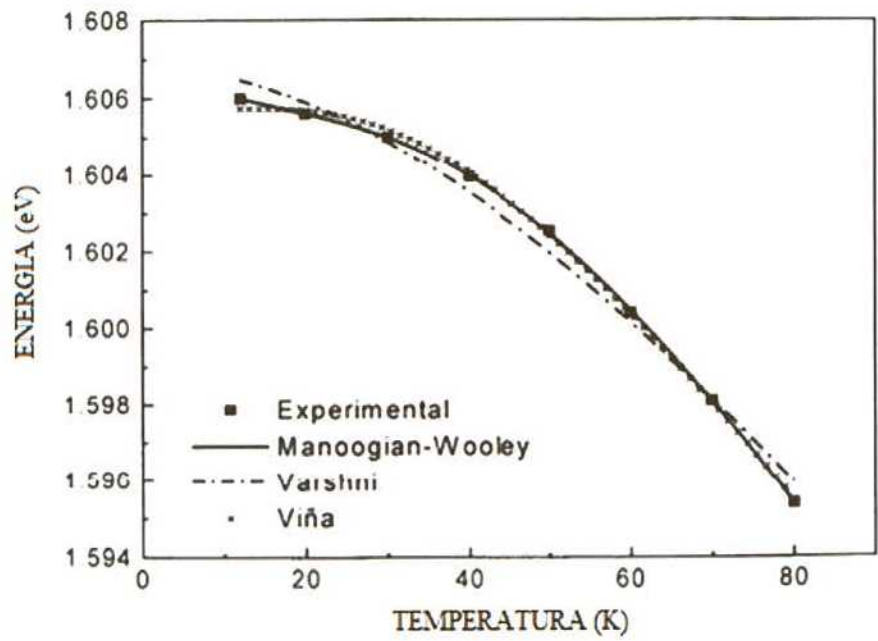


Figura 2.14. Dependencia del band gap del CdTe con la temperatura [46].

2.2.2.4.2 Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica se describe clásicamente usando la siguiente ecuación [48]:

$$\rho = \frac{1}{q \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p)} \tag{2.1}$$

donde q es la carga eléctrica ($1,6 \times 10^{-19}$ C), n y p son las concentraciones de los portadores de carga, y μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y huecos, respectivamente.

Una ventaja del CZT en comparación con otras tecnologías de la familia II-VI de los compuestos semiconductores (por ejemplo CdTe:In ó CdTe:Cl), es que el CZT tiene una resistividad un orden de magnitud mayor con una reducida corriente oscura, como resultado del “band gap” más grande. Esta propiedad permite la fabricación de contactos ohmicos con una distribución uniforme del campo eléctrico a través del volumen del detector [45].

2.2.2.4.3 Compensación eléctrica

Como las muestras crecidas de CZT tienen una concentración relativamente grande de impurezas y, defectos nativos, que provienen de los materiales de partida utilizados, normalmente de una calidad de 6N. Estos defectos contribuyen a producir un material de baja resistividad con una recolección incompleta de cargas. En consecuencia, el material de alta resistividad puede obtenerse a través de una compensación controlada de las impurezas

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

y defectos nativos la mayoría de ellos aceptores superficiales típicamente presente en una concentración de $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [49].

Un enfoque es compensar las impurezas nativas y defectos mediante la introducción de impurezas adicionales que contrarrestan sus efectos. Utilizando este enfoque, la resistividad del material se controla fijando el nivel de Fermi cerca de la mitad del gap. Esto se logra mediante una compensación muy precisa del dopaje utilizando una cantidad exacta de agente de dopado para establecer un equilibrio entre las impurezas a nivel superficial y profundo [50].

2.2.2.4.4 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas del CZT contribuyen significativamente a la aplicación de materiales. Por ejemplo, la transparencia del CZT a la radiación infrarroja juega un papel importante en los dispositivos detectores de HgCdTe dado que pueden ser usados en aplicaciones espaciales. Esencialmente, el CZT actúa como un absorbedor, protegiendo la película epitaxial sensible del HgCdTe de la radiación gamma, permitiendo pasar la radiación infrarroja [48].

Según la mecánica cuántica, un material será transparente a cierta longitud de onda cuando en su esquema de niveles de energía no haya ninguna diferencia de energía que corresponda con esa longitud de onda. Así, el aire y el vidrio son transparentes, porque en sus esquemas de niveles de energía (o bandas de energía, respectivamente) no cabe ninguna diferencia de energía del orden de la luz visible. Sin embargo, sí que pueden absorber, por ejemplo, parte de la radiación infrarroja (las moléculas de agua y de dióxido de carbono absorben en el infrarrojo) o del ultravioleta (el vidrio bloquea parte del espectro ultravioleta). La transparencia se cuantifica como transmitancia, porcentaje de intensidad lumínica que atraviesa la muestra. Para esto se utiliza un colorímetro o un espectrofotómetro.

Frecuencias ópticas a temperatura ambiente excitan portadores libres en el CZT. Por esta razón, es necesario llevar a cabo mediciones eléctricas en completa oscuridad. La transmisión de radiación a través de CZT está dada por la ecuación

$$T\% = \frac{1 - R^2}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} e^{-2\alpha d} \quad \text{donde:} \quad R = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2} \quad (2.2)$$

donde "n" es el índice de refracción de CZT, α es el coeficiente de absorción, y d es el espesor del material.

2.3 Calidad cristalina

Las propiedades de los materiales son muy sensibles a la perfección cristalina, por lo que es muy importante su caracterización estructural [51].

El control de las propiedades eléctricas del CZT también es importante, debido a sus diferentes aplicaciones tecnológicas. Por eso se requiere un preciso control de las

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

condiciones de crecimiento y del dopado y para esto es fundamental entender la naturaleza y distribución de los defectos que determinan estas propiedades.

Las imperfecciones que se presentan en los materiales crecidos como monocristales y que han sido estudiados en la presente tesis es la presencia de dislocaciones:

2.3.1 Defectos lineales: dislocaciones

Cuando un cristal es sometido a un esfuerzo capaz de provocarle deformación plástica, se observa que su límite elástico es asombrosamente menor que la resistencia teórica del cristal perfecto, calculada en términos de las fuerzas cohesivas de sus átomos. Esta discrepancia se debe a la presencia de un tipo de defecto que produce una distorsión de la red, centrada alrededor de una línea: las dislocaciones.

Si bien algunas dislocaciones se crean en la solidificación, su número se incrementa fundamentalmente durante la deformación plástica.

Las tensiones generadas por diferencias térmicas son un problema muy común en el crecimiento de cristales y las dislocaciones pueden formarse como un resultado directo de las mismas. El crecimiento ideal, libre de todo tipo de tensiones es imposible de alcanzar en la práctica, debido a que los procesos de crecimiento ocurren normalmente bajo un gradiente de temperatura, por lo tanto, este tipo de defectos siempre se encuentra presente en los materiales preparados a partir del fundido.

La **dislocación de borde o cuña (Figuras 2.15)**, se genera por la ausencia de una línea en la secuencia de átomos, que provoca compresiones y tracciones en los vecinos a fin de ajustarse a la red.

La magnitud y la dirección de la distorsión reticular producida por la dislocación se expresa en función del vector de Burgers, designado por:

$$\vec{b}$$

El tipo de dislocación (borde, hélice o mixta) se define por las orientaciones relativas de la línea de dislocación y por el vector de Burgers. En una dislocación de borde la línea de dislocación y el vector de Burgers son perpendiculares [52, 53]. Para describir el carácter de cada segmento de la línea de una dislocación se utiliza el vector de Burgers. En la **Figura 2.15** se muestran dos circuitos, el superior rodea a la línea de una dislocación de borde, el inferior no contiene tal defecto. Para trazar cada uno de los circuitos se ha realizado el mismo número de saltos entre átomos vecinos y en el sentido horario. En el caso del circuito realizado alrededor de una zona sana del cristal el átomo de partida y el de llegada coinciden, se muestra en negro en la **Figura 2.15**, en cambio, para el otro circuito esos dos átomos no son los mismos; en consecuencia, hay allí una falla de clausura. El vector de Burgers se define, precisamente, como esa falla de clausura. El sentido del vector es desde el punto de llegada del circuito hacia el punto de partida. Para una dislocación de borde el vector de Burgers es perpendicular a la línea de la dislocación, para una dislocación tornillo es paralelo, para una dislocación mixta el ángulo es distinto de 0° y de 90° .

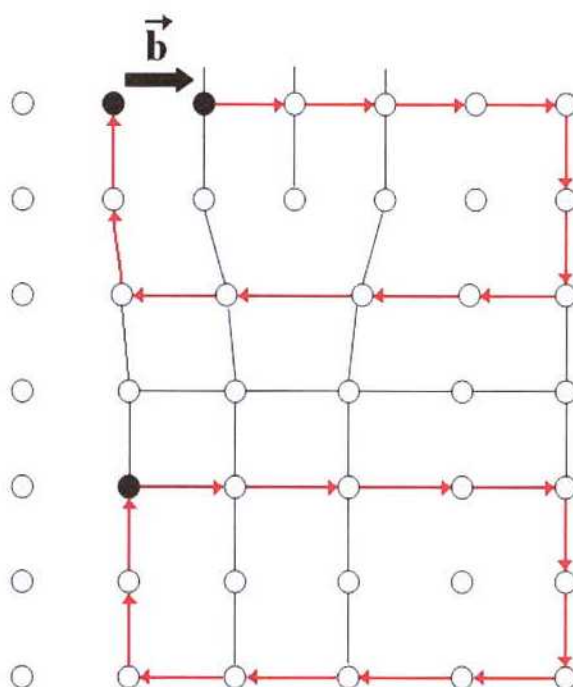


Figura 2.15. Circuito de Burgers alrededor de una dislocación de borde. El sentido positivo de la línea de la dislocación se toma ingresando en el plano de la Figura. Con $\vec{b}$ se indica el vector de Burgers.

En la estructura esfalerita, las dislocaciones más frecuentemente encontradas tienen líneas paralelas a la dirección de la familia $\langle 110 \rangle$ y $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$, en consecuencia, el ángulo que forman es de 60° [54]. Los planos de deslizamiento de las dislocaciones pertenecen en este caso a la familia de planos $\{111\}$.

Hay dos tipos de dislocaciones de borde en la estructura de esfalerita. Por ejemplo, para el CdTe en un caso el semiplano extra termina en átomos de Cd, a estas dislocaciones se las denomina α ; en el otro el semiplano extra termina en átomos de Te, a estas dislocaciones se las denominada β .

La generación de una dislocación de borde puede entenderse también como producto de la inserción de un semiplano extra de átomos en una red cristalina como se muestra en la **Figura 2.16**.

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

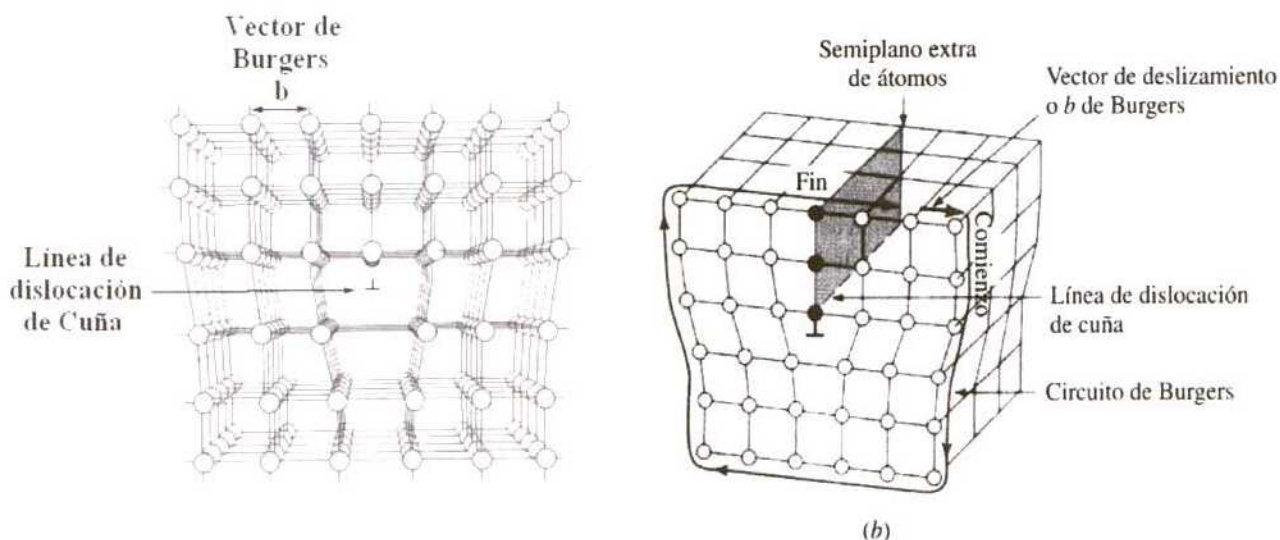


Figura 2.16. Dislocación de borde [55]. Semiplano extra de átomos en una red cúbica simple como producto de la generación de una dislocación de borde. El símbolo $\perp$ indica que el hemiplano extra se inserta por la parte superior del cristal.

2.3.2 Defectos bidimensionales: formación de sub-granos y maclas

Se trata de superficies que separan regiones del material que tienen distinta estructura cristalina y/o orientación cristalográfica; incluyen las superficies exteriores, los bordes de grano, bordes de macla y fallas de apilamiento.

2.3.2.1 Las superficies exteriores

Las superficies exteriores son claramente los límites del material; los átomos que la conforman no están enlazados con el máximo de vecinos más próximos, por lo que su estado energético es superior al de los átomos interiores. Para disminuir esta energía, los materiales tienden espontáneamente a reducir su superficie exterior, lo que sólo pueden realizar los líquidos; de allí que las gotas adopten la forma esférica [19].

2.3.2.2 Borde de grano o Límites de grano

Los límites de grano separan regiones del material que tienen distinta orientación cristalina (**Figura 2.17 y 2.18**). En la región límite se produce un desalineamiento, que se mide por el ángulo generado entre las orientaciones cristalográficas vecinas (grado de desorientación). A lo largo del límite de grano no todos los átomos están enlazados. En esta zona se genera una energía (similar a la energía superficial), la cual crece a medida que aumenta el ángulo de desorientación entre sub-granos contiguos. Por tal razón los límites de grano son más reactivos [19].

Un límite de macla es un tipo especial de límite de grano que constituye, dentro del cristal, un eje de simetría de red especular [19].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

La aparición de una red de sub-granos desplazados cierto ángulo unos de otros, que no presentan una relación cristalográfica definida, es uno de los defectos más importantes en los semiconductores. Es muy común en los cristales de CdTe crecidos por el método de Bridgman la aparición de una estructura de sub-granos en la cual granos adyacentes de entre 50-1000 μm en longitud están desorientados entre 10-100 segundos de arco [56]. Dos son los principales orígenes de la formación de una red de sub-granos: las inestabilidades morfológicas en la interfase de crecimiento y las tensiones térmicas introducidas inmediatamente después de la solidificación [19].

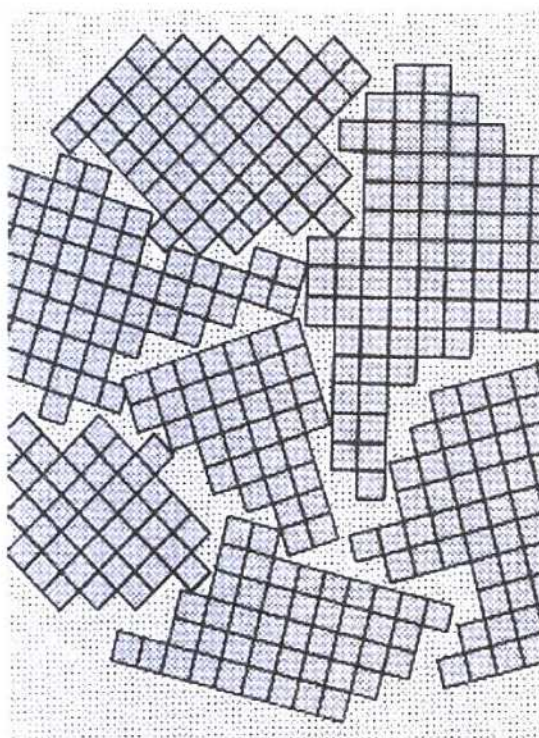


Figura 2.17. Material policristalino, formado por varios granos [55].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

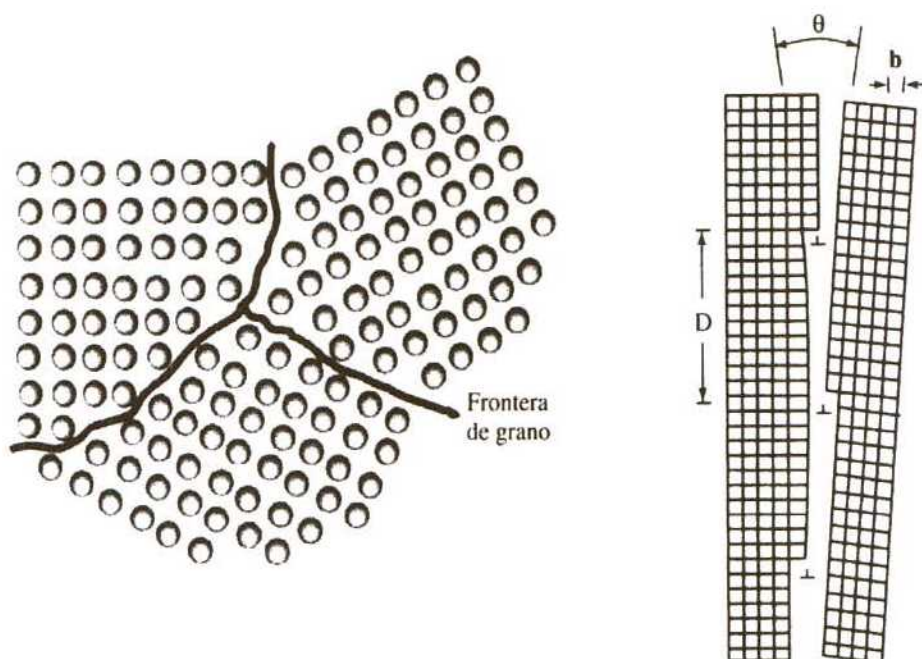


Figura 2.18. Material policristalino [55].

Para minimizar la formación de este tipo de estructuras que deterioran la calidad del cristal, se deben controlar cuatro factores que son los que resultan más importantes a la hora de evitar estos defectos. A continuación se explica brevemente cada uno de ellos. Estos son:

1) **El gradiente axial de temperatura cerca de la interfase:** el efecto del gradiente térmico axial sobre la estructura de sub-granos ha sido ampliamente estudiado [56, 57]. Para altos gradientes de temperatura ($> 10 \text{ K/cm}$) se observa una distorsión de la red de largo alcance, formándose una estructura de granos con un diámetro promedio de 500 micrones hasta 1 mm y desorientados entre 30 a 120 segundos de arco. Disminuyendo el gradiente de temperatura a ($4\text{-}5 \text{ K/cm}$), se logra prácticamente eliminar dicha estructura. En particular la densidad de etch pits, íntimamente ligada a la presencia de estructura de sub-granos disminuye drásticamente más de un orden de magnitud desde $1\text{E}+06 \text{ cm}^{-2}$ hasta menos de $1\text{E}+05 \text{ cm}^{-2}$ [19].

2) **Las tensiones mecánicas entre el cristal y la ampolla:** la relación entre el estrés mecánico y la generación de dislocaciones ha sido especialmente estudiada por Sen et al. [58]. Se ha observado que la densidad de etch pits asociada con la estructura de sub-granos cerca de la superficie del cristal adyacente a la pared de la ampolla es considerablemente mayor que la observada en el centro del cristal.

3) **La velocidad de enfriamiento del cristal:** además, la velocidad de enfriamiento después del crecimiento también afecta considerablemente la calidad cristalina [59]. Para velocidades menores a 10 K/h generalmente están ausentes las estructuras de bajo ángulo y los cristales están prácticamente libres de tensiones.

4) **La estructura del fundido:** finalmente la estructura del fundido juega un papel decisivo, ya que la formación de precipitados de Te debido a la presencia de agregados de este

elemento, induce la formación de vacancias de Cd. Estas vacancias generalmente inducen a la formación de dislocaciones, que en gran densidad pueden formar un límite de grano [48].

2.3.2.3 Bordos de Macla

Un límite de macla es un tipo especial de borde de grano respecto al cual existe una simetría de red especular; los átomos de un lado de ese plano son como imágenes especulares de los átomos que se encuentran al otro lado (**Figura 2.19**). Las zonas comprendidas entre estos límites, se denominan maclas, y se generan al aplicar fuerzas mecánicas cortantes (maclas mecánicas), o bien durante tratamientos térmicos de recocido posteriores a la deformación plástica de los metales (maclas de recocido).

Uno de los inconvenientes más importantes de los límites de maclas, es que suelen ser regiones donde se concentran precipitados e inclusiones, deteriorando las propiedades ópticas y eléctricas del material.

El hecho que en el caso del CdTe la formación de maclas sea tan importante, es debido fundamentalmente a la naturaleza intrínseca del enlace entre Cd y Te, relacionada a su alto grado de ionicidad. Una posible explicación sobre este fenómeno puede obtenerse teniendo en cuenta que a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$, la estructura zinc-blenda se describe por una secuencia de apilamiento ABCABC, etc., de los sitios en la red. La transferencia de carga entre átomos, resultado del incremento de la ionicidad del enlace, induce a una fuerza de atracción coulombiana entre los átomos ubicados en los sitios A y C, tendiendo a parecerse a una secuencia ABABAB AB que corresponde a la estructura hexagonal o a un plano de una macla, si se ve afectado sólo un plano o un grupo limitado de ellos [19, 48].

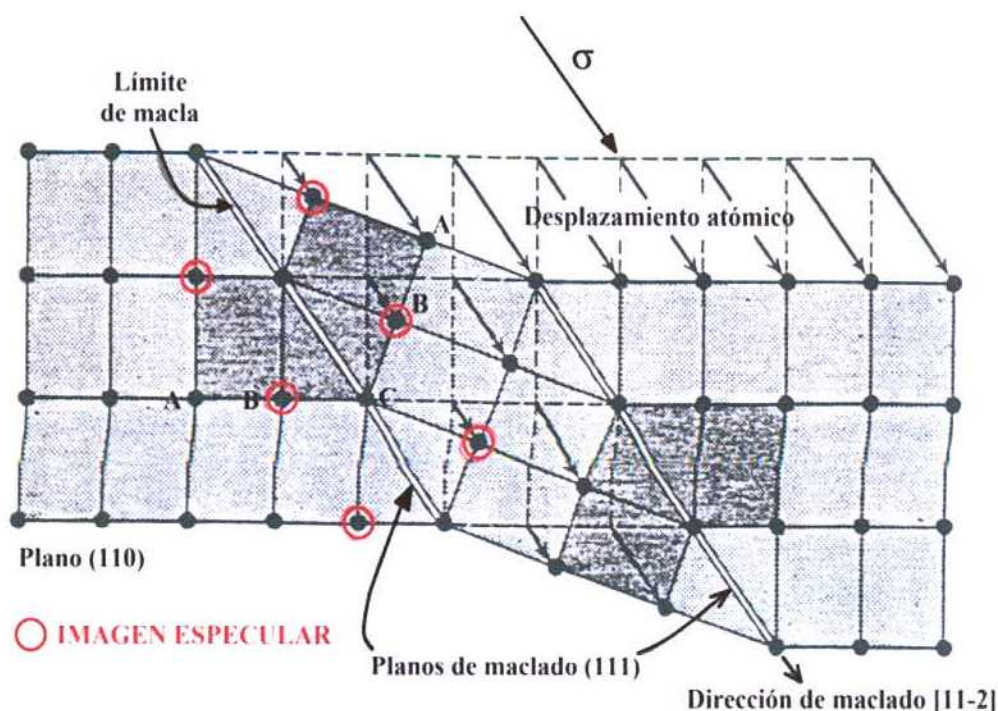


Figura 2.19. Borde de Macla [60].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

2.3.3 Defectos tri-dimensionales (defectos volumétricos): precipitados, inclusiones, poros y fisuras

La solidificación a partir de un fundido de monocristales de CdTe por el método de Bridgman, resulta en la generación de estos dos tipos de imperfecciones: inclusiones y precipitados.

2.3.3.1 Las inclusiones

Se originan como resultado de una inestabilidad morfológica en la interfase de crecimiento. El fundido rico en Te es capturado desde la capa de difusión y se va acumulando delante de la interfase. Típicamente presentan diámetros de entre 1 a 2 μm , pero pueden llegar a ser de hasta 30 μm [11, 58, 59].

2.3.3.2 Los precipitados

Los precipitados son segundas fases que se forman en las aleaciones debido a la disminución de solubilidad de las soluciones sólidas. El precipitado posee una red cristalina propia, distinta de la del cristal, por lo tanto, la interfase matriz-precipitado tiene una alta energía acumulada. Mediante tratamientos térmicos, se puede lograr que esos precipitados se difundan uniformemente en la matriz mejorando las propiedades de la aleación. Crecen en el sólido debido al carácter retrógrado de la línea del sólido en el diagrama de fases del CdTe, para composiciones ricas en Te y ocurre a menores temperaturas que la de fusión (ver proyección T-x en la **Figura 2.5**).

No es fácil distinguir generalmente entre ambos tipos de defectos (inclusiones y precipitados), aunque P. Rudolph [61] ha realizado un extenso trabajo para diferenciarlos, basado en dos fenómenos asociados a ambos tipos de imperfección: **i.** el efecto del tamaño geométrico de las partículas y **ii.** la naturaleza de su distribución axial.

i. En primera instancia el tamaño y la densidad de precipitados difiere del equivalente para inclusiones en varios órdenes de magnitud. En particular, los precipitados son comúnmente mucho más pequeños y están presentes con mucha mayor densidad que las inclusiones.

ii. En cuanto a la distribución axial de precipitados e inclusiones, conviene hacer el siguiente comentario: para las inclusiones de Te su comportamiento se explica por el incremento en la inestabilidad morfológica ya que al evolucionar el crecimiento a lo largo del tiempo, el fundido se enriquece más y más en Te y se refleja en una mayor captura de Te en la interfase de crecimiento. Por otra parte, la aparición de precipitados de Te es prácticamente independiente de la concentración inicial de este, resultado por otro lado esperable ya que la cantidad de Te precipitado depende solamente de la forma de la línea del sólido en el diagrama de fases, que representa la máxima solubilidad de este elemento en CdTe. La distribución axial se puede representar entonces aproximadamente como una función de Pfann con un coeficiente constante de segregación, en forma similar al de cualquier impureza [61]. Se puede concluir entonces que precipitados e inclusiones en CdTe difieren esencialmente en su modo de generación.

2.3.3.3 Poros, fisuras

Los poros y grietas son huecos debidos a oclusión de gases, contracción durante la solidificación o tensiones producidas en los procesos de fabricación de las piezas. Las

inclusiones no metálicas se forman por reacción de impurezas provenientes de la materia prima, por ejemplo, fósforo, azufre, silicio [19, 61].

2.4 Fundamentos del crecimiento del CZT por el método de Bridgman

2.4.1 Aspectos relevantes sobre el crecimiento monocristalino:

A través del método de Bridgman se desea obtener un monocristal. Pero ocurre que podría surgir más de un solo grano de acuerdo a la forma de la interfase de solidificación sólido-líquido (SLI). El surgimiento de posibles nucleaciones de nuevos granos se da en la intersección de la interfase sólido líquido con la pared de la ampolla [62].

La interfase sólido-líquido es una característica importante en cualquier cristal masivo que se crece a partir de la masa fundida, que tiene una fuerte influencia e impacto en las propiedades y en la calidad estructural de un cristal dado. Es de gran importancia el control de la forma de la SLI ya que influye drásticamente en la homogeneidad, composición y perfección cristalina.

Si la interfase sólido-líquido es CONVEXA hacia el fundido (**Figura 2.20.a**) el nuevo cristal crecerá hacia la pared de la ampolla y se detendrá después de tocarla originando un solo grano como indica la flecha de la figura. Si la interfase sólido líquido es CÓNCAVA hacia el fundido (**Figura 2.20.b**) algunos cristales nuevos se nuclearán, además del cristal original favoreciendo un crecimiento policristalino. La interfase sólido-líquido más favorable es la convexa (de concavidad negativa), también la PLANA es favorable como se explica más adelante.

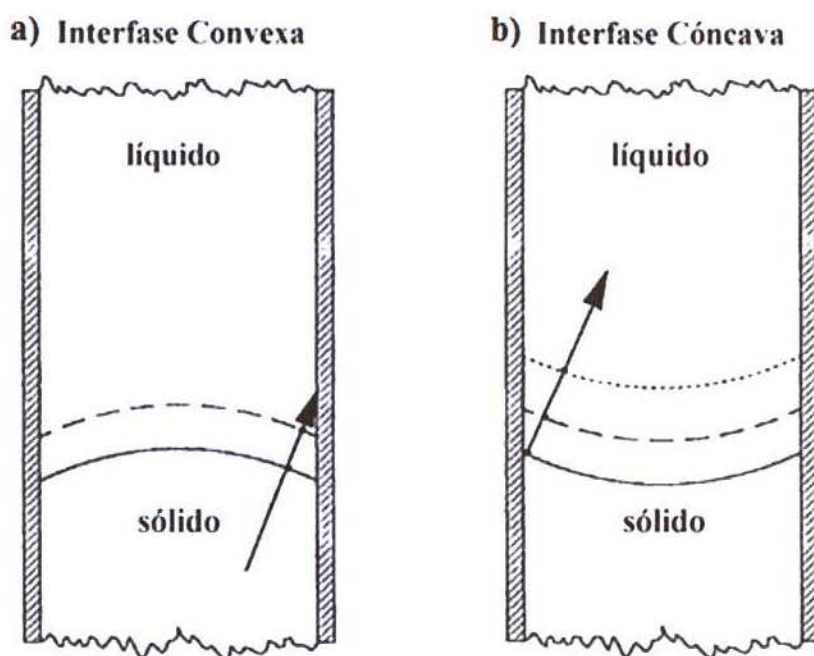


Figura 2.20. Formas de la interfase de solidificación sólido-líquido [62].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

Durante el crecimiento de monocristales de CZT hay grandes gradientes térmicos axiales y radiales cerca de la interfase sólido-líquido que resultan en altas tensiones térmicas en el cristal. Estos gradientes térmicos pueden contribuir a la generación de dislocaciones. El control efectivo de la forma de la interfase depende de la relación entre el flujo del calor radial y el axial. Un flujo de calor radial cero dará una interfase sólido líquido plana, que en el caso del CZT esta forma minimizaría la tensión térmica [48]. Si el calor radial perdido es más grande que el calor axial perdido se formará una interfase CÓNCAVA. En el caso del CZT una SLI cóncava puede producir maclas, granos múltiples, defectos indeseables en las paredes de la ampolla seguido por su propagación hacia el centro de los cristales [63]. Si el calor axial perdido es más grande que el calor radial perdido se formará una interfase CONVEXA. Una SLI convexa produce a menudo mejor cristalinidad con alto porcentaje de material monocristalino y suprime cualquier nucleación parásita procedente de la pared de la ampolla [63]. Pero, si aparece el fenómeno de segregación para una determinada composición, es deseable una isoterma plana [48]. En el caso del CZT es deseable una SLI ligeramente convexa a fin de mejorar la selección del grano [64] y, al mismo tiempo, para eliminar la nucleación espontánea. Se reitera que aunque la más favorable sea la CONVEXA, la plana no es desfavorable.

La conductividad térmica del CZT sólido es aproximadamente la mitad del valor de la conductividad térmica del CZT líquido, debido a las diferencias entre las conductividades térmicas, el control de la SLI es muy difícil. Por tal razón este parámetro es uno de los más críticos en el crecimiento de los monocristales de este material. Esta característica producirá un gran flujo radial de calor desde el CZT sólido al CZT líquido en la interfase de solidificación, provocando una superficie de crecimiento CÓNCAVA [11] (donde la curvatura de la interfase de crecimiento $\delta = h/r$, donde δ es la curvatura de la interfase, h la altura de la misma y r el radio de la ampolla). Una interfase cóncava es típica para este material (CZT). Si comparamos el valor de δ del CdTe con otros semiconductores como el (Hg, Cd)Te, GaAs, Ge, (Pb, Sn)Te y Al, la del Al es CONVEXA, pero la del resto de los semiconductores mencionados es CÓNCAVA, donde la curvatura de la interfase del CdTe es mayor que la del GaAs, Ge y (Pb, Sn)Te pero inferior a la del (Hg, Cd)Te [11, 19].

Otro aspecto importante para las aleaciones de CZT es el valor del coeficiente de segregación, ya que existe una fuerte correlación entre la curvatura de interfase y la segregación radial a lo largo de la interfase [48]. Como el valor del coeficiente de segregación es mayor a uno para el CZT, la segregación química, junto con la convección termo-solutal daría lugar a deformaciones grandes de la SLI, con curvaturas de la interfase que podría ser incluso mayor que el diámetro de la muestra.

Los parámetros más importantes que afectan la forma de la interfase sólido-líquido son el gradiente de temperatura, la velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo, la forma de la punta de la ampolla donde se inicia el crecimiento, las condiciones de contorno y el gradiente de temperatura en el horno (por ejemplo: si no se tapa el horno se pierde mucho calor por convección variando el gradiente de temperatura en el horno y desplazando el perfil de temperatura). Si bien las condiciones de crecimiento de los monocristales son parámetros esenciales a controlar, uno de los aspectos más importantes para un buen diseño del horno Bridgman que permita promover una forma adecuada de la isoterma de solidificación sólido-líquido es que el mismo presente un ambiente térmico adecuado (un gradiente de solidificación apropiado y adecuadas rampas de enfriamiento)

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

[62, 65, 66]. Por tal razón se ha realizado la **Simulación Computacional** del proceso de solidificación del CZT en un horno Bridgman (que se describe en el Capítulo 5).

A continuación se realiza una revisión de los fundamentos del crecimiento de CdTe por el método de Bridgman, donde se destaca la importancia del estado del fundido previo a la etapa de crecimiento del cristal.

2.4.2 Efectos sobre el crecimiento causados por el estado del fundido

Se presenta una breve descripción de la Técnica de Bridgman ya que para el estudio de los procesos de crecimiento por éste método las consideraciones acerca del estado del fundido son de gran importancia. En el proceso Bridgman, Cd y Te (y en el caso de CZT, también Zn) elementales se introducen en una ampolla de cuarzo, el material se funde a temperaturas superiores al punto de fusión del CdTe puro que es de 1092 °C. A continuación se solidifica muy lentamente el fundido a velocidades de, por ejemplo, en nuestro caso 3,32 mm/h ó 1,66 mm/h en un horno vertical. De esta forma son producidos monocristales, o más usualmente lingotes con grandes granos y enfriados lentamente a temperatura ambiente (algunos autores proponen velocidades de enfriamiento comprendidas entre 2 °C/h y 10 °C/h [48]).

Se sabe que el estado líquido de los semiconductores II-VI muestra un alto grado de asociación [6, 11], los materiales II-VI y especialmente el CdTe muestran una alto grado de asociación entre sus átomos en el punto de fusión, que surge de la considerable contribución iónica a la energía de enlace (95% de asociación para CdTe en comparación con el 5% para GaAs) [67]. Esto significa que en el fundido, sólo el 5% los átomos de CdTe están libres. Tal asociación afectará significativamente la nucleación y la cinética de crecimiento del material. El coeficiente de disociación en CdTe sobrecalentado por encima del punto de fusión, es de 0,05 [6, 68] y en por ejemplo GaAs el grado de disociación es de 0,90. Este estado puede ser estable para un sobrecalentamiento que podría llegar a más de 60 K.

En la **Figura 2.21** se presenta un grafico de la variación de la conductividad eléctrica del CdTe con la temperatura, donde se aprecia que para temperaturas inferiores al punto de fusión del CdTe (T_F : 1092 °C) la conductividad es baja, indicando que el CdTe se comporta como un semiconductor y, a partir de la T_F , la conductividad se incrementa rápidamente indicando que a partir de ahí el CdTe se comporta como si fuera un metal fundido (y esto se debe a la generación de portadores libres) [19].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

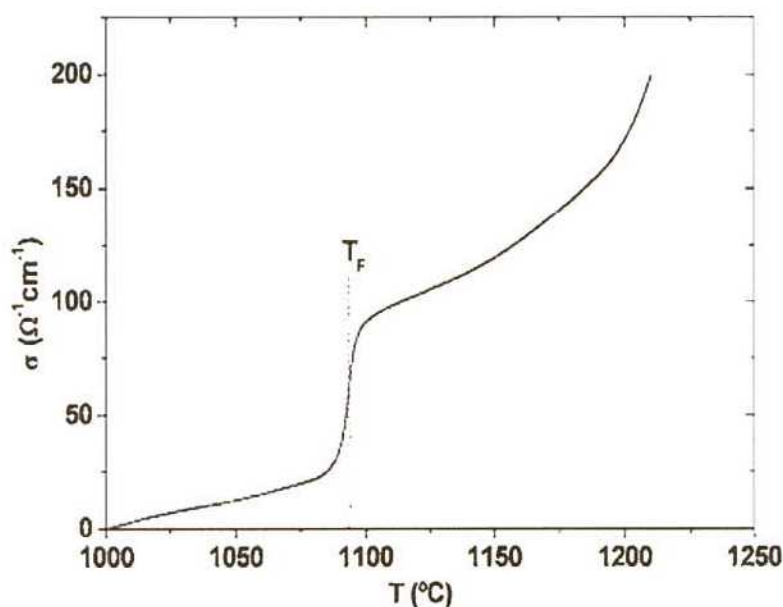


Figura 2.21. Evolución de la conductividad del CdTe en función de la temperatura, para temperaturas cercanas a la de fusión (T_F – temperatura de fusión, 1092 °C) [19].

El carácter covalente de los enlaces (en especial el enlace Te-Te), favorecerá la formación de asociados o agrupaciones bi o tridimensionales en fundidos con temperatura apenas por encima del punto de fusión. Estos asociados pueden formar nuevas fases (por ejemplo precipitados de Te), durante la formación del cristal. Con temperaturas mayores a la de fusión de la aleación (sobrecalentamiento del fundido), estos complejos pueden difundirse o al menos disminuir su concentración [19].

2.4.3 Las relaciones entre el sobrecalentamiento-sobreenfriamiento del fundido

Se puede asumir que existe una dependencia entre la temperatura del fundido T_L antes de comenzar el crecimiento (sobrecalentamiento sobre el punto de fusión $\Delta T^+ = T_L - T_F$ siendo T_F el punto de fusión) y el sobreenfriamiento del mismo ($\Delta T^- = T_F - T_S$, siendo T_S la temperatura de cristalización), es decir que el sobreenfriamiento (ΔT^-) es la diferencia entre la temperatura de solidificación y la de fusión de un material.

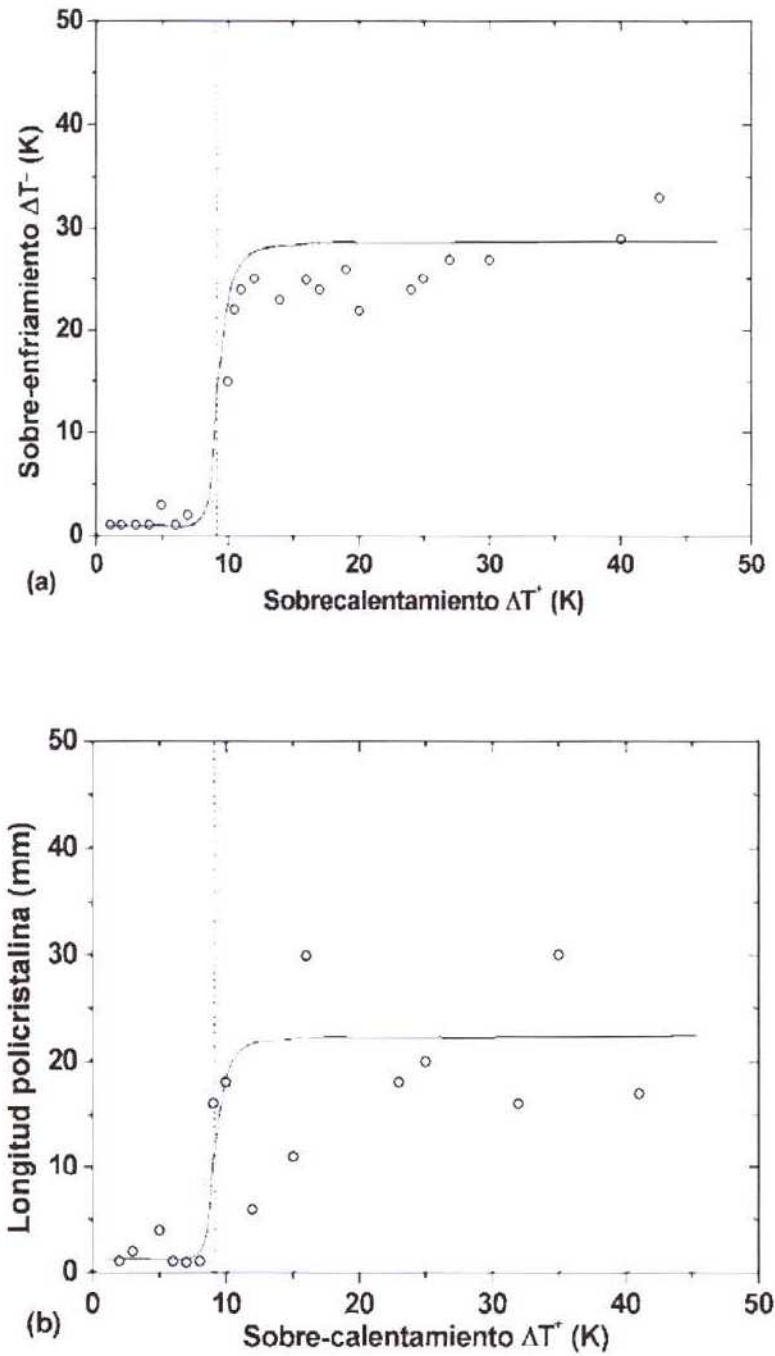
Las diferencias de temperaturas de sobreenfriamiento (ΔT^-) para varios semiconductores pueden llegar a valores máximos de entre 10-50 K. Se puede considerar que existe una dependencia entre la temperatura del fundido antes de comenzar el crecimiento y el sobreenfriamiento (ΔT^+) del mismo [19].

Han sido observadas importantes correlaciones entre el sobrecalentamiento y el sobreenfriamiento para el caso del CdTe [11]. Como norma general, puede alcanzarse un sobreenfriamiento de hasta 10 K si se somete el fundido a un sobrecalentamiento de 20 K [2]. En concreto, han sido reportados valores de sobreenfriamiento entre 8 a 68 K cuando el

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

fundido es sometido a temperaturas de sobrecalentamiento T_L , entre 1100 °C y 1160 °C respectivamente [11].

En las Figuras 2.22 se presentan las relaciones existentes entre todos estos parámetros (sobreenfriamiento, sobrecalentamiento, longitud policristalina y número de granos).



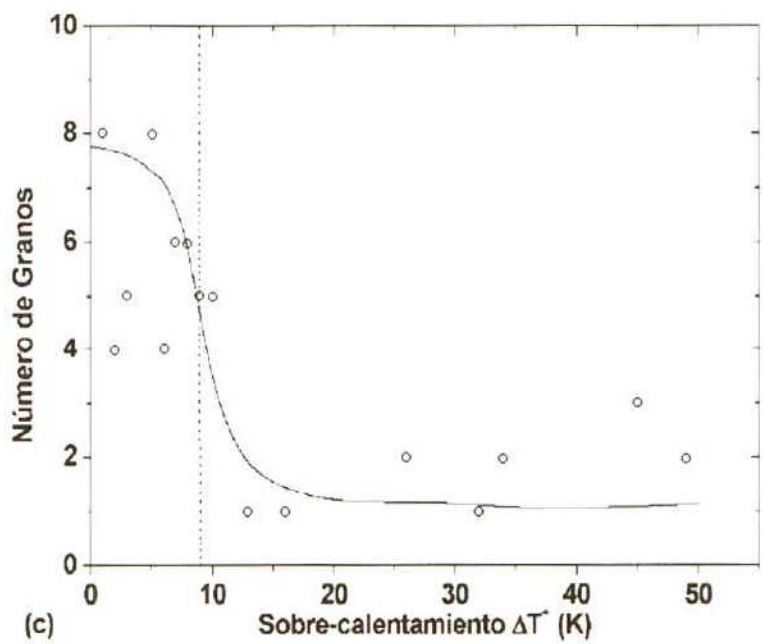


Figura 2.22. Influencia del valor del sobrecalentamiento ΔT^+ , en varios parámetros del material: **a)** sobreenfriamiento ΔT^- , **b)** longitud de la zona policristalina y, **c)** número de granos en el cristal [11, 19].

En las **Figuras 2.23** se observan dos esquemas de la estructura de granos para un crecimiento con sobrecalentamiento grande y pequeño.

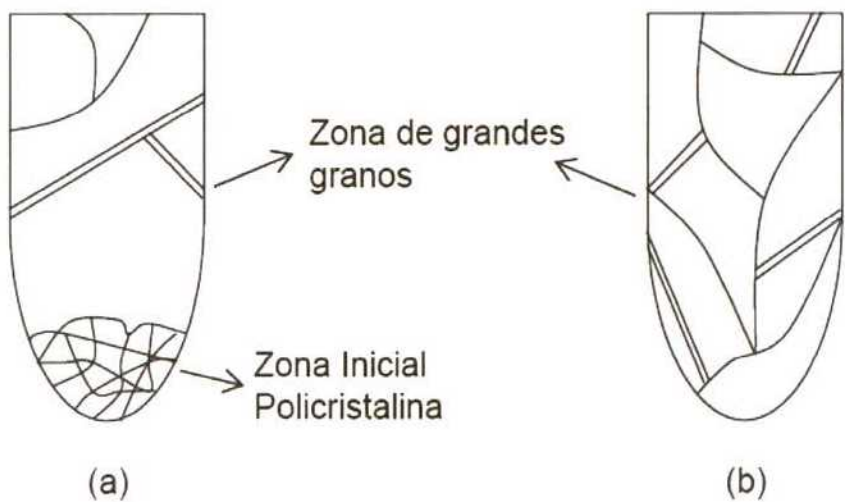


Figura 2.23. Estructura de granos típica para cristales de CdTe crecidos usando: a) sobrecalentamiento grande (30K) y b) sobrecalentamiento pequeño (5 K) [11, 19].

- Un sobrecalentamiento muy por encima del punto de fusión ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) dará como resultado un alto grado de sobreenfriamiento ($20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$) y el crecimiento

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

policristalino anticipado en la primera parte de la punta de los lingotes solidificada [68],

- Un sobrecalentamiento de 20°C es necesario para destruir las agrupaciones de Te [49, 69],
- El grado de sobreenfriamiento disminuye al aumentar la presión de vapor de Cd tanto en el fundido enriquecido en Te como en el enriquecido en Cd, pero se incrementa con una mayor velocidad de enfriamiento [70] y,
- El sobreenfriamiento disminuye con una mayor densidad de átomos de Cd. Los átomos de Cd causan la destrucción de las cadenas de Te y promueven la formación de grupos de orden más corto, que sirven como centros de nucleación, reduciendo efectivamente la energía de nucleación [70].

2.4.4 Nucleación

El uso de un germen artificial para el crecimiento de CdTe por el método de Bridgman en general es muy difícil e ineficiente ya que los experimentos no han tenido la suficiente reproducibilidad, por tal razón se emplean generalmente procedimientos que no utilizan semilla ya que el CdTe tiende a formar más granos cuando se varía la sección de la ampolla (punta cónica) y el estado de asociación del fundido [19]. Como el CdTe tiene propiedades termo-mecánicas desfavorables, se crece en condiciones de bajos gradientes de temperatura ($\sim 10 \text{ K/cm}$) para disminuir la densidad de dislocaciones y de fronteras de grano de bajo ángulo [19].

Se realizaron algunos estudios para entender la relación entre el sobrecalentamiento del fundido y la nucleación [59, 72-74]. Las conclusiones de los mismos se detallan a continuación:

- Si se utilizan altas temperaturas del fundido se genera el menor número de fronteras de granos y maclas, aunque aparece una región policristalina (ver la **Figura 2.23**).
- Si se emplea un sobrecalentamiento bajo (inferior a 10 K) permite la formación de complejos en el fundido pero, se reduce la energía de nucleación favoreciendo la formación de un crecimiento monocristalino desde el principio. Pero, la formación de asociados o agrupaciones (por ejemplo de Te) aumentan la probabilidad de un crecimiento desorientado que finalmente resulta en una alta densidad de defectos [19].

Todavía no se ha resuelto el uso adecuado de semillas y el crecimiento en una orientación específica en CdTe por el método de Bridgman, lo cual se debe principalmente a la formación de asociados en el fundido de CdTe y la forma cóncava de la interfase sólido-líquido de crecimiento debido a la muy baja conductividad térmica del material sólido [19].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

2.4.5 Estimación de los parámetros para el crecimiento por el método de Bridgman

Se presentan los parámetros de crecimiento más importantes a tener en cuenta para poder diseñar un experimento de crecimiento por el método de Bridgman.

2.4.5.1. El gradiente de temperatura axial

El gradiente de temperatura axial debe estar fijado con absoluta precisión en el caso de CdTe, debido a baja conductividad térmica del sólido, el crecimiento de cristales de semiconductores a partir del fundido se realiza bajo condiciones de bajos gradientes de temperatura. Se utilizan gradientes de aproximadamente 10 K/cm [19, 48].

También se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- i. para controlar el crecimiento, es aconsejable un sobrecalentamiento del fundido algo mayor a 10 K,
- ii. debido a que el CdTe líquido tiene una mayor conductividad térmica (0,02 W/Kcm) que el sólido (0,01 W/Kcm) se debe establecer un gradiente de temperatura menor en el fundido que en el cristal, para mantener así el estado estacionario de transferencia de calor en el frente de cristalización [19, 48],
- iii. con el objetivo de disminuir las tensiones termo-mecánicas debe obtenerse un gradiente de temperatura aproximadamente constante inmediatamente después de la interfase de solidificación

Por ejemplo, se ha demostrado que existe un valor óptimo de relación entre el gradiente de temperatura en el sólido y el líquido, necesario para mantener un frente de cristalización plano y que tiene un valor aproximado de 3 [11]. En este caso, si tomamos un valor de gradiente de temperatura en la zona de cristalización de de 10 K/cm, obtenemos que el gradiente en el líquido debe ser aproximadamente de 3 K/cm, es decir muy bajo [19, 48].

2.4.5.2. La velocidad de crecimiento

La velocidad de crecimiento ocupa un lugar preferencial entre los parámetros fundamentales a tener en cuenta para diseñar un crecimiento Bridgman. El valor se determina por los balances de calor y masa en la interfase sólido-líquido, así como también por la cinética de crecimiento. Una estimación de la máxima velocidad estable de crecimiento para CdTe y para varios gradientes de temperatura en el líquido y en el sólido se presenta en la **Figura 2.24**.

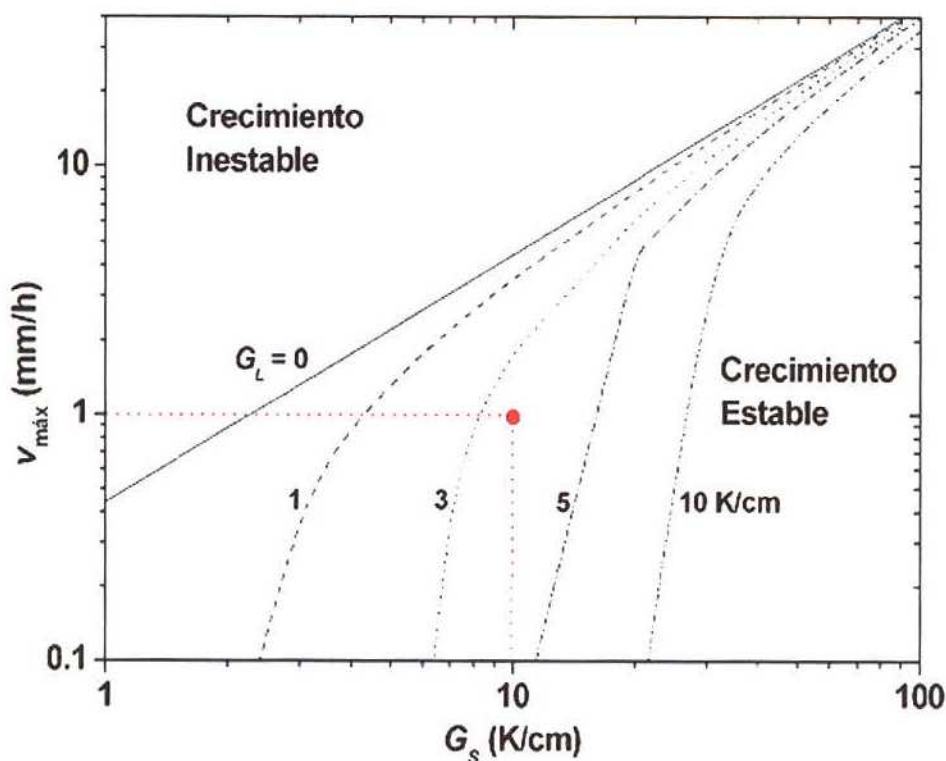


Figura 2.24. Velocidad máxima de crecimiento de CdTe como función del gradiente de temperatura axial en el sólido G_s y en el líquido G_L (0, 1, 3, 5 y 10 K/cm) [11, 19].

Como puede observarse, la velocidad de crecimiento es una función muy sensible al gradiente en el líquido (GL), disminuyendo rápidamente cuando aumentamos este gradiente. Por ejemplo, nótese en la **Figura 2.24** marcado con líneas rojas, como para un valor de gradiente en el sólido de 10 K/cm, se requiere un gradiente entre 3-4 K/cm en el líquido, para poder utilizar una velocidad de crecimiento de 1 mm/h. [19].

2.4.5.3. El sobreenfriamiento constitucional

El crecimiento del cristal en la interfase sólido-líquido, no está sólo determinado por los balances de calor y los procesos cinéticos; es necesario además considerar el transporte de masa en el caso de sistemas con desvíos en la estequiometría, o que incluyan dopantes o aleaciones [19]. El transporte de dichos componentes en el frente de cristalización tiende a desestabilizar la interfase de crecimiento, incrementando la velocidad de crecimiento o disminuyendo el gradiente de temperatura en el fundido (sobreenfriamiento constitucional) [19].

En este caso, las condiciones para un crecimiento morfológicamente estable, es decir con interfase plana, requiere el uso de parámetros del proceso como la velocidad de crecimiento diferentes a la crítica. La estabilidad crítica de un frente de solidificación puede estimarse usando el criterio que conecta fenomenológicamente el crecimiento con los parámetros del proceso en la interfase y se da en la siguiente expresión [11]:

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

$$v \leq \frac{G(2\lambda_L / \lambda_S + \lambda_L)}{(1-k)mc_0 - \frac{\Delta H \rho_S}{\lambda_S + \lambda_L}} \quad (2.3)$$

donde G es el gradiente de temperatura del fundido en la interfase, v es la velocidad del frente de solidificación, m es la pendiente de la línea del líquido obtenido del diagrama de fases, c_0 es la concentración inicial del componente en exceso (por ejemplo un dopante, como el Zn), D es el coeficiente de difusión en el fundido, λ_S y λ_L son los calores latentes del sólido y del líquido respectivamente, k es el coeficiente de segregación, ΔH es la entalpía y ρ_S es la densidad del sólido [19].

Para ejemplificar el efecto de la incorporación de un dopante en los parámetros de crecimiento, en las **Figuras 2.25** se simula la velocidad crítica en función del gradiente en el fundido, variando la concentración del hipotético dopante (c_0) entre 0,1% y 0,01% en un caso (**Figura 2.25.a**) y 10^{17} átomos. cm^{-3} a 10^{19} átomos. cm^{-3} en otro (**Figura 2.25.b**), suponiendo un coeficiente de segregación $k = 1,5$ y para dos valores de coeficiente de difusión diferentes: $D = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (valor correspondiente a la difusión de Te en CdTe) y $D = 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (valor estimado del coeficiente de difusión del Bi en CdTe [75]) respectivamente.

La velocidad crítica depende tanto de la concentración del dopante como del coeficiente de difusión del mismo, debido al efecto que tiene sobre el sobreenfriamiento constitucional. Al incrementar la concentración del dopante la velocidad crítica disminuye, lo cual implica que se deben utilizar menores velocidades de crecimiento para obtener cristales de calidad similar a la de un cristal sin dopar, preparado bajos las mismas condiciones. Comparando las **Figuras 2.25.a** y **2.25.b** se concluye que el efecto del dopante depende fuertemente de su coeficiente de difusión.

En la **Figura 2.25.a** observamos que la velocidad crítica de crecimiento para un gradiente de $5 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, es de $2 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ aproximadamente. La velocidad es muy similar en el caso del dopado con Bi en concentración de 1×10^{17} átomos. cm^{-3} . Sin embargo, cuando se incrementa la concentración de Bi vemos que la velocidad crítica disminuye drásticamente y que para concentraciones cercanas a 10^{19} átomos. cm^{-3} se obtienen valores de velocidad crítica tan bajos como $0,03 \text{ mm/h}$. Considerando estos valores de velocidad tan bajos y las dificultades técnicas para conseguirlas, es necesario acotar las condiciones experimentales, ya que de lo contrario podrían aparecer inestabilidades morfológicas como segundas fases, que deterioran drásticamente la calidad del material.

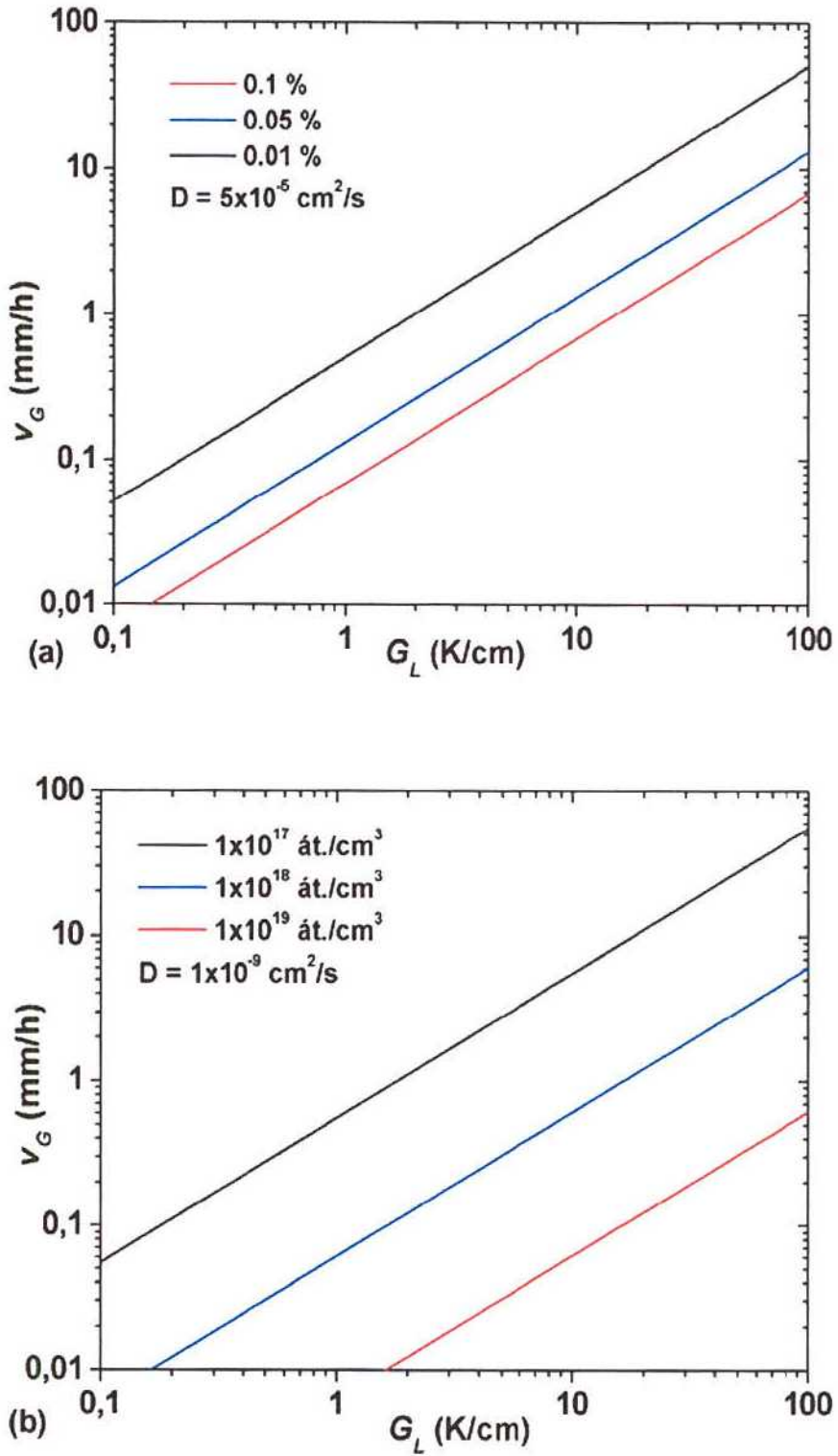


Figura 2.25. Velocidad crítica en función del gradiente de temperatura en el fundido: a) para un dopante con coeficiente de difusión $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y un rango de concentración entre 0,1 y 0,01 %; b) para un dopante con un coeficiente de difusión $1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y un rango de concentración entre 1×10^{17} y $1 \times 10^{19} \text{ átomos} \cdot \text{cm}^{-3}$ [11, 19].

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

2.5 Referencias bibliográficas

- [1] K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, Volumen 13, Academic Press Inc., London, (1978) 3.
- [2] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, edited by K.H. Hellwege and O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vols. 17^a and 22^a, Springer, New York (1982).
- [3] D. de Nobel, Philips, Res. Rep. 14 (1959) 361.
- [4] M.R. Lorenz, J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 939.
- [5] B.M. Kulwicki, Ph. D. Dissertation, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Michigan (1963).
- [6] J. Seining, A.J. Strauss, R.F. Brebrick. J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 1305.
- [7] A.S. Jordan, Metall. Trans. 1 (1970) 239.
- [8] J. Greenberg, J. Crystal Growth 197 (1999) 406.
- [9] J.H. Greenberg, P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of nonstoichiometry in the Cd-Zn-Te system, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 47(23) (2003) 196.
- [10] P. Rudolph, Crys. Res. Technol. 38 (2003) 542.
- [11] P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
- [12] R.S. Whelan, D. Shaw, Phys. Stat. Sol b 29 (1968) 145.
- [13] J.H. Greenberg, V.N. Guskov, Vapor pressure scanning of nonstoichiometry in $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ and $\text{Cd}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Te}$, Journal of Crystal Growth 289 (2006) 552.
- [14] T.E. Schlesinger et al. Materials Science and Engineering, Reports, a review journal, 32 (2001) 103.
- [15] L. Pauling, Uniones Químicas, Editorial Kapelusz, Buenos Aires (1965) 254.
- [16] W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco (1980).
- [17] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer Ed., 3rd Edition, Berlin, Secc. 2.39 (2004) 232.
- [18] S.K. Pandey, U. Tiwari, R. Raman, C. Prakash, V. Dutta, K. Zimik, Thin Sol. Films 473 (2005) 54.
- [19] E. Saucedo Silva, Crecimiento y caracterización de monocristales en volumen de CdTe dopados con Bi. Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid; Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias; Madrid (2007).
- [20] O. S. Babalola, Surface and bulk defects in cadmium zinc telluride and cadmium manganese telluride crystals, PhD. Thesis, Vanderbilt University, Nashville, TN (2009).
- [21] R. Triboulet, Fundamentals of the CdTe and CdZnTe bulk growth, Physica Status Solidi (C) 5(2) (2005) 1556.
- [22] http://www2.uah.es/edejesus/resumenenes/EQEM/tema_493.pdf
- [23] J.M. Arias., S.H. Shin., E.R. Gertner, J. Cryst. Growth 86 (1988) 362.
- [24] P. Capper, Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications. In: Durose K (ed.) Trends in Structural Defects in Narrow-Gap II-VI Semiconductors, Section 11, London: Chapman and Hall (1997) pp. 327-362.
- [25] N. Auricchio, L. Marchini, E. Caroli, Spectroscopic response of CZT detectors obtained by the boron encapsulated vertical Bridgman method, IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record R12-R30 (2008) 250.

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

- [26] M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Garandet, Dewetted growth and characterisation of high resistivity CdTe, *Journal of Crystal Growth* 267 (34) (2004) 429–435.
- [27] J.N. Goswami, D. Banerjee, N. Bhandari, High energy X-ray spectrometer on the chandrayaan1 mission to the moon, *Journal of Earth System Science* 114(6) (2005) 733.
- [28] P. Horodysky, J. Franc, R. Grill, Mapping of zinc content in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by optical methods, *Journal of Electronic Materials* 35(6) (2006) 1491.
- [29] K. Mandal, S.H. Kang, M. Choi, Characterization of low defect CdZnTe and CdTe crystals for high performance Frisch collar detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 54(4) (2007) 802.
- [30] L. Marchini, Zappettini, E. Gombia, R. Mosca, M. Pavesi, Study of surface treatment effects on the metal–CdZnTe interface, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record R-12-68* (2008) 340.
- [31] L. Lun, A. Yeckel, M. Reed, C. Szeles, P. Daoutidis, J.J. Derby, On the effects of furnace gradients on interface shape during the growth of cadmium zinc telluride in EDG furnaces, *J. Cryst. Growth*, 290(1) (2006) 35.
- [32] M.C. Duff, D.B. Hunter, A. Burger, M. Gropza, V. Buliga, D.R. Black, Effect of surface preparation technique on the radiation detector performance of CdZnTe, *Applied Surface Science* 254 (2008) 2889.
- [33] L. Juncheng, ACRT forced convection and its effects on solute segregation and heat and mass transfer during single crystal growth, *Crystal Research and Technology* 43(4) (2008) 396.
- [34] C. Martinez Tomas, V. Munoz, R. Triboulet, Heat transfer simulation in a vertical Bridgman CdTe growth configuration, *Journal of Crystal Growth* 197(3) (1999) 435.
- [35] Triboulet R, Solid state recrystallization: A promising technique for the growth of semiconductor materials, *Crystal Research and Technology* 88(3) (2003) 215–224.
- [36] Brian R. Pamplin, *Crystal Growth*, Pergamon Press. Ltd., 1era Ed. (1975).
- [37] C. Szeles, Advances in the crystal growth and device fabrication technology of CdZnTe room temperature radiation detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 51(3) (2004) 1242.
- [38] A. Owens, M. Bavdaz, H. Andersson, The X-ray response of CdZnTe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 484(13) (2002) 242.
- [39] Zhang Z, Gao H, Jie W, Guo D, Jang R, and Li Y, Chemical mechanical polishing and nanomechanics of semiconductor CdZnTe single crystals, *Semiconductors Science and Technology* 23 (2008) 105023-1–105023-9.
- [40] http://www2.uah.es/edejesus/resumenes/EQEM/tema_493.pdf
- [41] W. D. Callister, *Ciencia e Ingeniería de los materiales*, Editorial Reverté, Barcelona, España, Tomo 2 (2004) 616.
- [42] P. Fougères, M. Hage Ali, J.M. Koebel, Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals grown by high pressure Bridgman for nuclear detection, *Journal of Crystal Growth* 184/185 (1998) 1313.
- [43] A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, L. Polenta, P. Fernández, J. Piqueras, Compensation and deep levels in II–VI compounds, *Material Science and Engineering B* 42(13) (1996) 302.
- [44] G. Li, W. Jie, Z. Gu, H. Hua, Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with different x values and their qualities comparison, *Journal of Crystal Growth* 263(14) (2004) 332.

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

- [45] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K.W. Benz, State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector, *Journal of Crystal Growth* 197(3) (1999) 635.
- [46] G. Fonthal, L. Tirado-Mejía, J.I. Marín-Hurtado, H. Ariza-Calderón, J.G. Mendoza-Alvarez, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 579.
- [47] A. Manoogian, J.C. Wooley, *Can. J. Phys.* C 62 (1984) 285.
- [48] E. Diéguez, Growth of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Bulk Crystals, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* 3 (2011) 170.
- [49] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals, *Crystal Research and Technology* 38(7–8) (2003) 588.
- [50] V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, M. Fiederle, R.B. James, Distribution of zinc, resistivity, and photosensitivity in a vertical Bridgman grown $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ingot, *Journal of Crystal Growth* 310(15) (2008) 3482.
- [51] W. D. Callister, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, tomo 1, Ed. Reverté, Barcelona, España (2004).
- [52] K.A. Jackson, *Growth and Perfection of Crystals*, Editores R.H. Doremus, B.W. Roberts y D. Turnbull, Wiley (1958) 1.
- [53] W. Palosz, K. Grasza, K. Durose, D.P. Halliday, N.M. Boyallc, M. Dudley, B. Raghothamachar, L. Cai, *J. Crystal Growth* 254 (2003) 316.
- [54] J. D. Venables, R. M. Broudy, *J. Appl. Phys.* 29(1958) 1025
- [55] J. F. Shackelford, A. Guemes, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, 4 ed. Editorial Prentice Hall. Madrid (1998) 9 675.
- [56] M. Mühlberg, P. Rudolph, C. Genzel, B. Wermke, U. Becker, *J. Crystal Growth* 101 (1990) 275.
- [57] A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki, *J. Crystal Growth* 94 (1989) 109.
- [58] S. Sen, W.H. Konkel, S.J. Tighe, I. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor, *J. Crystal Growth* 86 (1988) 111.
- [59] M. Bruder, H.J. Schwarz, R. Schmitt, H. Maier, M.O. Möller, *J. Crystal Growth* 101 (1990) 266.
- [60] Alicia Sarce, *Introducción a la ciencia de los materiales*, apunte de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, del “Instituto de Tecnología Profesor J. Sabato” de la UNSAM-CNEA-CAC (Universidad Nacional de General San Martín - Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Constituyentes).
- [61] P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke, A. Grochocki, *J. Crystal Growth* 147 (1995) 297.
- [62] C.L. Parfeniuk, *Mathematical Modelling of the vertical Bridgman growth of cadmium telluride*, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Vancouver (1990) 65-82.
- [63] D. Gasperino, M. Bliss, K. Jones, K. Lynn, J.J. Derby, On crucible effects during the growth of cadmium zinc telluride in an electrodynamic gradient freeze furnace, *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 2327.
- [64] K. Koai, K. Sonnenberg, H. Wenzl, *J. Crystal Growth*, 137 (1994) 59.
- [65] S. Kuppurao, J.J. Derby, *J. Crystal Growth* 172 (1997) 350.
- [66] S. Kuppurao, S. Brandon b, Jeffrey J. Derby, Analysis of interrupted growth strategies for CdTe in an unseeded vertical Bridgman system; *Journal of Crystal Growth* 158 (1996) 459.
- [67] J. Lothe, G.M. Pound, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 2080.

Capítulo 2. El $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) monocristalino como material para la detección de la radiación X y Gamma

- [68] C. Szeles, M.C. Driver, Growth and properties of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. In: Proceedings of SPIE Conference on Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics and Applications. San Diego, CA, USA. (1998).
- [69] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals, *Crystal Research and Technology* 38(7-8) (2003) 588.
- [70] I. Turkevych, J. Franc, R. Grill, P. Hoschl, E. Belas, P. Moravec, Differential thermal analysis of supercooling in CdTe, *Journal of Electronic Materials* 35(6) (2004) 658.
- [71] M. Ilegems, G.L. Pearson, *Annual Rev. of Mat. Sci.* 5 (1975) 345.
- [72] M. Azoulay, S. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, M. Roth, *J. Crystal Growth* 117 (1992) 276.
- [73] C.P. Kattak, F. Schmid, *SPIE Proc.* 1106 (1989) 47.
- [74] O. Oda, K. Hirata, K. Matsimoto, I. Isuboya, *J. Crystal Growth* 71 (1985) 273.
- [75] P. Capper, *Narrow gap cadmium-based compounds*, *Emis datareviews series*, n° 10, Inspec Pub., 1st Ed., England, Cap. B4.4 y B6.2 (1994).

II SECCIÓN
DE ANÁLISIS TEÓRICO

Capítulo 3
Crecimiento de lingotes de CZT y Técnicas de
caracterización experimentales. Modelización del CZT con
Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados
en Elementos Finitos

3.1 Crecimiento de lingotes monocristalinos de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales

En la sección 3.1.1 se hace una introducción sobre las ventajas de emplear la Técnica de Bridgman en el crecimiento monocristalino del CZT. En la sección 3.1.2 se describe brevemente la técnica de Bridgman. En la sección 3.1.3 se describen las técnicas de preparación de cristales de CZT, es decir el corte, pulido y tratamiento químico empleados según el tipo de caracterización que se vaya a realizar sobre los cristales. En la sección 3.1.4 se describen todas las técnicas de caracterización utilizadas, ya sea técnicas de estudio composicional, estructural, óptico y eléctrico. Se ha incluido además en esta sección, el desarrollo de los aspectos teóricos más relevantes de las diferentes técnicas experimentales. Finalmente, en la sección 3.4 se presenta la bibliografía.

3.1.1 Introducción

Se han realizado muchos estudios sobre el crecimiento de cristales de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, ($0 \leq y \leq 0,1$) – (CZT) de alta calidad cristalina para su aplicación en medicina, el espacio y la seguridad [1-3]. Se han utilizado una gran variedad de técnicas [4-38], de todas ellas, las que se aplican actualmente y por lo tanto los más importantes para este material son tres métodos que se han utilizado con éxito para el crecimiento de cristales monocristalinos de gran volumen: Bridgman (BR), Vertical Gradient Freeze (VGF) y Travelling Heater Method (THM). Dentro de la técnica de crecimiento Bridgman, han sido empleadas muchas modificaciones y alternativas. Entre los diferentes métodos de síntesis del CZT, la técnica de Bridgman clásica, vertical sin semilla es la más apropiada para países en desarrollo, como es el caso de la Argentina, por su menor costo de implementación. Además se demostrará en la presente Tesis, que la calidad de la microestructura, es comparable a la de los materiales comerciales, obtenidos por métodos de Bridgman más costosos. La Técnica de Bridgman presenta las siguientes ventajas adicionales:

- El crecimiento se realiza en estado de cuasi – equilibrio,
- Se obtienen monocristales de alta calidad: de volumen considerable y forma definida [36].
- Se pueden crecer monocristales de CdTe puro y aleados (con elementos tales como In, Bi, Al, etc., y en nuestro caso Zn).
- Permite variar las condiciones de crecimiento, de forma de obtener las condiciones óptimas de crecimiento (tales como: la velocidad de desplazamiento de la cápsula, el gradiente de temperatura, el tamaño y forma de la ampolla de cuarzo, la cantidad de material a crecer, el perfil de temperatura del horno, etc).
- La temperatura máxima que posee el horno, puede ajustarse a la composición particular del material CZT a cristalizar.

Por lo expuesto anteriormente se ha empleado la técnica de Bridgman clásica, utilizada fundamentalmente para preparar cristales de CdTe sin alear y CdTe aleado con 2 % y 5 % at. de Zn. Una excelente revisión del método ha sido publicada por P. Rudolph [39]. Es necesario tener un riguroso control tanto en el proceso de crecimiento como en el análisis del cristal obtenido.

La caracterización de los materiales es muy importante para profundizar el conocimiento de la fisicoquímica del estado sólido. La perfección del cristal, así como la pureza de los materiales de partida para el crecimiento monocristalino, son requisitos indispensables para una exacta interpretación de sus características estructurales, eléctricas y ópticas.

Por esta razón, en la sección 3.1 del capítulo 3, se describen los aspectos generales de las técnicas de crecimiento y caracterización de monocristales utilizadas en el transcurso de la Tesis.

3.1.2 Técnica de Bridgman

Los métodos más importantes para el crecimiento monocristalino de los compuestos II-VI son la técnica de Bridgman horizontal [40] y la técnica de Bridgman – Stockbarger [41]. Los materiales de fórmula $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$, los hemos sintetizado en lingotes monocristalinos por la técnica de Bridgman vertical sin semilla que oriente el crecimiento en una dada dirección cristalográfica. El método de Bridgman es el más utilizado para la preparación de monocristales de CZT de alta calidad y gran tamaño [39]. El método desarrollado por Bridgman en 1925 consiste en la solidificación fraccionada de la aleación elegida (en nuestro caso CZT), previamente fundida, al pasar por un gradiente de temperatura [40]. En nuestro caso, el horno permanece fijo a una altura determinada mientras que la cápsula de cuarzo se desplaza a lo largo de la vertical, descendiendo lentamente a velocidad constante mediante la utilización de un motor sincrónico. De esta forma se obtienen lingotes con granos grandes (de tamaño aceptable, que permite su empleo en la fabricación de dispositivos), estos lingotes se enfrían lentamente a temperatura ambiente [39]. Se utiliza, debido a las altas temperaturas necesarias para efectuar la experiencia (1092°C en el caso del CdTe), dos cápsulas de cuarzo de alta pureza para crecer el CZT, una dentro de la otra, de forma que esta pared doble impida el derrame del contenido de la ampolla interna si la misma sufriera una rotura. A la elevada temperatura de fusión del CZT, la presencia del N_2 del aire podría fragilizar el cuarzo, provocando la ruptura de la ampolla interna que contiene la carga de CZT. Otra causa de ruptura de la cápsula es el aumento de la presión de vapor interna debido a la reacción exotérmica entre el Cd y el Te. Por esa razón, es conveniente elevar muy lentamente las temperaturas próximas a las de fusión del CZT.

3.1.3. Técnicas de preparación de monocristales de CZT

3.1.3.1 Preparación de las ampollas para purificación y crecimiento

El CZT se crece en ampollas de cuarzo de alta pureza, selladas al vacío. Los principales peligros de rotura de las mismas se presentan durante el crecimiento. En nuestro caso se utilizan dos ampollas de cuarzo para cada crecimiento: una primera ampolla que contiene el CZT y una segunda ampolla que protege a la anterior.

Las ampollas de cuarzo requieren un tratamiento previo de limpieza muy estricto, con el objetivo de eliminar posibles contaminantes. Para la etapa de purificación se utiliza una ampolla de cuarzo cerrada en un extremo, que presenta tres 3 cavidades. El tratamiento de limpieza en ambos casos es el mismo y se detalla a continuación:

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

- Limpieza con limpieza final (utilizando detergente iónico) y lavado con abundante agua destilada,
- Ataque con una solución diluida de HF (concentrado al 40 % en volumen)) durante 2 horas para favorecer una mejor limpieza, ya que se produce un leve decapado de las paredes del tubo de cuarzo.
- Lavado con abundante agua destilada.
- Degasado en vacío a una temperatura de 1000 °C.

3.1.3.2 Purificación de los materiales elementales (Cd, Te y Zn)

3.1.3.2.1 Destilación en Vacío Dinámico

La destilación en vacío dinámico es un método sencillo que permite la separación de impurezas operando a temperaturas del orden de la de fusión del elemento [42-47]. Esta técnica se puso a punto en el laboratorio del CINSO para eliminar las impurezas de los elementos de partida para el crecimiento monocristalino del CZT [42, 45, 46].

Las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores están gobernadas por las impurezas, por lo que es importante no sólo disminuirlas sino también identificarlas.

Los elementos de partida utilizados en la síntesis de los semiconductores II-VI (Cd, Zn y Te), se pueden adquirir comercialmente con pureza de 6 nueves (6N = 99,9999%) de la compañía ALPHA-AESAR. Estos elementos se purifican posteriormente por destilación en vacío dinámico en forma reiterada previamente a su utilización para la síntesis monocristalina.

A través de los análisis que se hicieron con un ICP (Induced Coupled Plasma) (OS en CITEDEF y AES en CNEA) se comprobó que, por la aplicación de la destilación en vacío dinámico, se produce un aumento en los niveles de pureza de uno o dos órdenes dependiendo del elemento que se destila [42, 45, 46].

El material destilado se obtiene con un brillo superior al adquirido comercialmente de ALPHA-AESAR indicando la pérdida de óxidos por la destilación en vacío dinámico.

3.1.3.3 Preparación de muestras de CZT

Para las diferentes caracterizaciones que se han ensayado sobre los cristales de CZT se necesita la preparación de muestras de diferente tamaño y con distintos tratamientos postcrecimiento que se detallan a continuación. Todas las muestras se obtienen a partir de un proceso de corte, desbastado, pulido mecánico y pulido químico. Dependiendo de su aplicación final, podrán hacerse tratamientos químicos posteriores ó contactos metálicos para la caracterización eléctrica. A continuación se detallan los procedimientos generales empleados para la preparación de la gran mayoría de las muestras en la presente Tesis.

Luego de la destilación en vacío dinámico de los materiales de partida, tanto el Cd como el Zn y el Te se presentan en forma de lingotes, por lo que para la etapa de crecimiento monocristalino del material se los cortan en pequeñas piezas para poder realizar la carga del material en la ampolla de cuarzo. El corte se realiza bajo campana,

con guantes de latex descartables y guardapolvos para protección de la ropa, con la ayuda de una lámina de teflón para envolverlos y dividirlos aplicando presión, con el objetivo de no contaminar los materiales y de evitar la exposición a los mismos dada su toxicidad.

Una vez cargada la ampolla con las cantidades correspondientes de Cd, Te y Zn como aleante para la estequiometría elegida en caso de que corresponda, se acopla la misma a una bomba mecánica y a una difusora y se realiza vacío hasta alcanzar una presión en el sistema de 1×10^{-6} torr. Luego se sella la ampolla en vacío dinámico utilizando la llama resultante de una mezcla de gas natural y oxígeno. Una vez sellada la primera ampolla, se la introduce en una segunda ampolla de cuarzo y se realiza nuevamente vacío con la bomba mecánica y se la sella de la misma forma que la primera. Luego de sellar las dos ampollas, se montan en un soporte de cuarzo y se coloca dentro del horno de modo que aproximadamente el centro de la carga de CZT coincida con la temperatura máxima del horno Bridgman. Por último se programa el horno para realizar el crecimiento monocristalino del material, proceso que se divide en tres etapas: reacción, fusión, homogeneización del CZT y crecimiento del lingote al pasar por la temperatura de solidificación.

3.1.3.4 Orientación de los lingotes monocristalinos de CZT

Los lingotes monocristalinos de CZT son orientados en la dirección [111] mediante difracción de rayos X (DRX, empleando 40 KV y 30 mA)), para efectuar el corte de los mismos en obleas paralelas al plano cristalino (111), o sea en forma perpendicular a la dirección $\langle 111 \rangle$ (en la sección 3.1.3.6.3 se explica la necesidad de utilizar dicho plano). Para encontrar este plano se emplea la técnica de Laue [48]. Dicha técnica se explica en detalle en el **ANEXO III**. Para realizar la orientación se comienza con la preparación de la muestras, el lingote se monta con cera sobre un soporte de grafito y luego éste sobre un goniómetro. El goniómetro es un dispositivo que se emplea para orientar los monocristales, ya que permite la rotación del lingote en los tres ejes: x, y y z (**Figura 3.1**). Con ayuda de una manta calefactora se logra fundir la cera para pegar los lingotes. Luego se corta el extremo superior del lingote (rechupe) y se pule mecánicamente esa cara con lija 600, para obtener puntos bien definidos en las películas sensibles a la radiación X.

La radiación difractada por el lingote se recolecta mediante una placa (**Figura 3.2**). Se revela en un cuarto oscuro empleando una solución de revelado durante 5 minutos y luego del lavado con agua se emplea una solución fijadora durante 10 minutos. Finalmente se lava la placa fuera del cuarto oscuro durante una hora y luego se la cuelga para el secado.

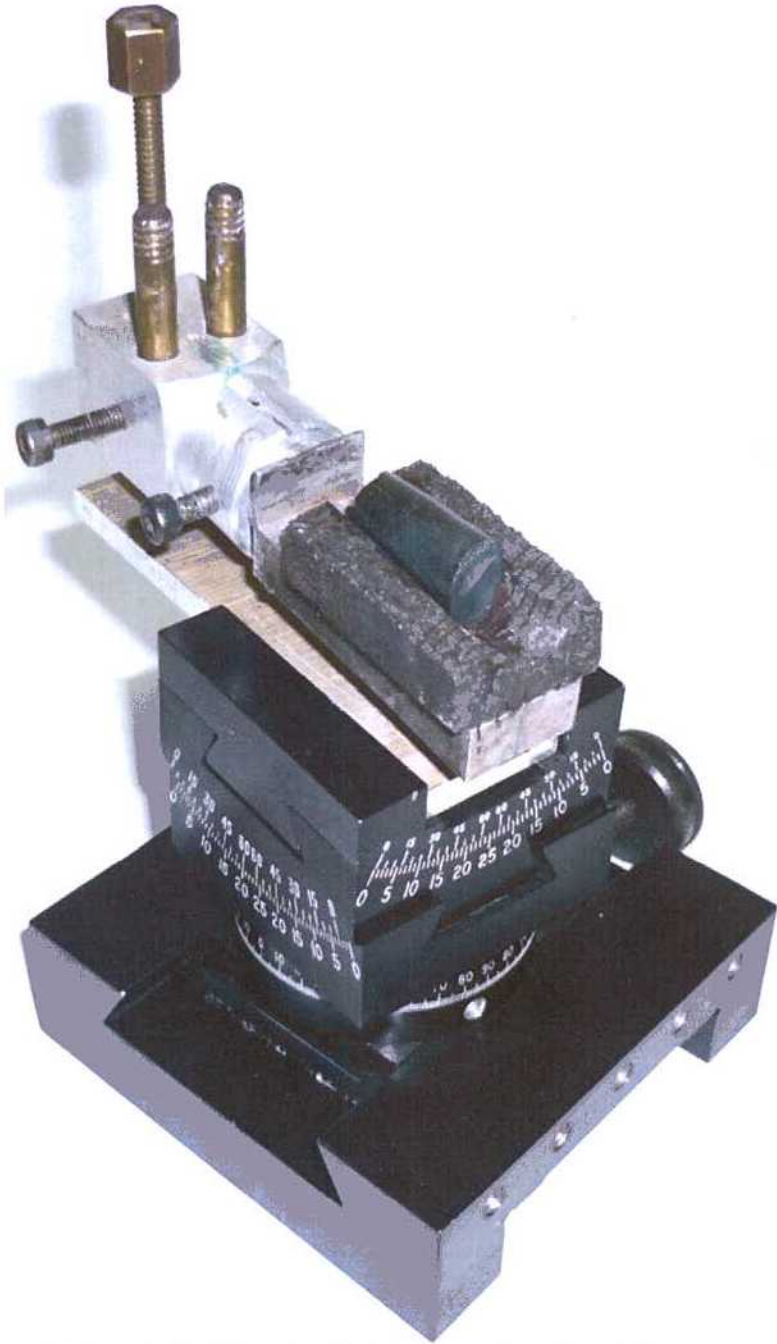


Figura 3.1. Montaje del lingote sobre el goniómetro.

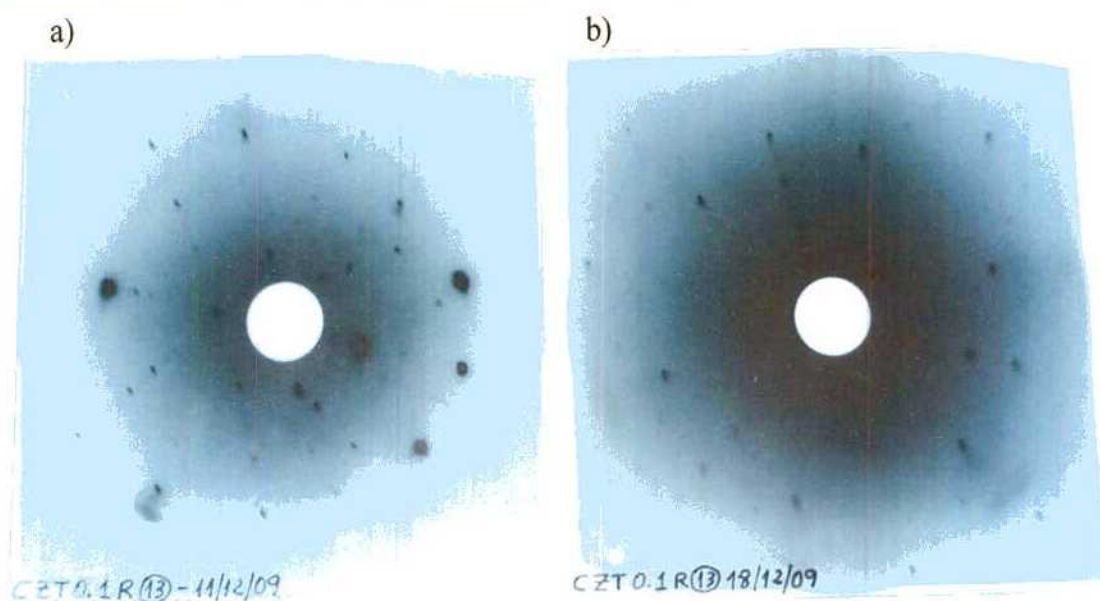


Figura 3.2. Patrón de difracción característico del plano (111): a) en este caso el spot que corresponde al plano (111) está alejado del centro del diagrama, b) en este caso el plano (111) está centrado.

El diagrama de Laue permite también determinar la monocristalinidad del material. Ya que si se realizan varias determinaciones sobre la misma cara del lingote, luego de la comparación entre los mismos, si éstos no difieren entre sí, significa que el material es monocristalino. Cuantas más determinaciones se realicen se tendrá mayor seguridad acerca de la monocristalinidad del mismo. Cada vez que se corta una nueva oblea del lingote, se realiza nuevamente un diagrama de Laue de la misma para verificar que no haya aparecido algún otro grano que posea una orientación diferente.

3.1.3.5 Corte, desbastado y pulido mecánico y químico de las muestras

El tratamiento de la superficie es un proceso difícil e importante en la fabricación de detectores de radiación de CZT y juega un papel crítico en la determinación del rendimiento de los detectores. Por otra parte, las propiedades de la superficie influyen en la uniformidad del campo eléctrico en el interior del dispositivo y pueden afectar significativamente el transporte de carga y la señal que se obtenga [49].

Después de retirar el lingote de la ampolla de crecimiento, se preparan muestras para las diferentes caracterizaciones.

Los lingotes se cortan en obleas paralelas al plano cristalino (111). Para ello, dada la fragilidad del CZT y la facilidad con que se cliva paralelamente al plano (110), se debe utilizar una sierra de hilo (South Bay Technology, **Figura 3.3** y **3.4**) que utiliza un hilo de acero diamantado de 0,005 pulg de espesor para introducir el menor daño posible en el cristal. Se emplea una velocidad de corte que permite la estabilidad del sistema y el hilo se empapa continuamente en una solución de carburo de silicio en glicerina que actúa como abrasivo. De esta forma se obtienen cortes muy precisos sin prácticamente dañar el material. Las obleas tienen aproximadamente 2 mm de espesor. Las obleas pueden tomar una forma elíptica dependiendo de la desorientación del plano (111) respecto del eje del lingote (**Figura 3.5.b**).

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

Posteriormente se procede a un proceso de desbastado. Ambas superficies de la oblea se pulen con una pulidora automática Büehler-Minimet (**Figura 3.6**), utilizando lija de malla 600 (Büehler-Carbimet) para eliminar el daño observable a simple vista y obtener superficies planas con un espesor controlado. El objetivo del pulido mecánico es reducir el espesor de la capa dañada bajo la superficie amorfa y mejorar la calidad de la superficie. Para ello la muestra se adhiere con cera de bajo punto de fusión, con ayuda de una manta calefactora, a un porta-muestras metálico diseñado especialmente para este proceso. El desbastado permite obtener superficies lisas, ya que después del proceso de corte éstas quedan no solamente rugosas sino que, debido a posibles desvíos del hilo de corte, suele suceder que ambas superficies no resulten paralelas entre sí. Como lubricante se utiliza agua destilada.



Figura 3.3. Sierra de hilo (South Bay Technology)

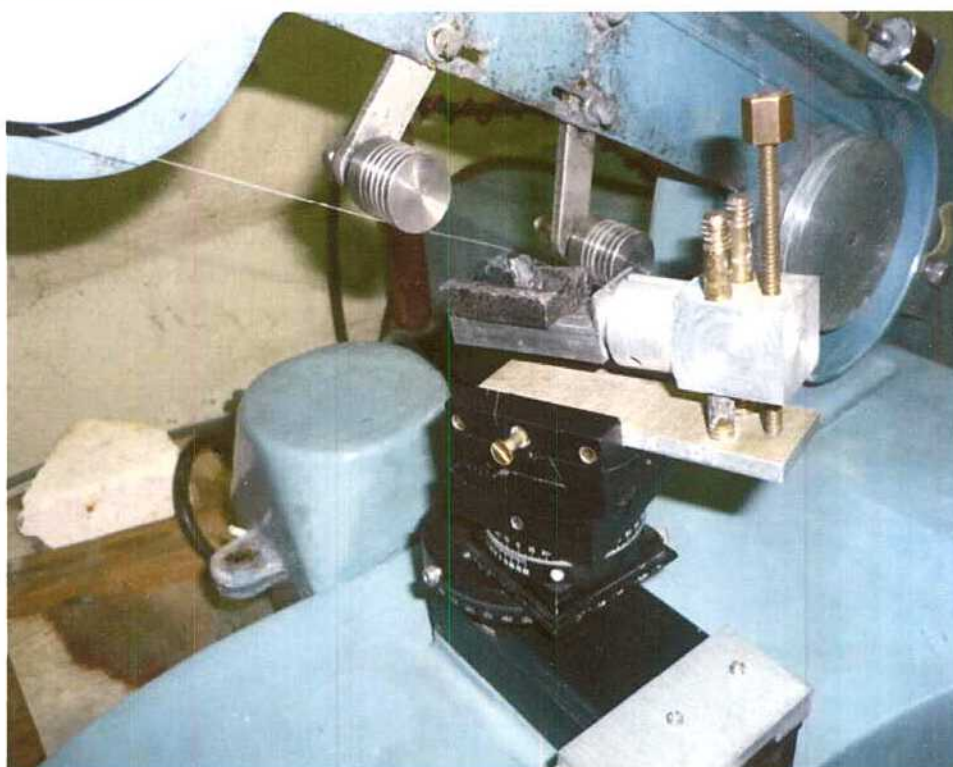


Figura 3.4. Detalle del corte del lingote donde se puede observar el montaje del goniómetro sobre el portamuestra de la sierra de hilo

Posteriormente, se pule con polvo de alúmina (Al_2O_3) utilizando suspensiones de pulido (Logitech Polishing) con la secuencia decreciente de granulometría: 9,0 y 3,0 μm ; empleando paños especiales para pulido (Büehler Polishing Microcloth) y como lubricante nuevamente agua destilada. Los sucesivos pasos de pulido disminuyendo la granulometría de la alúmina mejoran sustancialmente la superficie. Las dos superficies de la pastilla se pulen con una pulidora Büehler-Minimet. Para cada granulometría se utiliza un paño diferente y una vez que se termina el proceso con una dada granulometría se pasa a otra inferior. Para cada etapa del proceso la limpieza debe ser exhaustiva para que la superficie tenga rayas del mismo espesor. Para ello, luego de terminado el pulido se lava la muestra con abundante agua y se sumerge en un baño de ultrasonido (Ultrasonic Cleaner Sabilex, US 122), durante 5 minutos con el objetivo de desprender la alúmina adherente.

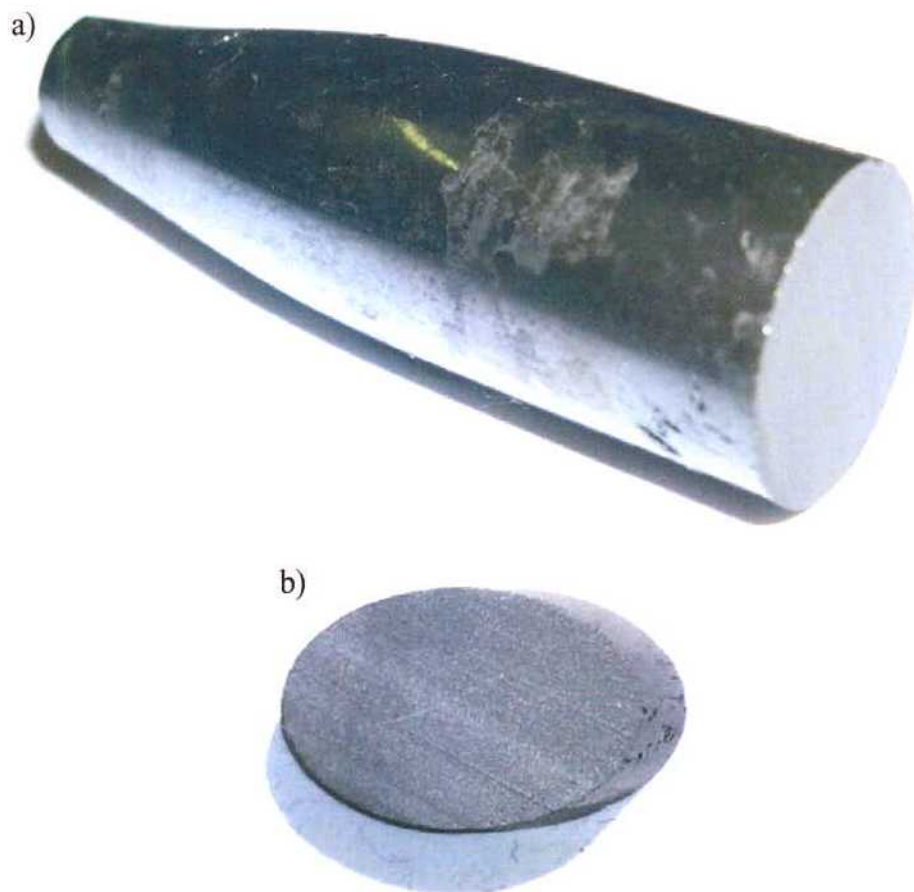


Figura 3.5 a) lingote de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$, b) oblea cortada con la sierra de hilo.

El último paso, consiste en un pulido químico, ya que el pulido mecánico también produce un cierto daño en la superficie y debajo de ésta. El pulido mecánico con abrasivos crea daño principalmente en forma de microfisuras “microcracks” extendiéndose por debajo de la superficie, generándose una capa superficial amorfa con una gran densidad de dislocaciones, vinculada al tamaño de la alúmina usada para el pulido. La técnica de pulido químico elimina el daño superficial [49].

Este procedimiento se realiza bajo campana, empleando guantes de latex descartables, guardapolvos y protección respiratoria (máscara 3M, con filtros adecuados según la sustancia a la que se expone). El pulido químico elimina el daño producido por el pulido mecánico. El ataque químico es necesario con el fin de formar una superficie rica en Te y, la eliminación de los contaminantes y los óxidos [50]. El enriquecimiento elemental sobre la superficie es una característica favorable útil para el contacto y la adherencia del electrodo. Sin embargo, esta capa superficial de Te puede también conducir a un aumento de la corriente de fuga, lo cual es desfavorable para el rendimiento del detector de CdZnTe [51].

La solución química usual para el pulido del CZT es Br_2 -Metanol [52]. En nuestro caso este tratamiento se realiza con una solución de Br_2 -etilenglicol al 1% en volumen de Br_2 . El etilenglicol reduce la velocidad de ataque químico e incrementa la viscosidad lo que disminuye el contacto con el paño, es decir mejora la lubricación. El bromo reacciona de forma exotérmica con metanol en altas concentraciones (es decir > al 10 %) y la mezcla puede hervir en forma explosiva [53]. La solución al 1% en

etilenglicol nos ha dado mejores resultados y proporciona una superficie de alta calidad necesaria para la mayoría de las caracterizaciones. La muestra reacciona con solución de Br_2 - etilenglicol según la ecuación 3.1 [59]:

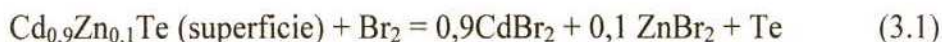


Figura 3.6. Pulidora automática Büehler-Minimet

La composición de la superficie de la oblea, depende del pH, composición química y del envejecimiento de las soluciones [54]. El pulido químico con una solución ácida deja una superficie rica en Te altamente conductora [55-57] favorable para el contacto de los electrodos, mientras que el ataque en soluciones de álcali conduce a las superficies ricas en Cd [56] por otra parte, el reactivo de ataque y el uso de disolventes orgánicos pueden causar contaminación superficial con carbono [58]. Para el ataque químico con soluciones basadas en bromo, los iones Cd^{2+} se transfieren a la solución con la formación de CdBr_2 [59], mientras que las superficies ricas en Te rápidamente se oxidan en aire [60] en una forma incompleta e irregular, que tienden a absorber las impurezas del aire [56].

Los tiempos de pulido químico con solución de Br_2 - etilenglicol oscilan entre 0,5 y 1 minutos, empleando la velocidad menor de la pulidora. Para pulidos químicos con una duración de más de 2 minutos, la morfología superficial se degrada así como la rugosidad tiende a incrementarse [50]. De hecho, se ha demostrado que la rugosidad de la superficie degrada la eficiencia del detector [61]. Este pulido mostró su bondad tanto para el CdTe puro como para el CdTe dopado con 2 y 5 % de Zn para la solución de Br -etilenglicol. Superficies lisas de CZT se pueden obtener mediante pulido mecánico y utilizando solución de Br - etilenglicol durante 0,5 minutos. Para que las corrientes de fuga sean pequeñas, se puede utilizar también el mismo ataque químico de 0,5 minutos. Estas propiedades aumentan en valor con el incremento del tiempo de pulido. Las

superficies así pulidas presentan rayas de pulido al ser observadas con el microscopio óptico.

Luego del pulido mecánico-químico las obleas fueron enjuagadas inmediata y reiteradamente en metanol y posteriormente en agua destilada.

Se puede observar en la **Figura 3.5.b** la pastilla sin pulir y en la **Figura 3.7** la pastilla pulida, donde se aprecia que posee un brillo espejado.



Figura 3.7. Oblea elíptica pulida con Br_2 – etilenglicol.

3.1.3.6 Estudio de la morfología superficial

3.1.3.6.1 Revelado químico de defectos lineales sobre la superficie de CZT

El revelado químico permite determinar la calidad cristalina de los monocristales de CZT. Previo al ataque químico, la superficie debe estar perfectamente pulida (este proceso se explicó detalladamente en la sección 3.1.3.5), hasta adquirir un aspecto especular. La técnica consiste en atacar la superficie del monocristal con una solución fuertemente oxidante (corrosiva) con lo cual la muestra puede sufrir un proceso de disolución selectiva de “etching”. La corrosión provocada por el ataque selectivo de la solución sobre los defectos superficiales, origina señales que se pueden observar mediante el microscopio óptico. Estas se denominan figuras de corrosión. Por lo tanto el tiempo de contacto se debe controlar rigurosamente de manera que sólo las zonas de la superficie más reactivas, debido a la presencia del defecto, se vean afectadas, indicando de este modo la presencia de alteraciones en la calidad cristalina. Si se excede el tiempo estimado, la superficie reaccionará masivamente, proceso que se denomina sobre revelado [62-63]. La velocidad de disolución del cristal depende de su composición, de la orientación cristalina de la superficie, de la presencia de defectos, de la solución de ataque y de la temperatura [64].

Las figuras de corrosión se pueden dividir, en dos categorías, depresiones y elevaciones. En la primera están los “etch pits”, las espirales de depresión y las “etch grooves”, en la segunda se cuentan los “hillocks” que pueden o no estar orientados cristalográficamente. Los “etch pits” son hallados más habitualmente y es frecuente que se formen en los puntos de emergencia de las dislocaciones. La utilidad de la técnica de revelado químico de dislocaciones reside en la formación de “etch pits” visibles y

discriminables en esos sitios. Para que se formen “etch pits” con esas características es necesario que la solución de revelado produzca un ataque selectivo en las zonas cercanas a los puntos de emergencia de las dislocaciones. Los “etch pits” se pueden formar sobre otros sitios, tales como aglomerados de impurezas o de vacancias y sobre los precipitados pero, la técnica de revelado químico de las dislocaciones permite distinguir entre esos posibles sitios de formación de “etch pits” porque sólo los correspondientes a las dislocaciones permanecen después de las operaciones de pulido y ataque químico.

3.1.3.6.2 Mecanismo del ataque selectivo

Los procesos de pulido y ataque químico, se basan en la disolución del material con formación de compuestos que pueden ser o no solubles en el reactivo. Los parámetros que afectan el ataque químico son varios: especificidad del reactivo, temperatura y duración del proceso de ataque, entre otros. En algunos casos el mismo reactivo que produce pulido es capaz de revelar dislocaciones u otros defectos cuando se varían las condiciones de disolución del semiconductor. Los reactivos concentrados (que se emplean, generalmente, durante un tiempo corto) cuya velocidad de ataque es alta tienden a pulir la superficie. Si tienen la misma composición los reactivos de ataque son más diluidos y el proceso resulta más lento aunque, es frecuente que los reactivos de ataque tengan otra composición para efectuar una disolución selectiva de las impurezas alojadas preferencialmente en el núcleo de las dislocaciones (por razones estéricas y de carga en el caso de los semiconductores). La utilidad de la técnica de ataque radica en la formación de figuras de corrosión visibles, netas, contrastadas y biunívocas que señalan el sitio donde desembocan las dislocaciones. La condición necesaria para la formación de las figuras estriba en una relación adecuada entre las velocidades de disolución.

La formación de “etch pits” en los sitios de emergencia de las dislocaciones es posible sólo si existe una relación adecuada entre tres velocidades de disolución. En la **Figura 3.8** se muestran esas tres velocidades que son:

- v_n : velocidad normal a lo largo de la línea de la dislocación y, está dirigida a la superficie del cristal.
- v_t : velocidad de ataque tangencial, describe la velocidad de crecimiento de los escalones elementales sobre la superficie.
- v_p : describe la velocidad de disolución en zonas del cristal libres de dislocaciones, también es perpendicular a la superficie.
- v_f : velocidad de disolución a lo largo de la superficie del “etch pit”.

Los valores absolutos de esas cuatro velocidades para un cristal determinado dependen de la naturaleza y composición de la solución de revelado así como de las condiciones del ensayo (temperatura, agitación). También las impurezas segregadas hacia la línea de las dislocaciones afectan los valores de v_n , v_f y v_t .

La formación de las figuras de corrosión de dislocaciones sobre planos desorientados en menos de 10° respecto de un plano de índices bajos es un fenómeno cinético que involucra la disolución repetida a lo largo del núcleo de la dislocación y el movimiento de los escalones a partir de ella [62].

Por otra parte v_p indica la velocidad de pulido (o de disolución) de la superficie en áreas donde no existen dislocaciones.

Los campos de tensiones alrededor de dislocaciones, impurezas, precipitados, bordes de grano, etc., por ser zonas de mayor reactividad, facilitan un ataque preferencial. Por otra parte, las singularidades comunes de las superficies (Figura 3.9) muestran esquemáticamente lugares de la red donde la disolución es más fácil debido a que los átomos en bordes de terrazas, escalones, “kinks” o “ledges” deben romper menor cantidad de ligaduras que los átomos internos.

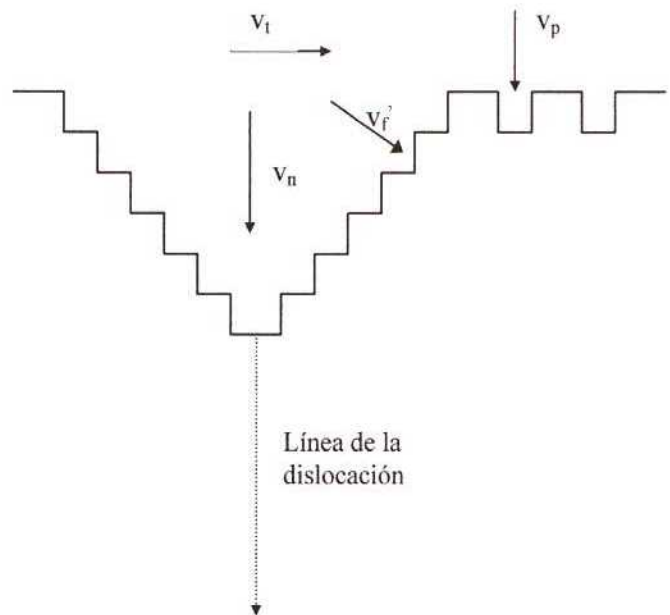


Figura 3.8. Velocidades de ataque involucradas en la formación de de etch pits [62].

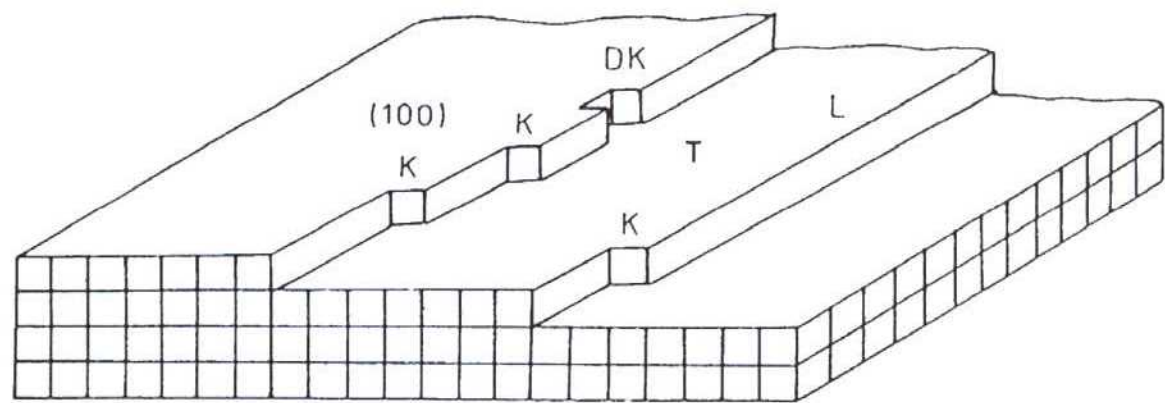


Figura 3.9. “kinks” y “ledges” en una superficie {100} en el modelo de máxima compactación – Además de los “kinks” aislados (K), puede haber “kinks” dobles (DK); terrazas (T) y bordes, escalones o “ledges” (L) [62].

3.1.3.6.3 Determinación de la densidad de dislocaciones en los monocristales de CZT

El revelado químico permite determinar dos parámetros importantes que dan información sobre la cantidad y distribución de los defectos superficiales: La densidad superficial de dislocaciones, δ (cm^{-2}) y la desorientación entre subgranos contiguos, Φ ("). La densidad superficial de dislocaciones se obtiene directamente contando las figuras de corrosión por unidad de superficie, la desorientación entre subgranos contiguos se obtiene aplicando al conteo la aproximación de Read-Shockley [65] ya que los límites de subgrano están formados por dislocaciones alineadas ("tilt"). La diferencia de orientación entre subgranos contiguos está dada por la rotación de un ángulo Φ alrededor del eje común, correspondiente al límite entre ellos. El desajuste entre ambos genera las dislocaciones de borde. Denominando a al parámetro de red del cristal y d a la longitud correspondiente a la separación entre dos dislocaciones vecinas en el borde de subgrano, se cumple que: $\sin \Phi = a / d$, la aproximación de Read-Shockley [65], válida para ángulos pequeños, permite calcular el ángulo a partir de la relación: $\Phi = a / d$. **Figura 3.10.**

En el **Capítulo 2** se describió la estructura cristalina del CZT. Se indicó allí que estos materiales presentan estructura de blenda de cinc la que pertenece al grupo espacial de simetría F-43m. Se mencionó también, que esta estructura presenta polaridad cristalográfica en la dirección $\langle 111 \rangle$, en la que se van alternando planos formados exclusivamente por átomos del catión con otros formados exclusivamente por átomos del anión. Se denominan planos (111)A o (111)Cd a los primeros mientras que los segundos son denominados planos $\bar{(111)}$ B o $\bar{(111)}$ Te. Se señaló, además, que hay dos tipos de dislocaciones de borde en estos materiales. Algunas terminan en una fila de átomos de Cd y son llamadas dislocaciones α , en cambio, otras terminan en una fila de átomos de Te y son denominadas dislocaciones β . Estos dos tipos de dislocaciones tienen sus líneas de dislocación paralelas a la dirección $\langle 110 \rangle$. Habrá, en consecuencia, cuatro tipos de combinaciones entre dislocaciones de borde y planos (111) según el tipo de dislocación y el plano en el cual emerge el defecto: $A\alpha$, $A\beta$, $B\beta$ y $B\alpha$, mientras que, habrá sólo dos tipos de dislocaciones emergiendo de los planos no polares (100) y (110).

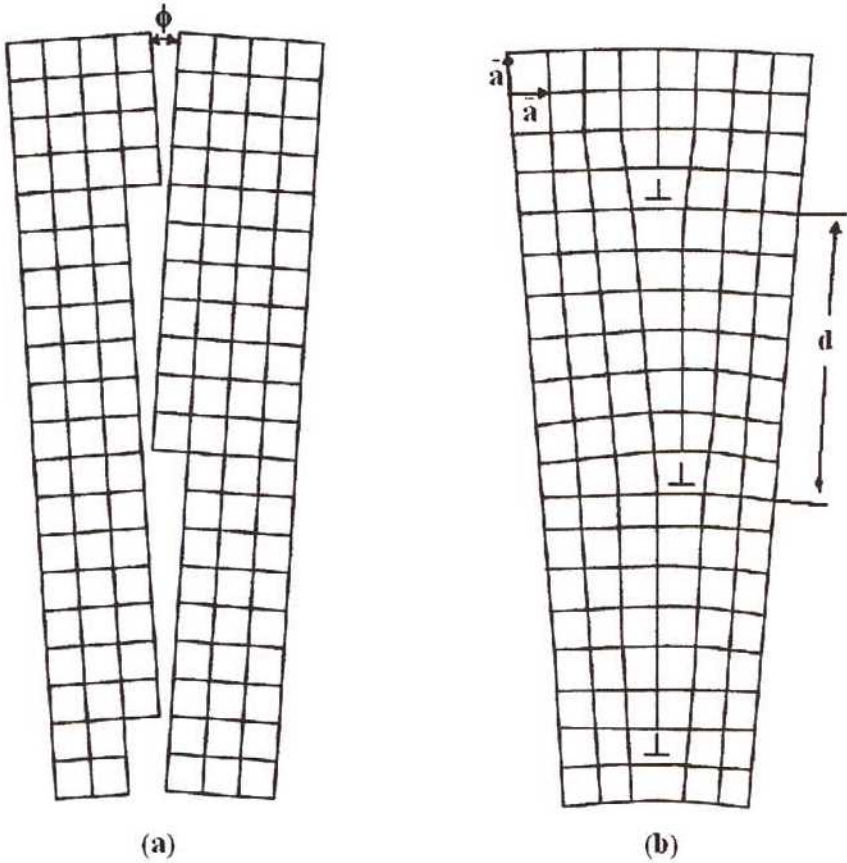


Figura 3.10. Borde de subrango; a) ángulo Φ de rotación alrededor del eje común; b) parámetro de red del cristal y longitud correspondiente a la separación entre dos dislocaciones vecinas [62].

3.1.3.6.4 Soluciones utilizadas para revelar defectos en CZT

Se han desarrollado varios métodos de ataque químico para caracterizar los compuestos de la familia del CdTe. Todos parecen ser capaces de producir información valiosa pero no hay certeza sobre sus bondades desde un punto de vista cuantitativo. La mayoría se ha enfocado en el CdTe, una parte menor en las aleaciones $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ (CZT).

Existen diferentes soluciones químicas capaces de atacar la superficie de CZT y revelar distintos tipos de defectos presentes en los cristales. Dependiendo precisamente de qué defecto desee estudiarse (límites de granos, dislocaciones, etc.) se debe seleccionar el agente atacante específico. El revelado químico se efectuó para caracterizar los defectos propios del material introducidos durante el crecimiento monocristalino.

Ulises Gilabert, en su tesis doctoral [64], realizó en forma cuantitativa, una serie de estudios comparativos entre todas las soluciones de revelado y llegó a la conclusión de que las mejores soluciones de ataque para el revelado químico de las superficies (111)A y (111)B del CZT, fueron las de Nakagawa para los planos (111)A [66, 67] y la de Bagai para los planos (111)B [68, 69] que brindan información valiosa y comparable. Aunque limitada en su aplicación, las técnicas alternativas (TEM y catodoluminiscencia) no ofrecen resultados de mejor calidad en estos materiales semiconductores II-VI. Las soluciones de Nakagawa y Bagai son muy específicas y

sirven para revelar granos en la superficie (111)A y (111)B respectivamente, ya que ataca los bordes de grano mediante un proceso de oxidación, mucho más rápidamente que el resto de la superficie del cristal, debido a la mayor reactividad de dichos bordes [70].

La calidad cristalina se estudia por revelado químico con una solución oxidante. Se utilizó la solución de Nakagawa ($3\text{HF}:2\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$) para el plano cristalográfico (111)Cd y la de Bagai ($4\text{HF}:1/2\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$) para el (111)Te.

Nakagawa y sus colaboradores desarrollaron una solución para revelar dislocaciones y lograron establecer una correlación 1:1 entre las figuras de corrosión y las imágenes de las dislocaciones obtenidas por catodoluminiscencia [66, 67]. La solución sólo es efectiva en uno de los planos de {111}. Estos autores identificaron, erróneamente, a ese plano como el (111)Te. Más tarde, se estableció mediante técnicas de difracción de rayos X, que el plano revelado por esta solución es el (111)Cd [71]. Este reactivo es el más utilizado para estudiar dislocaciones en CdTe y CdZnTe en el plano (111).

Bagai y sus colaboradores desarrollaron, con los mismos reactivos con los que se obtiene la solución de Nakagawa, una solución que revela dislocaciones en la superficie (111)Te.

Cabe destacar que todos los ataques descritos anteriormente se llevan a cabo a temperatura ambiente, y que el tiempo de ataque generalmente es de 1 minuto para la solución de Nakagawa [72-76], y de 1 a 4 minutos para la solución de Bagai, en nuestras muestras de CZT, dependiendo del tiempo transcurrido entre su preparación y su uso.

Una vez revelados los defectos, se observan las figuras de ataque mediante microscopía óptica para extraer las conclusiones pertinentes.

Luego de la etapa de revelado químico, la oblea se desmonta del soporte con la ayuda de una manta calefactora, la cera se quita de las obleas con disolventes orgánicos (tricloroetileno, acetona y alcohol isopropílico). Luego es necesario volver a realizar las etapas de pulido mecánico y químico para efectuar otras caracterizaciones.

3.1.4 Técnicas de Caracterización

Se emplearon numerosas técnicas para determinar si las condiciones de crecimiento del material fueron óptimas. Se han estudiado los resultados de los procesos de crecimiento de monocristales de CdTe sin alear y aleado al 2 y 5 % de Zn por el método de Bridgman poniendo especial énfasis en la mejora de las propiedades del material fundamentalmente en la calidad cristalina del mismo. Y se han analizado las propiedades estructurales, ópticas, etc., con los objetivos fundamentales de comprender y controlar las diferentes etapas del crecimiento del material monocristalino y las propiedades fundamentales requeridas para sus diferentes aplicaciones.

La descripción de las técnicas utilizadas se divide en cuatro grupos para facilitar su comprensión. El orden elegido es el siguiente: técnicas de caracterización composicional, térmica, cristalina, óptica y eléctrica. Este orden pretende simplemente darle claridad al diferente empleo de cada una de las técnicas.

3.1.4.1 Determinación de la composición

Dentro de esta categoría se engloban las técnicas útiles para determinar la concentración de los diferentes componentes de las muestras, ya sean mayoritarios (Cd, Te ó dopantes), o minoritarios (cualquier tipo de impureza presente en el material). Para la determinación de la estequiometría del material, la concentración del dopante y la de las diferentes impurezas presentes, que influirán notablemente en las propiedades ópticas, eléctricas y de transporte de cargas en el material, se utiliza la técnica de análisis de los rayos-X dispersos en longitudes de onda. Este sistema se denomina Microanálisis Dispersivo en Longitud de Onda, o WDS por sus siglas en inglés (Wavelength Dispersive System), es un equipo acoplado al microscopio electrónico de barrido.

A continuación se presenta una breve descripción de la técnica, disponible en la Comisión Nacional de Energía Atómica del Centro Atómico Constituyentes.

3.1.4.1.1 Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda

Para efectuar el análisis de concentración de los elementos presentes en las muestras se emplea la microsonda electrónica Cameca SX50 dispersiva en longitudes de onda equipo que se encuentra en la CNEA-CAC.

Instrumentos como el microscopio electrónico de barrido (MEB) y la microsonda electrónica (ME) han permitido avanzar considerablemente en el campo de la caracterización de los materiales. Los dos instrumentos permiten obtener información sobre volúmenes del orden de $1 \mu\text{m}$ o más pequeños aún.

En ambos casos un delgado haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial establecida en el rango de 5 a 50 KV, es enfocado sobre la superficie de la muestra (el diámetro de esta sonda electrónica puede ser reducido hasta aproximadamente 10 nm, nosotros trabajamos una reducción de $1 \mu\text{m}$). El error en la medición por microsonda es del $\pm 1\%$ de la concentración "en peso" medida. Una descripción más detallada de la misma se puede encontrar en el **ANEXO I**.

La microsonda electrónica es una poderosa herramienta para la determinación de composiciones químicas en materiales. Su valor como técnica de microanálisis reside en la gran precisión que se obtiene en las mediciones y en su reducida resolución espacial.

3.1.4.2 Técnica de caracterización térmica

3.1.4.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las técnicas termoanalíticas han sido y siguen siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material.

El Calorímetro de Barrido Diferencial determina la temperatura y flujo de calor en los materiales, en función del tiempo y de la temperatura [77, 78]. También proporciona datos cuantitativos y cualitativos en procesos endotérmicos y exotérmicos de materiales durante transiciones físicas que pueden ser causadas por cambios de fases, fusión, oxidación u otros cambios relativos al calor. Permite el estudio de aquellos

procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En el desarrollo de esta tesis ésta técnica se utilizó para la determinación de la concentración de **precipitados e inclusiones de Te**, mediante un equipo de análisis térmicos simultáneos TA-Q600 (SEGEMAR).

La descripción de del instrumento empleado se encuentra desarrollada en el **ANEXO I**.

Se efectuaron mediciones experimentales del calor específico (C_p) del CdTe, ZnTe y CdTe aleado con 5 % at. de Zn, crecidos en el CINSO, las mismas se realizaron en el EMPA (Material Science & Technology, Ueberlandstrasse 129, CH8600. Dübendorf, Suiza) con la gentil colaboración de la Dra. Myriam Aguirre.

3.1.4.3 Estudio de la calidad cristalina y transmisión óptica

En este apartado se describen las técnicas relativas al estudio de las propiedades estructurales del material, fundamentalmente la calidad de los diferentes monocristales obtenidos, así como también las técnicas de caracterización óptica que aportan valiosa información.

En primera instancia, se presentan las técnicas relativas a la observación directa de la superficie de las muestras: microscopía óptica.

También se incluyen las técnicas relativas a la interacción de la radiación X con la materia, específicamente los diagramas de Laue obtenidos por difracción de rayos X en un monocristal.

Luego se continúa con una descripción de la técnica de espectrometría infrarroja de transmisión, utilizada en la presente tesis para evaluar la presencia de precipitados de Te.

3.1.4.3.1 Microscopía Óptica

Como primer paso para la caracterización de la superficie de las diferentes muestras, durante las distintas etapas de pulido y después de un ataque químico, se utilizó microscopía óptica.

Se empleó un microscopio marca Union-Versamet con cámara de fotos acoplada, marca Asahi Pentax, que requiere el revelado tradicional (empleando una sustancia como revelador y otra como fijador, para obtener fotografías en blanco y negro).

El examen estructural de los materiales y aleaciones por vía microscópica es una de las herramientas principales que posee el metalurgista, ya sea en investigación científica como en el control de la calidad de los materiales, teniendo en cuenta la relación estructura-propiedades que se conoce.

Pese a las nuevas técnicas e instrumental aparecidos durante los últimos tiempos, tales como el microscopio electrónico y el de emisión, el microscopio metalográfico óptico no ha sido desplazado en modo alguno y conjuntamente con los medios indicados y los rayos-X, puede dar un panorama bastante completo del estado estructural del metal o aleación en estudio.

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

El primer paso dentro de esta área técnica metalográfica será la zona micrográfica a estudiar y que deberá ser representativa del fenómeno a observar, teniendo en cuenta la forma, función y origen del material.

La obtención de una superficie perfectamente plana y pulida especular, nos permitirá llegar a conclusiones valiosas y ello dependerá exclusivamente de la prolijidad y esmero con que se realice esa tarea, siguiendo las técnicas usuales.

La elección de los reactivos de ataque y de los aumentos a los que serán observados los distintos constituyentes, están dentro de las variables que juegan en un análisis metalográfico, como son la calidad de lo que se quiere observar y la dimensión apropiada de su magnificación para interpretar el problema que se desea estudiar.

Se puede concluir entonces, que el objetivo de la preparación de una muestra metalográfica es la revelación de la estructura verdadera, llamando en teoría a la estructura verdadera que es la que no posee deformaciones, rayas, arranques de material, elementos extraños, aplastamientos, relieves, bordes redondeados y daños térmicos. Esto se logra con la realización de un método sistemático de preparación.

La descripción detallada del microscopio se encuentra desarrollada en el **ANEXO I**.

3.1.4.3.2 Difracción de rayos-X

La descripción de la Naturaleza de los rayos-X, los Fundamentos de la difracción de rayos-X y la Ley de Bragg se encuentra desarrollada en el **ANEXO I**.

3.1.4.3.2.1 Difractómetro de rayos-X

El equipo de difracción de rayos-X básicamente se compone de un generador que alimenta el tubo de rayos X con voltajes y corrientes preseleccionadas, un tubo de rayos X compuesto por la fuente de electrones acelerados (cátodo) y fuente de rayos X (anticátodo de Cu), un goniómetro de tipo vertical controlado automáticamente sobre un rango angular, un monocromador, un detector, un procesador, un sistema de enfriamiento de tubo de rayos X y una computadora. En el **ANEXO I** se detalla el funcionamiento del Difractómetro de rayos-X.

La difracción de rayos X se empleó para la caracterización de CZT en polvo y para obtener el patrón de difracción de rayos X característicos de los lingotes de CZT crecidos para comprobar la monocristalinidad de los mismos (método de Laue); las técnicas particulares se describen en detalle a continuación

3.1.4.3.2.2. Difracción de rayos X en polvo

Para identificar el CZT se empleó difracción de rayos X convencional en polvo (XRD). En esta técnica, los rayos X son difractados a través de un material cristalino finamente dividido, revelando el espaciado entre planos atómicos, la identidad de los átomos y su posición dentro del cristal.

Las características del diagrama de difracción a partir de una muestra de polvo sometida a la acción de los rayos X de una longitud de onda determinada pueden

deducirse sencillamente examinando la condición de Bragg para la reflexión representada en el estereograma.

Sin embargo, esta técnica presenta muchas limitaciones como, por ejemplo, que está limitada a materiales cristalinos y generalmente los estudios consumen mucho tiempo y material.

En nuestro caso la técnica ha sido utilizada para identificar la muestra crecida de CdTe aleado con 5 % at. de Zn.

3.1.4.3.2.3 Método de Laue. Orientación de monocristales

Para que existan haces difractados por una muestra monocristalina, debe variarse de alguna manera sistemática la longitud de onda de la radiación incidente. Esta posibilidad da origen al método de Laue.

Los diagramas de Laue son el patrón de difracción de rayos X característicos de un conjunto de planos para un material de una estructura dada.

Mediante el estudio del diagrama de Laue (patrón de puntos) obtenemos información acerca de la cristalinidad de la muestra y de la orientación cristalina de la zona en estudio, ya que dada una estructura básica cada dirección presentará un patrón de difracción característico.

Con un Difractómetro de rayos-X (mediante la técnica de Laue) se determinó la monocristalinidad del material y también la orientación cristalina de los lingotes de CZT, que luego nos permitió orientar los lingotes en la dirección [111].

La descripción de la Naturaleza de los rayos-X, los Fundamentos de la difracción de rayos-X y la Ley de Bragg se encuentra desarrollada en el ANEXO I.

3.1.4.3.3 Espectrometría infrarroja por transmisión (Fourier Transmission Infrared spectrometry: FTIR)

El estudio de los espectros de transmisión en el infrarrojo se ha utilizado en la presente tesis para comparar tanto la calidad de los cristales preparados en diferentes condiciones, así como también para cuantificar la distribución de los precipitados e inclusiones (específicamente los precipitados de Te), presentes generalmente en el material y como ya se comentara anteriormente, que deterioran las propiedades ópticas y eléctricas del material [79].

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. En el ANEXO I se encuentra la descripción del último equipo mencionado, ya que éste es el tipo de aparato del que dispone el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF). Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

El espectrómetro que se utilizó es un espectrómetro IR de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo System 2000. Tiene una resolución nominal de 1 cm^{-1} . El rango de operación es entre 8000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (o sea de 1,25 a 25 micrones).

3.1.4.3.4 Microscopía de transmisión IR

La microscopía infrarroja se utiliza para identificar tanto tamaños como densidades de defectos en el caso de inclusiones y precipitados de Te [80-84]. Un sistema IR típico requiere objetivos de visión amplia, platina con traslación, fuentes de luz IR y una cámara CCD con una excelente resolución [80]. Las inclusiones y precipitados se ven como puntos oscuros de formas diferentes y dispuestos en diferentes patrones a lo largo de la muestra [29, 83].

La presencia de precipitados de Te identificados con este instrumento se correlaciona bien con la recolección pobre de carga [80, 85, 86]. Se ha demostrado la correlación entre la repulsión electrostática de las nubes de electrones y su interacción con los precipitados [80].

Las mediciones de microscopía de transmisión IR se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma de Madrid con la supervisión del profesor Ernesto Diéguez y J. Crocco.

3.1.4.4 Técnica de caracterización eléctrica

3.1.4.4.1 Mapeo de la Resistividad sin Contacto (CoREMA = Contacless Resistivity Mapping)

Se necesita alta resistencia del CZT para los materiales que se utilizan para dispositivos detectores.

El Mapeo de la Resistividad sin Contacto es un dispositivo comercial sin contactos que se utiliza para mapear la resistencia a través de toda la oblea (**Figura 3.11**). La ventaja de esta técnica es no necesitar contactos eléctricos, la resistividad se determina directamente, sin tener que estimar ningún tipo de parámetro geométrico como en el caso de la característica I-V. Además, permite realizar topografías con una resolución espacial de 1 mm^2 .

El instrumento realiza un mapeo de la resistividad sin contacto, por lo tanto, el método es no destructivo, llamado: Mediciones en tiempo de carga de dominio (Time Domain Charge Measurements = TDCM). La muestra se coloca dentro de un capacitor como una sustancia dieléctrica con pérdidas y la resistencia se evalúa midiendo el tiempo dependiente de la carga transitoria observada después de la aplicación de un escalón de tensión.

La medida es sin contacto por lo que se evitan los problemas relacionados con la fabricación de contactos óhmicos. Permite además el examen de las obleas sin degradar la calidad superficial.

Se ha logrado una excelente reproducibilidad. Una medición sólo toma unos pocos segundos y el resultado en tiempo real se puede observar en una pantalla de una PC. El software adecuado permite también la observación en tiempo real de la distribución de carga en función del tiempo, así como la representación en 3D de la medida de la resistividad de la muestra.

Para efectuar las mediciones la oblea de CZT, ésta debe estar pulida mecánica y químicamente. Las mediciones de resistividad mediante esta técnica se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma de Madrid con la supervisión del profesor Ernesto Diéguez y J. Crocco.



Figura 3.11. Equipo de medida de la resistividad (CoReMa). Fotografía tomada al equipo de la Universidad Autónoma de Madrid.

3.2 Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano-Cuánticos

3.2.1 Cálculo computacional empleando métodos mecano-cuánticos

3.2.1.1 Introducción

Se utilizan distintos códigos computacionales (WIEN2k, SIESTA, GIBBS2) para realizar estudios de las propiedades de los semiconductores: CdTe, ZnTe y CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn. En las secciones 3.2.3, 3.2.4 y 3.2.5, se hace una breve descripción de los mismos. Los códigos WIEN2k y SIESTA aplican teorías de estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. Utilizan la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT). Esta teoría permite una resolución aproximada de las ecuaciones de la mecánica cuántica que gobiernan el comportamiento de los electrones, para determinar cómo se mueven los átomos y simular los procesos físicos y químicos que ocurren a escala atómica, sin necesidad de ajuste a ningún dato experimental, por lo que se engloban dentro de los métodos denominados “ab-initio” o de primeros-principios.

Contar con un modelo para describir la estructura de la materia consiste en establecer el arreglo de los átomos, representando sus posiciones relativas y su distribución en cada material. Para la estructura del átomo consideramos un núcleo y los electrones que lo rodean, cada tipo diferente de átomo tiene Z electrones que lo caracterizan. Cada uno de los electrones está en un estado característico y, a ese estado le corresponde la energía que haría falta ejercer para arrancarlo del átomo. Los valores de esas energías permiten colocar los electrones en capas de energía claramente separadas y cada capa permite sólo un número determinado de electrones. En las transformaciones físicas y en las reacciones químicas sólo se modifican los estados de los electrones más externos del átomo. Podemos decir, en una buena aproximación, que el carozo o corazón del átomo, el núcleo más los electrones internos, son inmutables.

Propiedades como la temperatura, la presión, la estructura electrónica, la composición, el desorden son las que determinan las propiedades de los materiales. Necesitamos la mecánica cuántica para describir la estructura electrónica que es la responsable de las propiedades tales como estabilidad, unión química, relajación de los átomos, transiciones de fase, el comportamiento magnético, óptico, mecánico, eléctrico, etc. Los cálculos *ab initio* se pueden efectuar no solamente a 0 K, hoy en día tienen en cuenta la variación con la temperatura (código GIBBS2).

Las propiedades de los materiales que se han vuelto accesibles al cálculo computacional abarcan un amplísimo rango de estudios como la estructura de sólidos, defectos, superficies, interfaces, termoquímica, propiedades mecánicas, excitaciones electrónicas y comportamiento magnético. Esta capacidad de análisis y estudio resulta de suma importancia para los investigadores experimentales y hoy forma parte de la investigación industrial y de la ingeniería en materiales. Los métodos *ab initio*, proporcionan una aproximación que nos ofrece una visión única y profunda dentro de los materiales y tiene una capacidad predictiva enorme en nuevos sistemas.

3.2.1.2 Objetivos

Como en la literatura no figuran algunas de las propiedades fisicoquímicas del CZT, las cuales son necesarias para efectuar la modelización por elementos finitos, se las intenta simular a través de métodos de primeros principios de mecánica cuántica. El objetivo de este trabajo es realizar la modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), tales como: el ancho de bandas de energías prohibidas (band-gap), la longitud de los enlaces Cd-Te y Zn-Te, el parámetro óptico de la red, propiedades mecánicas tales como: constantes elásticas, módulo de compresión, módulo de corte, módulo de Young y coeficiente de Poisson y otras propiedades en función de la temperatura, entre ellas: la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión, la temperatura de Debye y el parámetro de red.

Algunas de las propiedades mencionadas se calculan para hacer una verificación del los programas de primeros-principios (como las propiedades del CdTe puro).

3.2.2 Métodos *ab initio*

3.2.2.1 La ecuación de Schroedinger

Entre las técnicas más exactas para resolver la estructura electrónica de sólidos y moléculas se destacan los cálculos *ab initio* que sólo hacen ciertas aproximaciones teóricas a partir de primeros principios, sin considerar información experimental, como son los métodos autoconsistentes (SCF) de Hartree-Fock (HF) [87, 88] o la **Teoría de la Funcional Densidad (DFT)**. Los cálculos *ab initio* preferentemente dentro de la aproximación de la Funcional de la Densidad (DFT) formulada por Hohenberg y Kohn (1964) [89], y Sham (1965) [90], para problemas de muchos cuerpos, tomando la interacción entre los núcleos y los electrones en una serie de ecuaciones para un electrón, esto se conoce como la ecuación de Kohn-Sham (1965). Se han desarrollado varios métodos para la resolución de esta ecuación y el más preciso es la Aproximación de Ondas Planas Aumentadas (LAPW). Existen distintos códigos computacionales que

resuelven problemas basados en esta aproximación, que se describirán a continuación en las secciones siguientes, en forma breve. Hoy en día estos cálculos se pueden llevar a cabo en computadoras medianamente poderosas, para sistemas de unos cientos de átomos por celda unitaria. Los resultados de los cálculos DFT pueden dar parámetros que se usan en otros modelos para estudiar efectos a mayor escala.

Las ecuaciones de la mecánica cuántica no son sencillas, sin embargo, la ecuación de Schroedinger se presenta de un modo simple:

$$\hat{H} \phi = E \phi \quad (3.2)$$

En la ecuación (3.2) $\hat{H}$ es el operador energía, que aplicado a una función de onda (ϕ) da como resultado un valor constante, la energía (E) y se recupera la función de onda.

La expresión para el hamiltoniano exacto para un sistema de muchas partículas es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.3)$$

en la Ec. 3.3, M_i representa las masas de los núcleos separados entre ellos por distancias R_i , los electrones tienen masa m_e y se encuentran separados por distancias r_i . El primer y el segundo término corresponden a la energía cinética del operador del núcleo y de los electrones respectivamente. Los últimos tres términos describen las interacciones de Coulomb entre los electrones y los núcleos, entre los electrones y los electrones y, finalmente, entre los núcleos y los núcleos. No hay forma de resolver este problema en forma exacta. Para poder obtener resultados se deben hacer aproximaciones. Estas aproximaciones se consideran de tres niveles diferentes y se describen en el **ANEXO I**.

3.2.3 El código WIEN2k

El código **WIEN2k** [90] se usa a nivel mundial para resolver propiedades de cristales en la escala atómica. Este programa fue desarrollado en Viena en 1990, por Blaha y colaboradores, se basa en teorías de estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. El mismo utiliza la teoría DFT. Toma como funciones base el método de ondas planas aumentadas linearizadas con orbitales locales (LAPW+lo) detallado en el **ANEXO I**. Se ha comprobado que el método LAPW+lo es uno de los más precisos para el estudio de la estructura electrónica de sólidos dentro de la aproximación DFT. El código está escrito en lenguaje Fortran 90 y requiere un sistema operativo UNIX (LINUX) para su ejecución. El método LAPW resuelve la ecuación de Kohn-Sham [90] para los estados fundamentales de densidad de estados, energía total y energía de bandas utilizando funciones de base que han sido especialmente adaptadas para el problema.

3.2.4 El código SIESTA

El programa SIESTA (acrónimo de Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms) [91], es una iniciativa española creada para simulaciones electrónicas con miles de átomos. Con este programa se pueden efectuar cálculos de estructura electrónica y dinámica molecular.

El programa SIESTA utiliza también LCAO (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) con DFT, usa pseudopotenciales (PP) para describir los electrones internos y el núcleo respecto a los electrones de valencia y así evita tener que calcularlos ahorrando mucho tiempo y esfuerzo computacional. Otros programas basados en DFT utilizan ondas planas (PW) para describir la función de onda del sistema y PP, tales como, CASTEP, CPMD, ABINIT, VASP, excepto el WIEN que no utiliza PP sino todos los electrones. La mayor parte de estos programas permiten optimizar las posiciones atómicas manteniendo la red cristalina fija (volumen constante), u optimizar también los parámetros de red y hacer simulaciones de Dinámica molecular

SIESTA es un programa que permite simular en una computadora el comportamiento de sólidos y moléculas en forma realista a escala atómica.

El software se basa en un nuevo método que permite realizar cálculos de sistemas muy grandes en tiempos razonables. Esto ofrece grandes ventajas en el caso de moléculas biológicas que poseen miles de átomos, como el ADN, las proteínas o los virus.

Se utilizó el código SIESTA con el fin de obtener estructuras relajadas, sin artificios de simetría más que el establecido por la simetría traslacional. El código se basa en una “combinación lineal de orbitales atómicos numéricos localizados” utilizando bases fijas para la descripción de los electrones de valencia. Para ello se emplean pseudopotenciales, que conservan su norma, y se construyen mediante el método de Trouiller-Martins [92].

Características del programa SIESTA

- Usa el método estándar funcional de densidad autoconsistente Kohn-Sham (que se describe en el **ANEXO I**) en las aproximaciones de la densidad local (LDA-LSD) o generalizada del gradiente (GGA), (dichas aproximaciones se describen también en el **ANEXO I**).
- Utiliza pseudopotenciales de Kleinman-Bylander.
- En vez de usar ondas planas usa orbitales centrados en los átomos.
- Proyecta las funciones de onda de los electrones y la densidad en una grilla del espacio real con el fin de calcular el funcional de Hartree y los potenciales de correlación e intercambio y sus elementos de la matriz.
- Además del método Rayleigh-Ritz estándar; permite usar combinaciones lineales de orbitales localizados ocupados (funciones Wannier), haciendo que el tiempo de computación y la memoria escalen linealmente con el número de átomos.
- Escrito en Fortran 90; la memoria se asigna dinámicamente con lo que no es necesaria la recompilación del programa con cambios debido al tamaño del problema.
- Puede ser compilado para la ejecución en serie o en paralelo (con MPI).
- Sitio web: <http://www.uam.es/siesta>

El programa calcula lo siguiente:

- Energías totales y parciales.
- Fuerzas atómicas.
- Tensor de tensiones.
- Momento dipolar eléctrico.
- Las poblaciones de orbitales atómicos y enlaces (Mulliken).
- La densidad de electrones.
- Geometría de relajación, celdas fijas o variables.
- Dinámica molecular a temperatura constante (termostato).
- Celda dinámica variable (Parrinello-Rahman).
- Cálculos con polarización de spin (alineados o no).
- Muestreo-k de la zona de Brillouin.
- Densidad de estados local y orbital proyectada.
- Estructura de Bandas.

3.2.5 El código GIBBS2

Para cálculo de las propiedades mecánicas en función de la temperatura de los semiconductores de CZT, se utilizó el código de GIBBS2 [93].

La Ecuación de Estado (EOS) se puede obtener mediante el ajuste de los datos calculados de Energía en función del Volumen (datos que se presentan en la sección 4.3 y que se calcularon con el programa WIEN2k). La EOS es la ecuación universal de cuarto orden de Birch-Murnaghan:

$$E = E_0 + \frac{3}{8} V_0 B_0 f^2 (9H - 63B'_0 + 143) + 12(B'_0 - 4)f + 12 \quad (3.4)$$

donde: E = Energía de cohesión, B = módulo de volumen, B' = derivada del volumen V_0 = volumen de equilibrio, V = volumen.

Donde H y f son:

$$H = B_0 B'_0 + (B'_0)^2 \quad (3.5)$$

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (3.6)$$

Esta EOS se basa en la suposición de una forma polinómica para la energía

$$E(f) = \sum_{k=0} c_k f^k \quad (3.7)$$

los c_k son los coeficientes del polinomio que fitea a la energía y no tiene dimensiones.

con la condición límite:

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

$$\lim_{f \rightarrow \infty} \left\{ V; E, P = -\frac{dE}{dV}; B = -V \frac{dP}{dV}; B' = \frac{dB}{dP}; \dots \right\} = \{V_0; E_0; B_0, B'_0; \dots\} \quad (3.8)$$

donde P es la presión

Este ajuste se realizó utilizando el código de GIBBS2 [93]. El estudio de las propiedades térmicas se hizo dentro del modelo de Debye-Grüneisen impelmentado en el programa GIBBS2 [94]. GIBBS2 minimiza la energía libre de Gibbs de no equilibrio.

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}(\Theta(V); T) \quad (3.9)$$

donde E (V) es la energía total, A_{vib} es la energía libre de Helmholtz vibracional y Θ (V) es la temperatura de Debye. Dentro de la aproximación de Debye A_{vib} se puede escribir como [94]:

$$A_{vib}(\Theta, T) = nk_b T \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}} \right) - D \left(\frac{\Theta}{T} \right) \right] \quad (3.10)$$

donde n es el número de átomos por celda unidad, k_b es la cte. de Boltzman y D (x) es la función de Debye

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{T^3}{e^T - 1} dT \quad (3.11)$$

Una aproximación para Θ (V) está dada por [95]

$$\Theta = \frac{1}{k_b} \left(6\pi^2 V^{1/3} / 2n \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_{sta}}{M}} \quad (3.12)$$

donde M es la masa molecular para cada celda primitiva, B_{sta} es el módulo de compresibilidad estática y σ la relación de Poisson en el equilibrio. En el modelo de Debye-Grüneisen Θ (V) está tomado de:

$$\gamma_D = \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V} \quad (3.13)$$

donde γ_D es la relación de Grüneisen. Un valor aproximado de esta cantidad se calcula utilizando

$$\gamma = a + b \frac{dB_{sta}}{dp} = a - b \frac{d \ln B_{sta}}{d \ln V} \quad (3.14)$$

a, b y d son los coeficientes del fiteo y no tienen dimensiones.

A través del modelo cuasi-armónico de Debye-Grüneisen es posible calcular las cantidades termodinámicas de compuestos a ciertas presiones y temperaturas a partir de los datos calculados E-V en $T = 0\text{K}$ y $p = 0\text{ GPa}$.

3.3 Modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos

3.3.1 Introducción

El crecimiento del cristal puede ser modelado mediante elementos finitos, centrándose en el estudio del campo de temperaturas desarrollado en la ampolla durante la solidificación. Se presentan inicialmente los fundamentos del modelado, la técnica de elementos finitos, las ecuaciones de conservación utilizadas y la estrategia de cálculo empleada para resolver el problema. Los resultados del modelado del crecimiento monocristalino, con métodos numéricos basados en elementos finitos se presentan en el Capítulo 5.

La estructura de la sección 3.3 del capítulo 3, es la siguiente: en primer lugar en la sección 3.3.1.1 se describen brevemente la importancia de la Simulación Computacional de la Dinámica de Fluidos. En la sección 3.3.1.2 se detallan los pasos necesarios para la formulación del modelo y las etapas involucradas en la simulación del mismo. Posteriormente, en la sección 3.3.1.3 del modelado de la solidificación se estudian las ecuaciones básicas que rigen la dinámica del fundido y que son de gran utilidad para comprender la teoría básica. En esta sección se exponen de manera concisa las ecuaciones básicas que rigen los procesos de transporte en el fundido durante el proceso de crecimiento y que son las utilizadas en las simulaciones numéricas. A continuación en la sección 3.3.1.4 se realiza el desarrollo del modelo y los métodos numéricos utilizados en este trabajo. Finalmente, en la sección 3.4 se presenta la bibliografía.

3.3.1.1 Simulaciones Numéricas. Simulación de dinámica de fluidos

La simulación por computadora es una técnica muy poderosa para el análisis y diseño de productos que forman parte de las actividades industriales. Ya que pueden dar respuesta a la gran variedad de problemas que se presentan en el área.

En la ciencia de los materiales los modelos matemáticos han adquirido gran importancia por su versatilidad, utilidad, y accesibilidad a los métodos computacionales. La simulación computacional ha avanzado mucho en los últimos años utilizando modelos y algoritmos más potentes. Se ha conseguido así una herramienta práctica y tecnológicamente viable [96, 97].

La simulación computacional se puede enfocar sobre diferentes campos de la física, así tenemos la simulación de dinámica de fluidos, de cuerpos rígidos, transferencia de energía (calórica, eléctrica, etc.), transferencia de masa, etc.

En particular para la simulación del proceso de solidificación, se puede restringir a la simulación de dinámica de fluidos acoplada con la transferencia de calor, lo que da una buena aproximación al proceso físico.

3.3.1.2 Aspectos teóricos involucrados en el modelado y simulación por computadora

Toda situación física que pueda ser descripta en forma matemática se la puede representar a través de un modelo. La confiabilidad de dicho modelo será función de cuanto se aproximen a las características observables del proceso real.

Al modelo se lo puede reproducir a través de un programa de computación, que utiliza las ecuaciones propuestas para el mismo (energía, masa, etc.) ya que describen un proceso determinado. El mismo utiliza estas ecuaciones, con una serie de condiciones iniciales y almacena los resultados, usándolos posteriormente como entrada para un siguiente ciclo, en un proceso iterativo hasta la solución completa del problema planteado [98].

La simulación es la implementación de la modelización y de una serie de técnicas de visualización que construyen un paquete computacional que permite observar el comportamiento físico del producto o proceso, que permite hacer los cambios que sean necesarios para obtener un producto de alta calidad, reduciendo tiempos y costos.

En la simulación generalmente están involucradas tres etapas: preprocesamiento, cálculo y posprocesamiento.

3.3.1.2.1 Preprocesamiento

La etapa de preprocesamiento se la puede dividir en tres subetapas: construcción del dibujo del modelo, generación de la malla, la especificación de las propiedades del material y las condiciones de frontera.

CONSTRUCCION DEL DIBUJO DEL MODELO: en esta etapa se dibuja el modelo que representa la situación física de interés. Se realiza teniendo en cuenta todas las partes asociadas con su fabricación. En la construcción se utiliza alguna herramienta de dibujo por computadora. En la Sección 3.3.1.4.1.1 y en el Capítulo 5, Sección 5.2.1.4.2 se muestra la construcción de las geometrías durante una simulación.

GENERACION DE LA MALLA: en esta etapa se hace la malla del modelo (ver **Figuras 5.10 a 5.14**) y se especifican las ecuaciones utilizando alguna técnica de elemento finito o diferencias finitas, el modelo se discretiza en pequeños volúmenes de control, elementos o nodos, los cuales son generados especificando su tamaño en las tres coordenadas x y z. Cuanto mayor sea el número de volúmenes que contenga el modelo, mayor será su aproximación a la realidad, pero se tiene la desventaja de que la simulación se llevará a cabo en mayor tiempo.

ESPECIFICACION DE LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL Y LAS CONDICIONES DE FRONTERA: en esta etapa se introducen datos como: densidad, calor específico, temperaturas sobre la pared del horno, conductividad térmica, etc. Para cada uno de los materiales involucrados (pared de alúmina del horno, ampollas de cuarzo, soporte de la ampolla, etc), así como también las condiciones de contorno, como por ejemplo la distribución de temperaturas en la pared del horno. Además, otros

parámetros que pueden ser necesarios en la simulación tales como: temperatura de fusión del material, calor de fusión, entre otros.

3.3.1.2.2 Cálculo

Esta etapa involucra la solución de ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo matemático que describe el proceso a ser simulado. Por ejemplo, en la simulación de la solidificación, las ecuaciones de transporte de masa, momento y energía deben ser resueltas por alguna técnica numérica.

3.3.1.2.3 Postprocesamiento

En la etapa de posprocesamiento se interpretan los resultados obtenidos en la etapa de cálculo. Con el objeto de obtener una mejor idea del efecto de los parámetros del proceso en la calidad y comportamiento del modelo.

VISUALIZACIÓN DE LOS RESULTADOS: las técnicas de visualización permiten presentar los datos en forma gráfica, con mapas de colores o por medio de líneas para indicar los resultados e interpretarlos con mayor facilidad, por lo que juega un papel importante en las etapas de pre y posprocesamiento de la simulación de procesos.

La mayoría de los paquetes de simulación ya cuentan con un módulo de visualización y los resultados son tomados automáticamente del modelo matemático [98-100].

3.3.1.3 Modelado de la Solidificación del CZT

3.3.1.31 Objetivos

El objetivo de este trabajo es realizar la modelización del proceso de solidificación de monocristales de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) para estudiar los parámetros que controlan en el proceso y obtener la estructura del cristal deseada, con la menor cantidad de defectos microestructurales (maclas, dislocaciones, poros y precipitados), ya que las propiedades mecánicas de los materiales están íntimamente relacionadas con la microestructura

Se desea obtener las condiciones óptimas para el crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) por lo que se pretende obtener un modelo para predecir el comportamiento del sistema.

El avance en el conocimiento de este proceso permitirá diseñar las condiciones más adecuadas para crecer en forma monocristalina este material y otros materiales semiconductores de la familia II-VI considerando también el agregado de distintos dopantes, para obtenerlos con las mejores propiedades posibles.

3.3.1.3.2 Objetivos específicos

Se estudia mediante modelización por elementos finitos el proceso de solidificación de los semiconductores de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$). Para ello se efectúan simulaciones para tres velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo dentro del horno, 3,32; 1,00 y 0,5 mm/h.

Se calculan los campos de temperaturas que ocurren durante el crecimiento cristalino. El análisis de la forma de la interfase de solidificación sólido-líquido permitirá un diseño adecuado del horno Bridgman, en el cual se efectúan los crecimientos.

3.3.1.3.3 Formulación del modelo

El método numérico utilizado es el de **Elementos Finitos**, que es complejo matemáticamente y también es más exacto que otros [101-102].

El método de los elementos finitos (MEF) conforma un conjunto de técnicas para obtener soluciones aproximadas a problemas de contorno y valor inicial, descritos por ecuaciones diferenciales parciales. La implementación del método emplea la subdivisión del dominio donde se requiere la solución, en un número finito de regiones, denominadas “elementos” donde se realiza la aproximación. La **Figura 3.12** esquematiza la forma en que se discretiza el continuo. Existen varias geometrías de elementos disponibles como triángulos y cuadriláteros para problemas en dos dimensiones y tetraedros y hexaedros, para problemas en tres dimensiones.

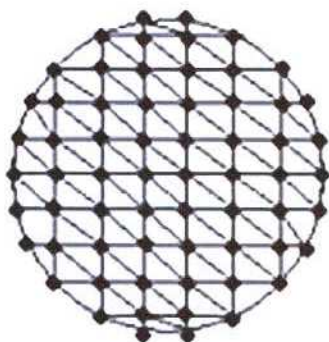


Figura 3.12. Forma en que se discretiza el continuo, utilizando triángulos.

El método se aplica siguiendo los siguientes pasos. Si Φ es la variable de campo que puede ser la temperatura en casos de conducción de calor, el potencial magnético en magnetostática, la función de corriente en problemas de flujo de fluidos, etc. y se desea resolver para esta variable en un dominio determinado sujeto a condiciones propias se procede a:

- Discretizar el continuo en elementos, donde la variable Φ inicialmente continua, pasa a tomar valores discretos en un número finito de puntos, llamados nodos. Cada elemento está formado por un número determinado de nodos.
- Elegir funciones de interpolación para describir Φ en el elemento.
- Encontrar las propiedades en el elemento descritas por la ecuación del elemento genérico.
- Ensamblar los elementos para obtener la ecuación del sistema que incluye las condiciones de contorno.
- Resolver el sistema de ecuaciones.
- Hacer cálculos adicionales para encontrar magnitudes derivadas. (opcional).

Este procedimiento se aplica en todos los problemas.

Una particularidad del MEF radica en la flexibilidad para obtener la ecuación del elemento. Este es el paso más importante que define el tipo de elemento. Los métodos que se pueden aplicar son: el método directo, variacional, de residuos (Galerkin [103]) o el de balance de energía.

En este trabajo, se utiliza el método de Galerkin también llamado de los “residuos pesados” o formulación débil. Ya que, siendo un marco de trabajo intrínseco del MEF resulta ser el método recursivo mediante el que se puede llegar a otros métodos de la familia.

Para simular la solidificación se resolvieron las ecuaciones de conservación de la masa, del momento y de la energía.

3.3.1.3.4 Ecuaciones básicas que gobiernan la dinámica del fundido:

3.3.1.3.4.1 Formulación del problema del continuo

La palabra continuo en relación a un fluido significa básicamente que la distancia entre las partículas fluidas (o moléculas) o más exactamente, la trayectoria libre media, es muy pequeña comparada con cualesquiera de las dimensiones físicas del problema al cual se esté aplicando los principios de la dinámica de fluidos. Por tanto consideraremos que todos los procesos de límites matemáticos (de cálculo) se pueden tomar en su significado más amplio y que cualquier volumen de fluido se puede subdividir continuamente en volúmenes muy pequeños que mantengan el carácter de continuo.

Las ecuaciones que gobiernan el flujo de un fluido viscoso constituido por una sola fase, que puede ser homogénea, consistente en un único componente o una mezcla constituida por diversos componentes, tales como impurezas, son representaciones matemáticas de los principios de conservación de momento lineal, masa y energía. Se presentarán las ecuaciones para el caso del flujo laminar que es el que domina en el caso de un fluido contenido en una ampolla de pequeñas dimensiones como la que se ha utilizado en este trabajo. El término flujo laminar indica un fluido que fluye en láminas o capas en oposición al flujo turbulento en el cual las componentes de la velocidad presentan fluctuaciones al azar que se imponen sobre sus valores medios.

3.3.1.3.4.2 Conservación de masa

La aplicación del principio de conservación de masa a un fluido da lugar a la siguiente ecuación [103]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\rho u_j)_j = 0 \quad (3.15)$$

donde los índices $j = 1, 2$ para el caso de flujo en dos dimensiones y $j = 1, 2, y 3$ para el caso de flujo tridimensional, siendo u_j la velocidad (velocidad de masa promedio para un fluido multicomponente) y, ρ la densidad.

Si se considera que la densidad del fluido es constante, la ecuación 3.15 se reduce a la siguiente expresión:

$$u_{j,j} = 0 \quad (3.16)$$

3.3.1.3.4.3 Conservación del momento

La aplicación del principio de conservación del momento lineal a un elemento fluido lleva a la siguiente ecuación:

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i u_{i,j} \right) = \sigma_{ij,j} + \rho f_i \quad (3.17)$$

donde los índices i, j toman los valores 1 y 2 para el caso de flujo en dos dimensiones y $i, j = 1, 2, \text{ y } 3$ para el caso de flujo tridimensional siendo u_i la velocidad, ρ la densidad y f_i las fuerzas aplicadas al cuerpo por unidad de masa. El subíndice j (“coma” j) indica la derivada parcial de la magnitud respecto a la variable j . Comúnmente, el término ρf_i corresponde a la gravedad, en cuyo caso, f_i corresponde a la aceleración gravitacional, g_i , éste término también puede ser interpretado como otra fuerza de aceleración, σ_{ij} el tensor de esfuerzos. Para un fluido, el tensor de tensiones puede escribirse como:

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij} + \tau_{ij} \quad (3.18)$$

donde p es la presión, τ_{ij} es la componente desviadora del tensor de tensiones y δ_{ij} es la delta de kronecker. Las propiedades materiales de un fluido determinan la relación constitutiva entre la componente desviadora del tensor de tensiones y el tensor velocidad de deformación s_{ij} definido por la siguiente expresión:

$$s_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \quad (3.19)$$

Para fluidos viscosos incompresibles, τ_{ij} tiene la forma:

$$\tau_{ij} = 2\mu s_{ij} \quad (3.20)$$

siendo μ la viscosidad dinámica.

Si combinamos las ecuaciones 3.18, 3.19 y 3.20 y las sustituimos en la 3.17

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i u_{i,j} \right) = -p_i + [\mu(u_{i,j} + u_{j,i})]_{,j} + \rho f_i \quad (3.21)$$

Que se conoce como el tensor divergencia de la ecuación de momento. Si se aplica la ecuación 3.16 y se considera la viscosidad constante, la ecuación 3.21 toma la forma:

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_i u_{i,j} \right) = -p_i + \mu [u_{i,j}]_{,j} + \rho f_i \quad (3.22)$$

que se conoce como la ecuación de momento de Navier-Stokes.

La viscosidad puede ser función de la temperatura, la concentración de impurezas, la posición, el tiempo y de la velocidad de deformación. En el caso de que sea independiente de la velocidad de deformación, la expresión (3.20) es lineal y el fluido se denomina newtoniano. Si por otra parte, la viscosidad es función de la velocidad de deformación, la expresión (3.20) es no lineal y el fluido se denomina en ese caso no newtoniano. En este trabajo se considerará únicamente el primer caso por corresponder a las propiedades físicas del fundido.

3.3.1.3.4.4 Conservación de la energía

Para fluidos incompresibles, el principio de conservación de la energía térmica se expresa mediante la ecuación:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_i T_{,i} \right) = -q_{i,i} + H \quad (3.23)$$

donde T es la temperatura, c_p es el calor específico a presión constante, q_i es el flujo de energía térmica y H es un término de generación de calor general. Consideraremos que el flujo de calor viene determinado por la ley de Fourier y, que se define con la siguiente expresión:

$$q_i = -k_{ij} T_{,j} \quad (3.24)$$

siendo k_{ij} el tensor de conductividad térmica. En la mayoría de las aplicaciones se puede considerar que el continuo es isotrópico y por lo tanto, la conductividad térmica se considera un escalar k, donde la expresión (3.24) se reduce a:

$$q_i = -k T_{,i} \quad (3.25)$$

de esta forma la expresión 3.23 toma la siguiente forma:

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u_i T_{,i} \right) = (k T_{,i})_{,i} + H \quad (3.26)$$

El término de generación de calor H, en la ecuación 3.23, es típicamente una combinación de diversos factores y tiene la forma:

$$H = q_s + q_D + q_R + q_J + q_P \quad (3.27)$$

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

Donde las diversas cantidades que aparecen en (3.27) tienen los siguientes significados:

- q_s Corresponde a la tasa de generación de calor debido a fuentes o sumideros de calor presentes por unidad de volumen.
- q_D Es la tasa de generación de calor debido a la disipación viscosa y tiene la siguiente expresión:

$$q_D = \tau_{ij} s_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} = \mu \phi \quad (3.28)$$

- q_R Es la tasa de generación de calor debido a reacciones químicas
- q_J es la tasa de generación de calor debido a calentamiento eléctrico Joule y tiene la forma:

$$q_J = V_{,i} e_{ij} V_{,j} \quad (3.29)$$

donde V es el potencial eléctrico y e_{ij} es la conductividad eléctrica.

- q_P Es la tasa de generación de calor debido a la radiación.

El calor latente de cambio de fase fue incluido en el calor específico equivalente de la interfase el que es calculado a partir de la curva entalpía-temperatura (**Figura 3.13**) [104, 105].

Como los valores de los calores específicos del sólido y del líquido son diferentes fue necesario establecer la dependencia de cada uno de ellos respecto de la temperatura: Se obtuvo la Entalpía (H) por integración de los calores específicos ya mencionados. Se incluyó el calor latente tomando una diferencia de temperatura $\Delta T = 0,01\text{K}$ y considerando una variación lineal entre las relaciones funcionales de los calores específicos de ambos estados de agregación [103, 105].

En la simulación del cambio de fase se utilizó el modelo “Spatial” de entalpía para ingresar el calor latente [103]. En este modelo se usa una curva de Entalpía-Temperatura (**Figura 3.13**) para introducir el calor latente de cambio de fase a partir de un calor específico equivalente. En este modelo se determina primero el valor de la entalpía en los nodos según los valores de la curva Entalpía-Temperatura, con estos datos se calculan las funciones de forma del elemento obteniendo, de esta forma se obtiene una distribución de entalpía en los elementos, de la misma manera en que se calcula la distribución de temperatura. El calor específico sale de la siguiente formula (3.30).

$$C_P = \left(\frac{\nabla H \cdot \nabla H}{\nabla T \cdot \nabla T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

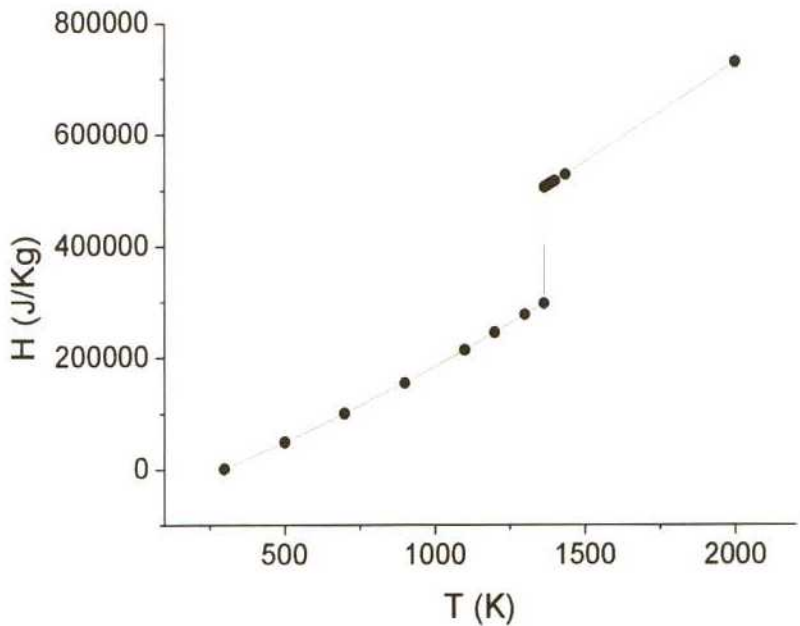


Figura 3.13. Curva de la Entalpía $H \text{ (J.kg}^{-1}\text{)}$ en función de la temperatura $T \text{ (K)}$ para el CZT.

El movimiento de la interfase se modela mediante un método de superficie libre, donde la nueva posición de la interfase es calculada a través de la ecuación 3.31, la cual es válida para la isoterma cuya temperatura es la de fusión. La forma de elemento finito de esta condición es:

$$\int_{\Gamma_m} (T - T_m) X_i d\Gamma = 0 \quad (3.31)$$

Donde T_m es la temperatura de fusión y T es la temperatura de la interfase, X_i es la coordenada del nodo i , Γ es un segmento de la interfase móvil entre el sólido y el líquido.

Para los problemas de cambio de fase hay un término adicional para la fuente de calor que se incluye en la ecuación de energía que tiene en cuenta el calor latente de fusión. La forma de elemento finito de este término es (3.32):

$$\int_{\Gamma_m} \rho^s L (u \cdot n) X_i dT \quad (3.32)$$

donde L es el calor latente de fusión, y ρ^s es la densidad del sólido, u es la velocidad de la interfase, n es la dirección normal a la superficie.

El proceso de mallado automático de ambas fases se realiza moviendo los nodos de la interfase empleando el método de los spines, el cual es una generalización del método desarrollado por Satio y Scriven [105, 106], según el cual los nodos ubicados sobre la superficie libre se mueven siguiendo líneas guías cuyas direcciones se definen por la alineación de los nodos interiores. De este modo, la malla se regenera a medida que avanza la interfase.

En configuraciones reales de crecimiento de cristales deben considerarse los efectos de transporte de energía por radiación debido a las altas temperaturas que se alcanzan. Así, suponiendo que existe intercambio de radiación interna entre las paredes del sistema y suponiendo superficies grises-difusas (la emisividad no depende ni de la longitud de onda ni de la orientación de las superficies radiantes) y medios no participativos (el intercambio de radiación se da sólo entre las superficies del sistema) debe tenerse en cuenta el acoplamiento entre la ecuación de la energía (eq. 3.26) y el intercambio de calor entre las paredes de un entorno que consiste en N superficies grises-difusas dado por [Siegel]:

$$\sum_{j=1}^N \left(\frac{\delta_{ij}}{e_{ij}} - F_{ij} \frac{1 - e_{ij}}{e_{ij}} \right) q_r^j = \sum_{j=1}^N (\delta_{ij} - F_{ij}) \sigma T_j^4 \quad (3.33)$$

siendo e_j la emisividad de la superficie j, σ es la constante de Stefan-Boltzman y los F_{ij} se conocen como los factores de vista que tienen en cuenta la geometría de las superficies radiantes y vienen determinados por la expresión:

$$F_{ij} = \frac{1}{A_i} \int_{A_i} \int_{A_j} \frac{\cos \beta_i \cos \beta_j dA_i dA_j}{\pi r^2} \quad (3.34)$$

siendo A_i y A_j las áreas de las superficies i y j respectivamente y siendo β_i y β_j los ángulos entre los vectores dependientes de la posición normales a las superficies A_i y A_j respectivamente y una línea de longitud r que conecta los puntos donde se evalúan dichas normales.

Como puede verse, el acoplamiento entre las ecuaciones (3.33) y (3.23) proviene de la contribución a la radiación del flujo de calor dado por la Ley de Fourier (ec. 3.24).

3.3.1.3.4.5 Ecuación de estado para un fluido incompresible

Con el objeto de completar la descripción del problema físico es necesario tener en cuenta una ecuación adicional, conocida como ecuación de estado, que relaciona típicamente la densidad, la temperatura, la presión y la concentración de impurezas.

Para un fluido incompresible la ecuación de estado toma la forma correspondiente a densidad constante:

$$\rho = \rho_0 \quad (3.35)$$

Por otra parte, Cuando hay variación de la densidad por temperatura se puede usar la aproximación de Bussinesq que se utiliza para modelar el proceso de circulación de fluido durante la convección producida por la variación de densidad. En ese caso y para un fluido incompresible la densidad se calcula según:

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0)] \quad (3.36)$$

ρ_0 y T_0 son valores de referencia, β_T es el coeficiente de expansión volumétrica asociado con las variaciones de temperatura. Este valor de densidad se utiliza en las ecuaciones: 3.15; 3.22 y 3.26.

3.3.1.3.4.6 Condiciones de contorno

Sobre cada segmento de la frontera del dominio de cálculo W es necesario definir condiciones de contorno apropiadas que se presentarán en los siguientes párrafos.

3.3.1.3.4.6.1 Condiciones de contorno para la ecuación de transporte de momento

Las condiciones de contorno relacionadas con la ecuación del momento pueden ser, bien la especificación de las componentes de la velocidad que son las empleadas en las simulaciones realizadas a lo largo de este trabajo:

$$u_i = \bar{u}_i(s, t) \quad (3.37)$$

o bien la especificación de tensiones de superficie:

$$\sigma_i = \sigma_{ij} n_j(s, t) = \bar{\sigma}_i(s, t) \quad (3.38)$$

donde t es el tiempo, s es un parámetro que mide la posición a lo largo del segmento de la frontera correspondiente y $n_j(s)$ es la normal unitaria hacia fuera de la frontera, σ el tensor de tensiones.

3.3.1.3.4.6.2 Condiciones de contorno para la ecuación de transporte de energía

En este caso, como condición de contorno puede darse una temperatura determinada según se ha hecho en las simulaciones realizadas en el presente trabajo:

$$T = \bar{T}(s, t) \quad (3.39)$$

o bien un flujo de calor determinado:

$$q = -(k T_{,j}) n_j(s) = q_c^*(s, t) + q_r^*(s, t) \quad (3.40)$$

$$q_c^* = h_c(T - T_c) \quad (3.41)$$

$$q_r^* = h_r(T - T_r) \quad (3.42)$$

en este caso se deben especificar los coeficientes de transferencia de calor de convección y/o radiación h_c y h_r respectivamente.

3.3.1.3.4.7 Condiciones iniciales

Las condiciones iniciales deben ser utilizadas en aquellos problemas donde existe dependencia temporal de alguno o todos los parámetros físicos del problema (problemas transitorios). En este trabajo se han realizado simulaciones en el estado estacionario y los valores obtenidos para las distribuciones de velocidades, temperaturas e impurezas son tomados como los valores iniciales en las simulaciones transitorias. Las condiciones iniciales tienen la forma:

$$\begin{aligned} u_i(x_j, 0) &= u_i^0(x_j) \\ T(x_j, 0) &= T^0(x_j) \quad x_j \in \Omega \\ c_n(x_j, 0) &= c_n^0(x_j) \end{aligned} \tag{3.43}$$

x_j es la coordenada del nodo j donde el índice j toman los valores 1 y 2 para el caso de flujo en dos dimensiones y $j = 1, 2$, y 3 para el caso de flujo tridimensional y Ω es el segmento de la frontera.

Aquellos flujos donde las variaciones en densidad son insignificantes se denominan incompresibles; cuando las variaciones en densidad dentro de un flujo no se pueden despreciar, se llaman compresibles. Si se consideran los dos estados de la materia incluidos en la definición de fluido, líquido y gas, se podría caer en el error de generalizar diciendo que todos los flujos líquidos son flujos incompresibles y que todos los flujos de gases son flujos compresibles. La primera parte de esta generalización es correcta para la mayor parte de los casos prácticos, es decir, casi todos los flujos líquidos son esencialmente incompresibles. Por otra parte, los flujos de gases se pueden también considerar como incompresibles si las velocidades son pequeñas respecto a la velocidad del sonido en el fluido; la razón de la velocidad del flujo, V , a la velocidad del sonido, c , en el medio fluido recibe el nombre de número de Mach, M , es decir, $M = V/c$. Los cambios en densidad son solamente del orden del 2% del valor medio, para valores de $M < 0,3$. Así, los gases que fluyen con $M < 0,3$ se pueden considerar como incompresibles; un valor de $M = 0,3$ en el aire bajo condiciones normales corresponde a una velocidad de aproximadamente 100 m/s [107].

3.3.1.4 Etapas en modelado de la solidificación del CZT

3.3.1.4.1 Etapa de preprocesamiento

3.3.1.4.1.1 Modelo térmico axi-simétrico

3.3.1.4.1.1 Geometría y dominio

La geometría define la forma del dominio. El dominio es la región donde se aplican las ecuaciones diferenciales de balance. Dependiendo de las condiciones de simetría puede reducirse el dominio del problema.

En el modelo matemático empleado en esta tesis se consideró un dominio constituido por el horno vertical Bridgman de 61 cm de longitud y 2,64 cm de diámetro interno. Dentro del horno se encuentra una doble ampolla de cuarzo: que consiste de una ampolla cilíndrica de cuarzo interna cargada con el semiconductor CZT y una externa que protege a la ampolla anterior, ver la **Figura 3.14.b** y **3.17.a**.

Para la simulación se simplifica el dominio en virtud de su eje de simetría, con lo cual se construye un modelo tridimensional de simetría axial en coordenadas cilíndricas (**Figura 3.14.a**). Esto permite reducir considerablemente el número de nodos de la malla, disminuyendo así el tiempo de cálculo y la memoria necesaria para el procesamiento.

3.3.1.4.1.2 Estrategia de cálculo

El cálculo completo del sistema mostrado en la **Figura 3.15** es muy complejo, ya que comprende la transmisión de calor entre las paredes del horno, la ampolla externa y el soporte de la ampolla (convección, conducción y radiación), la transmisión de calor entre las ampollas externa e interna (radiación y conducción), la transmisión de calor entre la ampolla externa y el material a fundir, (convección, conducción y radiación), el proceso de solidificación del material. Por ello se emplearon tres niveles de cálculo separando el modelo matemático completo en modelos más simples, esto permite reducir el tiempo de cálculo y la memoria necesaria para el procesamiento.

En el **primer nivel** se considera el horno vertical Bridgman solo (**Figura 3.15.a**). Se supone que la parte superior del horno está aislada y la inferior en contacto con el medio ambiente a 293 K, que es la temperatura ambiente promedio del laboratorio. La pared del horno posee un perfil de temperaturas fijo que fue medido experimentalmente. La transferencia de calor se efectúa por conducción, convección y radiación.

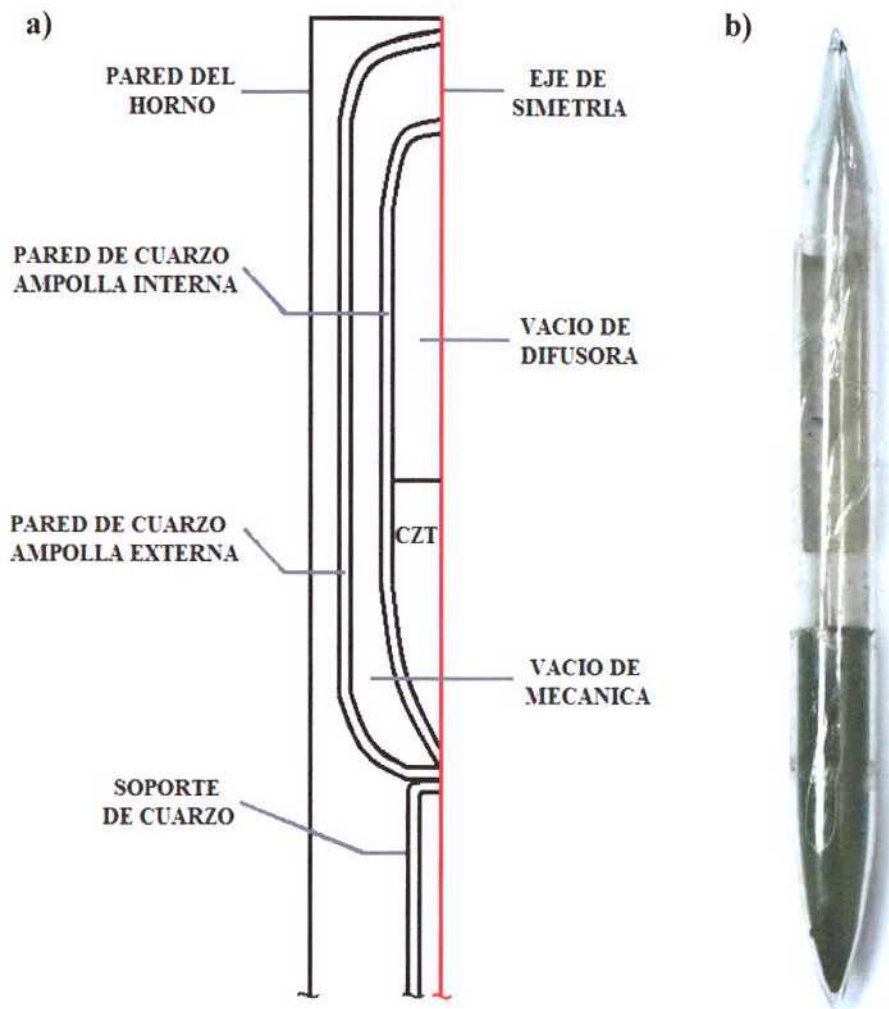


Figura 3.14. a) Modelo del horno vertical Bridgman con la doble ampolla de cuarzo en su interior conteniendo $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 < y < 0,1$) (CZT), **b)** foto de la ampolla interna de cuarzo con el lingote crecido de CZT (dimensiones reales en la **Tabla 3.3**).

En el **segundo nivel** se considera el sistema formado por el horno con la ampolla simple de cuarzo sin material en su interior (**Figura 3.15.b**), y luego con la ampolla doble de cuarzo sin material en su interior (**Figura 3.15.c**). La transferencia de calor entre el horno y la ampolla es por conducción, convección y radiación. La radiación que entrega la superficie de la ampolla de cuarzo desde el horno es parcialmente absorbida por el cuarzo.

En el **tercer nivel** se estudian con detalle la ampolla de cuarzo y su contenido sólido – líquido, y se usa como condición de contorno, los valores de temperatura que fueron obtenidos en el segundo nivel de la estrategia de cálculo. Esto permite concentrar todo el potencial del cálculo para investigar los detalles de la interfase sólido–líquido. La transferencia de calor en el interior de la ampolla se considera por conducción y radiación.

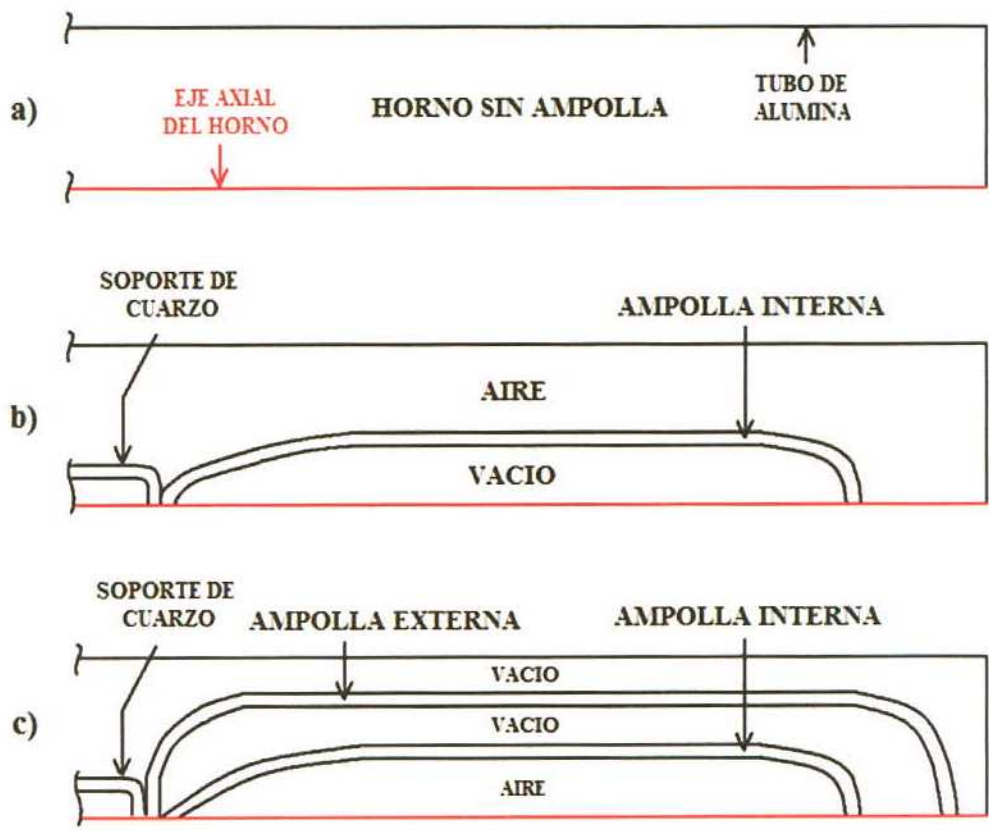


Figura 3.15: a) horno vacío, b) horno con una ampolla de cuarzo simple en su interior, c) horno con una ampolla de cuarzo doble en su interior. La orientación de los dibujos está rotada 90° respecto a la posición real del horno

3.3.1.4.1.3 Generación de la malla

3.3.1.4.1.3.1 Geometría y Elementos del Volumen

Para la malla se emplearon elementos cuadriláteros isoparamétricos constituidos por nueve nodos (cuatro en los vértices, cuatro en la mitad de los lados y uno en el centro del elemento) y elementos triangulares de siete nodos (tres en los vértices, tres en la mitad de los lados y uno en el centro del elemento) con funciones de interpolación bicuadráticas para la temperatura y cuadráticas para la posición de la interfase. Las funciones de interpolación de segundo orden son las más convenientes para los cálculos de flujo de calor, para que los mismos tengan continuidad en la derivada primera de la función. Ver detalle del tipo y forma de elementos en la **Figura 3.16** [103].

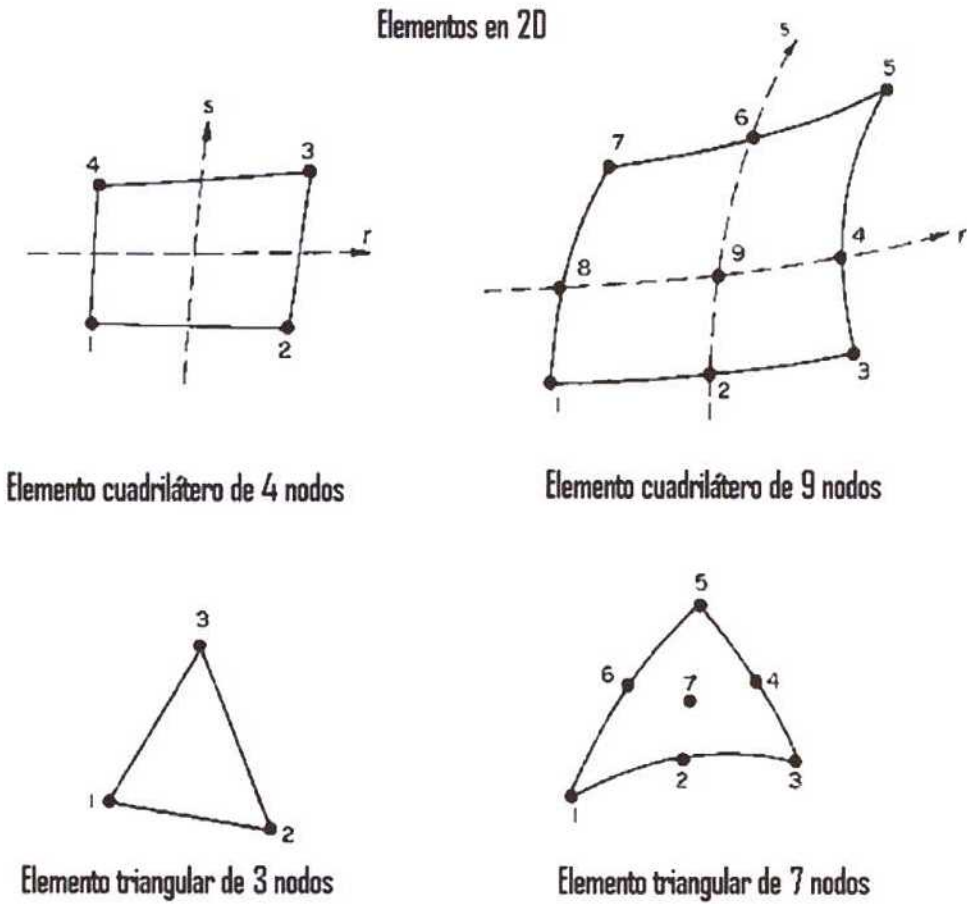


Figura 3.16. Formas de los elementos usados para mallar el dominio, en 2D [103].

3.3.1.4.1.4 Especificación de las propiedades del material y las condiciones de frontera

3.3.1.4.1.4.1 Característica geométrica del modelo

- Se considera que las condiciones de contorno son simétricas respecto del eje vertical del horno (problema axisimétrico), por tanto en el modelo matemático se emplea una simetría axial respecto al eje vertical.

3.3.1.4.1.4.2 Características del fluido y el flujo

- Flujo laminar, de acuerdo al valor del número de Rayleigh (ver el cálculo en el ANEXO III),
- Fluido de Densidad constante (incompresible),
- Modelo de fluido Newtoniano,
- El calor latente de cambio de fase fue incluido en el calor específico equivalente de la interfase el que es calculado a partir de la curva entalpía – temperatura (Figura 3.13) [104, 105],

- Fluido de Viscosidad constante, independiente de la temperatura.
- La fase sólida se modela como un fluido de muy alta viscosidad (10^6 veces mayor que la de la fase líquida) [103]. Un valor alto de viscosidad para temperaturas por debajo de la de solidificación del material aniquilará la velocidad en la región de material solidificado. El resultado es la supresión de efectos convectivos pequeños que podrían desestabilizar la solución numérica.

3.3.1.4.1.4.3 Condiciones de contorno

- La parte superior del horno está aislada: $q = 0 \text{ J/m}^2\text{s}$ (el flujo de calor es cero),
- La parte inferior del horno está abierta al medio ambiente a 293 K,
- Sobre el eje de simetría el flujo de calor es nulo en la dirección perpendicular a él,
- La superficie libre posee tensión superficial,
- La simulación se realiza en estado cuasi estacionario. Como se sabe que la velocidad de crecimiento experimental es pequeña, del orden de 1 mm/h [104, 108-110], esto permite considerar un estado cuasi estacionario en la simulación.
- Se imponen valores de temperatura en la pared del horno Bridgman en estado estacionario. El perfil de temperatura se obtuvo a través de mediciones experimentales

Los valores de temperatura en la pared fueron medidos usando una termocupla, calibrada en el INTI (**Figura 3.17.b**). En la **Tabla 3.1** se muestran las mediciones efectuadas en la pared dl horno usada como condición de contorno y en la **Tabla 3.2** la temperatura del centro del horno que fue usada para validar el primer nivel de simplificación del problema.

TABLA 3.1:

Z (m)	T (K)
posición	PARED del horno
0.58	1304
0.56	1337
0.54	1360
0.52	1380
0.50	1394
0.48	1402
0.46	1404
0.44	1401
0.42	1393
0.40	1382
0.38	1364
0.36	1341
0.34	1310
0.32	1260
0.30	1223
0.28	1196
0.26	1161
0.24	1125
0.22	1100
0.20	1071
0.18	1042
0.16	1009
0.14	976
0.12	933
0.10	876
0.08	810
0.06	724
0.04	563
0.02	505

TABLA 3.2:

Z (m)	T (K)
posición	CENTRO del horno
0.58	1288
0.56	1325
0.54	1356
0.52	1378
0.50	1392
0.48	1401
0.46	1402
0.44	1400
0.42	1392
0.40	1377
0.38	1354
0.36	1326
0.34	1289
0.32	1256
0.30	1216
0.28	1182
0.26	1146
0.24	1115
0.22	1082
0.20	1053
0.18	1021
0.16	984
0.14	934
0.12	889
0.10	841
0.08	764
0.06	672
0.04	580
0.02	459

Los datos experimentales de la **Tabla 3.1** se correlacionaron a través de un polinomio de quinto grado y se emplearon como condición de contorno sobre la pared del horno, la función que da la Temperatura T (K) en función de la altura Z (m) es:

$$T = 296,485 + 10004,8 * Z - 59468,3 * Z^2 + 198817 * Z^3 - 308627 * Z^4 + 172850 * Z^5$$

Los datos experimentales de la **Tabla 3.2** se correlacionaron usando un polinomio de quinto grado y se emplearon para efectuar la validación del modelo al ser comparado con los resultados de la simulación computacional. La función que da la Temperatura T (K) en función de la altura Z (m) en el centro del horno, es:

$$T = 288,953 + 9089,87 * Z \text{ (m)} - 50463,8 * Z \text{ (m)}^2 + 164745 * Z \text{ (m)}^3 - 250568 * Z \text{ (m)}^4 + 135824 * Z \text{ (m)}^5$$

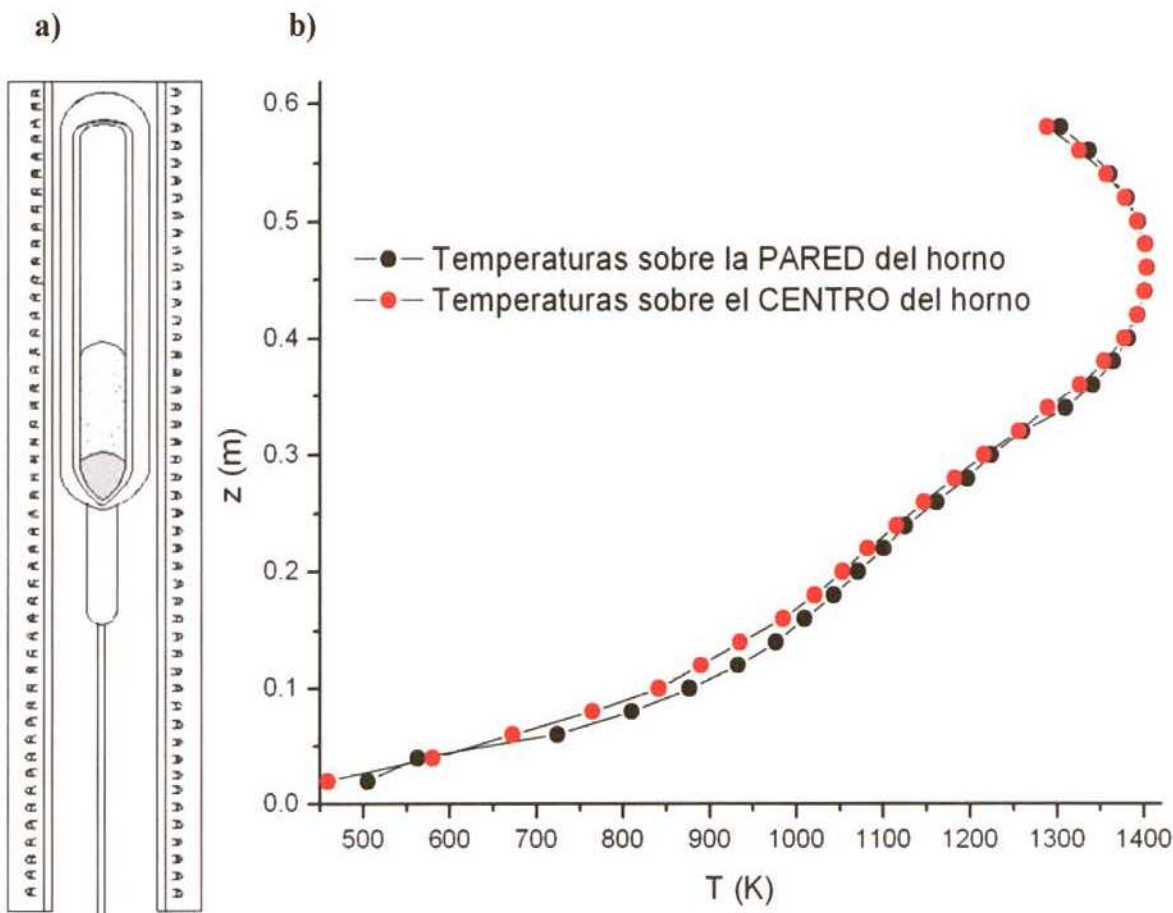


Figura 3.17: a) Esquema de la doble ampolla de cuarzo cargada con CZT, dentro del horno Bridgman; b) Distribución de temperaturas en la pared y el centro del horno Bridgman, obtenidas a través de mediciones experimentales por medio de una termocupla calibrada (en el INTI).

3.3.1.4.1.5 Parámetros del sistema

En la **Tabla 3.3** se detallan los parámetros más importantes del sistema, entre ellos las dimensiones del horno y de las ampollas de cuarzo que se emplearon para crecer el CZT, así como también la masa de CZT que se utilizó, las velocidades de traslación de la ampolla y el gradiente de temperatura axial en el punto de solidificación.

TABLA 3.3: Parámetros del sistema de crecimiento del CZT.

Parámetros geométricos	Valores
Dimensiones del horno	61 cm x 2,64 cm
Dimensiones de la ampolla cilíndrica interna de cuarzo	
Diámetro interno	1,25 cm
Espesor	0,15 cm
Longitud de la ampolla	17,5 cm
Masa del lingote	25 g
Dimensiones de la ampolla cilíndrica externa de cuarzo	
Diámetro interno	1,7 cm
Espesor	0,15 cm
Longitud de la ampolla	20 cm
Velocidades de traslación de la ampolla	3,32, 1,00 y 0,5 mm/h.
Gradiente de temperatura axial en el punto de solidificación	10,7 °C/cm

3.3.1.4.1.6 Propiedades fisicoquímicas utilizadas en la simulación

Las propiedades fisicoquímicas del $Cd_{1-y}Zn_yTe$ ($0 \leq y \leq 0,1$) sólido y líquido son muy escasas en la literatura disponible. Sin embargo es posible encontrar algunos datos, tales como el diagrama de fases pseudo-binario del sistema $CdTe \pm ZnTe$ (ver Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 del Capítulo 2) y el calor de fusión. Con las demás propiedades se enfrenta a una grave falta de datos experimentales, en esos casos donde no se encuentran valores de las propiedades, algunos autores [122] optaron por emplear una interpolación entre las propiedades del CdTe y del ZnTe de los cuales se disponen valores. Aunque, en determinados casos incluso no se conocen los valores de las propiedades del ZnTe, por lo cual utilizaron directamente las del CdTe. Otro criterio diferente es el de ser consistente con el material y usar todas las propiedades intrínsecas del mismo. En este caso particular se disponen de todos los valores de las propiedades del CdTe y no del ZnTe. Para modelar CdTe aleado al 2 % at. y 5 % at. de Zn se puede usar directamente las propiedades del CdTe. Asumiendo que la baja concentración de Zn no tiene influencia apreciable en los valores de las propiedades y sirve como una primera aproximación [104, 105].

En este trabajo se asumió el segundo criterio descripto arriba. Nuestras fuentes se indican en las **Tablas 3.4** y **3.5**. En la **Tabla 3.5** se dan los valores de algunas propiedades del CdTe en función de la temperatura y en la **Tabla 3.4** los valores de las propiedades del CdTe a temperatura constante. En general se utilizaron los valores de la **Tabla 3.5** y cuando fue necesario alguna propiedad adicional se recurrió a los valores citados en la **Tabla 3.4**.

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

TABLA 3.4: Propiedades fisicoquímicas de los materiales a temperatura constante empleadas en los niveles 1 y 2 de la estrategia de cálculo.

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Densidad del aire dentro de la ampolla interna (*)	kg/m ³	$3,106 \times 10^{-9}$
Densidad del aire dentro de la ampolla externa (*)	kg /m ³	$9,321 \times 10^{-5}$
Densidad del aire dentro del horno [111, 112]	kg /m ³	0,2582
Densidad del cuarzo [113, 114]	kg /m ³	2200
Viscosidad del aire dentro de la ampolla interna [111]	kg /m*s	$0,500 \times 10^{-4}$
Viscosidad del aire dentro de la ampolla externa [111]	kg /m*s	$0,500 \times 10^{-4}$
Viscosidad del aire dentro del horno [111]	kg /m*s	$0,500 \times 10^{-4}$
Viscosidad del cuarzo [111, 114]	kg /m*s	$1,000 \times 10^{10}$
Conductividad térmica del aire dentro de la ampolla interna [111]	W/K*m	$0,2420 \times 10^{-1}$
Conductividad térmica del aire dentro de la ampolla externa [111]	W/K*m	$0,2420 \times 10^{-1}$
Conductividad térmica del aire dentro del horno [111]	W/K*m	$0,2420 \times 10^{-1}$
Conductividad térmica del cuarzo [111, 112, 116, 117]	W/K*m	3,1
Conductividad térmica del CdTe sólido [123]	W/K*m	0,907
Conductividad térmica del CdTe líquido [123]	W/K*m	1,085
Calor específico aire dentro de la ampolla interna [111]	J/Kg*K	1212,1048
Calor específico aire dentro de la ampolla externa [1117]	J/Kg*K	1212,1048
Calor específico del aire dentro del horno [111]	J/Kg*K	1212,0
Calor específico del cuarzo [111, 114]	J/Kg*K	770,0
Calor específico del CdTe sólido [111, 113, 115]	J/Kg*K	160,0
Calor específico CdTe líquido [8]	J/Kg*K	314
Coefficiente de expansión aire dentro de la ampolla interna [111, 112]	1/K	$0,37666 \times 10^{-2}$
Coefficiente de expansión aire dentro de la ampolla externa [111, 112]	1/K	$0,37666 \times 10^{-2}$
Coefficiente de expansión del aire dentro del horno [111, 112]	1/K	$0,78000 \times 10^{-3}$
Coefficiente de expansión del cuarzo [111, 112, 114]	1/K	$3,63700 \times 10^{-7}$
Coefficiente de expansión del CdTe sólido [115, 118]	1/K	$5,0 \times 10^{-4}$
Coefficiente de expansión del CdTe líquido [111, 115]	1/K	$0,50000 \times 10^{-3}$
Emisividad del aire dentro de la ampolla interna [111, 112]		1,00
Emisividad del aire dentro de la ampolla externa [111, 112]		1,00
Emisividad del aire dentro del horno [111, 112]		1,00
Emisividad del CdTe sólido [119]		0,7
Emisividad del CdTe líquido [119]		0,1
Emisividad del cuarzo [111]		0,34
Emisividad de la alúmnina (Mullite) [111]		0,6
Tensión superficial a 1100°C para CdTe y CZT ($\alpha = 116^\circ$ y 126° respectiv.) [120]	N/m	0,186 y 0.193 N/m
Tensión superficial a 1093°C para CdTe ($\alpha = 75^\circ$ on commercial fused quartz) [121]	dynas/cm	Respectiv. [120] 160 $\pm$ 5 dynas/cm [121]
Calor de fusión CdTe [111, 115] y del CdZnTe [122]	J/Kg	209200 [111, 115] y $1,83 \times 10^5$ [122]
Temperatura de fusión del material sólido [111, 114, 115]	K	1365

(*) Calculadas con la ecuación de los gases ideales.

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

TABLA 3.5: Propiedades fisicoquímicas de del CdTe en función de la temperatura empleadas en el nivel 3 de la estrategia de cálculo.

PROPIEDAD	UNIDAD	TEMPERATURA	VALOR
Conductividad Térmica [104, 123, 124]	W/K.m	$T < 500 \text{ K}$	$10,701 - 1,3 \times 10^{-2} * T$
		$500 \text{ K} < T < 1200 \text{ K}$	$5,337 - 2,263 \times 10^{-3} * T$
		$1200 \text{ K} < T < 1365 \text{ K}$	$-38,31 + 6,78 \times 10^{-2} * T - 2,811 \times 10^{-5} * T^2$
		$T > 1364 \text{ K}$	$9,987 - 5,676 \times 10^{-3} * T$
Calor específico [104, 125]	J/g.K	$298 \text{ K} < T < 1600 \text{ K}$	$0,1778 + 1,663 \times 10^{-4} * T - 6,607 \times 10^{-8} * T^2 + 1,703 \times 10^{-11} * T^3$
Densidad [104, 113, 115]	kg/m^3	$T < 1365 \text{ K}$	5680
		$T > 1365 \text{ K}$	5620
Coeficiente de expansión [104, 126]	1/K	$T < 525 \text{ K}$	$1,031 \times 10^{-6} + 2,054 \times 10^{-8} * T - 19,779 \times 10^{-12} * T^2$
		$T > 525 \text{ K}$	$6,3629 \times 10^{-6}$
Viscosidad [111, 115]	Pa.s	$T < 1365 \text{ K}$	$1,0 \times 10^6$ (supuesto (*2))
		$T > 1365 \text{ K}$	$0,2500 \times 10^{-2}$ [9, 11]

(*2) ver condiciones de contorno en la sección 3.3.1.4.1.4.2: Características del fluido y el flujo.

3.4 Referencias bibliográficas

- [1] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla, K.W. Benz, State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector, J. Crystal Growth 197(3) (1999) 635
- [2] Y. Eisen, A. Shor, CdTe and CdZnTe materials for room temperature X- ray and gamma ray detectors, J. Crystal Growth 184/185 (1998) 1302.
- [3] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James, Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material, Materials Science and Engineering R 32 (2001) 103.
- [4] P.D. Antonis, E.J. Morton and T. Meneze, Measuring the bulk resistivity of CdZnTe single crystal detectors using a contactless alternating electric field method. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 380(12) (1996) 157.
- [5] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama, Characterization of 100mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method. Journal of Crystal Growth 149(12) (1995) 23.
- [6] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi and A. Koyama, Growth and characterization of 100mm diameter CdZnTe single crystals by the vertical gradient freezing method. Journal of Crystal Growth 161(14) (1996) 20.
- [7] N. Audet, B. Levicharsky, A. Zappettini and M. Zha, Composition study of CdTe charges synthesized by travelling heater method. IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2006) 782.
- [8] V. Carcelen, N. Vijayan, J. Rodríguez-Fernández, Influence of thermal environments on the growth of bulk cadmium zinc telluride (CZT) single crystals. Journal of Crystal Growth 311(5) (2009) 1264.
- [9] H. Chen, S.A. Awadalla, J. Mackenzie, Characterization of traveling heater method (THM) grown $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ crystals, IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2007) 811.
- [10] S. Dost and Y.C. Liu, Controlling the growth interface shape in the growth of CdTe single crystals by the travelling heater method. Comptes Rendus Mecanique 335(56) (2007) 323.
- [11] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, and J.P. Konrath, Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals, Crystal Research and Technology 38(7– 8) (2003) 588.
- [12] M. Fiederle, T. Duffar, J.P. Garandet, Dewetted growth and characterisation of high resistivity CdTe. Journal of Crystal Growth 267 (34) (2004) 429.
- [13] M. Fiederle, T. Feltgen, J. Meinhardt, M. Rogalla and K.W. Benz, State of the art of (Cd,Zn)Te as gamma detector, Journal of Crystal Growth 197(3) (1999) 635.
- [14] P. Fougères, M. Hage-Ali, J.M. Koebel, Properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals grown by high pressure Bridgman for nuclear detection. Journal of Crystal Growth 184/185 (1998) 1313.
- [15] J. Franc, P. Moravec, P. Hlodek, Development of inclusion free CdZnTe substrates from crystals grown by the vertical gradient freeze method. Journal of Electronic Materials 32(7) (2003) 761.
- [16] A.K. Garg, M. Srivastava, R.C. Narula, R.K. Bagai and V. Kumar, Improvement in crystalline quality of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 4\%$) crystals grown in graphite crucible. Journal of Crystal Growth 260(12) (2004) 148.
- [17] Y.M. Ivanov, The growth of single crystals by the selfseeding technique. Journal of Crystal Growth 194(34) (1998) 309.

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

- [18] V. Komar, A. Gektin, D. Nalivaiko, Characterization of CdZnTe crystals grown by HPB method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 458 (2001) 113.
- [19] A. Koyama, A. Hichiwa y R. Hirano, Recent progress in CdZnTe crystals. *Journal of Electronic Materials* 28(6) (1999) 683.
- [20] G. Li, W. Jie, Z. Gu y Hua H, Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with different x values and their qualities comparison. *Journal of Crystal Growth* 263(14) (2004) 332.
- [21] G. Li, W. Jie, T. Wang and G. Yang, Impurities in CdZnTe crystal grown by vertical Bridgman method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 534(3) (2004) 511.
- [22] G. Li, X. Zhang and W. Jie, Correlation between the low temperature PL spectra and $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ quality. *Semiconductors Science and Technology* 20(1) (2005) 86.
- [23] W. Li, W. Sang, J. Min, F. Yu, B. Zhang and K. Wang, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystal growth controlled by Cd/Zn partial pressures, *Semiconductors Science and Technology* 17(10) (2002) L55.
- [24] K. Mandal, S.H. Kang, M. Choi, Characterization of low defect CdZnTe and CdTe crystals for high performance Frisch collar detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 54(4) (2007) 802.
- [25] P. Moravec, P. Hoschl, J. Franc, Chemical polishing of CdZnTe substrates fabricated from crystals grown by the vertical gradient freezing method. *Journal of Electronic Materials* 35(6) (2006) 1206.
- [26] J.T. Mullins, B.J. Cantwell, A. Basu, Vapor-phase growth of bulk crystals of cadmium telluride and cadmium zinc telluride on gallium. *Journal of Electronic Materials* 37(9) (2008) 1460.
- [27] A. Pandey, A. Yweckel, M. Reed, Analysis of the growth of cadmium zinc telluride in an electrodynamic gradient freeze furnace via a selfconsistent, multiscale numerical model. *Journal of Crystal Growth* 276(12) (2005) 133.
- [28] C. Szeles, Advances in the crystal growth and device fabrication technology of CdZnTe room temperature radiation detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 51(3) (2004) 1242.
- [29] C. Szeles, Cameron SE, Nday JO, and Chalmers W, Advances in the crystal growth of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 49(5) (2002) 2535.
- [30] Y. Tao and S. Kou, Segregation reduction in vertical Bridgman crystal growth of CdZnTe. *Journal of Crystal Growth* 181(3) (1997) 301.
- [31] J.E. Toney, T.E. Schlesinger and R.B. James, Optimal bandgap variants of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ for high resolution X-ray and gamma-ray spectroscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 428(1) (1999) 14.
- [32] T. Wang, W. Jie, J. Zhang, Study on the behaviors of impurities in cadmium zinc telluride, *Journal of Crystal Growth* 304(2) (2007) 313.
- [33] Y. Wang, K. Kudo, Y. Inatomi, R. Ji and T. Motegi, Growth interface of CdZnTe grown from Te solution with THM technique under static magnetic field, *Journal of Crystal Growth* 284(34) (2005) 406.
- [34] G. Yang, W. Jie, Q. Li, T. Wang, G. Li and H.J. Hua, Effects of In doping on the properties of CdZnTe single crystals, *Journal of Crystal Growth* 283(34) (2005) 431.
- [35] A. Zappettini, M. Zha, M. Pavesi and L. Zanotti, Boron oxide fully encapsulated CdZnTe crystals grown by the vertical Bridgman technique, *Journal of Crystal Growth* 307(2) (2007) 283.

- [36] A. Zappettini, M. Zha, M. Pavesi, Boron oxide encapsulated vertical Bridgman: A method for preventing crystal-crucible contact in the CdZnTe growth, IEEE Transactions on Nuclear Science 54(4) (2007) 798.
- [37] J. Zhang, W. Jie, T. Wang, Crystal growth and characterization of $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ using vertical Bridgman method. Materials Research Bulletin 56(43) (2008) 1239.
- [38] Z. Zhang, H. Gao, W. Jie, D. Guo, R. Jang and Y. Li, Chemical mechanical polishing and nanomechanics of semiconductor CdZnTe single crystals, Semiconductors Science and Technology 23 (2008) 105023-1–105023-9.
- [39] P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
- [40] P.W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 60 (1925) 305.
- [41] D.C. Stockbarger, Rev. Sci. Instr. 7 (1936) 133.
- [42] E. Heredia, A.B. Trigubó, H. Cánepa, Proceedings of the Argentine Physics Association (AFA) Conference 5 (1993) 438.
- [43] I.R. Shelpakova, V.I. Kosyakov, S.V. Kovalevski, V.A. Shestakov, Mater. Res. Bull. 33(2) (1998) 173.
- [44] S.V. Kovalevsky, I.R. Shepakova, Chemistry for Sustainable Development 8 (2000) 85.
- [45] E. Heredia, A.B. Trigubó, U. Gilabert, H. Cánepa, R. D'Elía, J. Marrero, A. Ledesma. Superficies y Vacío 10 (2000) 27-30.
- [46] H. Cánepa, R. D'Elía, E. Heredia, A.B. Trigubó, Proceedings of the SAM-CONAMET-MATERIA Conference 13-09 (2003) 1053.
- [47] S.T. Ali, D.S. Prasad, N.R. Munirathnam, T.L. Prakash, Sep. Purif. Technol. 43 (2005) 263.
- [48] B.D. Cullity. Elementos of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison Wesley Publishing Company Inc: New York (1956).
- [49] D. F. Weirauch, A Study of Lapping and Polishing Damage in Single-Crystal CdTe. Journal of the Electrochemical Society 132, No. 1 (1985).
- [50] H. Bensalaha, J.L. Plaza, J. Crocco, Q. Zheng, V. Carcelen, A. Bensouici, E. Dieguez; The effect of etching time on the CdZnTe surface; Applied Surface Science 257 (2011) 4633.
- [51] W. Xiaoqin, J. Wanqi, L. Qiang, G. Zhi, Mater. Sci. Semicond. Proc. 8 (2005) 615.
- [52] A. Bensouici, V. Carcelen, J.L. Plaza, S. De Dios, N. Vijayan, J. Crocco, H. Bensalah, E. Dieguez, M. Elaammani, J. Cryst. Growth 312 (2010) 2098.
- [53] P. Capper, Chapman y Hall London. Electronic Materials 3, Narrow gap II-VI Compounds for optoelectronic and electromagnetic Applications., Cap 11, Trends in structural defects in narrow gap II-VI semiconductors, escrito por K. Durose, 349 (1997).
- [54] A.A. Rouse, C. Szeles and J.O. Nday, Interfacial chemistry and the performance of bromine etched CdZnTe radiation detector devices, IEEE Transaction on Nuclear Science 49(4) (2002) 2005.
- [55] Q. Li, W. Jie, L. Fu, Investigation on the electrical properties of metal $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ contacts. Materials Science and Engineering B 135(1) (2006) 15.
- [56] W. Xiaoqin, J. Wanqi, L. Qiang and G. Zhi, Surface passivation of CdZnTe wafers, Materials Science in Semiconductor Processing 8(6) (2005) 615.
- [57] J. Zhang, W. Jie, T. Wang, Crystal growth and characterization of $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ using Vertical Bridgman method, IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record J03-53 (2005) 2976.

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

- [58] S.G. Dremlyuzhenko, Zakaharuk, I.M. Rarenko, V.M. Srtebegev, A.G. Voloshchuk and I.M. Yuriychuk, State of CdZnTe and CdMnTe surface depending on treatment type. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* 7(1) (2004) 52.
- [59] S.H. Cho, J.H. Suh, J.H. Won, K.H. Kim, J.K. Hon and S.U. Kim, Surface leakage current control with heterojunction-type passivation in semi-insulating CdZnTe material, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 591 (2008) 203.
- [60] A. Etcheberry, Contribution to the understanding of the CdTe and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{Te}$ surface chemistry, *Journal of Crystal Growth* 184/185 (1998) 213.
- [61] A. Hossain, A.E. Bolotnicov, G.S. Camarada, Y. Cui, S. Babalola, A. Burger, R.B. James, *J. Electron. Mater.* 37 (2008) 9.
- [62] K. Sangwal, Etching of Crystals. Theory, Experiment and application. Series Defects in Solids. Published by North Holland Physics Publishing Co. Amsterdam, a division of Elsevier Science Publishers B.V. (1987).
- [63] K. Sandwall, "Electrochemistry of Semiconductors and Electronics", J. Mc Hardy y F. Ludwig eds., Noyes Publications, U.S.A. (1992).
- [64] U. E. Gilabert, Estudio de las propiedades superficiales e interfaciales de películas monocristalinas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecidas en fase vapor sobre distintos sustratos, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, FCEyN-UBA (2007).
- [65] W.T. Read, Dislocations in crystals, Mc-Graw-Hill, Nueva York (1953) 156.
- [66] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 574.
- [67] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Plastic Deformation of CdTe Single Crystals. I. Microscopic Observations. *J. Phys. Soc. Jpn.* 49 (1980) 1909.
- [68] R. K. Bagai, G. Mohan, G. L. Seth, W. N. Borle, *J. Cryst. Growth* 85 (1987) 386.
- [69] R. K. Bagai, G. L. Seth, W. N. Borle, *J. Cryst. Growth* 91 (1988) 605.
- [70] V. Corregidor Berdasco, Crecimiento y caracterización de cristales de CdTe nominalmente puros y dopados que presentan alta resistividad, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias (2003).
- [71] P. F. Fewster, P. A. C. Whiffin, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4668.
- [72] E. Diéguez, Growth of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Bulk Crystals, *Comprehensive Semiconductor Science and Technology* 3 (2011) 170.
- [73] F. Bissoli, N. Armani, G. Salvati, C. Ferrari, M. Zha, A. Zappettini and L. Zanotti, Stoichiometry related defects in CdTe crystals, *Physica Status Solidi (c)* 4(1) (2004) 735.
- [74] K. Kim, S.H. Cho, J.H. Suh, J. Hong and S.U. Kim, Gamma-Ray Response of Semi-Insulating CdMnTe Crystals, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56(3) (2009) 858.
- [75] W. Li, W. Sang, Z. Cao and K. Sun, Study on the effect of In diffusion annealing on the electrical properties of CdZnTe by a transformation model, *Journal Physics D: Applied Physics* 41(13) (2008) 135114-1-7.
- [76] J. Zhang, W. Jie, T. Wang, D. Zeng, S. Ma, H. Hua and B. Yang, Crystal growth and characterization of $\text{Cd}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Te}$ using Vertical Bridgman method, *Materials Research Bulletin* 56 (43) (2008) 1239.
- [77] J.M. Albella; A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratos, Introducción a la ciencia de materiales, C.S.I.C., 1993.
- [78] <http://www.materials.co.uk/dsc.htm>
- [79] C. Marin, E. Diéguez, Orientation of single crystals by back-reflection Laue pattern simulation, Ed. World Scientific (1999).

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

- [80] A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, G.A. Carini, Y. Cui and K.T. Kohman, Performance-limiting defects in CdZnTe detectors, IEEE Transaction on Nuclear Science 54(4) (2007) 821.
- [81] M.C. Duff, D.B. Hunter, P. Nuessle, Synchrotron X-ray based characterization of CdZnTe crystals, Journal of Electronic Materials 36(8) (2007) 1092.
- [82] P.N. Luke, M. Amman and J.S. Lee, Factors affecting energy resolution of coplanar grid CdZnTe detectors, IEEE Transactions on nuclear Science 51(3) (2004) 1199.
- [83] A. Owens, M. Bavdaz, H. Andersson, The X-ray response of CdZnTe, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 484(13) (2002) 242.
- [84] X. Zhang, Z. Zhao, P. Zhang, R. Ji and Q. Li, Comparison of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method under Terich and Te-stoichiometric conditions and the annealing effects, Journal of Crystal Growth 311(2) (2009) 286.
- [85] G.S. Camarda, A.E. Bolotnikov, G.A. Carini, and R.B. James, Effects of tellurium precipitates on charge collection in CZT nuclear radiation detectors, In: Countering Nuclear and Radiological Terrorism, ch. 4 (2006) 199.
- [86] G.A. Carini, A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, G.W. Wright and R.B. James, Effect of Te precipitates on the performance of CdZnTe detectors, Applied Physics Letters 88 (2006) 143515-1–143515-3.
- [87] V. Fock Z. Phys. 61 (1930) 126 and ibid. 62 173.
- [88] D. R. Hartee, Proc. Cambridge Philos Soc. 24 (1928) 89.
- [89] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [90] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [90] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented-plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Univ. Wien, Viena, Austria (2001).
- [91] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2745.
- [92] N. Troullier and J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [93] A. Otero-de-la-Roza, Victor Luaña. Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 1708.
- [94] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, Victor Luaña. Comput. Phys. Commun. 182 (2011) 2232.
- [95] J. Slater, Introduction to Chemical Physics. Mc Graw-Hill (1939).
- [96] Numerical Methods In industrial Forming Processes, Vols, 1-3. Rotterdam, A. A. Balkema (1989).
- [97] C. Sulekh, Jain, JOM 46 (1994) 37.
- [98] J. Chris Johnston and D.A. Thompson JOM 45 (1993) 14.
- [99] S. Atmakuri, G. Upadhy, C.M. Wang, U. Chandra and A.J. Paul, JOM 45 (1993) 21.
- [100] A.F. Giamei and D.E. Edwards, JOM 45 (1993) 25.
- [101] O. C. Zienkiewicz, The Finite Element Method, Third Edition, McGraw-Hill Book Company (UK) Limited, London (1981) (con versión española de E. Oflate, Editorial Reverte, S. A. Barcelona).

Capítulo 3. Crecimiento de lingotes de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) y Técnicas de caracterización experimentales. Modelización del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) T con Métodos Mecano Cuánticos y Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos.

- [102] S.S. Rao, The Finite Element Method in Engineering, Ed. Pergamon Press, 1st Edition, 595 pages, Oxford (1982).
- [103] Fidap 8.5, Theory Manual. Fluent, Inc., New Hampshire (1998).
- [104] Parfeniuk, C.L., Mathematical Modelling of the vertical Bridgman growth of cadmium telluride, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Vancouver, (1990) 65.
- [105] H. Satio and L.E. Scriven, Study of Coating Flow by the Finite Element Method, J. Comp. Phys. 42 (1981) 53.
- [106] D.A. Anderson, J.C. Tannehill, R.H. Pletcher, Computational Fluid mechanics and heat transfers, Hemisphere, Washington, (1984).
- [107] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Fenómenos de transporte, editorial Reverté (1992).
- [108] C. Parfeniuk, F. Weinberg, I. V. Samarasekera, C. Schvezov, L. Li, Measured Critical Resolved shear stress and calculated temperature and stress fields during growth of CdZnTe, Journal of Crystal Growth 119 (1992) 261.
- [109] P. Rudolph, M. Neubert, M. Muhlberg, J. Cryst. Growth 128 (1993) 582.
- [110] P. Rudolph, Prog. Cryst. Growth and Charact. 29 (1994) 275.
- [111] V. Martinez Tomás, V. Muñoz, Journal of Crystal Growth 222 (2001) 435.
- [112] J. F. Shackelford y W. Alexander, The CRC Materials Science and Engineering Handbook, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, F.L. (2001).
- [113] Y. Liua, S. Dosta, B. Lentb, R. F. Redden, Journal of Crystal Growth 254 (2003) 285.
- [114] P. Rudolph, Prog. Crystal Growth Charact. 29 (1994) 275.
- [115] H. Ouyang, W. Shyy, Journal of Crystal Growth 173 (1997) 352.
- [116] Y. Liu, Journal of Crystal Growth 254 (2003) 285.
- [117] W.D. Kingery, H.K. Bowen y D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., Jhon Wiley & Sons, Inc., NY, 1976.
- [118] P. Rudolph, M. Muhlberg, Mater. Sci. Eng. B 16 (1993) 8.
- [119] Krisanne Edwards, J. J. Derby, Journal of Crystal Growth 179 (1997) 120-132.
- [120] A. Katty, P. Dusserre, R. Triboulet, T. Duffar, Surface tension of II-VI compounds and contact angle on glassy carbon, Journal of Crystal Growth 118 (3-4) (1992) 470.
- [121] R. Balasubramanian and W. R. Wilcox, Surface tension and contact angle of molten cadmium telluride, International Journal of Thermophysics 11, N° 1, (1990).
- [122] R. Cerny, A. Kalbac, P. Prikryl, Computational modeling of CdZnTe crystal growth from the melt, Computacional Materials Science 17 (2000) 34.
- [123] S. Sen, W. H. Konkel, S. J. Tighe, L. G. Bland, S. R. Sharma, R. E. Taylor, Crystal growth of large-area single-crystal CdTe and CdZnTe by the computer-controlled vertical modified-Bridgman process, Journal of Crystal Growth 86 (1988) 111.
- [124] K. Zanio, Semiconductors and Semimetals, Vol. 13, Cadmium Telluride, Academic Press (1978).
- [125] D.D. Wagman et al., Selected Values of Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Series 270, U.S. Department of Commerce, Washington, (1968-1971).
- [126] Y.S. Toloukian, Series Editor, Thermophysical Properties of Matter, the TPRC data series, IFI/Plenum, New York, (1970).

**III SECCIÓN EXPERIMENTAL,
DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS
Y CONCLUSIONES**

Capítulo 4
Resultados de la Modelización de las
propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con
Métodos Mecano Cuánticos

4.1 Cálculo computacional empleando métodos mecano-cuánticos

Introducción

Se calculan las propiedades de los semiconductores: CdTe, ZnTe y CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn, empleando distintos códigos computacionales, entre ellos: WIEN2k, SIESTA, GIBBS2. En el Capítulo 3, secciones 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 y en el ANEXO I, Sección 2 se hace una descripción más completa de los programas utilizados.

A través de la revisión bibliográfica se observó que las propiedades fisicoquímicas del CZT, son muy escasas y en general hay una grave falta de las mismas sobre todo en función de la temperatura.

Como en la modelización del proceso de solidificación del CZT a través de elementos finitos se necesitan las propiedades del CZT en función de la temperatura, se las simula a través de métodos de primeros principios de mecánica cuántica, empleando los programas antes mencionados.

Se calcularon las propiedades físicas de los semiconductores mencionados a 0 K, tales como: el ancho de bandas de energías prohibidas (band-gap), la longitud de los enlaces Cd-Te y Zn-Te y el parámetro óptico de la celda, propiedades mecánicas, tales como: las constantes elásticas, el módulo de compresión, el módulo de corte, el módulo de deformación y el coeficiente de Poisson que se determinaron con los programas WIEN2k y SIESTA.

Las propiedades a 0 K, se calcularon para hacer una verificación de los programas de primeros-principios, por comparación con otros cálculos reportados en la bibliografía y con algunos datos experimentales.

A partir de los resultados de energía en función del volumen a 0 K se determinaron las propiedades del CdTe en función de la temperatura con el programa GIBBS2, tales como: el parámetro de red, la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión y la temperatura de Debye.

4.1.1 Cálculo de propiedades

4.1.1.1 Metodología

Se utiliza el programa WIEN2k [1], desarrollado en Viena en 1990, por Blaha y colaboradores. Se basa en teorías de estado sólido para hacer el análisis de distintas propiedades físicas y químicas de sólidos cristalinos. Éste aplica la teoría DFT [1, 2]. Toma como funciones base el método de ondas planas aumentadas linearizadas con orbitales locales (LAPW+lo) detallado en el ANEXO I **Sección 2.1.7.3.2**. Está probado que el método LAPW+lo es uno de los más precisos para el estudio de la estructura electrónica de sólidos dentro de la aproximación DFT. El método LAPW resuelve la ecuación de Kohn-Sham [3] para los estados fundamentales de densidad de estados, energía total y energía de bandas utilizando funciones de base que han sido especialmente adaptadas para el problema.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Se utiliza este código para realizar estudios de las propiedades de las celdas de CdTe, ZnTe y CdTe aleado con 2 % y 5 % at. de Zn (ver **Figura 4.1**). El CdTe y el ZnTe pertenecen al grupo espacial 216 (F-4 3 m) y las superceldas dopadas con Zn pertenecen al grupo espacial 215 (P-43m). Los potenciales de correlación e intercambio utilizados son los de LDA y GGA basados en varias parametrizaciones, entre ellas la de: LDA por Perdew et al. 1992 [4], PBE-GGA por Perdew, Burke and Ernzerhof 1996 [5], meta-GGA por Perdew et al. 1999 [6], meta-GGA por Tao et al. 2003 [7], GGA por Wu-Cohen 2006 [8] y Tran et al. 2007 [9] y el potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) [10] para corregir los “band gaps” de los semiconductores.

La convergencia de la base se regula a través del parámetro $RK_{\max}$ que resulta del producto entre el radio de la “muffin tin” más pequeño (RMT) y el módulo del vector recíproco más grande de la expansión ($K_{\max}$), para el cual se selecciona un valor de $Rk_{\max}=9$ para CdTe sin alear y de $Rk_{\max}=7,2$ y $6,8$ para las superceldas de CdTe aleadas con 2 % y 5 % at. de Zn respectivamente (ver la optimización en la **Figura 4.2** para el CdTe). También se efectuó una optimización del parámetro de red (ver la optimización en la **Figura 4.3** para el CdTe) y el número total de puntos-k (ver la optimización en la **Figura 4.4** para el CdTe) necesario para muestrear el espacio recíproco y asegurar la convergencia de la energía total. La primera zona de Brillouin se muestrea con un total de 2000 puntos k para el CdTe y 250 puntos k para las superceldas. En los casos mencionados los valores óptimos se encuentran en la **Tabla 4.1**.

Por otra parte se utilizó el código SIESTA (“Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms”) [11] (ver detalle en el Capítulo 3, **Sección 3.2.4**) con el fin de obtener estructuras relajadas, sin artificios de simetría más que el establecido por la simetría traslacional. El código se basa en una “combinación lineal de orbitales atómicos numéricos localizados” utilizando bases fijas para la descripción de los electrones de valencia. Para ello se emplean pseudopotenciales, que conservan su norma, y se construyen mediante el método de “Trouiller-Martins” [12]. Esto constituye una reducción en el costo computacional para simular estructuras en simetría $P1$ y, por lo tanto, avanzar en la optimización estructural. Las bases se construyen con funciones doble- ζ con polarización. Las configuraciones electrónicas corresponden a: Cd: [Kr]5s25p04d104f0 con radios de corte $rc=7,605$ ua y $rc=4,499$ ua para canales s y d respectivamente. Luego para Te se tiene Te:[Kr]5s25p45d04f0 con radios de corte $rc=5,605$ ua y $7,198$ ua para canales s y p respectivamente. La base se obtiene a partir de una energía de confinamiento de 50 meV. Se utilizó la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para el potencial de correlación e intercambio GGA [5]. La grilla en espacio real utilizada para representar tanto a la densidad electrónica como a las funciones de onda de quasi-partícula equivale a una energía de 300 Ry. Las posiciones atómicas fueron relajadas totalmente, utilizando el método de los gradientes conjugados [13] hasta alcanzar fuerzas menores a 10 meV/Å. La primera zona de Brillouin se muestreó con un total de 256 puntos, utilizando una grilla Monkhorst-Pack [14] de $8 \times 8 \times 8$. Todos estos parámetros (**Tabla 4.1**) aseguran la convergencia de la energía total, y un estado no magnético.

Ambos programas mencionados anteriormente se emplearon para calcular: la estructura de bandas, el ancho de bandas de energías prohibidas (band-gap) y la longitud de enlace de los semiconductores $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$) (CZT).

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

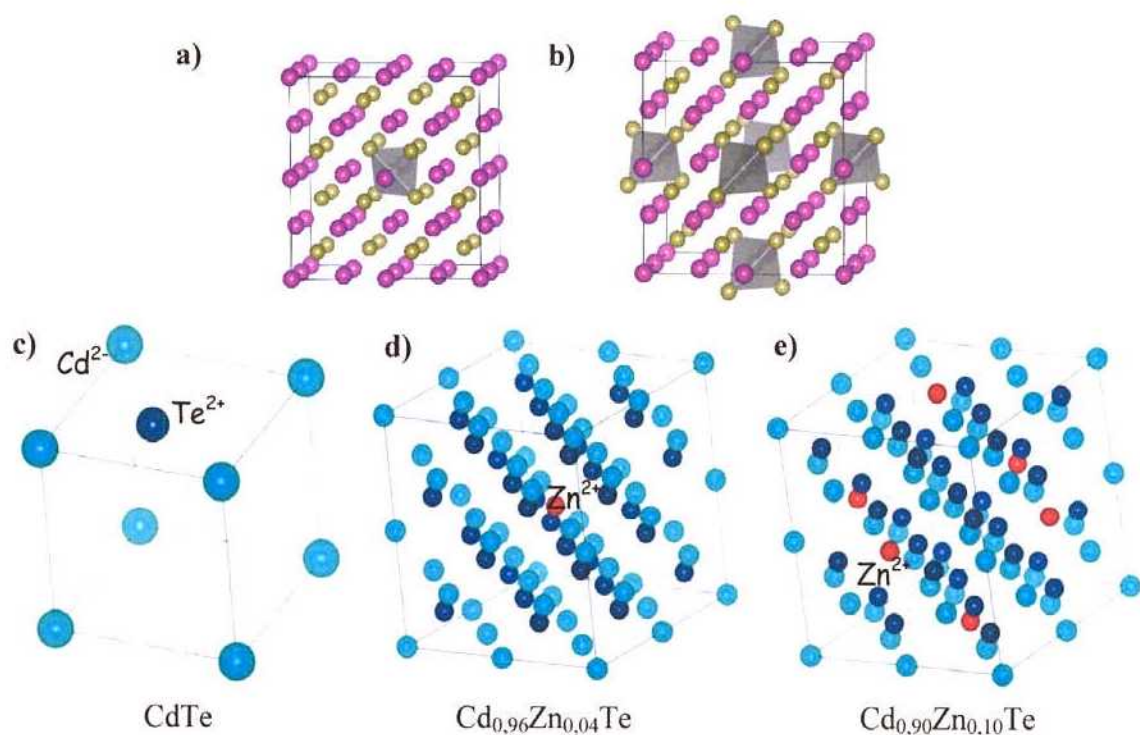


Figura 4.1. Superceldas utilizadas para modelar las composiciones (a y d) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, (b y e) $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ y (c) CdTe (celda original).

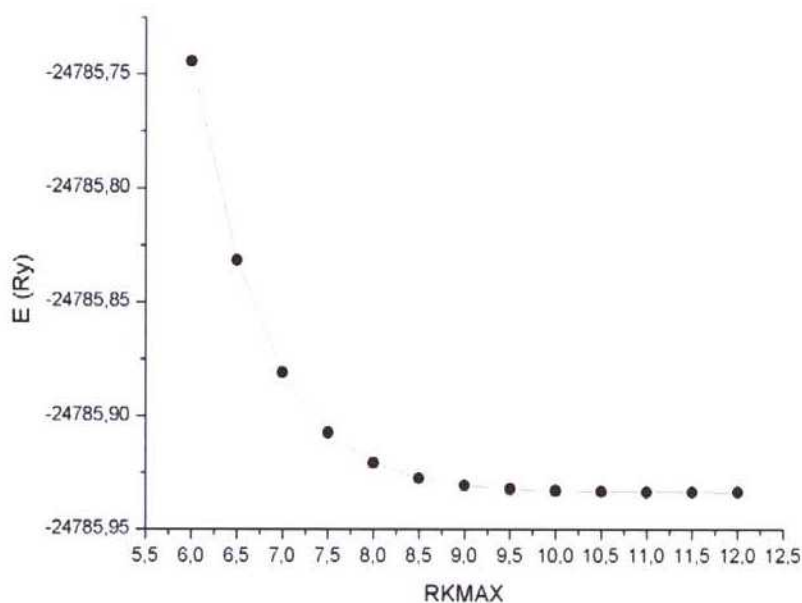


Figura 4.2. Optimización del parámetro RK_{max} del CdTe

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

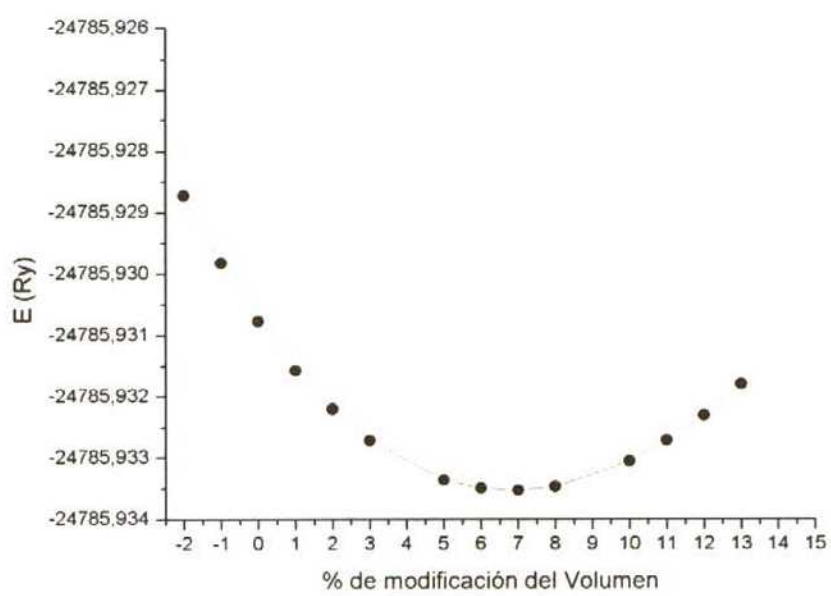


Figura 4.3. Optimización del parámetro de red del CdTe

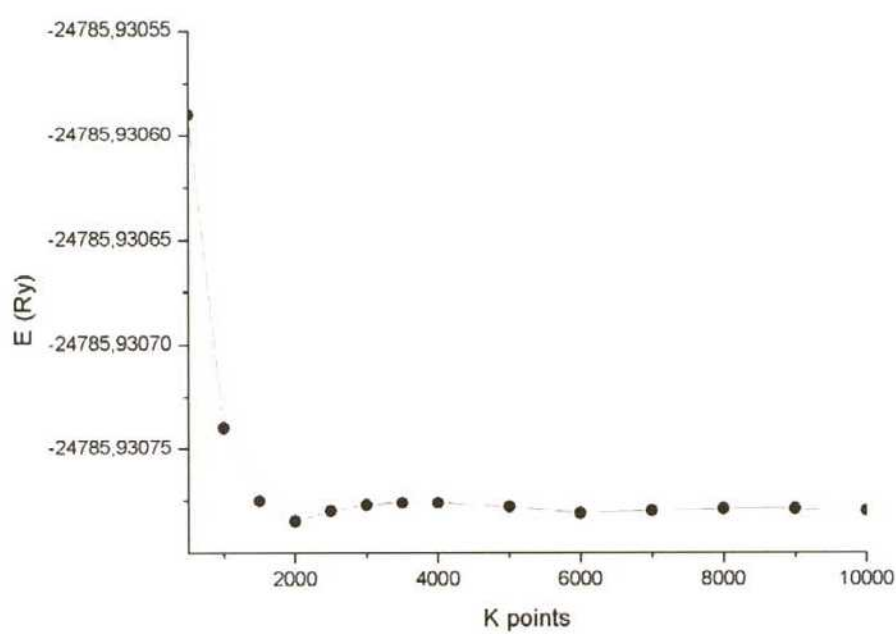


Figura 4.4. Optimización del número total de puntos-k del CdTe

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Tabla 4.1: datos de entrada optimizados utilizados para el cálculo con el programa Wien2k.

Semiconductores	CdTe	ZnTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$
Parámetro de celda optimizado (Å)	6,615	6,193	13,1920	13,1660
Grupo espacial	216 (F-4 3 m)	216 (F-4 3 m)	215 (P-43m)	215 (P-43m)
Ángulos	$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \delta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \delta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \delta = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \delta = 90^\circ$
Posición de los átomos	Cd: X=0,00; Y=0,00; Z=0,00 Te: X=0,25; Y=0,25; Z=0,25	Zn: X=0,00; Y=0,00; Z=0,00 Te: X=0,25; Y=0,25; Z=0,25	Zn: ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	Zn: ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) Zn: ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) Zn: ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
Radio de muffin tin (a. u.)	RMT (Cd) = 2,35; RMT (Te) = 2,55	RMT (Zn) = 2,35; RMT (Te) = 2,55	R _{MT} (Cd) = 2,35 R _{MT} (Te) = 2,55 R _{MT} (Zn) = 2,35	R _{MT} (Cd) = 2,35 R _{MT} (Te) = 2,55 R _{MT} (Zn) = 2,35
Número de puntos k	2000	2000	250	250
RK _{max}	9	9	7,2	6,8

4.1.2 Cálculo de las estructuras de bandas, el “band gap”, el parámetro óptimo de la celda y la longitud de enlace con los potenciales LDA y GGA

A continuación se realiza una discusión de los resultados del band gap, el parámetro óptimo de la celda y la longitud de enlace, calculados a partir de ambos programas (WIEN 2k y SIESTA). En la **Tabla 4.2** se agrupan los resultados del cálculo. En la **Figura 4.6**, se representa el gráfico de las estructuras de bandas del CdTe, $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ y del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, calculados con el programa WIEN2k.

Los potenciales basados en LDA [4] y GGA [5-9] no aproximan muy bien a los resultados experimentales del CdTe ($E_{\text{gap}}=1,606$ eV [15, 16]), dentro de ellos el potencial de correlación e intercambio GGA [8] es el que da un poco mejor, aunque al igual que los demás singuen siendo muy bajos. A pesar de las diferencias observadas en el gap, las propiedades de bulk, tal como lo son los parámetros de celda, pueden ser bien descritas mediante el uso de potenciales basados en GGA. En este caso nuevamente GGA [8] permite obtener el parámetro de celda cúbico más similar al determinado experimentalmente para el CdTe con $a = 6,4827$ Å [15], donde el valor calculado es de $a=6,501$ Å. El programa SIESTA aproxima mucho mejor estos valores para el CdTe con $a=6,640$ Å y $E_{\text{gap}}=0,82$ eV. Las diferencias observadas en los valores del band gap justifican la necesidad de utilizar otros métodos como el potencial mBJ [10] contenido en el código Wien2k, de manera de corregir la energía del mismo. Demostraremos más adelante que el uso del potencial mBJ en el caso del CZT puede reproducir los valores experimentales. Otros métodos más avanzados, basados en la aproximación de Green para

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

la “screen interaction” W (GW) [17] han mostrado buenos resultados pero cuentan con el inconveniente de ser costosos desde el punto de vista computacional.

Se procedió a la optimización volumétrica de las distintas celdas, sin relajación estructural en este caso, utilizando LDA para toda la serie, ya que la diferencia existente entre los resultados obtenidos por LDA y GGA son realmente menores. Inspirados en la estructura cinc-blenda original para el CdTe, se construyeron los modelos realizando superceldas cúbicas para poder simular dopados de 2 y 5 % at. en Zn (**Figura 4.1**). Los mismos fueron considerados en un sistema cristalino cúbico primitivo basado en grupo espacial P-43m, los detalles de estos modelos se resumen en la **Tabla 4.1**. Los resultados obtenidos muestran un incremento de la energía de “gap” respecto a la fase sin dopar, con energías de 0,611 eV y 0,620 eV para el caso de dopados de 2% y 5% at. en Zn respectivamente. Al tiempo que se observa un decrecimiento en los parámetros de celda al incrementar el contenido de Zn. Los valores se presentan en **Tabla 4.2**, dónde además puede verse que son cercanos a otros reportados para LDA en el caso de CdTe. Este es un resultado esperado ya que el tamaño del Zn es menor que el Cd induciendo una contracción de los enlaces metal-Te, reduciendo así los parámetros de celda. Respecto a la estructura electrónica puede mencionarse que la banda de valencia se debe mayoritariamente a los estados 5p del Te, mientras que la banda de conducción se debe a estados 4p y 5p de Zn y Cd respectivamente. Dado que se trata en todos los casos de semiconductores de “gap” directo en el punto Γ , los cambios a este nivel están determinados por los observados en los “gaps”. La presencia de orbitales d por parte de Cd y Zn, que se encuentran localizados y cercanos a los niveles p del Te, inducen cambios importantes al nivel de Fermi. La presencia del acoplamiento fuerte p-d, es responsable de una reducción en la energía de la banda prohibida. El agregado de Zn, que produce una reducción de las distancias de enlace respecto del Cd-Te, estabiliza los niveles p del Te y repele los niveles de antienlace de Cd y Zn por encima del nivel de Fermi, produciendo así el incremento en el gap, que también se observa en compuestos similares [16]. Este efecto es mayor cuanto más Zn se agrega a la estructura. Estas diferencias pueden verse en los diagramas de bandas que se presentan en la **Figura 4.6**. Este resultado puede generalizarse para el caso de otros potenciales de correlación e intercambio.

Dado que los códigos basados en ondas planas establecen requerimientos computacionales importantes para simular superceldas de gran tamaño y con baja simetría, se plantea el uso de códigos basados en funciones de bases numéricas y localizadas para reducir los costos computacionales. En este sentido se utiliza el código SIESTA, con el potencial PBE-GGA [5]. La optimización estructural y volumétrica de la celda sin dopar muestra resultados congruentes con los obtenidos para el mismo potencial utilizando WIEN2k. Observando los resultados de E_{gap} obtenidos en los dos programas, los del SIESTA dan valores más elevados que los del Wien2k, pero bajos si se los compara con los experimentales (**Tabla 4.3**). Esto puede explicarse a partir de las diferencias existentes entre las funciones de base utilizadas por ambos códigos, además de que en el caso del SIESTA se debe ajustar la base para cada caso. Este mismo problema ya fue evidenciado por otros autores (ver **Tabla 4.3**). Si el objetivo es el de evaluar parámetros estructurales como distancia de enlace y parámetros de celda la metodología es válida, y se ha mostrado que los resultados son adecuados [18]. Los valores de la longitud de enlace calculados (ver **Tabla 4.2**) muestran un buen acuerdo con datos experimentales [19] (ver **Tabla 4.3**). En

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

este sentido, y utilizando los modelos construidos para el caso de ondas planas, se realiza la optimización estructural y volumétrica quitando todo tipo de restricción de simetría (grupo espacial P1). Los resultados obtenidos se resumen en la **Figura 4.5** y se discuten a continuación para los casos dopados.

$\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$

Este compuesto presenta una contracción en sus parámetros de celda, lo cual es de esperar debido a que el dopado con Zn establece enlaces Zn-Te de menor distancia en comparación con los de Cd-Te [19]. Por otra parte, la contracción muestra un comportamiento isotrópico desde el punto de vista macroscópico ya que, si bien la optimización se realizó bajo un grupo espacial P1, los parámetros de celda establecen $a=b=c$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Si bien esta característica podría deberse a un orden estructural local en torno a los distintos átomos, una inspección detallada de las distancias de enlace muestra distorsiones locales en los enlaces Cd-Te y Zn-Te. La geometría tetraédrica originalmente dispuesta para el Zn, al sustituir un sitio del Cd, se pierde. Esta distorsión se propaga a los enlaces Cd-Te adyacentes y de forma isotrópica haciendo que los parámetros de celda mantengan su relación cúbica, por lo tanto se conserva la simetría (**Figura 4.5**).

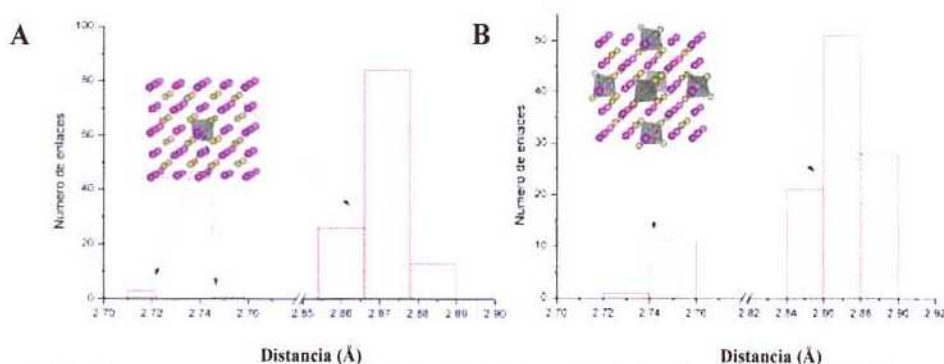
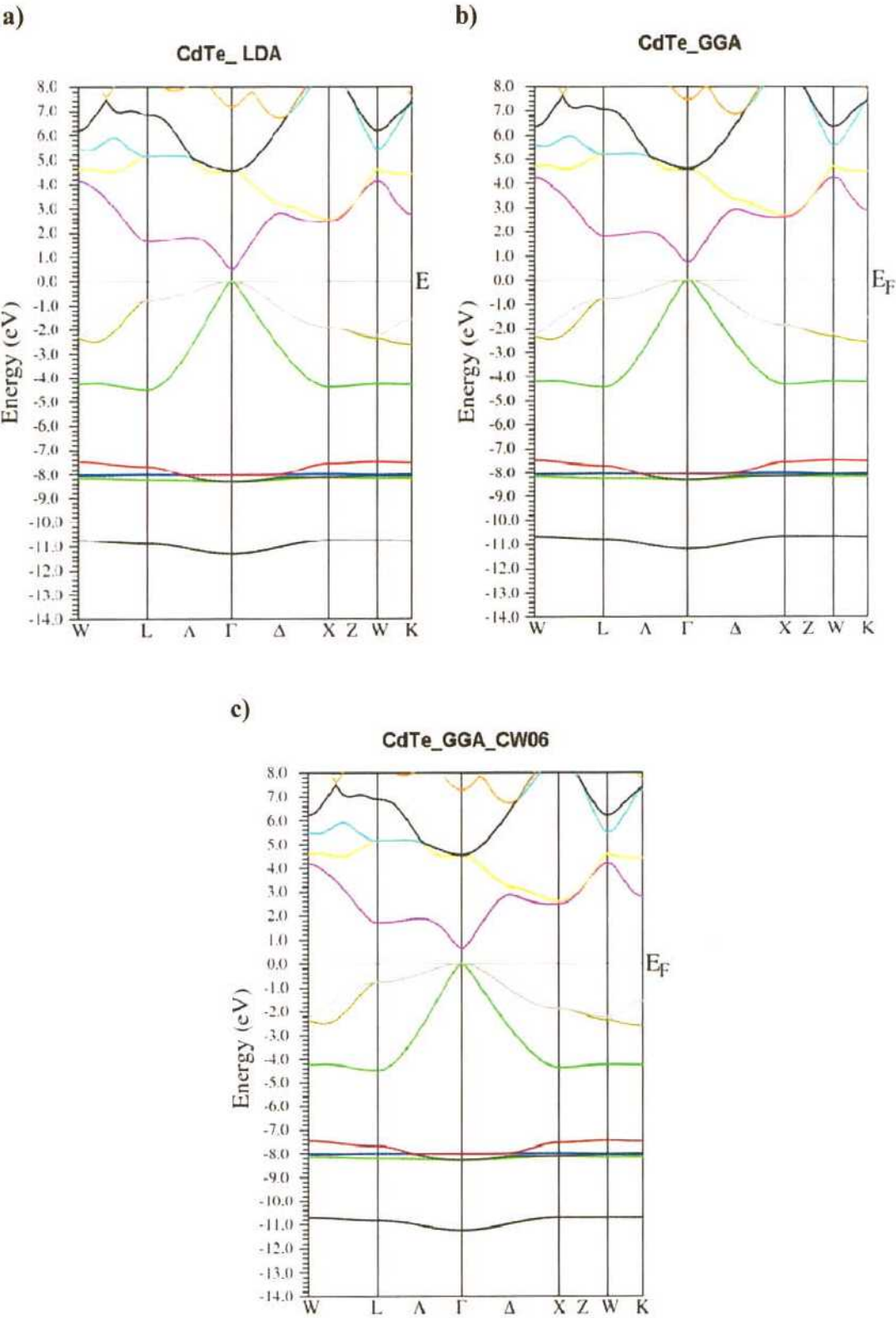


Figura 4.5. Histogramas para la distribución de distancias de enlace Zn-Te y Cd-Te para las dos composiciones A=4% y B=10% de dopado con Zn.

$\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$

Este caso presenta mucha similitud con el compuesto anterior. El hecho de tener una proporción mayor de Zn hace que la contracción en los parámetros de celda sea aún mayor [19] y, nuevamente, se da de forma isotrópica ya que $a=b=c$ están en relación ortogonal. Las distancias involucradas en la distorsión local del Zn son similares a las del compuesto dopado al 2%, mientras que las distorsiones Cd-Te presentan una dispersión mayor, lo cual es esperable debido al mayor porcentaje de Zn presente en estas muestras (**Figura 4.5**). Dado que el dopado con Zn produce distorsiones estructurales, que se modulan a través de toda la red de forma incremental al utilizar mayores cantidades de dopante, es de prever que las propiedades termodinámicas de este sistema sean diferentes al compuesto prístino. Además las distorsiones locales ameritan un estudio más detallado en las consecuencias electrónicas que pueden determinar.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos



Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

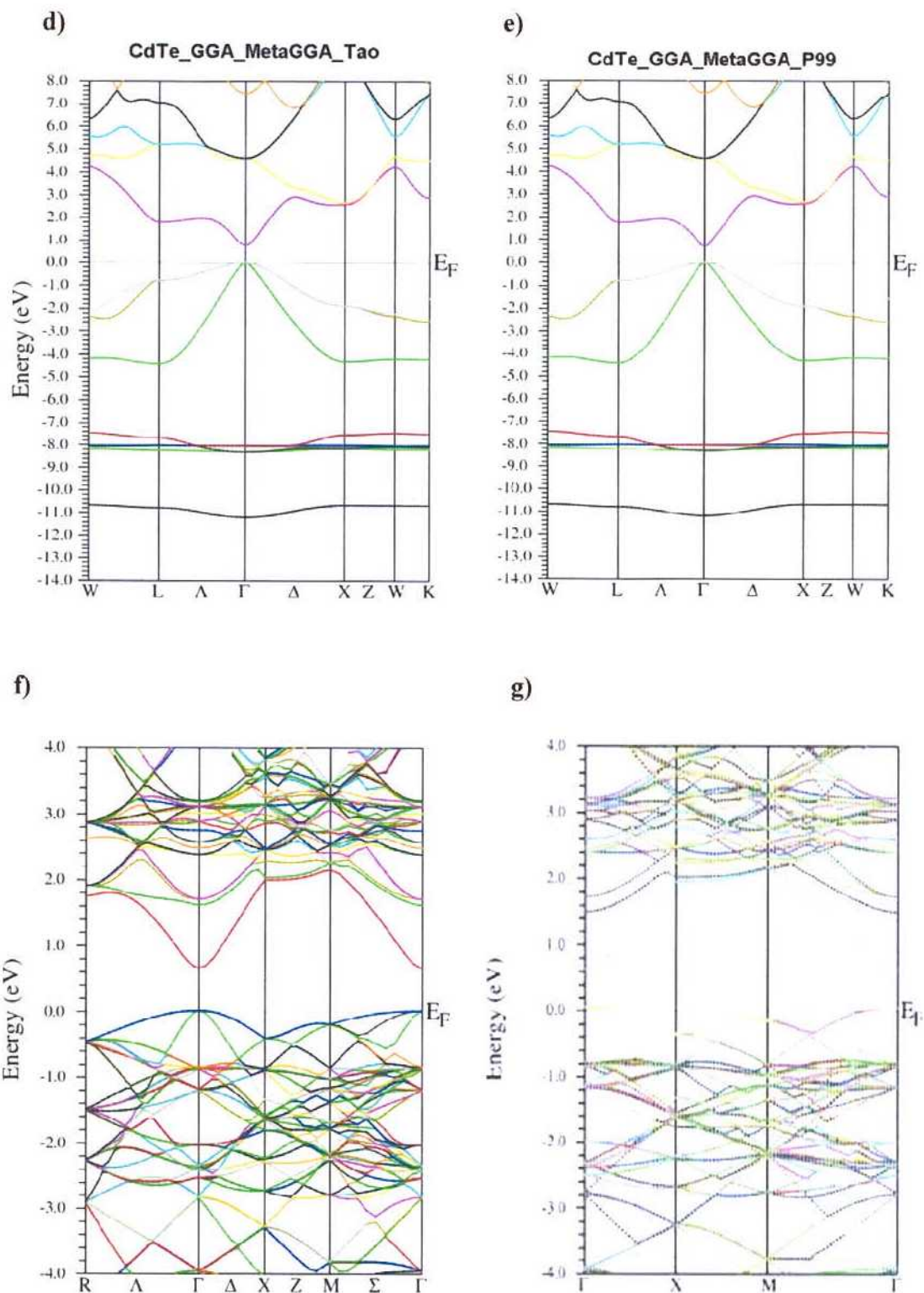


Figura 4.6. Estructura de bandas obtenidas con el programa WIEN2k para: (a) CdTe con el potencial LDA, (b) CdTe con el potencial GGA, (c) CdTe con el potencial GGA_CW06, (d) CdTe con el potencial GGA_MetaGGA_Tao, (e) CdTe con el potencial GGA_MetaGGA_P99, (f) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ con el potencial LDA, (g) $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ con el potencial LDA.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Tabla 4.2. Parámetro óptimo de la celda, del “band-gap” y la longitud de enlace obtenidos con los programas WIEN2k y SIESTA.

CODIGO	SIESTA			WIEN2K		
Estructura	CdTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	CdTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$
Parámetro óptimo de la celda (Å).	6,640 (b)	6,625 (b)	6,600 (b)	6,420 (a) 6,628 (b) 6,622 (c) 6,618 (d) 6,501 (e)	6,38 (a)	6,33 (a)
E_{gap} (eV) (band-gap)	0,820 (b)	1,00 (b)	0,92 (b)	0,597 (a) 0,564 (b) 0,571 (c) 0,577 (d) 0,601 (e)	0,611 (a)	0,620 (a)
Longitud de enlace: d (Å)	Cd-Te= 2,8724 (b)	Cd-Te=2,875 Zn-Te=2,744 (b)	Cd-Te=2,856 Zn-Te=2,745 (b)	Cd-Te= 2,807 (a)	(Cd,Zn)-Te= 2,762 (a)	(Cd,Zn)-Te= 2,762 (a)

a con potencial de ref. [4]; **b** con potencial de ref. [5]; **c** con potencial de ref. [6]; **d** con potencial de ref. [7]; **e** con potencial de ref. [8]

Si se comparan los valores calculados con los programas WIEN2k y SIESTA de la **Tabla 4.2** con los valores experimentales de la **Tabla 4.3**, se observa que los mejores resultados se obtuvieron para las longitudes de enlace y los parámetros óptimos de red. La longitud de enlace del CdTe calculada con WIEN2k supera al valor experimental en un 0,43 % similar al calculado por otro autor (ver referencia [23]), siendo el que mejor ajusta ya que la calculada con SIESTA supera al valor experimental en un 2,77 %.

El parámetro óptimo de la red del CdTe calculado con WIEN2k (**Tabla 4.2**) supera al valor experimental en un 0,32%, cercano al calculado por otro autor (el cual difiere en un 0,09% respecto del experimental, ver referencia [24] **Tabla 4.3**), mientras que el calculado con SIESTA (**Tabla 4.2**) supera al valor experimental en un 2,47 %; el del WIEN2k es el que mejor ajusta en este caso. El parámetro óptimo de la red del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ calculado con WIEN2k (**Tabla 4.2**) ajusta al valor experimental en un 98,67%, mientras que el calculado con SIESTA supera al valor experimental en un 2,46 %; el del SIESTA es el que mejor ajusta en este caso. El parámetro óptimo de la red del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ calculado con WIEN2k (**Tabla 4.2**) ajusta al valor experimental en un 98,26%, mientras que el calculado con SIESTA supera al valor experimental en un 2,45 %; el del WIEN2k es el que mejor ajusta en este caso.

El ancho de banda de energía prohibido del binario CdTe ó del CdTe aleado con Zn calculados con WIEN2k ó con SIESTA (**Tabla 4.2**), están alejados de los valores experimentales (**Tabla 4.3**). El ajuste varía entre un 37 % y un 61 %. El band gap del CdTe calculado con WIEN2k (**Tabla 4.2**) sólo ajusta en un 37,42 % a los experimentales, mientras que el calculado con el SIESTA (**Tabla 4.2**) ajusta en un 51,06% (este cálculo se podría mejorar ya que hay un autor cuyo cálculo supera al valor experimental en un 17,06%

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

[22]). El band gap del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ calculado con WIEN2k (Tabla 4.2) ajusta 37,55% a los experimentales, mientras que el calculado con el SIESTA (Tabla 4.2) ajusta en un 61,46%. El band gap del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ calculado con WIEN2k (Tabla 4.2) ajusta 39,46% a los experimentales, mientras que el calculado con el SIESTA (Tabla 4.2) ajusta en un 58,56%.

Tabla 4.3. Valores experimentales y otros valores teóricos reportados en la bibliografía, del parámetro de la celda, del band-gap y la longitud de enlace.

	CdTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	ZnTe
E_{gap} (eV) experimental	1,606(2K)[15, 16] 1,490(293K)[15]; 1,6; 2,55 [15]	1,627 (4K) y 1,478 (300K) [20]	1,571 (300K) [21]	2,39 [32]; 2,26 [33]; 2,20 [34]; 2,38 [35]
E_g (eV) otros autores	1,88[22] con SIESTA, 0,566[28] con Wien2k, 0,483[29] con Wien2k, 0,650[30] con Wien2k, 0,588 [24]; 1,35 [23]	0,62 [31]	0,644 [31]	2,2 [23]
d (Å): longitud de enlace experimental	2,795 [15]	---		2,655 [15]
d (Å): longitud de enlace de otros autores	Cd-Te: 2,808 y Te-Te: 4,585 [23]	---		Zn-Te: 2,636 y Te-Te: 4,304 [23]
a (Å) parámetro de la celda experimental	6,48 [23]; 6,4827 [15]	a = 6,4819-0,401.x, con $0 \leq x \leq 1$ [27], para x = 0,04: a = 6,46586 y, para x = 0,10: a = 6,4418		6,06 [25]; 6,1 [26]
a (Å) parámetro de la celda de otros autores	6,631 y 6,421 [24]	---		6,08 [23]

4.1.2.1 Conclusiones

- Utilizando ambos códigos se observó un incremento de la energía del “band-gap” del CdTe sin dopar respecto del de la fase dopada con Zn. Con el código WIEN2k, empleando el potencial de correlación e intercambio LDA [4] se comprobó que cuanto mayor es el aleado del CdTe con Zn, mayor es el valor del “band-gap”. La energía del “gap” obtenida para los compuestos de CZT con el programa SIESTA da valores más elevados que los del WIEN 2k, esto puede explicarse a partir de las diferencias existentes entre las funciones de base utilizadas por ambos códigos, además de que en el caso del SIESTA se debe ajustar la base para cada caso. Sin embargo para ambos códigos, los valores de la energía del “band-gap” son inferiores a los experimentales.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

- El uso de ambos códigos permitió entender cualitativamente el efecto del dopado del CdTe con Zn. El aleado del CdTe con Zn induce una contracción en sus parámetros de celda, lo cual es de esperar debido a que el dopado con Zn establece enlaces Zn-Te de menor longitud en comparación con los de Cd-Te. Y cuanto mayor es el aleado del CdTe con Zn, menor es el parámetro óptimo de la celda.
- Con el código WIEN 2k se observó una contracción en las longitudes de enlace del CdTe al ser aleado con Zn, donde la disminución de las longitudes de los enlaces Cd-Te y y Zn-Te resultaron de igual magnitud, a pesar del aumento del porcentaje del aleado con Zn. Las diferencias en las longitudes de enlace se apreciaron mejor a través del código SIESTA, y a través de este código se aprecia que hay una disminución en el valor de los enlaces Zn-Te y Cd-Te a medida que aumenta el porcentaje del aleado con Zn.
- Los parámetros de celda son bien descritos por ambos códigos usando los potenciales basados en GGA, obteniéndose próximos a los experimentales. Tanto el WIEN 2k que usa ondas planas como en el SIESTA que usa orbitales atómicos localizados.

4.2 Cálculo de las estructuras de bandas y el *band gap* con el potencial mBJ

Se empleó el programa WIEN2k [1], para calcular el band gap corregido de los semiconductores de CZT. Los potenciales de correlación e intercambio utilizados son los de GGA basados en la parametrización PBE-GGA por Perdew, Burke and Ernzerhof [5] y el de Becke-Johnson (mBJ) con correlación LDA [10]. En la **Tabla 4.4** se muestran los resultados obtenidos, mientras que en la **Tabla 4.5** se reúnen las citas bibliográficas de trabajos experimentales.

Tabla 4.4. Valores calculados del “band-gap” en este trabajo con WIEN2k.

	CdTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	ZnTe
Band-Gap (GGA) (eV)	0,604	0,617	0,602	1,056
Band-Gap (mBJ) (eV)	1,610	1,654	1,618	2,215

Tabla 4.5. Valores experimentales del “band-gap”

	$\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,06$) (a baja temperatura)
Band-Gap (eV)	$E_g(x) = 1,606 + 0,520x + 0,254x^2$ con $0 \leq x \leq 0,06$ [36] donde para $x = 0,04$: $E_g(0,04) = 1,6272064$ eV $E_g(x) = 1,6058 + 0,546x$ con $0 \leq x \leq 0,06$ [37] donde para $x = 0,04$: $E_g(0,04) = 1,62764$ eV

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Analizando los resultados del cálculo del ancho de banda de energía prohibido, volcados en la **Tabla 4.4**, se observan aumentos considerables en todos los valores de los “band gap”, el CdTe pasó de un valor de 0,604 eV (calculado con GGA) a 1,610 eV (calculado con mBJ), el ZnTe de 1,056 eV a 2,215 eV, el $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ de 0,617 eV a 1,654 eV y el $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ de 0,602 eV a 1,618 eV. Si se los compara con valores experimentales, para el CdTe se observan diferencias menores al 0,25 % con mBJ mientras que con GGA la diferencia es mayor al 64,4%, para ZnTe se observan diferencias menores que 0,68 % con mBJ mientras que con GGA la diferencia es mayor al 52,0% con GGA, para $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ se observan diferencias menores al 1,66 % con mBJ mientras que con GGA la diferencia es mayor al 62,08% y para $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ se observan diferencias menores al 2,99 % con mBJ mientras que con GGA la diferencia es mayor 61,68% con GGA. De acuerdo a estos porcentajes los resultados con el potencial mBJ son aceptables. Si bien hay una pequeña disminución del band gap calculado con mBJ entre el CdTe dopado al 2 % at. de Zn y el dopado al 5 % at. de Zn, el CdTe dopado al 5 % at. de Zn presenta un band gap mayor que el binario CdTe, esto no ocurre con el potencial GGA.

Si se efectúa la comparación del parámetro óptimo de red calculado con GGA, con los valores experimentales de la **Tabla 4.5**, se observa para el CdTe que la diferencia es menor al 2,08 %, para ZnTe es menor que 1,52 %, para $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ es menor que 2,01 % y para $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ es menor que 2,19 %.

El potencial mBJ comparado con el potencial GGA, permite obtener el band gap calculado más próximo a los valores experimentales (**Tabla 4.3** y **Tabla 4.5**) y es el que mejor ajusta comparado otros valores reportados en la bibliografía (**Tabla 4.3**).

En la **Figura 4.7** se grafica la estructura electrónica de las bandas del CdTe calculada con el potencial GGA y se lo compara con la calculada con el potencial mBJ con correlación LDA [10]. Si se las compara se aprecia el aumento del “gap” del CdTe de un valor de 0,604 eV a 1,610 eV, en un del 62,48 %. Si la **Figura 4.7b** se la compara con los gráficos de las **Figuras 4.6.a, b, c y d**, se aprecia el aumento en el “gap” del CdTe (ver **Figura 4.7**). Si se comparan las bandas de la **Figura 4.7** con la **Figura 2.16** (Capítulo 2, Sección 2.2.2.4.1) obtenida experimentalmente se aprecia una buena coincidencia entre las mismas. El valor del “gap” experimental es de 1,606 eV, con lo cual el ajuste es del 99,75 %.

En la **Figura 4.8** se grafica la estructura electrónica de las bandas del ZnTe, donde también se aprecia el nuevo valor del ancho de banda de energía prohibido obtenido con el potencial mBJ.

Estos resultados, que se obtuvieron empleando el potencial mBJ con correlación LDA [10] presente en el programa WIEN 2k son satisfactorios, ya que permite obtener el band gap calculado más próximo a los valores experimentales y es el que mejor ajusta comparado otros valores reportados en la bibliografía.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

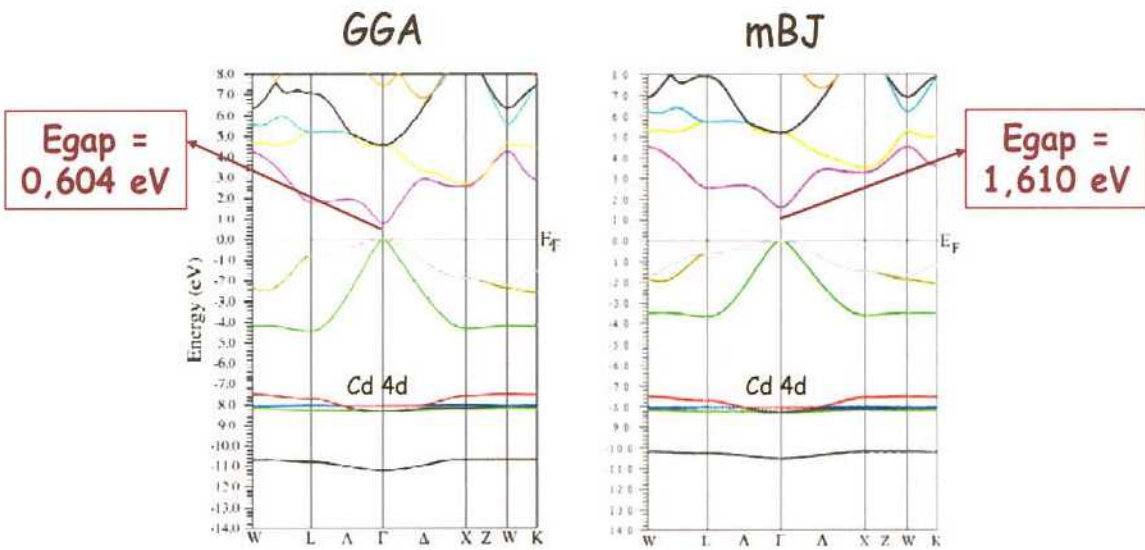


Figura 4.7. Estructura electrónica de bandas del CdTe con el potencial GGA vs mBJ.

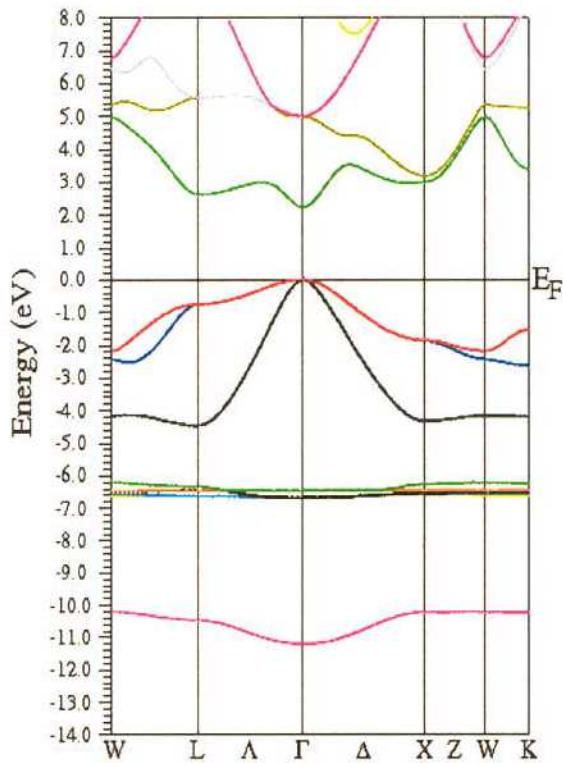


Figura 4.8. Estructura electrónica de bandas del ZnTe con el potencial mBJ.

4.2.1 Conclusión

El cálculo del ancho de bandas de energías prohibidas a través del potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) con correlación LDA, incorporado recientemente en el código WIEN2k, permite corregir el “band gap” de los compuestos de CZT, produciendo un aumento significativo de los valores del band-gap de los semiconductores de la familia del CZT, en comparación con los potenciales que se empleaban habitualmente, como el GGA y el LDA. Es de destacar la excelente aproximación del “band-gap” calculado a través de este potencial con los valores determinados experimentalmente. Se aprecia en general que cuanto mayor es el aleado del CdTe con Zn mayor es el “band gap”. Dentro de los métodos denominados “ab-initio”, el potencial mBJ es el que mejor ajusta los “band-gap” del CZT comparado con los valores calculados por otros códigos. Por otro lado, los potenciales GGA tanto del Wien2k y del SIESTA dan valores alejados de los experimentales.

4.3 Cálculo de las propiedades mecánicas y los parámetros de red de los semiconductores de CZT

Para obtener las propiedades mecánicas de los semiconductores de CZT a 0 K, se calculó la variación de la energía en función del parámetro de red (**Figuras 4.9, 4.10 y 4.11**) a través del programa WIEN2k [1], empleando el potencial de correlación e intercambio GGA [5]. A partir de estos datos se calcularon las propiedades mecánicas a través del método desarrollado recientemente por Thomas Charpin y Morteza Jamal que está integrado en el paquete de cálculos del programa WIEN2k (ver detalles del método en el Capítulo 3, Sección 3.2.2.8.4). Para obtener los parámetros óptimos de red que minimizan la energía de la celda, también se utilizó el programa WIEN2k y el potencial GGA [5].

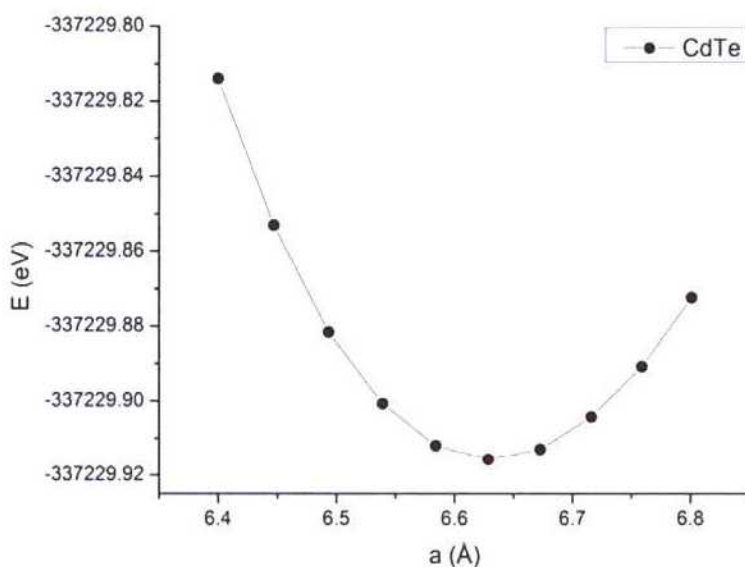


Figura 4.9. Variación de la energía con el parámetro de red del CdTe.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

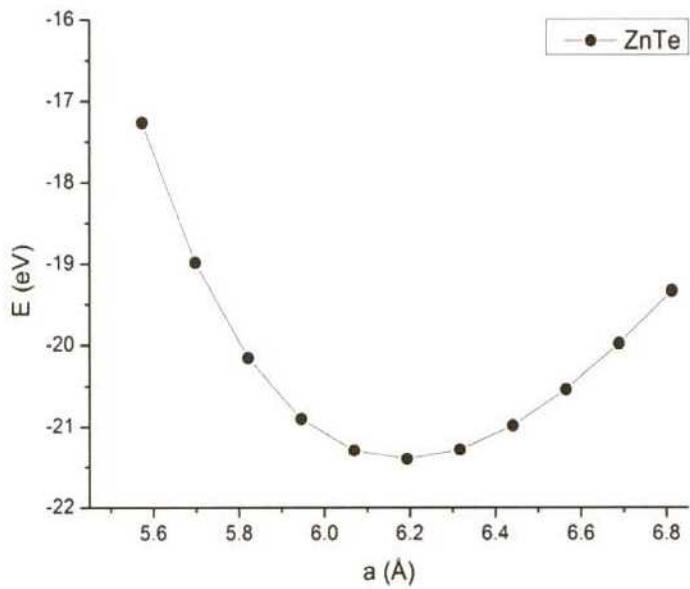


Figura 4.10. Variación de la energía con el parámetro de red del ZnTe.

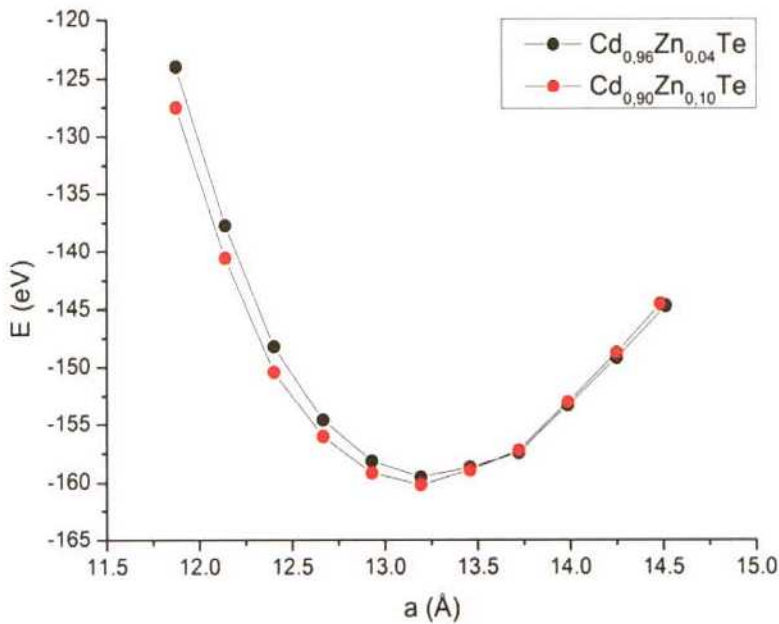


Figura 4.11. Variación de la energía con el parámetro de red del CdTe aleado al 2 y 5 % atómico de Zn.

En la **Tabla 4.6** se vuelcan los resultados del cálculo de las propiedades mecánicas y los parámetros óptimos de red del CdTe puro y del CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn y ZnTe, las propiedades mecánicas que se calcularon son: las constantes elásticas, el

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

módulo de compresión, el módulo de corte, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, mientras que en la **Tabla 4.7** se reúnen las citas bibliográficas de trabajos experimentales y en la **Tabla 4.8** otros valores reportados en la bibliografía.

Tabla 4.6. Valores calculados en este trabajo con el programa Wien2k.

	CdTe	$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	ZnTe
Parámetro de red a (Å) (superelda)	---	13,192	13,166	---
Parámetro de red a (Å) (cristalográfico)	6,615	6,596	6,583	6,193
Constante elástica C11 (GPa)	44,38	45,48	45,88	59,41
Constante elástica C12 (GPa)	29,32	30,47	30,02	32,20
Constante elástica C44 (GPa)	17,67	19,61	19,64	28,68
Módulo de compresión B (GPa)	34,34	35,47	35,31	41,27
Módulo de corte o de cizalladura μ (GPa)	7,53	7,51	7,93	13,60
Módulo de deformación ó de Young Y (GPa)	21,05	21,04	22,14	36,77
Coeficiente de Poisson ν	0,40	0,40	0,40	0,35

Tabla 4.7. Datos experimentales.

	CdTe	ZnTe
C11 (GPa)	53,5 [40, 41]	71,7 [38]
C12 (GPa)	36,5 [40]; 36,81 [41]	40,7 [38]
C44 (GPa)	19,9 [40, 41]	31,2 [38]
Módulo de compresión B (GPa)	39 [15]; 44,5 [15, 26]	52,8 y 50,9 [26, 38-39]

Al analizar los resultados de la **Tabla 4.6**, se observa que al ir reemplazado el Cd por el Zn en el CdTe, hasta llegar a reemplazarlo completamente, llegando al ZnTe se produce una contracción de los parámetros de la red. Esto se debe a que el reemplazo del Cd por Zn establece enlaces Zn-Te de menor distancia en comparación con los de Cd-Te y esto se debe a que el Zn le confiere mayor dureza a la red de CdTe (ver datos comparativos en **Tabla 4.3**).

Al observar las propiedades mecánicas de la **Tabla 4.6**, se ve que, en general, al aumentar la cantidad de Zn, hasta llegar a la aleación ZnTe, aumentan los valores de las propiedades mecánicas a su vez que se produce la contracción en el parámetro de red respectivamente de los mismos compuestos, salvo algunas excepciones, tales como la constante C12 del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, el módulo de corte y de deformación del CdTe. En cambio el coeficiente de Poisson es prácticamente constante.

Los valores aleados con Zn están en el rango entre CdTe y ZnTe mas cerca de los valores del CdTe porque tienen poco Zn.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Tabla 4.8. Valores teóricos reportados en la bibliografía.

	CdTe	$\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 1$)	ZnTe
C11 (GPa)	57,3 [23]	$7,34+2,14x+0,49x^2$ (10^{10} Nm^{-2}) $0 \leq x \leq 1$ [42], para $x = 0,04$: C11 = 74,26384 GPa y, para $x = 0,10$: C11 = 75,589 GPa	75,17 [23]
C12 (GPa)	39,63 [23]	$3,14+0,9x+0,22x^2$ (10^{10} Nm^{-2}) $0 \leq x \leq 1$ [42], para $x = 0,04$: C12 = 31,76352 GPa y, para $x = 0,10$: C12 = 32,322 GPa	42,94 [23]
C44 (GPa)	19,04 [23]	$2,97+0,86x+0,20x^2$ (10^{10} Nm^{-2}) $0 \leq x \leq 1$ [42], para $x = 0,04$: C44 = 30,0472 GPa y, para $x = 0,10$: C44 = 30,58 GPa	38,86 [23]
Módulo de compresión B (GPa)	33,79 y 46,68 [28]; 46,179 [29]	$4,54+1,30x+0,32x^2$ (10^{10} Nm^{-2}) $0 \leq x \leq 1$ [42] para $x = 0,04$: B = 45,92512 GPa y, para $x = 0,10$: B = 46,732 GPa	55,672 [28]
Módulo de corte μ (GPa)	13,68 [23]	$2,09+0,6x+0,14x^2$ (10^{10} Nm^{-2}) $0 \leq x \leq 1$ [42], para $x = 0,04$: μ = 21,14224 GPa y, para $x = 0,10$: μ = 21,514 GPa	27,29 [23]
Módulo de Young Y (GPa)	24,88 [23]; 49,55 [22]	---	43,94 [23]
Coefficiente de Poisson ν	0,40 [23]; 0,33 [22]	---	0,36 [26]

Si se comparan los valores de las propiedades mecánicas, calculados para el CdTe y ZnTe a través del programa WIEN2k, con los valores experimentales de la **Tabla 4.7** (no se encontraron datos para el módulo de corte, el modulo de deformación y el coeficiente de Poisson) se ven diferencias comprendidas entre 8,08 % y 20,9 %. Si se los compara con los valores calculados por otros autores de la **Tabla 4.8**, hay diferencias entre 1,60 % - 20,9 %.

Si se efectúa la comparación del parámetro óptimo de red calculado con GGA, con los valores experimentales de la **Tabla 4.3**, se observan buenos ajustes, del 102,08 % para el CdTe, 101,52 % para ZnTe, 102,01 % para $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ y 102,19 % para $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$.

Para el CdTe aleado al 2 % at. y 5 % at. de Zn, no se encontraron datos experimentales, por lo cual las propiedades mecánicas de los mismos, calculadas con el WIEN2k, se comparan con algunos datos calculados por otros autores (**Tabla 4.8**). Se observan diferencias apreciables de aproximadamente hasta un 64 % para los valores de los módulos de corte. La menor diferencia se observa para la constante C12 del CdTe aleado al 5 % at. de Zn, con un valor del 7,11 %. Para el resto de los valores de las propiedades mecánicas se ven diferencias que comprendidas entre 22, 8 % y 39,3 %.

4.3.1 Conclusión

Los resultados de las propiedades mecánicas y los parámetros de red calculados de los semiconductores de CZT, en general, dan valores aceptables, ya que, si se los compara con valores obtenidos por otros autores, reportados en la bibliografía, el acuerdo también es satisfactorio.

4.4 Cálculo de propiedades mecánicas y térmicas en función de la temperatura

Para el cálculo de las propiedades del CdTe en función de la temperatura, se utilizó el código GIBBS2 [43, 44] (ver detalles del mismo en el Capítulo 3, **Sección 3.2.5**). El cálculo de las propiedades comienza con la resolución de la Ecuación de Estado (EOS), que precisa del ajuste de los datos de Energía en función del Volumen (obtenidos a 0 K con el código WIEN2k, detallados en la Sección 4.3 de éste capítulo). La Ecuación de Estado (EOS), es una ecuación universal de cuarto orden, denominado ecuación de Birch-Murnaghan. Esta ecuación y el resto de las ecuaciones utilizadas, se detallan en la **Sección 3.2.5** anteriormente mencionada.

Las propiedades en función de la temperatura que se calcularon con el código GIBBS2 para el CdTe, son las siguientes: propiedades mecánicas tales como: el coeficiente lineal de expansión térmica (**Figura 4.18**), la temperatura de Debye (**Figura 4.22**), el módulo de compresión (**Figura 4.23**) y el parámetro de red (**Figura 4.25**) y, propiedades térmicas tales como: la capacidad calorífica a presión y volumen constante (**Figuras 4.12 y 4.17** respectivamente),

A continuación se presentan los resultados obtenidos de los cálculos realizados para el CdTe y la comparación de los mismos con valores experimentales y de la bibliografía.

4.4.1 Capacidad calorífica a presión constante:

Se efectuó una determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura (C_{pT} , en J/mol*K), de tres obleas, de CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, crecidas en el CINSO. Las mediciones se efectuaron por medio de un DSC en el EMPA (Material Science & Technology, Dübendorf, Suiza, el instrumento permite realizar mediciones de -125°C hasta 1100°C por medio de dos hornos diferentes intercambiables por el usuario), las mismas fueron efectuadas por la Dra. Myriam Aguirre. El resultado de esta medición experimental se grafica en la **Figura 4.12**. Se observan diferencias importantes entre las mediciones efectuadas, para el CdTe el valor del C_{pT} varía entre el 53 y 55 J/mol.K, entre los 400 y 700 $^\circ\text{C}$, respectivamente, mientras que para el ZnTe la variación es entre 74 y 77 J/mol.K, entre los 400 y 700 $^\circ\text{C}$, respectivamente, mientras que la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ posee valores intermedios entre el CdTe y ZnTe, entre 60 y 62 J/mol.K, entre los 400 y 700 $^\circ\text{C}$, respectivamente, que están más cerca al CdTe por poseer un menor porcentaje de Zn. Se observa que a medida que se agrega Zn al CdTe la curva del C_{pT} se va desplazando hacia valores mayores, es decir que el C_{pT} del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ está más cerca de la curva del CdTe por poseer un porcentaje atómico pequeño de Zn. Sólo algunos puntos de la curva del CdTe se aproximan a los valores experimentales reportados en la bibliografía (**Figuras 4.14, 4.15 y 4.16.a**), los cuales presentan mucha dispersión, ya que en algunas referencias encontradas los valores dieron la mitad de los obtenidos para las muestras crecidas en el CINSO y medidas por DSC.

Si se comparan los cálculos teóricos realizados (**Figura 4.13**) con el código GIBBS2 para el CdTe con las mediciones experimentales (donde la curva del CdTe va creciendo desde 53 hasta 54 J/mol.K, entre los 350 K y 670 K, **Figura 4.12**), se observa

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

una aproximación valiosa entre ambos resultados para el rango comprendido entre los 360 K y 500 K (ver recuadro anaranjado en las Figuras 4.12 y 4.13).

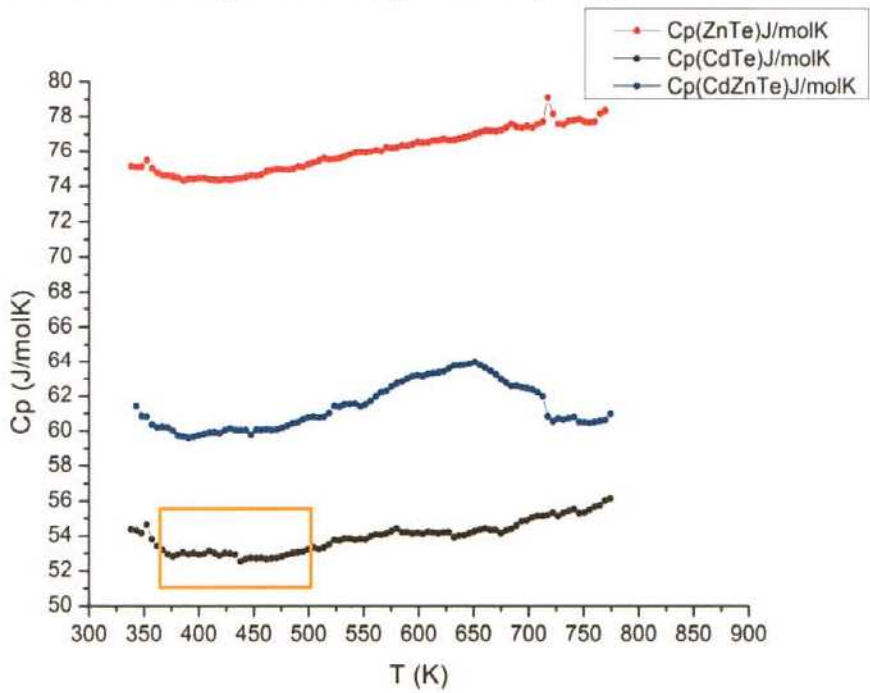


Figura 4.12. C_{pT} experimentales del ZnTe, $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}$ y CdTe, en función de la temperatura medidos en el EMPA en Suiza para las muestras crecidas en el CINSO.

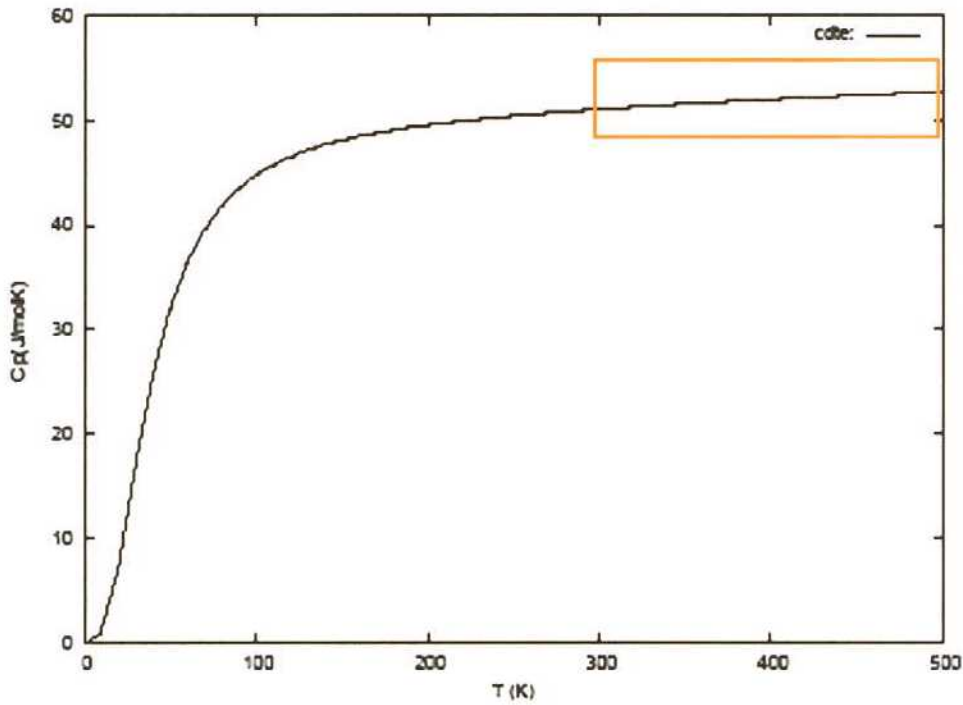


Figura 4.13. Capacidad calorífica a presión constante del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

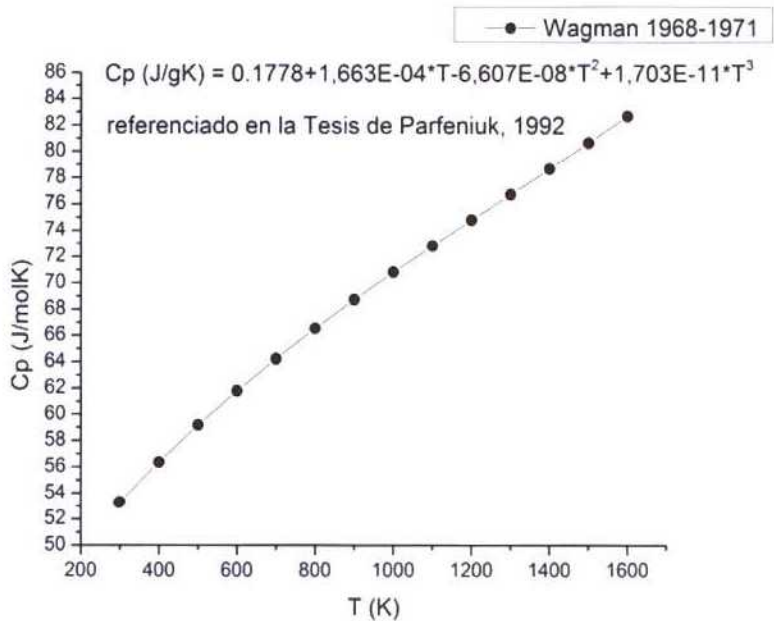


Figura 4.14. C_p experimental del CdTe en función de la temperatura [45, 46].

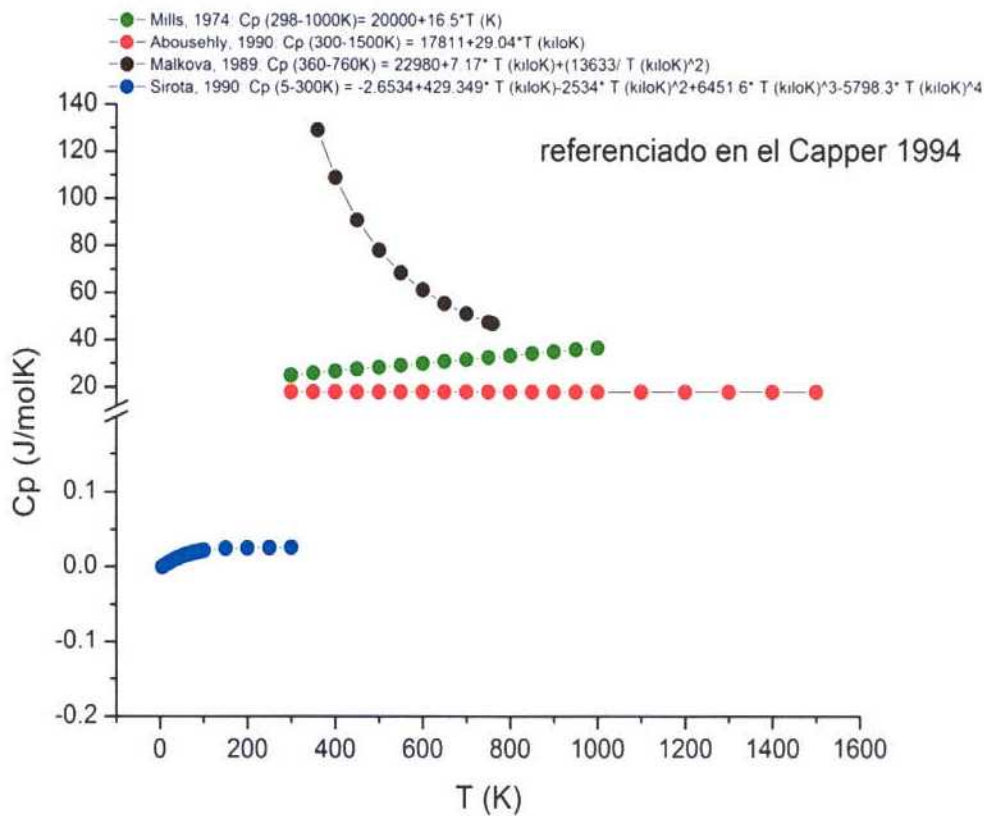


Figura 4.15. C_p experimental del CdTe en función de la temperatura [48].

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

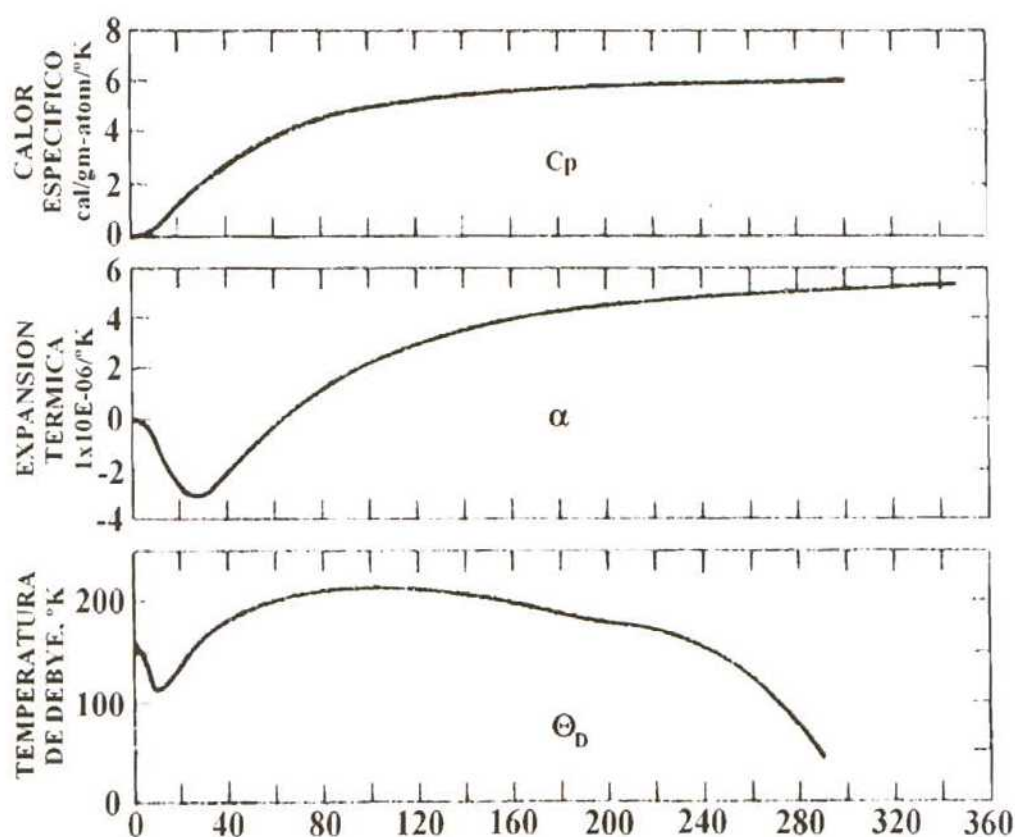


Figura 4.16. a) C_p del CdTe, b) coef. de exp. del CdTe [47, 48]. y c) temperatura de Debye del CdTe [47].

Si se compara el resultado del C_{pT} del CdTe, efectuado con el código GIBBS2 (Figura 4.13) con otros valores experimentales reportados en la literatura se observa que se aproximan a los valores experimentales de Wagman et al [45, 46] a partir de 300 K (Figura 4.14). Por debajo de 300 K los valores calculados dan el doble de los valores experimentales publicados en el Zanio en 1978 [47] (Figura 4.16.a) y en el Capper en 1994 [48] (Figura 4.15).

4.4.2 Capacidad calorífica a volumen constante:

El resultado del cálculo de la **capacidad calorífica a volumen constante** del CdTe, C_{vT} ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$) realizado con el código GIBBS2 (Figura 4.17) parte de 0K y, crece en forma exponencial hasta llegar a 50 J/molK en 200K (que coincide con el límite de Dulong Petit [49]), a partir de los 200K el C_{vT} crece muy suavemente hasta llegar a 53 J/molK en 500K. No se encontraron datos para comparar.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

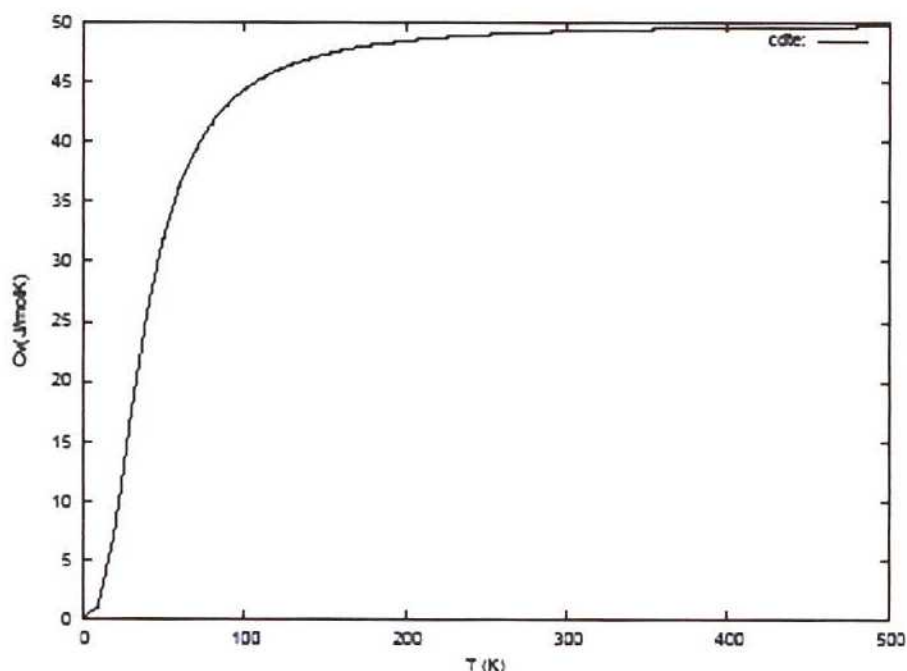


Figura 4.17. Capacidad calorífica a volumen constante del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2.

4.4.3 Coeficiente lineal de expansión térmica:

El resultado del cálculo del **coeficiente lineal de expansión térmica**, α (1/K) del **CdTe**, obtenido con el código GIBBS2 se grafica en la **Figura 4.18**. Si se lo compara con los datos experimentales referenciados en el Zanio [47], en el Landolt Börnstein [15, 26] y en el Kittel [49] (**Figura 4.16.b**) resultan de un orden mayor.

El coeficiente lineal de expansión térmica medido por Toloukian [50] (**Figura 4.21**) no presenta un mínimo en la curva, parte de un valor de $2,4 \times 10^{-6}$ en 72 K y crece hasta que a partir de 525K presenta un valor constante de $6,4 \times 10^{-6}$.

Bagot et al. en 1992 [48] (**Figura 4.20**) realizó mediciones del coeficiente lineal de expansión térmica para temperaturas superiores a 70K, cuando la temperatura es de 402 K $\alpha = 1,33 \times 10^{-5}$ y para 551 K, $\alpha = 5,25 \times 10^{-5}$.

La expansión térmica calculada con el código GIBBS2 (**Figura 4.18**) da una curva similar a la medida experimentalmente por Toloukian [50], pero de un orden mayor. Y dan del mismo orden que los resultados de Bagot de 1992 [48] a partir de 400 K.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

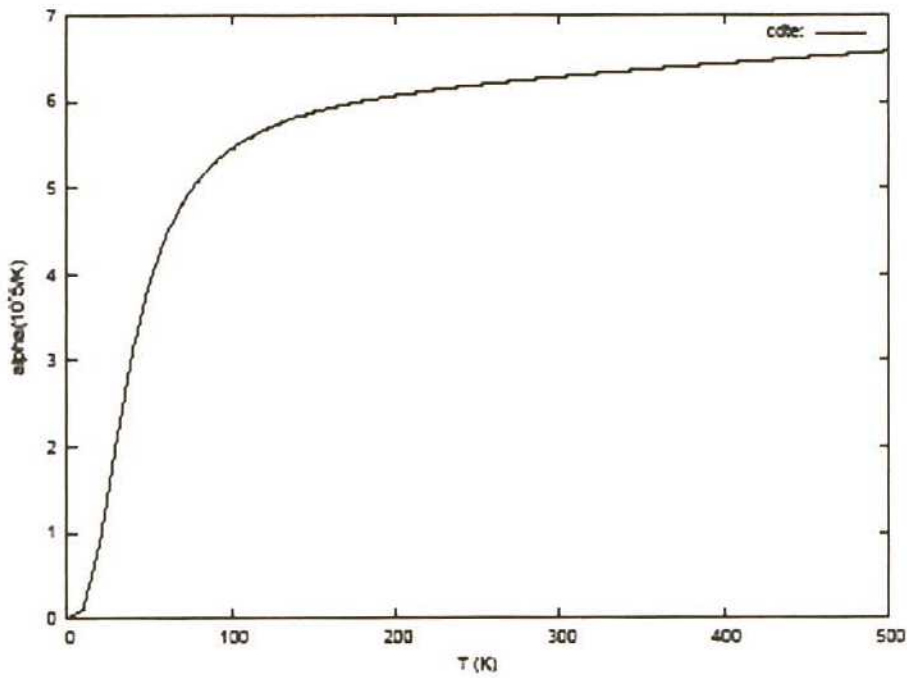


Figura 4.18. Coeficiente lineal de expansión térmica del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2. .

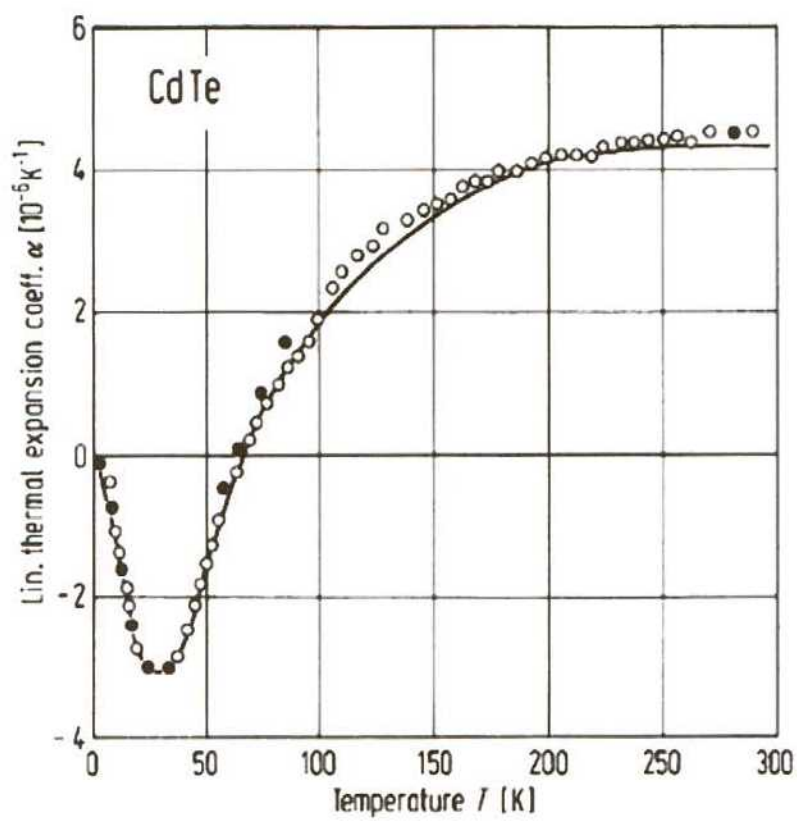


Figura 4.19. Coeficiente de expansión térmica experimental del CdTe (entre 4 K a 300 K) [47, 51].

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

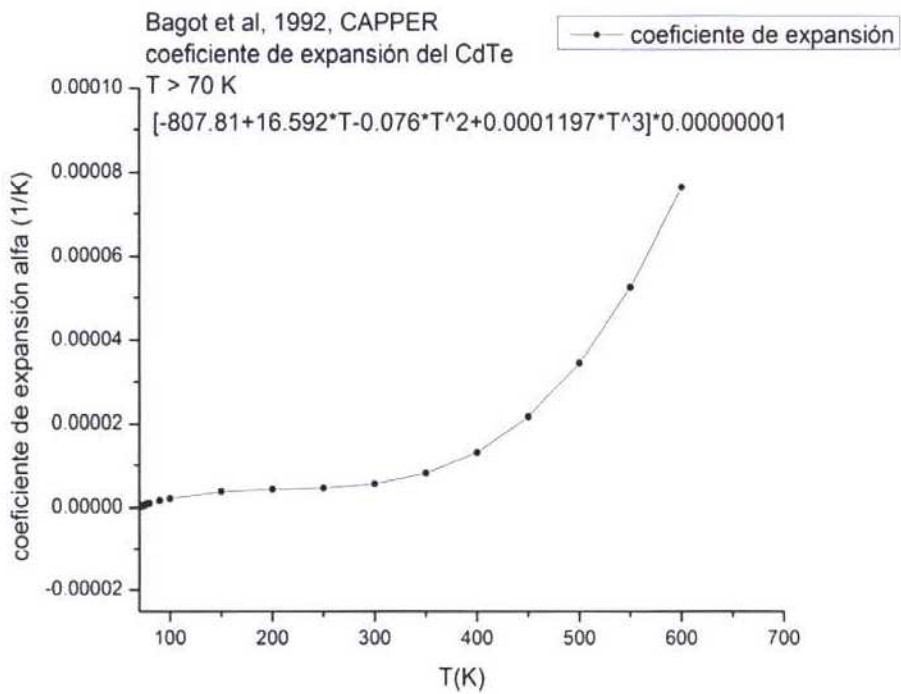


Figura 4.20. Coeficiente de expansión experimental del CdTe en función de la temperatura [48].

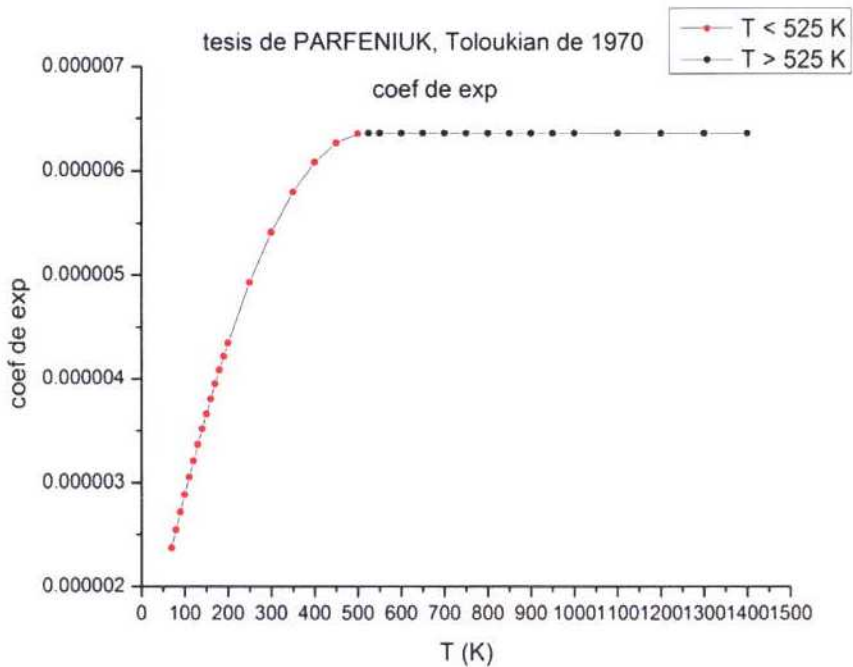


Figura 4.21. Coeficiente de expansión experimental del CdTe en función de la temperatura [46, 50].

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

4.4.4 Temperatura de Debye:

La **temperatura de Debye**, θ_D (K) del CdTe fue medida experimentalmente en el rango de 0 - 360 K (**Figura 4.16.c**, referenciadas en el libro de Zanio, 1978 [47] y, en el libro de Landolt Börnstein [15, 26]). Los datos por debajo de 25 K corresponden a las mediciones realizadas por Birch (1975) y arriba de 25 K por Demidenko (1969). La curva experimental parte con un valor aprox. de $\theta_D = 160\text{K}$ presenta un mínimo en 10 K (con $\theta_D = 120\text{K}$) y luego la temperatura de Debye crece hasta alcanzar un máximo en 100 K (con $\theta_D = 210\text{K}$), luego baja en forma muy suave hasta los 290 K (con $\theta_D = 50\text{K}$).

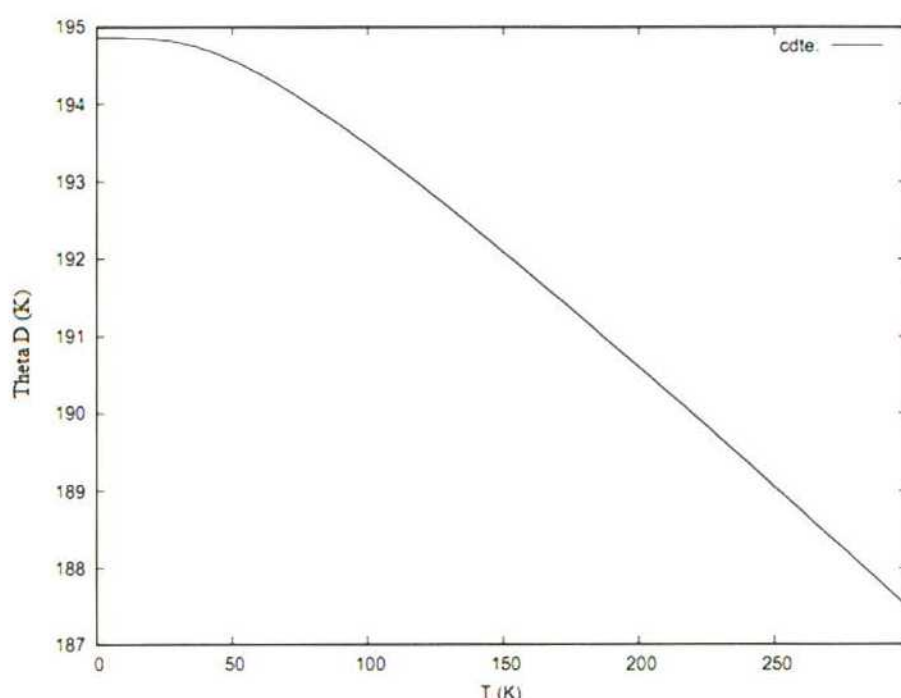


Figura 4.22. Curva de la temperatura de Debye del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2.

El resultado obtenido a partir del código GIBBS2 parte de un valor máximo de $\theta_D = 194,9\text{K}$ (**Figura 4.22**), no presenta mínimo y a partir de ahí la curva tiene una caída más suave y casi plana comparada con la experimental, descendiendo hasta un valor aproximado de $\theta_D = 187,5\text{K}$ a los 260 K. Si se lo compara con los valores experimentales de la **Figura 4.16.c** hay una muy buena aproximación en el rango comprendido entre los 120 K y 220 K.

Si se compara el valor obtenido a 0 K con otros datos experimentales, se observa que la temperatura de Debye a 0 K obtenida con el código GIBBS2 es de $\theta_D = 194,9\text{K}$, mientras que el valor experimental es de $\theta_D = 158$ K (a $T=0$ K) (del Landolt Börnstein [15, 26]). El acuerdo es del 81,1 % a 0 K.

Con respecto a la evolución de esta propiedad con la temperatura existen algunas diferencias con la definición usada por algunos autores y lo que se mide. En el caso del código utilizado para realizar el cálculo teórico (GIBBS2) la temperatura de Debye tiene que ver con un límite de integración de la llamada integral de Debye [49] es por eso que

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

nuestro gráfico no reproduce la curva que se observa en las mediciones de otros valores reportados en la bibliografía [46, 47], donde se observa un mínimo local.

4.4.5 Módulo de compresión:

El cálculo del **módulo de compresión del CdTe, B (GPa)**, fue realizado con el código GIBBS2 (**Figura 4.23**). Si se lo compara con valores reportados en la literatura a 0 K se encuentra una buena concordancia. Se han reportado diferentes valores a 0 K, por ejemplo los valores calculados por otros autores son los siguientes: 33,79 GPa y 46,68 GPa [28]; 46,179 GPa [29] y los valores obtenidos experimentalmente, son por ejemplo: 39 [15]; 44,5 [15, 26]. En nuestro caso para 0 K el valor calculado es de 35,25 GPa y, el acuerdo con el resultado experimental más cercano es del 90,4 %.

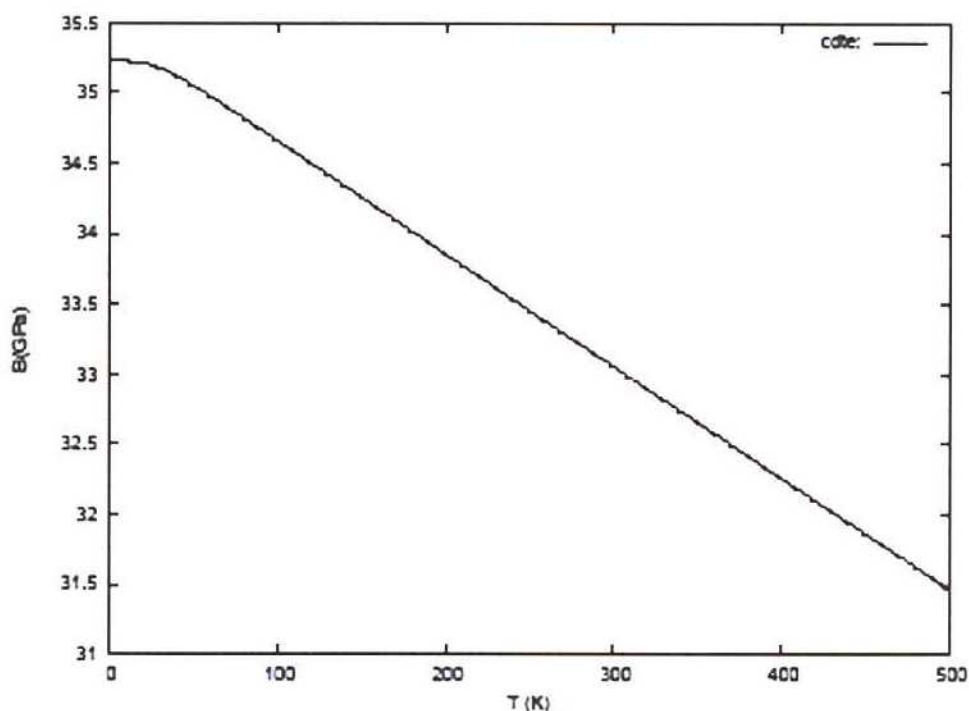


Figura 4.23. Módulo de compresión del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2.

4.4.6 Parámetro de red:

El cálculo del **parámetro de red del CdTe, a (Å)** realizado con el código GIBBS2 (**Figura 4.24**) a 300 K da un valor aproximado de 6,72 Å y a 500 K da un valor de 6,74 Å. Si se lo compara con datos experimentales, por ejemplo a 293 K da un valor de 6,4809 Å [48] y a 511 K un valor de 6,4886 Å [48], es decir que aumenta con la temperatura. Si comparamos los valores calculados con los experimentales comentados recientemente, se puede observar que los mismos son superiores a los valores experimentales. Si bien en los cálculos con el código GIBBS2 se verifica que el parámetro de red del CdTe, aumenta al aumentar la temperatura, su valor es del 3,56 % mayor a 300 K y de 3,73 % mayor a 500 K comparado con valores experimentales mencionados.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

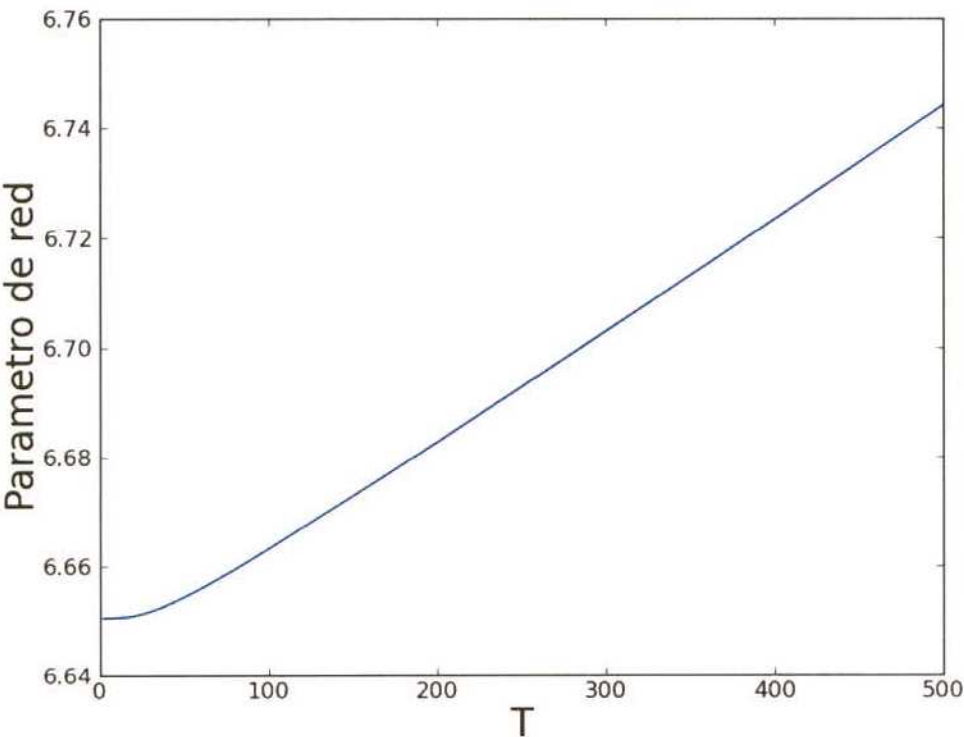


Figura 4.24. Parámetro de red del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2.

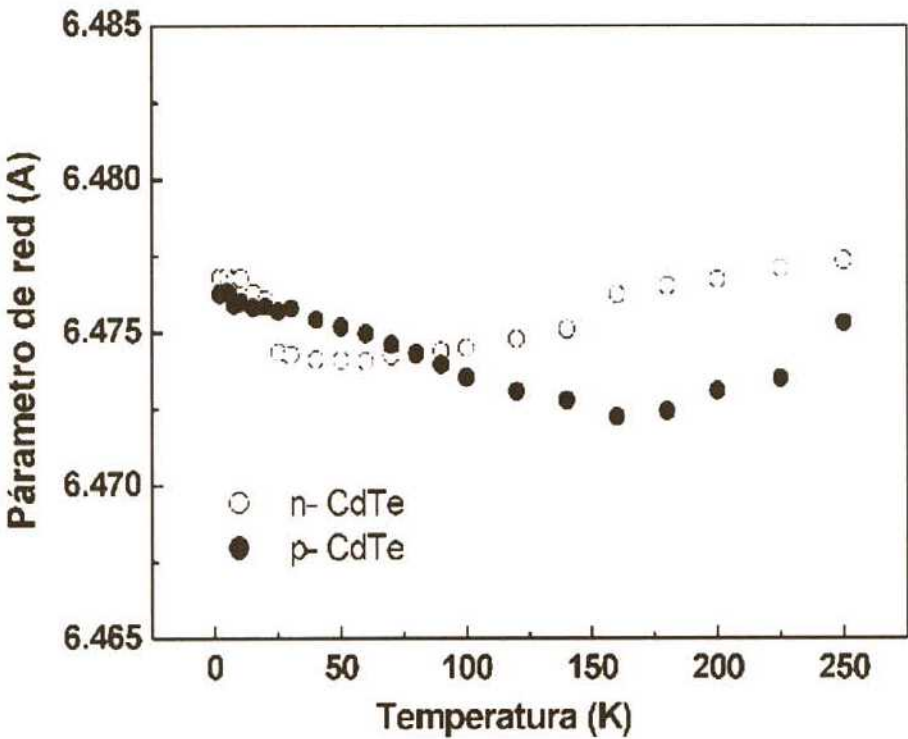


Figura 4.25. Evolución del parámetro de red con la temperatura para CdTe con conductividad tipo p y tipo n, determinado por difracción de neutrones utilizando la reflexión (111) [52].

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), con Métodos Mecano Cuánticos

En la **Figura 4.25** se pueden observar el gráfico de otros datos experimentales de la evolución del parámetro de red del CdTe con la temperatura, con conductividades tipo p y n [52]. Estos valores son inferiores a los valores experimentales mencionados anteriormente [48].

4.4.7 Conclusiones

Fue posible simular las propiedades de los semiconductores de CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at de Zn, utilizando métodos mecano-cuánticos, sin necesidad de ajustar a ningún dato experimental.

El band gap del CZT calculado a través del potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) con correlación LDA (con el código Wien2k), presenta una excelente aproximación a los valores experimentales. Los resultados obtenidos muestran un incremento de la energía de “gap” al aumentar el dopado del CdTe con Zn. Al tiempo que se observa un decrecimiento en los parámetros de celda al incrementar el contenido de Zn. Este es un resultado esperado ya que el tamaño del Zn es menor que el Cd induciendo una contracción de los enlaces metal-Te, reduciendo así los parámetros de celda.

Se produce en general un aumento de las propiedades mecánicas, al aumentar la cantidad de Zn en el CdTe. Esto se debe a que el Zn le confiere mayor dureza a la red de CdTe. Los valores del CdTe dopados con 2 % at. y 5 % at. de Zn están en el rango entre los de CdTe y ZnTe mas cerca de los valores del CdTe porque tienen menor cantidad de aleado con Zn. Si se comparan los valores de las propiedades mecánicas, calculados para el CdTe y ZnTe a través del programa WIEN2k, con los valores experimentales se ven diferencias inferiores al rango comprendido entre 8,08 % y 20,9 %.

Se calcularon diferentes propiedades del CdTe en función de la temperatura, a través del código GIBBS2, entre ellas la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión, la temperatura de Debye y el parámetro de red. El resultado de la capacidad calorífica a presión constante es comparable a las mediciones experimentales que se efectuaron en los materiales de CZT crecidos en el CINSO. El coeficiente lineal de expansión térmica es el que más se aleja de los resultados experimentales, ya que resultó de un orden de magnitud mayor. Con respecto a las restantes propiedades, en general, el acuerdo con valores experimentales y otros reportados en la bibliografía es aceptable.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

Resumen del Capítulo

En este capítulo se presentaron los cálculos de las propiedades fisicoquímicas de los materiales semiconductores: CdTe, ZnTe y CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn, empleando los códigos computacionales: WIEN2k, SIESTA y GIBBS2.

Se logró una verificación aceptable de muchas de las propiedades calculadas con los programas WIEN2k y SIESTA a 0 K, por comparación con valores experimentales reportados en la bibliografía. Entre ellas el ancho de bandas de energías prohibidas (band-gap) y el parámetro óptimo de celda de todos los semiconductores mencionados; la longitud de enlace sólo del CdTe y ZnTe. Las propiedades mecánicas tales como las constantes elásticas y el módulo de compresión sólo del CdTe y ZnTe.

Se logró calcular las propiedades del CdTe en función de la temperatura con el programa GIBBS2 a partir de los valores de energía en función del volumen determinados a 0 K con el programa WIEN2k. Entre ellas el parámetro de red, la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión y la temperatura de Debye. Estos resultados previos fueron positivos y permiten sentar las bases para continuar con los cálculos de las propiedades en función de la temperatura del CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn, que se utilizarán para modelizar el proceso de solidificación del CZT a través de elementos finitos (ver los detalles en el Capítulo 5).

4.5 Referencias bibliográficas

- [1] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an augmented-plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Univ. Wien, Viena, Austria (2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [4] J.P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [5] P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996). 3865.
- [6] J.P. Perdew, S. Kurth, P. Blaha, Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544.
- [7] T. Jianmin, J.P. Perdew, V. Saroverov, G. Scuseria, Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401.

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

-
- [8] Z. Wu and R. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B* 73 (2006), p. 235116.
 - [9] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 115131.
 - [10] F. Tran, P. Blaha *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
 - [11] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 2745.
 - [12] N. Troullier and J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1993.
 - [13] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, *New Numerical Recipes*, Cambridge University Press, New York (1986).
 - [14] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1977) 5188.
 - [15] K.H. Hellwege, O. Madelung, Landolt-Börnstein (editors), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group III, Vols. 17a, Springer, New York (1982).
 - [16] B. Gil and D.J. Dunstan, Tellurium-based II-VI compound semiconductors and heterostructures under strain, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 428.
 - [17] L. Hedin, New method of calculating the one-particle Green's Function with application to the electron-gas, problem, *Phys. Rev.* 139 (1965) A796.
 - [18] M. Weissmann and L. Errico, The role of vacancies, impurities and crystal structure in the magnetic properties of TiO_2 , *Physica B* 398 (2007) 179.
 - [19] Koteski, H. Haas, E. Holub-Krappe, N. Ivanovic, H.E. Mahnke, Bond lengths in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ beyond linear laws revisited, *J. of Alloys and Compounds* 371 (2004) 138.
 - [20] J Franc, P Hlídek, P Moravec, E Belas, P Höschl, L Turjanska and R Varghová, Determination of energy gap in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0-0.06$), *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 15 (2000) 561.
 - [21] J. Yang, Y. Zidon, Y. Shapira, Alloy composition and electronic structure of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ by surface photovoltage spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 703.
 - [22] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS , CdSe , and CdTe , *Physica B* 373 (2006) 124.
 - [23] N Korozlu, K Colakoglu and E Deligoz; Structural, electronic, elastic and optical properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ mixed crystals, *J. Phys. Condens. Matter* 21 (2009) 175406.
 - [24] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F.El Haj Hassan. Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS , CdSe and CdTe compounds, *Computational Materials Science* 50 (2011) 1460.
 - [25] M. Becerril, H. Silva-López and O. Zelaya-Angel, *Rev. Mex. Fis.* 50 (2004) 588.
 - [26] K.H. Hellwege and O. Madelung (ed), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Landolt-Börnstein New Series Group III vol 22a), New York: Springer (1982).
 - [27] P. Capper P, Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications. In: Durose K (ed), *Trends in structural defects in narrow-gap II-VI semiconductors* Section 11. Chapman&Hall (1997).

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

-
- [28] A.E. Merad, M.B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, Full-potential investigation of the electronic and optical properties of stressed CdTe and ZnTe, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 333.
- [29] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janabergenov, Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films, *Physica B* 387 (2007) 227.
- [30] X. Chen, X. Hua, J. Hu, J.M. Langlois, W. A. Goddard III, Band structures of II-VI semiconductors using Gaussian basis functions with separable ab initio pseudopotentials: Application to prediction of band offsets, *Physical Review B* 53 (1996) 1377.
- [31] H. Rozale, A. Lazreg, A. Chahed, P. Ruterana, Structural, electronic and optical properties of the wide-gap $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ternary alloys Superlattices and Microstructures, 46 (2009) 554.
- [32] W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids. The Physics of the Chemical Bond*, San Francisco: Freeman (2004).
- [33] A.D. Milns, D.L. Feucht, *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*, New York Academic (1972).
- [34] N. H. Abrikosov, L. E. Shelimova, *Semiconductor Compounds, Their Preparation and Properties*, in Russian, Nauka, Moscow (1967) 175 pages.
- [35] R. Granger, *Properties of Narrow Gap Semiconductors*, ed P Capper, London: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers 10 (1994) 312.
- [36] J Franc, P Hlídek, P Moravec, E Belas, P Höschl, L Turjanska and R Varghová, Determination of energy gap in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x = 0-0.06$), *Semicond. Sci. Technol.* 15 (2000) 561.
- [37] S.P. Tobin, *J. Electron. Mater.* 24 (1995) 697.
- [38] B.H. Lee, *J. Appl. Phys* 41 (1970) 2988.
- [39] M. Becerril, H. Silva López, O. Zelaya Angel, Chalcogenides of II, IV and V Group Elements of the Periodic System (Moscow: Annual Reviews), *Rev. Mex. Fis.* 50 (2004) 588.
- [40] B.K. Agrawal, S. Agrawal, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 8321.
- [41] H.J. McSkimm, D. G. Thomas, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 56.
- [42] S Mnasri, S Abdi-Ben Nasrallah, N Sfina, N Bouarissa and M Said. Electronic, lattice vibration and mechanical properties of CdTe, ZnTe, MnTe, MgTe, HgTe and their ternary alloys, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 095008.
- [43] A. Otero de la Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 1708.
- [44] A. Otero de la Roza, D. Abbasi Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232.
- [45] D.D. Wagman, *Selected Values of Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards Series 270, U.S. Department of Commerce, Washington (1968-1971).
- [46] Parfeniuk, C.L., *Mathematical Modelling of the vertical Bridgman growth of cadmium telluride*, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Vancouver (1990) pp. 65-82.
- [47] Zanio, K., *Cadmium Telluride: Materials Preparation, Physics, Defects, Applications. Semiconductors and Semimetals*, Vol. 13, Academic Press (1978) 9.
- [48] Capper, *Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications*. In: Durose K (ed), *Trends in structural defects in narrow-gap II-VI semiconductors* Section 11, Chapman&Hall (1994).

Capítulo 4. Resultados de la Modelización de las propiedades del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$), con Métodos Mecano Cuánticos

- [49] Ch. Kittel, W.D. Knight, A. Malvin, Ruderman, Mecánica, Berkeley physics course – volumen 1. Editorial Reverté SA.(1992).
- [50] Y.S. Toloukian, Series Editor, Thermophysical Properties of Matter, the TPRC data series, IFI/Plenum, New York (1970 9).
- [51] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook, Springer Ed., 3rd Edition, Berlin, Secc. 2.39 (2004) 232.
- [52] V. Corregidor, D. Martín y Marrero, E. Diéguez, Apl. Phys. A 74 (2002) 1206.

Capítulo 5
Resultados del Modelado con Métodos
Numéricos basados en Elementos Finitos, del
crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$
($0 \leq y \leq 0,1$) por la Técnica de Bridgman

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la modelización del crecimiento del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) (CZT) utilizando la técnica de Bridgman, mediante elementos finitos, centrándose en el estudio del campo de temperaturas desarrollado en la ampolla durante la solidificación.

El desarrollo teórico de las ecuaciones que se emplearon para efectuar la simulación computacional se encuentra detallado en el Capítulo 3, Sección 3.3.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Etapa de postprocesamiento

5.2.1.1 Validación del modelo matemático

Para validar el modelo matemático se utilizó el perfil de temperatura sobre la pared y el centro del horno vacío, obtenidos previamente en forma experimental (Capítulo 3, sección 3.3, **Figura 3.19**). Para ello se empleó el primer nivel de la estrategia de cálculo, o sea el horno vacío, sin la ampolla de cuarzo dado que hasta el momento es el único caso posible de medir en el laboratorio.

El perfil de temperaturas en la pared del horno se impuso como condición de contorno del modelo y las temperaturas en el centro del modelo fueron calculadas por simulación. Estos valores calculados se compararon con el perfil experimental en el eje axial del horno Bridgman.

La comparación se presenta en la **Figura 5.1** Para el modelo se empleó una malla FINA con 65453 nodos y 18636 elementos, el tiempo de cálculo fue de 1,67 horas. En la **Figura 5.1** se observa que hay un ajuste muy bueno en los valores de temperatura de 20 a 55 cm donde la diferencia máxima es de 10 °C. En el rango situado entre 8 y 20 cm presenta una diferencia máxima de 50 °C, También en los extremos se observa una diferencia entre el modelo y los datos experimentales, la cual es menor a los 40 °C.

El ajuste obtenido en el rango comprendido entre 20 cm y 55 cm indica que el modelo es válido para ser utilizado en la simulación del crecimiento de CZT pues el proceso principal de solidificación se da entre 38 cm y 44 cm, zona comprendida en el intervalo donde el modelo fue satisfactorio. Sólo hay una diferencia de temperatura, despreciable, en una región donde el lingote ya se ha solidificado completamente y no es significativo para dicho proceso.

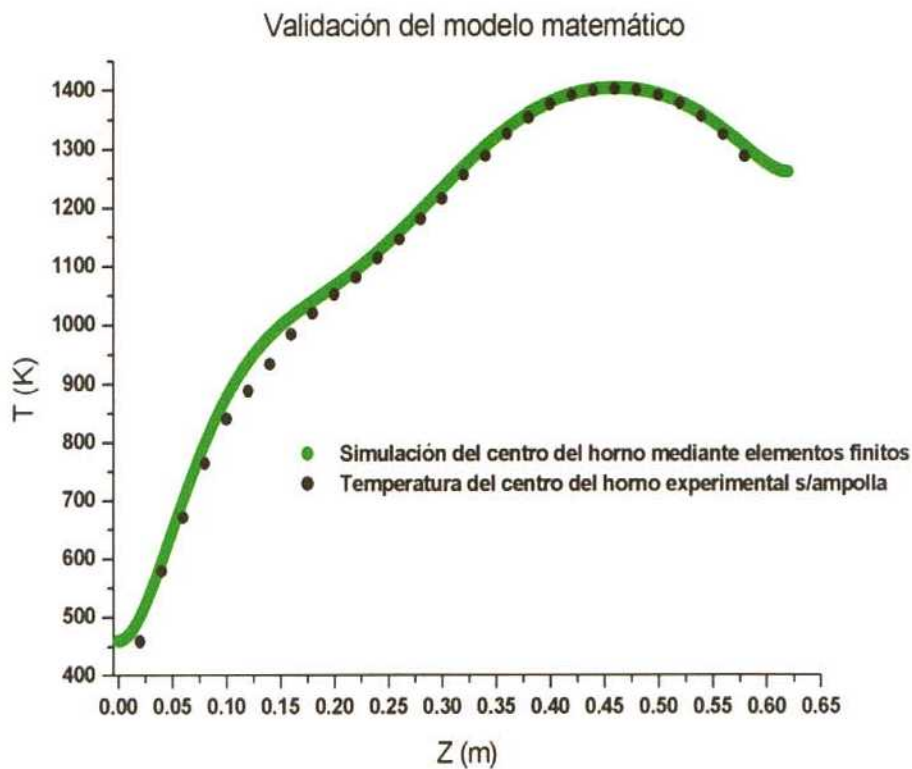


Figura 5.1. Comparación del perfil de temperatura medido a lo largo del eje axial del horno con el resultado de la simulación.

5.2.1.2 Sensibilidad del Modelo al Grado de Refinamiento del Mallado

Se utilizaron tres diferentes densidades de malla para examinar la sensibilidad del modelo al tamaño del mallado en el horno Bridgman sin considerar las ampollas en su interior. Se usaron una densidad GRUESA: 325 nodos, una densidad INTERMEDIA: 18067 nodos y una densidad FINA 65453 nodos, Figuras 5.2, 5.4 y 5.6, respectivamente.

En las Figuras 5.3, 5.5 y 5.7 se presentan las comparaciones de los perfiles de temperatura simulados con los experimentales en el centro del horno Bridgman (que corresponde a su eje de simetría), para analizar si la malla asignada al modelo, en la simulación, reproduce el perfil experimental.

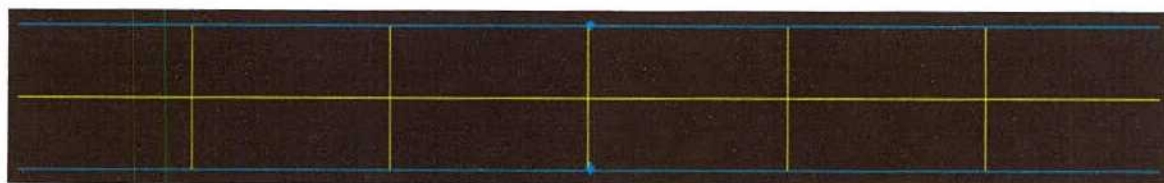


Figura 5.2. Malla GRUESA con 325 nodos y 168 elementos.

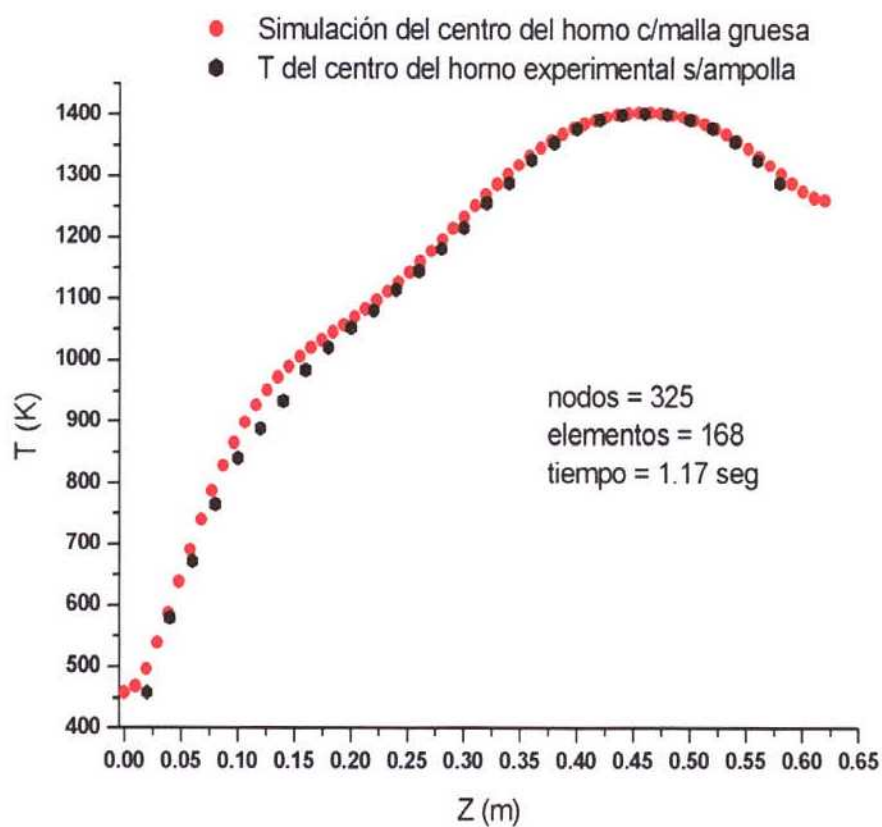


Figura 5.3. Comparación del perfil experimental de la temperatura en el centro del horno vacío con el resultado de la simulación usando una malla GRUESA. Se indica también el tiempo de cálculo.

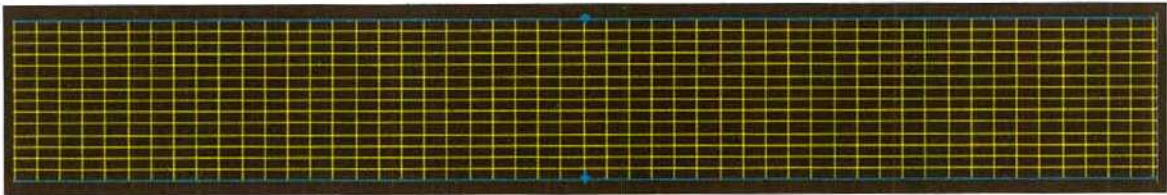


Figura 5.4. Malla INTERMEDIA con 18067 nodos y 5343 elementos.

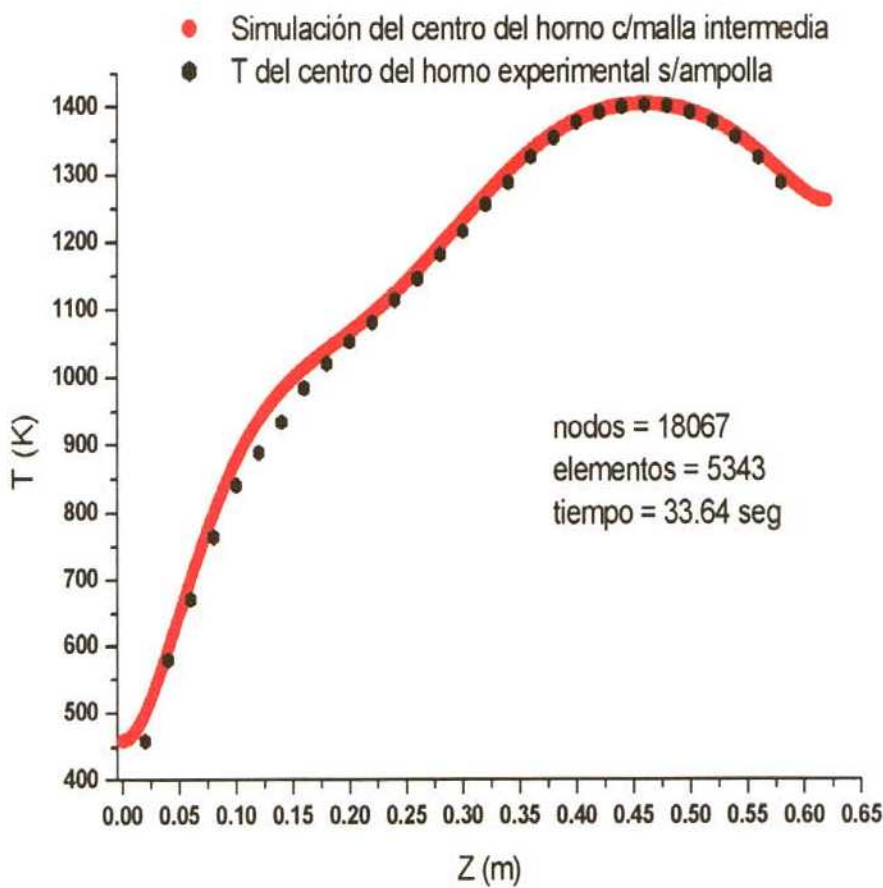


Figura 5.5. Comparación del perfil experimental de la temperatura en el centro del horno vacío con el resultado de la simulación usando una malla INTERMEDIA. Se indica también el tiempo de cálculo.

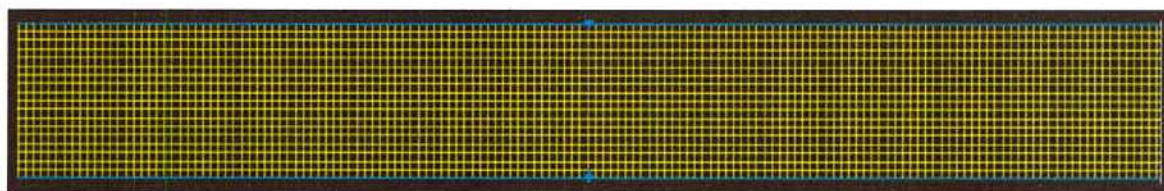


Figura 5.6. Malla FINA con 65453 nodos y 18636 elementos.

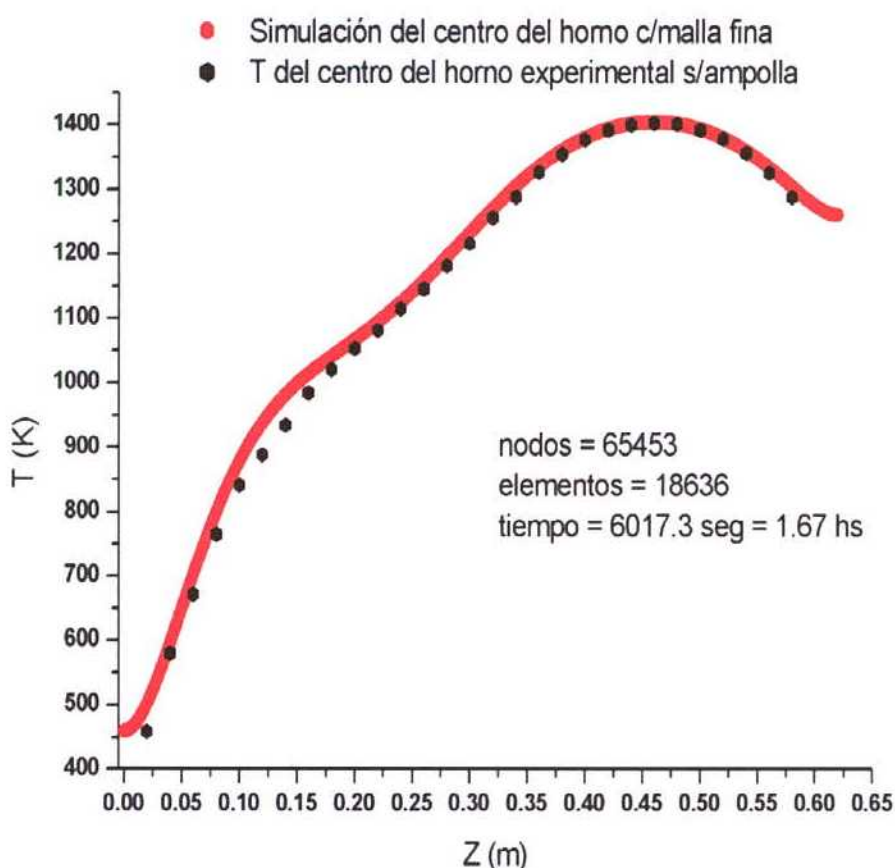


Figura 5.7. Comparación del perfil experimental de la temperatura en el centro del horno vacío con el resultado de la simulación usando una malla FINA. Se indica también el tiempo de cálculo

Los resultados del refinamiento del mallado en el valor de la temperatura sobre el eje axial del horno fueron los siguientes:

- la malla GRUESA da valores de temperatura con un error relativo de 0,1 % en el punto solidificación del CZT y se ajusta al perfil de temperatura experimental en la parte útil del horno, los puntos de la malla están distanciados 1,91 mm y el tiempo de cálculo fue de 1,17 s,

- la malla INTERMEDIA también presenta valores de temperatura con un error relativo de 0,1 % en el punto solidificación del CZT y se ajusta al perfil de temperatura experimental en la parte útil del horno, los puntos están distanciados 0,99 mm y el tiempo de cálculo fue de 33,64 s;
- la malla FINA al igual que en los casos anteriores presenta valores de temperatura con un error relativo de 0,1 % en el punto solidificación del CZT y se ajusta al perfil de temperatura experimental en la parte útil del horno, los puntos de la malla están distanciados 0,70 mm y el tiempo de cálculo fue de 1,67 hs.

En los tres mallados considerados el ajuste de la curva a los datos experimentales es idéntico. Por lo tanto, la selección se basará en el tiempo de cálculo y el espaciamiento de los puntos.

Se encontró que la malla INTERMEDIA con 18067 nodos y 5343 elementos es el óptimo, ya que representa los valores de temperatura con un espaciamiento de 0,99 mm, lo cual es satisfactorio para su posterior empleo en el modelado de la ampolla de altura 200 mm de longitud y, el tiempo de cálculo tiene un valor de 33,64 s el cual es aceptable, en particular considerando que la malla FINA demora 180 veces más tiempo de cálculo.

5.2.1.3 Simulación de la etapa transitoria. Simulación del movimiento de la ampolla dentro del horno

5.2.1.3.1 Modelo

La simulación del movimiento vertical de la ampolla dentro del horno forma parte del segundo nivel de estrategia. En este caso, el dominio está formado por el horno y la ampolla vacía. Se consideran dos tipos de ampollas, en primer lugar una ampolla de pared simple de cuarzo y en segundo lugar una ampolla de pared doble. En ambos casos, la ampolla simple o la ampolla interna de la cápsula de doble pared, está en vacío. Se analiza la transferencia de calor desde el horno a la ampolla.

Se comparan dos métodos de cálculo del modelado, una en forma dependiente del tiempo y otro en forma estacionaria. El primero considera un movimiento continuo de la condición de contorno de temperatura del horno. El segundo considera diferentes estadios de la ampolla en su desplazamiento dentro del horno.

La razón de proponer estos dos métodos diferentes es que, para obtener los resultados de temperatura de una posición dada, con el primer método es necesario calcular las temperaturas en todas las posiciones anteriores, en cambio, con el segundo método se calcula directamente la temperatura en la posición de interés.

La diferencia conceptual entre ambos métodos es que en el primero, dependiente del tiempo, se tiene en cuenta la historia térmica del sistema (ampolla y horno) y en el segundo método no.

5.2.1.3.2 Condiciones de contorno adicionales

La condición de contorno que se utiliza en la pared del horno vertical Bridgman se obtuvo modificando el perfil de quinto grado que se había obtenido al correlacionar los valores experimentales, reemplazando la variable “Z” por “ $x - v * t$ ”, como se muestra a continuación:

$$T(K) = 296,485 + 10004,8 * (x - v * t) - 59468,3 * (x - v * t)^2 + 198817 * (x - v * t)^3 - 308627 * (x - v * t)^4 + 172850 * (x - v * t)^5$$

donde x se expresa en [m], v en [m/s], t en [s] y T en [K].

Se calculan los valores de la temperatura en la ampolla para dos velocidades 1,66 mm/h y 3,32 mm/h. A la velocidad de 3,32 mm/h, la variable x toma valores desde 0,58 m a 0 m y el tiempo estimado para crecer un lingote de 6 cm a dicha velocidad es de 18 hs. A la velocidad de crecimiento más lenta de 1,66 mm/h, la variable x toma valores desde 0,58 m a 0 m y el tiempo estimado para crecer el lingote de 6 cm es de 36 hs.

Para apreciar la inercia térmica debida a la ampolla, se simuló el desplazamiento del perfil de temperatura a lo largo del horno utilizando el primer nivel de estrategia de cálculo y, se impusieron los mismos valores de velocidad antes descriptos.

5.2.1.3.3 Comparación de los resultados obtenidos por el método dependiente del tiempo con los obtenidos por el método estacionario

Se calcularon los valores de temperatura con el método dependiente del tiempo y el método estacionario. Para el dominio del nivel 1 (horno vacío) y del nivel 2 (horno con ampolla) se seleccionaron los perfiles de temperatura correspondientes a 10 y 20 hs desde el inicio de la solidificación.

La comparación en el nivel 1:

Los perfiles de temperatura en el eje axial del horno para 10 y 20 hs, se muestran en la **Figura 5.8**. En dicha figura se observa que hay un ajuste total entre los resultados de ambos métodos.

El método dependiente del tiempo demandó 47,64 s y 95,27 s para dar los resultados correspondientes a 10 h y 20 h, respectivamente.

El método estacionario demandó 673,2 s y 1468,8 s para dar los resultados correspondientes a 10 h y 20 h, respectivamente.

El método estacionario podría ser adecuado para abordar este cálculo, ya que el efecto de la inercia térmica es despreciable y tiene la ventaja de demandar un tiempo de cálculo aceptable.

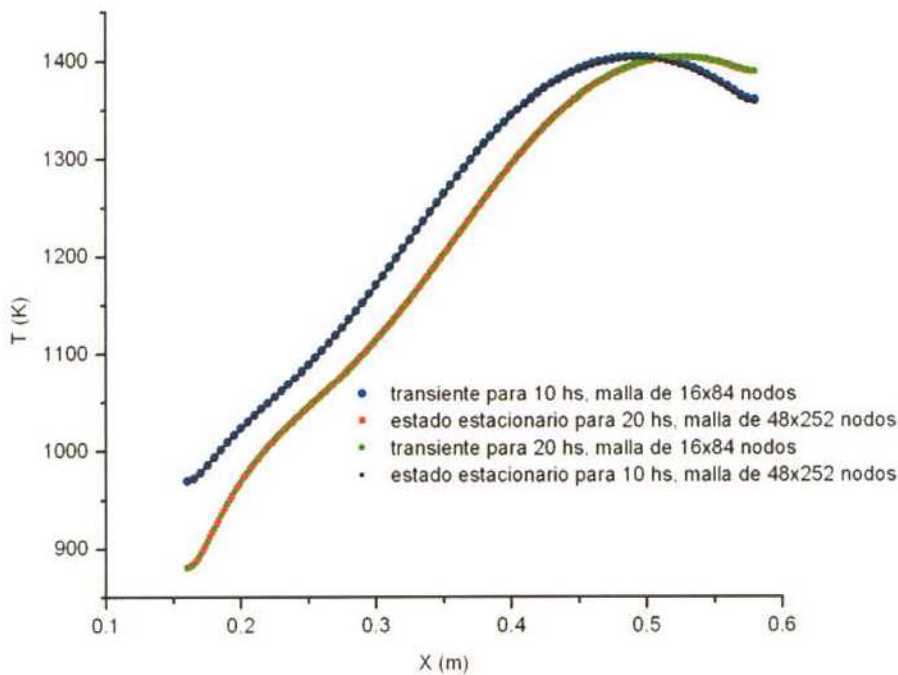


Figura 5.8. Perfiles de temperatura en el eje axial del horno vacío (nivel 1 de estrategia) obtenidos por el método dependiente del tiempo y el método estacionario, para 10 hs y 20 hs.

La comparación en el nivel 2:

Los perfiles de temperatura en el eje de simetría del sistema horno-ampolla de doble pared para 10 y 20 h, se muestran en la **Figura 5.9**. Los valores de temperatura se dan únicamente en la región donde está ubicada la ampolla (0,365 m a 0,54 m). En dicha figura se observa una diferencia de valores de temperatura entre el modelo estacionario y el transiente.

En la parte superior de la ampolla los valores calculados en estado estacionario son mayores que los obtenidos con el modelo transiente, por ejemplo en la coordenada 0,54 m para la simulación a 20 h la diferencia es de 7 K; de manera similar para la simulación a 10 h la diferencia es de 3 K.

En cambio, en la parte inferior de la ampolla los valores calculados en estado estacionario son menores que los obtenidos con el modelo transiente por ejemplo en la coordenada 0,365 m para la simulación a 20 h la diferencia es de 2 K, de manera similar para la simulación a 10 h la diferencia es de menos de 1 K.

Esto estaría indicando que, el efecto de inercia térmica es más importante cuando se tiene la ampolla que cuando la simulación no la incluye.

Para seleccionar entre uno de los dos métodos (transiente ó estacionario) se tiene en cuenta que la solidificación ocurre en la parte inferior de la ampolla donde los valores de temperatura calculados por el método estacionario son cercanos a los calculados con el método dependiente del tiempo con diferencias menores a 2 K.

Respecto del tiempo de cálculo, el método dependiente del tiempo demanda 745,2 s y 1490,4 s para dar los resultados correspondientes a 10 h y 20 h, respectivamente; y el método estacionario demandó 128,8 s y 129,53 s para dar los resultados correspondientes a 10 h y 20 h, respectivamente.

Las diferencias entre las temperaturas entre los dos métodos es menor que 2 K en la zona donde se produce la solidificación, el método estacionario demanda menos tiempo que el método de cálculo dependiente del tiempo.

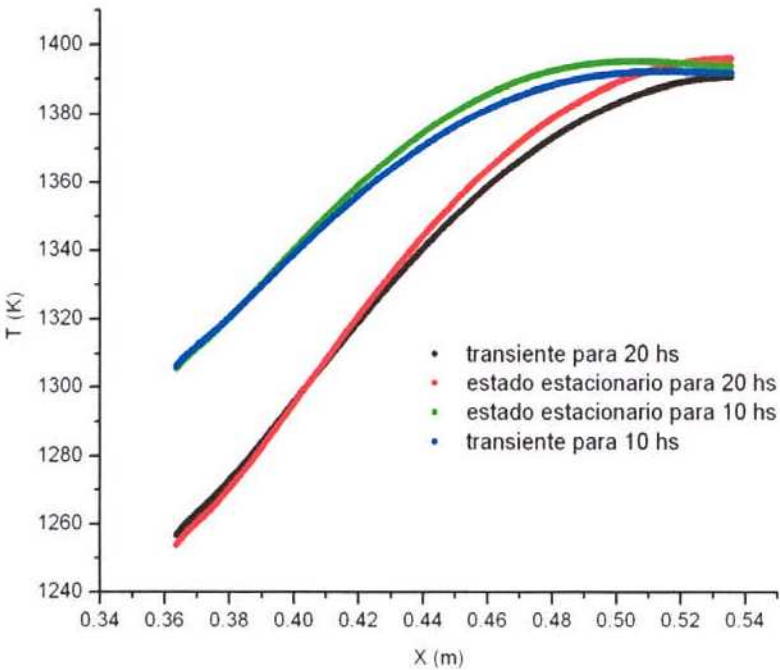


Figura 5.9. Perfiles de temperatura en el eje axial del horno en la región ocupada por la ampolla con pared doble (nivel 2 de estrategia) resueltos por el método dependiente del tiempo y el método estacionario, para 10 h y 20 h.

El trabajo experimental indica que la velocidad de crecimiento es pequeña y, según lo observado en la sección anterior, donde el método estacionario era menos demandante en cuanto a tiempos de cálculo y, dado que da resultados cercanos a los predichos por el método dependiente del tiempo, se realiza la simulación del proceso de solidificación considerando estados cuasi-estacionario, para la determinación del campo de temperaturas en el nivel 3 de la estrategia de cálculo.

5.2.1.4 Modelización de la forma de la interfase de solidificación

5.2.1.4.1 Modelo

Se realiza la modelización numérica del proceso de solidificación de monocristales de $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) (CZT) crecidos en un horno vertical, tipo Bridgman. Para ello se emplea el nivel 3 de estrategia, el interior de la ampolla parcialmente lleno con el semiconductor y, parcialmente en atmósfera de vacío. Este nivel de la estrategia se subdivide en dos etapas.

En la primera etapa, se considera el dominio constituido por el horno vertical Bridgman en el cual hay una doble ampolla de pared de cuarzo con CZT en estado líquido que desciende a una velocidad constante (Capítulo 3, Sección 3.3, **Figura 3.17.c**). Se obtiene el perfil de temperaturas sobre la pared exterior de la ampolla interna de cuarzo y esta información se utiliza en la segunda etapa para simular la solidificación.

En la segunda etapa, se considera la ampolla interna de cuarzo conteniendo el CZT con un interfaz sólido-líquido, que puede ser observada en los resultados de la simulación mediante la isoterma de cambio de fase (1365 K). No hay una división del dominio entre la fase sólida y la fase líquida, que es un “bloque único”. El programa de modelización no distingue el sólido del líquido por una interfase sino por las diferencias de las propiedades con la temperatura. Inicialmente hay sólo una fase líquida, con el transcurso del tiempo y a medida que disminuye la temperatura solidifica la fase sólida en contacto con la fase líquida. Finalmente, queda una fase totalmente sólida en la ampolla interna de cuarzo.

La simulación continúa siguiendo el movimiento de la interfase hasta alcanzar la solidificación completa del semiconductor. Se analiza la forma y la posición de la interfase sólido-líquido a lo largo de la ampolla interna de cuarzo.

En la tercera etapa, se realiza la solidificación del CZT considerando despreciable la convección en el líquido (ver el **ANEXO II**). Para el estudio de las ecuaciones de transferencia de calor solo se han tenido en cuenta los mecanismos de radiación y conducción, desechando la transferencia por convección, ya que se considera que los modelos de conducción poseen un mayor grado de exactitud y confianza que los modelos de convección que son de una elevada complejidad y en general no dan buenos resultados [1-2]. Los modelos de conducción y radiación reproducen los resultados experimentales en forma excelente. La transferencia de calor por conducción en las diferentes partes del sistema fue evaluada multiplicando la conductividad del material por el gradiente de temperatura y la transferencia por radiación utilizando la ecuación de Stefan-Boltzmann, suponiendo que la misma se comporta como un cuerpo negro perfecto, y que los demás medios en el sistema son no-participativos, es decir solo absorben o transmiten pero no radian [3]. La ampolla de cuarzo permanece fija y el perfil de temperaturas sobre la ampolla interna se modifica con una velocidad de igual módulo y signo contrario a la velocidad de desplazamiento de la misma, esta condición de contorno fue extraída del resultado del nivel 2 de la estrategia de cálculo.

5.2.1.4.2 Malla

La malla utilizada posee 13.671 nodos y 3.165 elementos (Figura 5.10), se emplearon elementos cuadriláteros isoparamétricos constituidos por nueve nodos. Un detalle de la malla de la ampolla interna de cuarzo se puede observar en la Figura 5.11, la malla en la punta cónica de la ampolla interna de cuarzo, en la Figura 5.12 y 5.13 y un detalle de la malla de la interfaz CZT – vacío, en el interior de la ampolla interna de cuarzo, en la Figura 5.14. La distancia media entre los nodos es de 0,70mm en el seno del líquido y de 0,15 mm en el líquido cercano a la pared interna de la ampolla.

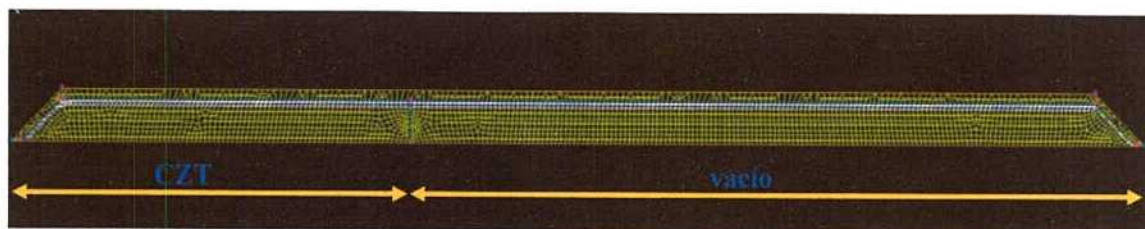


Figura 5.10. Malla completa de la ampolla interna de cuarzo conteniendo el CZT (en la región izquierda del dibujo) y la atmósfera de vacío (en la región derecha del dibujo).

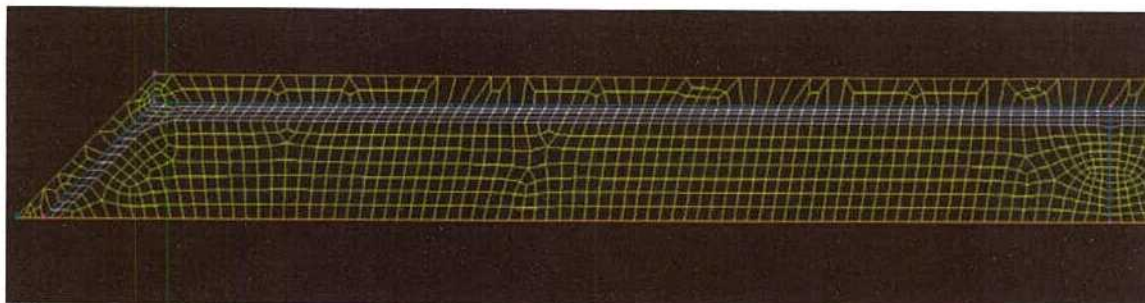


Figura 5.11. Detalle de la malla de la ampolla interna de cuarzo ocupada parcialmente por el CZT.

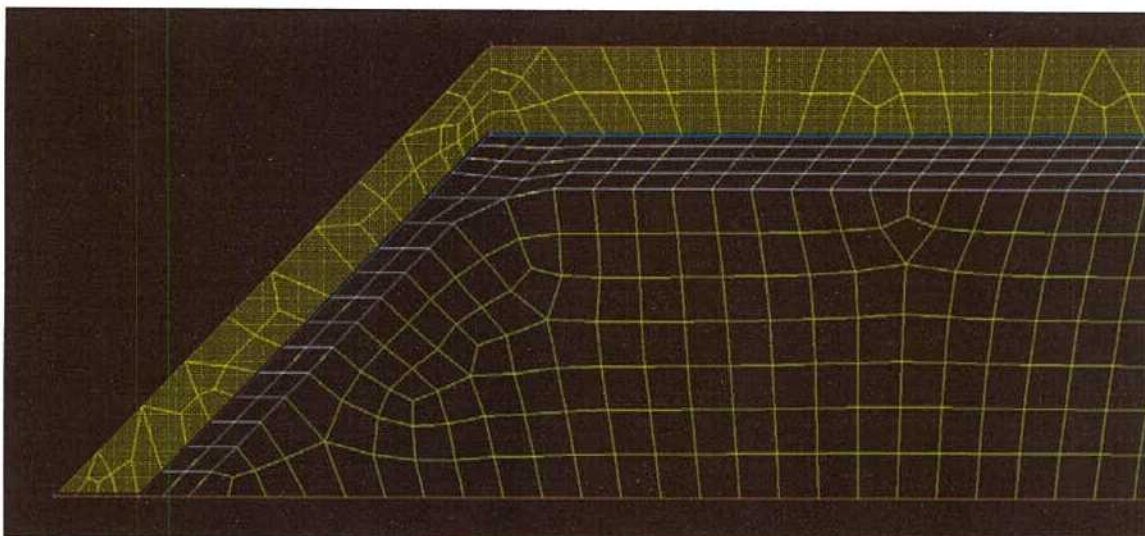


Figura 5.12. Detalle de la malla de la punta cónica inferior de la ampolla interna de cuarzo, donde se puede ver el espesor de la pared de la cápsula de cuarzo en amarillo.

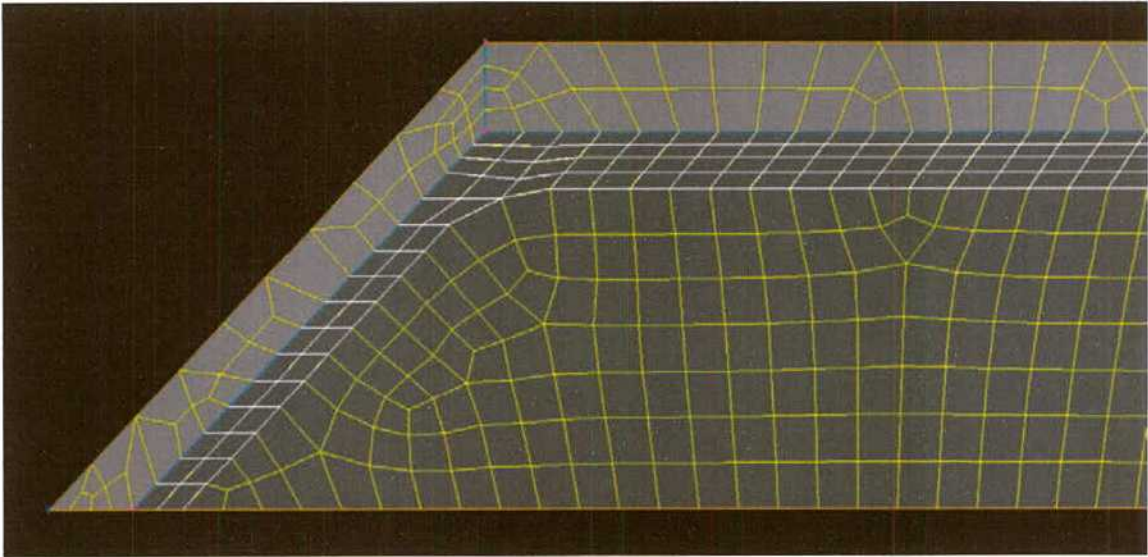


Figura 5.13. Detalle de la malla de la punta cónica inferior de la ampolla interna de cuarzo en color gris para observar mejor la forma de los elementos de la malla.

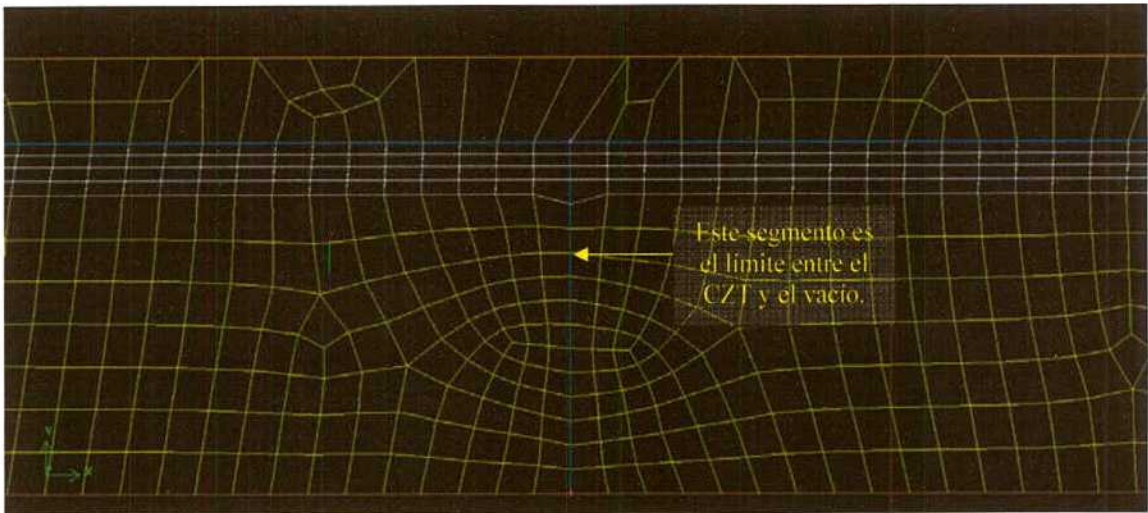


Figura 5.14. Detalle de la malla de la interfase CZT–vacío, en el interior de la ampolla interna de cuarzo.

5.2.1.4.3 Resultados y discusión de la simulación de la interfase sólido-líquido.

En esta sección se presentan los resultados de la simulación computacional del crecimiento del CZT, a través de la técnica de Bridgman, para obtener la forma de la interfase sólido-líquido. Se emplearon diferentes velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo, entre ellas: 3,32 mm/h, 1,00 mm/h y 0,50 mm/h, el primer valor mencionado

corresponde a uno de los motores sincrónicos que se utilizó en el CINSO-CITEDEF para efectuar, posteriormente, crecimientos monocristalinos de CZT.

La forma de la interfase sólido-líquido es una característica importante para los materiales cristalinos que se crecen en forma masiva a partir de la masa fundida, tiene una fuerte influencia e impacto en las propiedades y en la calidad estructural de los cristales.

Durante la solidificación de los cristales hay grandes gradientes térmicos axiales y radiales cerca de la interfase sólido-líquido que provocan altas tensiones térmicas en el cristal. Estos gradientes térmicos pueden contribuir a la generación de defectos. La forma de la interfase sólido-líquido depende de la relación entre el flujo del calor radial y el axial. Si el flujo de calor radial es cero la interfase sólido-líquido es plana, en este caso se minimiza la tensión térmica. Si el calor radial perdido es más grande que el calor axial perdido la interfase sólido-líquido es cóncava, en este caso se pueden generar defectos tales como: maclas, granos múltiples, mayor densidad de dislocaciones, etc. Si el calor axial perdido es más grande que el calor radial perdido se formará una interfase sólido-líquido convexa que produce por lo general una menor cantidad de defectos con alto porcentaje de material monocristalino.

Las isothermas de solidificación (1365K ó 1092 °C) que resultaron de la simulación computacional se pueden observar en la **Figura 5.16**, hora por hora, para cada una de las velocidades mencionadas.

En la **Tabla 5.1** se detallan las simulaciones realizadas para obtener la interfase de solidificación, aunque no figuran los cálculos para el total de las horas de crecimiento de un lingote de CZT de 6 cm de longitud (para una velocidad de 3,32 mm/h el crecimiento dura aprox. 18 h, para una velocidad de 1,00 mm/h el crecimiento dura 60 h y para una velocidad de 0,50 mm/h el crecimiento dura 120 h). En todos los casos se empleó la misma malla, ver las **Figura 5.10 a 5.14**. La condición de contorno de la pared de la ampolla fue determinada por simulación desplazando el perfil de temperatura sobre la pared del horno en función del tiempo.

Tabla 5.1. Simulaciones realizadas para observar la interfase de solidificación.

Velocidad de traslación. [mm/h]	Número de simulaciones resueltas	Tiempo de cálculo individual promedio [h]	Tiempo de cálculo global [h]	Figura
3,32	17	10	$17 * 10 = 170$	5.16.a
1,00	57	14,75	$57 * 14,75 = 840,75$	5.16.b
0,50	95	32,49	$95 * 32,49 = 3086,55$	5.16.c

La **Figura 5.16** muestra que las isothermas de solidificación del CZT son suavemente cóncavas, para las tres velocidades de traslación de la ampolla. En la **Figura 5.16.b** y en la **5.16.c** se ve dos interfases planas (a mitad de la altura de la probeta), las mismas se pueden deber a un error en el cálculo cuya causa no se pudo identificar por lo que a los efectos del análisis no serán consideradas. En la simulación por elementos finitos se tuvo en cuenta las condiciones experimentales del crecimiento monocristalino del CZT.

La típica forma cóncava de las isoterma de solidificación obtenidas en la simulación (**Figura 5.16**) es comparable a las obtenidas por otros autores [4-9].

El parámetro curvatura de la interfase δ , se utiliza para analizar los resultados. La misma ya se definió en el capítulo dos, y en la **Figura 5.15** se muestra nuevamente la fórmula de cálculo.

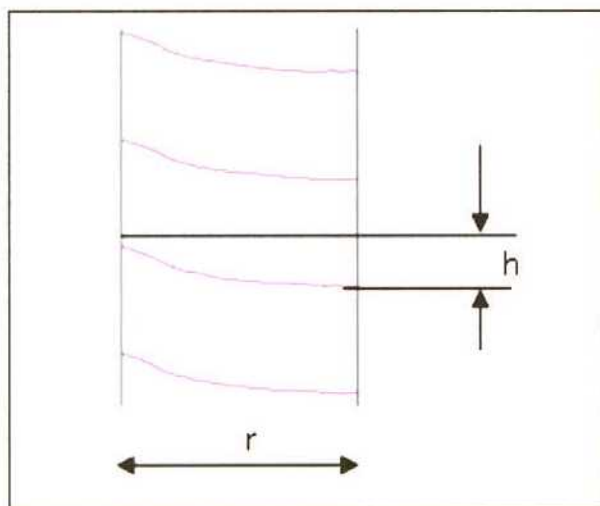


Figura 5.15. La curvatura de la interfase de crecimiento se define como: $\delta = h/r$, donde δ es la curvatura de la interfase, h la altura de la misma y r el radio de la ampolla.

En las **Figuras 5.17, 5.18 y 5.19** se representa la curvatura de la interfase (δ) en función del tiempo, para las tres velocidades empleadas en la simulación, donde se ve claramente que a medida que disminuye la velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo dentro del horno, también disminuye la curvatura de la interfase sólido-líquido. Esto es beneficioso para el crecimiento en forma monocristalina, como se explicara anteriormente (página 29, sección 2.4, Capítulo 2 de esta tesis).

Las curvas responden a la superposición en el tiempo de dos campanas. La primera corresponde a la solidificación en el extremo cónico de la ampolla, la segunda a la solidificación en su parte cilíndrica.

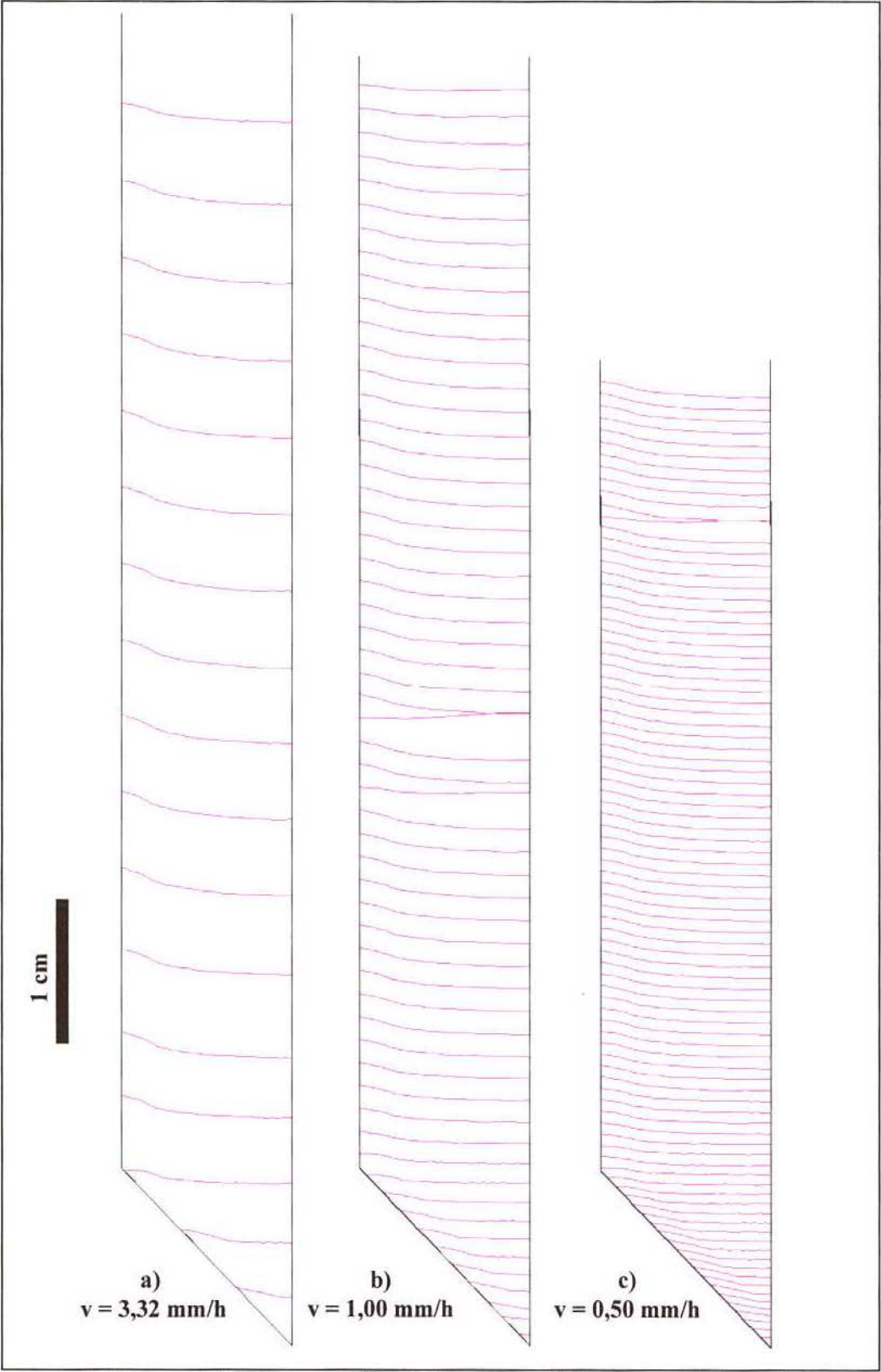


Figura 5.16. Formas de la curvatura de la interfase para cada hora de crecimiento del lingote de CZT para las tres velocidades de traslación que fueron simuladas a través de elementos finitos.

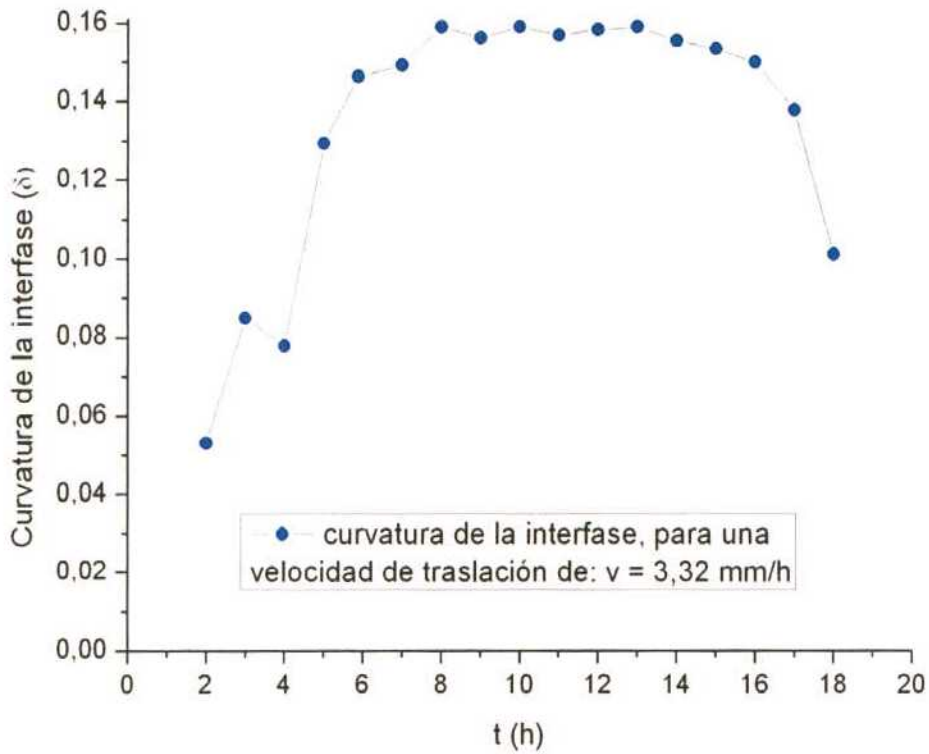


Figura 5.17. Curvatura de la interfase (1365K) para cada hora de crecimiento del lingote de CZT a una velocidad de traslación de 3,32 mm/h.

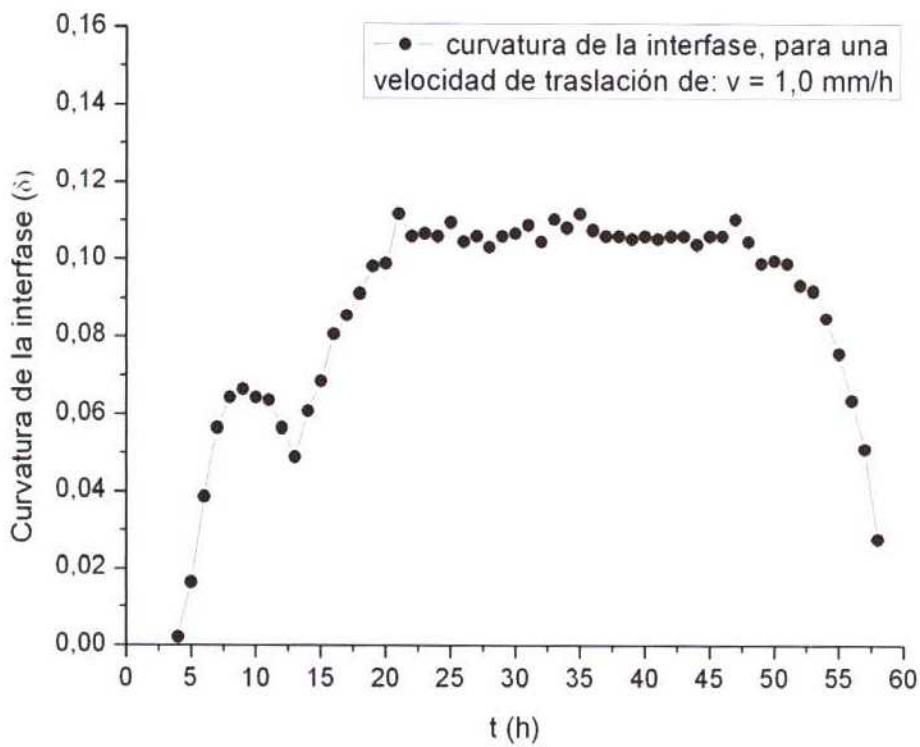


Figura 5.18. Curvatura de la interfase (1365K) para cada hora de crecimiento del lingote de CZT a una velocidad de traslación de 1,00 mm/h.

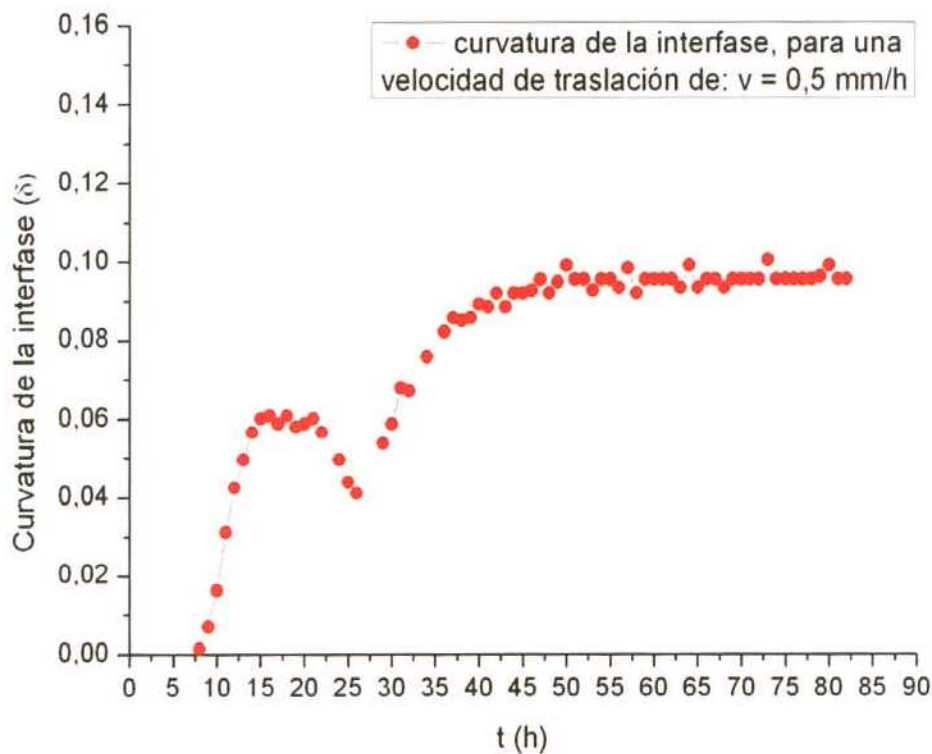


Figura 5.19. Curvatura de la interfase (1365K) para cada hora de crecimiento del lingote de CZT a una velocidad de traslación de 0,50 mm/h.

En la **Figura 5.20** se representan las curvaturas de la interfase para las tres velocidades de crecimiento. En la **Figura 5.21** a través de un gráfico de barras se realiza una comparación entre las curvaturas de la interfase del CZT, para las tres velocidades de traslación utilizadas en la simulación, para ver con más detalle las diferencias existentes entre ellas. Para lo cual se confeccionó una tabla (**Tabla 5.2**), donde figuran los valores promedios de la curvatura de la interfase de dos zonas diferenciadas, la punta y el cuerpo cilíndrico de la ampolla de cuarzo, para dicho cálculo se eligieron los valores del centro de la probeta, tanto en la parte cilíndrica como en la cónica (no se tomaron en cuenta los valores de las puntas).

Tabla 5.2

Velocidad de traslación (mm/h)	δ promedio en la región central del extremo cónico de la ampolla	δ promedio en la región central de la zona cilíndrica de la ampolla
3,32	0,085	0,157
1,00	0,065	0,106
0,50	0,060	0,095

Analizando la **Tabla 5.2** se observa que el valor promedio de la δ disminuye al disminuir la velocidad de traslación, en ambas zonas analizadas.

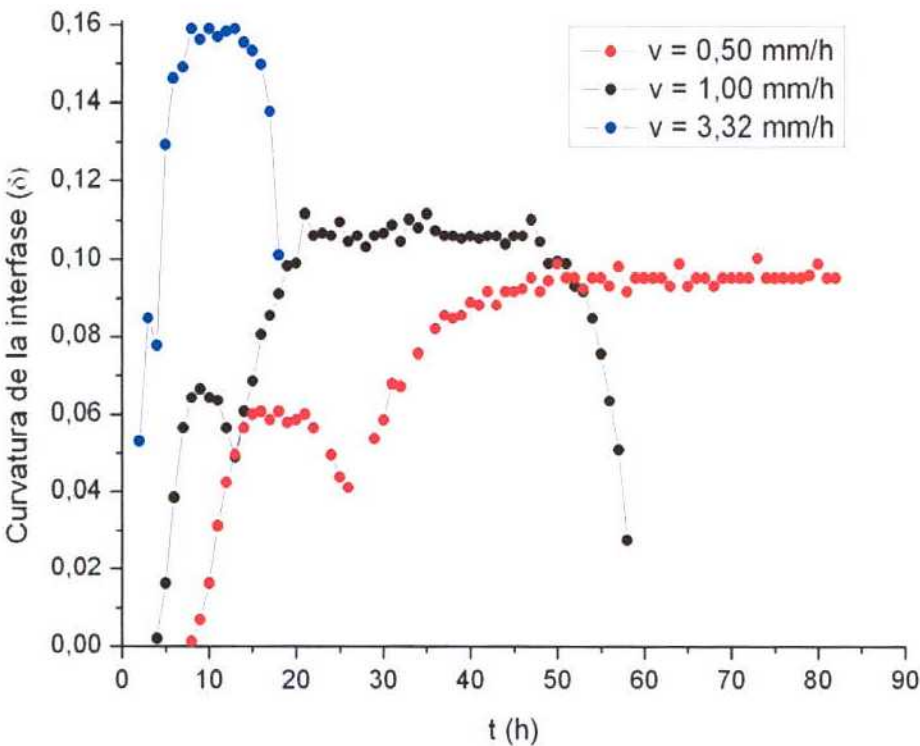


Figura 5.20. Curvatura de la interfase para cada hora de crecimiento del lingote de CZT para las tres velocidades de traslación utilizadas en las simulaciones.

Analizando los resultados de la **Figura 5.20**, se observa en los tres casos que al principio de la solidificación, en el extremo cónico, la curvatura de la interfase es inferior al valor promedio de la zona cilíndrica. Esto significa que la interfase es mucho más plana en la región cónica que en la parte central de la ampolla de cuarzo. Lo cual es favorable para un crecimiento monocristalino. Al final de la solidificación, la curvatura de la interfase también es inferior al valor promedio de la zona cilíndrica (esto no se observa en el gráfico para $0,05 \text{ mm/h}$ ya que no se mostraron los valores de la curvatura para todo el rango de tiempo, para observar mejor las diferencias al comienzo de la solidificación).

El lingote crecido a menor velocidad empieza creciendo al comienzo de la solidificación, con una interfase mucho más plana que en los dos otros casos analizados, difiriendo sobre todo con el lingote crecido a mayor velocidad. En los tres casos se observa que las curvaturas de la interfase presentan un mínimo local al salir del cono de la ampolla

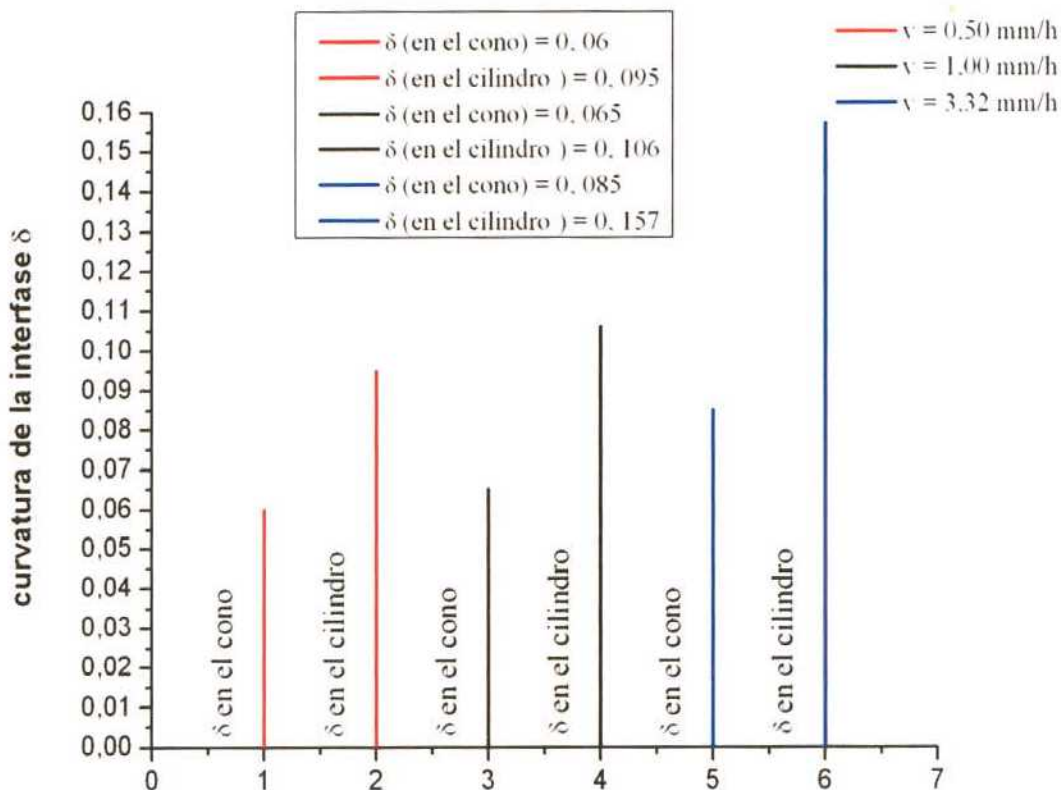


Figura 5.21. Comparación de la curvatura de la interfase del CZT a través de un gráfico de barras para las tres velocidades de traslación utilizadas en las simulaciones.

Partiendo de las gráficas de la **Figura 5.16**, se determina la posición de la interfase en función del tiempo a lo largo del eje axial de la ampolla de cuarzo para cada hora de crecimiento del lingote de CZT para las tres velocidades de traslación empleadas en la simulación, los valores se muestran en las **Figuras 5.22, 5.23 y 5.24**. En la **Figura 5.25** se representan los tres casos juntos, donde se aprecia las diferencias en las pendientes de las mismas, que representan la velocidad de crecimiento. Con estos datos se determina la velocidad de crecimiento para cada una de las velocidades de traslación utilizadas en la simulación (v_c):

- v_c (para una velocidad de traslación de 3,32 mm/h)= 2,61 mm/h
- v_c (para una velocidad de traslación de 1,00 mm/h)= 0,78 mm/h
- v_c (para una velocidad de traslación de 0,50 mm/h)= 0,40 mm/h

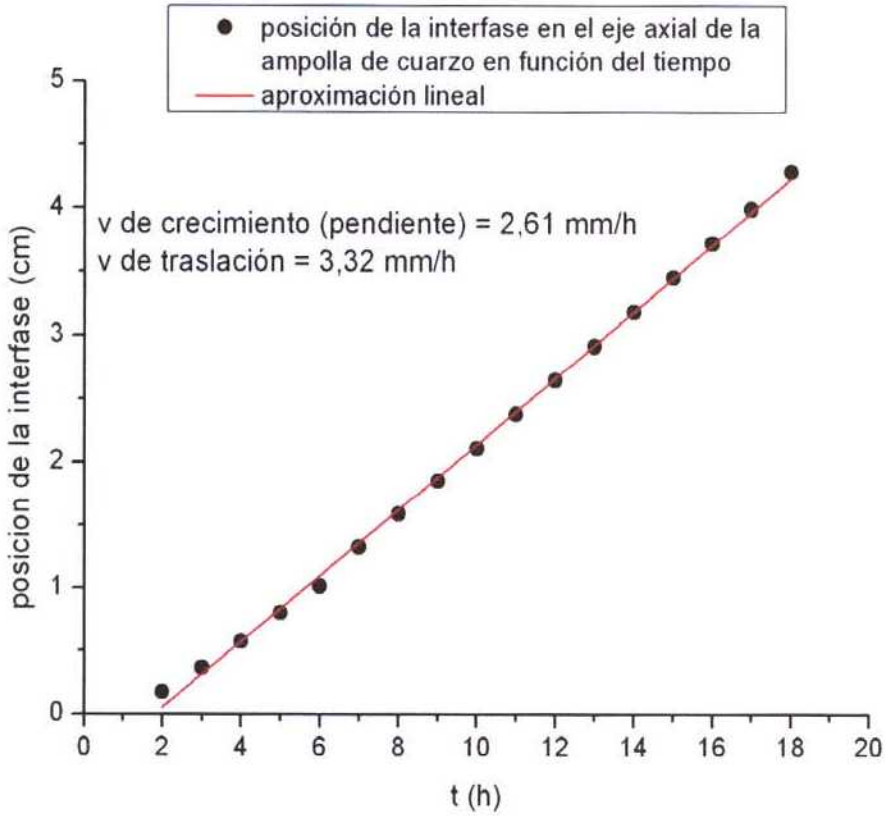


Figura 5.22. Posición de la interfase en el eje axial de la ampolla de cuarzo para cada hora de crecimiento del lingote de CZT cuando se traslada a una $v = 3,32$ mm/h.

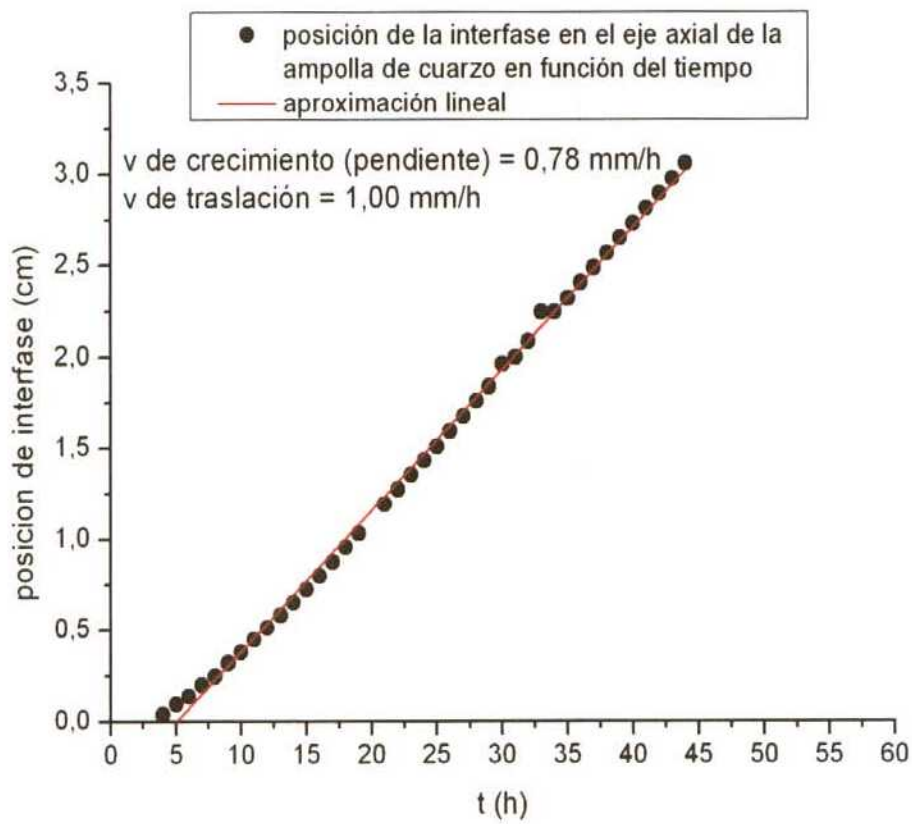


Figura 5.23. Posición de la interfase en el eje axial de la ampolla de cuarzo para cada hora de crecimiento del lingote de CZT cuando se traslada a una $v = 1,00$ mm/h.

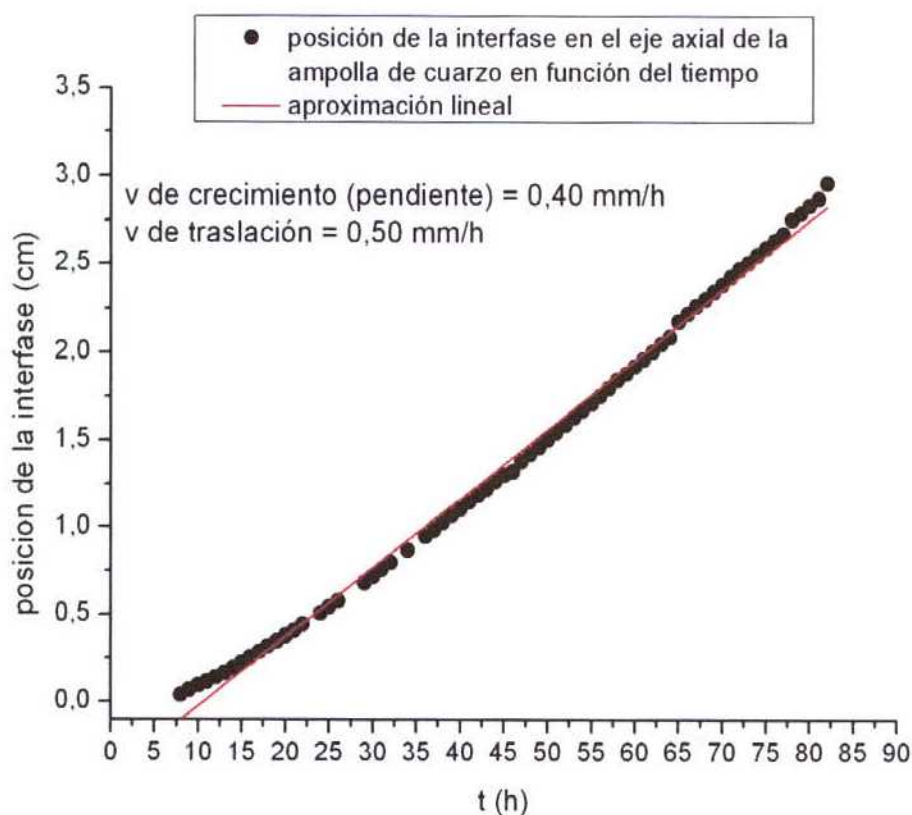


Figura 5.24. Posición de la interfase en el eje axial de la ampolla de cuarzo para cada hora de crecimiento del lingote de CZT cuando se traslada a una $v = 0,50$ mm/h.

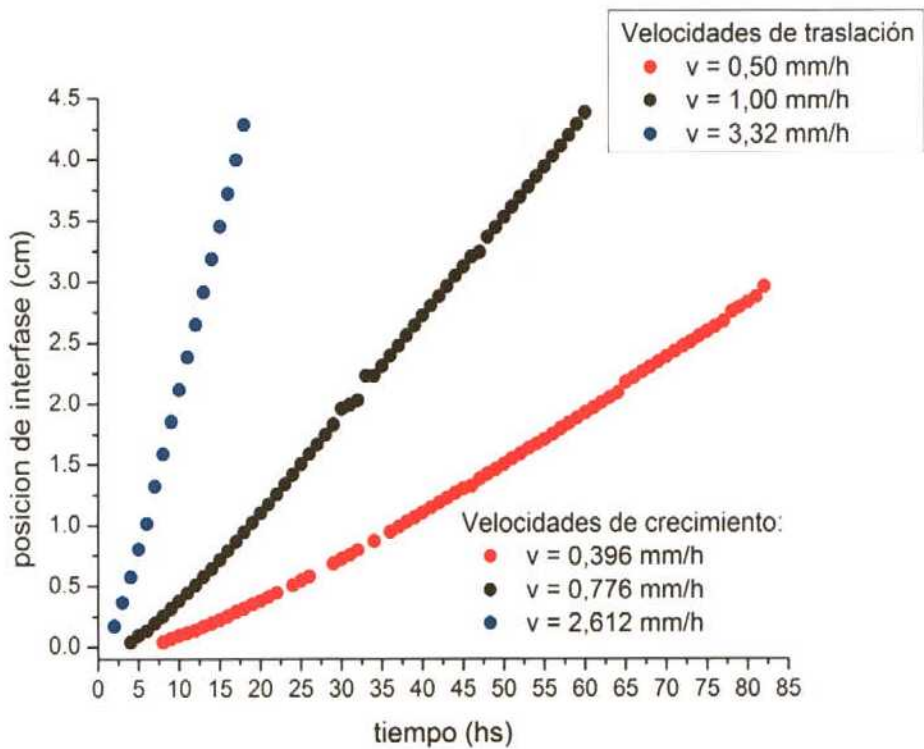


Figura 5.25. Posición de la interfase en el eje axial de la ampolla de cuarzo para cada hora de crecimiento del lingote de CZT para sus tres velocidades de traslación.

5.3 Cálculo del gradiente térmico en CZT

En la modelización del crecimiento del CZT, se impuso un valor del gradiente térmico en la pared del horno. El cual en el entorno del punto de solidificación ($1092\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CdTe) es de $10,70\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, valor que fue medido experimentalmente para el horno vacío. Este valor puede tener influencia en los valores de los gradientes reales y en los calculados por el modelo para una simulación con la ampolla cargada de material. Es por tal razón que en esta sección se analiza como cambia el gradiente térmico de solidificación en presencia de la muestra semiconductor de CZT.

Para una velocidad de traslación de la ampolla de 3,32 mm/h:

Se consideraron tres instancias de crecimiento del lingote de CZT: cerca del comienzo, al cumplirse 3 horas de crecimiento, en donde el lingote todavía está en la parte cónica de la ampolla (**Figura 5.26**); en la mitad del crecimiento (**Figura 5.27**), cuando transcurrieron 9 horas de crecimiento y, al final del crecimiento (**Figura 5.28**), al cabo de 18 horas.

Para 3 h de crecimiento:

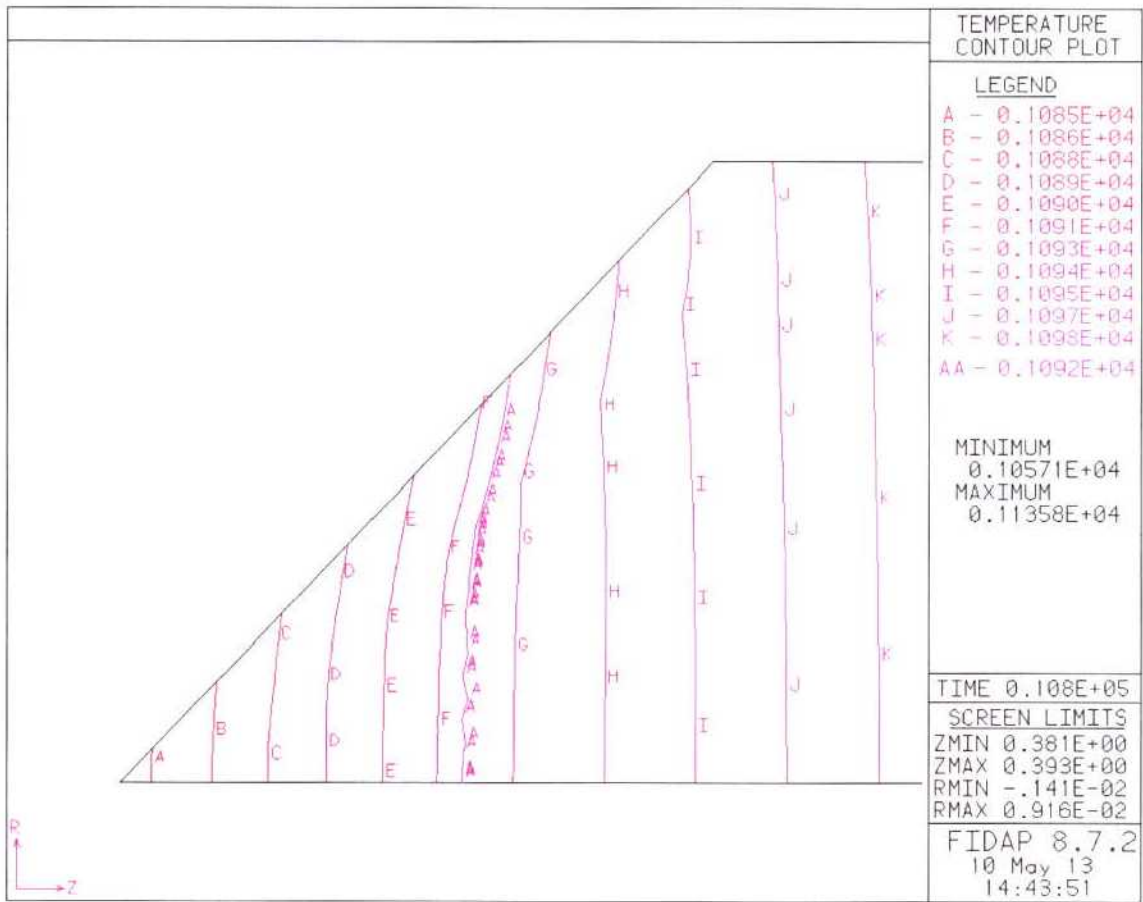


Figura 5.26. Isotermas de temperatura en °C, para 10800 s ó 3 h, en la parte cónica del lingote.

Capítulo 5. Resultados del Modelado con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos, del crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) por la Técnica de Bridgman.

Para 9 h de crecimiento:

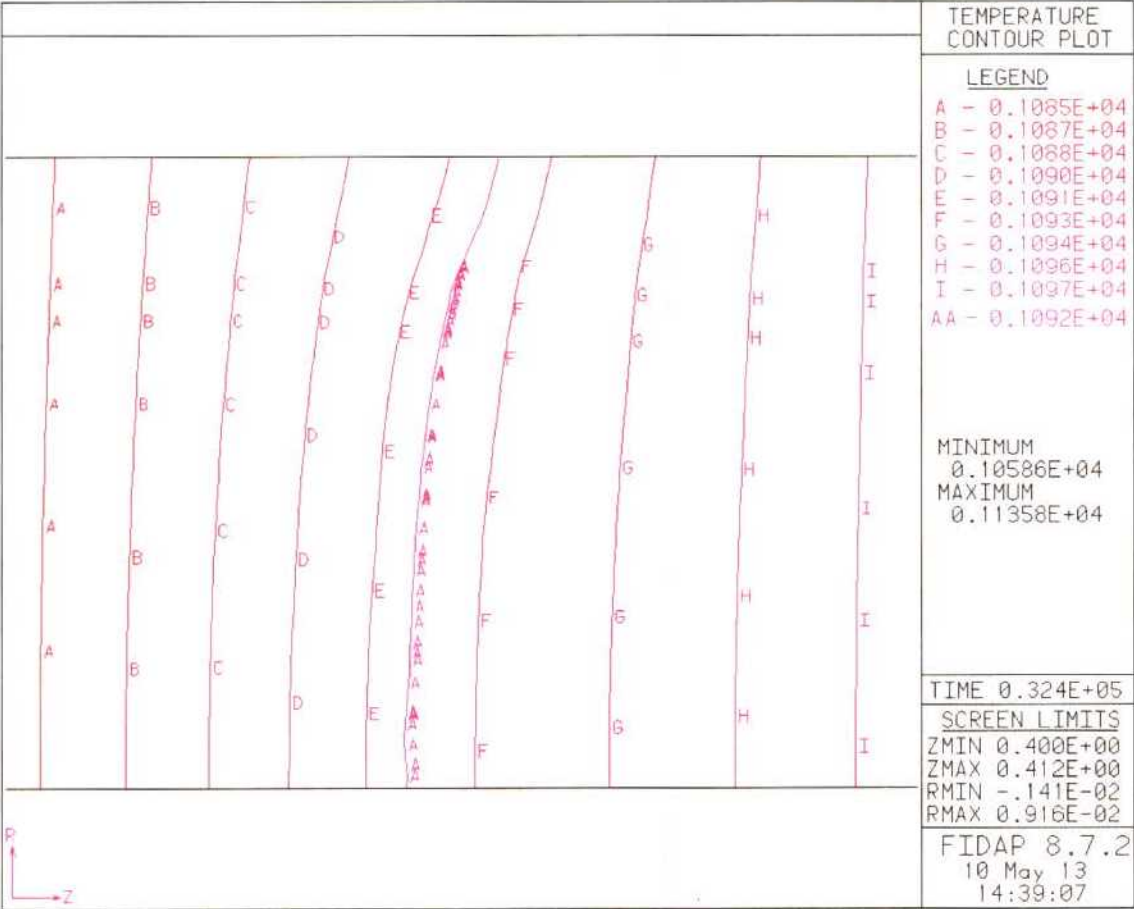


Figura 5.27. Isotermas de temperatura en °C, para 32400 s ó 9 h, en el medio del lingote.

Para 18 h de crecimiento:

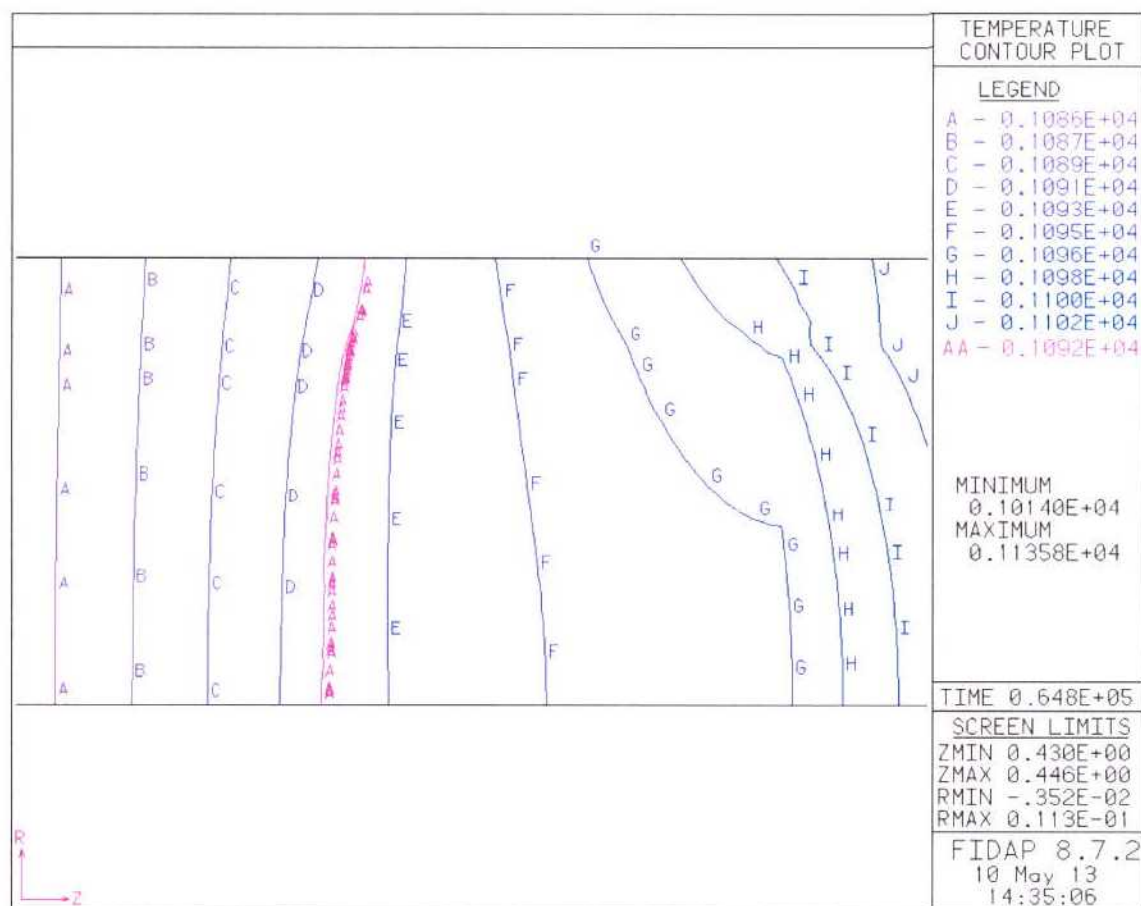


Figura 5.28. Isotermas de temperatura en $^{\circ}\text{C}$, para 64800 s ó 18 h, en el extremo superior final del lingote.

En la **Figura 5.29** se grafican las temperaturas sobre el eje de simetría, que corresponde al centro de la ampolla de cuarzo que contiene al CZT, para 3 h, 9 h y 18 h de crecimiento; para una velocidad de traslación de la ampolla de $v = 3,32$ mm/h. Estos gráficos nos permiten determinar el valor del gradiente térmico de la muestra de CZT.

En la **Tabla 5.3** se muestra el gradiente de temperatura calculado, para una velocidad de traslación de la ampolla de 3,32 mm/h, para tres instantes de tiempo diferentes, en el entorno de la isoterma de cambio de fase de 1092 $^{\circ}\text{C}$.

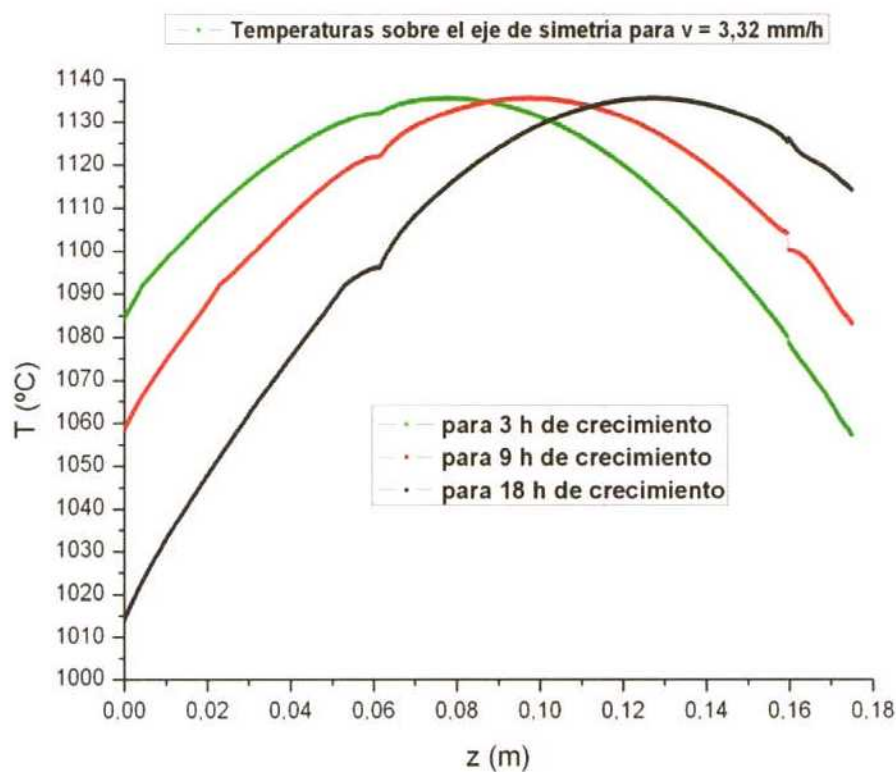


Figura 5.29. Temperaturas sobre el eje de simetría del lingote, para 3 h, 9 h y 18 h de crecimiento; con $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

Tabla 5.3. Gradiente de temperatura sobre el eje de simetría del lingote para 3 h, 9 h y 18 h de crecimiento; con $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

$v = 3,32 \text{ mm/h}$					
tiempo = 3 h		tiempo = 9 h		tiempo = 18 h	
Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)
0,00415	1091,458	0,0228	1091,843	0,0531	1091,989
0,00450	1092,042	0,0232	1092,223	0,0534	1092,245
0,00485	1092,434	0,0235	1092,496	0,0538	1092,475
GRADIENTES (°C/cm)					
	tiempo = 3 h	tiempo = 9 h	tiempo = 18 h		
En el SOLIDO	16,68	10,86	7,33		
En el LIQUIDO	11,21	7,79	6,56		

Se puede observar que el gradiente es mayor al principio del crecimiento, en la zona cónica de la ampolla (Figura 5.26), donde a las 3 horas toma un valor de 11,21 °C/cm en el líquido (diferiendo en 0,51 °C/cm con el del horno vacío) y 16,68 °C/cm en el sólido (diferiendo en 5,98 °C/cm con el del horno vacío). Luego de 9 horas de crecimiento, cerca

de la zona central del lingote (**Figura 5.27**), el gradiente toma un valor de $7,79\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (difiriendo en $2,91\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $10,86\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (difiriendo en $0,16\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). Casi al final del crecimiento (**Figura 5.28**), a las 18 horas, el gradiente toma los valores menores, de $6,56\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (difiriendo en $4,13\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $7,33\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (difiriendo en $3,37\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). En todos los casos el gradiente resultó de mayor magnitud en el sólido. La zona de la ampolla cuyo gradiente difiere menos respecto del gradiente del horno vacío es la zona central del lingote dentro de la ampolla.

Para una velocidad de traslación de la ampolla de $1,00\text{ mm/h}$:

Se consideraron tres instancias de crecimiento del lingote de CZT: cerca del comienzo, al cumplirse 10 horas de crecimiento, en donde el lingote todavía está en la parte cónica de la ampolla (**Figura 5.30**); en la mitad del crecimiento (**Figura 5.31**), cuando transcurrieron 30 horas de crecimiento y, al final del crecimiento (**Figura 5.32**), al cabo de 51 horas.

Para 10 h de crecimiento:

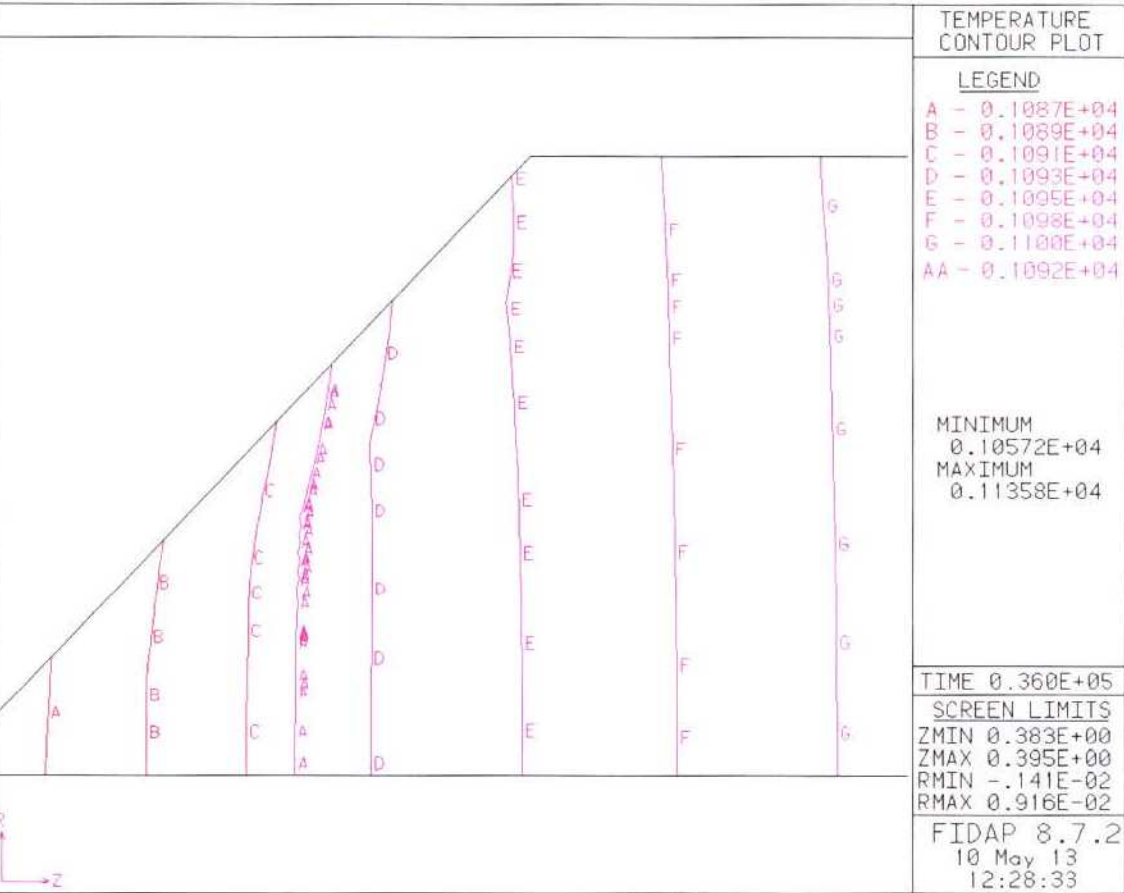


Figura 5.30. Isotermas de temperatura en $^{\circ}\text{C}$, para 36000 s ó 10 h, en la parte cónica del lingote.

Capítulo 5. Resultados del Modelado con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos, del crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 1$) por la Técnica de Bridgman.

Para 30 h de crecimiento:

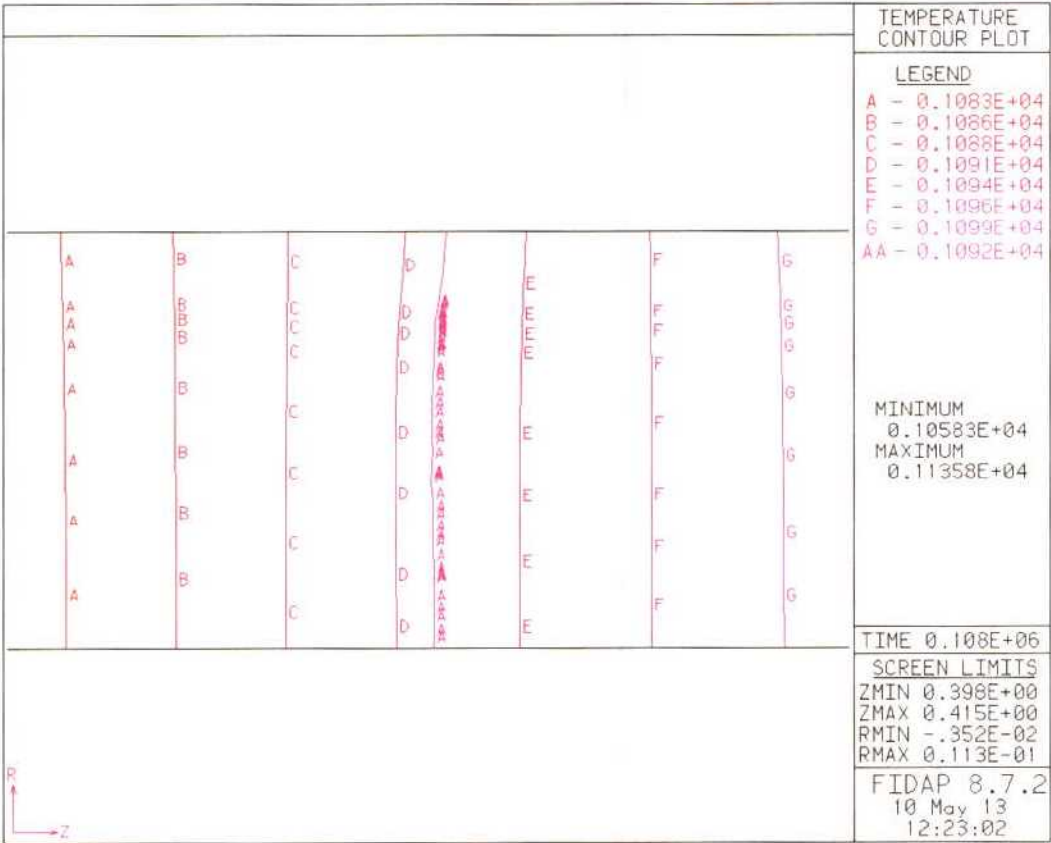


Figura 5.31. Isotermas de temperatura en °C, para 108000 s ó 30 h, en el medio del lingote.

Para 51 h de crecimiento:

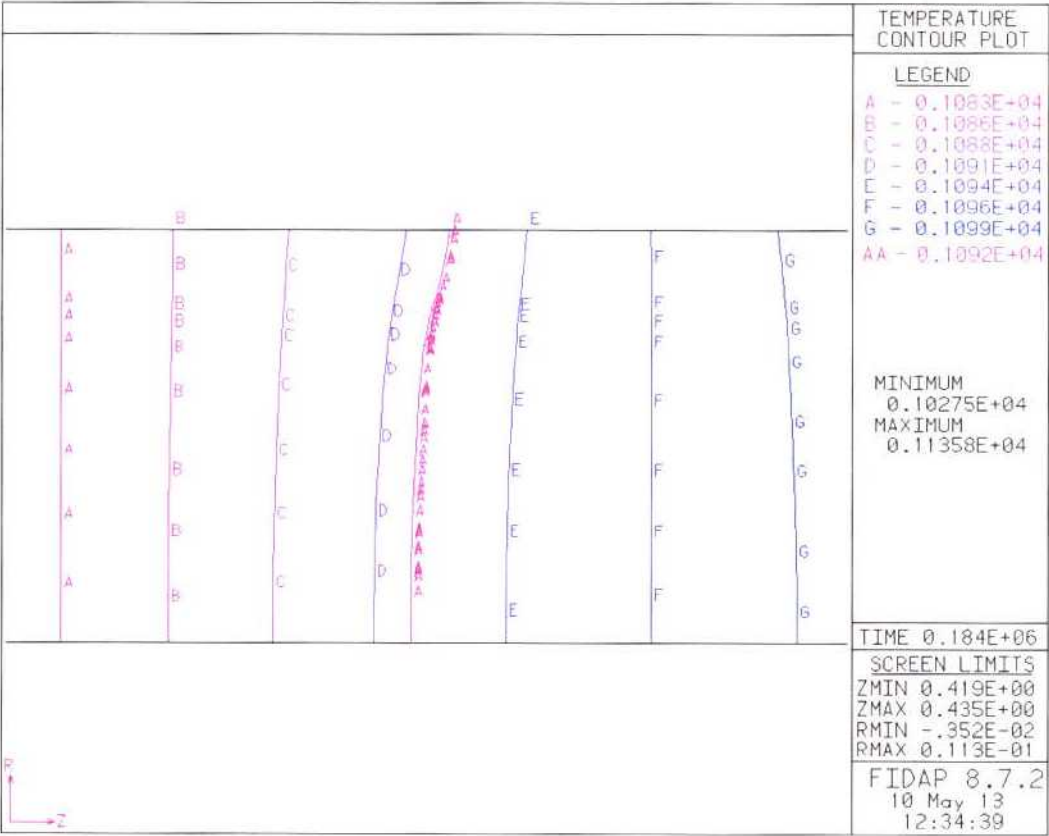


Figura 5.32. Isotermas de temperatura en °C, para 183600 s ó 51 h, en el extremo superior final del lingote.

En la **Figura 5.33** se grafican las temperaturas sobre el eje de simetría, que corresponde al centro de la ampolla de cuarzo que contiene al CZT, para 10 h, 30 h y 51 h de crecimiento; para una velocidad de traslación de la ampolla de $v = 1,00$ mm/h. Estos gráficos nos permiten determinar el valor del gradiente térmico de la muestra de CZT.

En la **Tabla 5.4** se muestra el gradiente de temperatura calculado, para una velocidad de traslación de la ampolla de 1,00 mm/h, para tres instantes de tiempo diferentes, en el entorno de la isoterma de cambio de fase de 1092 °C.

Capítulo 5. Resultados del Modelado con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos, del crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) por la Técnica de Bridgman.

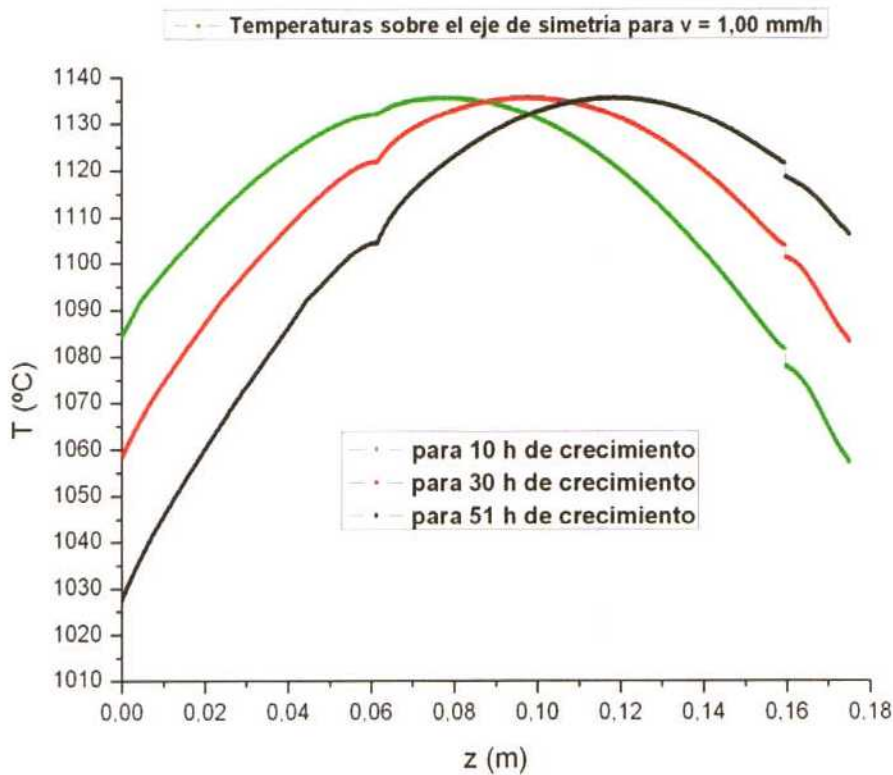


Figura 5.33. Temperaturas sobre el eje de simetría del lingote, para 10 h, 30 h y 51 h de crecimiento; con $v = 1,00$ mm/h.

Tabla 5.4. Gradiente de temperatura sobre el eje de simetría del lingote para 10 h, 30 h y 51 h de crecimiento; con $v = 1,00$ mm/h.

v = 1,00 mm/h					
tiempo = 10 h		tiempo = 30 h		tiempo = 51 h	
Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)
0,00450	1091,773	0,0238	1091,709	0,0443	1091,706
0,00485	1092,230	0,0242	1092,102	0,0446	1092,103
0,00521	1092,632	0,0246	1092,468	0,0450	1092,420
GRADIENTES (°C/cm)					
	tiempo = 10 h	tiempo = 30 h	tiempo = 51 h		
En el SOLIDO	13,05	10,91	11,34		
En el LIQUIDO	11,16	10,45	9,06		

Se puede observar que el gradiente es mayor al principio del crecimiento, en la zona cónica de la ampolla (**Figura 5.30**), donde a las 10 horas toma un valor de 11,16 °C/cm en el líquido (diferiendo en 0,46 °C/cm con el del horno vacío) y 13,05 °C/cm en el sólido (diferiendo en 2,35 °C/cm con el del horno vacío). Luego de 30 horas de crecimiento, cerca

de la zona central del lingote (**Figura 5.31**), el gradiente toma un valor de $10,45\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (difiriendo en $0,25\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $10,91\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (difiriendo en $0,21\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). Casi al final del crecimiento (**Figura 5.32**), a las 51 horas, el gradiente toma un valor de $9,06\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (difiriendo en $1,64\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $11,34\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (difiriendo en $0,64\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). En todos los casos el gradiente resultó de mayor magnitud en el sólido. La zona de la ampolla cuyo gradiente difiere menos respecto del gradiente del horno vacío es la zona cilíndrica del lingote.

Para una velocidad de traslación de la ampolla de $0,50\text{ mm/h}$:

Se consideraron tres instancias de crecimiento del lingote de CZT: cerca del comienzo, al cumplirse 18 horas de crecimiento, en donde el lingote todavía está en la parte cónica de la ampolla (**Figura 5.34**); en la mitad del crecimiento (**Figura 5.35**), cuando transcurrieron 61 horas de crecimiento y, al final del crecimiento (**Figura 5.36**), al cabo de 101 horas.

Para 18 h de crecimiento:

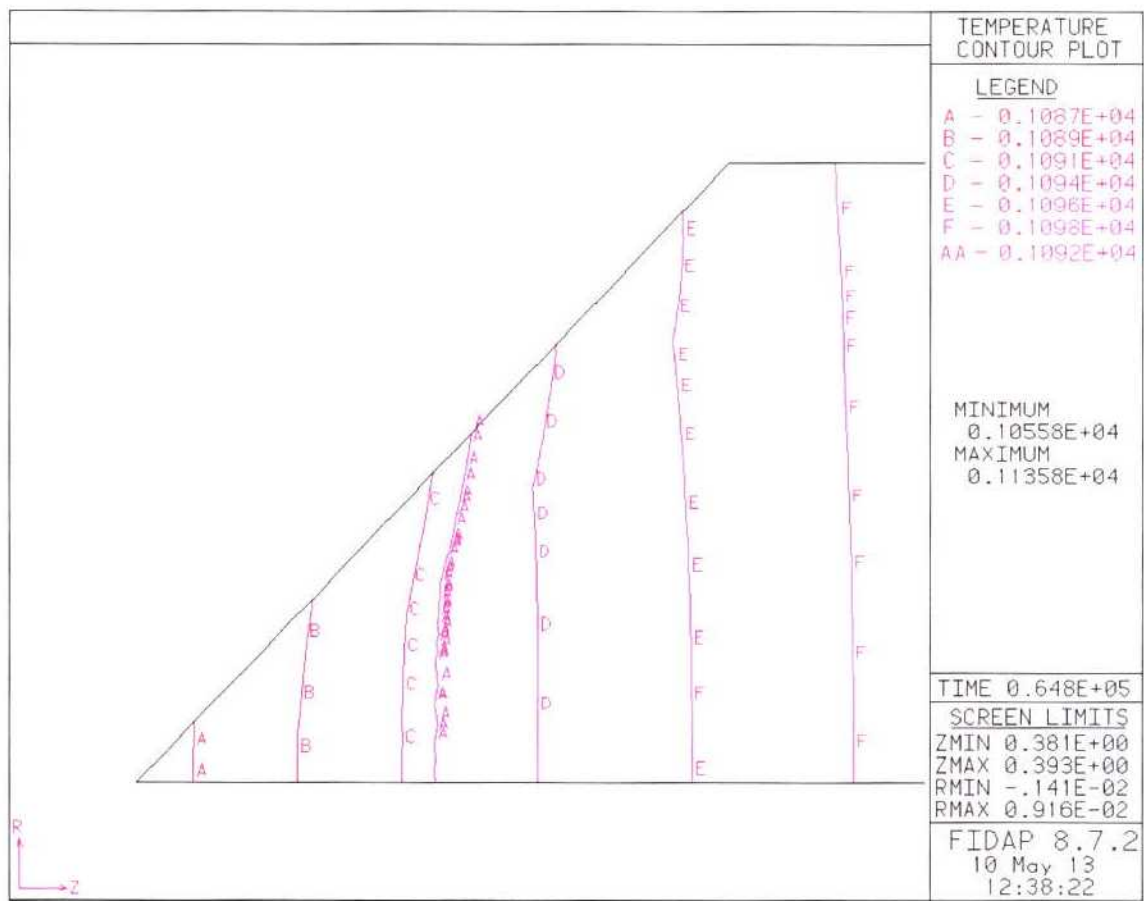


Figura 5.34. Isotermas de temperatura en $^{\circ}\text{C}$, para 64800 s ó 18 h, en la parte cónica del lingote.

Capítulo 5. Resultados del Modelado con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos, del crecimiento monocristalino del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) por la Técnica de Bridgman.

Para 61 h de crecimiento:

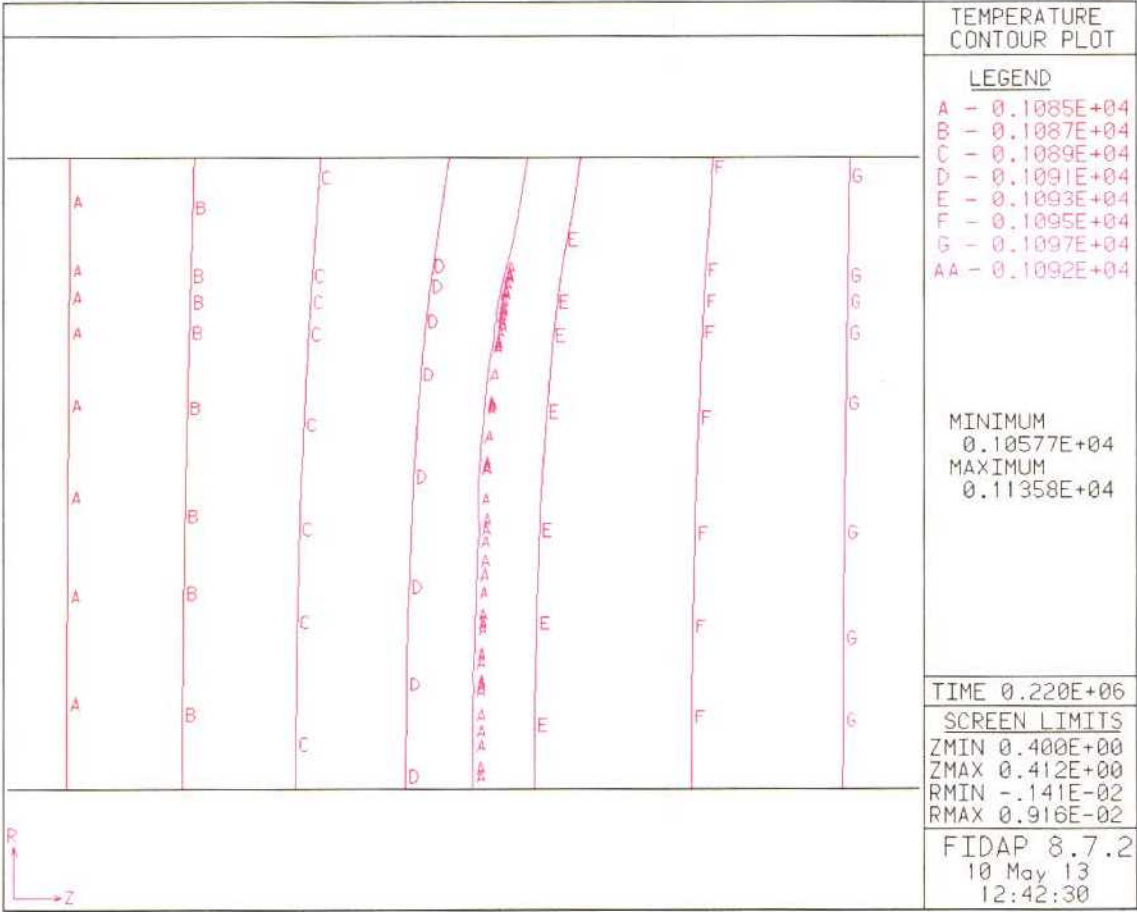


Figura 5.35. Isotermas de temperatura en °C, para 219600 s ó 61 h, en el medio del lingote.

Para 101 h de crecimiento:

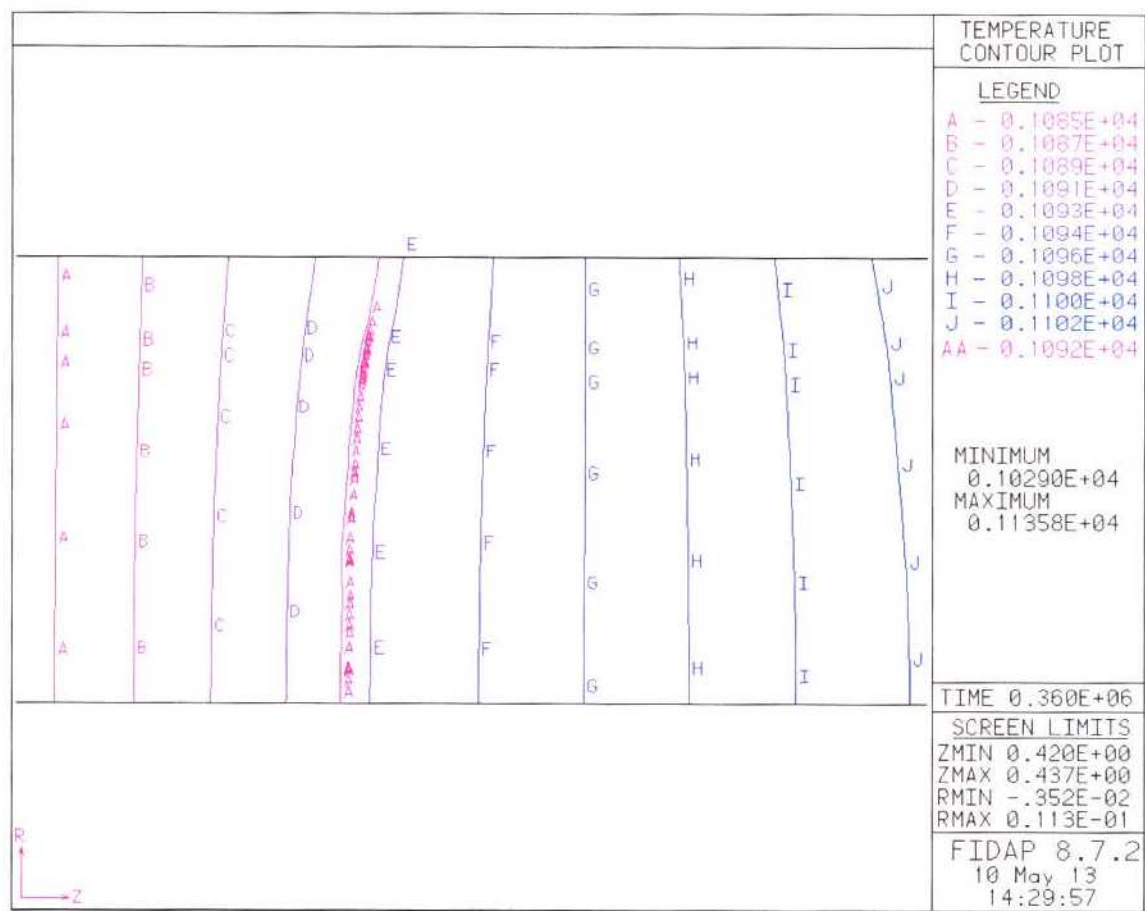


Figura 5.36. Isotermas de temperatura en °C, para 363600 s ó 101 h, en el extremo superior final del lingote.

En la **Figura 5.37** se grafican las temperaturas sobre el eje de simetría, que corresponde al centro de la ampolla de cuarzo que contiene al CZT, para 18 h, 61 h y 101 h de crecimiento; para una velocidad de traslación de la ampolla de $v = 0,50$ mm/h. Estos gráficos nos permiten determinar el valor del gradiente térmico de la muestra de CZT.

En la **Tabla 5.5** se muestra el gradiente de temperatura calculado, para una velocidad de traslación de la ampolla de 0,50 mm/h, para tres instantes de tiempo diferentes, en el entorno de la isoterma de cambio de fase de 1092 °C.

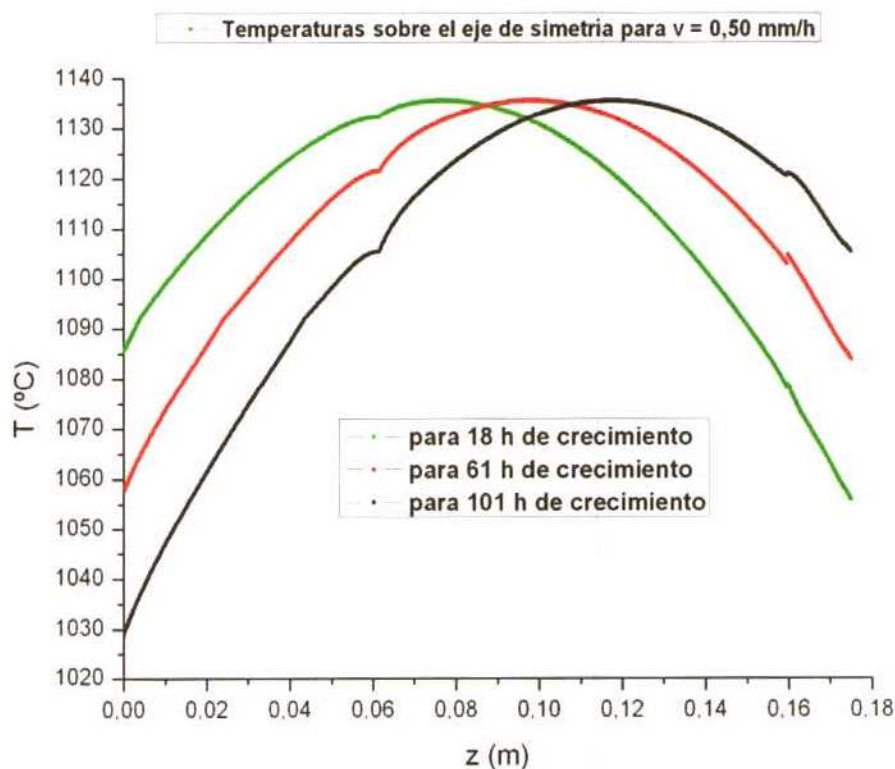


Figura 5.37. Temperaturas sobre el eje de simetría del lingote, para 18 h, 61 h y 101 h de crecimiento; con $v = 0,50$ mm/h.

Tabla 5.5. Gradiente de temperatura sobre el eje de simetría del lingote para 18 h, 61 h y 101 h de crecimiento; con $v = 0,50$ mm/h.

$v = 0,50$ mm/h					
tiempo = 18 h		tiempo = 61 h		tiempo = 101 h	
Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)	Z (m)	T (°C)
0,00380	1091,848	0,0238	1091,685	0,0436	1091,963
0,00415	1092,311	0,0242	1092,087	0,0439	1092,308
0,00450	1092,707	0,0246	1092,416	0,0443	1092,617
GRADIENTES (°C/cm)					
	tiempo = 18 h	tiempo = 61 h	tiempo = 101 h		
En el SOLIDO	13,22	11,18	9,88		
En el LIQUIDO	11,31	9,38	8,83		

Se puede observar que el gradiente es mayor al principio del crecimiento, en la zona cónica de la ampolla (Figura 5.34), donde a las 18 horas toma un valor de 11,31 °C/cm en el líquido (diferiendo en 0,60 °C/cm con el del horno vacío) y 13,22 °C/cm en el sólido (diferiendo en 2,52 °C/cm con el del horno vacío). Luego de 61 horas de crecimiento, cerca

de la zona central del lingote (**Figura 5.35**), el gradiente toma un valor de $9,38\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (diferiendo en $1,32\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $11,18\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (diferiendo en $0,48\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). Casi al final del crecimiento (**Figura 5.36**), a las 101 horas, el gradiente toma un valor de $8,83\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el líquido (diferiendo en $1,87\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío) y $9,88\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ en el sólido (diferiendo en $0,83\text{ }^{\circ}\text{C/cm}$ con el del horno vacío). En todos los casos el gradiente resultó de mayor magnitud en el sólido. La zona de la ampolla cuyo gradiente difiere menos respecto del gradiente del horno vacío es la zona cilíndrica del lingote.

Tanto para una velocidad de traslación de la ampolla de $1,00\text{ mm/h}$ como para una de $0,50\text{ mm/h}$, los gradientes de crecimiento del CZT en el interior de la ampolla cargada con el CZT, difieren poco respecto del gradiente del horno vacío, sobre todo en la zona cilíndrica de la ampolla. Difieren en menos de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la zona central del lingote sólido y menos de $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el extremo del lingote sólido y, difieren en menos de $1,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la zona central del lingote líquido y menos de $1,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el extremo del lingote líquido.

5.4 Conclusiones

La simulación de la solidificación del crecimiento del CZT a través de elementos finitos, permite concluir que hay diferencias importantes en la curvatura de la interfase al utilizar distintas velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo. Las que ofrecen menor concavidad son las que corresponden a velocidades MENORES de traslación de la cápsula. Es decir que a menor velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo dentro del horno, menor es la concavidad de la interfase sólido-líquido y en consecuencia será mejor la calidad cristalina para el gradiente de temperatura del horno elegido en el punto de solidificación del material.

Una velocidad de crecimiento pequeña del CZT, permite mantener el balance del flujo de calor en la interfase sólido-líquido, ya que la conductividad térmica del CZT sólido es muy inferior a la del CZT líquido.

La conducción de calor a través del cristal se ve afectada por el perfil térmico del horno y la velocidad de crecimiento. La forma de la interfase sólido-líquido es sensible a las modificaciones de calentamiento del horno.

Las simulaciones se efectuaron teniendo en cuenta las características del horno Bridgman empleado para realizar los crecimientos de los lingotes monocristalinos de CZT. Y al comparar las simulaciones realizadas con los resultados experimentales, se podría destacar que los cálculos de la simulación computacional reproducen aceptablemente los resultados experimentales. Ya que experimentalmente se vio que el efecto en la reducción de la velocidad de crecimiento, condujo a un proceso más estable porque mejoró la calidad cristalina del CZT, ya que para una velocidad de traslación de $1,66\text{ mm/h}$ aparecen dos granos en el cuerpo central de los lingotes. En cambio al crecer a una mayor velocidad de traslación, $3,32\text{ mm/h}$, se generaron hasta cinco granos en los lingotes de CZT. Con la simulación se ve claramente que cuando la velocidad de traslación es de $3,32\text{ mm/h}$ la concavidad de la interfase sólido-líquido es un 58% mayor que para una velocidad de traslación de $0,50\text{ mm/h}$.

Para velocidades de traslación de la ampolla de 1,00 mm/h y de 0,50 mm/h, los gradientes de crecimiento del CZT en el interior de la ampolla cargada con CZT, difieren muy poco respecto del gradiente del horno vacío, en la zona cilíndrica de la ampolla. En la zona cónica de la ampolla la diferencia máxima es de 2,5 °C/cm en el lingote sólido.

Resumen del Capítulo

En este capítulo se presentaron los resultados de los cálculos de la modelización de la solidificación del crecimiento del CZT a través de elementos finitos. Se tuvieron en cuenta en la simulación las características del horno Bridgman que se utilizó posteriormente, para efectuar los crecimientos de los lingotes monocristalinos de CZT, tales como: el gradiente de solidificación de 10 °C/cm, el perfil de temperaturas de las paredes del horno y las dimensiones de las ampollas de cuarzo disponibles en el laboratorio. Para realizar la simulación se emplearon diferentes velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo (3,32 mm/h valor que fue utilizado para crecer CZT; 1,00 mm/h y 0,50 mm/h).

Se logró obtener una buena verificación del modelo matemático propuesto, al comparar con valores experimentales, lo que permitió seguir adelante con la simulación computacional.

Se logró analizar la influencia de un parámetro muy importante, la forma de la interfase sólido-líquido, para obtener un proceso de solidificación estable y lograr las condiciones apropiadas de crecimiento.

Se observó en los resultados que hay diferencias importantes en la curvatura de la interfase sólido-líquido, al utilizar distintas velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo, que contiene la carga del material a crecer.

A menor velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo dentro del horno, menor es la concavidad de la interfase respecto del líquido, lo que asegura una mejor calidad cristalina. Con la simulación se ve claramente que cuando la velocidad de traslación es de 3,32 mm/h la concavidad de la interfase sólido-líquido es un 58 % mayor que para una velocidad de traslación de 0,50 mm/h. Lo cual indica que 3,32 mm/h no es aceptable para crecer CZT, con las características empleadas en la construcción del horno Bridgman. Estos resultados se tuvieron en cuenta en el crecimiento de los lingotes de CZT.

Se verificó experimentalmente que al crecer a baja velocidad (1,66 mm/h) el proceso es más estable y que mejora la calidad cristalina del CZT, ya que en general, se genera un menor número de granos en los lingotes de CZT (generalmente dos granos, con uno de los granos de mayor tamaño, que ocupa aproximadamente el 75 % de una oblea). Mientras que, al crecer a una mayor velocidad de traslación, de 3,32 mm/h, se generan una gran cantidad de granos en los lingotes de CZT (se pueden formar hasta 5 granos).

Este método permitió una importante reducción de costos y tiempos respecto a si sólo se hubieran hecho pruebas experimentales del crecimiento de los lingotes.

5.5 Referencias bibliográficas

- [1] J.C. Tannehill, D.A. Anderson, R.H. Pletcher, Computational fluid mechanics and heat transfer, segunda edición, Eitorial Taylor and Francis, Washington, DC (1997).
- [2] S.V. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, Eitorial Taylor and Francis, Washington, DC (1980).
- [3] Fidap 8.5, Theory Manual. Fluent, Inc., New Hampshire (1998).
- [4] C. Martínez-Tomás, V. Muñoz, J. Cryst. Growth 222 (2001) 435.
- [5] C. Parfeniuk, F. Weinberg, I. V. Samarasekera, C. Schvezov, L. Li, Measured Critical Resolved shear stress and calculated temperature and stress fields during growth of CdZnTe, Journal of Crystal Growth 119 (1992) 261.
- [6] C. Martínez-Tomás, V. Muñoz; Heat transfer simulation in a vertical Bridgman CdTe growth configuration, Journal of Crystal Growth 197 (1999) 435.
- [7] S. Kuppurao, S. Brandon, J.J. Derby, Analysis of interrupted growth strategies for CdTe in an unseeded vertical Bridgman system; Journal of Crystal Growth 158 (1996) 459.
- [8] V. M. Lakeenkov, V.B. Ufimtsev, N.I. Shmatov, Y.F.Schelkin, Numerical simulation of vertical Bridgman growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ melts, Journal of Crystal Growth 197 (1999) 443.
- [9] E. Saucedo Silva, Crecimiento y caracterización de monocristales en volumen de CdTe dopados con Bi; Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Madrid; Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias; Madrid (2007).

Capítulo 6
Resultados de la caracterización
experimental del
 $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$)

6.1 Introducción

En este capítulo se describen los resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$) (CZT) crecido a partir de la Técnica de Bridgman.

En la sección 6.2.1 se desarrollan todos los aspectos relacionados con la construcción del horno Bridgman. En la sección 6.2.2 se detallan las cantidades de Cd, Zn y Te empleadas para el crecimiento de los lingotes de CZT, los parámetros de operación del sistema del horno vertical Bridgman, las imágenes de los lingotes obtenidos y la descripción del sistema de control de la temperatura del horno Bridgman.

En la sección 6.3 se detallan los resultados de las técnicas de caracterización utilizadas, ya sea técnicas de estudio composicional, estructural, óptica y eléctrica.

Finalmente, en la sección 6.6 se presenta la bibliografía.

6.2 Técnica de Bridgman

6.2.1 Descripción del Horno Bridgman construido

El horno utilizado se construyó en el laboratorio debido a que los costos comerciales de la infraestructura necesaria eran muy elevados. Se muestra en la **Figura 6.1** el horno construido al que le corresponde el perfil de temperatura de la **Figura 6.2**. A éste se le agregó por claridad un esquema del horno con la doble cápsula de cuarzo conteniendo el material. Se observa que por el desplazamiento de la doble cápsula la parte inferior del material crecido se ha solidificado.

Se puede observar la presencia de:

- un sistema de soporte de la ampolla de crecimiento (**Figura 6.1**),
- un motor sincrónico (**Figura 6.1**),
- un tornillo sin fin para el desplazamiento de la cápsula (**Figura 6.1**),
- dos ampollas de crecimiento de cuarzo, una dentro de la otra (**Figura 6.2.a**),
- un elemento resistivo calefactor (**Figura 6.3**).

El horno Bridgman tiene una longitud de 61 cm y está provisto de resistencias, compuestas por un bobinado continuo de extremo a extremo sobre un tubo cerámico de alúmina de 2,64 cm de diámetro interno y 3,20 cm de diámetro externo (**Figura 6.4**). El tubo cerámico se recubrió con cemento (**Figura 6.5**), seguido de un aislante térmico y finalmente se lo envolvió con una carcasa de aluminio, resultando un diámetro externo del horno de 10,64 cm (**Figura 6.1** y **6.6**).

Cada bobinado está provisto en forma independiente de una termocupla y de un regulador de temperatura que permite variar el gradiente, modificando las temperaturas de cada bobinado en forma independiente.

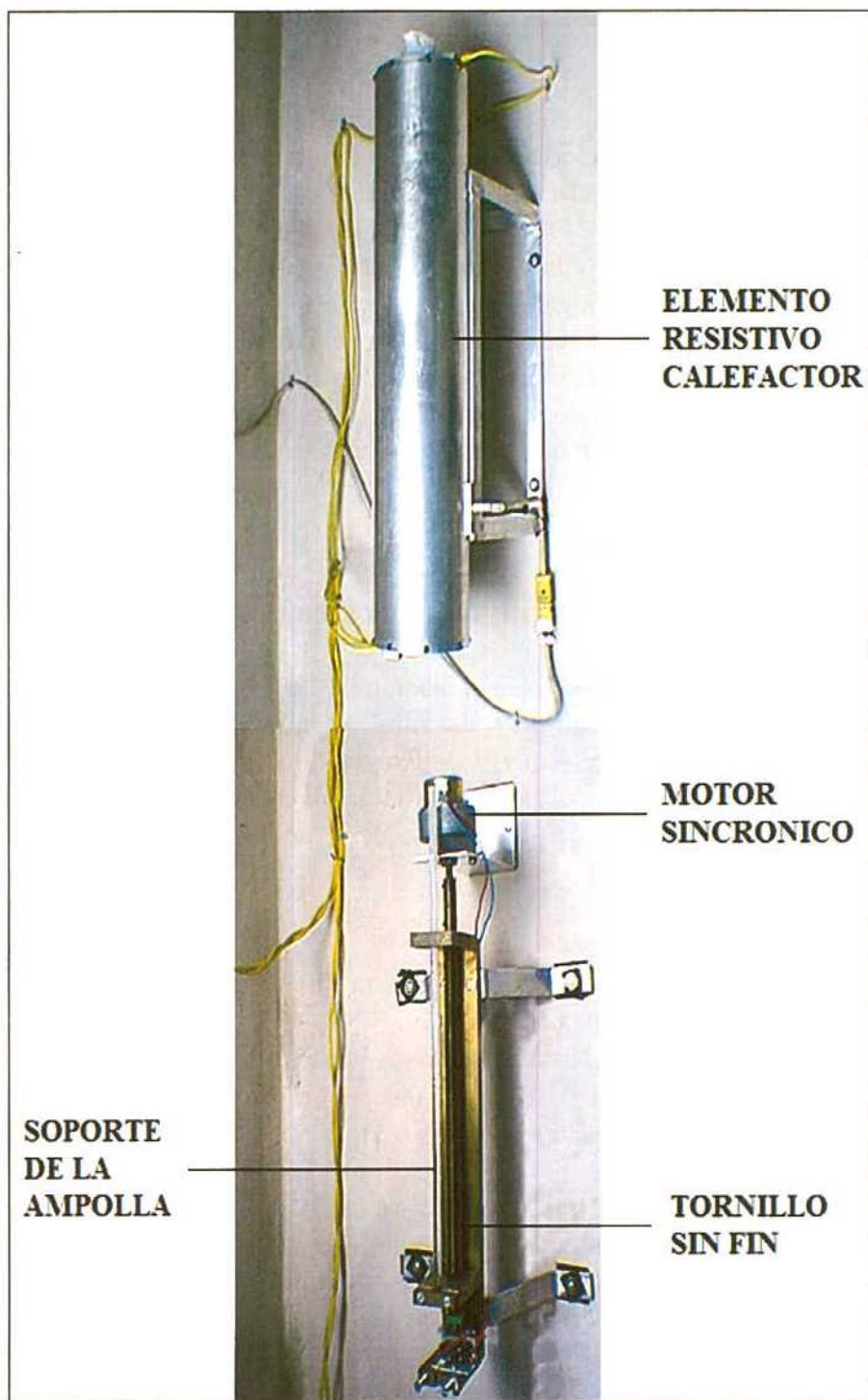


Figura 6.1 Foto del horno Bridgman, con el detalle del motor sincrónico y del tornillo sin fin que se emplea para el desplazamiento de la cápsula.

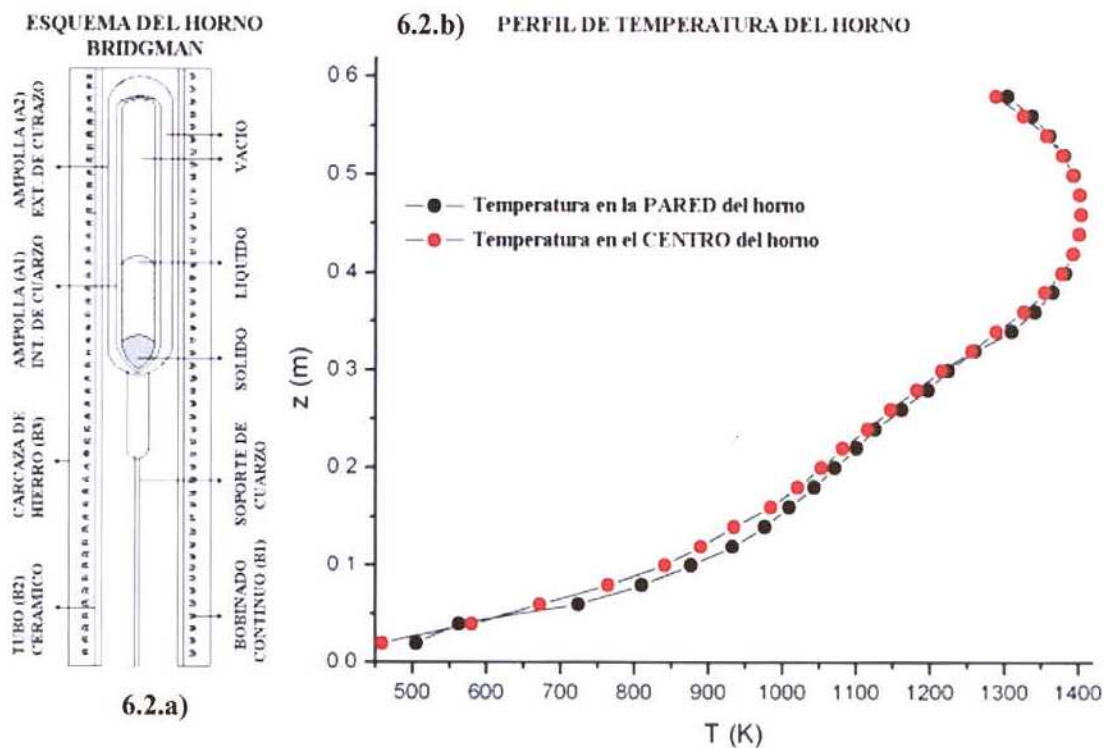


Figura 6.2 a) Esquema del horno Bridgman y b) Perfil de temperatura.

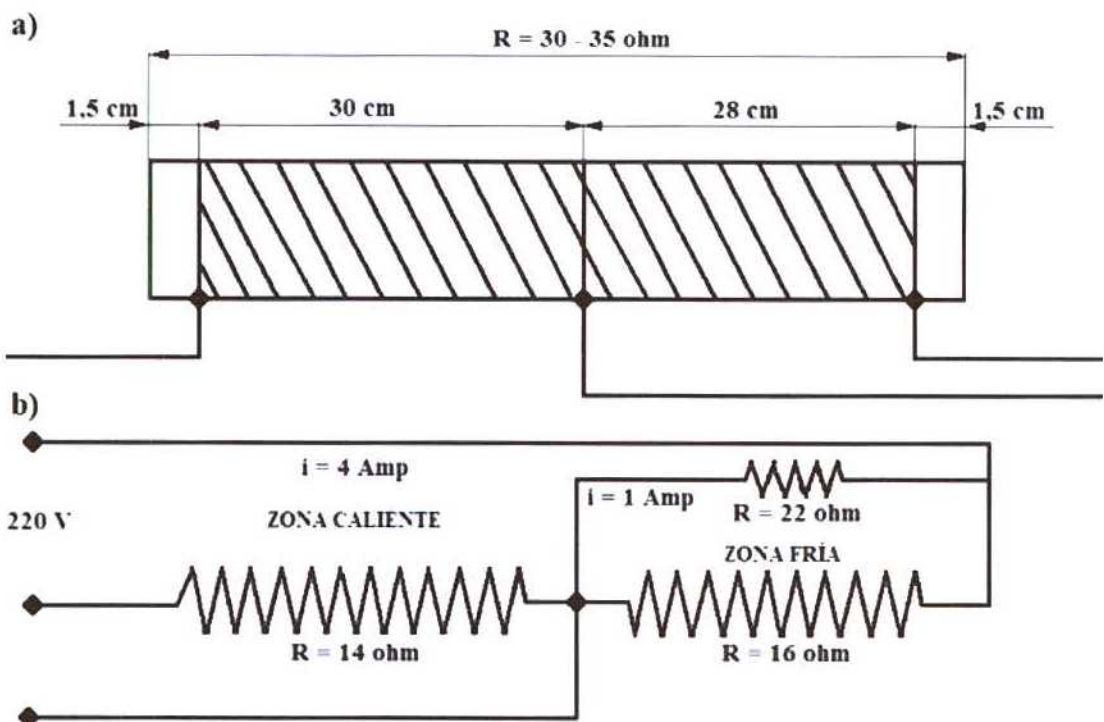


Figura 6.3 a) Esquema de las dimensiones del bobinado y b) detalle de las resistencias del horno Bridgman.

Los materiales empleados en la construcción fueron: un tubo de alúmina, alambre de Kanthal A-1 de 1 mm de diámetro, cemento refractario de alta concentración de alúmina

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

(Sauereisen, Electrotemp cement, N° 8 Powder) y materiales aislantes. La carcaza es de aluminio recubierta con pintura resistente a altas temperaturas.

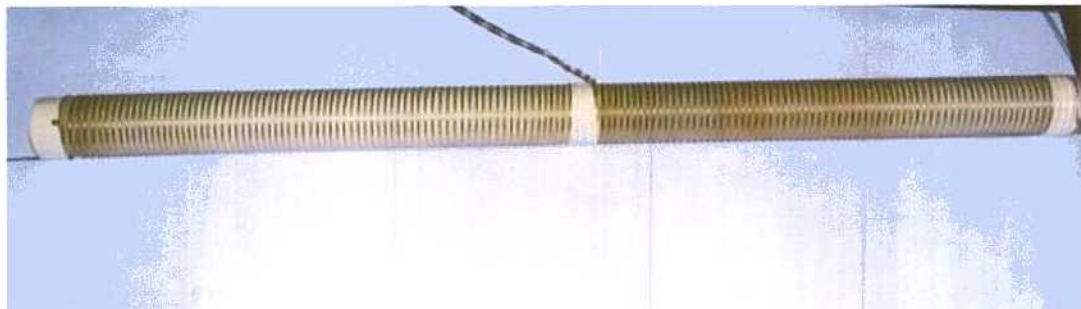


Figura 6.4. Bobinado continuo con alambre de Kantal A-1 sobre el tubo de alúmina.

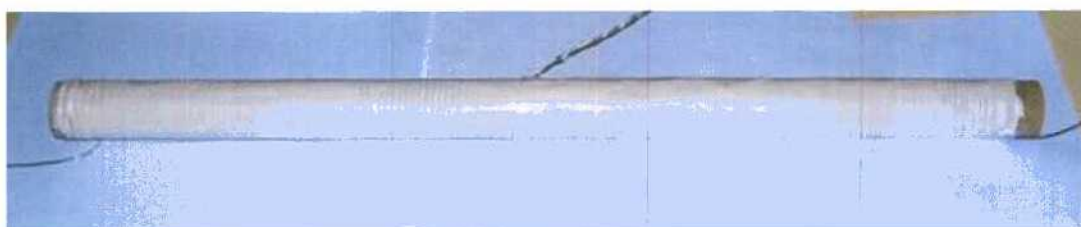


Figura 6.5. Cemento refractario sobre el bobinado que se muestra en la Figura 6.4.

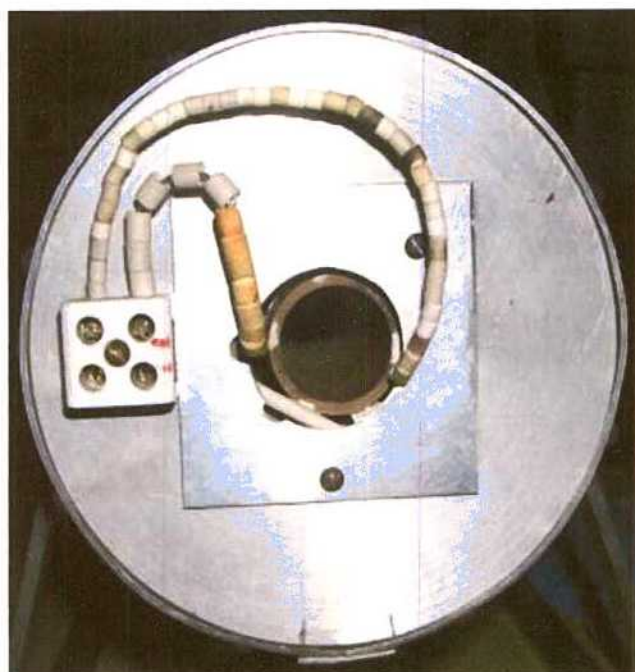


Figura 6.6. Extremo inferior del horno donde se observan los alambres de la termocupla.

El sistema de descenso de la cápsula (**Figura 6.1**) utiliza un motor sincrónico de bajas revoluciones que permite el desplazamiento a: 1,66 mm/h ó 3,32 mm/h.

El principio básico del sistema vertical Bridgman implica atravesar dos zonas a distintas temperaturas (una por encima del punto de fusión del CZT y otra por debajo de él) en una cápsula que contiene el material para conseguir la solidificación controlada del mismo.

El elemento resistivo calefactor del horno, **Figura 6.3**, presenta un perfil de temperatura cuyo valor máximo se encuentra a los 0,46 m de la base del mismo (**Figura 6.2**). Esta temperatura está controlada por una termocupla de Chromel-Alumel (debido a que el horno trabaja entre 100 y 1200°C) situado en el centro del elemento calefactor.

La ampolla de crecimiento interna de cuarzo tiene el extremo inferior cerrado en forma de cono para producir la semilla en dicha punta [1] y la parte superior sellada al vacío. La misma contiene los elementos de partida y está apoyada sobre un sistema de soporte de cuarzo, que presenta un diámetro externo de 1,17 cm y un espesor de 0,15 cm (**Figura 6.2**).

La ampolla de crecimiento y el sistema de soporte se desplaza solidario durante todo el proceso de crecimiento a la velocidad de descenso que se elige

Para determinar el gradiente del horno se utilizaron termocuplas previamente contrastadas con la calibrada en el INTI. La curva del perfil de temperatura del horno fue ajustada con el programa Origin (aproximación por polinomios). El gradiente del horno es el valor de la pendiente de la curva en el punto de solidificación del CZT cuyo valor fue: 10,7 K/cm.

6.2.2 Crecimiento del material

En el estado líquido los semiconductores de la familia II-VI presentan una fuerte interacción entre sus átomos, debido a una importante contribución iónica a la energía de enlace [2-4] que influye sobre la calidad del cristal. Por ejemplo el coeficiente de disociación del CdTe, levemente por encima del punto de fusión es de 0,05 [3, 5] mientras que para el GaAs es de 0,90. Como los enlaces tienen carácter covalente (en especial el enlace Te-Te), se formarán asociaciones que darán lugar a la aparición de precipitados o inclusiones de Te. Con temperaturas mayores (sobrecalentamiento del fundido [6]), estos complejos no se forman y por lo tanto se evita la creación de precipitados de Te, o al menos se disminuye su concentración [1]. El sobrecalentamiento se debe aplicar para el crecimiento de los cristales de toda la familia de compuestos II-VI [7].

La temperatura máxima que posee el horno, se ajusta a la composición del CZT a cristalizar y al sobrecalentamiento propuesto. En esta Tesis se eligió un sobrecalentamiento de 20°C para evitar la formación de agregados de Te [8, 9]. Teniendo en cuenta que la temperatura de fusión aumenta con el incremento de la concentración de Zn hemos ajustado el valor máximo del horno en cada caso [10].

En los materiales a cristalizar la concentración x varía en general entre 4% y 10% para su posible aplicación como detector de radiación x y gamma.

Para efectuar el crecimiento se utilizaron los elementos: Cd, Zn y Te con una pureza del 99, 9999 %. Para una masa total de 25 g detallamos para cada concentración las cantidades que corresponden de cada elemento. En cada caso fueron pesadas con una balanza electrónica, cuya precisión es de 0,0001 g.

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

Para el **CdTe** se pesaron Cd y Te en la proporción estequiométrica 1:1. Los cálculos efectuados para determinar el peso de los mismos, son:

Datos:

Masa total de CdTe = 25 g.

Masa de un mol de cada elemento es la siguiente:

Cd : 112,411 g

Te : 127,600 g

Masa de un mol de CdTe = 240,011 g

Cálculo:

La masa de cada elemento se obtiene, en cada caso, según la siguiente fórmula:

$$m_{\text{de cada elemento}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de elemento}} / m_{\text{por mol de aleación}}$$

entonces para Cd:

$$m_{\text{Cd}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Cd}} / m_{\text{por mol de CdTe}}$$

$$m_{\text{Cd}} = (25 \text{ g} \times 112,411 \text{ g}) / 240,011 \text{ g} = 11,7089 \text{ g}$$

y para Te:

$$m_{\text{Te}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Te}} / m_{\text{por mol de CdTe}}$$

$$m_{\text{Te}} = (25 \text{ g} \times 127,60 \text{ g}) / 240,011 \text{ g} = 13,2911 \text{ g}$$

Para el **CdTe aleado con 4 % atómico de Zn** se pesaron Cd, Te y Zn en la proporción estequiométrica: 0,96:0,04:1. Los cálculos efectuados para determinar el peso de los mismos, son:

Datos:

Masa total de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ = 25 g

Masa de un mol de cada elemento, según la proporción detallada, es la siguiente:

Cd: 112,411 g x 0,96 = 107,91456 g

Zn: 65,39 g x 0,04 = 2,6156 g

Te: 127,60 g x 1 = 127,60 g

Masa de un mol de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ = 238,13016 g

Cálculo:

para el Cd:

$$m_{\text{Cd}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Cd}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Cd}} = (25 \text{ g} \times 107,91456 \text{ g}) / 238,13016 \text{ g} = 11,3294 \text{ g}$$

para el Te:

$$m_{\text{Te}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Te}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Te}} = (25 \text{ g} \times 127,60 \text{ g}) / 238,13016 \text{ g} = 13,3960 \text{ g}$$

y para Zn:

$$m_{\text{Zn}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Zn}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Zn}} = (25 \text{ g} \times 2,6156 \text{ g}) / 238,13016 \text{ g} = 0,2746 \text{ g}$$

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

Para el **CdTe aleado con 10 % atómico de Zn** se pesaron Cd, Te y Zn en la proporción estequiométrica: 0,9:0,01:1. Los cálculos efectuados para determinar el peso de los mismos, son:

Datos:

Masa total de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te} = 25 \text{ g}$

Masa de un mol de cada elemento, según la proporción detallada, es la siguiente:

Cd: $112,411 \text{ g} \times 0,90 = 101,1699 \text{ g}$

Zn: $65,39 \text{ g} \times 0,10 = 6,539 \text{ g}$

Te: $127,60 \text{ g} \times 1 = 127,60 \text{ g}$

Masa de un mol de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te} = 235,3089 \text{ g}$

Cálculo:

para el Cd:

$$m_{\text{Cd}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Cd}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Cd}} = (25 \text{ g} \times 101,1699 \text{ g}) / 235,3089 \text{ g} = 10,7486 \text{ g}$$

para el Te:

$$m_{\text{Te}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Te}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Te}} = (25 \text{ g} \times 127,60 \text{ g}) / 235,3089 \text{ g} = 13,5567 \text{ g}$$

y para Zn:

$$m_{\text{Zn}} = m_{\text{Total}} * m_{\text{por mol de Zn}} / m_{\text{por mol de Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}}$$

$$m_{\text{Zn}} = (25 \text{ g} \times 6,539 \text{ g}) / 235,3089 \text{ g} = 0,6947 \text{ g}$$

Luego se colocaron los elementos, así pesados, dentro de la cápsula de cuarzo y se la selló utilizando vacío de difusora (1×10^{-6} torr) para evitar la oxidación del material. Posteriormente se la coloca en la segunda ampolla de protección que se sella con vacío de mecánica. Se introduce entonces en el horno. La geometría es tal que el material se encuentra a la temperatura de sobrecalentamiento. Transcurridas 24 horas (considerando que se alcanza el equilibrio del fundido) se comienza el desplazamiento de la ampolla para solidificar controladamente el material y obtener el lingote monocristalino de CZT. Se utilizan dos velocidades de desplazamiento de la ampolla: 3,32 y 1,66 mm/h. Se debe notar que el proceso de reacción entre el Cd y el Te se realiza con rampas suaves, ya que la reacción entre el Cd y el Te para formar CdTe es muy exotérmica, provoca incrementos locales en la temperatura y podría fracturar la ampolla de crecimiento. Lograda la fusión y homogenización de la carga, el proceso más importante es el proceso de solidificación del material. Si el enfriamiento fuera relativamente rápido ($> 15 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$) o si el perfil de temperatura fuera irregular, entonces la nucleación podría ocurrir en varios sitios del lingote [2, 11]. El resultado sería en este caso un material policristalino. Esta es la etapa donde el riesgo es mayor de conseguir el compuesto con esta estructura.

Se utilizó un gradiente de solidificación de $10,7 \text{ K/cm}$ en el punto de fusión (este gradiente se eligió porque se logra minimizar las tensiones termomecánicas y la generación de dislocaciones, [2, 11-14] que nos permitió obtener lingotes monocristalinos de a lo sumo dos granos, cuando la velocidad de crecimiento era la menor.

En el proceso de solidificación el material fundido es enfriado en la punta inferior de la cápsula, permitiendo el crecimiento del cristal a partir de la primera semilla formada. Una vez que todo el fundido ha cristalizado, el crecimiento se detiene (en el proceso se

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

emplean entre 18 y 60 horas dependiendo de la cantidad de CZT inicial y de la velocidad). Entonces comienza el proceso de enfriamiento del cristal, que se produce por disipación natural del sistema hasta llegar a temperatura ambiente. Cuando el sistema alcanza esta temperatura el lingote obtenido se extrae de la ampolla para ser caracterizado. Los parámetros de operación del sistema se detallan en la **Tabla I**.

Tabla I. Parámetros de operación del sistema del horno vertical Bridgman

<i>Dimensiones del horno</i>	
Longitud	61 cm
Diámetro int.	2,64 cm
<i>Dimensiones de la ampolla cilíndrica interna de cuarzo</i>	
Diámetro interno	1,25 cm
Espesor	0,15 cm
Longitud de la ampolla	17,5 cm
Masa del lingote	25 g
<i>Dimensiones de la ampolla cilíndrica externa de cuarzo</i>	
Diámetro interno	1,7 cm
Espesor	0,15 cm
Longitud de la ampolla	20 cm
Velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo	
1,66 y 3,32 mm/h	
Gradiente de temperatura del horno	
10,7 K/cm	

Los lingotes monocristalinos obtenidos por el método de Bridgman tienen una longitud promedio de 6 cm con el diámetro mayor de 1,25 cm (**Figuras 6.7 – 6.12**).



Figura 6.7. Lingote de CdTe dopado con 10% de Zn crecido a 1,66 mm/h



Figura 6.8. Lingote de CdTe dopado con 4% de Zn crecido a 1,66 mm/h.



Figura 6.9. Lingote de CdTe crecido a 1,66 mm/h.



Figura 6.10. Lingote de CdTe dopado con 10% de Zn crecido a 3,32 mm/h.



Figura 6.11. Lingote de CdTe dopado con 4% de Zn crecido a 3,32 mm/h



Figura 6.12. Lingote de CdTe crecido a 3,32 mm/h

En la **Figura 6.13** se muestra un lingote y un esquema del mismo, donde se aprecia la longitud de la punta del lingote, que varía en el rango entre 2,3 cm – 3,2 cm y una segunda parte que corresponde al cuerpo del lingote de 1,25 cm de diámetro, la longitud del mismo varía en el rango entre 3,15 cm – 5,2 cm.

6.2.3 Sistema de control de la temperatura

El control de la temperatura del termopar se realiza mediante un programador de temperatura.

Con respecto a la regulación de la temperatura del horno y a la seguridad del personal afectado al proyecto se eligió un sistema capaz de solucionar dos problemas básicos:

- asegurar la estabilidad de la temperatura necesaria para lograr el crecimiento de un monocristal,
- evitar la posibilidad de accidentes, dada la toxicidad de los elementos empleados y las altas temperaturas que se desarrollan.

Los reguladores que se utilizaron -DACEL Industria Argentina- permiten una estabilidad $\pm 1^\circ\text{C}$ durante períodos largos son del tipo proporcional, derivador e integrador y permiten ajustar la constante de tiempo del horno. Un sistema de protección electrónica fue utilizado con la función de interrumpir la alimentación del horno en los siguientes casos:

- Si la temperatura del horno supera un cierto valor prefijado,

- Si la tensión de alimentación se interrumpe momentáneamente,
- Si se produce una rotura en la termocupla.

En el primer caso actúa como un seguro adicional del regulador de temperatura para que, si la temperatura de la zona más caliente del horno supera un valor prefijado, se corte la alimentación de este.

Como medida de precaución, el horno de crecimiento Bridgman se encuentra en un recinto aislado.

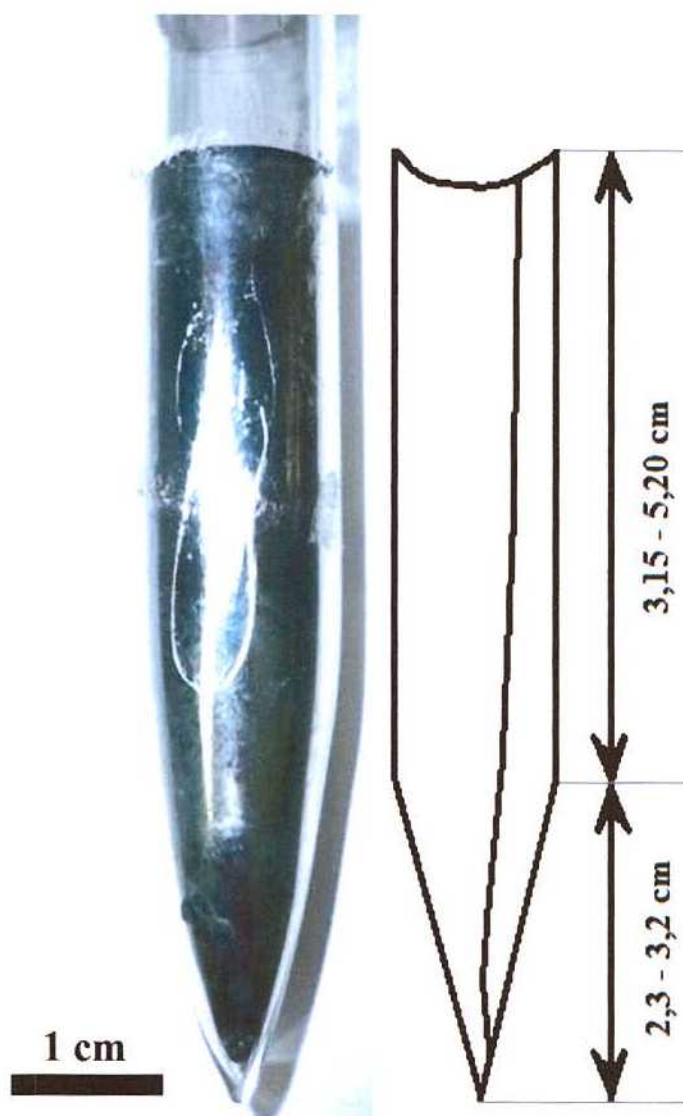


Figura 6.13. Lingote típico de CZT obtenido por el método de Bridgman y esquema donde figuran las longitudes del cuerpo y punta del mismo.

6.3 Caracterización estructural y óptica

6.3.1 Método de Laue. Orientación de monocristales

Para determinar la calidad cristalina en forma cualitativa y la orientación del cristal se emplea el método de Laue. Los diagramas de Laue sirven para determinar la orientación cristalina de los diferentes granos que forman las obleas del lingote de CZT. Consiste en obtener el patrón de difracción de rayos X característicos de un conjunto de planos para el material CZT, donde el pasaje del diagrama de difracción a la proyección estereográfica puede hacerse mediante el empleo de la carta o Red de Greninger [15]. Una vez que se determina la orientación del lingote de CZT se puede efectuar el corte de las obleas para su caracterización estructural, óptica y eléctrica. Esta técnica se explica en detalle en la sección 3.1.3.4.

En esta sección se presentan los diagramas de Laue efectuados para los 6 lingotes crecidos de CZT. Analizando el patrón de puntos de cada diagrama, obtenemos la orientación cristalográfica de cada lingote. En ningún caso se observaron arcos circulares de puntos que corresponderían a un material policristalino.

Orientación del lingote $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecido a 1,66 mm/h

En las **Figuras 6.14, 6.15, 6.16 y 6.17** se encuentran los diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote en una dirección de la familia $\langle 111 \rangle$. El análisis y verificación del patrón de puntos de estos cuatro diagramas se efectuó en el **ANEXO III** [15-18]. En principio se hicieron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al eje del lingote (en el centro, arriba, abajo, izquierda y derecha). Luego de la comparación entre los distintos diagramas de Laue, se observó que éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.14**. Se trata de un patrón de puntos que es muy ordenado y que además presentan una alta intensidad y simetría, se observa la presencia de un eje de simetría de orden cuatro, esto implica que estamos frente a un plano de bajo índice de Miller. Luego de la indexación se verificó que el diagrama de Laue de la **Figura 6.14** corresponde al plano de la familia $\{100\}$, donde el punto 1 corresponde al polo (001) que está apartado del centro del diagrama.

Luego de examinar el diagrama de Laue de la **Figura 6.14**, se despegó el lingote del soporte se grafito y se lo rotó 26° alrededor de su eje en sentido antihorario (ver sistema de referencia en el **ANEXO III**), para poner en forma horizontal la hipérbola denominada: 8-1-9 de la **Figura 6.14**, ya que en esta rama estaría localizado el plano de la familia $\{111\}$. La **Figura 6.15** corresponde al nuevo diagrama de Laue obtenido luego de la rotación del lingote y se verifica que corresponde al plano de la familia $\{100\}$ (ver **ANEXO III**). El plano de la familia $\{111\}$ está a $54,735^\circ$ del punto 1, que es el polo (001), el ángulo de apartamiento del polo (001) respecto al centro del diagrama es de 6° , con lo cual la diferencia es de $\sim 49^\circ$ (dado que: $54,735^\circ - 6^\circ = 48,735^\circ$), con lo cual se giró el lingote 49° aproximadamente en sentido antihorario según el eje z y se obtuvo el diagrama de la **Figura 6.16** que corresponde al plano de la familia $\{111\}$, por su eje de orden 3. No se obtuvo un centrado correcto, con lo cual se procedió a girarlo $3,5^\circ$ según el eje z en sentido antihorario, y 4° según el eje y en sentido antihorario (Laue de la **Figura 6.17**), que dio el polo (111) centrado. Esto significa que se trata de una muestra cristalina de muy buena

calidad porque antes de cortar una nueva oblea del lingote se debe realizar una verificación de la orientación cristalina, obteniéndose otros diagramas de Laue sobre la oblea, que indicaron que la orientación cristalina (111) se conservaba. De acuerdo a estos resultados se procedió al corte del lingote.

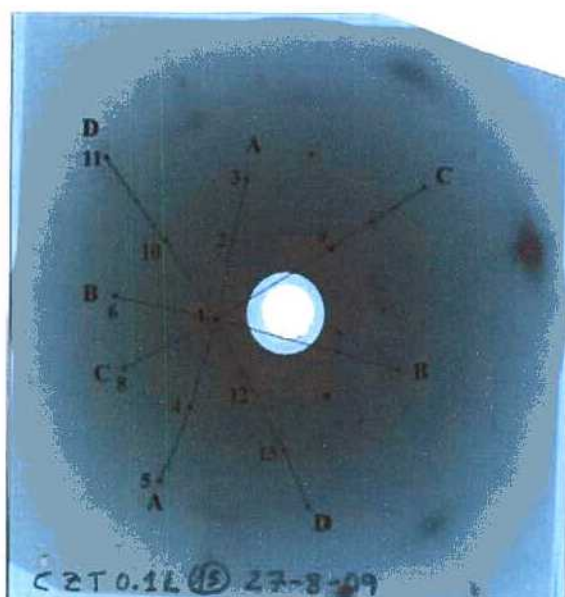


Figura 6.14. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -27-8-09

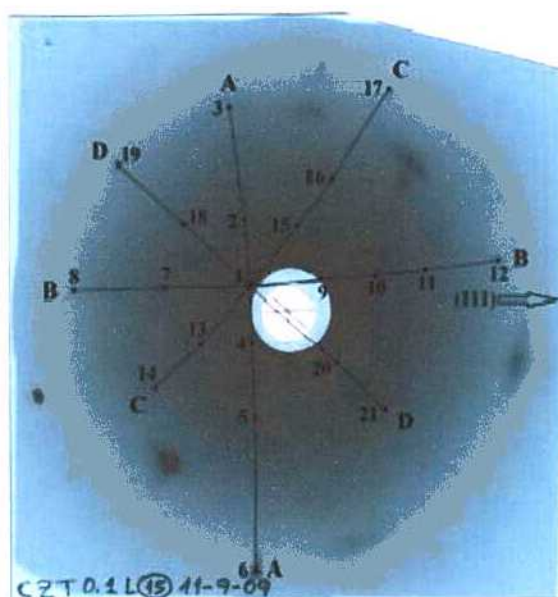


Figura 6.15. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -11-9-09

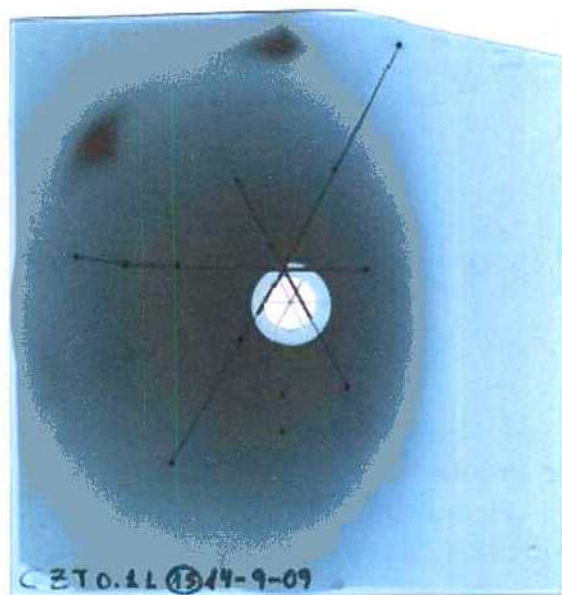


Figura 6.16. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -14-9-09

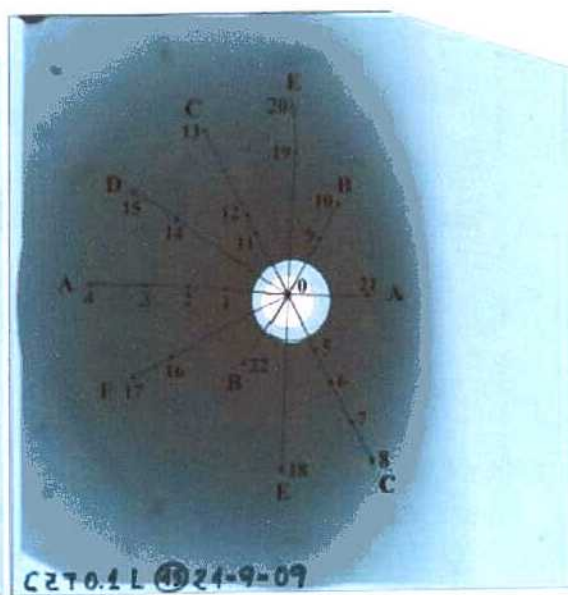


Figura 6.17. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -21-9-09

Orientación del lingote $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecido a 3,32 mm/h

En las Figuras 6.18, 6.19, 6.20 y 6.21 se encuentran algunos de los diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote en una dirección de

la familia $\langle 111 \rangle$. Se efectuaron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al eje del lingote. Luego de la comparación entre los distintos diagramas de Laue, se observó que cuatro de éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.18** que corresponde al plano de la familia $\{111\}$ sin centrar y, otro de los diagramas de Laue a la izquierda de la cara del lingote resultó con una orientación diferente (**Figura 6.19**). La orientación en el segundo caso corresponde a la familia $\{111\}$, donde el polo (111) se encuentra 25° hacia abajo y $15,8^\circ$ hacia la derecha del centro del diagrama.

El diagrama de Laue de la **Figura 6.18** se centró haciendo primero una corrección de $6,3^\circ$ según el eje z en sentido horario y $2,5^\circ$ según el eje y en sentido antihorario, generándose el diagrama de Laue de la **Figura 6.20**, al no quedar centrado se procedió a realizar una nueva corrección respecto al diagrama de Laue de la **Figura 6.18**, de $10,4^\circ$ según el eje z en sentido horario y $2,5^\circ$ según el eje y en sentido antihorario, generándose el diagrama de Laue de la **Figura 6.21**, que corresponde al plano de la familia $\{111\}$ centrado, ya que presenta un eje de simetría de orden tres. Luego de la indexación se verificó que el diagrama de Laue de la **Figura 6.21** corresponde al plano de la familia $\{111\}$.

Esto significa que se trata de una muestra cristalina de calidad aceptable por presentar en principio dos granos de distinta orientación cristalina. El tamaño de la superficie de la oblea continúa siendo importante para ser utilizada en la fabricación de dispositivos

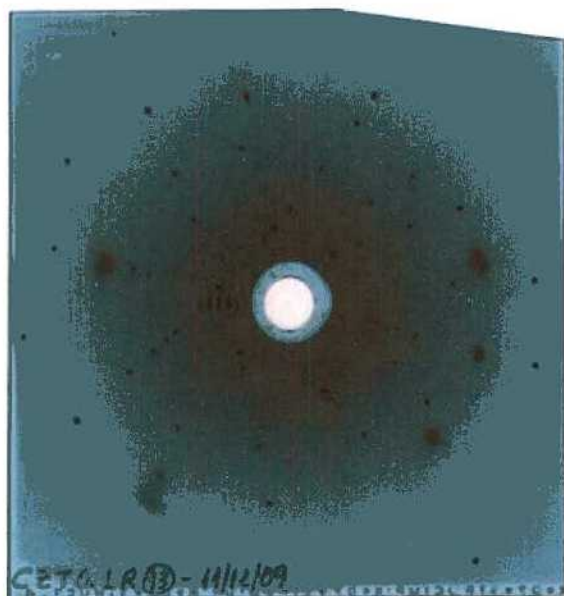


Figura 6.18. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -11-12-09.
El polo (111) está señalado en el diagrama.

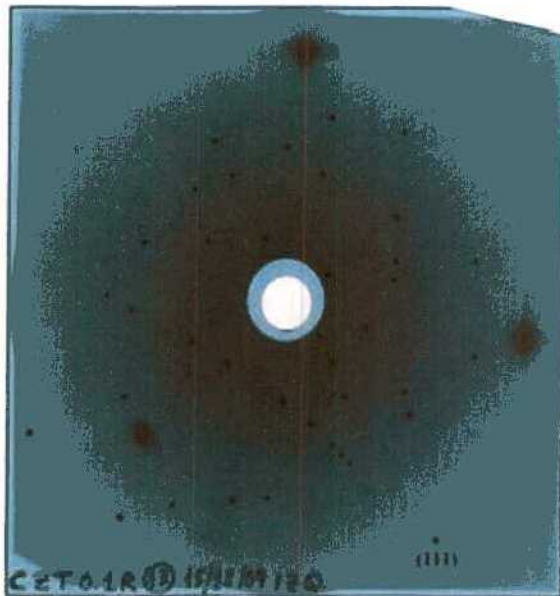


Figura 6.19. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -15-12-09.
El polo (111) está señalado en el diagrama.

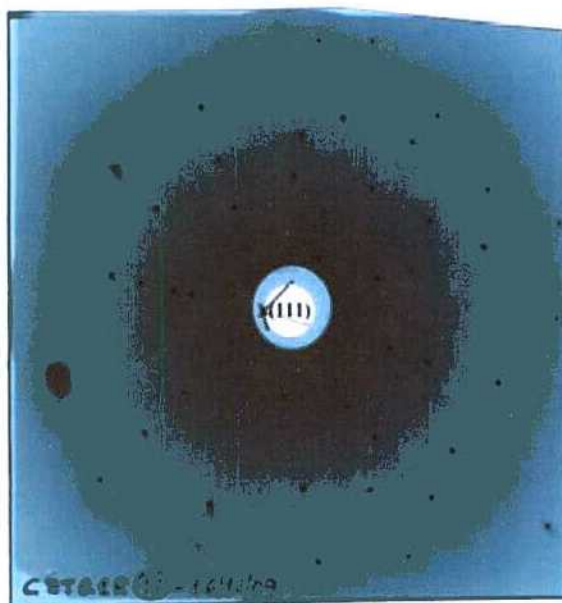


Figura 6.20. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -16-12-09.

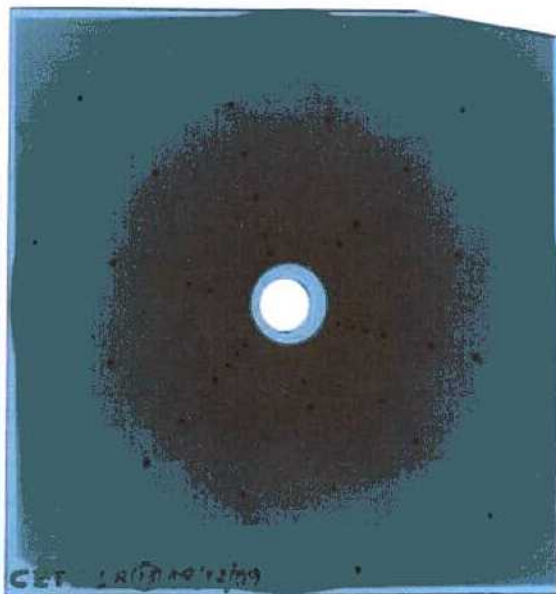


Figura 6.21. $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ -18-12-09.

El polo (111) está señalado en el diagrama. El polo (111) está centrado en el diagrama.

Orientación del lingote $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ crecido a 1,66 mm/h

En las **Figuras 6.22, 6.23, 6.24 y 6.25** se encuentran algunos de los diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote en una dirección de la familia $\langle 111 \rangle$. En principio, se hicieron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al eje del lingote. Luego de la comparación entre los distintos diagramas de Laue, se observó que éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.22**. Se trata de un patrón de puntos ordenado y de alta intensidad. Luego de la indexación se verificó que el diagrama de Laue de la **Figura 6.22** corresponde al plano de la familia $\{100\}$, que no está centrado. Se hizo una verificación experimental al punto más intenso de la **Figura 6.22**, se lo centró girando 14° según el eje y en sentido horario y 23° según el eje z en sentido horario (**Figura 6.23**), donde se ve claramente que se trata del polo (001) casi centrado.

Partiendo del diagrama de Laue de la **Figura 6.22**, se despegó el lingote del soporte de grafito y se lo giró alrededor de su eje $32,5^\circ$ en sentido antihorario. Luego se lo giró 40° según el eje z en sentido antihorario, ya que de esta forma se localiza el plano de la familia $\{111\}$. La **Figura 6.24** corresponde al nuevo diagrama de Laue y se observa que corresponde al plano de la familia $\{111\}$ por su eje de simetría de orden 3.

Luego se realizó una nueva verificación sobre otra cara del lingote, obteniéndose varios diagramas de Laue, donde uno corresponde al plano de la familia $\{111\}$ centrado y el otro posee una nueva orientación cristalina (**Figura 6.25**), que corresponde al plano de la familia $\{100\}$, donde este polo se encuentra 13° hacia abajo y 6° hacia la izquierda del centro del diagrama, con lo cual se supone que hay dos granos, el segundo de menor tamaño. Esto significa que se trata de una muestra cristalina de calidad aceptable, por presentar en el resto del lingote analizado, dos granos de distinta orientación. Con lo cual se

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

procedió al corte del lingote. Esto indica que la superficie de la oblea es suficiente para ser utilizado en dispositivos detectores.

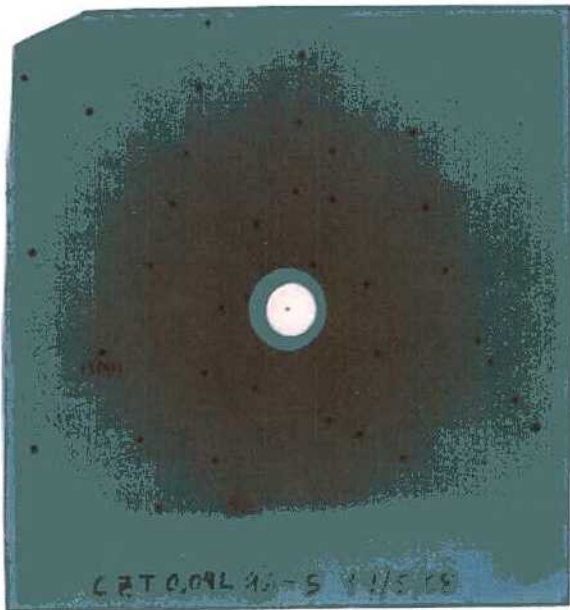


Figura 6.22. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -19-5-08
El polo (100) está señalado en el diagrama.



Figura 6.23. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -7-4-08
El polo (100) está señalado en el diagrama.

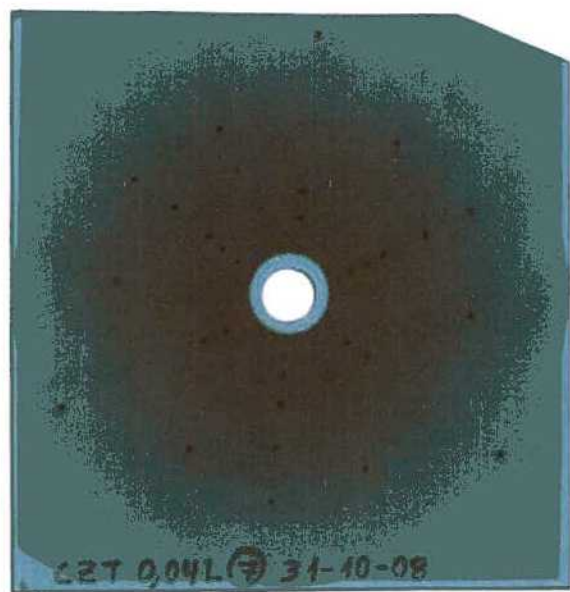


Figura 6.24. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -31-10-08
El polo (111) está centrado en el diagrama.



Figura 6.25. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -23-12-08
El polo (001) está señalado en el diagrama.

Orientación del lingote $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ crecido a 3,32 mm/h

En las **Figuras 6.26, 6.27, 6.28, 6.29 y 6.30** se muestran diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote en una dirección de la familia

$\langle 111 \rangle$. En principio se hicieron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al eje del lingote. Luego de la comparación entre los distintos diagramas de Laue, se observó que tres de éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.26** y los otros dos resultaron con una orientación diferente, pero iguales entre sí (**Figura 6.27**). Indicando en principio la existencia de dos orientaciones diferentes, con lo cual se verifica la presencia en el extremo superior del lingote de dos granos. El diagrama de Laue de la **Figura 6.26** representa tres quintos de la cara del lingote con lo cual se orienta este grano en una dirección de la familia $\langle 111 \rangle$, donde se procede a centrar el punto de mayor intensidad y simetría de este diagrama de Laue, haciendo un giro de $19,8^\circ$ según el eje z en sentido horario, generándose el diagrama de Laue de la **Figura 6.28**, que corresponde al plano de la familia $\{111\}$ ya que presenta un eje de simetría de orden tres. Luego de la indexación se verificó esta hipótesis. El segundo grano (**Figura 6.27**) tiene un polo de alta simetría que corresponde al plano (111), y se encuentra 20° hacia arriba y 16° hacia la izquierda del centro del diagrama. Este análisis permitió determinar que hay dos granos, el segundo de menor tamaño ya que ocupa dos quintos del lingote.

Posteriormente, luego de cortar la primera oblea se volvieron a sacar varios diagramas de Laue los cuales difieren entre sí. El único que mantuvo la orientación correspondiente al plano (111) centrado fue el de la parte central de la cara del lingote, las otras dos orientaciones se pueden ver en las **Figuras 6.29** y **6.30**. En diagrama de Laue de la **Figura 6.29** el patrón de puntos no resulta muy evidente, hay poca información para establecer la orientación. El diagrama de Laue de la **Figura 6.30** corresponde al plano (111), donde este polo se encuentra a $19,5^\circ$ hacia arriba y 2° hacia la izquierda del centro del diagrama.

Se trata de una muestra de menor calidad, por presentar en este análisis, tres granos de distinta orientación cristalina. Es menor, en consecuencia, la superficie disponible para la fabricación de dispositivos.

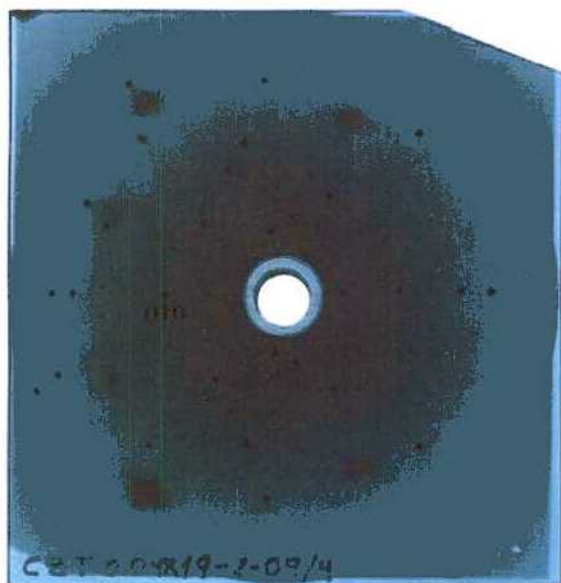


Figura 6.26. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -19-2-09
El polo (111) está señalado en el diagrama.



Figura 6.27. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -19-2-09
El polo (111) está señalado en el diagrama.

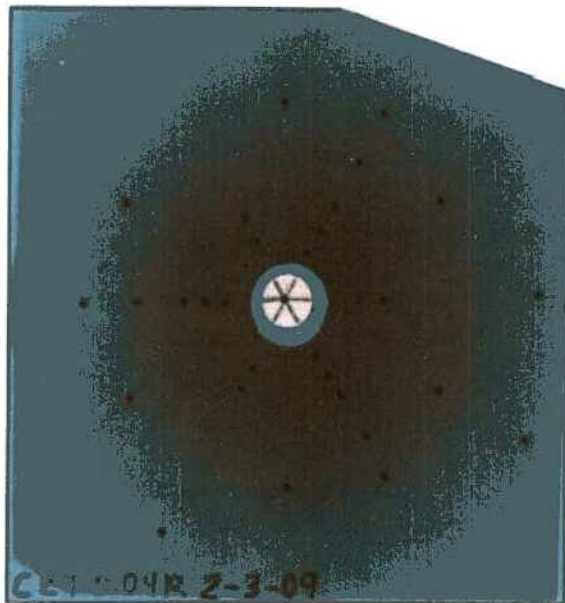


Figura 6.28. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -2-3-09
El polo (111) está centrado en el diagrama.

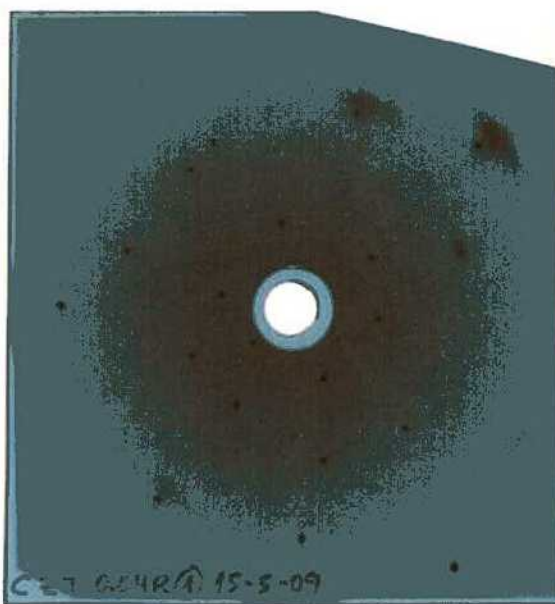


Figura 6.29. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -15-5-09 - 1



Figura 6.30. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ -15-5-09 - 3
El polo (111) está señalado en el diagrama.

Orientación del lingote CdTe crecido a 1,66 mm/h

En las Figuras 6.31, 6.32 y 6.33 se encuentran algunos de los diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote CdTe en una dirección de la familia $\langle 111 \rangle$. En principio se hicieron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al eje del lingote. Luego de la comparación entre los distintos diagramas de

Laue, se observó que tres de éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.31** y los otros dos resultaron con una orientación diferente, pero iguales entre sí (**Figura 6.32**), indicando en principio la existencia de dos orientaciones diferentes, con lo cual se verifica la presencia de dos granos en el extremo superior. El diagrama de Laue de la **Figura 6.31** representa tres quintos de la cara del lingote, con lo cual se procede a centrar el punto de mayor intensidad y simetría de este diagrama (punto 1), haciendo primero un giro de 18° según el eje z en sentido antihorario y $5,1^\circ$ según el eje y en sentido antihorario, generándose el diagrama de Laue de la **Figura 6.33**, que corresponde al plano de la familia $\{111\}$, ya que presenta un eje de simetría de orden tres. Luego de la indexación se verificó que el diagrama de Laue de la **Figura 6.33** corresponde al plano de la familia $\{111\}$. El segundo grano (**Figura 6.32**) tiene un polo de alta simetría que corresponde al plano de la familia $\{111\}$, este polo se encuentra a $8,5^\circ$ hacia arriba y 9° hacia la derecha del centro del diagrama. Basado en este análisis se supone que hay dos granos, el segundo de menor tamaño ya que ocupa dos quintos del lingote. Esto significa que se trata de una muestra cristalina de buena calidad. Con lo cual se procedió al corte del lingote. Ambas superficies pueden usarse para la fabricación de dispositivos detectores.

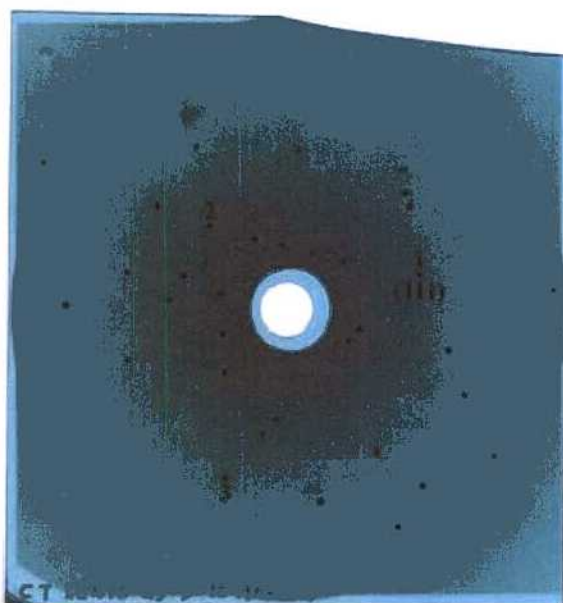


Figura 6.31. CdTe -23-3-10
El polo (111) está señalado en el diagrama.

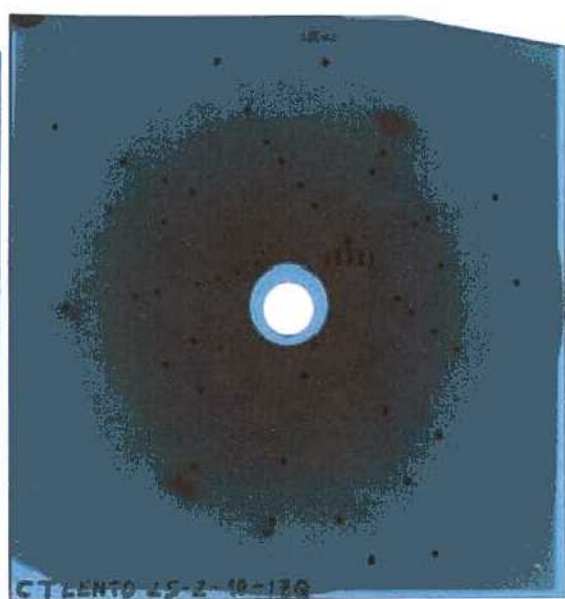


Figura 6.32. CdTe -25-2-10
El polo (111) está señalado en el diagrama.

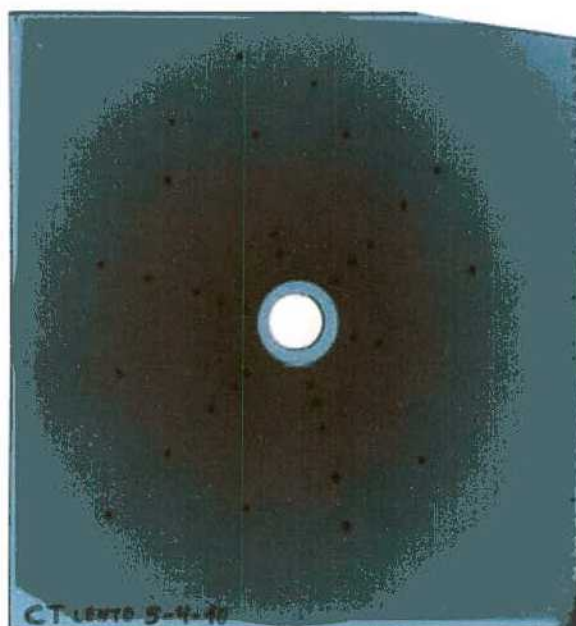


Figura 6.33. CdTe -5-4-10

El polo (111) está centrado en el diagrama.

Orientación del lingote CdTe crecido a 3,32 mm/h

En las **Figuras 6.34, 6.35 y 6.36** se encuentran algunos de los diagramas de Laue que se realizaron para efectuar la orientación cristalina del lingote CdTe en una dirección de la familia $\langle 111 \rangle$. En principio se hicieron cinco determinaciones sobre la cara perpendicular al lingote. Luego de la comparación entre los distintos diagramas de Laue, se observó que tres de éstos no difieren entre sí y resultaron iguales a los de la **Figura 6.34** y los otros dos resultaron con una orientación diferente, pero iguales entre sí (**Figura 6.35**). Indicando la existencia de dos orientaciones diferentes, con lo cual se verifica la presencia de dos granos en el extremo superior del lingote. El diagrama de Laue de la **Figura 6.34** representa tres quintos de la cara del lingote, con lo cual se procede a centrar el punto de mayor intensidad y simetría de este diagrama de Laue, haciendo primero un giro de 21° según el eje z en sentido antihorario y $20,4^\circ$ hacia abajo según el eje y en sentido antihorario, generándose el diagrama de Laue de la **Figura 6.36**, que corresponde al plano de la familia $\{111\}$, ya que presenta un eje de simetría de orden tres. Luego de la indexación se verificó que el diagrama de Laue de la **Figura 6.36** corresponde al plano de la familia $\{111\}$. El segundo grano (**Figura 6.35**) tiene un polo de alta simetría que corresponde al plano de la familia $\{111\}$. Este polo se encuentra a $7,5^\circ$ hacia arriba y 14° hacia la izquierda del centro del diagrama. Basado en este análisis se supone que hay dos granos, el segundo de menor tamaño ya que ocupa dos quintos del lingote. Esto significa que se trata de una muestra cristalina de buena calidad. Con lo cual se procedió al corte del lingote. En este caso también se pueden usar ambas superficies para la fabricación de dispositivos detectores.



Figura 6.34. CdTe -5-8-10

El polo (111) está señalado en el diagrama.

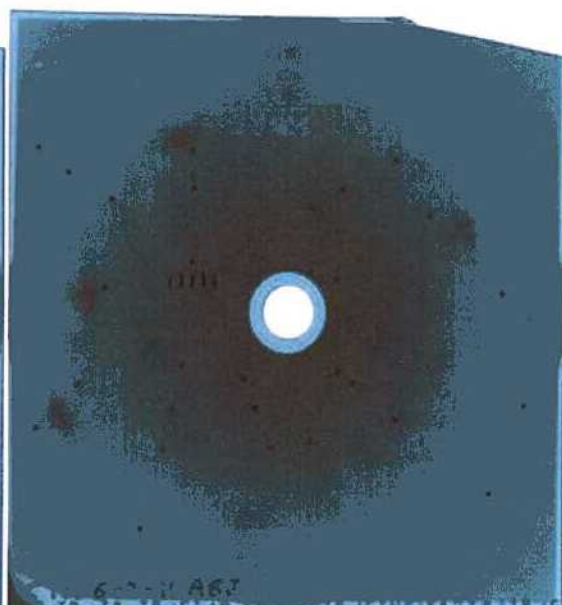


Figura 6.35. CdTe -6-8-10

El polo (111) está señalado en el diagrama.

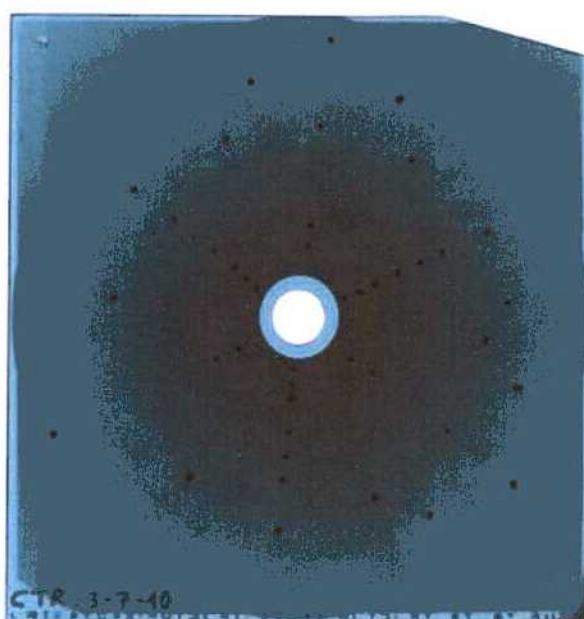


Figura 6.36. CdTe -23-7-10

El polo (111) está centrado en el diagrama.

Si bien la estadística no es abundante, de los seis lingotes de CZT analizados, crecidos con sobrecalentamiento previo de 20°C , el análisis de la orientación de los mismos arroja resultados muy interesantes. Los diagramas de Laue son de bajos índices de Miller, con la diferencia que en cuatro de ellos, la dirección de la familia $\langle 111 \rangle$ no centrada es la

preferencial para los lingotes CZTR10, CZTR4, CTL y CTR (que corresponde a los lingotes de CdTe puro crecidos a ambas velocidades y CdTe aleado con Zn crecidos a mayor velocidad). Mientras que la dirección de la familia $\langle 100 \rangle$ no centrada es la preferencial para dos de los lingotes: CZTL10 y CZTL4 (que corresponde a los lingotes de CdTe aleados con Zn crecidos a menor velocidad).

Los semiconductores de CZT presentan una estructura zinc blenda, esto indica que tienen un alto grado de simetría y en principio ninguna dirección debería tener preferencia durante la nucleación. Dado que el crecimiento se produce en planos de bajos índices de Miller, esto también indica que el crecimiento es más rápido en estos planos. Es muy importante analizar la estructura del fundido, ya que la aparición de bajos índices de Miller estaría asociada a la misma.

Con un sobrecalentamiento adecuado se podría disminuir la formación de los agregados de Te, con lo cual se produciría un cambio de la estructura del fundido [11, 48]. Cuando en el fundido se forman agregados de Te, mono, bi y tridimensionales, producen una gran inestabilidad del mismo, propiciando la formación de diferentes orientaciones cristalográficas [11, 48].

Si se emplea el sobrecalentamiento suficiente (en el caso del CdTe fue propuesto un sobrecalentamiento de 100 K [11]), el fundido estará formado mayoritariamente por unidades monodimensionales (moléculas de CdTe) y átomos libres de Cd y Te [11, 70]. Se ha observado que el crecimiento alimentado a partir de moléculas o átomos se da preferentemente en planos con alta densidad de enlaces, que corresponde a planos con bajo índice cristalográfico [11, 69]. Según la estructura del fundido mencionada, el crecimiento se verá favorecido en los planos (111) y (110), siendo poco probable el crecimiento de núcleos que presenten mayores índices de Miller [11].

En nuestro caso, con un sobrecalentamiento previo de 20°C, fue suficiente para generar monocristales de buena calidad cristalina en el caso del CdTe aleado con 2 y 5 % atómico de Zn, no así para el CdTe puro como se verá más adelante, con el análisis de los espectros de transmisión infrarroja.

6.3.2 Difracción de rayos X en polvo

Mediante esta técnica se realiza la identificación de una sustancia cristalina. En particular se analizó una muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$ crecida en el CINSO a 1,66 mm/h, para lo cual se empleó difracción de rayos X convencional en polvo (DRX), utilizando un Difractómetro de rayos-X. En esta técnica, los rayos X son difractados a través del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$, revelando el espaciado interatómico y la identidad del material (que se determinaría por la posición de los picos en el espectro de DRX).

La muestra en polvo de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$, finamente dividida se la compacta para obtener un agregado orientado al azar, luego se deposita sobre una placa de vidrio y se monta en el difractómetro para efectuar las medidas.

En la **Figura 6.37** se observa un diagrama de difracción de una muestra típica de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$ crecida en el CINSO, donde los picos estrechos y agudos indican una excelente cristalinidad de la misma, comparada con la de la bibliografía [19].

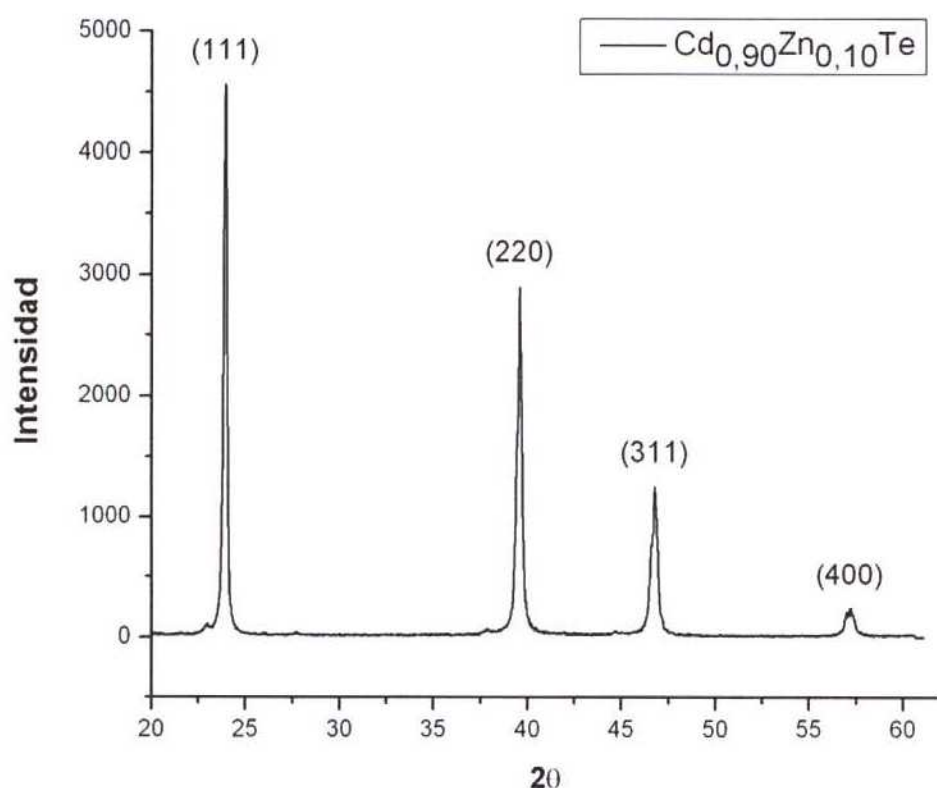


Figura 6.37. XRD de la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$ crecida en el CINSO a 1,66 mm/h.

En la **Figura 6.38** se observa el diagrama de difracción de la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,01}\text{Te}$ crecida en el CINSO comparada con los espectros de picos del Cd [20] y del Te [21] reportados en la literatura, donde se aprecia que no hay coincidencia entre los patrones, con lo cual se puede decir que las cantidades de Cd ó Te que no han reaccionado, son inferiores al 5 % at. como para ser detectados por esta técnica.

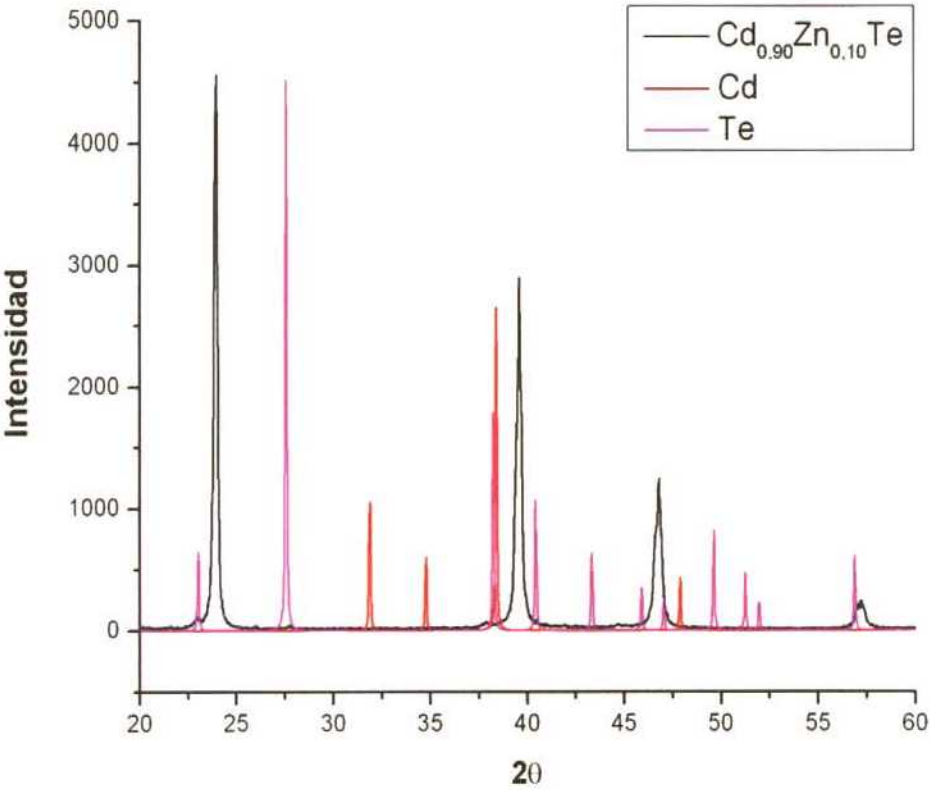


Figura 6.38. XRD de la muestra de $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ (de color negro) crecida en el CINSO donde se compara con los picos del Cd (de color rojo) y Te (de color rosa) elementales.

En la **Figura 6.39** se observa el diagrama de difracción de la muestra de $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.01}\text{Te}$ crecida en nuestro laboratorio comparada con el espectro de picos del CdTe [22] y del ZnTe [23] reportados en la literatura, donde se aprecia que no hay coincidencia entre los distintos patrones. La muestra de CZT está comprendida entre los picos del CdTe y ZnTe, más desplazados hacia los picos del CdTe puro. Con lo cual el compuesto de fórmula $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ no presenta otros compuestos dentro del mismo, como fases secundarias, dado que debido al límite de la técnica, si lo están es en una cantidad inferior al 5 % at. Del gráfico se observa que cuando al CdTe se le aumenta el porcentaje de aleado con Zn, los picos se desplazan hacia la derecha.

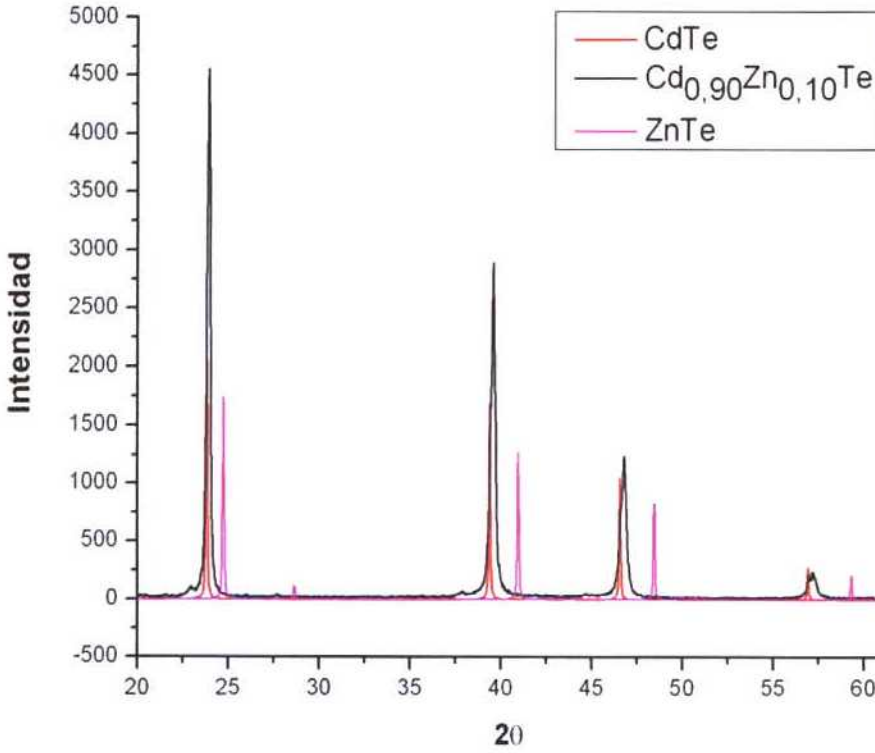


Figura 6.39. XRD de la muestra de $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ (de color negro) crecida en el CINSO donde se compara con los picos de los binarios CdTe (de color rojo) y ZnTe (de color rosa).

En la **Figura 6.40** se observa el diagrama de difracción de la muestra de CZT crecida en el CINSO a 1,66 mm/h comparada con el espectro de picos del $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$ [24] y del $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}$ [25] reportados en la literatura, donde se aprecia que hay una buena coincidencia entre muestras de fórmula idéntica.

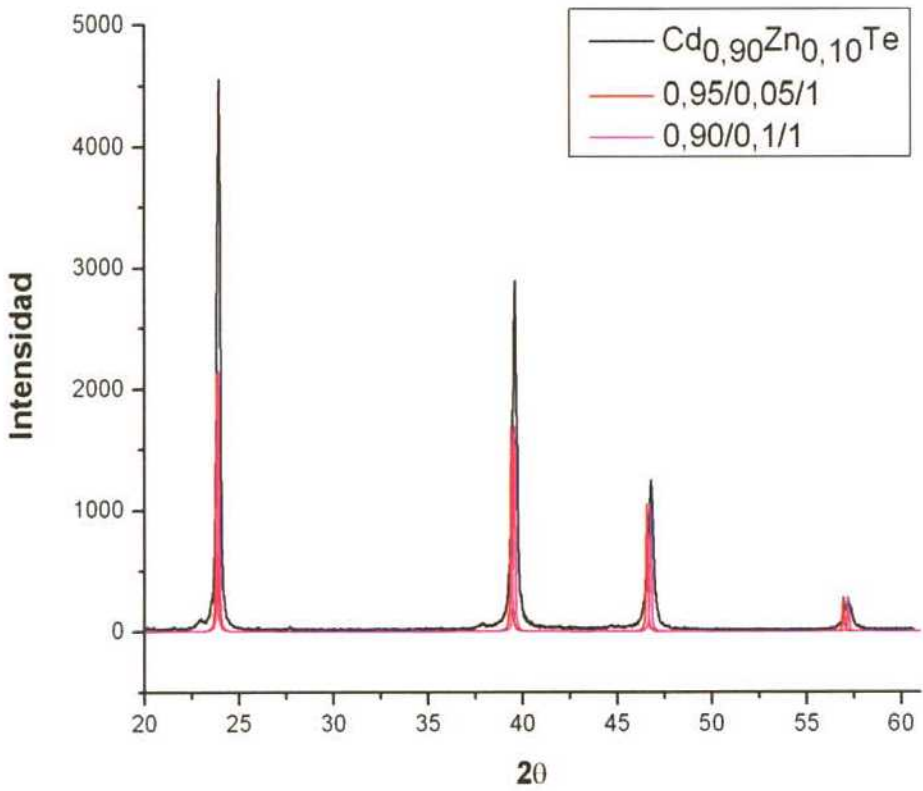


Figura 6.40. XRD de la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (de color negro) crecida en el CINSO donde se compara con los picos de una muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ (de color rosa) [24] y otra muestra de $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$ (de color rojo) [25].

6.3.3 Microscopía óptica

La microscopía óptica se utiliza para estudiar las superficies de las obleas de los lingotes de CZT, después del corte de las obleas, del pulido mecánico-químico y revelado químico.

6.3.3.1 Estudio de la morfología superficial

La observación directa de las superficies de las obleas extraídas de los lingotes, permite comprobar la mejora en la estructura de granos cuando se disminuye la velocidad de crecimiento. El número de granos que forman el material se evidencia en el corte del lingote, tanto en forma perpendicular como paralela al eje axial del mismo. Con el objetivo de confirmar lo anteriormente postulado, en las **Figuras 6.41 a 6.49** se presentan las fotografías realizadas con una cámara digital de las superficies de algunas obleas de los lingotes de CZT en el que se efectuaron cortes en forma perpendicular al eje axial del mismo.

En la **Figura 6.41** se puede observar la superficie de la oblea N° 2 sin orientar, del lingote de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$, crecido a 1,66 mm/h, que presenta dos granos, el más pequeño ubicado en el borde de la oblea y el otro de mayor tamaño que ocupa más de tres cuartos de la superficie de la oblea y corresponde, según el análisis de los diagramas de Laue, a un plano de la familia $\{111\}$. En la figura siguiente se puede ver la evolución de esos dos granos, que corresponde a la oblea N° 5 del mismo lingote, donde el grano de menor tamaño aumentó al doble y formó una serie de maclas y, el grano de mayor tamaño ocupa más de la mitad de la oblea y está orientado, el mismo corresponde al plano de la familia $\{111\}$, desacuerdo a los análisis de los diagramas de Laue. Como primero crece la zona de la oblea N° 5 y luego la zona de la oblea N° 2, entonces la zona crecida posteriormente en el tiempo mejora. Dado que es lo que ocurre, esto indicaría que es promisorio crecer lingotes en masa mayor. Por lo tanto este material es aceptable para su uso en dispositivos.

Cuando al lingote de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ se lo crece a mayor velocidad, 3,32 mm/h, surgen un mayor número de orientaciones, como se puede observar en las **Figuras 6.43 y 6.44**. En ambas obleas hay varios granos. En la **Figura 6.43** hay una oblea sin orientar, la superficie de la oblea N° 2. El grano que denominamos como N°2 es el de mayor tamaño y corresponde, según el análisis de los diagramas de Laue, a un plano de la familia $\{111\}$, en total hay cuatro granos sobre la superficie (se puede ver que aparecen maclas, una corresponde al grano que denominamos en la imagen como N° 4. El grano N° 2 es igual al grano N° 5, porque el N° 4 es una macla, por lo tanto los granos N° 2, 4 y 5 forman un solo grano. De acuerdo al análisis anterior los granos N° 3 y N° 7 forman un solo grano). En la **Figura 6.44** se puede ver la superficie de la oblea N° 10 y, se observan varias maclas grandes dispuestas en forma paralela, en total hay dos granos (se puede ver que aparecen varias maclas en paralelo, que corresponden a los granos que en la imagen denominamos como N° 1, 3, 4, 5, 6 y 7, los cuales forman un solo grano. El grano N° 2 es un grano distinto). La forma de los granos fue cambiando desde la oblea N° 2 (**Figura 6.43**) a la oblea N° 10 (**Figura 6.44**), dado también que la última oblea mencionada está orientada. Como primero crece la zona de la oblea N° 10 y luego la zona de la oblea N° 2, entonces la zona crecida posteriormente en el tiempo empeora, en este caso el material no resulta apto para su uso en dispositivos, por resultar policristalino.

En la **Figura 6.45** se puede observar la superficie de la oblea N° 9, del lingote de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, crecido a 1,66 mm/h, que presenta dos granos de distinta orientación. El grano de mayor tamaño, denominado N° 3, ocupa más de la mitad de la oblea y, desacuerdo a los análisis de los diagramas de Laue, corresponde al plano de la familia $\{111\}$ y el grano N° 2 corresponde al plano de la familia $\{100\}$. En la primera oblea analizada se encontraron dos granos y recién en la novena oblea, aparecen tres granos, donde el tercer grano es de un tamaño despreciable. Como primero crece la zona de la oblea N° 9 y luego la zona de la oblea N° 1, entonces la zona crecida posteriormente en el tiempo mejora. Con lo cual el material es aceptable para su uso en dispositivos

En las **Figura 6.46** se representa la oblea N° 11, del lingote de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, crecido a mayor velocidad, 3,32 mm/h, donde nuevamente se comprueba que aumenta la cantidad de granos, al aumentar la velocidad de crecimiento. La **Figura 6.46** corresponde a la onceava oblea orientada, donde se observa que hay cinco granos distintos (se puede ver que aparecen maclas, entre los granos N° 1 y N° 5, por lo tanto los granos N° 1 y 5 forman un solo grano) donde el grano N° 3 es el único que se ha analizado a través de los diagramas de Laue y corresponde a un plano de la familia $\{111\}$. En la superficie de la

oblea se observan maclas paralelas entre sí. Este material no es apto para fabricar dispositivos, por su elevada policristalinidad.

En la **Figura 6.47** se puede observar la superficie de la oblea N° 9 del lingote de CdTe, crecido a 1,66 mm/h, que presenta dos granos, donde uno de ellos ocupa la mayor parte de la superficie de la oblea y, se trata del grano N° 2, que es un plano de la familia $\{111\}$ según los análisis de los diagramas de Laue. La primera oblea analizada resultó igual a la novena, con lo cual el material es aceptable para su uso en dispositivos.

En las **Figuras 6.48 y 6.49** se representan obleas del lingote de CdTe crecido a mayor velocidad, 3,32 mm/h, donde nuevamente se comprueba que aumenta la cantidad de granos al aumentar la velocidad de crecimiento. La **Figura 6.48** corresponde a la octava oblea con cuatro granos, donde uno de ellos ocupa la mayor parte de la oblea, se trata del grano denominado como N° 1, que es un plano de la familia $\{111\}$ analizado a través de los diagramas de Laue. Este grano se redujo en tamaño, transformándose en el grano N° 1 de la oblea N° 11 (**Figura 6.49**), en esta oblea se ven tres granos. Como primero crece la zona de la oblea N° 11 y luego la zona de la oblea N° 8, entonces la zona crecida posteriormente en el tiempo mejora. Algunas obleas de este material podrían ser usadas en dispositivos, sobre todo hasta la oblea N° 10, donde el plano de la familia $\{111\}$, es de mayor tamaño (aunque el material posee un mayor número de granos desde la oblea N° 1 a la oblea N° 10, el cuarto grano es despreciable en tamaño frente al grano de mayor tamaño).



Figura 6.41. Oblea N° 2 sin orientar del lingote $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 1,66$ mm/h.

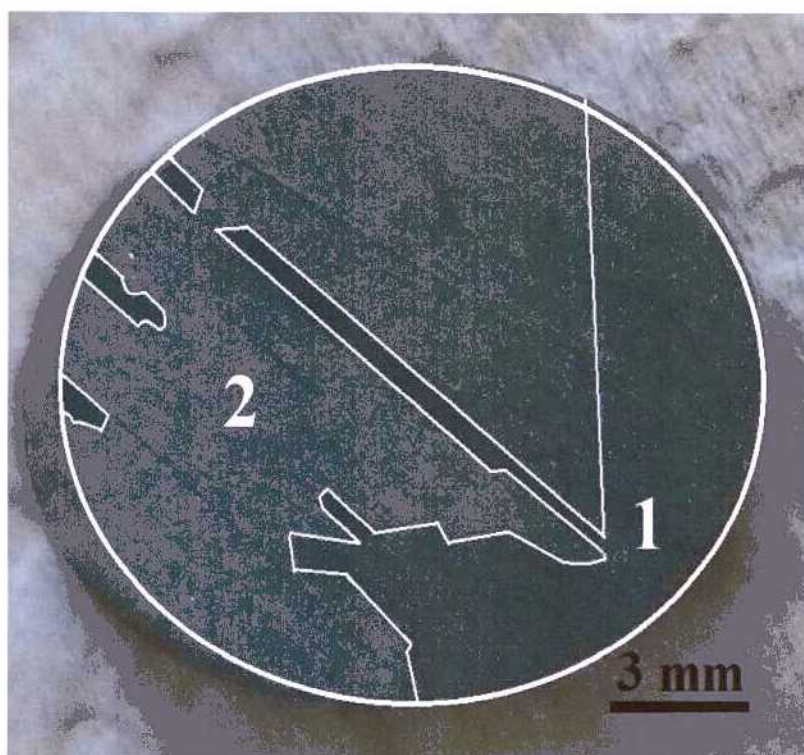


Figura 6.42. Oblea N° 5 orientada según $\{111\}$ del lingote $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 1,66$ mm/h.

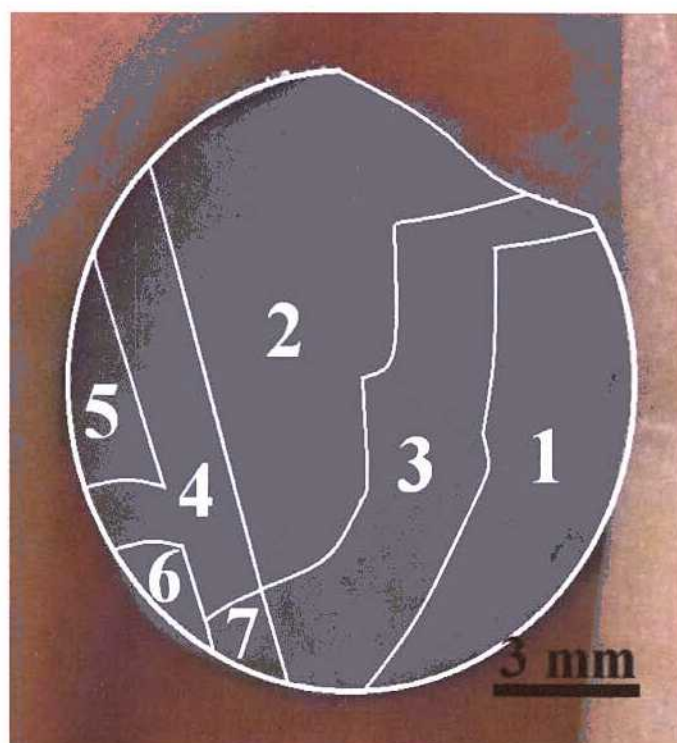


Figura 6.43. Oblea N° 2 sin orientar del lingote $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 3,32$ mm/h.

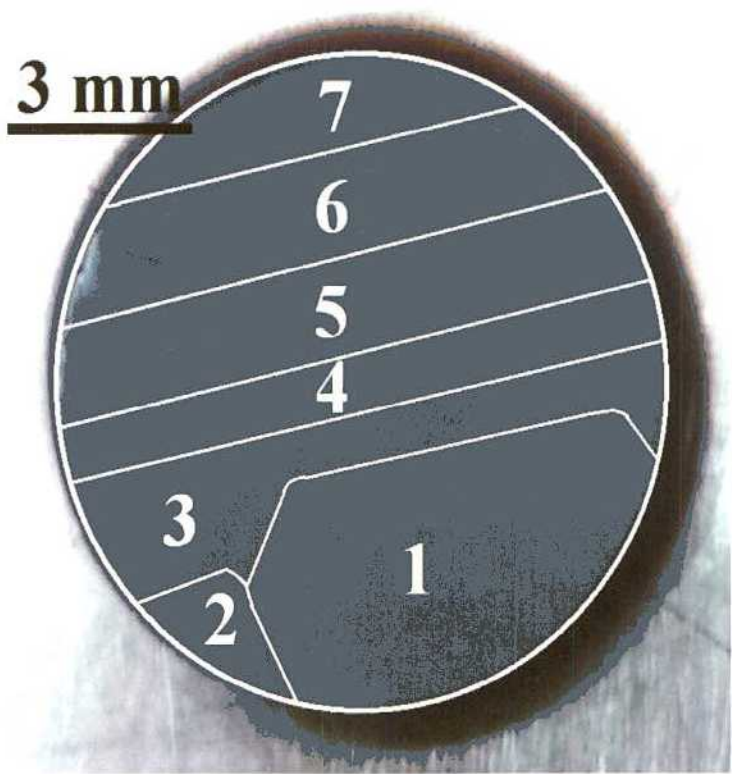


Figura 6.44. Oblea N° 10 orientada según $\{111\}$ del lingote $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

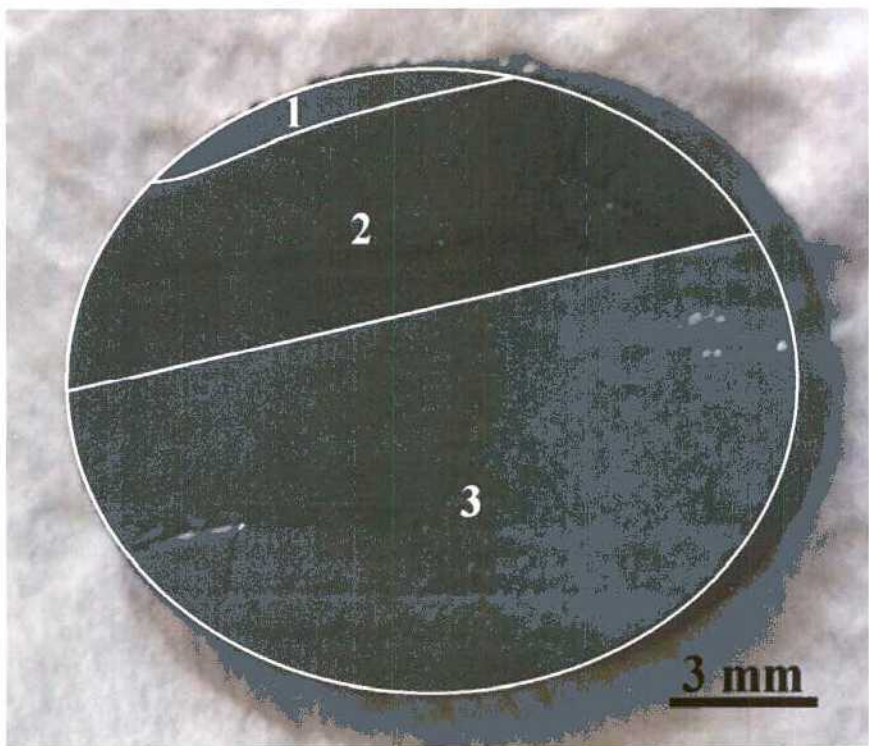


Figura 6.45. Oblea N° 9 orientada según $\{111\}$ del lingote $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$.

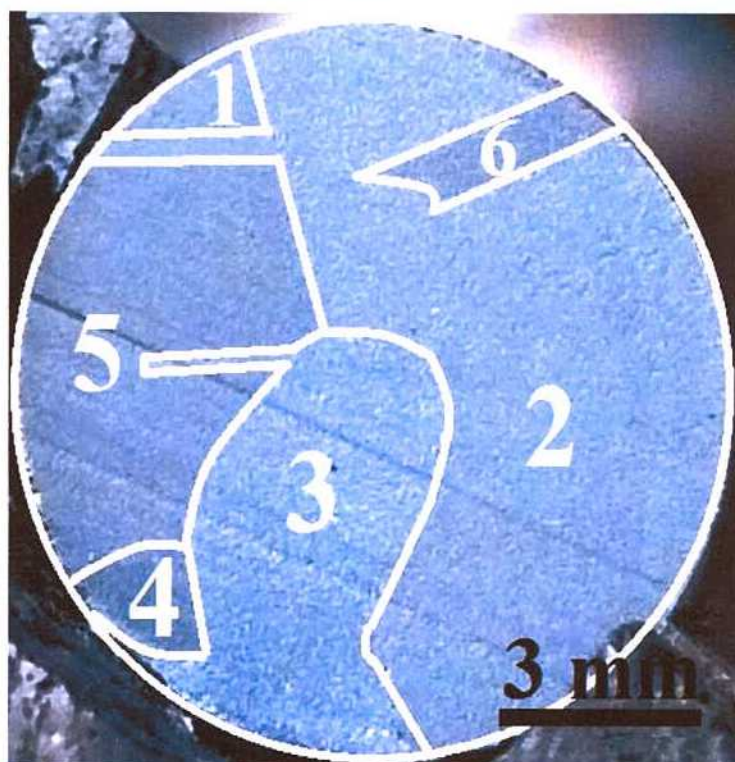


Figura 6.46. Oblea N° 11 orientada según $\{111\}$ del lingote $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

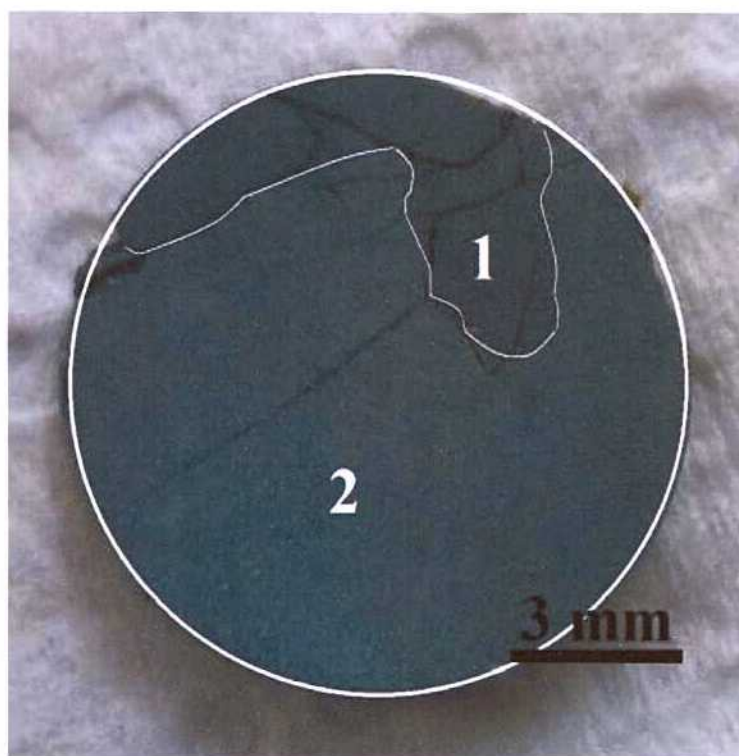


Figura 6.47. Oblea N° 9 orientada según $\{111\}$ del lingote CdTe , $v = 1,66 \text{ mm/h}$.

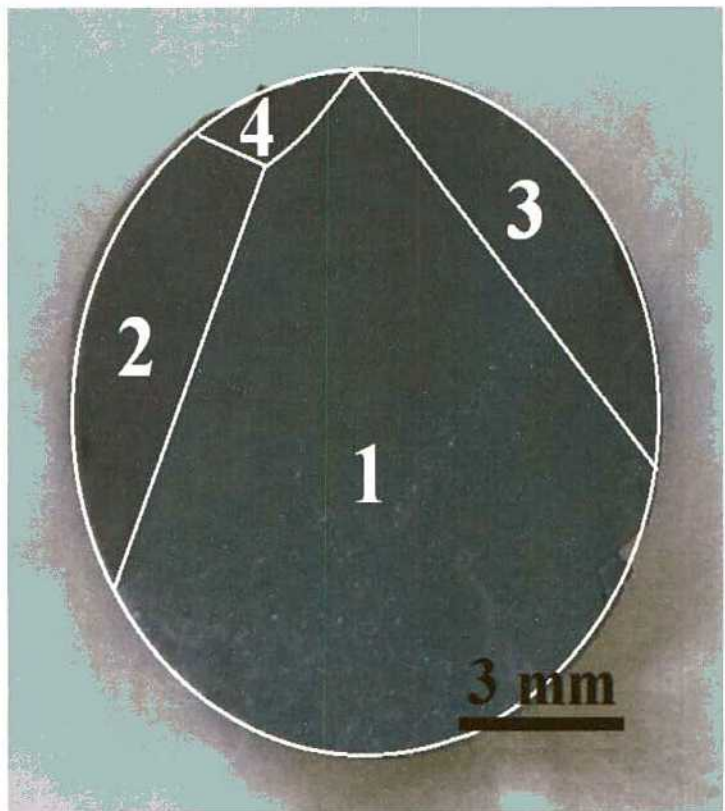


Figura 6.48. Oblea N° 8 orientada según $\{111\}$ del lingote CdTe, $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

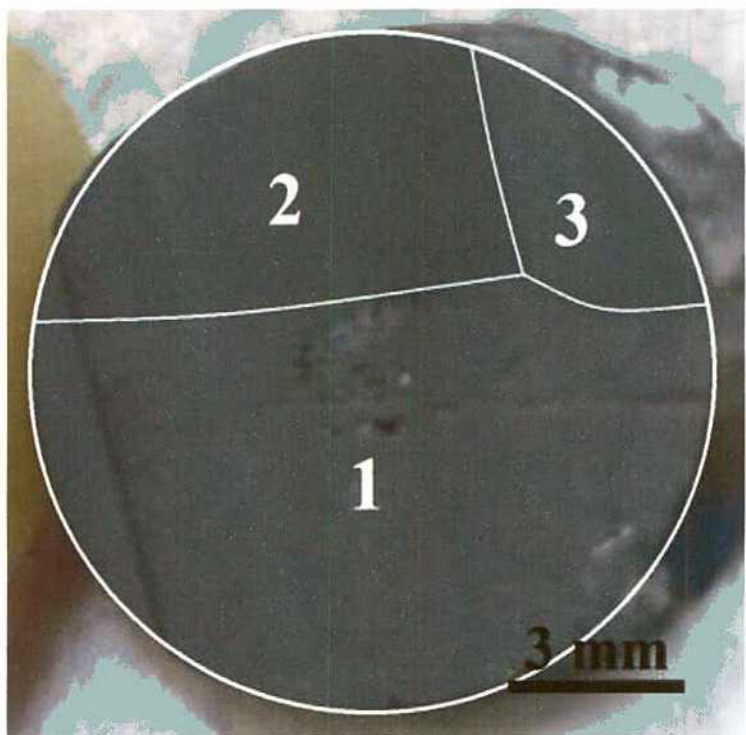


Figura 6.49. Oblea N° 11 orientada según $\{111\}$ del lingote CdTe, $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

En las siguientes figuras se pueden observar unas micrografías ópticas de la superficie de una oblea donde se aprecia el relieve de la misma luego del pulido mecánico (**Figura 6.50**) y después del pulido químico (**Figura 6.51**). Como el pulido mecánico con alúmina introduce rayas, se realiza posteriormente un pulido químico, que elimina el daño producido por el pulido mecánico. El ataque químico es necesario con el fin de eliminar los contaminantes y los óxidos [26] (ver detalles en el Capítulo 3, Sección 3.1.3.5). Esta superficie debe quedar muy bien preparada, con la menor cantidad posible de rayas para proseguir con la siguiente etapa de revelado químico de los defectos.

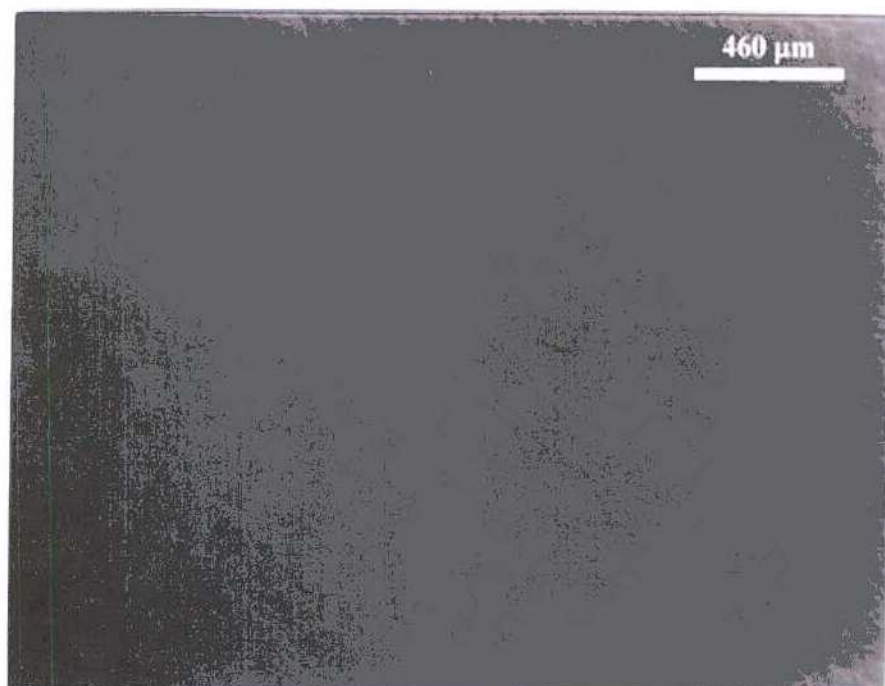


Figura 6.50. Oblea N° 9 del lingote de CdTe, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, pulida mecánicamente primero con alúmina de 9 micrones y luego con 3 micrones.

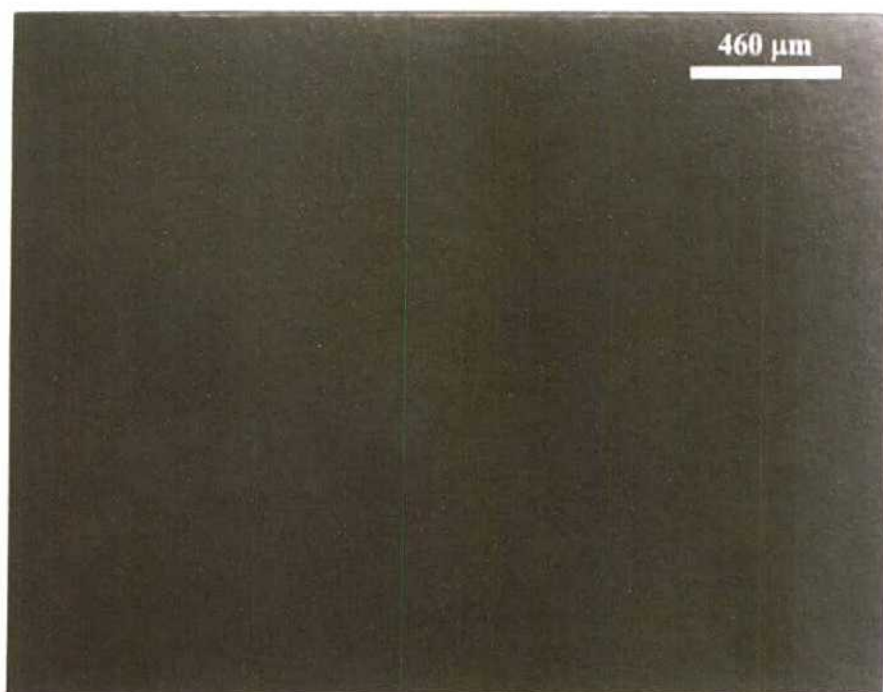


Figura 6.51. Oblea N° 9 del lingote de CdTe, $v = 3,32$ mm/h, pulida químicamente con una solución de Br_2 -etilenglicol al 1% en volumen.

6.3.3.2 Revelado químico de defectos sobre la superficie de CZT

Mediante el estudio de la morfología superficial de las obleas extraídas de los lingotes se pueden extraer conclusiones importantes sobre la forma del crecimiento del CZT. Para ello, se ha analizado mediante microscopía óptica la superficie de las diferentes obleas obtenidas a partir de cortes realizados paralelamente al plano cristalino (111) de los lingotes de CZT.

El revelado químico nos permitió determinar la calidad cristalina de los monocristales de CZT. Se utilizó la solución de Nakagawa ($3\text{HF}:2\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$) [27, 28] que revela dislocaciones en el plano cristalográfico (111)Cd y la de Bagai ($4\text{HF}:1/2\text{H}_2\text{O}_2:2\text{H}_2\text{O}$) para los planos (111)Te [29, 30].

Se muestran algunas de las micrografías ópticas de la superficie de las obleas, que permiten observar la distribución de dislocaciones y la estructura de subgranos debido a la presencia de las figuras de corrosión (**Figuras 6.52 – 6.63**).

Las dislocaciones se suelen agrupar formando subestructuras irregulares, en forma de células [11, 48], por tal razón se las denomina: fronteras de subgranos en estructura celular. Estas fronteras consisten en una pared con una mayor densidad de dislocaciones, cuyo interior tiene un número mucho menor de dislocaciones, llegando incluso a estar libre de ellas [33]. Las fronteras de granos poseen una densidad mucho más alta en comparación con las de subgranos.



Figura 6.52. CdTe, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 6,8 \text{ E5 cm}^{-2}$, $\phi = 26''$ (oblea 5, reactivo de Bagai)

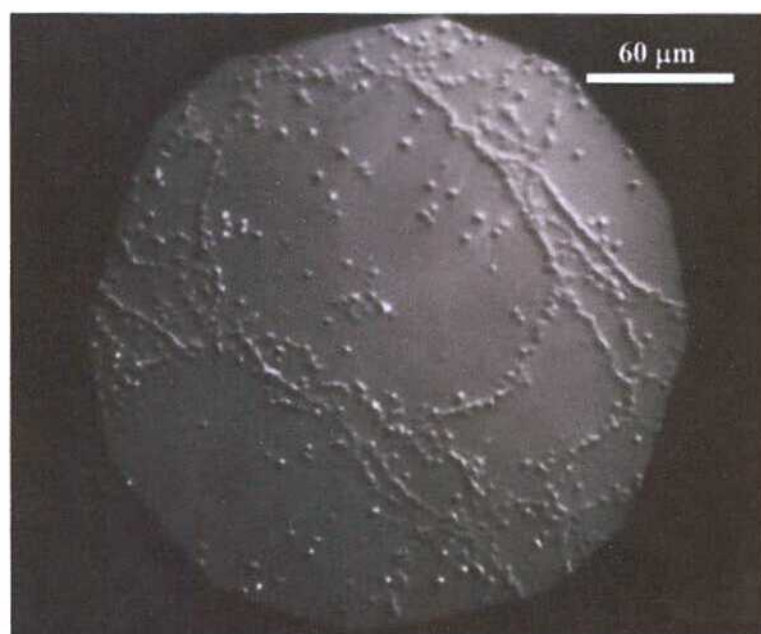


Figura 6.53. CdTe, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 2,2 \text{ E6 cm}^{-2}$, $\phi = 53''$ (oblea 9, reactivo de Nakagawa)

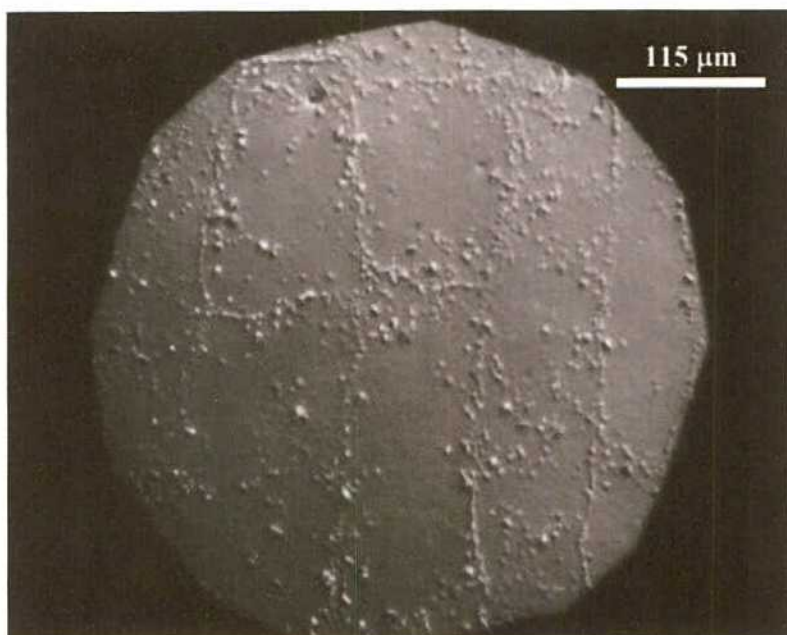


Figura 6.54. CdTe, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 1,2 \text{ E6 cm}^{-2}$, $\phi = 21''$ (oblea 3, reactivo de Bagai)

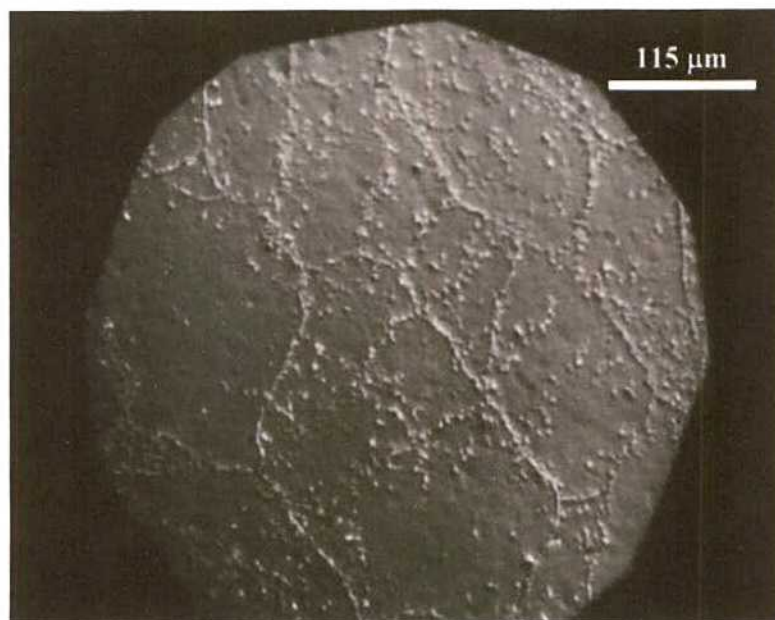


Figura 6.55. CdTe, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 1,4 \text{ E6 cm}^{-2}$, $\phi = 33''$ (oblea 2, reactivo de Nakagawa)



Figura 6.56. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 5,7 \text{ E5 cm}^{-2}$, $\varphi = 33''$ (oblea 2, reactivo de Bagai)

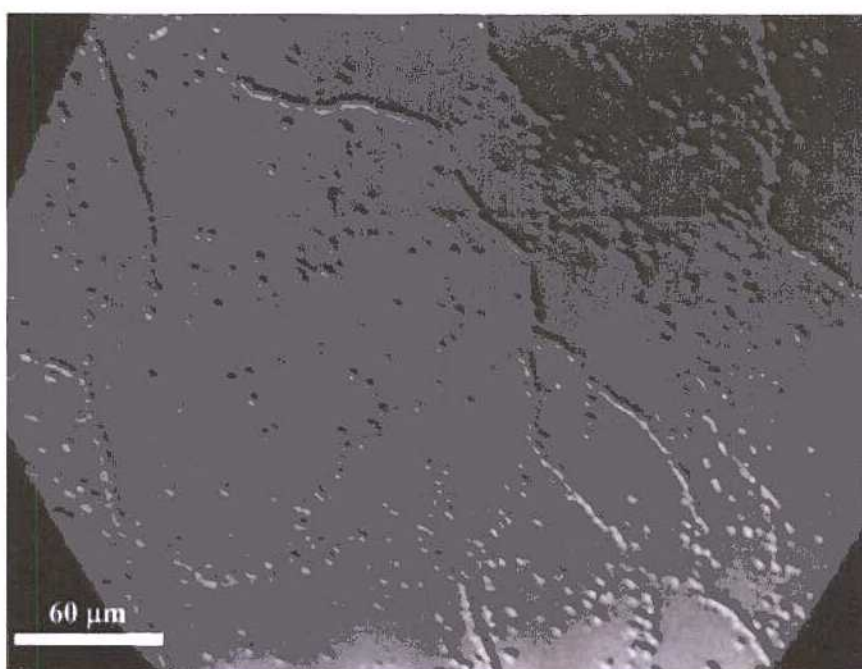


Figura 6.57. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 2,0 \text{ E6 cm}^{-2}$, $\varphi = 43''$ (oblea 2, reactivo de Nakagawa)

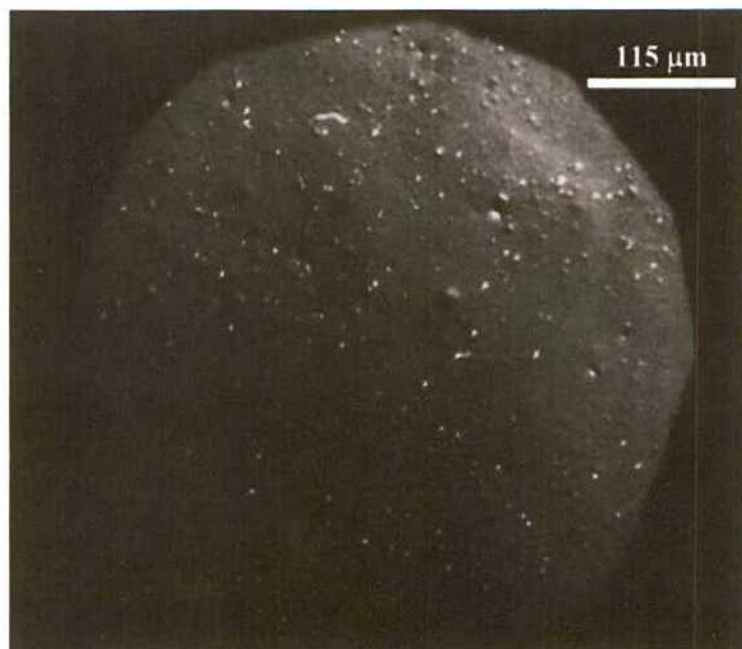


Figura 6.58. $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 4,8 \text{ E5 cm}^{-2}$, $\phi = 17''$ (oblea 2, reactivo de Bagai)

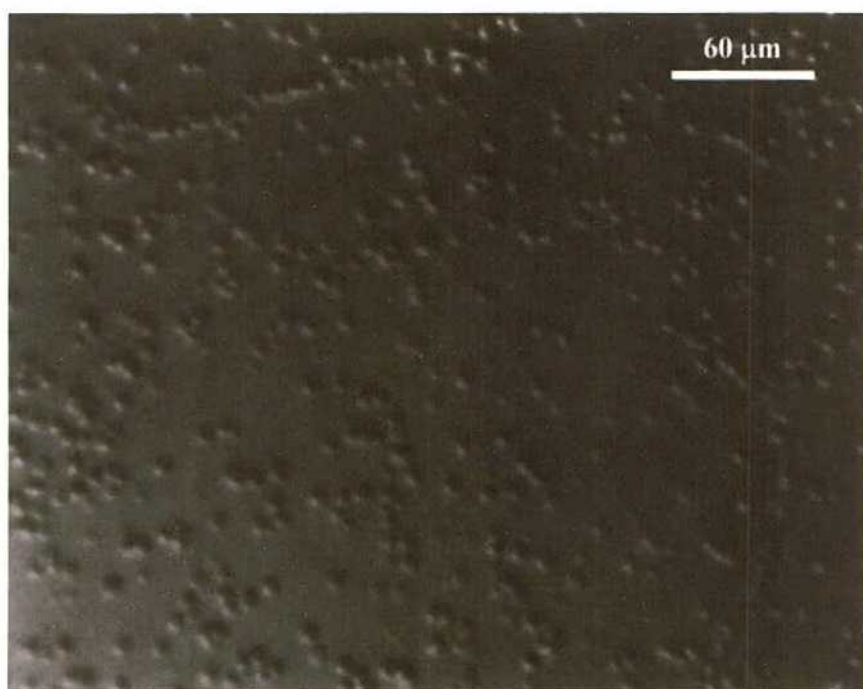


Figura 6.59. $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 8,7 \text{ E5 cm}^{-2}$, $\phi = 28''$ (oblea 2, reactivo de Nakagawa)

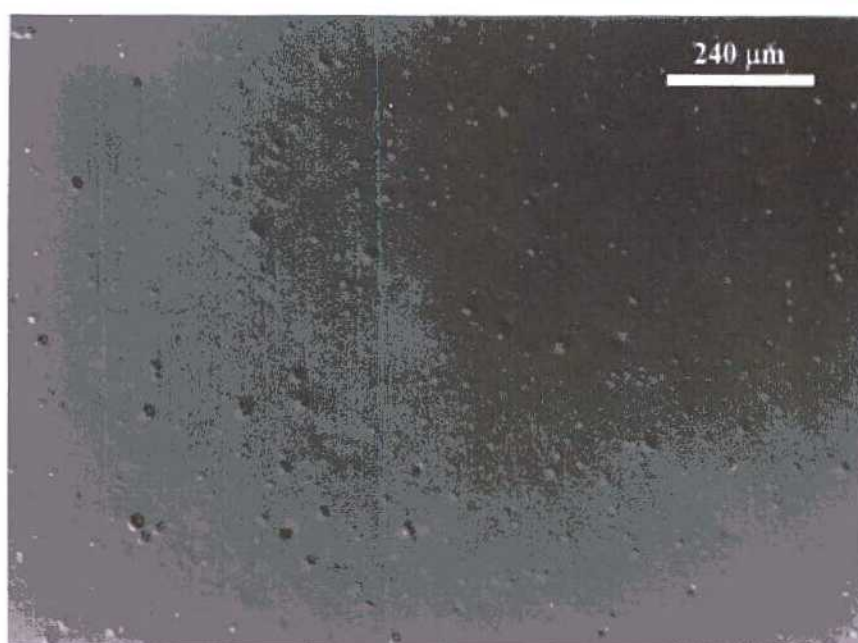


Figura 6.60. $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 1,0 \text{ E5 cm}^{-2}$, $\phi = 6''$ (oblea 2, reactivo de Bagai)

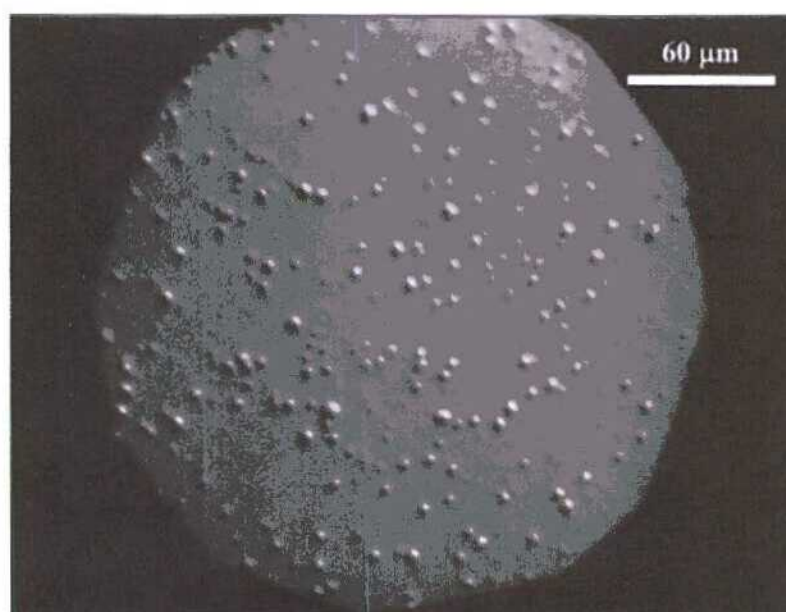


Figura 6.61. $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, $\delta = 1,2 \text{ E6 cm}^{-2}$, $\phi = 30''$ (oblea 8, reactivo de Nakagawa)

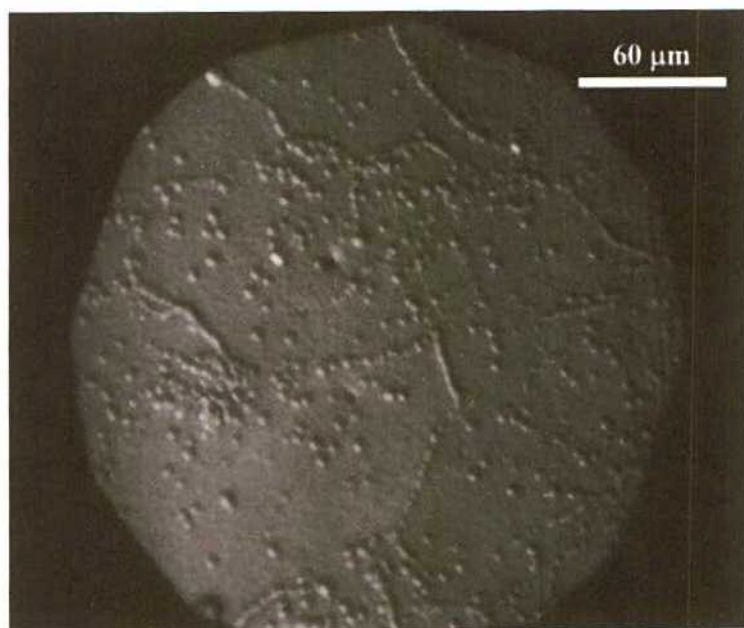


Figura 6.62. $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 5,4 \text{ E}6 \text{ cm}^{-2}$, $\phi = 50''$ (oblea 4, reactivo de Bagai)

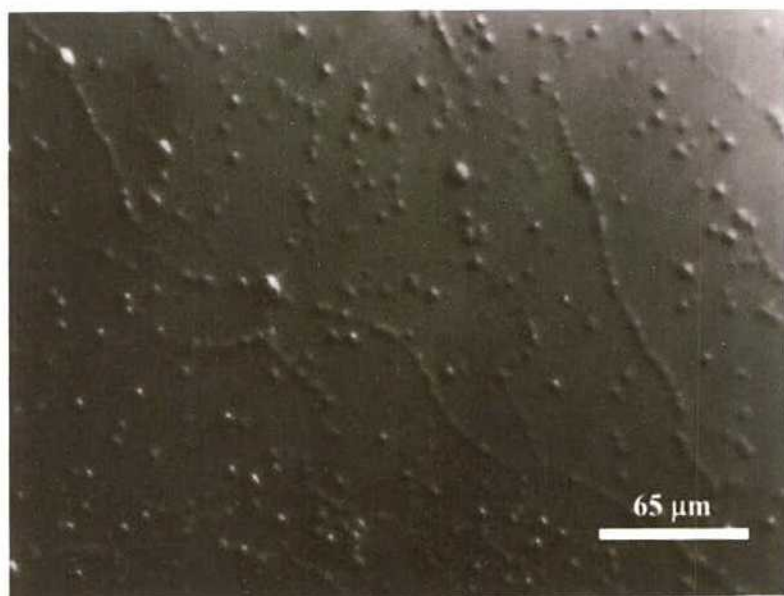


Figura 6.63. $\text{Cd}_{0.90}\text{Zn}_{0.10}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, $\delta = 8,8 \text{ E}5 \text{ cm}^{-2}$, $\phi = 33''$ (oblea 2, reactivo de Nakagawa)

Los patrones de subgranos se producen durante el crecimiento, debido por ejemplo a altos gradientes de temperatura, o a altas velocidades de crecimiento [31]. Los límites de grano degradan el rendimiento del detector ya que actúan como centros de segregación de impurezas [32]. Dentro de los límites de grano, las impurezas se distribuyen homogéneamente aunque también están decorados con varios centros de concentración de

impurezas [32]. La presencia de impurezas o de agregados de Te, podrían afectar la presencia de las dislocaciones y su ordenamiento en estructuras celulares [19, 33, 34]. Las impurezas suelen asociarse con grandes inclusiones de Te (hasta 50 micrones). Estos defectos degradan el rendimiento del dispositivo [35]. Este defecto será estudiado en las secciones siguientes.

Están presentes dos tamaños diferentes de figuras de corrosión de forma circular, las circulares de mayor tamaño, que corresponden al plano (111)Te [29, 30] y las más pequeñas que corresponden al plano (111)Cd [27, 28]. Esta diferencia está ocasionada por las distintas soluciones de revelado y la distinta polaridad de las superficies.

En las micrografías se ve que se han formado estructuras celulares cuyas paredes están formadas por una densidad media de dislocaciones, y su espacio interior está formado por una densidad mucho menor. La estructura de las paredes, está formada por dislocaciones simples completamente alineadas.

Se puede observar en todas las micrografías que la forma de crecimiento es del tipo celular, independientemente de la concentración de la aleación con Zn y de la velocidad de crecimiento, aunque para el CdTe el tamaño de las células es menor que en el caso del CdTe aleado con Zn (se observan figuras de ataque alineadas, comprobándose el mecanismo mediante el cual coalescen para formar una frontera de subgrano, **Figuras 6.53, 6.57 y 6.61**). Por lo tanto, el cambio observado en la estructura de granos indica una mejora en la calidad cristalina.

Se observa la presencia de maclas en algunas de las obleas (**Figura 6.64 – 6.68**). Para aquellas obleas de los lingotes crecidas a menor velocidad, estos defectos los encontramos en general, en posiciones más cercanas al extremo cónico del lingote, donde hay mayor densidad de defectos. Se observan maclas con dislocaciones internas y si tenemos en cuenta que el grano donde se generan está orientado según la dirección [111] probablemente estén generadas alrededor de la dirección [411] [11] (que forma aproximadamente 35° con la dirección [111]). Las maclas aparecen en el crecimiento de monocristales cuando hay un estrés excesivo que persiste incluso después del proceso de solidificación [31]. Son creadas generalmente por las fluctuaciones de temperatura durante la fase de enfriamiento [36, 37] y suelen aparecer en agrupaciones paralelas entre sí. Los planos de maclado aparecen exclusivamente en la familia de planos {111} del CZT [38]. Si bien las maclas no afectan el rendimiento del detector [37] (son un límite coherente, con lo cual los electrones la atraviesan sin problemas, por no ser una barrera importante), las mismas se podrían reducir considerablemente introduciendo perfiles de temperaturas adecuados en el horno para producir enfriamientos controlados.

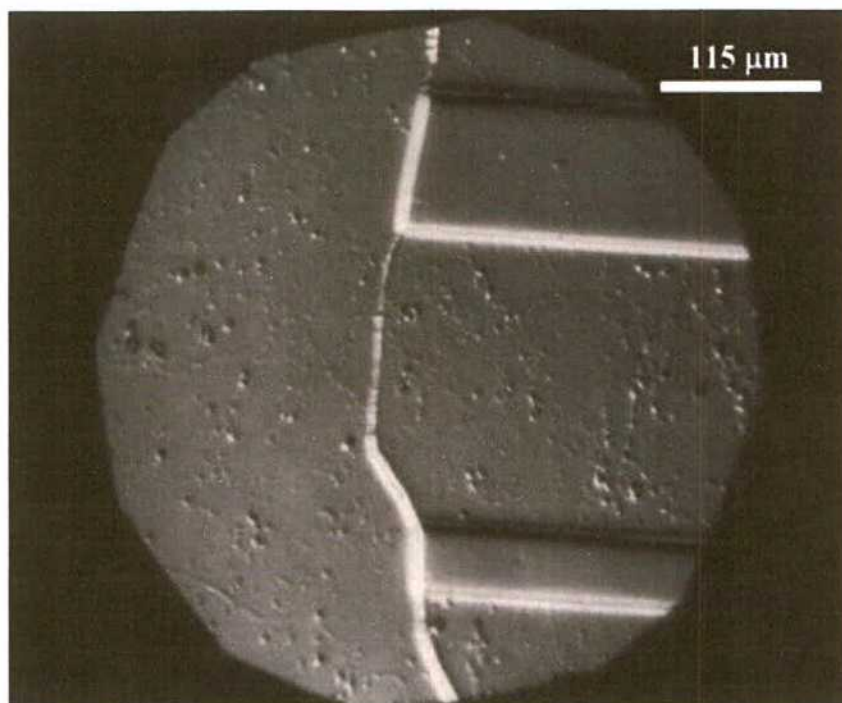


Figura 6.64. CdTe, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, (oblea 5, maclas, reactivo de Bagai)

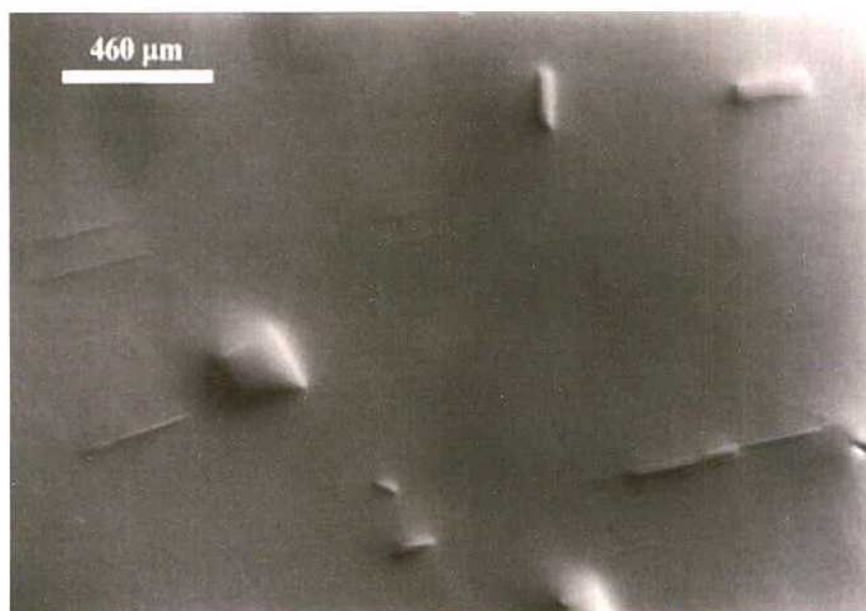


Figura 6.65. $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$ (oblea 2 sin orientar, maclas)



Figura 6.66. $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$ (oblea 2, macla)

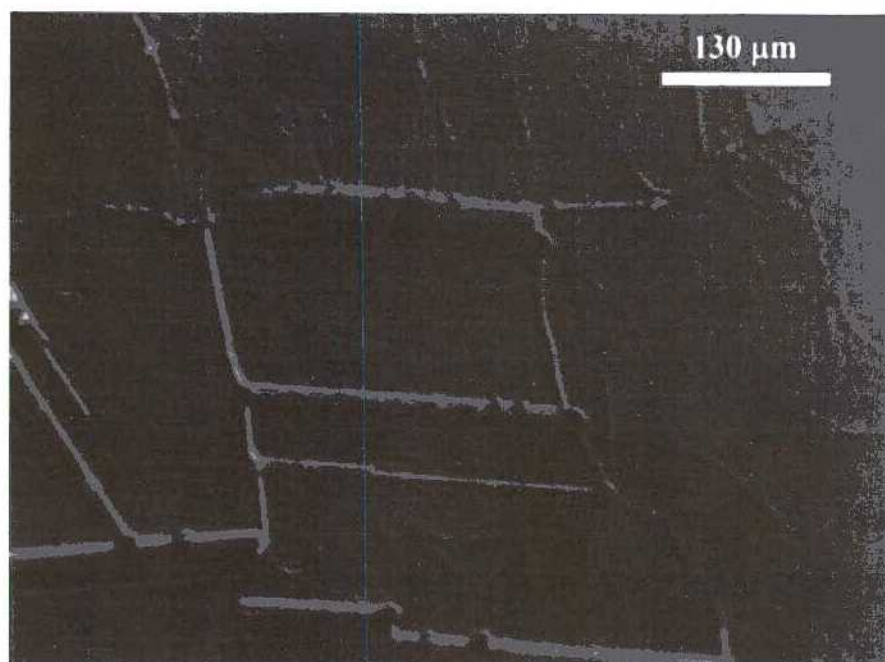


Figura 6.67. $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$ (oblea 7, maclas, reactivo de Nakagawa)

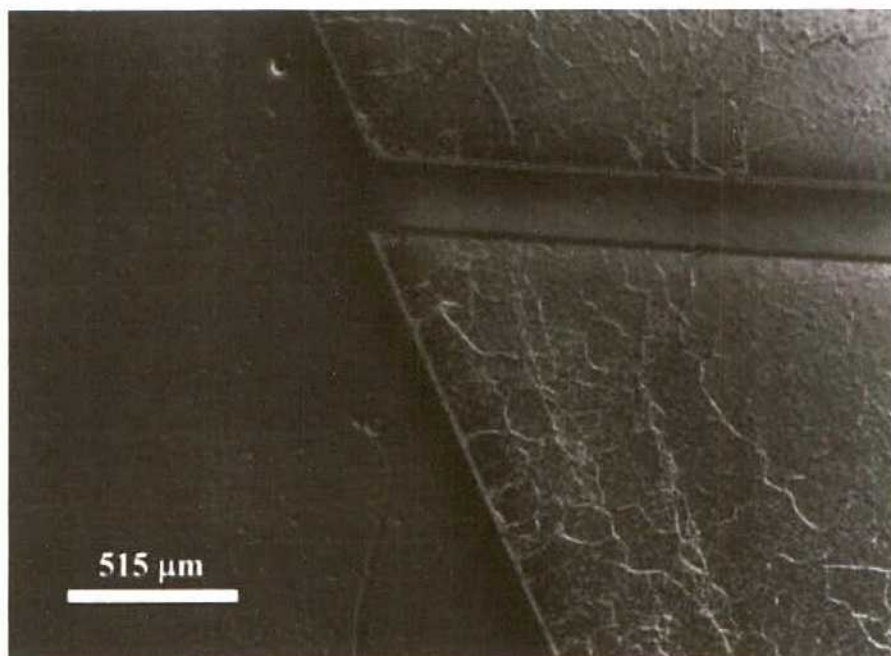


Figura 6.68. $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$ (oblea 2, maclas, reactivo de Nakagawa)

Aparecen pequeños agujeros (**Figura 6.69**) de formas ovaladas ó tubos con formas cilíndricas. Estos macrodefectos aparecen durante el crecimiento. Se localizan en forma aleatoria y paralela al eje de crecimiento, por lo general dispuestos en grupos. Estos defectos son, tal vez, una consecuencia de las burbujas de gas Cd. También pueden estar enriquecidos con macrodefectos de Te. Estos defectos se podrían suprimir a través de adecuados perfiles térmicos, material de las ampollas (por ejemplo nitrato de boro) y velocidades de crecimiento (inferiores a 1 mm/h) [10].

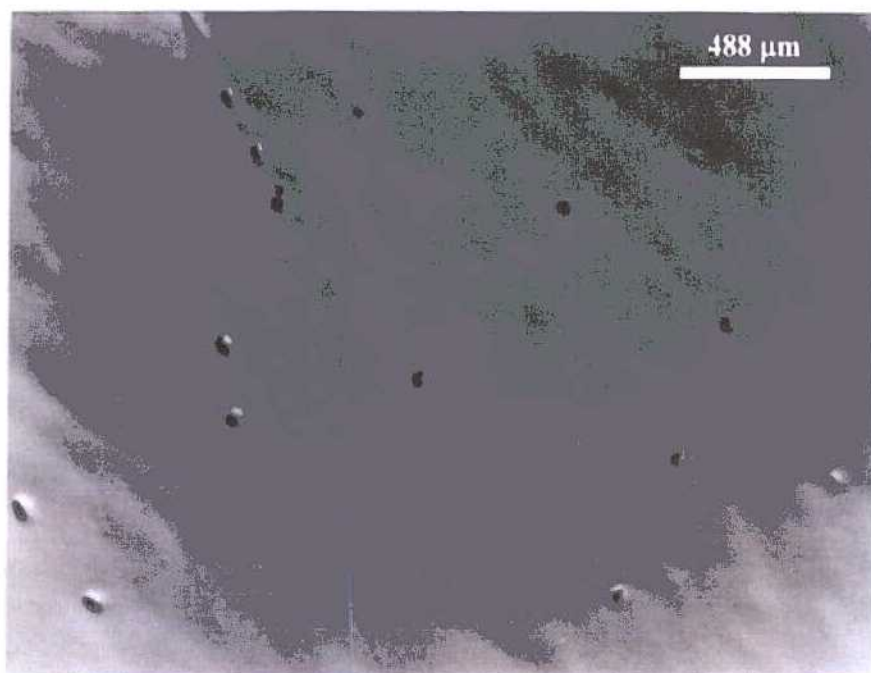


Figura 6.69. Huecos pequeños observados en la oblea N° 2 del lingote $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, pulida mecánicamente con alúmina de 3 micrones.

Es posible encontrar pequeños granos no revelados en el borde de algunas obleas (**Figura 6.70**). (La micrografía óptica se obtuvo luego de efectuar un sobre-revelado).



Figura 6.70. Oblea N° 2 del lingote $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$, $v = 1,66 \text{ mm/h}$, revelada con reactivo de Nakagawa.

Otro macro defecto que suele aparecer en el material, son las fracturas, que se producen como consecuencia de las tensiones mecánicas y térmicas en la pared de la ampolla. Por lo general se forman durante el crecimiento monocristalino y durante la etapa de enfriamiento. Estas nacen en forma perpendicular a la superficie de la cápsula de cuarzo y, se pueden propagar hacia el eje del lingote. Se puede lograr la disminución de las mismas eligiendo perfiles térmicos adecuados tanto en la solidificación como en la etapa de enfriamiento. También se pueden formar en las etapas posteriores al crecimiento como en el corte de las obleas y en las etapas de pulido si no se toman las precauciones adecuadas. [11, 48]. Las fracturas perjudican el rendimiento del detector [10].

En la **Figura 6.71** se puede ver en el borde inferior derecho, una fractura en el borde de la oblea, que al propagarse perpendicularmente a la superficie de la cápsula, atravesó una macla.

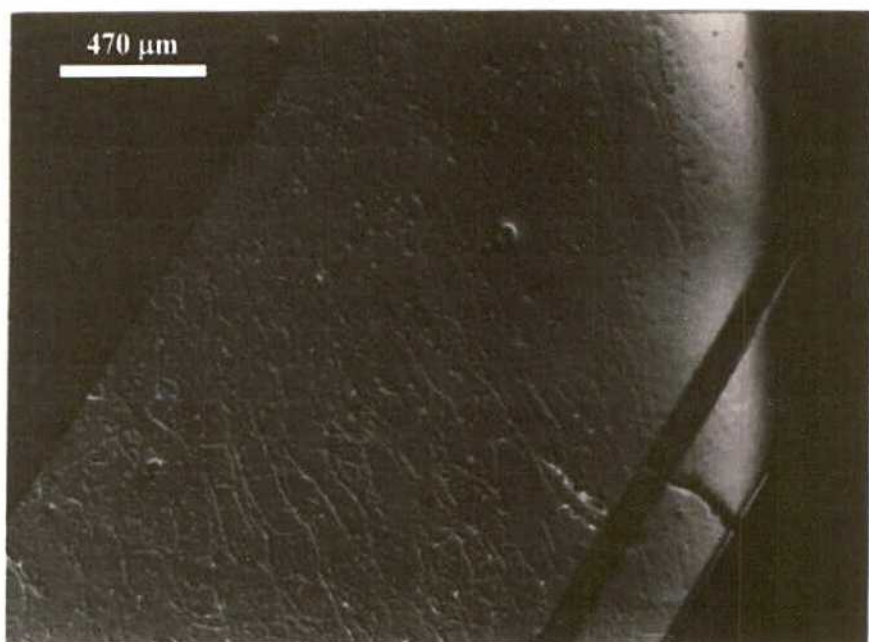


Figura 6.71. Oblea N° 5 del lingote $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, $v = 3,32 \text{ mm/h}$, revelada con reactivo de Nakagawa

6.3.3.3 Determinación de la densidad de dislocaciones en los monocristales de CZT

Una vez realizada la caracterización estructural, donde se han identificado los diferentes defectos generados por inestabilidades morfológicas, se procede a evaluar la calidad cristalina de las muestras. Para ello se efectúa el revelado químico que permite determinar dos parámetros importantes que dan información sobre la cantidad y distribución de los defectos superficiales:

- la densidad superficial de dislocaciones, δ (cm^{-2}), que se obtiene directamente contando las figuras de corrosión por unidad de superficie sobre micrografías ópticas (Union Versamet) y,
- la desorientación entre subgranos contiguos, θ (") que se obtiene aplicando al conteo la aproximación de Read-Shockley [39], ya que los límites de subgrano están formados por dislocaciones alineadas sobre un límite (límites de "tilt").

En las **Tablas II, III y IV** figura para cada lingote el subíndice estequiométrico porcentual de Zn, la velocidad de crecimiento, la densidad de dislocaciones según la orientación cristalina y, la desorientación entre subgranos contiguos promedio, mientras que para cada oblea figura el número de granos, la densidad de dislocaciones según la orientación cristalina y la desorientación entre subgranos contiguos.

Hemos usado estos parámetros para evaluar la calidad cristalina de las muestras de interés del material obtenido.

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

Tabla II: Para cada lingote de CdTe figura el número de granos, la velocidad de crecimiento, la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos promedio, mientras que para cada oblea figura, la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos.

Lingote Nº	Aleado con Zn (% at.)	Velocidad (mm/h)	No de granos	Oblea Nº	Orienta- ción Cristali- na	δ (cm ⁻²) por oblea	δ (cm ⁻²) promedio por oblea y orientación	δ (cm ⁻²) promedio por lingote	φ (°) por oblea	φ (°) prome- dio por lingote
1	0	1,66	2	4	(111)Cd	4,5 E6	4,5 E6	8,1x10 ⁵ (Bagai) 2,6x10 ⁶ (Nakagawa)	57	30
				4	(111)Te	4,7 E5	8,6 E5		13	
				4	(111)Te	7,9 E5			17	
				4	(111)Te	6,7 E5			26	
				4	(111)Te	1,5 E6			2,3 E6	
				7	(111)Cd	2,6 E6	49			
				7	(111)Cd	2,6 E6	36			
				7	(111)Cd	1,6 E6	29			
				7	(111)Cd	3,0 E6	54			
				7	(111)Cd	1,5 E6	30			
				7	(111)Cd	1,6 E6	34			
				7	(111)Cd	3,5 E6	50			
				7	(111)Te	6,8 E5	1,2 E6		26	
				7	(111)Te	5,6 E5			14	
				7	(111)Te	1,3 E6			28	
				7	(111)Te	1,5 E6			29	
				7	(111)Te	7,8 E5			18	
				7	(111)Te	1,0 E6			29	
				7	(111)Te	1,0 E6			20	
				7	(111)Te	2,9 E6			38	
				7	(111)Te	8,9 E5	24			
				8	(111)Cd	1,6 E6	1,9 E6		24	
				8	(111)Cd	2,5 E6			33	
				8	(111)Cd	1,5 E6			22	
				11	(111)Cd	1,3 E6	2,9 E6		24	
				11	(111)Cd	2,2 E6			53	
				11	(111)Cd	2,2 E6			23	
				11	(111)Cd	4,7 E6			40	
				11	(111)Cd	4,4 E6			42	
				12	(111)Cd	1,5 E6	1,6 E6		24	
				12	(111)Cd	1,8 E6			59	
				12	(111)Te	5,3 E5	3,8 E5		17	
				12	(111)Te	5,2 E4			3,8	
				12	(111)Te	5,6 E5			13	
2	0	3,32	4	4	(111)Cd	1,4 E6		1,4 E6	2,1x10 ⁶ (Bagai) 1,9x10 ⁶ (Nakagawa)	23
				5	(111)Cd	1,8 E6	1,5 E6	34		
				5	(111)Cd	1,4 E6		21		
				5	(111)Cd	1,2 E6		35		
				5	(111)Te	3,5 E6	2,0 E6	49		
				5	(111)Te	1,4 E6		33		
				5	(111)Te	1,2 E6		37		
				6	(111)Cd	2,4 E6	1,6 E6	44		
				6	(111)Cd	1,2 E6		23		
				6	(111)Cd	1,2 E6		23		
				6	(111)Te	1,3 E6	2,2 E6	30		
				6	(111)Te	1,2 E6		21		
				6	(111)Te	2,1 E6		64		
				6	(111)Te	4,2 E6		50		
				9	(111)Cd	3,7 E6	3,1 E6	58		
				9	(111)Cd	2,4 E6		30		

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

Tabla III: Para cada lingote de CdTe aleado con 2 % at. de Zn figura el número de granos, el subíndice estequiométrico porcentual de Zn, la velocidad de crecimiento, la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos promedio, mientras que para cada oblea figura la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos.

Lingote Nº	Aleado con Zn (% at.)	Velocidad (mm/h)	Nº de granos	Oblea Nº	Orienta ción Cristali na	δ (cm ⁻²) por oblea	δ (cm ⁻²) promedio por oblea y orienta ción	δ (cm ⁻²) promedio por lingote	φ (") por oblea	φ (") prome dio por lingote
3	2	1,66	2	4	(111)Cd	4,7 E6	4,7 E6	8,1x10 ⁵ (Bagai)	52	29
				4	(111)Cd	4,7 E6			56	
				4	(111)Te	2,3 E6	1,5 E6		40	
				4	(111)Te	6,6 E5			33	
				5	(111)Cd	7,6 E5	2,9 E6		25	
				5	(111)Cd	2,0 E6			43	
				5	(111)Cd	3,0 E6	2,0 E6		38	
				5	(111)Te	5,7 E5			33	
				7	(111)Cd	1,8 E6	3,2x10 ⁶ (Nakagawa)	27		
				7	(111)Cd	2,1 E6		32		
				7	(111)Te	2,2 E5		11		
				7	(111)Te	1,2 E5		8,4		
				7	(111)Te	8,2 E5		3,5 E5	20	
				7	(111)Te	5,2 E5			16	
				7	(111)Te	8,7 E4			5,9	
				10	(111)Cd	2,0 E6			29	
				10	(111)Cd	7,7 E5			35	
				10	(111)Cd	6,4 E5		1,0 E6	19	
				10	(111)Cd	8,7 E5			28	
				10	(111)Cd	7,3 E5	8,1x10 ⁵ (Bagai)	23		
				10	(111)Te	2,2 E4		4,2		
				10	(111)Te	1,0 E6		4,2 E5	34	
10	(111)Te	4,9 E5	8,0x10 ⁵ (Nakagawa)	16						
10	(111)Te	1,1 E5		8,2						
10	(111)Te	4,8 E5		17						
11	(111)Cd	6,0 E5		6,0 E5	21					
11	(111)Cd	6,0 E5	16							
11	(111)Te	1,1 E6	24							
4	2	3,32	5	11	(111)Te	1,4 E6	1,2 E6		24	21

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del Cd_{1-y}Zn_yTe (0≤y≤0,1).

Tabla IV: Para cada lingote de CdTe aleado con 5 % at. de Zn figura el número de granos, el subíndice estequiométrico porcentual de Zn, la velocidad de crecimiento, la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos promedio, mientras que para cada oblea figura el número de granos, la densidad de dislocaciones y la desorientación entre subgranos contiguos.

Lingote Nº	Aleado con Zn (% at.)	Velocidad (mm/h)	Nº de granos	Oblea Nº	Orientación Cristalina	δ (cm ⁻²) por oblea	δ (cm ⁻²) promedio por oblea y orientación	δ (cm ⁻²) promedio por lingote	φ (°) por oblea	φ (°) prome dio por lingote
5	5	1,66	2	1	(111)Cd	8,0 E5	8,0 E5	9,8x10 ⁴ (Bagai) 1,2x10 ⁶ (Nakagawa)	20	20
				2	(111)Cd	8,1 E5	7,6 E5		26	
				2	(111)Cd	7,1 E5	1,5 E5		18	
				2	(111)Te	9,5 E4			6,3	
				2	(111)Te	2,5 E5			14	
				2	(111)Te	1,0 E5			6,3	
				3	(111)Cd	7,3 E5	7,0 E5		6,4	
				3	(111)Cd	6,9 E5			19	
				3	(111)Cd	6,8 E5			23	
				3	(111)Te	3,2 E4	4,5 E4		4,3	
				3	(111)Te	2,5 E4			5,7	
				3	(111)Te	1,0 E5			8,4	
				3	(111)Te	2,2 E4			3,6	
				4	(111)Cd	7,0 E5	7,0 E5		18	
				6	(111)Cd	2,2 E6	1,4 E6		27	
				6	(111)Cd	1,2 E6			43	
				6	(111)Cd	8,1 E5			23	
				6	(111)Cd	4,4 E6			53	
				8	(111)Cd	7,5 E5	2,2 E6		18	
				8	(111)Cd	9,6 E5			16	
				8	(111)Cd	1,0 E6			26	
				8	(111)Cd	1,2 E6			30	
				8	(111)Cd	1,9 E6			27	
				8	(111)Cd	2,8 E6			37	
6	5	3,32	4	3	(111)Cd	1,4 E6	9,7 E5	2,0x10 ⁶ (Bagai) 7,7x10 ⁵ (Nakagawa)	37	29
				3	(111)Cd	6,2 E5			10	
				3	(111)Cd	5,6 E5	7,9 E5		16	
				3	(111)Cd	1,3 E6			34	
				4	(111)Cd	8,8 E5	4,3 E5		33	
				4	(111)Cd	6,9 E5			37	
				5	(111)Cd	2,3 E6	1,1 E6		29	
				5	(111)Cd	6,3 E5			20	
				5	(111)Cd	6,6 E5			26	
				5	(111)Te	4,1 E5	1,1 E6		11	
				5	(111)Te	2,4 E5			15	
				5	(111)Te	5,4 E5			22	
				5	(111)Te	5,2 E5			28	
				6	(111)Cd	1,1 E6	1,1 E6		36	
				6	(111)Te	5,4 E6	3,3 E6		50	
				6	(111)Te	4,4 E6			47	
				6	(111)Te	8,7 E5			33	
				6	(111)Te	2,4 E6			51	
			7	(111)Cd	3,6 E4	4,9 E4	4,7			
			7	(111)Cd	5,2 E4		5,8			
			7	(111)Cd	5,8 E4		5,2			
			2	10	(111)Te	1,6 E6	2,2 E6		29	
				10	(111)Te	1,4 E6			30	
				10	(111)Te	3,6 E6			45	
11	(111)Cd	1,5 E6		5,3 E5	21					
11	(111)Cd	7,6 E4			12					
11	(111)Cd	8,3 E4			5,2					
11	(111)Cd	7,5 E5			16					
11	(111)Cd	4,0 E5			11					
11	(111)Cd	3,8 E5	14							

La densidad de las figuras de corrosión para el CZT crecido en el CINSO (reveladas con el reactivo de Nakagawa) oscila entre un valor mínimo y un valor máximo de

$7,7 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ a $3,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. La medición de la densidad de dislocaciones es un buen indicador de la calidad del material. Ya que la presencia de dislocaciones disminuye el rendimiento del detector [27]. Para una muestra de buena calidad, el valor de densidad de dislocaciones se encuentra normalmente para CdTe y $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ comerciales en el rango de 5×10^4 y 5×10^5 [18, 40]. Y según otros autores de $2-3 \times 10^4-10^6 \text{ cm}^{-2}$ para CdTe [11]. Las dislocaciones se pueden generar debido a distintas causas:

- en la pared de la ampolla debido al estrés inducido térmicamente [36, 41],
- pueden ser inducidas también por el exceso de tensión durante las fases de solidificación y enfriamiento [27, 36],
- además suelen formarse cuando la solidificación ocurre bajo condiciones no controladas (la velocidad de enfriamiento no controlada) [37].
- por el grado de subenfriamiento o la geometría de la ampolla [37], se han observado importantes correlaciones entre el sobrecalentamiento y el sobreenfriamiento para el caso del CdTe (ver detalles en la sección 2.4.3, Capítulo 2). El grado de sobreenfriamiento aumenta, si se incrementa la velocidad de enfriamiento, como el cuarzo tiene un diferente coeficiente de dilatación que el del CZT, al aumentar la velocidad de enfriamiento, se crean tensiones favorecen la generación de dislocaciones,

Los precipitados de Te actúan como fuentes de áreas extensas con altas densidades de dislocaciones. De hecho están rodeados de zonas con alta concentración de dislocaciones dado que estos trastornos se extienden mucho más allá de los límites físicos reales de los precipitados [43].

De las **Tablas II, III y IV** se concluye que el efecto en la reducción de la velocidad de crecimiento, conduce a un proceso más estable mejorando la calidad cristalina del material, ya que aparecen generalmente dos granos (aparecen tres granos, recién en la novena oblea extraída del lingote de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$), siendo el plano de la familia $\{111\}$ el de mayor tamaño.

Si analizamos la densidad de dislocaciones entre los distintos lingotes, teniendo en cuenta primero, las superficies de las obleas de los lingotes reveladas con la solución de Nakagawa, se observa que al disminuir la velocidad de crecimiento, aumenta la densidad de dislocaciones promedio. Si tenemos en cuenta la solución de revelado de Bagai, se observa que al disminuir la velocidad de crecimiento, disminuye la densidad de dislocaciones promedio (aunque en el caso del lingote de CdTe aleado al 2 % at. de Zn, al disminuir la velocidad de crecimiento, la densidad de dislocaciones promedio permanece constante). Como la solución de Nakagawa es mucho más noble que la de Bagai, dado que Nakagawa y sus colaboradores lograron establecer una correlación 1:1 entre las figuras de corrosión y las imágenes de las dislocaciones [27, 28], se analizan sólo estos resultados. Cuando el CZT se crece a mayor velocidad, se observa que aumenta el número de granos y disminuye la densidad de dislocaciones, esto se podría deber a que al haber un mayor número de bordes de grano, las dislocaciones pueden migrar hacia allá, dado que estos lugares permiten una mayor liberación de tensiones. En cambio cuando el CZT se crece a menor velocidad, se observa que disminuye el número de granos y aumenta la densidad de dislocaciones, esto se podría deber a que al no haber suficientes bordes de grano, las dislocaciones no pueden acomodarse en dichos sitios y se quedan en el seno del grano [1, 11, 48].

Cuando al CdTe se le agrega 2 % at. de Zn, la densidad de dislocaciones aumenta sólo en el caso del lingote crecido a menor velocidad, en los demás casos cuando al CdTe se le agrega Zn, la densidad de dislocaciones disminuye.

Si se analiza la densidad de dislocaciones a lo largo del eje longitudinal del lingote, se observa que, en general, aumenta a medida que las obleas se aproximan a del extremo superior del lingote (zona del rechupe). En los lingotes CTR y CZTL10 esta tendencia es contraria, ya que la densidad de dislocaciones a lo largo del eje longitudinal del lingote aumenta a medida que las obleas se aproximan a del extremo inferior de estos lingotes (zona de la punta). En ambos casos se debe a la mayor concentración de impurezas en los extremos de los lingotes, que tensionan la red [11, 48].

Con respecto a la desorientación entre subgranos contiguos, se observa que hay una pequeña disminución de la misma, al disminuir la velocidad de crecimiento, en los casos del CdTe puro y del CdTe aleado con 5 % at. de Zn. Aunque en el caso del CdTe aleado con 2 % at. de Zn la tendencia es contraria, ya que se observa que la desorientación entre subgranos contiguos aumenta, al disminuir la velocidad de crecimiento.

A medida que aumenta el aleado del CdTe con Zn, disminuye la desorientación entre subgranos contiguos.

Cuando se crecen los lingotes de CZT a la menor velocidad (1,66mm/h) presentan una mayor homogeneidad en composición de Zn; esto se debe a que cuando se crece a bajas velocidades se puede alcanzar el equilibrio térmico y, también se dispone de mayor tiempo para que la difusión favorezca el proceso de homogeneización, que se necesita para alcanzar un buen ordenamiento cristalino.

Los cristales que se obtuvieron, son comparables (en cuanto a la calidad cristalina), con los reportados en la literatura [19, 40, 44] y es de destacar que los lingotes crecidos a menor velocidad son los de mejor calidad cristalina por tener generalmente dos granos de distinta orientación cristalográfica.

6.3.3.4 Conclusiones

- Se prueba que las soluciones de revelado para el CdTe puro y para el CdTe aleado con 2 % at. de Zn también son eficientes para el CdTe aleado con 5 % at. de Zn.
- La densidad de dislocaciones en general aumenta en obleas que se aproximan al extremo superior del lingote (zona del rechupe), aunque en los lingotes CTR y CZTL10 aumenta a medida que nos aproximamos a las obleas del extremo inferior, en ambos extremos hay mayor cantidad de impurezas.
- Se verifica, en general, que a medida que aumenta el aleado del CdTe con Zn, la densidad de dislocaciones disminuye, dado que el Zn incrementa la dureza del CdTe.
- La desorientación entre subgranos contiguos disminuye, cuando al CdTe se le agrega 5 % at. de Zn.
- La desorientación entre subgranos contiguos disminuye, al disminuir la velocidad de crecimiento, cuando al CdTe se le agrega 5 % at. de Zn.
- Los lingotes crecidos a menor velocidad (1,66mm/h), permiten alcanzar el equilibrio térmico y, en consecuencia, los lingotes presentan la mejor calidad cristalina. En este caso el lingote puede tener, en general, dos granos de distinta orientación

cristalográfica y permitir en consecuencia un mayor aprovechamiento del material disponible.

6.3.4 Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (Fourier Transmission Infrared Spectrometry: FTIR)

Se midió la transmitancia del CdTe puro y aleado con 2% y 5 % de Zn con un Espectrómetro Infrarrojo de Transmisión y se la comparó con la obtenida para sustratos comerciales (eV products). Se efectuaron mediciones de transmisión óptica en obleas de seis lingotes crecidos por la técnica de Bridgman. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo (IR) de transformada de Fourier marca Perkin Elmer modelo System 2000 (CEILAP-CITEDEF). El desarrollo experimental de la espectroscopía y la teoría involucrada se han presentado en el apartado 3.1.4.2.3 [45].

El CdZnTe es transparente a longitudes de onda del infrarrojo (ver sección 2.2.2.4.4 del Capítulo 2), aunque existan defectos en el cristal, como precipitados/inclusiones de Te, vacancias de Cd, impurezas y dislocaciones, aunque los mismos pueden disminuir su transmisión [46].

Hay dos intervalos de longitud de onda en el infrarrojo que nos interesa destacar: la primera y segunda “ventanas atmosféricas”, dado que la atmósfera terrestre es transparente a esas radiaciones. La **Figura 6.72** muestra el porcentaje de transmitancia (%T) de la atmósfera terrestre en función de la longitud de onda de la radiación infrarroja y las dos ventanas mencionadas, entre 3-5 μm la primera y entre 8 y 14 μm , la segunda.

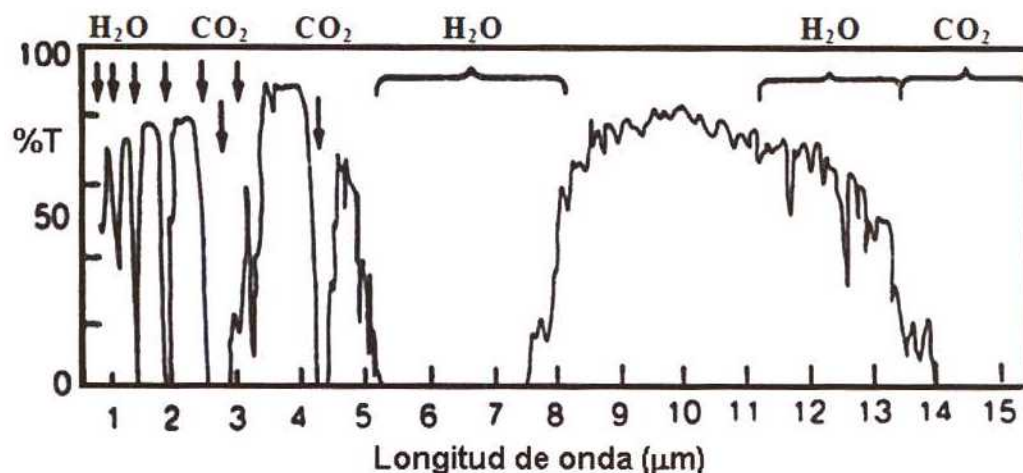


Figura 6.72. Ventanas atmosféricas en el IR. Se muestran las bandas de absorción de CO_2 y H_2O .

En el rango espectral de 2,5 a 25 μm hay información importante acerca de portadores libres, defectos tales como precipitados e inclusiones de Te y dislocaciones [47]. Se cree que la concentración y distribución de las inclusiones de Te dentro de un dispositivo es una de las mayores contribuciones a la degradación de los detectores de CZT [35], dado que se afecta negativamente las figuras de mérito del dispositivo. La captura de

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

portadores libres generados por la radiación incidente afecta la resolución de energía del detector [35, 48] como así también otras propiedades [10, 13, 43, 49, 50].

El tamaño de las inclusiones de Te, por lo general varía entre 1-50 μm [3, 51, 52]. En el CZT se forman en la interfase de crecimiento sólido-líquido debido a la inestabilidad morfológica de la misma, ya que a medida que avanza el crecimiento el fundido se va enriqueciendo en Te y se va acumulando delante de la interfase. También se pueden formar en el proceso de recocido debido al carácter retrógrado de la línea del sólido a bajas temperaturas, ó debido a la composición no estequiométrica [53, 54], y también durante el proceso de pulido, debido a la pérdida de Cd y Zn. Las inclusiones de Te pueden ser fácilmente identificables mediante el uso de microscopía de transmisión IR.

Los precipitados de Te se diferencian de las inclusiones en su tamaño y morfología. Tienen un tamaño típico entre 10-50 nm y se pueden observar por microscopía electrónica de transmisión [55, 56] se consideran como un resultado de la solubilidad retrograda del telurio durante el enfriamiento a temperatura ambiente, la cantidad de Te precipitado depende solamente de la forma de la línea del sólido en el diagrama de fases, que representa la máxima solubilidad de este elemento en CdTe, se forman como resultado de la nucleación de defectos nativos y es prácticamente independiente de la concentración inicial de Te. Si se evapora Cd debido a su mayor presión de vapor, el fundido se enriquece en Te y conduce a la formación de agregados estables en forma de anillos y cadenas. Estos precipitan a lo largo de los límites de grano en el cristal. Además, pueden aparecer también debido a la condensación de vacancias de Cd, estando en realidad ambos mecanismos estrechamente relacionados [11].

Sin embargo, aún no hay una asignación rigurosa de los dos tipos de partículas aunque P. Rudolph ha realizado un extenso trabajo para diferenciarlos [54]. Tampoco hay un acuerdo completo con respecto al tamaño mínimo de las inclusiones que afectan a la resolución del detector, si bien las inclusiones menores a unos pocos micrones de tamaño no afectan en gran medida la resolución de la energía [35, 57].

Aunque la concentración de inclusiones de Te puede exceder 10^7 cm^{-3} y esto es varios órdenes de magnitud menor que la de los precipitados de Te.

Los precipitados e inclusiones de Te introducen tensiones y distorsionan la estructura cristalina [58, 59], lo que reduce la transmisión óptica de los cristales [60, 61] y además degrada las propiedades eléctricas.

En general la transmisión teórica debería tener aproximadamente un valor promedio del 66% en el rango típico de 2,5-25 micrones [13]. Cuando los precipitados de Te tienen un gran tamaño, la transmisión IR es inferior al 60% [62].

El estudio de los espectros de transmisión en el infrarrojo se ha utilizado en la presente tesis para comparar tanto la calidad de los monocristales de CZT preparados a diferentes velocidades y composiciones como así también evaluar el comportamiento del material ante la incidencia de la radiación infrarroja con el objetivo de ser utilizado como sustratos para el crecimiento de películas epitaxiales delgadas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($0,18 \leq y \leq 0,4$) (MCT), en aplicaciones tales como fotodetectores en la zona del infrarrojo comprendida entre 3 y 30 μm donde se requiere una precisa composición de Zn y una extraordinaria calidad cristalina para obtener un buen ajuste entre la red del sustrato y la película del MCT [10, 63]. Estos sustratos siguen desempeñando un papel importante en el campo de los detectores infrarrojos de sensibilidad importante, por su notable versatilidad, ya que variando su composición x, se puede lograr que MCT sea sensible en casi cualquier región

del infrarrojo [64]. El tratamiento de la superficie de las obleas de CZT para efectuar el análisis de FTIR, es muy importante ya que afecta el espectro de transmisión IR. Después del corte, las obleas de CZT tienen baja transmisión IR debido a una mayor reflexión introducida por el aumento de la rugosidad y la absorción de la capa de la superficie dañada. La capa superficial de óxido introducido por el envejecimiento producido por la atmósfera tiene un gran efecto negativo sobre la transmisión IR observada en las obleas de CZT [65]. Por tal razón se les efectúa un pulido mecano-químico adecuado, que ya fue descrito en el Capítulo 3, **Sección 3.1.3.6**.

Para las obleas de CdTe aleadas al 2 % at. y 5 % at. de Zn la transmisión óptica varía entre un 60 y un 70 %, mientras que para las obleas de CdTe puro el rango está entre un 47,5 y un 55 %. [66].

Los espectros de transmisión óptica de las muestras de CdTe puro crecidas en el CINSO a 1,66 y 3,32 mm/h se observan en la **Figura 6.73** y se las compara con una muestra comercial. Esta última presenta una disminución en el espectro de transmisión desde aproximadamente un 62 % hasta un 52 %, desde una longitud de onda de 2 μm hasta 17 μm y luego de 17 a 23 μm permanece constante con aproximadamente un 52 % de transmitancia. En el rango de 17 a 23 μm los espectros de las muestras crecidas son comparables al de la muestra comercial. Entre 2 μm y 17 μm la muestra de CdTe crecida a menor velocidad tiene una transmitancia de un 51% y va aumentando hasta un 52 % y es levemente superior a la crecida a mayor velocidad que empieza con un valor del 48 %, luego 50 % y finalmente un 52 % de transmisión. Ambos espectros de transmisión obtenidos para las muestras crecidas en el CINSO son aproximadamente constantes en el rango analizado, sin variaciones bruscas. Estos valores son comparables a los reportados en la literatura [11, 67].

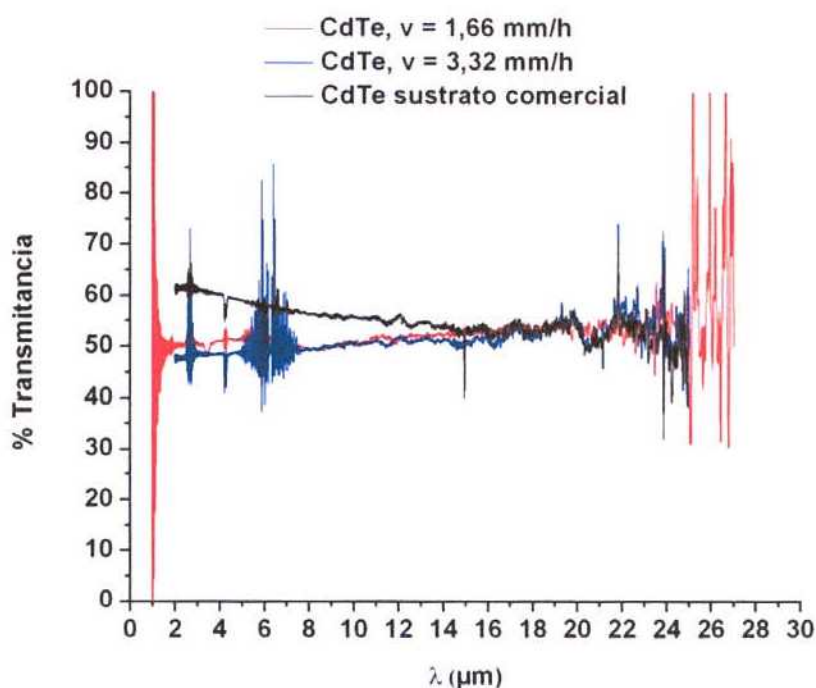


Figura 6.73. Espectro de transmisión de muestras de CdTe del CINSO y muestras de origen comercial.

Los espectros de las muestras de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ crecidas en el CINSO a 1,66 y 3,32 mm/h se muestran en la **Figura 6.74** y se las compara con una muestra comercial. La muestra comercial presenta un espectro aproximadamente constante del 60 % de transmitancia. El valor de transmisión de la muestras crecida a menor velocidad tiene una transmitancia de un 67% y es levemente superior a la crecida a mayor velocidad con un valor entre 65 % y 66 % de transmitancia. Ambos espectros de transmisión obtenidos para las muestras crecidas en el CINSO son aproximadamente constantes en el rango analizado, sin variaciones bruscas y con valores superiores a los de la muestra comercial. Estos valores son comparables a los reportados en la literatura para crecimientos de buena calidad cristalina [48, 62].

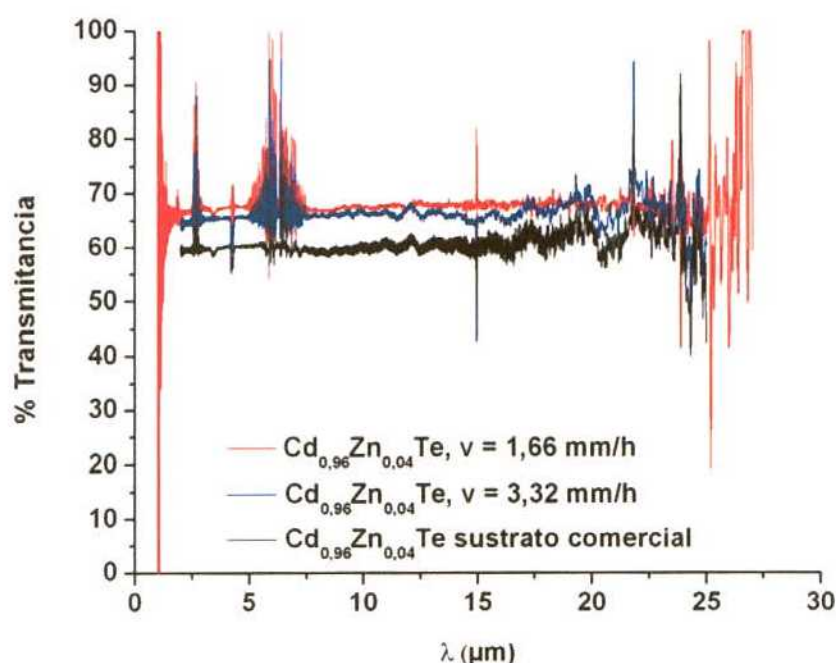


Figura 6.74. Espectro de transmisión de muestras de $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ del CINSO y muestras de origen comercial.

Los espectros de las muestras de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ crecidas en el CINSO a 1,66 y 3,32 mm/h se detallan en la **Figura 6.75**. El valor de transmisión de la muestras crecidas a menor velocidad tiene una transmitancia de un 67% y es levemente superior al de la muestra crecida a mayor velocidad con un valor que va creciendo desde 58 % hasta un 65 % de transmitancia entre 2 μm y 14 μm y a partir de ahí crece desde un 65 % hasta aproximadamente un 67% en promedio. Ambos espectros de transmisión obtenidos para las muestras crecidas en el CINSO son aproximadamente constantes en el rango analizado, sin variaciones bruscas y con valores superiores a los de la muestra comercial de CdTe aleada con 2 % at. de Zn. Estos valores son comparables a los reportados en la literatura para crecimientos de buena calidad cristalina [48, 62].

En la **Figura 6.76** se comparan todas las muestras de CZT crecidas en el CINSO a 1,66 mm/h con todas las muestras comerciales y se observa que las de CdTe aleadas con 2 % at. y 10 % at. de Zn son comparables y presentan un valor del 67 % de transmitancia

que es muy superior a la de muestra crecida de CdTe puro, que tiene un valor aproximado del 52 % y a las comerciales.

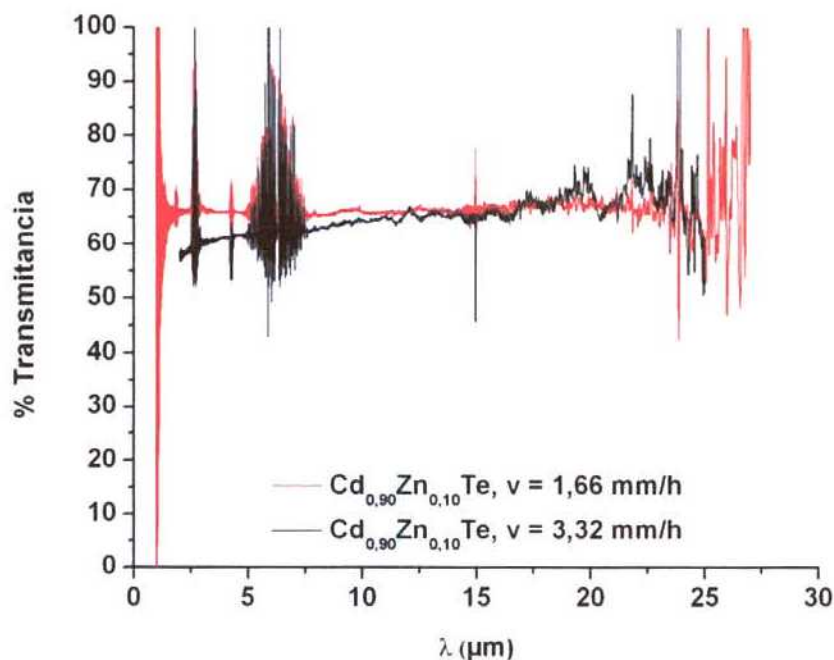


Figura 6.75. Espectro de transmisión de muestras de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}$ del CINSO y muestras de origen comercial.

$v = 1,66 \text{ mm/h}$

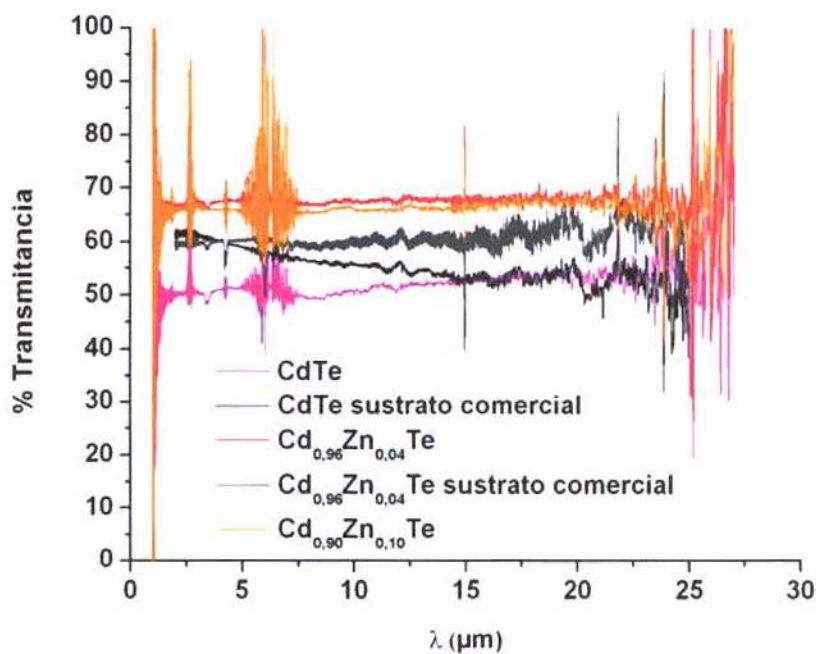


Figura 6.76. Espectro de transmisión de muestras crecidas a 1,66mm/h del CINSO y muestras de origen comercial.

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

En la **Figura 6.77** se comparan todas las muestras de CZT crecidas en el CINSO a 3,32 mm/h con todas las muestras comerciales y se observa que las de CdTe aleadas con 4 y 10 % de Zn son comparables y presentan un valor entre 65 % y 66 % de transmitancia que es muy superior a la de muestra crecida de CdTe puro, que tiene un valor aproximado entre el 48 % y el 50 % y son superiores también a las comerciales.

En la **Figura 6.78** se comparan todas las muestras de CZT crecidas en el CINSO a 1,66 y 3,32 mm/h con todas las muestras comerciales y se observa que las muestras de CdTe aleadas con 4 y 10 % de Zn crecidas a menor velocidad (1,66 mm/h) son las que presentan los mejores espectros de transmisión infrarroja, con un valor del 67 % muy superior a las de las muestras comerciales. Las muestras crecidas a mayor velocidad (3,32 mm/h) también presentan una transmitancia superior a la comercial. Siendo las muestras de CdTe puro crecidas a ambas velocidades las que presentan una transmitancia inferior.

$v = 3,32 \text{ mm/h}$

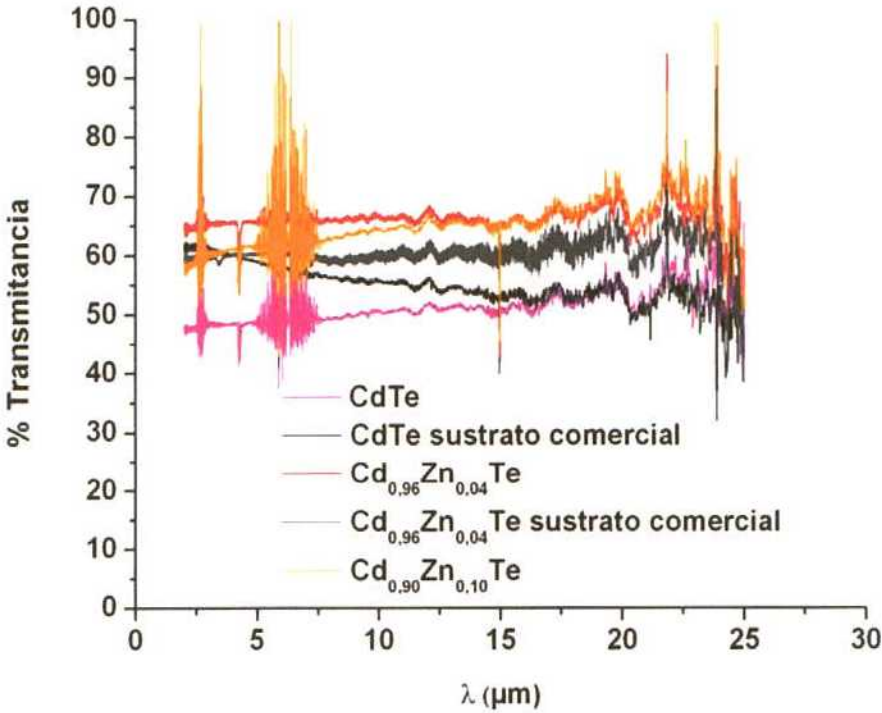


Figura 6.77. Espectro de transmisión de muestras crecidas a 3,32mm/h del CINSO y muestras de origen comercial.

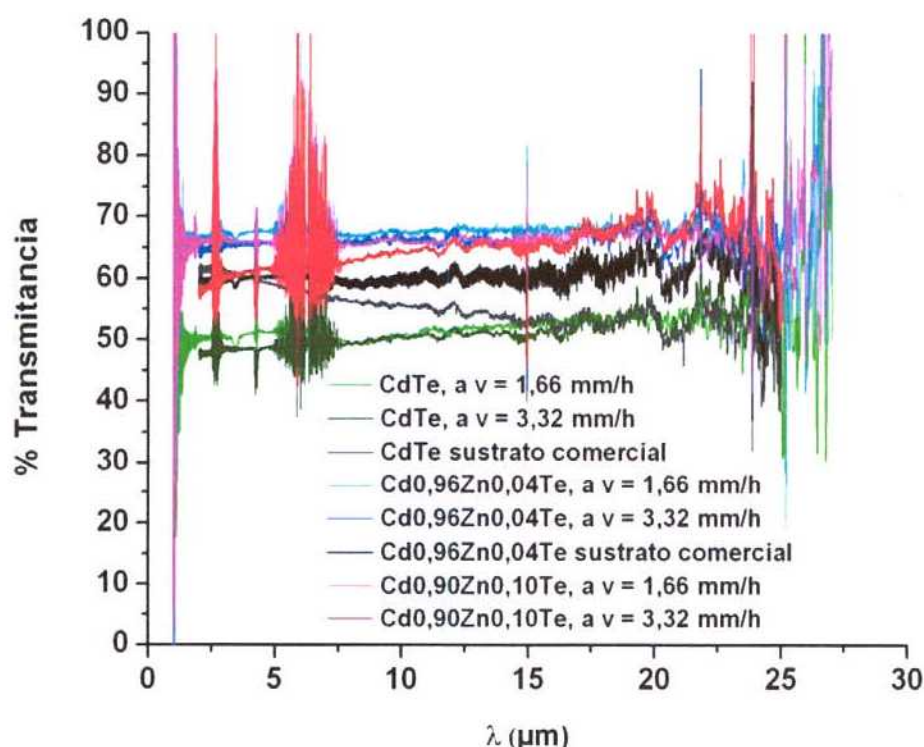


Figura 6.78. Espectro de transmisión de todas las muestras de CZT del CINSO y muestras de origen comercial.

Los resultados muestran que la calidad cristalina de los lingotes de CdTe disminuye con el aumento de la concentración de fases de Te precipitado debido a la variación del parámetro de red de la matriz.

Como el sobrecalentamiento empleado en nuestro caso para crecer tanto el CdTe puro como el CdTe aleado con Zn fue el mismo (aprox. 20°C sobre el punto de fusión), suponemos que por esta razón aparecieron las diferencias en los espectros de transmisión. Algunos autores proponen que para el CdTe puro es necesario un sobrecalentamiento mayor que para el CdTe aleado con Zn, de 100 K sobre el punto de fusión [11, 48] ya que en este caso disminuiría la formación de los agregados de Te (con este grado de sobrecalentamiento el fundido estaría formado mayoritariamente por moléculas de CdTe y átomos libres (especies monodimensionales). Se ha observado que el crecimiento alimentado a partir de moléculas o átomos se da preferentemente en planos con alta densidad de enlaces, es decir en planos con bajo índice cristalográfico [11, 69].

El sobrecalentamiento de 20°C sobre el punto de fusión, en el crecimiento del CZT produjo un buen resultado, ya que la transmitancia dio por arriba del 60 %. Este sobrecalentamiento es suficiente para disminuir la formación de los agregados de Te [13, 68], reduciendo su concentración, porque ayuda a impedir la formación y condensación de vacancias de Cd, que influyen sobre los fenómenos de nucleación y crecimiento. Pero además del sobrecalentamiento, la disminución en la velocidad de crecimiento condujo a un aumento de la transmitancia respecto del material crecido a mayor velocidad, lo cual se comprueba en una mejora en la estructura de granos y la calidad cristalina del material.

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

El agregado de Zn en la matriz de CdTe es además un factor importante en la mejora de la estructura. Estudios teóricos y experimentales indican que se logra un efecto de endurecimiento sustancial cuando se incorpora Zn en la red de CdTe. Por ejemplo, los valores de la tensión crítica teórica de corte promedio (CRSS), obtenida a través de ensayos de microdureza [25], son de 6,4 y 27,4 MPa para el CdTe y $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$, respectivamente [92].

En la **Sección 6.3.1** se comprobó que los diagramas de Laue resultaron de bajos índices de Miller, donde la dirección $\langle 111 \rangle$ no centrada es la preferencial para cuatro de los seis lingotes analizados, mientras que la dirección $\langle 100 \rangle$ no centrada es la preferencial para los otros dos lingotes. La presencia de orientaciones con bajos índices de Miller en los cristales de CdTe puros y aleados con Zn puede ser explicada por las diferencias existentes en la estructura del fundido, recordando que para todos los cristales crecidos las condiciones experimentales fueron las mismas. Como el CdTe posee una estructura zinc blenda, de un alto grado de simetría, podemos suponer que ninguna dirección debería tener preferencia durante la etapa de nucleación. El fundido estará formado por dos especies CdTe molecular y agregados de Te mono, bi y tridimensionales [70]. La presencia de ellos tiene una gran influencia en la cinética de crecimiento y en la estabilidad morfológica de la interfase, conduciendo a una gran probabilidad de desorientación durante el crecimiento que determinará una gran densidad de imperfecciones estructurales tales como límites de grano, maclas, etc. (como se pudo observar en la **Sección 6.3.3.2**), explicando la aparición de diferentes orientaciones cristalográficas, como se mencionara anteriormente en la **Sección 6.3.1**.

Con respecto a las muestras de CdTe puro se podría mejorar la calidad cristalina a través de un tratamiento de recocido [62, 71, 72] luego del crecimiento, dado que permitiría la disminución de las inclusiones y de precipitados de Te. Si se aplica un gradiente térmico a través de una muestra, se puede inducir la termomigración de las inclusiones y precipitados [48, 54]. Pero este tratamiento no es el más adecuado ya que podría causar la porosidad del material tratado. La propuesta más interesante es la de un sobrecalentamiento de 100 K sobre el punto de fusión del CdTe [11, 48].

6.3.4.1 Conclusiones

- Las muestras de CdTe aleadas con 2 y 5 % de Zn crecidas a menor velocidad son las que presentan los mejores espectros de transmisión infrarroja, con un valor del 67 % muy superior a las de las muestras comerciales. Las muestras crecidas a mayor velocidad también presentan una transmitancia superior a la comercial, pero de una calidad cristalina inferior respecto de la de menor velocidad. Las muestras de CdTe puro crecidas a ambas velocidades presentan una transmitancia inferior al 55%.
- En el crecimiento del CdTe aleado con 2 y 5 % de Zn un sobrecalentamiento de 20°C sobre el punto de fusión permitió disminuir la formación de los agregados de Te, produciendo un excelente resultado en la calidad estructural de los lingotes crecidos en el CINSO, con un valor de la transmitancia superior al 60 %.

6.3.5 Determinación del tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te

6.3.5.1 Microscopía de transmisión IR

Una muestra de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecida en el CINSO a 1,66 mm/h se caracterizó por microscopía de transmisión IR en el Laboratorio “Crystal Growth Laboratory” dirigido por el Prof. Ernesto Diéguez, en el Dpto. de Física de Materiales, de la Universidad Autónoma de Madrid. Las mediciones fueron efectuadas por Mr. Jerome Crocco.

La muestra analizada estaba pulida mecánica y químicamente en una cara solamente, la otra cara sólo estaba cortada y sin pulir, con una rugosidad considerable. Para cada medición, el lado pulido fue colocado de manera de recibir el haz de IR. A continuación se muestra una imagen de una muestra (**Figura 6.79**). Si bien había cierta rugosidad en la parte inferior de la muestra, el acabado de la superficie superior era especular.



Figura 6.79. Fotografía de la oblea analizada.

Fue posible entonces observar la imagen de los precipitados de Te dentro de la muestra. Hacia los bordes eran bastante grandes, algunos mayores de 100 μm , pero en la mayor parte del material, el tamaño y la densidad eran menores (**Figura 6.80**).

Los recuentos no son muy confiables, debido a la dificultad para medir con precisión los precipitados de Te, porque la muestra fue pulida sólo en una cara y la parte posterior de la oblea no tenía la superficie pulida y, la dispersión del haz debida a la rugosidad interfirió con la obtención de estadísticas de conteo significativas (**Figura 6.81**), la transmisión de luz a través de la muestra se vio obstaculizada considerablemente. Por lo que, fue difícil separar la intensidad de fondo de la intensidad de precipitados de Te.

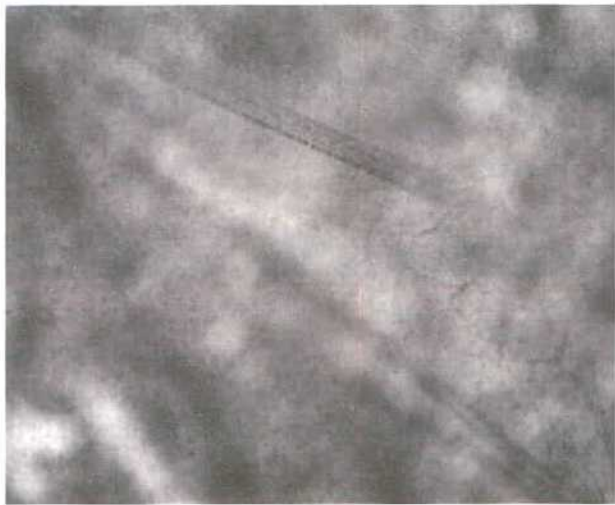


Figura 6.80. Mapeo de transmisión IR de de la oblea mostrando precipitados grandes cerca de los bordes de la muestra.

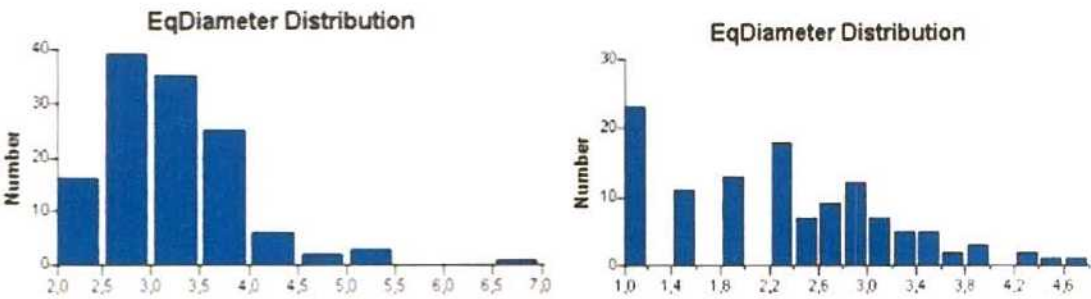


Figura 6.81. Medida del tamaño de los precipitados de Te según el modo de uso del microscopio de transmisión de IR

En general, para áreas de 500 μm por 500 μm , el tamaño de los precipitados de Te está en el rango entre 2 y 4 μm (**Figura 6.81** y **6.82**).

Los-precipitados de Te tienen una densidad del orden de 5×10^3 y 1×10^4 precipitados* mm^{-2} .

Del análisis de los datos presentados se puede concluir que los valores están dentro del rango permitido de tolerancia del tamaño y densidad de las inclusiones y precipitados de Te. La presencia de inclusiones de Te mayores a 20 μm deteriora las propiedades opto electrónicas y la respuesta del detector aunque, hasta el presente no hay un acuerdo completo con respecto al tamaño mínimo que afectaría la resolución del detector [48].

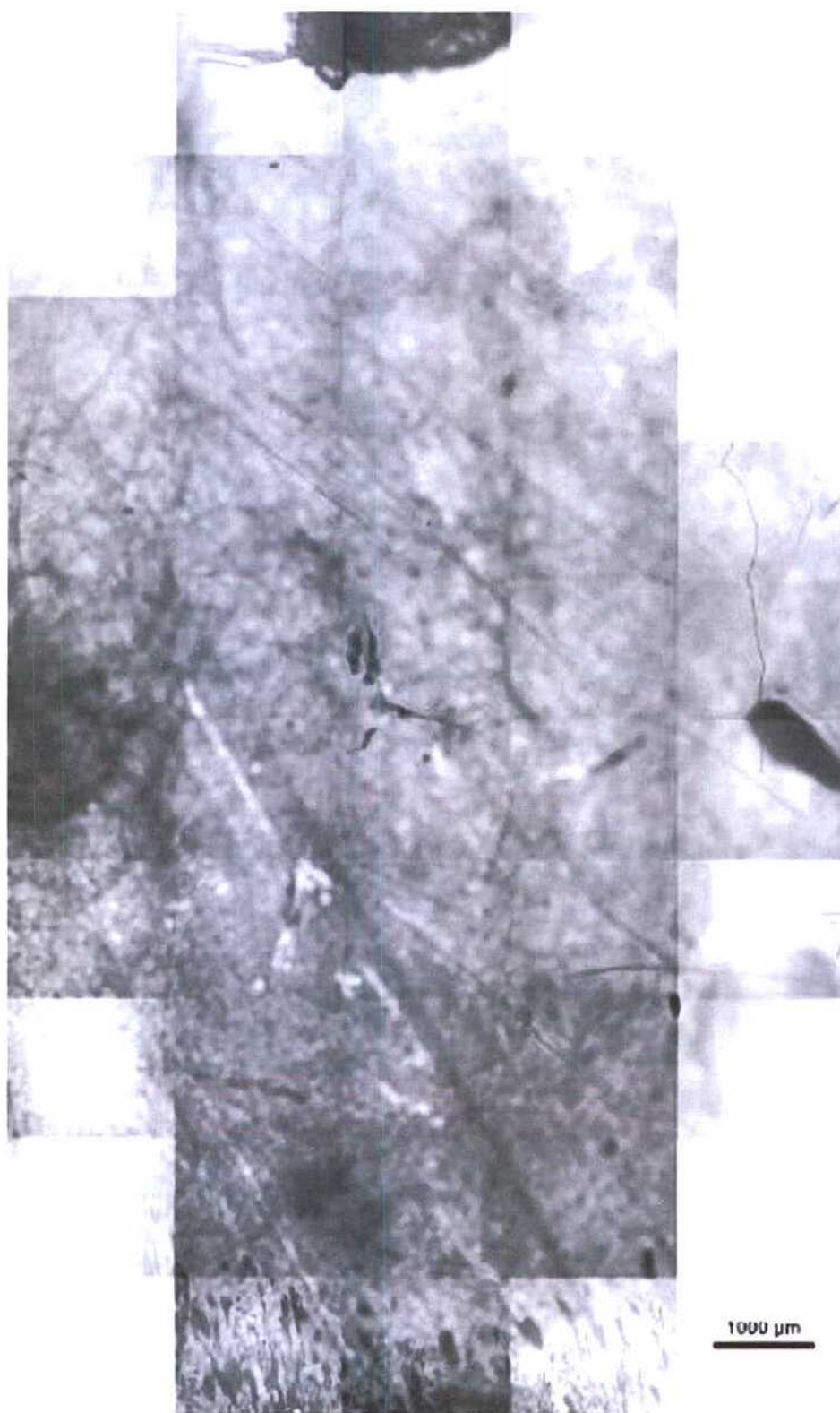


Figura 6.82. El mapeo de precipitados de Te en toda la oblea se llevó a cabo utilizando un objetivo de 5x en el modo de transmisión del microscopio de 90i.

6.4 Caracterización composicional

Para la determinación de la estequiometría del material y la concentración del dopante presente, que influirán notablemente en las propiedades del material, se utiliza la técnica de análisis de los rayos X dispersivos en longitudes de onda WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) por medio de un equipo acoplado al microscopio electrónico.

6.4.1 Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda (WDS)

Para efectuar el análisis de la composición química de los elementos presentes en los lingotes de CZT crecidos en el CINSO se empleó la microsonda electrónica Cameca SX50 dispersiva en longitudes de onda del Laboratorio de Microanálisis, de la Unidad Actividad Materiales, que se encuentra en la CNEA-CAC, contando para ello con la colaboración de Rubén González y Rodrigo Ramelli. Se utilizaron patrones de Cd, Zn y Te, material extraído del que fuera previamente adquirido y purificado.

El análisis de la concentración de todos los elementos (Cd, Zn y Te) se realizó sobre la superficie de obleas cortadas a lo largo del lingote según la dirección [111], plano cristalográfico que respecto del eje axial del lingote, para cada lingote, tenía una orientación angular diferente. Se midió la distribución en superficie de los elementos en varias obleas en diferentes localizaciones sobre el lingote, para los seis lingotes crecidos por el método de Bridgman vertical sin semilla.

El análisis de las medidas de composición química efectuadas en la microsonda electrónica se detalla a continuación:

Análisis de los lingotes de CdTe aleados con 5 % atómico de Zn

LINGOTE CZTL10

Comenzamos con el análisis de la composición de Cd, Zn y Te en las obleas del lingote de CdTe aleados con 5 % at. de Zn (con los siguientes subíndices estequiométricos en la fórmula: $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$) crecido a una velocidad de: $v = 1,66 \text{ mm/h}$ (CZTL10). La distribución de la concentración en este cristal se midió en seis obleas que pertenecen a zonas diferentes del lingote, la región del cuerpo principal y en la parte final (rechupe), en la punta no se efectuaron mediciones dada la dificultad de extraer material del extremo cónico de la cápsula de cuarzo. En las **Figuras** desde la **6.83** a la **6.88** se pueden observar los puntos analizados de las seis obleas de este lingote, denominadas obleas: 2, 3, 4, 6, 8 y 9, todas ellas paralelas entre sí. La oblea 2 posee un extremo a 6,0 mm del rechupe y el otro extremo a 12,5 mm, mientras que la oblea 9 tiene un extremo a 20 mm del rechupe y el otro extremo a 26,5 mm.

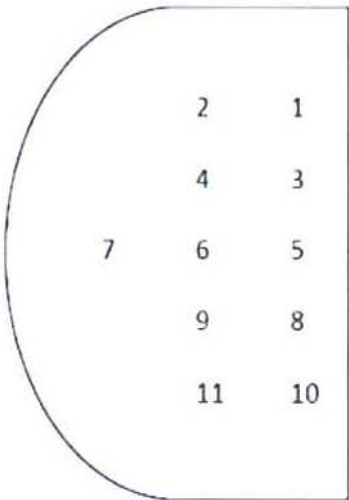


Figura 6.83. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 2.

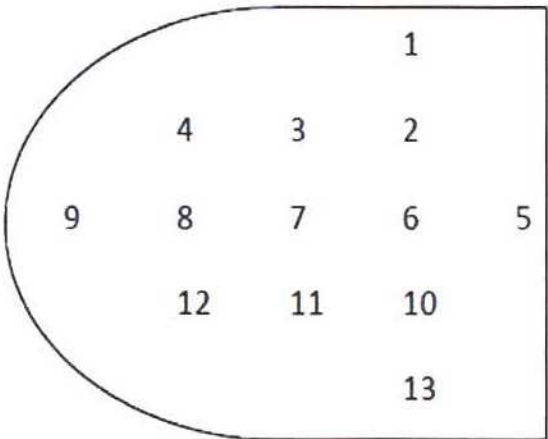


Figura 6.84. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 3.

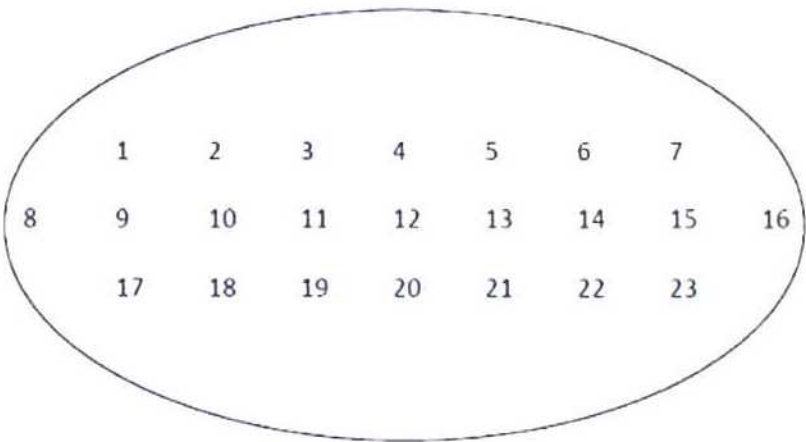


Figura 6.85. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 4.

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

En la **Figura 6.86.a** se presenta como ejemplo un detalle de la localización de los puntos analizados con la microsonda, sobre la oblea 6 del lingote CZTL10 y, en la **Figura 6.86.b** se grafica a modo de ejemplo la inclinación de la misma respecto del eje axial del lingote. En total se analizaron 79 puntos, donde el punto número uno es el primero de arriba a la derecha y la numeración aumenta en la primera línea hacia la izquierda.

En la **Figura 6.89** se puede ver la representación gráfica de la fracción atómica de Zn en función del número del punto. Los 79 puntos analizados de la oblea 6 se dividieron en 9 series de puntos, cada serie corresponde a los puntos alineados sobre una fila en la superficie de la oblea.

En la **Figura 6.90** se efectuó una regresión lineal de todos los puntos de la oblea 6, indicando que la fracción atómica de Zn decrece de un extremo a otro de la oblea y este hecho se debe a que la oblea fue cortada en la dirección del plano (111), donde la fracción atómica de Zn no es uniforme porque la oblea está inclinada, respecto al eje axial del lingote. Las demás obleas cortadas del mismo lingote tienen una inclinación similar a la oblea 6. Las obleas de los otros cinco lingotes crecidos presentan la misma tendencia general, ya que también fueron cortadas en la dirección del plano (111), siendo diferente el ángulo de inclinación respecto del eje axial del lingote en cada caso.

En la **Figura 6.91** se representa la fracción atómica de Zn en función del número de punto analizado para cada oblea del lingote CZTL10, se puede ver que la fracción atómica del Zn aumenta desde la oblea 2 a la oblea 9, es decir que aumenta a medida que nos alejamos del extremo superior del lingote (rechupe). La fracción atómica porcentual del Zn varía entre un 2,95 % at. y un 6,25 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales del Zn varían desde un valor mínimo del 5,9 % hasta un valor máximo del 12,5 % (teniendo en cuenta que debería ser del 10 %, según los subíndices estequiométricos del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$).

En la **Figura 6.92** se puede observar la representación de la fracción atómica del Cd, Zn y Te para las tres obleas más alejadas del extremo superior del lingote CZTL10 (6, 8 y 9). En la **Figura 6.94** se observa que la fracción atómica de Cd aumenta de la oblea 2 a la 3, disminuye de la oblea 6 a la 8 y de la 6 a la 9, pero de la 8 a la 9 aumenta, es decir que no hay una clara tendencia, mientras que la del Te sigue una tendencia exactamente opuesta a la del Cd (ver **Figura 6.93**). La relación entre las variaciones en la fracción atómica de los átomos de Zn y Cd es razonable ya que el átomo de Zn reemplaza al de Cd en la red.

En la **Tabla Va** se presentan los subíndices estequiométricos promedio y en la **Tabla Vb** las fracciones atómicas porcentuales promedio de las obleas de los lingotes de CZT, respectivamente.

Las tres primeras obleas del lingote CZTL10 presentan un subíndice estequiométrico porcentual promedio del Zn inferior al 10,0 %, mientras que las tres obleas más alejadas del extremo superior del lingote superan el 10,0 %. El subíndice estequiométrico porcentual promedio de Cd es inferior al 90,0 % en las primeras tres obleas, mientras que el de Te es en general del 100 %, excepto en las obleas 6 y 8 en donde es inferior (**Tabla Va**). Los subíndices estequiométricos porcentuales del Cd varían desde un valor mínimo del 42,7 % hasta un valor máximo del 45,9 %, la del Te varía desde un valor mínimo del 48,9 % hasta un valor máximo del 51,5 %.

Las primeras tres obleas analizadas del lingote CZTL10 presentan una gran dispersión de la fracción atómica porcentual del Zn, Cd y Te (**Figuras 6.91, 6.93 y 6.94**). Mientras que las obleas 6, 8 y 9 son las que presentan mayor homogeneidad en la fracción

atómica porcentual de los mismos. Se puede observar que la uniformidad de la distribución de los tres elementos es buena en el cuerpo principal del lingote, lo que indicaría que la interfase sólido-líquido probablemente sería casi plana en esta región. Sin embargo, la falta de uniformidad en las obleas de los extremos del lingote, apuntaría a una interfaz sólido-líquido no plana en estos lugares. La interfase cambia desde la parte inferior de la punta cónica hasta el rechupe [1, 73], posee una forma cóncava hacia el fundido en la parte inferior (punta cónica), se vuelve casi plana en el parte central del cristal, y luego adquiere una forma convexa con una curvatura aumentando gradualmente hasta la parte final de la porción solidificada de los cristales, debido a la segregación de Zn y de impurezas presentes [74].

En la **Figura 6.95** se realizó un gráfico donde se representa la fracción atómica del Zn sobre el eje axial para las seis obleas analizadas con la microsonda del lingote CZTL10. Se tomaron en cuenta las mediciones de los puntos centrales de cada oblea. La fracción atómica porcentual del Zn va aumentando desde el tope del lingote (rechupe) hacia la parte central, varía entre un valor mínimo de 4,44 % at. y un máximo del 5,90 % at., a su vez la fracción atómica porcentual del Cd va disminuyendo, varía entre un valor un mínimo del 43,6 % at. y un máximo del 46,2 % at., lo cual es razonable ya que el átomo de Zn reemplaza al de Cd en la red. La fracción atómica porcentual del Te presente es aproximadamente constante aunque presenta pequeñas variaciones, varía entre un valor mínimo de 49,2 % at. y un máximo del 50,5 % at.. Mientras que el subíndice estequiométrico porcentual del Zn varía entre un valor mínimo de 8,89 % y un máximo del 11,8 %, a su vez el Cd varía entre un valor mínimo del 87,2 % y un valor máximo de 92,4 %, el Te varía entre un valor mínimo de 98,5 % y un máximo del 101 %.

Los resultados de las medidas indicaron la necesidad de aumentar la estadística. Es por ello que las siguientes figuras muestran además las escalas utilizadas por el equipo para ubicar los puntos elegidos para tomar los valores de concentración correspondiente, si bien las obleas se grafican de forma cuadrada, las mismas en este caso son elípticas.

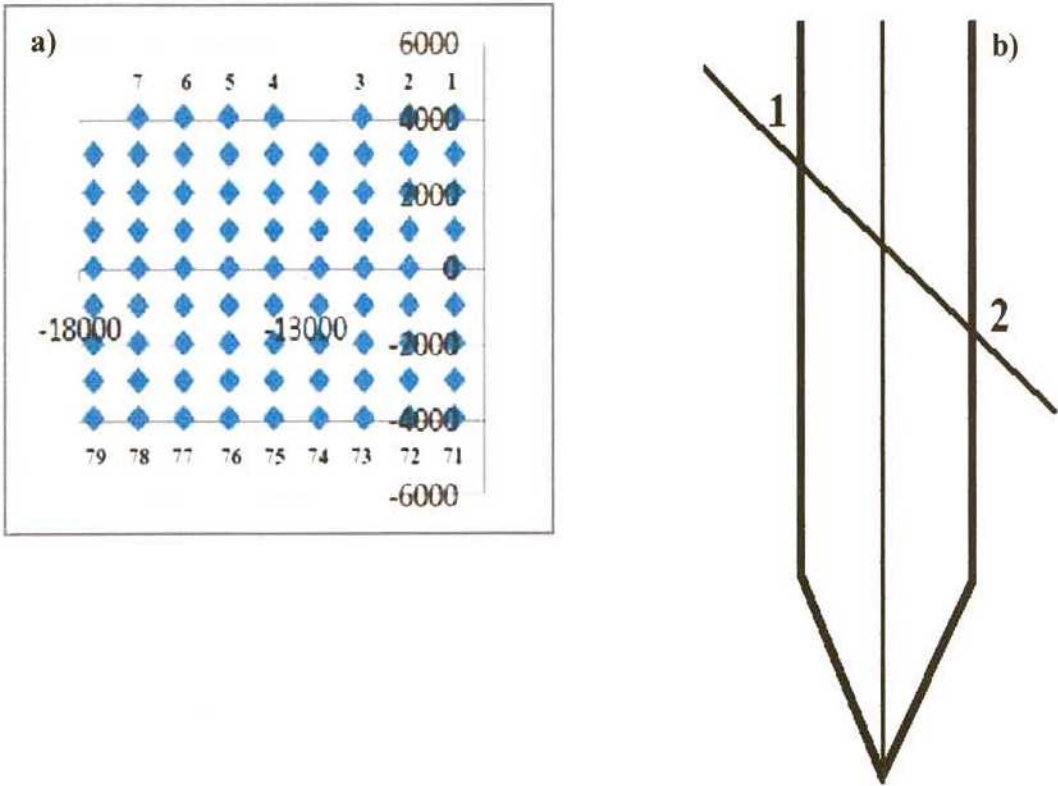


Figura 6.86. a) puntos analizados sobre la superficie de la oblea 6, donde se aprecia la numeración ordenada en filas y columnas, b) esquema de la posición de la oblea respecto del eje axial del lingote.

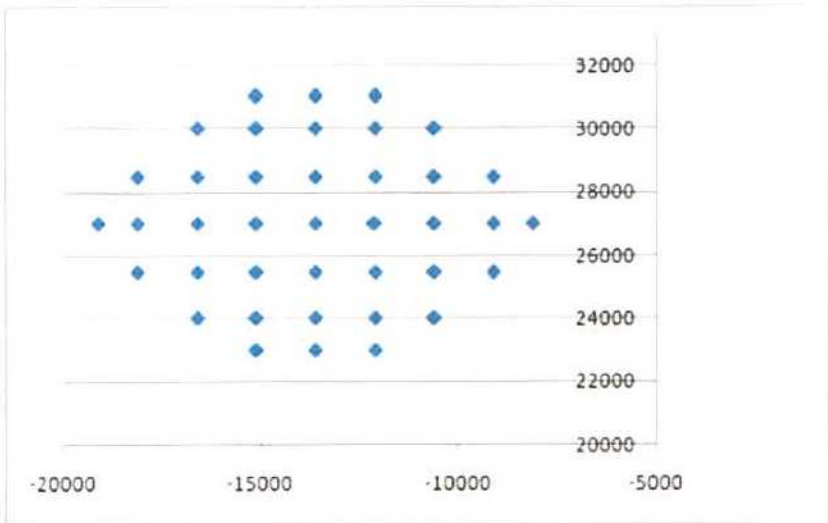


Figura 6.87. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 8.

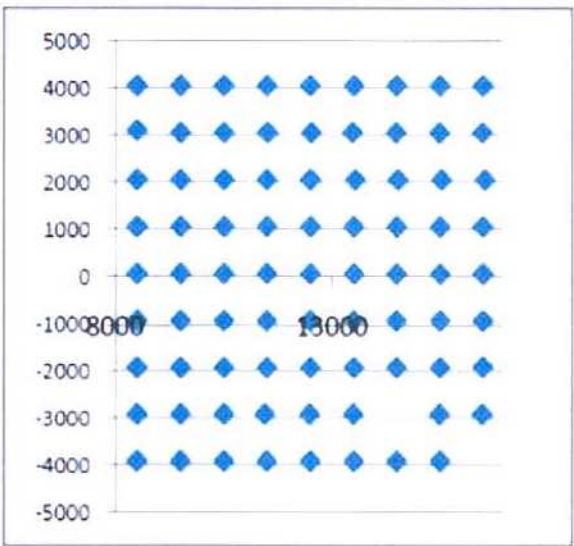


Figura 6.88. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 9.

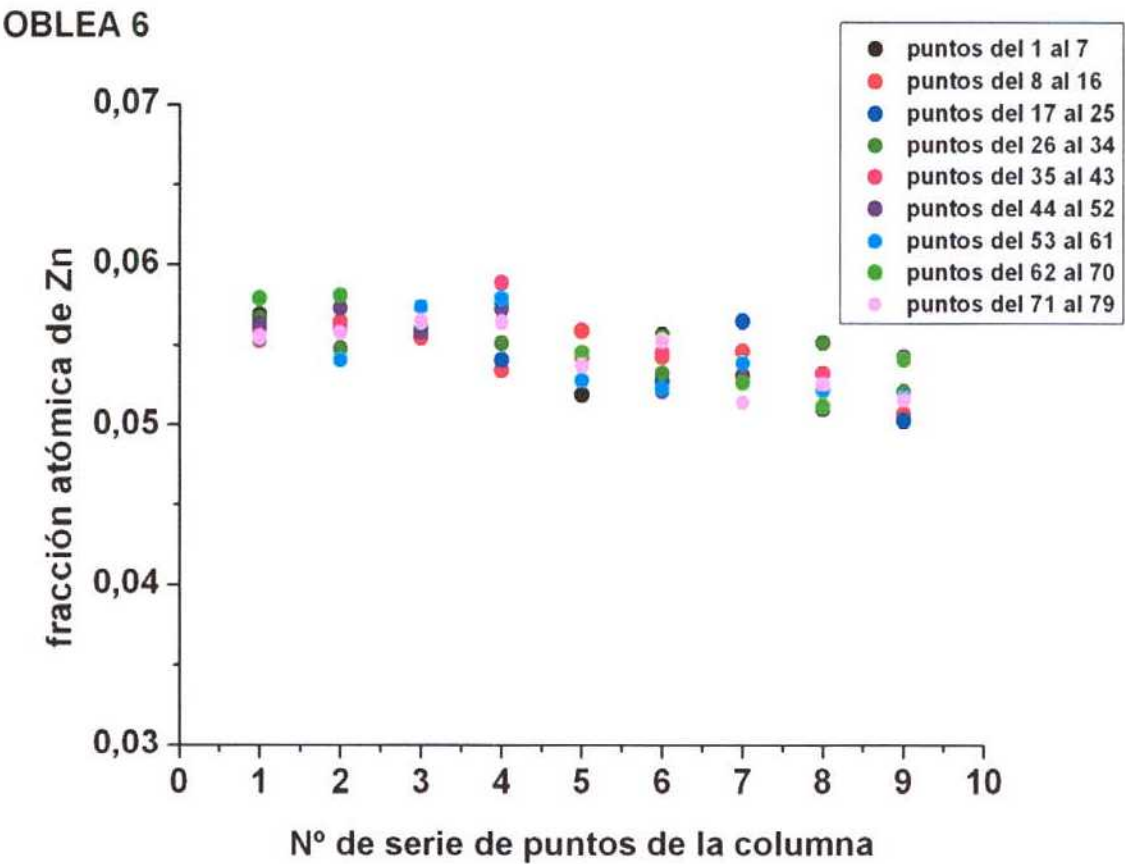


Figura 6.89. Fracción atómica de Zn de la oblea 6, con la distribución de puntos de la Figura 6.86.

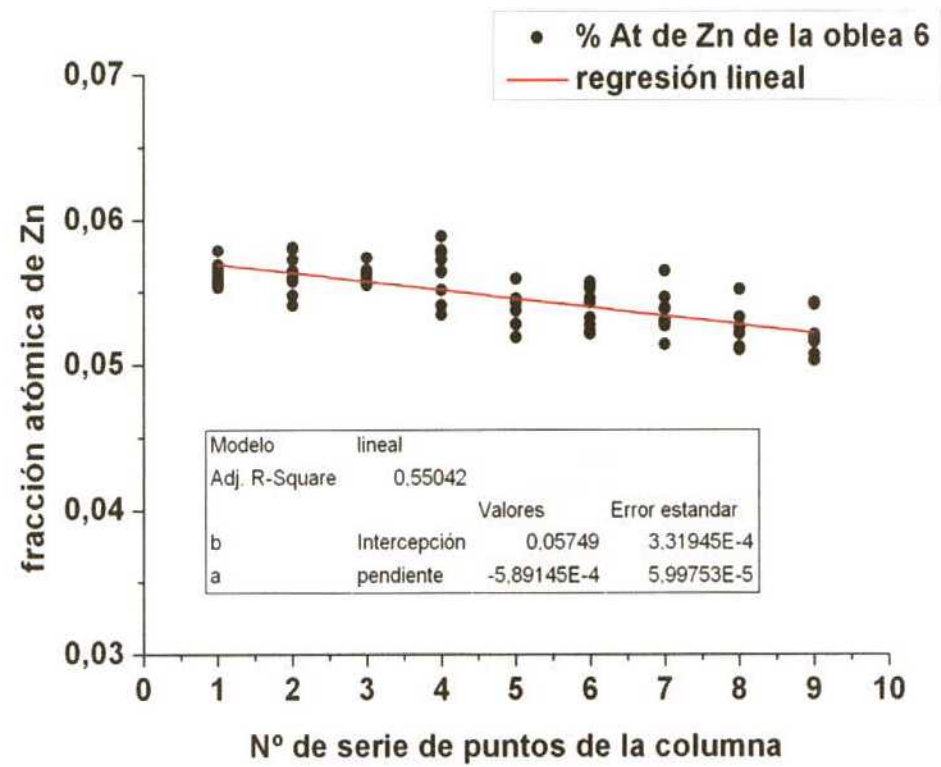


Figura 6.90. Regresión lineal de la oblea 6, con la distribución de puntos de la Figura 6.86.

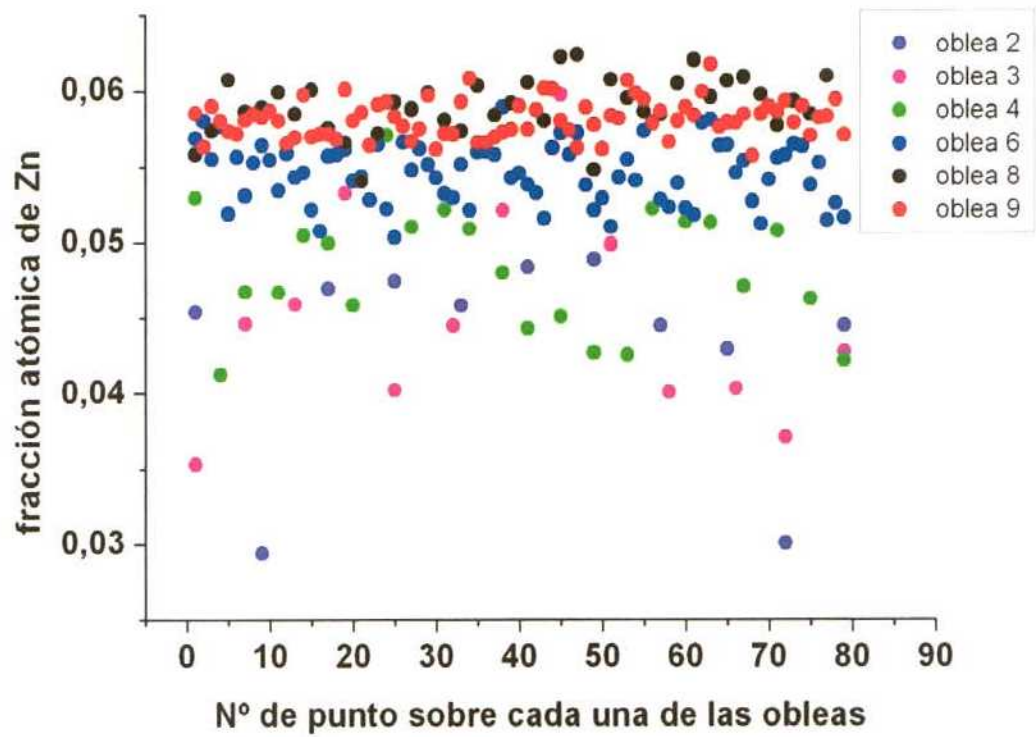


Figura 6.91. Fracción atómica del Zn sobre la superficie de obleas del lingote de CZTL10.

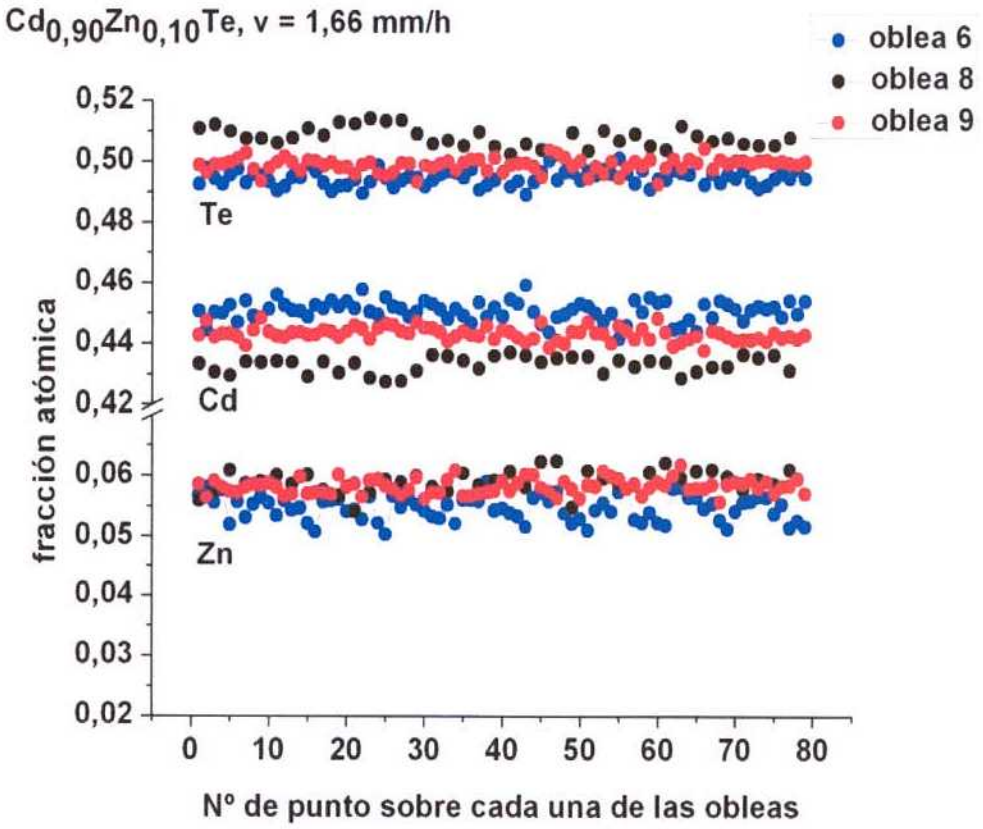


Figura 6.92. Fracción atómica del Cd, Zn y Te sobre la superficie de las tres últimas obleas del lingote CZTL10.

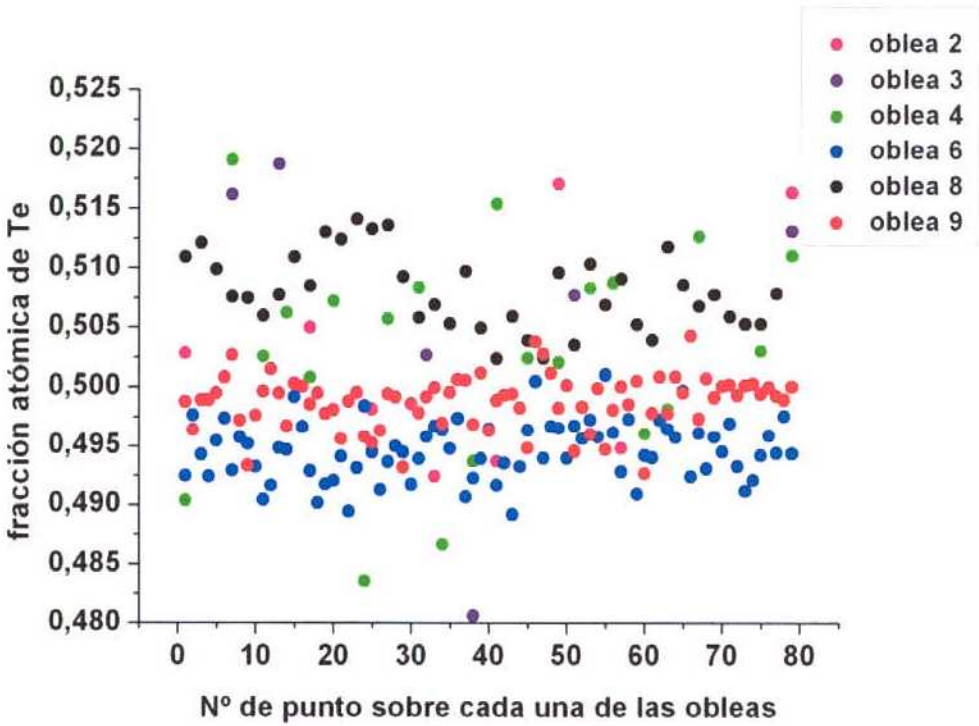


Figura 6.93. Fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote CZTL10.

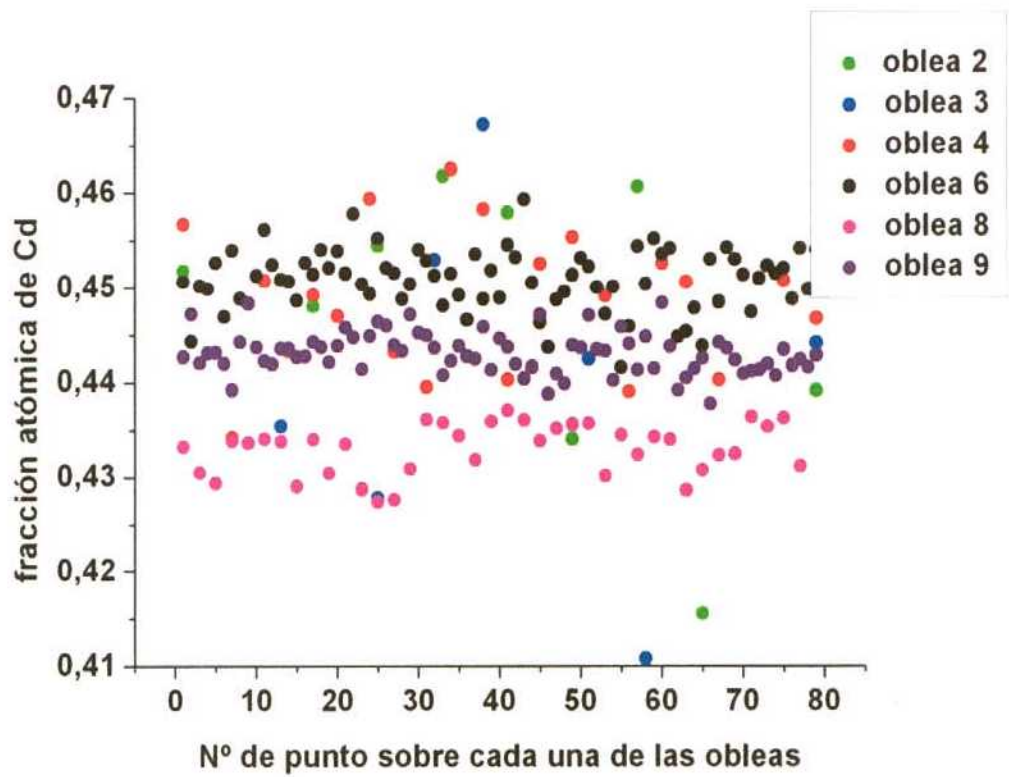


Figura 6.94. Fracción atómica del Cd sobre la superficie de las obleas del lingote CZTL10.

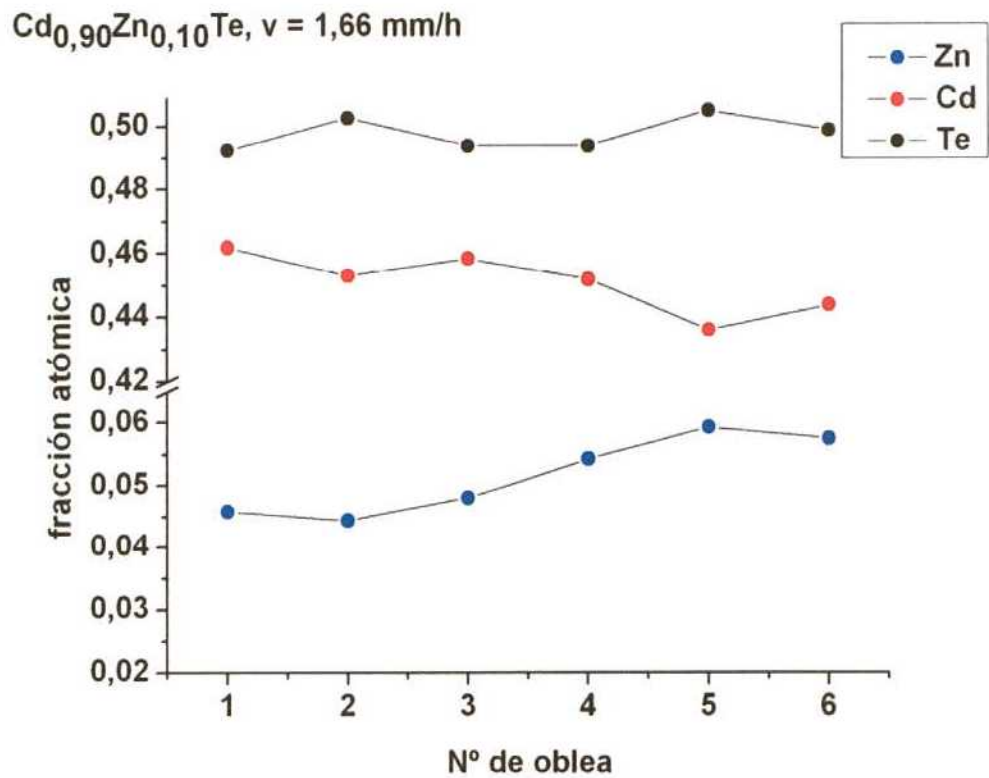


Figura 6.95-a. Fracción atómica en un punto de cada oblea ubicado en el eje axial del lingote CZTL10.

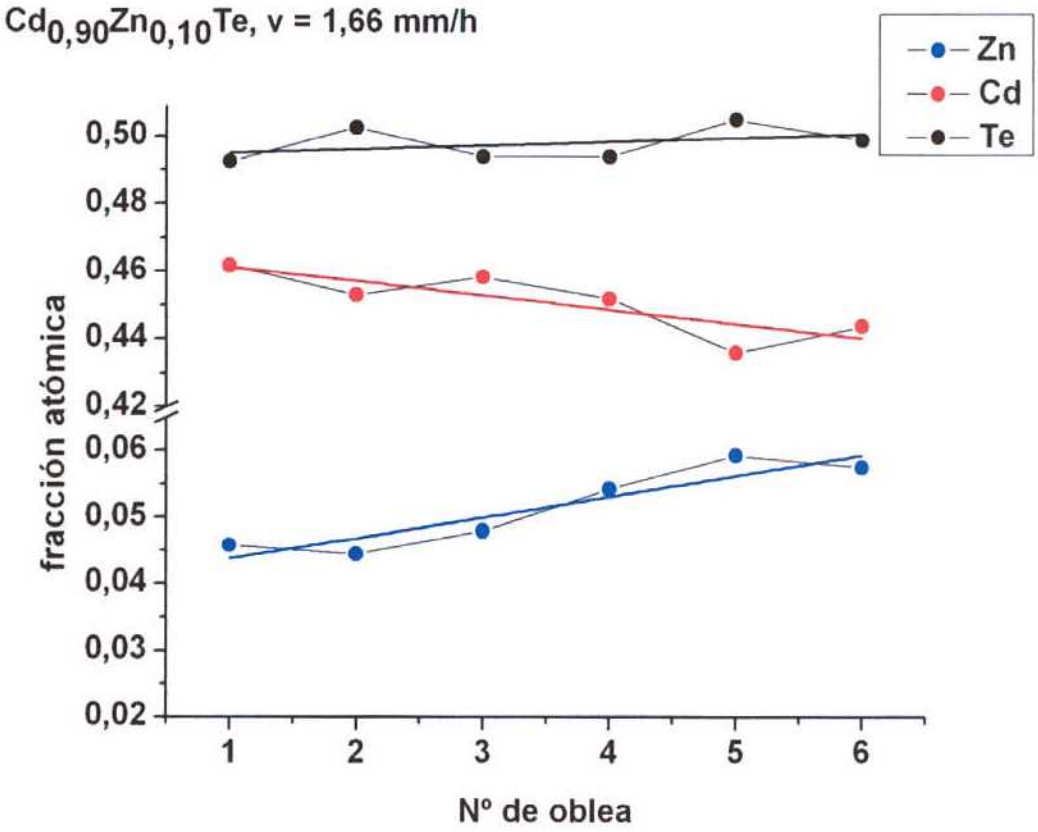


Figura 6.95-b. Tendencias en la fracción atómica en un punto de cada oblea ubicado en el eje axial del lingote CZTL10.

LINGOTE CZTR10

Se analiza la fracción atómica del Zn en las obleas del lingote de CdTe aleado con 5 % at. de Zn crecido a una velocidad de: $v = 3,32 \text{ mm/h}$ (CZTR10). La distribución de la fracción atómica porcentual de Cd, Zn y Te en este cristal se midió en cinco obleas que pertenecen a zonas diferentes del lingote, al igual que antes en el cuerpo principal y en el extremo superior (rechupe). En las **Figuras** desde la **6.96** a la **6.100** se pueden observar los puntos analizados de las cinco obleas de este lingote, denominadas obleas: 1, 2, 3, 4 y 5. La oblea 1 posee un extremo a 0 mm del rechupe y el otro extremo a 2 mm, mientras que la oblea 5 tiene un extremo a 8 mm del rechupe y el otro extremo a 10 mm.

En la **Figura 6.101** se observa la fracción atómica de Zn en función del número de punto analizado para cada oblea del lingote CZTR10. Se puede ver que la fracción atómica del Zn aumenta desde la oblea 1 a la oblea 5 a medida que nos alejamos del extremo superior del lingote (rechupe). La fracción atómica porcentual del Zn varía desde un valor mínimo del 3,86 % at. hasta un valor máximo del 5,60 % at. hacia el extremo inferior (extremo cónico del lingote). Mientras que el subíndice estequiométrico porcentual del Zn varía desde un valor mínimo del 7,33 % hasta un valor máximo del 11,2 %.

En la **Figura 6.102** se puede observar la representación de la fracción atómica porcentual del Cd, Zn y Te de las 5 obleas del lingote CZTR10. La fracción atómica porcentual de Cd disminuye desde la oblea 1 a la 5 (ver **Figura 6.103**), mientras que la del Te aumenta desde la oblea 1 a la 5 (salvo de la oblea 2 a la 3 y de la 3 a la 4, ver **Figura**

6.104). Al igual que en el lingote analizado anteriormente el átomo de Zn reemplaza al de Cd en la red, ya que cuando la fracción atómica porcentual del Cd disminuye la de Zn aumenta desde la oblea 1 a la 5. Al analizar las fracciones atómicas porcentuales promedio de las obleas de este lingote, la fracción atómica porcentual promedio de Cd es inferior al 46,5 % at., mientras que el de Te es en general del 50,0 % at., excepto en las obleas 1 y 2 en que es inferior (**Tabla Vb**).

La fracción atómica porcentual del Cd varía desde un valor mínimo del 44,2 % at. hasta un valor máximo del 46,5 % at., la del Te varía desde un valor mínimo del 49,2 % at. hasta un valor máximo del 103 % at.. Mientras que el subíndice estequiométrico porcentual del Cd varía desde un valor mínimo del 88,4 % hasta un valor máximo del 93,0 %, la del Te varía desde un valor mínimo del 98,4 hasta un valor máximo del 103 %.

Las dos primeras obleas (1 y 2) presentan una fracción atómica porcentual del Zn inferior al 5 % en todas las mediciones y tienen una gran dispersión. Las tres obleas más alejadas del extremo superior (3, 4 y 5) son las que presentan mayor homogeneidad en la fracción atómica porcentual de Zn. Con lo cual la uniformidad de la distribución de Zn es mejor en el cuerpo principal del lingote. Las cinco obleas analizadas presentan una fracción atómica porcentual inferior al 5,00 % at. de Zn lo cual difiere del lingote crecido a menor velocidad (CZTL10), que supera el 5,00 % at.. Por esta razón el lingote CZTL10 crecido a menor velocidad (1,66 mm/h) es más homogéneo en fracción atómica de Zn que el lingote CZTR10 crecido a mayor velocidad (3,32 mm/h).

En la **Figura 6.105** se realizó un gráfico donde se representa la fracción atómica del Zn sobre la posición del eje axial del lingote CZTR10 para las cinco obleas analizadas con la microsonda. Se tomaron en cuenta las mediciones de los puntos centrales de cada oblea. Se observa que la fracción atómica porcentual del Zn va aumentando a medida que nos acercamos al centro del lingote (partiendo de obleas cercanas al tope), varía entre un valor mínimo de 3,93 % at. y un máximo del 4,98 % at., a su vez la composición del Cd va disminuyendo, varía entre un valor mínimo del 45,25 % at. y un máximo de 46,4 % at.. La composición de Te es aproximadamente constante, varía entre un valor mínimo de 49,6 % at. y un máximo del 49,8 % at.. Mientras que el subíndice estequiométrico porcentual del Zn varía entre un valor mínimo de 7,86 % y un máximo del 9,95 %, a su vez la del Cd varía entre un valor mínimo del 90,5 % y un máximo de 92,8 %, la de Te varía entre un valor mínimo de 99,2 % y un máximo del 99,7 %.

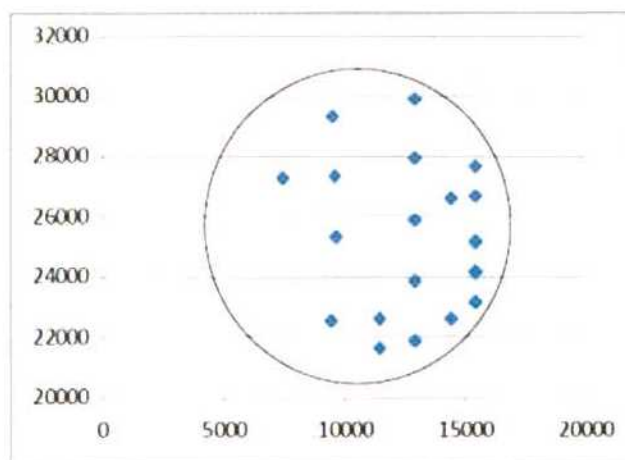


Figura 6.96. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 1.

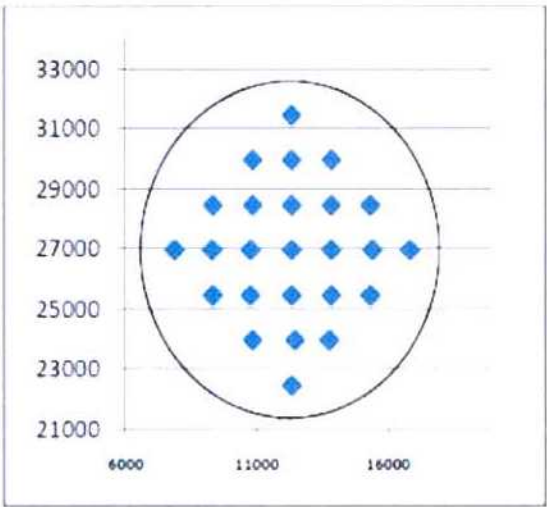


Figura 6.97. Puntos analizados sobre la superficie de las obleas 2.

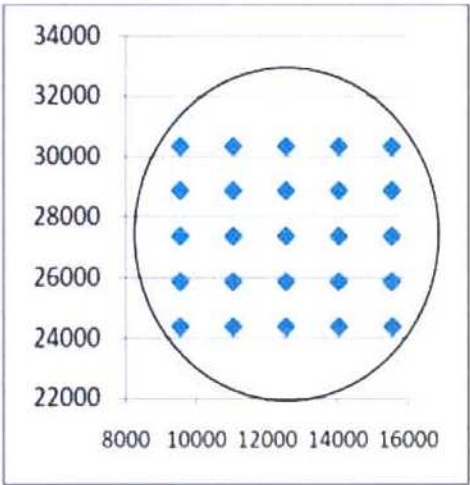


Figura 6.98. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 3.

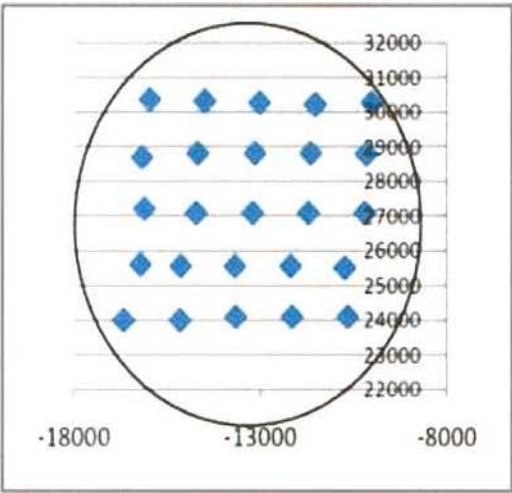


Figura 6.99. Puntos analizados sobre la superficie de las obleas 4.

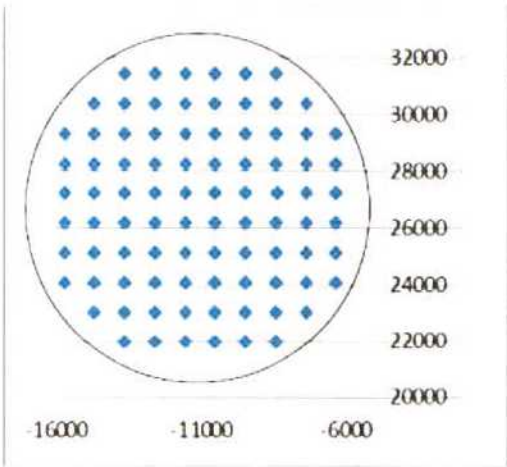


Figura 6.100. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 5.

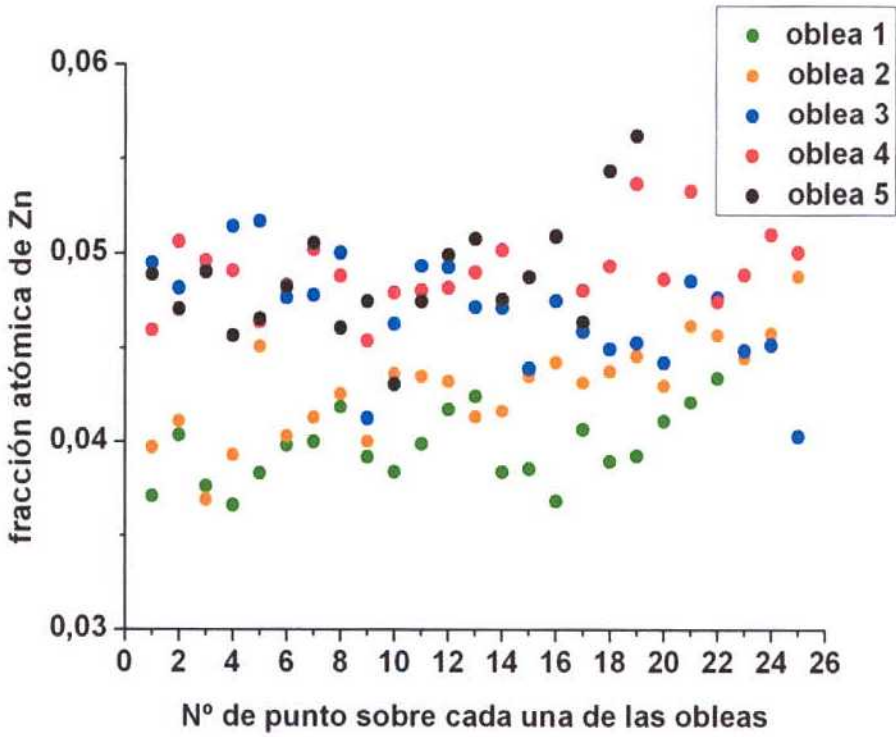


Figura 6.101-a. Fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10.

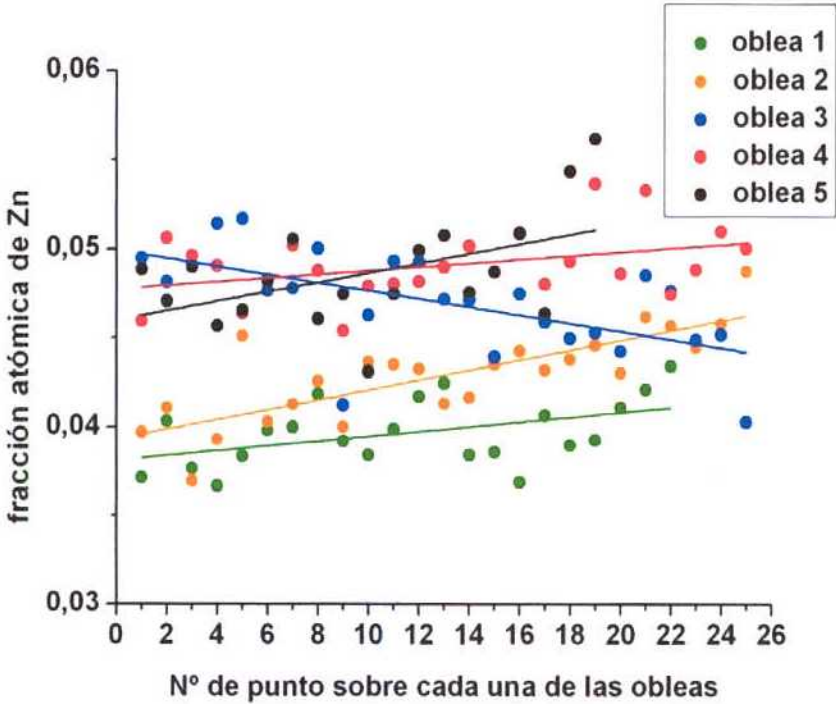


Figura 6.101-b. Tendencias en la fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10.

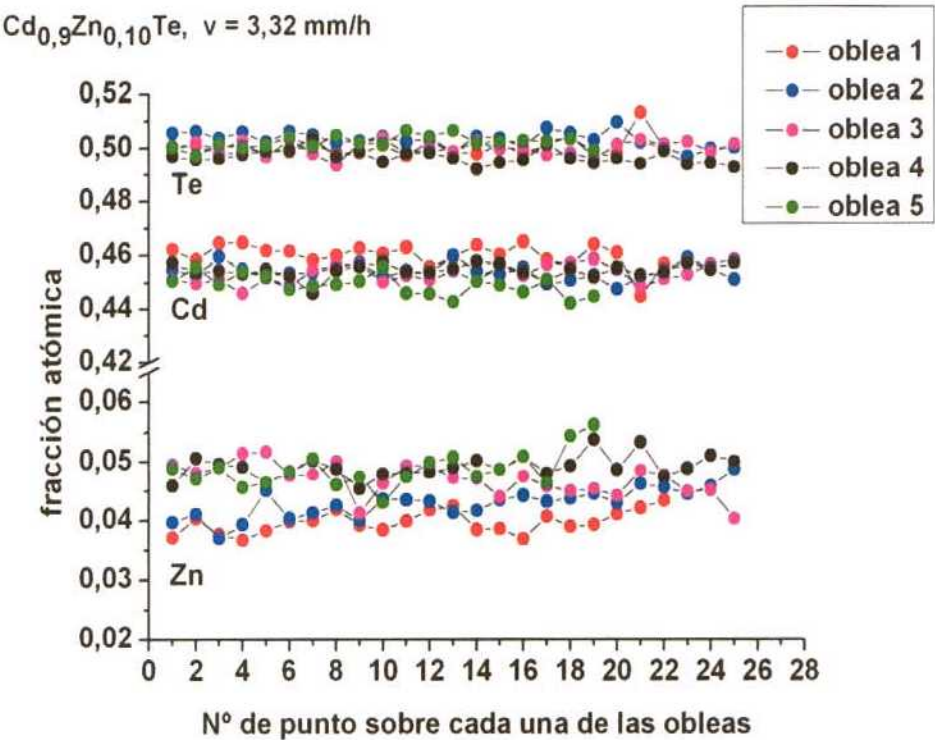


Figura 6.102. Fracción atómica del Cd, Zn y Te sobre la superficie las obleas del lingote de CZTR10.

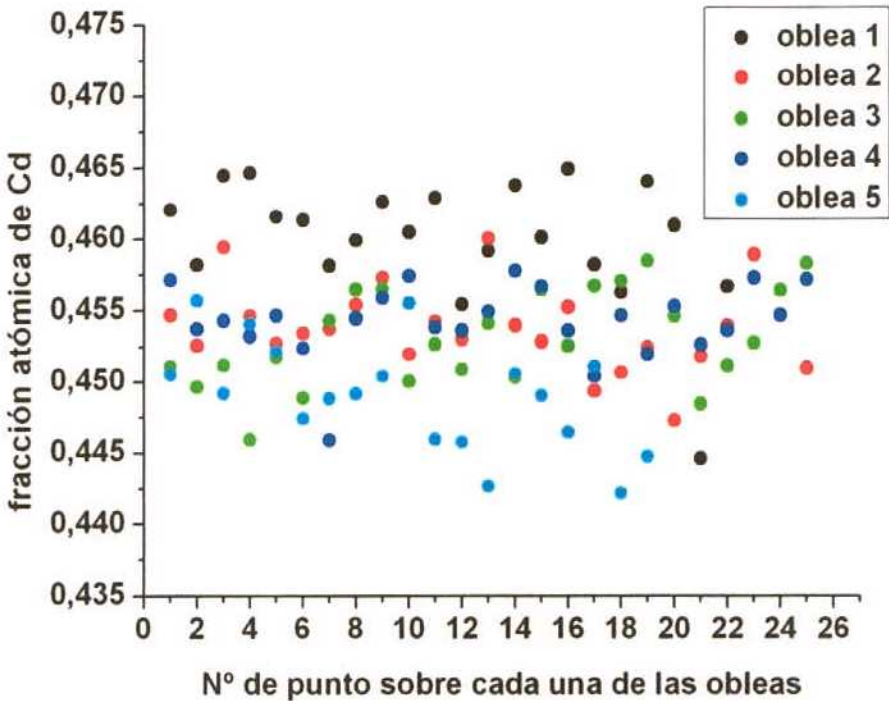


Figura 6.103-a. Fracción atómica del Cd sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10

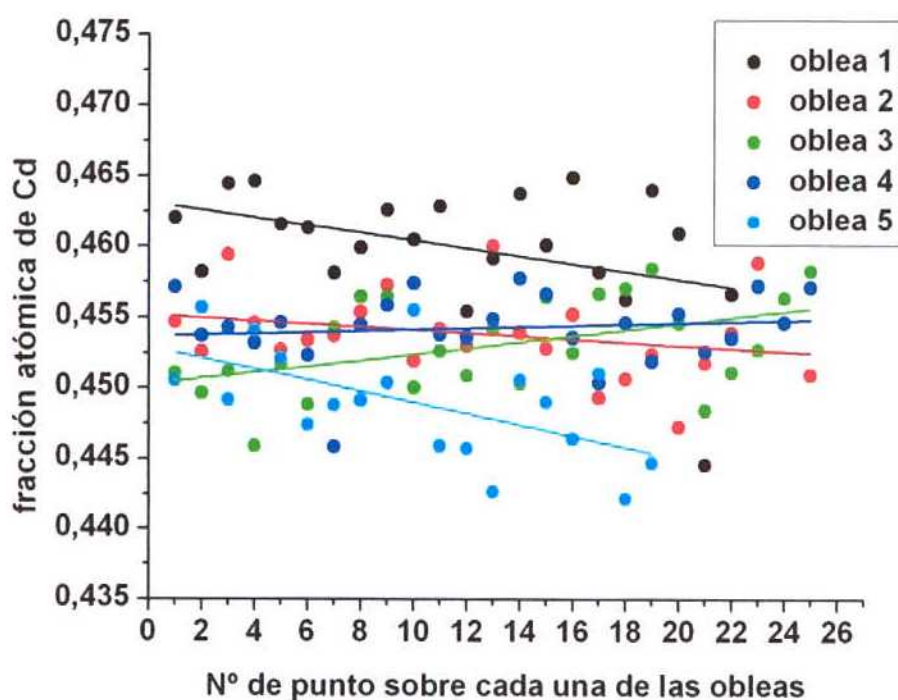


Figura 6.103-b. Tendencias en la fracción atómica del Cd sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10.

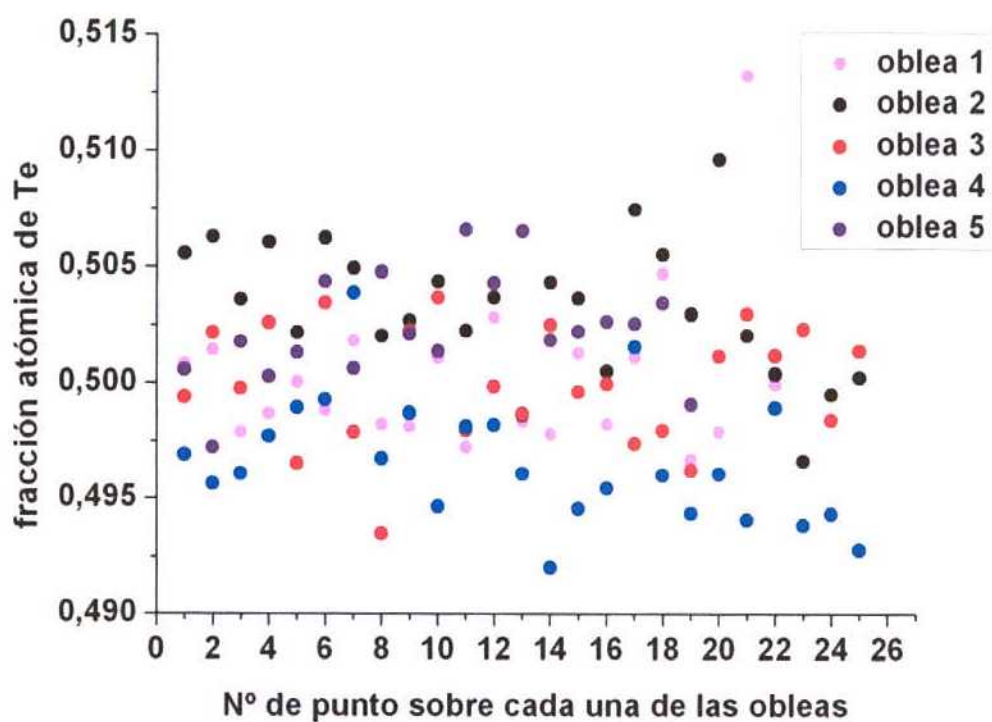


Figura 6.104-a. Fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10

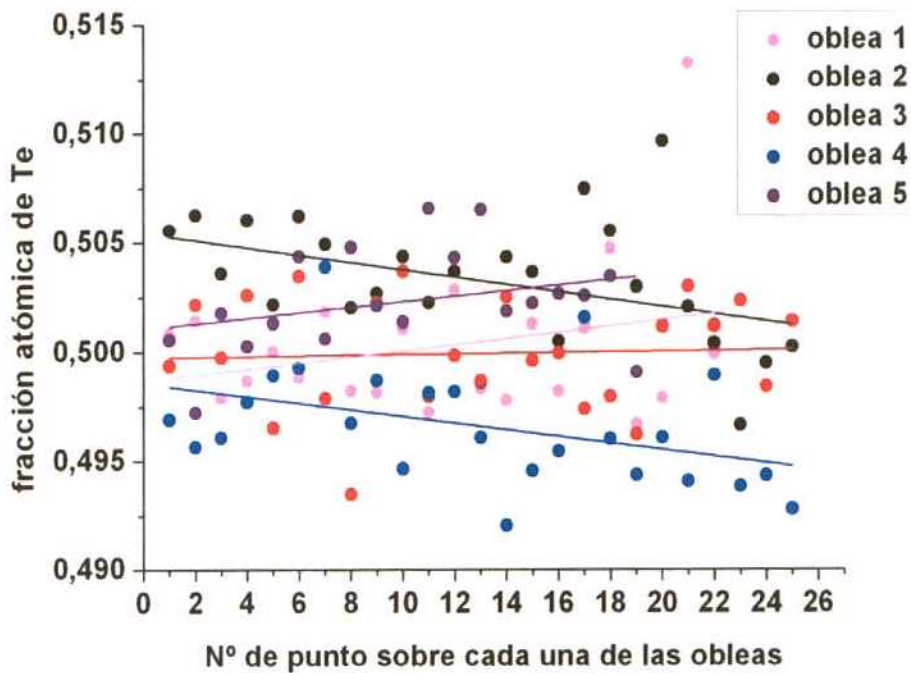


Figura 6.104-b. Tendencias en la fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR10

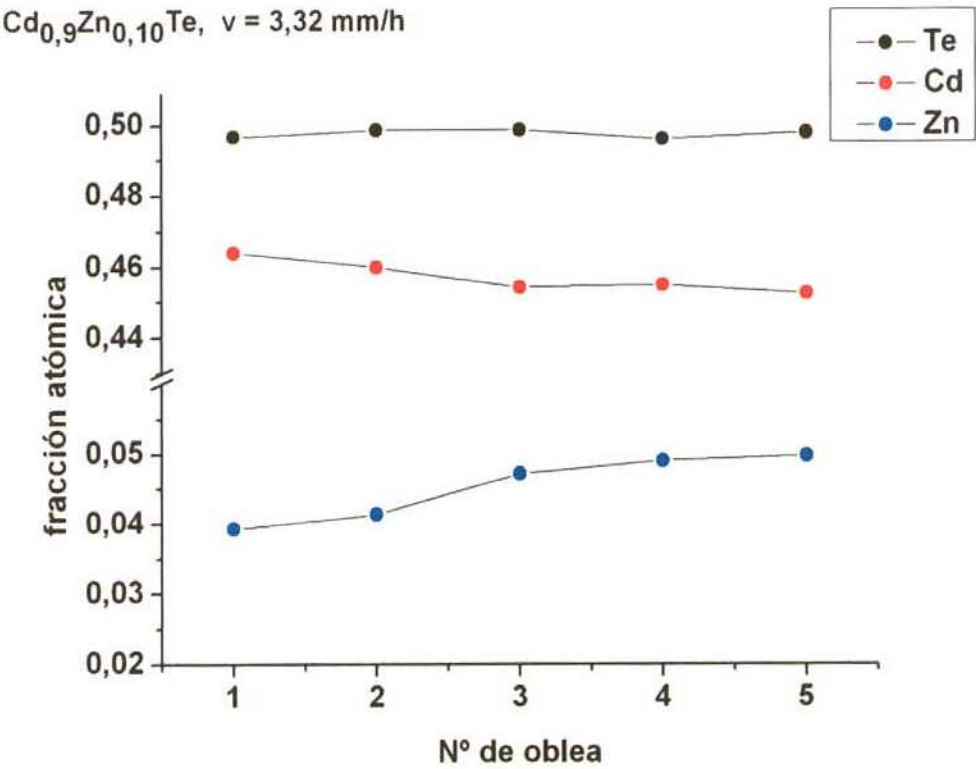


Figura 6.105 Fracción atómica en un punto de cada oblea ubicado en el eje axial del lingote de CZTR10.

Análisis de los lingotes de CdTe aleados con 2% atómico de Zn

LINGOTE CZTL4

Se analiza la fracción atómica del Zn en las obleas del lingote de CdTe aleados con 2 % at. de Zn (de subíndices estequiométricos $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$) crecido a una velocidad de: $v = 1,66 \text{ mm/h}$ (CZTL4). La distribución de la concentración de Cd, Zn y Te en este cristal se midió en tres obleas a lo largo del lingote al igual que antes en el cuerpo principal y en la parte final (rechupe). En las Figuras desde la 6.106 a la 6.108 se pueden observar los puntos analizados sobre la superficie de las tres obleas de este lingote, denominadas obleas: 1, 2 y 4. La oblea 1 posee un extremo a 2,0 mm del rechupe y el otro extremo a 8,5 mm, mientras que la oblea 4 tiene un extremo a 8,0 mm del rechupe y el otro extremo a 14,5 mm.

En la Figura 6.109 se observa la fracción atómica de Zn en función del número de punto analizado sobre la superficie de cada oblea del lingote CZTL4. Se puede ver que la fracción atómica del Zn aumenta desde la oblea 1 a la oblea 4 a medida que nos alejamos del extremo superior del lingote (rechupe). La fracción atómica porcentual del Zn varía desde un valor mínimo del 1,50 % at. hasta un valor máximo del 2,2 % at..

En la Figura 6.110 se puede observar la representación de la fracción atómica del Cd, Zn y Te de las 3 obleas del lingote CZTL4. La fracción atómica del Cd aumenta desde la oblea 1 a la 4 (Figura 6.111) al contrario del lingote CZTR10, mientras que la del Te disminuye desde la oblea 1 a la 4 (Figura 6.112) también al contrario del lingote CZTR10. La relación entre las variaciones en la fracción atómica de los átomos de Zn y Cd no es buena ya que el átomo de Zn debería reemplazar al de Cd en la red, pero como los dos elementos siguen la misma tendencia de aumento, la posible razón se explica más adelante. Del análisis de los subíndices estequiométricos porcentuales promedio de las obleas de este lingote se observa que la fracción atómica promedio de Cd y Te es inferior al 50,0 % at., mientras que el del Zn es inferior al 2,0 % at. (Tabla Va). La pérdida de telurio puede deberse a la posible formación de inclusiones y precipitados. Como el crecimiento es más lento la evaporación del Cd favorecería la precipitación del Te.

La fracción atómica porcentual del Cd varía desde un valor máximo del 49,9 % at. hasta un valor mínimo del 47,8 % at. La del Te varía desde un valor mínimo del 48,2 % at. hasta un valor máximo del 50,5 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales del Cd varían desde un valor mínimo del 95,7 % hasta un valor máximo del 99,8 %, la del Te varía desde un valor mínimo del 96,5 % hasta un valor máximo del 101,0 %.

Todas las obleas presentan una fracción atómica porcentual promedio de Zn levemente inferior al 2,0 % at. en todas las mediciones, pero que tiende a aumentar (Tabla Vb). La primer oblea (1) presenta una gran dispersión en sus valores, mientras que las dos últimas obleas (2 y 4) son las que presentan mayor uniformidad en la fracción atómica de Zn. Con lo cual la fracción atómica del Zn es homogénea en la zona central.

En la Figura 6.113 se representa la fracción atómica del Zn sobre el eje axial del lingote, para las tres obleas analizadas con la microsonda del lingote CZTL4. Se tomaron en cuenta las mediciones de los puntos centrales de cada oblea que en general coincide con la posición del eje axial del lingote. Se observa que la fracción atómica porcentual del Zn va aumentando a medida que nos acercamos al centro del lingote al igual que en los

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

lingotes anteriores, varía entre un valor mínimo de 1,8 % at. y un máximo del 1,9 % at., a su vez la composición del Cd va aumentando, varía entre un mínimo del 48,4 % at. y un valor máximo de 49,5 % at.. La fracción atómica porcentual de Te va disminuyendo, varía entre un valor mínimo de 48,6 % at. y un máximo del 49,8 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentual del Cd varían entre un mínimo del 96,9 % y un valor máximo de 99,0 %, los del Te varía entre un valor mínimo de 97,1 % y un máximo del 99,6 %.

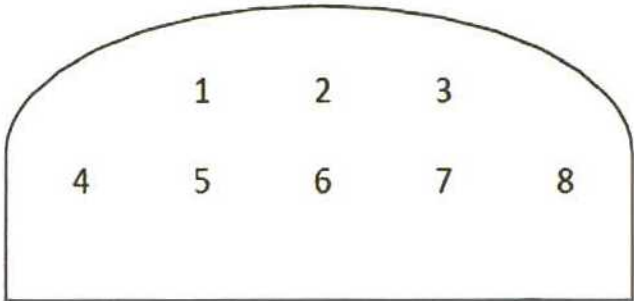


Figura 6.106. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 1.

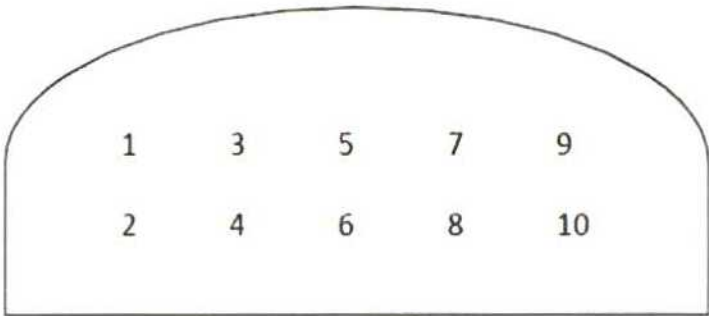


Figura 6.107. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 2.

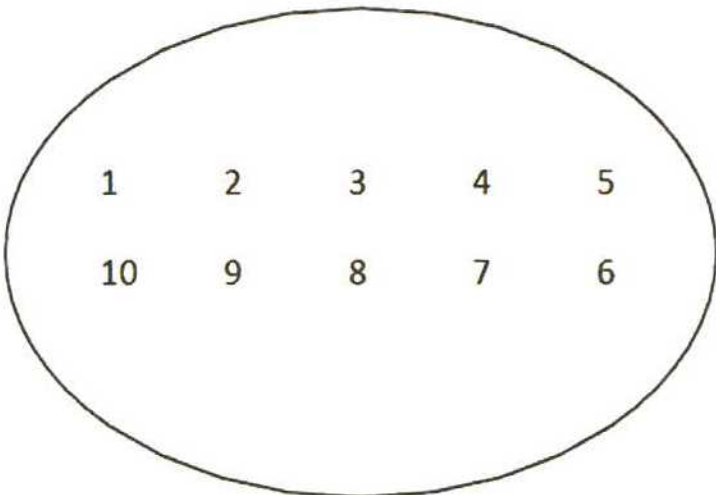


Figura 6.108. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 4.

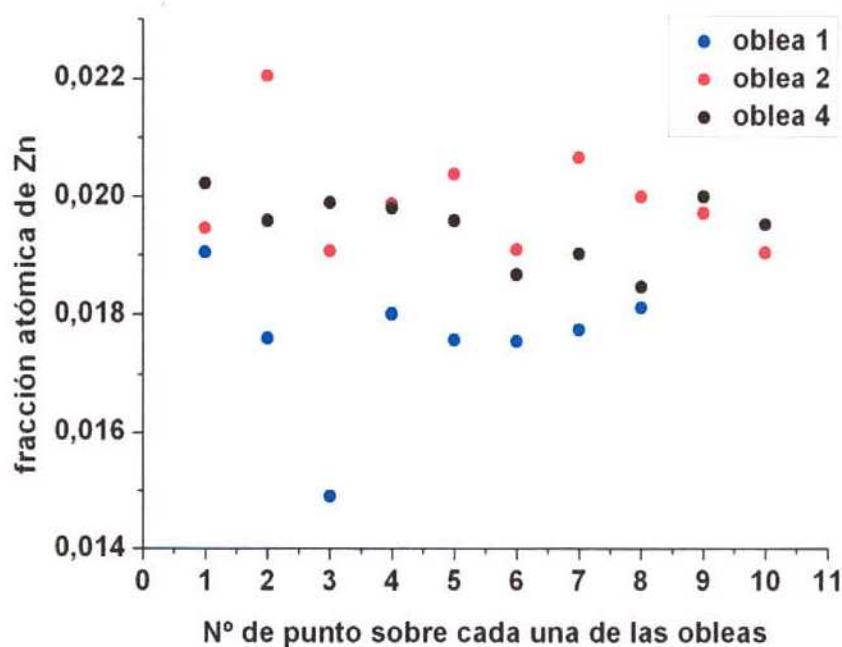


Figura 6.109-a. Fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTL4.

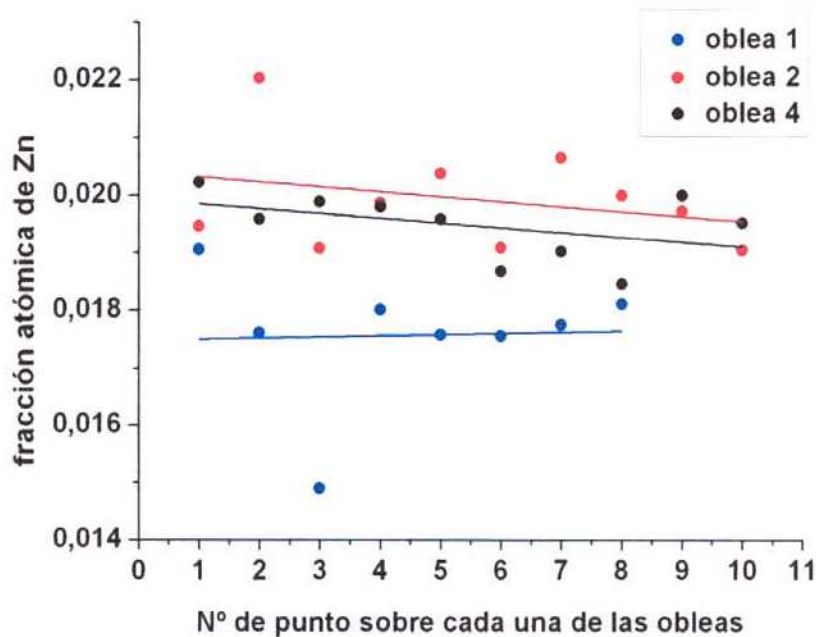


Figura 6.109-b. Tendencias en la fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTL4

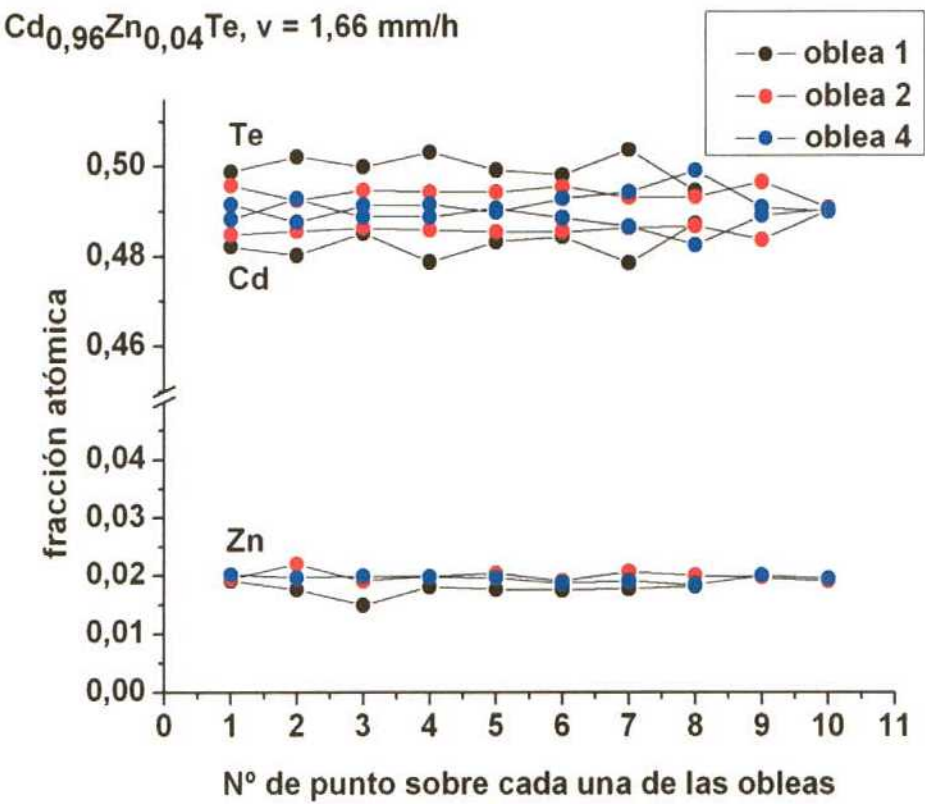


Figura 6.110. Fracción atómica del Cd, Zn y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTL4.

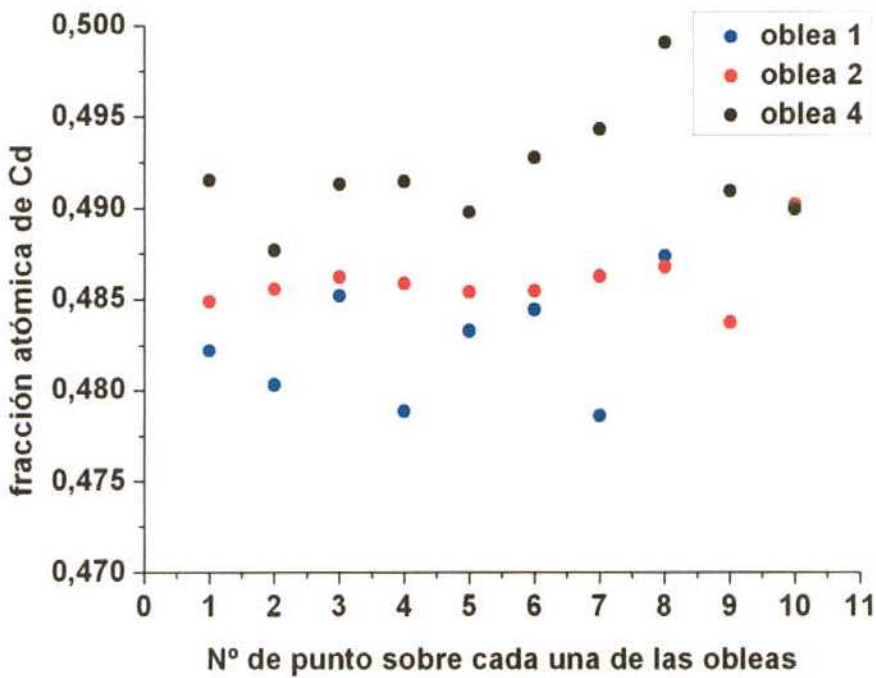


Figura 6.111. Fracción atómica del Cd sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTL4.

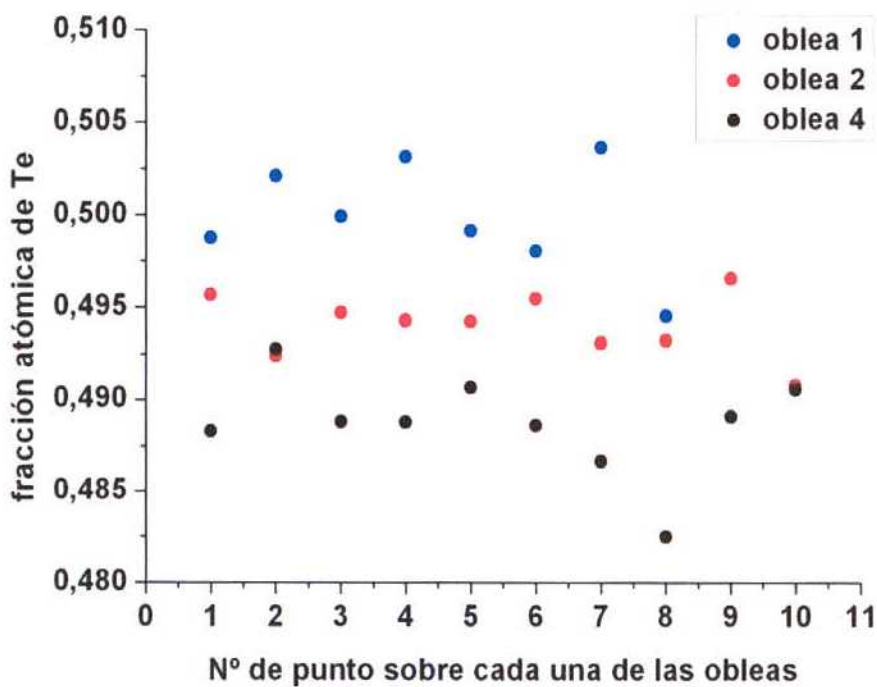


Figura 6.112. Fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTL4.

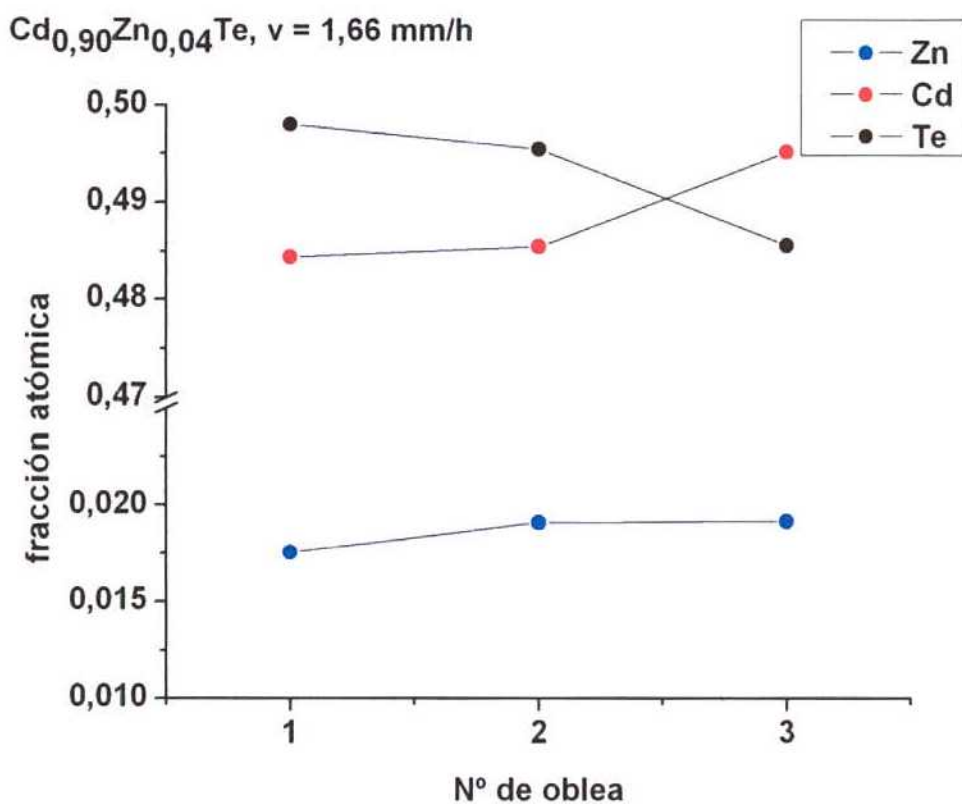


Figura 6.113. Fracción atómica en un punto de cada oblea ubicado en el eje axial del lingote de CZTL4.

LINGOTE CZTR4

Se analiza la fracción atómica en las obleas del lingote de CdTe aleados con 2 % at. de Zn (de subíndices estequiométricos $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$) crecido a una velocidad de: $v = 3,32 \text{ mm/h}$ (CZTR4). La distribución de la fracción atómica de Cd, Zn y Te en este cristal se midió en dos obleas a lo largo del lingote al igual que antes en el cuerpo principal y en la parte final (rechupe). En las Figuras 6.114 y 6.115 se pueden observar los puntos analizados sobre la superficie de las dos obleas de este lingote, denominadas obleas: 2 y 3. La oblea 2 posee un extremo a 8 mm del rechupe y el otro extremo a 10,5 mm, mientras que la oblea 3 tiene un extremo a 10 mm del rechupe y el otro extremo a 12,5 mm.

En la Figura 6.116 se observa la fracción atómica de Zn en función del número de cada punto analizado para cada oblea del lingote CZTR4. Se puede ver, que en general, la fracción atómica del Zn disminuye desde la oblea 2 a la oblea 3 a medida que nos alejamos del extremo superior del lingote (rechupe) (esta tendencia se observa mejor al hacer una regresión lineal de los puntos de cada oblea, Figura 6.117). Esta tendencia es contraria a la que se observó en todos los lingotes analizados hasta ahora. La fracción atómica porcentual del Zn varía desde un valor mínimo del 1,85 % at. hasta un valor máximo del 2,20 % at.. Ambas obleas presenta una gran dispersión en sus valores, mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales promedio del Zn varía desde un valor mínimo del 3,70 % hasta un valor máximo del 4,40 % (Tabla Va).

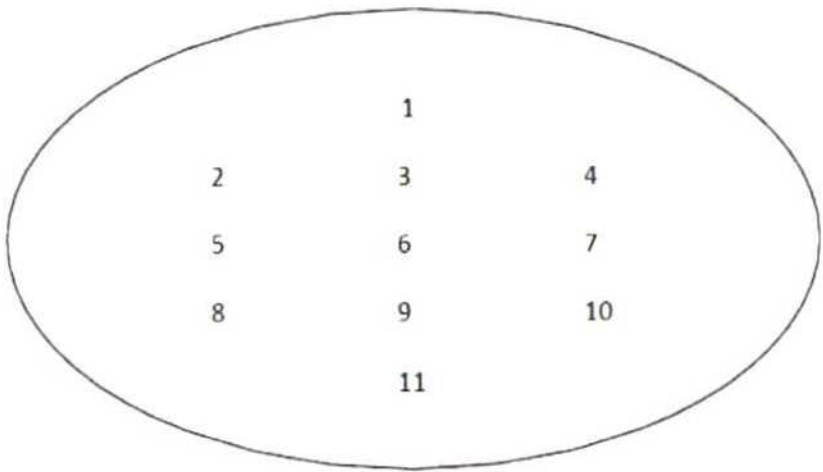


Figura 6.114. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 2.

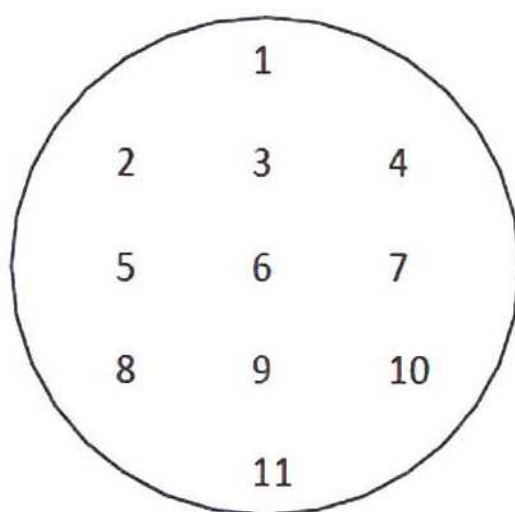


Figura 6.115. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 3.

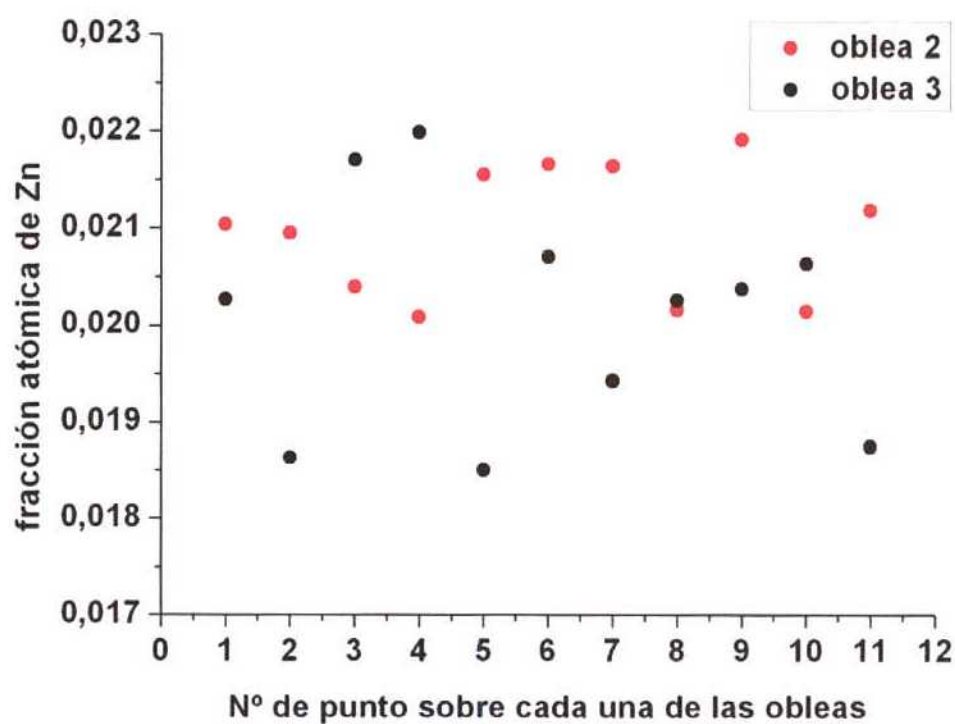


Figura 6.116. Fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

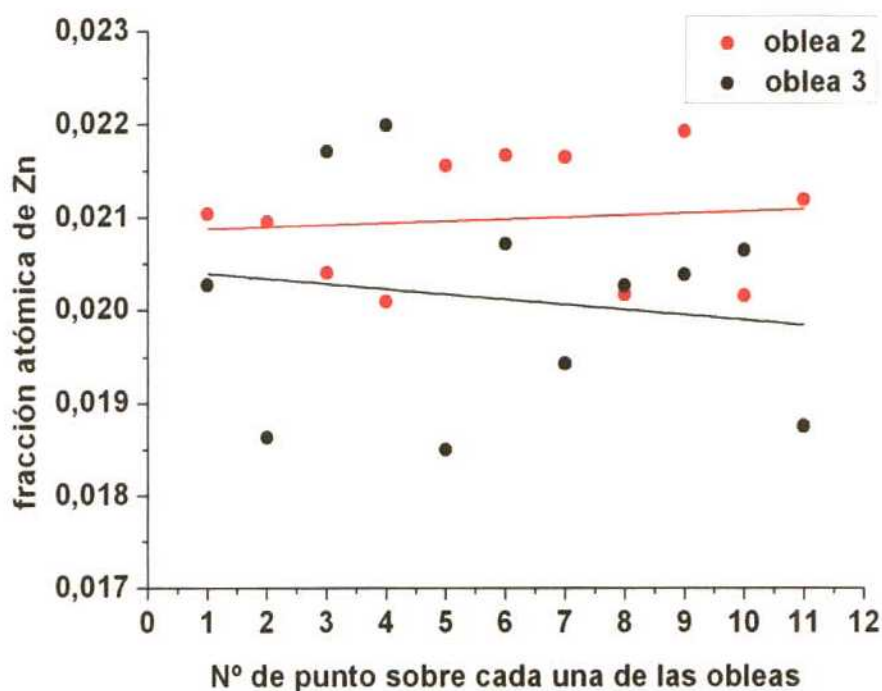


Figura 6.117. Tendencias en la fracción atómica del Zn sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

En la **Figura 6.118** se puede observar la representación de la fracción atómica del Cd, Zn y Te de las 2 obleas del lingote CZTR4. La fracción atómica de Cd aumenta desde la oblea 2 a la 3 (**Figura 6.119**) al igual que el lingote CZTL4 y al contrario del lingote CZTR10, mientras que la del Te disminuye desde la oblea 2 a la 3 (**Figura 6.120**) también al igual que en el lingote CZTL4 y al contrario del lingote CZTR10. La relación entre las variaciones en la fracción atómica de los átomos de Zn y Cd es buena ya que el átomo de Zn reemplaza al de Cd en la red. Del análisis de las fracciones atómicas porcentuales promedio de las obleas de este lingote se observa que el porcentaje atómico promedio de Cd y Te es inferior al 50,0 % at., mientras que el del Zn es superior al 2,00 % at. (lo cual es contrario a lo que ocurre en el lingote CZTL4) (**Tabla Vb**). La pérdida de telurio puede deberse a la posible formación de inclusiones y precipitados. Como el crecimiento es más rápido no se evapora mucho Cd, al contrario, va en aumento al producirse la disminución del Te.

La fracción atómica porcentual del Cd varía desde un valor mínimo del 46,8 % at. hasta un valor máximo del 49,6 % at.. La del Te varía desde un valor mínimo del 48,3 % at. hasta un valor máximo del 51,0 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales del Cd varía desde un valor mínimo del 93,7 % hasta un valor máximo del 99,3 %, la del Te varía desde un valor mínimo del 96,6 % hasta un valor máximo del 102 %.

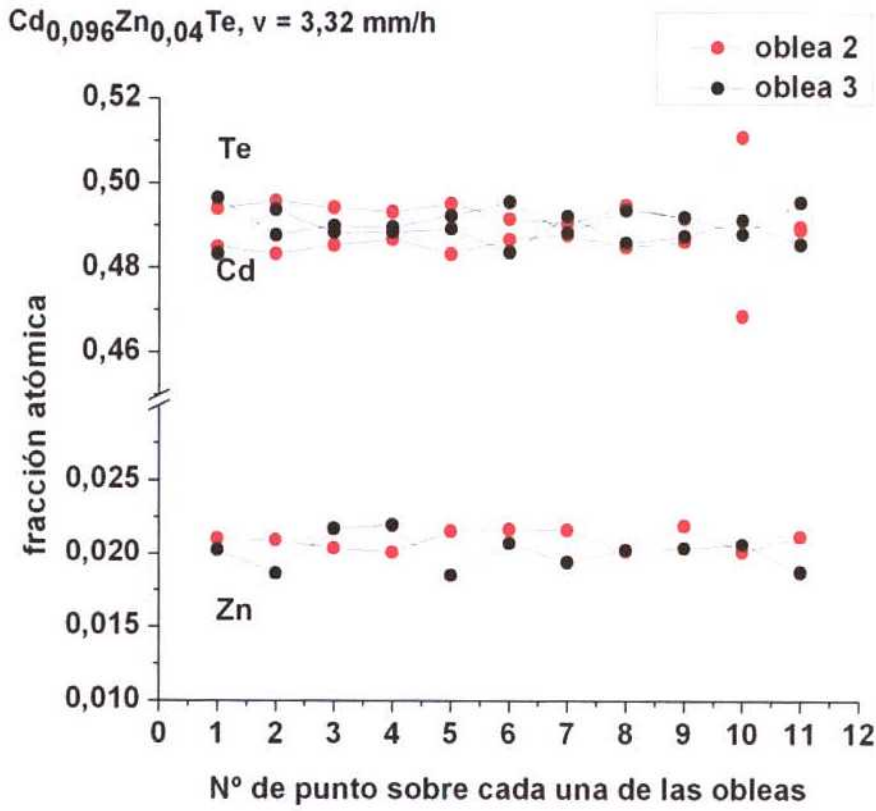


Figura 6.118. Fracción atómica del Cd, Zn y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

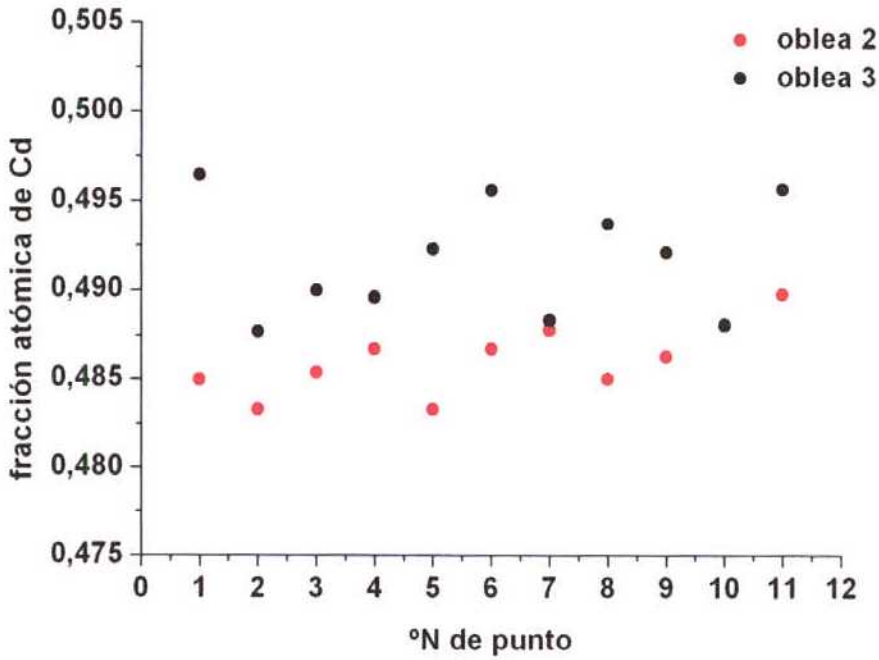


Figura 6.119. Fracción atómica del Cd sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

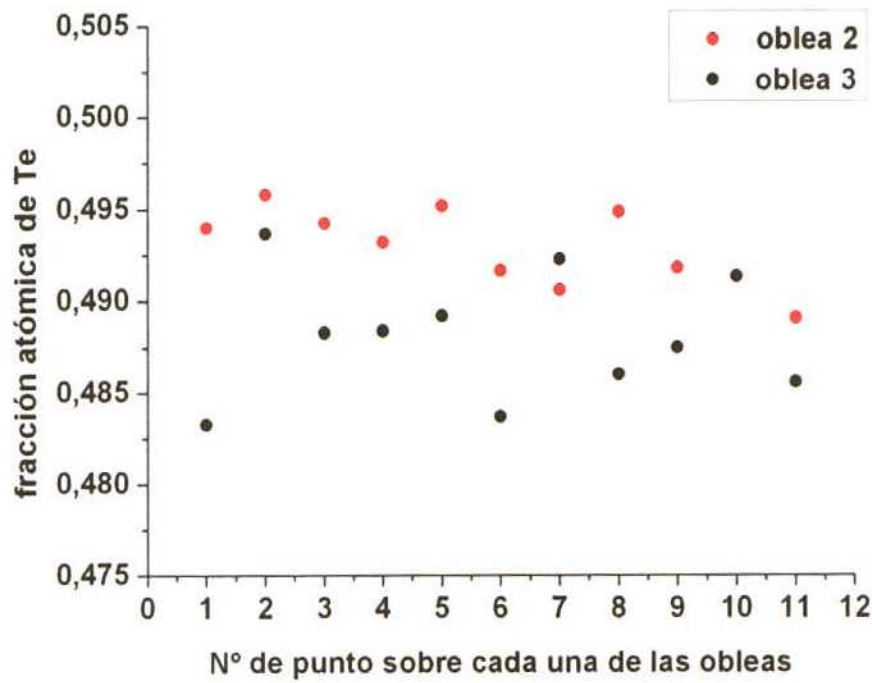


Figura 6.120. Fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

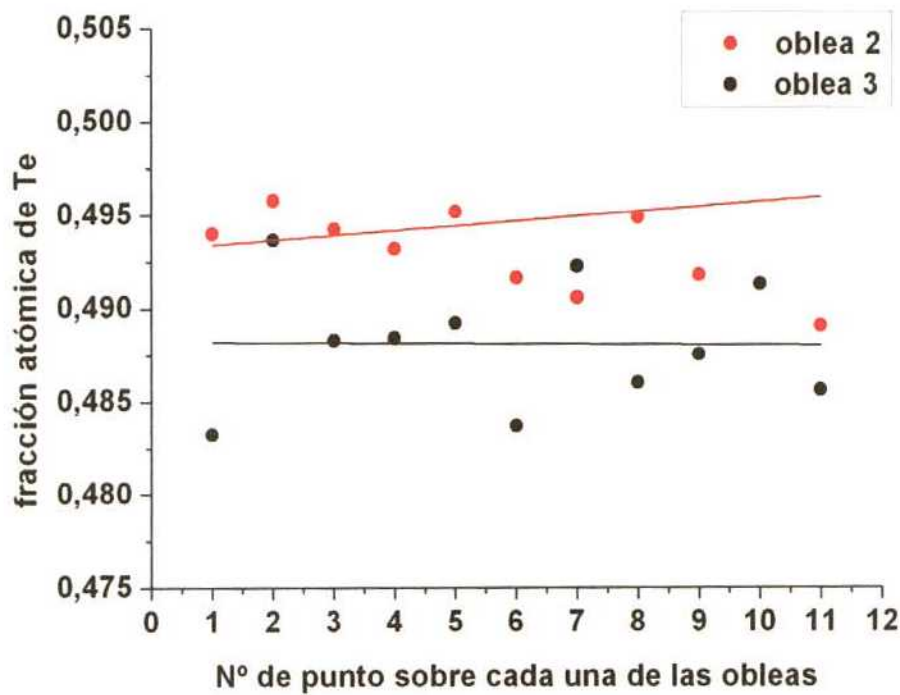


Figura 6.121. Tendencias en la fracción atómica del Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CZTR4.

En la **Figura 6.122** se realizó un gráfico donde se representa la fracción atómica del Zn en la posición del eje axial para las dos obleas, analizadas con la microsonda, del lingote CZTR4, se tomaron en cuenta las mediciones de los puntos centrales de cada oblea. Se observa que la fracción atómica porcentual del Zn va disminuyendo a medida que nos acercamos al centro del lingote, varía entre un valor mínimo de 2,07 % at. y un máximo del 2,16 % at., a su vez la fracción atómica porcentual del Cd va aumentando, varía entre un mínimo del 48,6 % at. y un valor máximo de 49,6 % at. La fracción atómica porcentual de Te va disminuyendo, varía entre un valor mínimo del 48,4 % at. y un valor máximo de 49,2 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales promedio del Zn varía entre un valor mínimo de 4,1 % y un máximo del 4,3 %, el del Cd varía entre un mínimo del 97,3 % y un valor máximo de 99,1 % y el de Te varía entre un valor mínimo del 96,7 % y un valor máximo de 98,3 % (**Tabla Va**).

Se observa que la fracción atómica del Zn y del Te van disminuyendo, mientras que la del Cd aumenta desde la oblea 2 a la 3, a medida que nos acercamos al centro del lingote. La primera oblea analizada (2) es mejor que la segunda (3), con lo cual el material disminuye su homogeneidad en composición a medida que nos acercamos al centro del lingote. Si esta tendencia prosiguiera, el lingote CZTL4 resultaría mejor que el CZTR4.

En general en los lingotes aleados con Zn hay una mayor homogeneidad en composición en obleas centrales de dichos lingotes. En el extremo superior (zona cercana al rechupe) disminuye la concentración de Zn por segregación de este elemento y de impurezas presentes. Los lingotes crecidos a menor velocidad (1,66 mm/h) son los que presentan en general una mayor homogeneidad en la composición atómica de Zn. En las obleas centrales poseen una composición más uniforme o sea menor dispersión respecto al crecido a mayor velocidad, lo que permite un mayor aprovechamiento del material.

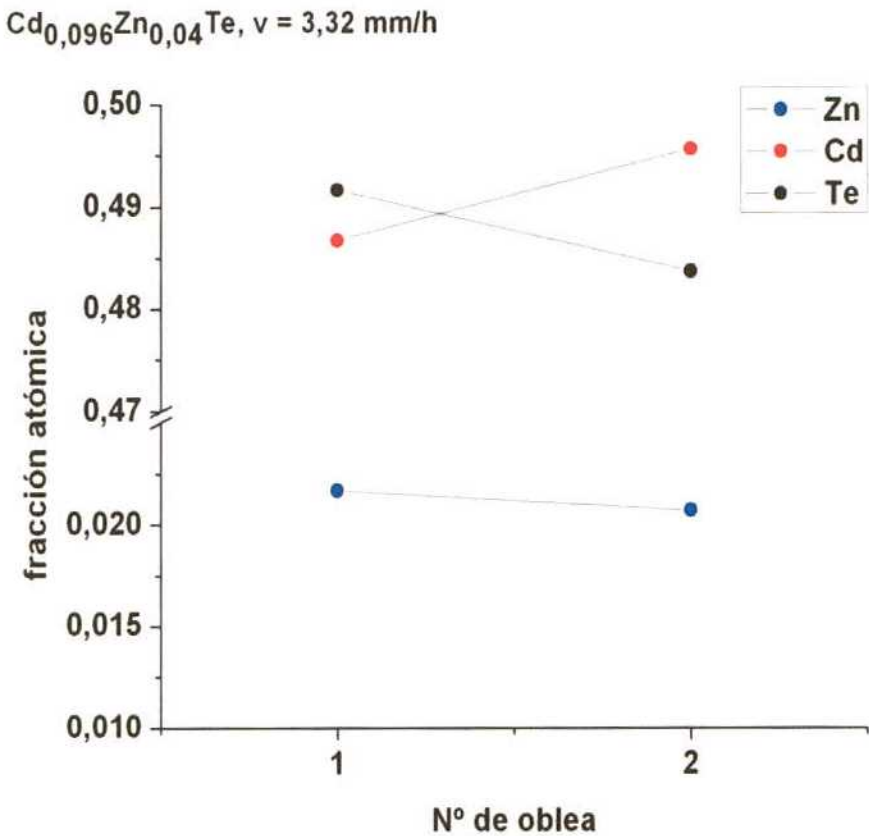


Figura 6.122. Fracción atómica del Zn ubicado en el eje axial para obleas del lingote de CZTR4.

Análisis de los lingotes de CdTe

LINGOTE CTL

Se analiza la fracción atómica de Cd y Te en las obleas del lingote de CdTe crecido a una velocidad de: $v = 1,66 \text{ mm/h}$ (CTL). La distribución de la concentración de Cd y Te en este cristal se midió en tres obleas a lo largo del lingote, al igual que antes, en el cuerpo principal y en el extremo superior (rechupe). En las Figuras desde la 6.123 a la 6.125 se pueden observar los puntos analizados sobre la superficie de las tres obleas de este lingote, denominadas obleas: 6, 9 y 10. La oblea 6 posee un extremo a 1,1 mm del rechupe y el otro extremo a 1,3 mm, mientras que la oblea 10 tiene un extremo a 1,9 mm del rechupe y el otro extremo a 2,1 mm.

En la Figura 6.126 se puede observar la representación de la fracción atómica del Cd y Te de las 3 obleas del lingote CTL. La fracción atómica de Te es inferior a la del Cd en las obleas 6 y 10, excepto en la oblea 9, donde se invierte esta tendencia. La fracción atómica de Cd disminuye al pasar de la oblea 6 a la 10, esto se podría deber tal vez a la evaporación de Cd, ya que tiene una presión de vapor superior a la del Te y debido también a la menor velocidad de crecimiento que favorece mucho más esta tendencia, lo que propiciaría la formación de precipitados o inclusiones de telurio ya que hay pérdida de Te.

La fracción atómica porcentual del Cd varía desde un valor mínimo del 48,3 % at. hasta un valor máximo del 51,0 % at. La composición del Te varía desde un valor mínimo

49,05 del % at. hasta un valor máximo del 51,5 % at.. Mientras que los subíndices estequiométricos porcentuales promedio (**Tabla Va**) del Cd varía desde un valor mínimo del 96,6 % hasta un valor máximo del 102 %. La composición del Te varía desde un valor mínimo 98,1 del % hasta un valor máximo del 103%.

Del análisis de los subíndices estequiométricos porcentuales promedio de las obleas de este lingote se observa que la fracción atómica porcentual promedio de Cd es mayor al 50,0 % at. y el del Te es inferior al 50,0 % at. en las obleas 6 y 10, mientras que en la oblea 9 esta tendencia para el Cd y el Te es opuesta (**Tabla Va**). La oblea 9 presenta una gran dispersión en sus valores, mientras que las otras dos obleas (6 y 10) son las que presentan mayor uniformidad en la composición de Cd y Te, siendo la más homogénea la oblea 10, que es la más alejada del rechupe.

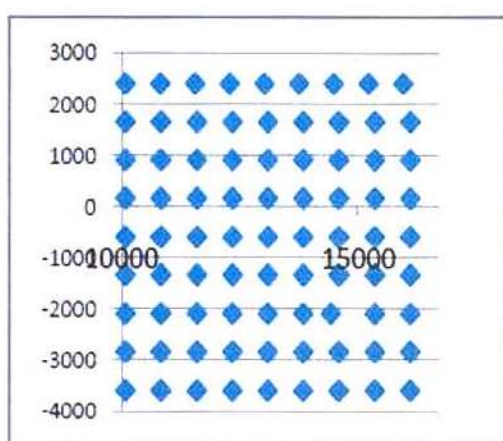


Figura 6.123. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 6.

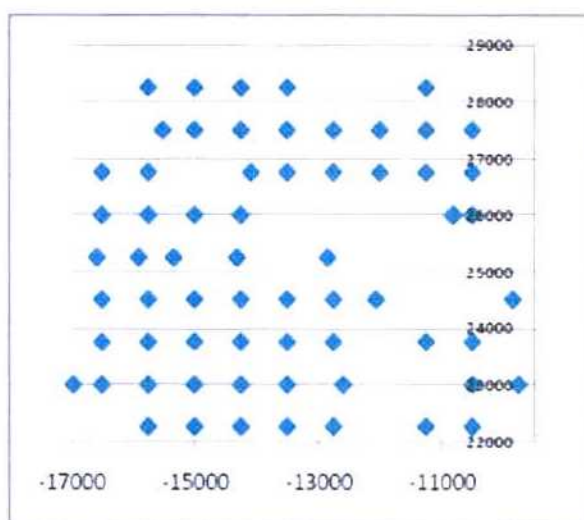


Figura 6.124. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 9.

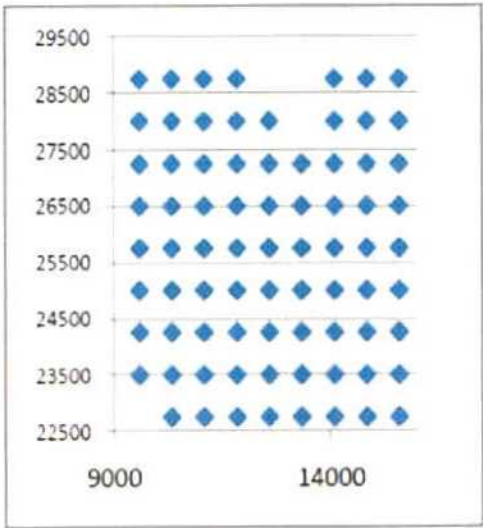


Figura 6.125. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 10.

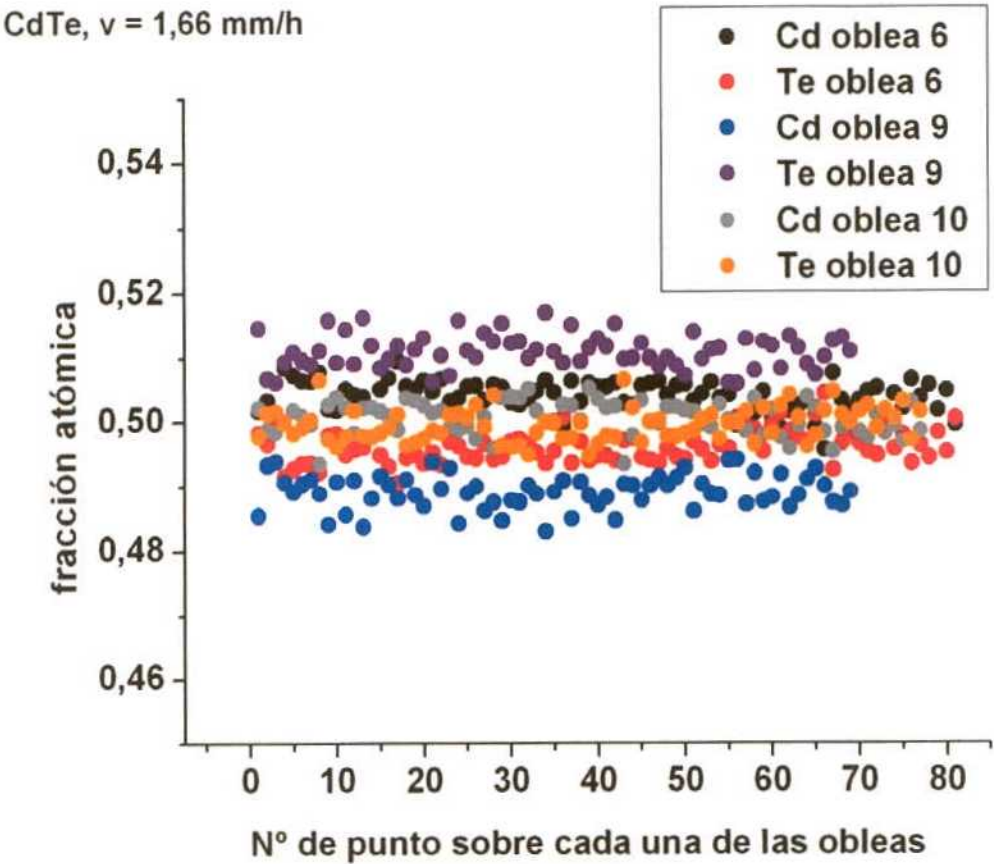


Figura 6.126-a. Fracción atómica del Cd y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CTL.

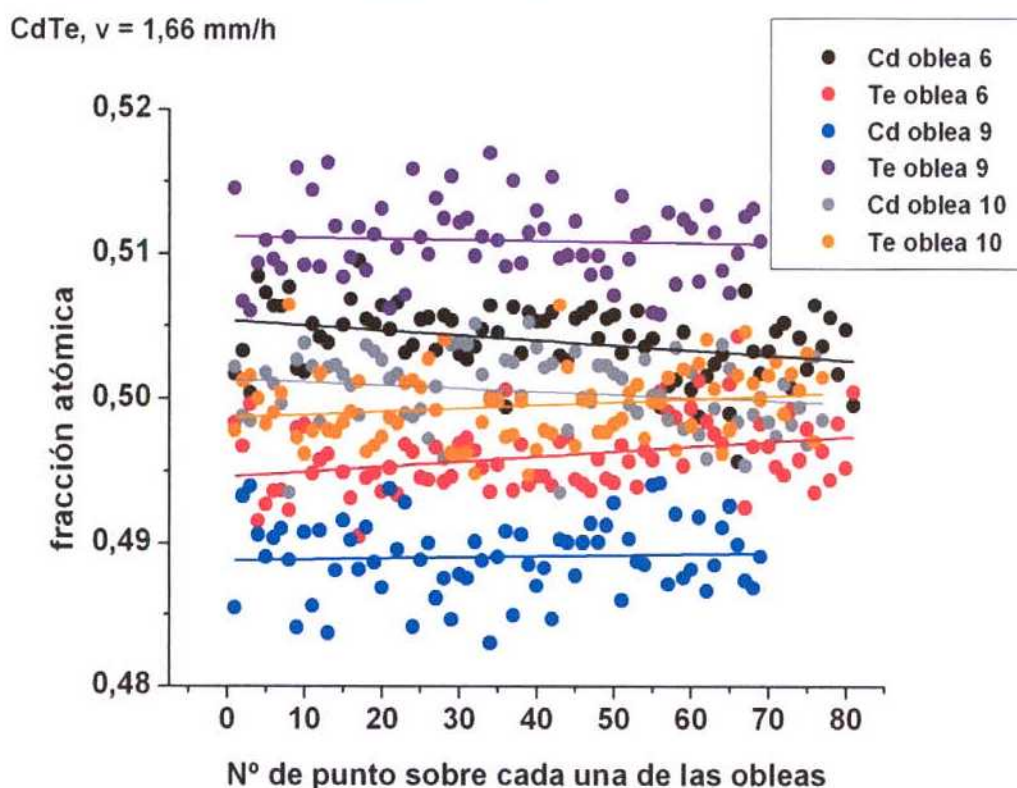


Figura 6.126-b. Tendencias en la fracción atómica del Cd y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CTL.

LINGOTE CTR

Se analiza la fracción atómica de Cd y Te en la superficie de las obleas del lingote de CdTe crecido a una velocidad de: $v = 3,32 \text{ mm/h}$ (CTR). La distribución de la concentración de Cd y Te en este cristal se midió en tres obleas a lo largo del lingote al igual que antes en el cuerpo principal y en el extremo superior del rechupe (rechupe). En las **Figuras** desde la 6.127 a la 6.129 se pueden observar los puntos analizados de las tres obleas de este lingote, denominadas obleas: 2, 6 y 7. La oblea 2 posee un extremo a 6 mm del rechupe y el otro extremo a 4 mm, mientras que la oblea 7 tiene un extremo a 15,6 mm del rechupe y el otro extremo a 13,6 mm.

En la **Figura 6.130** se puede observar la representación de la fracción atómica del Cd y Te de las tres obleas del lingote CTR. La fracción atómica de Te es inferior a la del Cd en las tres obleas analizadas. La fracción atómica de Cd va aumentando desde la oblea 2 a la 7, mientras que la de Te va disminuyendo.

La fracción atómica porcentual (**Tabla Vb**) del Cd varía desde un valor mínimo del 49,4 % at. hasta un valor máximo del 51,0 % at.. La fracción atómica del Te varía desde un valor mínimo 49,00 % at. hasta un valor máximo del 50,5 % at.. Mientras que subíndices estequiométricos porcentuales promedios del Cd varían desde un valor mínimo del 98,7 % hasta un valor máximo del 102 % y los del Te varía desde un valor mínimo 98,0 % hasta un valor máximo del 101% (**Tabla Va**).

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

La pérdida de telurio tal vez se deba a la formación de inclusiones y precipitados. Como el crecimiento es más rápido tal vez no llega evaporarse tanto Cd como en el crecimiento del lingote CTL. Del análisis de los subíndices estequiométricos porcentuales promedios (**Tabla Va**) de las obleas de este lingote se observa que la fracción atómica porcentual promedio de Cd es mayor al 50,0 % at. y la de Te es inferior al 50,0 % at.. La oblea 7 es la que presenta una mayor dispersión en sus valores, mientras que la oblea 2 es la que posee una mayor uniformidad en la composición atómica de Cd y Te, que es la más cercana al rechupe (esta tendencia es inversa a la del lingote CTL).

El lingote CTR presenta entre 3 y 4 granos en comparación con el lingote CTL que presenta 2 granos y podemos concluir según el análisis hecho con la microsonda que el aumento en la policristalinidad produce un deterioro en la homogeneidad en composición de las obleas crecidas a mayor velocidad.

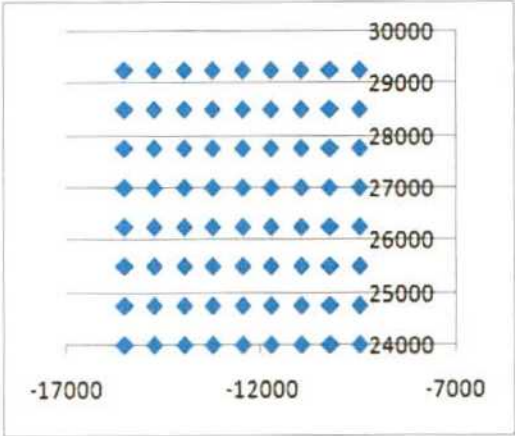


Figura 6.127. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 2.

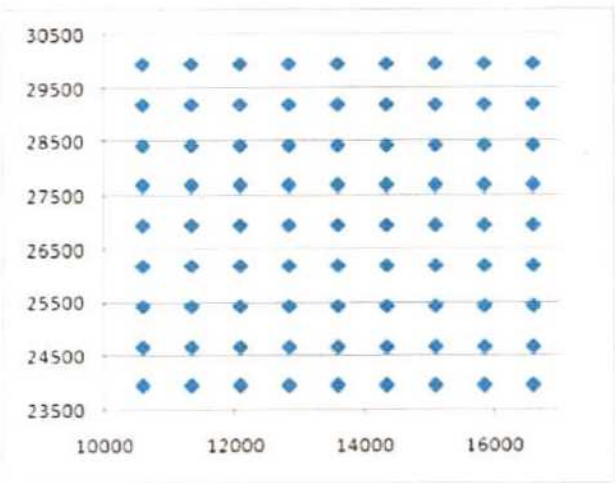


Figura 6.128. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 6.

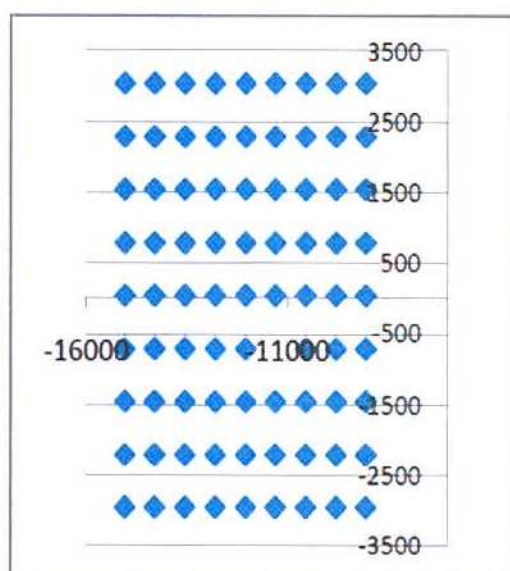


Figura 6.129. Puntos analizados sobre la superficie de la oblea 7.

CdTe , $v = 3,32 \text{ mm/h}$

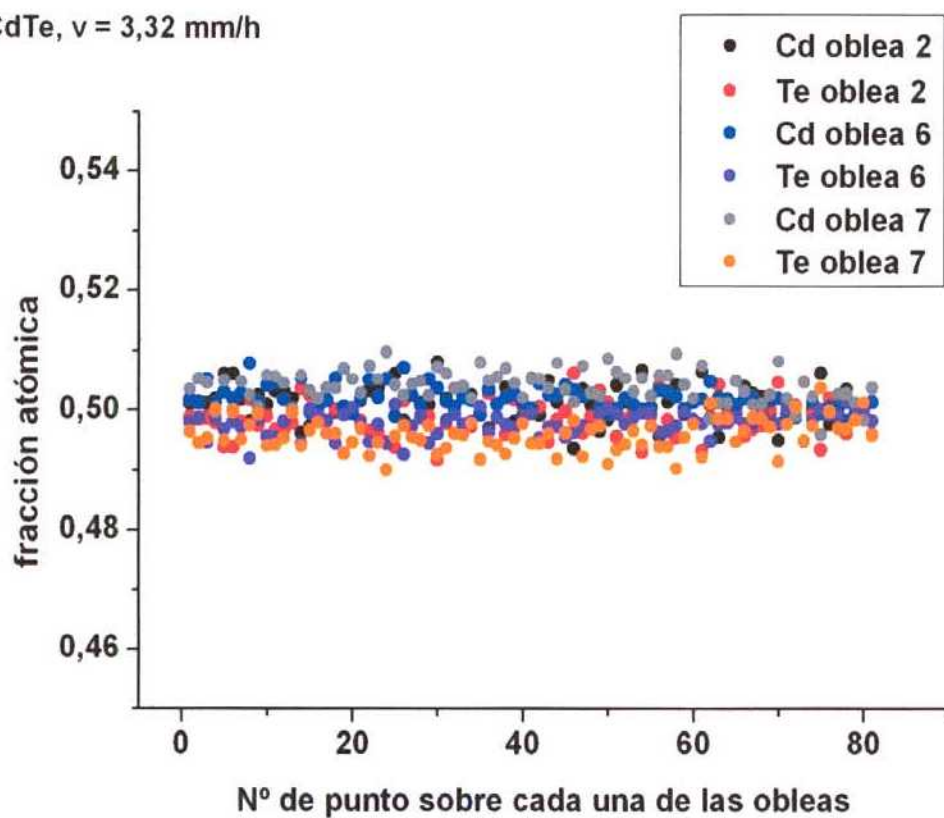


Figura 6.130-a. Fracción atómica del Cd y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CTR.

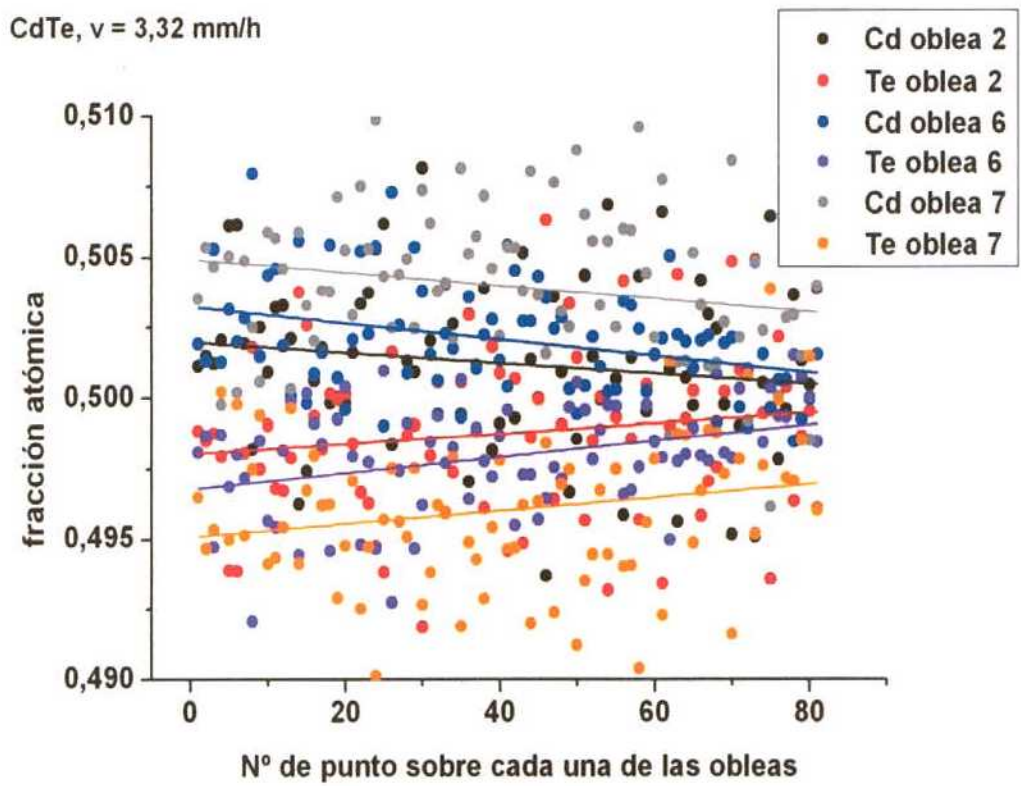


Figura 6.130-b. Tendencias en la fracción atómica del Cd y Te sobre la superficie de las obleas del lingote de CTR

A pesar de que el Zn es un dopante sustitucional del Cd, su masa mucho menor le permite incorporarse en el crecimiento de monocristales con un coeficiente de distribución de Zn superior a la unidad [75, 48], lo que conduce a su segregación durante el crecimiento por lo que la composición atómica del lingote puede resultar no uniforme [76]. Esto es, en general, una consecuencia natural en el crecimiento de los monocristales ternarios, ya que la presencia de Zn hace que el crecimiento de los cristales sea más complejo debido a la forma del diagrama de fases. La uniformidad del Zn es importante para el material grado detector, ya que afecta en gran medida la resistividad eléctrica [77].

Del análisis realizado con la Microsonda se concluye que efectivamente existen gradientes de concentración tanto en el sentido axial como en el radial. Y que el grado de segregación aumenta con el aumento de las concentraciones de Zn, es decir, con subíndices estequiométricos del 4% y 10% [63 ,78]. Otros autores han observado que también se produce segregación de Zn en el crecimiento de cristales por el método HPB, siendo del mismo orden de magnitud que el del método clásico de Bridgman [79].

Del análisis del crecimiento a lo largo del eje axial del lingote, se observa que en general la composición atómica de Zn aumenta desde el tope del lingote (rechupe) hacia el centro del mismo, mientras que en general la composición del Cd va disminuyendo, debido a que el átomo de Zn va reemplazando al de Cd en la red. Si realizamos una extrapolación, la tendencia es que la composición de Zn siga en aumento hacia el extremo cónico del

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

lingote, lo cual sería razonable ya que en nuestro caso el crecimiento es sin semilla y hay segregación anormal de Zn en esta zona debido a los gradientes de temperatura.

Tabla Va. Subíndices estequiométricos promedios de las obleas de los lingotes de CZT.

LINGOTE	Velocidad de crecimiento (mm/h)	oblea	Zn (Subíndice estequiométrico promedio)	Cd (Subíndice estequiométrico promedio)	Te (Subíndice estequiométrico promedio)
CdTe	3,32	2	0	1,002	0,998
		6	0	1,004	0,996
		7	0	1,008	0,992
CdTe	1,66	6	0	1,008	0,992
		9	0	0,978	1,022
		10	0	1,001	0,999
$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	3,32	2	0,042	0,969	0,989
		3	0,040	0,984	0,976
$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	1,66	1	0,035	0,965	1,000
		2	0,040	0,972	0,988
		4	0,039	0,984	0,977
$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	3,32	1	0,079	0,920	1,001
		2	0,086	0,899	1,002
		3	0,094	0,909	0,993
		4	0,098	0,906	1,000
		5	0,099	0,908	1,006
$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	1,66	2	0,086	0,847	1,067
		3	0,090	0,882	1,028
		4	0,096	0,894	1,009
		6	0,109	0,902	0,989
		8	0,118	0,998	0,886
		9	0,116	0,866	1,016

Este aumento de la composición atómica de Zn en el extremo cónico de dicha región se asocia con un considerable sobreenfriamiento de la región del el extremo cónico, en condiciones de bajo gradiente [11, 48] (en nuestro caso es de $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ en la interfase). Cuando se produce la solidificación en la punta del cristal de unos pocos centímetros de la masa fundida lo debería efectuar a una temperatura inferior al punto de fusión. En esta parte inicial, el crecimiento está en condiciones donde el mezclado del fundido no es completo u homogéneo, y la velocidad de crecimiento es variable, provocando una solidificación muy rápida que estaría fuera de las condiciones de equilibrio, con lo cual la ley de solidificación normal no se cumpliría, ya que se basa en la hipótesis de una mezcla continua del fundido. La variación en la composición atómica del CZT cerca del el extremo cónico de los cristales se debe probablemente a los efectos transitorios, como las fluctuaciones de la temperatura y la nucleación espontánea asociada al inicio del crecimiento. Este hecho fue comprobado experimentalmente por distintos autores [80-83]. Luego se establece un

Capítulo 6. Resultados de la caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$).

régimen de crecimiento normal ya que la distribución de zinc en las obleas centrales del lingote muestra una buena homogeneidad en la composición de cinc.

Tabla Vb. Fracciones atómicas porcentuales promedio de las obleas de los lingotes de CZT.

LINGOTE	Velocidad de crecimiento (mm/h)	obleas	Zn (Fracción Atómica Porcentual promedio)	Cd (Fracción Atómica Porcentual promedio)	Te (Fracción Atómica Porcentual promedio)
CdTe	3,32	2	0	50,1	49,9
		6	0	50,2	49,8
		7	0	50,4	49,6
CdTe	1,66	6	0	50,4	49,6
		9	0	48,9	51,1
		10	0	50,0	50,0
$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	3,32	2	2,10	48,4	49,4
		3	2,00	49,2	48,8
$\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$	1,66	1	1,75	48,2	50,0
		2	2,00	48,6	49,4
		4	1,95	49,2	48,9
$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	3,32	1	3,95	46,0	50,0
		2	4,30	45,0	50,1
		3	4,70	45,4	49,6
		4	4,90	45,3	50,0
		5	4,95	45,4	50,3
$\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$	1,66	2	4,30	42,4	53,4
		3	4,50	44,1	51,4
		4	4,80	44,7	50,4
		6	5,45	45,1	49,4
		8	5,90	49,9	44,3
		9	5,80	43,3	50,8

Se puede observar que la uniformidad en composición de Zn es notable en el centro de las obleas, lo que indicaría que la interfase sólido-líquido es casi plana en esta región. Sin embargo, la falta de uniformidad radial en las partes inicial y final del lingote, apuntan a una interfaz sólido-líquido no plana en estos lugares [1, 73, 74].

En el crecimiento vertical Bridgman, la transferencia de calor y masa dicta el tipo de interfase de crecimiento y la segregación del dopante, y por lo tanto juega un papel crucial en la calidad del cristal [1, 73, 74].

La razón principal para la generación de dislocaciones es el estrés residual. Los precipitados e inclusiones de Te producen un margen adicional de volumen en los cristales, lo que genera en consecuencia grandes tensiones elásticas y dislocaciones durante el proceso posterior de enfriamiento del crecimiento. Además, la heterogeneidad de los

cristales destruye la uniformidad de la red y la periodicidad, lo cual cambia el parámetro de red, lo que causa dislocaciones [84].

6.4.1.1 Conclusiones

- Los resultados de la Microsonda Electrónica Cameca SX50 indican que cuanto más cerca se encuentra la oblea al extremo superior (rechupe), mayor es la dispersión de los datos de composición debido a la segregación de impurezas. A medida que nos alejamos del extremo superior de los lingotes aumenta la homogeneidad en composición.
- Los lingotes crecidos a menor velocidad presentan una mayor homogeneidad en composición de Zn. Al crecer más lentamente se puede alcanzar el equilibrio térmico y alcanzar un buen ordenamiento cristalino.

6.5 Caracterización térmica

6.5.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

6.5.1.1. Introducción

Para la determinación de la concentración de precipitados/inclusiones de Te se utilizó la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido mediante un equipo de análisis térmicos simultáneos TA-Q600 que se realizó en el SEGEMAR, las mediciones fueron efectuadas por el Dr. Ulises Gilabert.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar la concentración de inclusiones y precipitados de telurio como otros grupos de investigación [85-87], pues si la concentración de esos defectos supera el 0,6 % en masa disminuye la transmitancia del material en el infrarrojo, lo que resulta inconveniente para ser usado como sustrato para películas epitaxiales de MCT [86].

Para la detección de agrupaciones de Te en muestras de CZT crecidas en el CINSO se determinó la sensibilidad del equipo de análisis térmicos respecto de la presencia de precipitados e inclusiones de telurio y se llevaron a cabo una serie de experimentos con cantidades decrecientes de telurio agregado a muestras con una masa de alrededor de 20 mg de CZT comercial en todos los casos.

Parte experimental

Las determinaciones se llevaron a cabo con un equipo de análisis térmicos simultáneos TA-Q600 del SEGEMAR en crisoles de alúmina y en atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La calibración de la línea de base se realizó con un patrón de zafiro y las de la temperatura y de constante de la celda con Zn de seis nueves de pureza.

Resultados

Determinación de la sensibilidad del equipo de análisis térmicos a la presencia de precipitados de telurio

Para determinar la sensibilidad del equipo de análisis térmicos a la presencia de precipitados de telurio en las muestras, se llevaron a cabo una serie de experimentos con cantidades decrecientes de telurio agregado a muestras con una masa de alrededor de 20 mg de CdZnTe comercial en todos los casos.

Mientras que en la **Figura 6.131** se observa el resultado de DSC para el telurio puro donde puede apreciarse la señal (valle) correspondiente a la fusión de esa sustancia simple. En la **Figura 6.132** se muestran los resultados de la aplicación de la misma técnica para CZT comercial con distintas cantidades de Te agregado. En el cuadro situado arriba a la derecha se amplía la zona donde aparece la señal debido a la fusión del Te. Los resultados de los ensayos de DSC para muestras de CZT crecidas en el CINSO aparecen en las **Figuras 6.133, 6.134 y 6.135**.

Puede apreciarse que: para el material comercial sin agregado de telurio no aparece la señal correspondiente pero, en cambio, sí se percibe su presencia, con agregados de 0,20 mg, 0,14 mg y 0,05 mg de Te. En el caso de la menor masa de telurio agregada, 0,05 mg, la señal resulta apenas perceptible.

De este modo se pudo concluir que la mínima cantidad de precipitados de Te que se puede detectar en las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos es del orden de 0,25 % en masa.

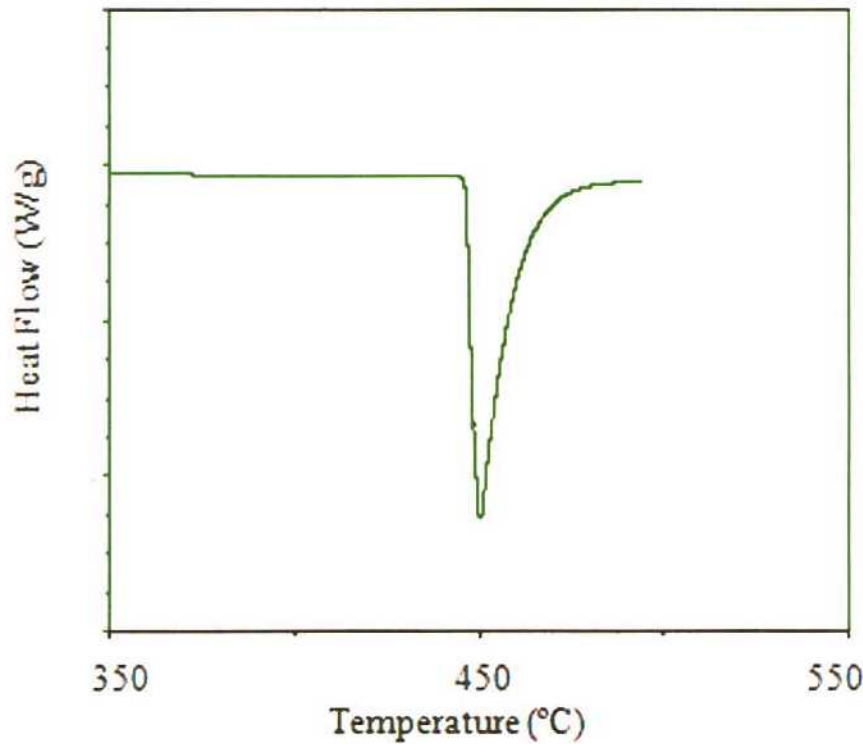


Figura 6.131. Diagrama de DSC en una muestra de Te puro

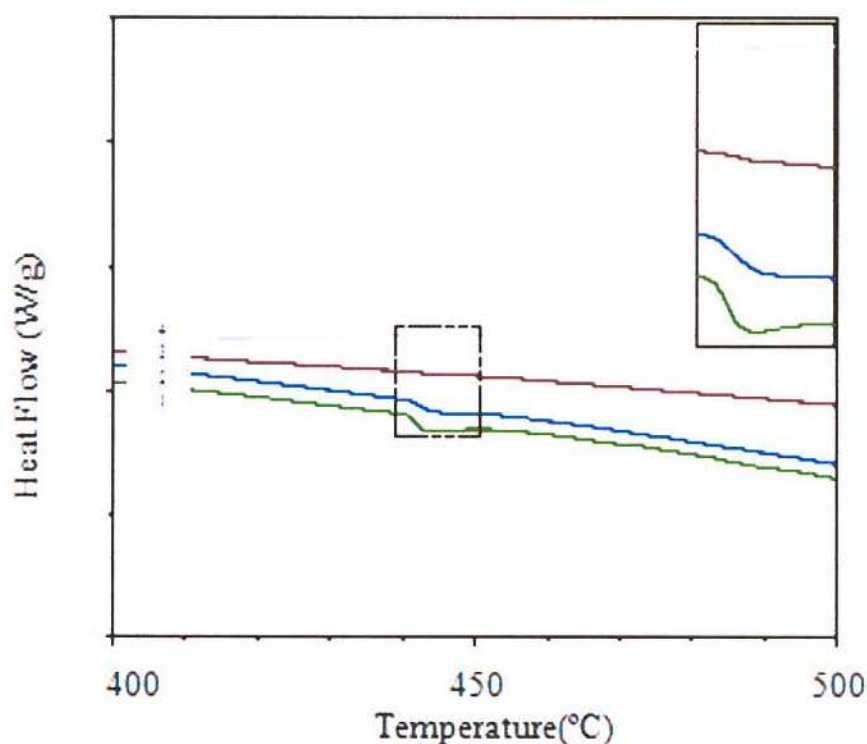


Figura 6.132. Diagrama de DSC en $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($x = 0,04$) comercial con agregado de Te puro:
1: 0,20 mg Te 2: 0,14 mg Te, 3: 0,05 mg Te, 4: 0,00 mg Te (s).

Detección de precipitados de Te en muestras de CdTe y CdZnTe crecidas en el CINSO

En las **Figuras 6.133, 6.134 y 6.135** se muestran los resultados de los ensayos de DSC para muestras de CdZnTe (CZT) y CdTe crecidas en el CINSO-CITEDEF-MINDEF-CONICET-UNIDEF. Puede apreciarse que en ningún caso aparece de manera ostensible la señal correspondiente a la fusión del Te. Se puede, en consecuencia, afirmar que la concentración de precipitados de telurio en todas esas muestras está por debajo del límite de 0,25 % m/m, antes mencionado.

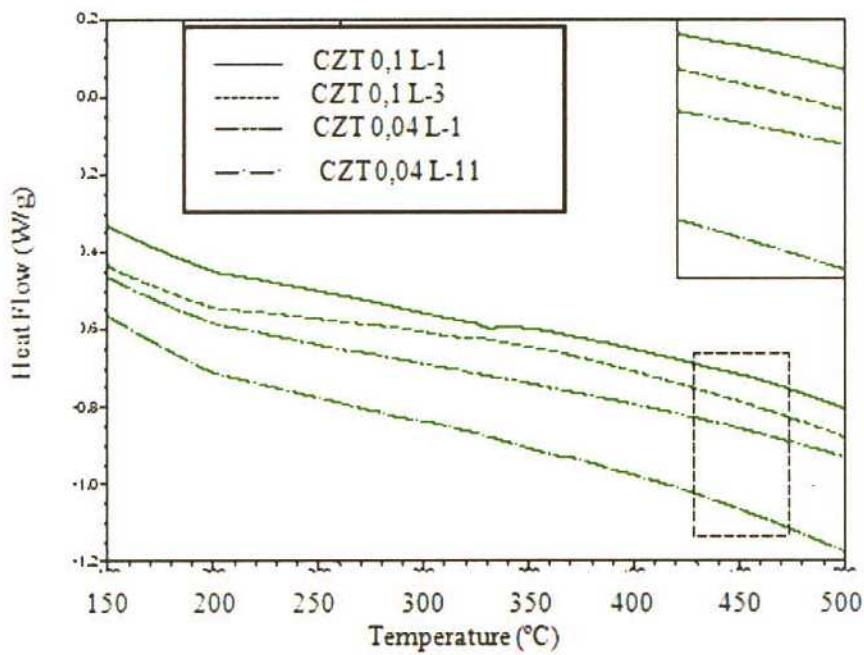


Figura 6.133. Diagrama de DSC para las muestras de CZT dopadas al 2 % at. (obleas 1 y 11) y 5 % at. (obleas 1 y 3), $v = 1,66 \text{ mm/h}$

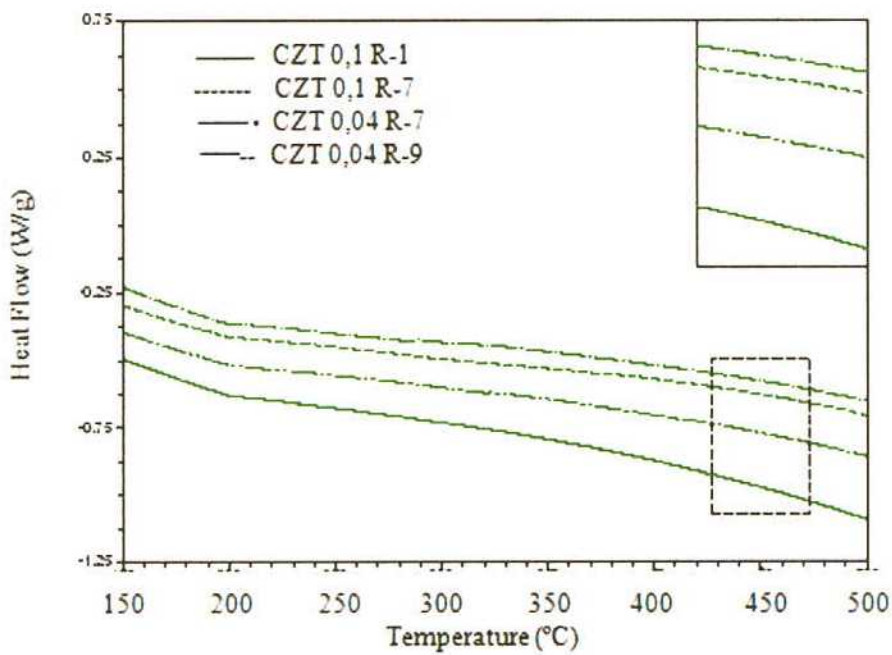


Figura 6.134. Diagrama de DSC para las muestras de CZT dopadas al 2% at. (obleas 7 y 9) y 5 % at. (obleas 1 y 7), $v = 3,32 \text{ mm/h}$.

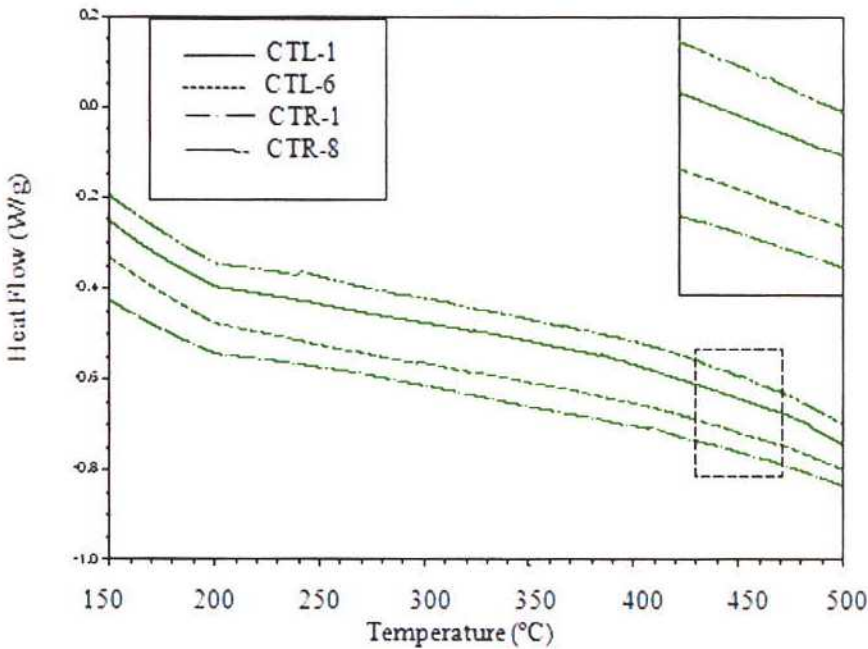


Figura 6.135. Diagrama de DSC para las muestras de CdTe, crecidas a 1,66 mm/h (obleas 1 y 6) y 3,32 mm/h (obleas 1 y 8).

De este modo se concluye que la mínima cantidad de precipitados de Te que puede detectarse en las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos es del orden de 0,25 % en masa. En ningún caso aparece de manera ostensible la señal correspondiente a la fusión del Te. Puede afirmarse, en consecuencia, que la concentración de precipitados de telurio en todas esas muestras está por debajo del límite de 0,25% m/m, antes mencionado. Por lo tanto, en todas las muestras estudiadas la concentración de precipitados e inclusiones de telurio es menor que el mínimo nivel -0,6 % m/m [85]- a partir del cual se ve disminuida la transmitancia del CZT en el infrarrojo.

6.5.1.2 Determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura

Se efectuó una determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura (C_{pT}), de tres obleas, de CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, crecidas en el CINSO. La medición se efectuó con un DSC en el EMPA (Material Science & Technology, Dübendorf, Suiza), las mediciones fueron efectuadas por la Dra. Myriam Aguirre. El resultado de esta medición experimental se grafica en la **Figura 6.136**.

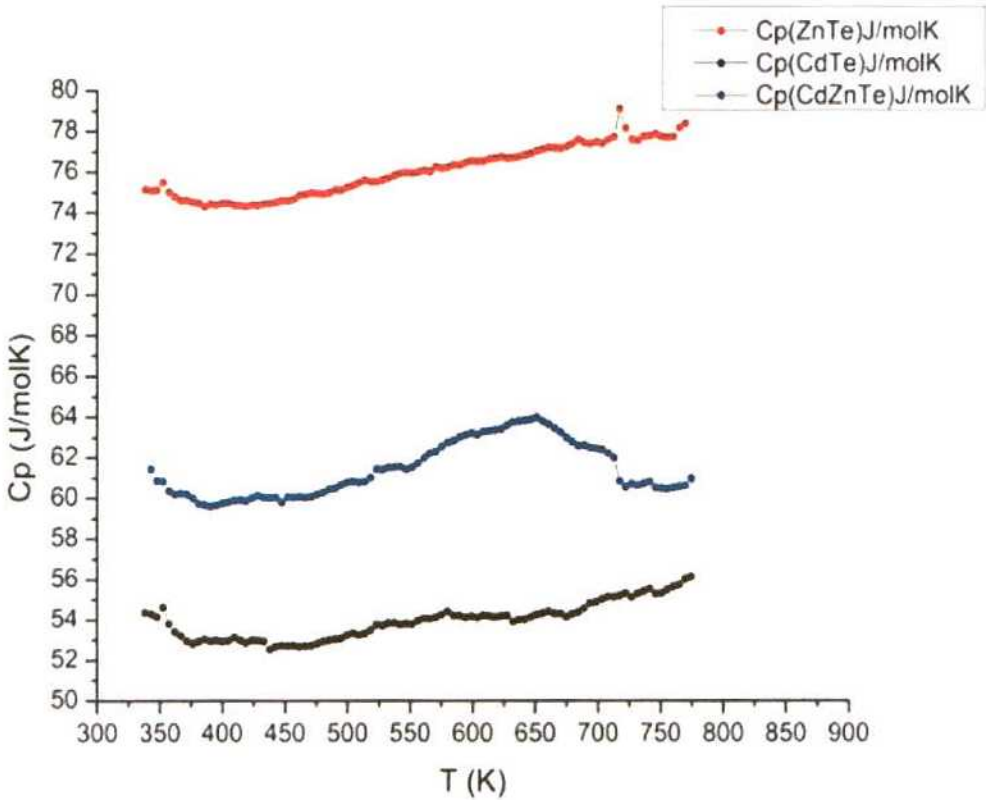


Figura 6.136. C_p experimental del CZT en función de la temperatura medido en esta Tesis.

Se observan diferencias importantes entre las tres mediciones efectuadas (CdTe , $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ y ZnTe), para el CdTe el valor del C_p varía entre 53 y 55 J/mol.K, para valores de temperatura comprendidos entre los 400 y 700 °C, respectivamente, mientras que para el ZnTe la variación del C_p es entre 74 y 77 J/mol.K, para valores de temperaturas comprendidas entre los 400 y 700 °C, respectivamente, mientras que la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ posee valores del C_p que varían entre 60 y 62 J/mol.K, para valores de temperatura comprendidos entre los 400 y 700 °C, respectivamente, estos valores del C_p son intermedios entre los del CdTe y ZnTe , , además se observa que los valores del C_p del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ están más cerca de los valores del C_p del CdTe por poseer un menor porcentaje de Zn. A medida que se agrega Zn al CdTe la curva del C_p se va desplazando hacia valores mayores.

Si se comparan los valores experimentales del C_{pT} obtenido para el CdTe crecido en el CINSO, con otros valores experimentales reportados en la bibliografía, algunos puntos de la curva del CdTe se aproximan a los valores experimentales de Wagman et al a partir de 300 K [88-89]. Por debajo de 300 K los valores experimentales de la muestra de CdTe crecida en el CINSO dan el doble comparado con otros valores experimentales publicados en la literatura [90-91] (los detalles de la comparación de estas mediciones con la bibliografía se encuentran en el Capítulo 4, Sección 4.4.1, ya que también se realizó una comparación con los cálculos teóricos efectuados a través de la modelización ab-initio con el programa WIEN2k).

6.6 Técnicas de caracterización eléctrica

6.6.1 Característica I-V

Se realizó la caracterización eléctrica de unas muestras de CZT (con material crecido anteriormente en nuestro laboratorio, que no pertenece a los crecimientos presentados en esta tesis) en la CNEA-CAE con la supervisión del Ing. Claudio Verrastro. El detalle de las de la característica I-V de las muestras se pueden observar en las **Figuras 6.137 y 6.138**. Las muestras fueron pulidas de ambos lados mecánica y químicamente. Los contactos fueron realizados por presión en la muestra.

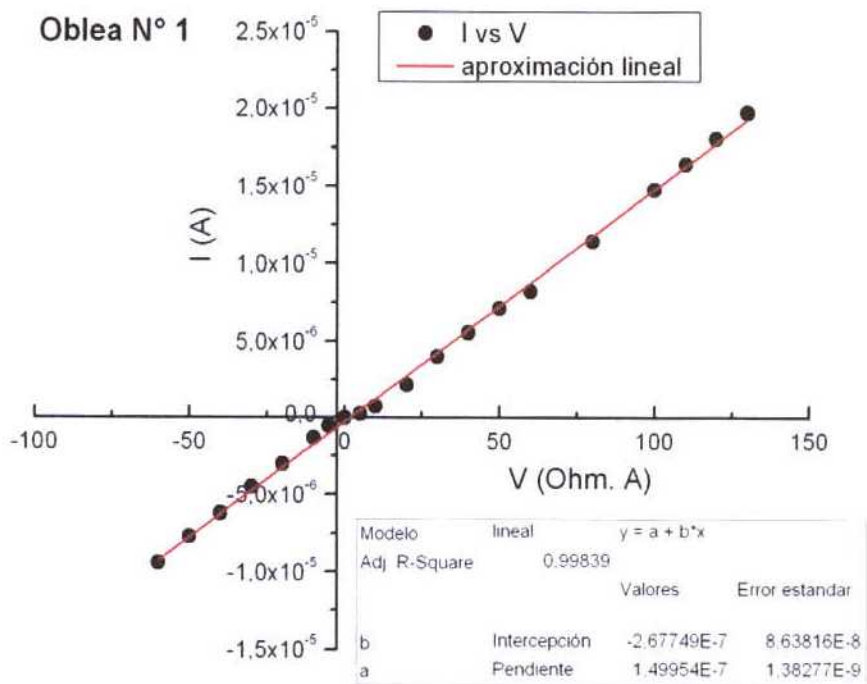


Figura 6.137. Característica I-V de una oblea (Oblea N° 1) de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$.

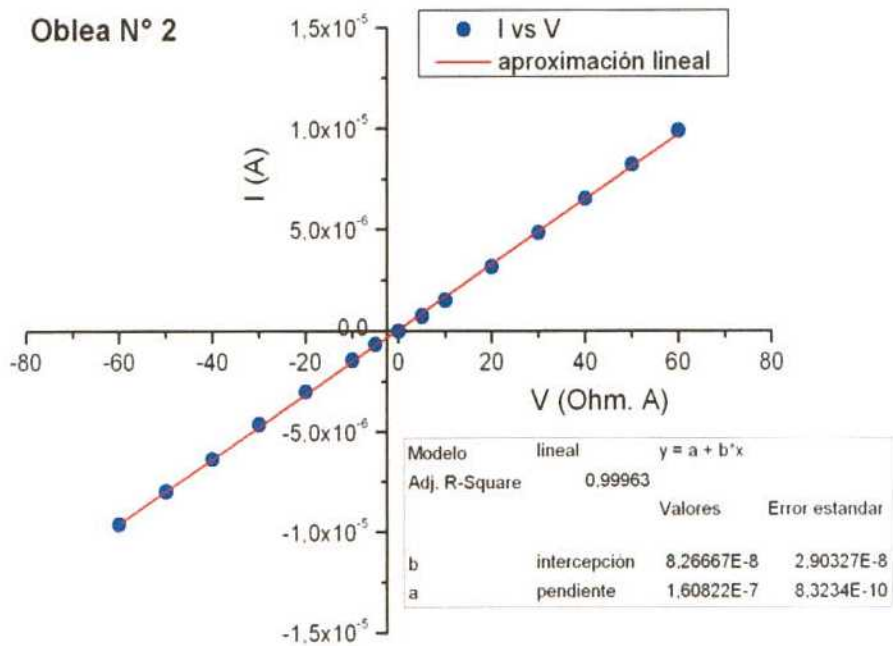


Figura 6.138. Característica I-V de una oblea (Oblea N° 2) de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$.

Para la oblea N° 1 la resistividad resultó ser de $2,45 \times 10^6$ ohm.cm y para la oblea N° 2 de $9,46 \times 10^4$ ohm.cm.

6.6.2 Mapeo de la Resistividad sin Contactos (Contactless Resistivity Mapping (CoREMA))

También se caracterizó la resistividad de una muestra de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecida a 1,66 mm/h mediante CoReMa en el Laboratorio Crystal Growth Laboratory, del Prof. Ernesto Diéguez, Dpto. de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, las mediciones fueron efectuadas por Mr. Jerome Crocco.

Se trata de una técnica de mapeo de la resistividad sin contacto sobre una región de 10 mm x 10 mm. Los valores de resistividad experimental de este mapeo se pueden ver en la Figura 6.139. Las mediciones se realizaron en una región de 10 mm x 10 mm, con controles cada 1 mm.

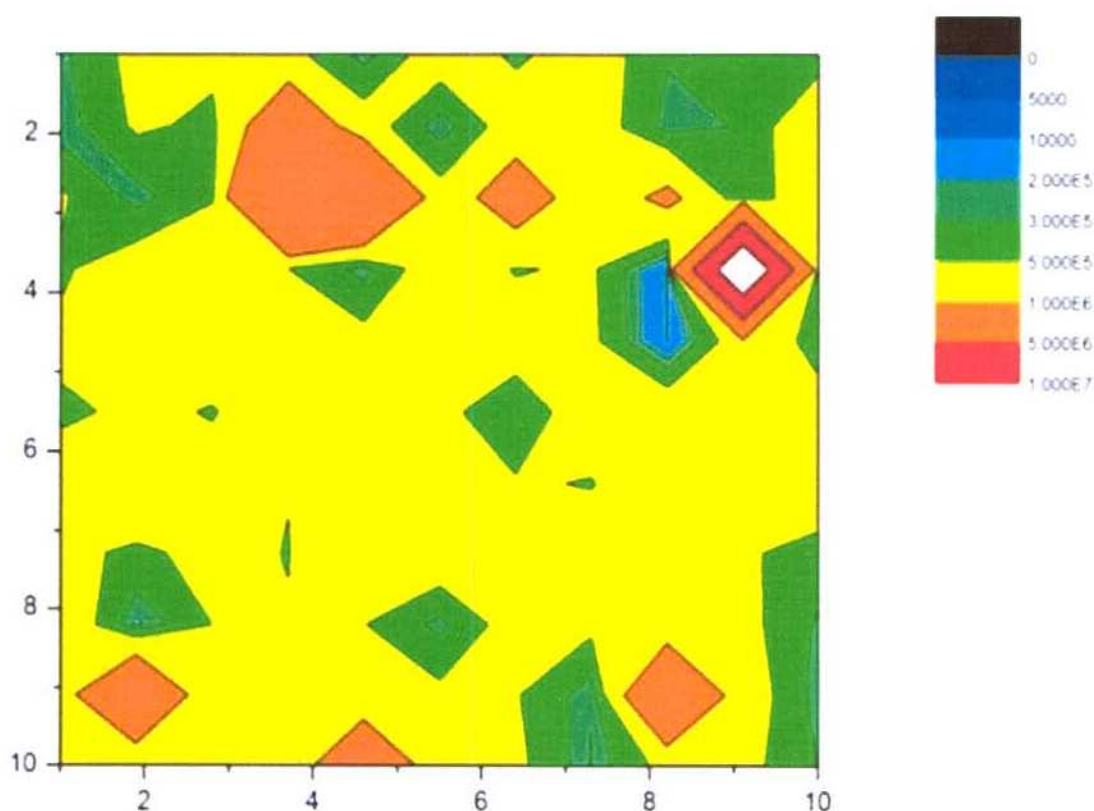


Figura 6.139. Mapeo de la resistividad sin contacto (CoReMa) de la muestra de $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ sobre un área de 10 mm x 10 mm

Si observamos la **Figura 6.139** la resistividad eléctrica de la oblea analizada está en el rango entre 5×10^5 Ohm-cm y 1×10^6 Ohm-cm.

Se comprueba que los resultados obtenidos en los diferentes laboratorios son similares.

La caracterización eléctrica se podría haber hecho en muestras pasivadas, ya que según algunos autores [43, 92-96], los valores de resistividad hubieran sido mayores, dado que la pasivación permite eliminar la capa conductora de Te sobre la superficie lateral de la oblea de CZT, a través de la creación de una capa aislante de TeO_2 [48].

Resumen del Capítulo 6

En este capítulo se presentaron los resultados de la caracterización experimental de los materiales semiconductores: CdTe puro y CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn, crecidos a partir de la Técnica de Bridgman. Se emplearon varias técnicas de caracterización para su estudio composicional, estructural, óptico, térmico y eléctrico.

Se realizó la construcción del horno Bridgman con el perfil de temperatura adecuado, con un gradiente de solidificación en la interfase sólido-líquido, de 10 °C/cm, que permitió la obtención de lingotes monocristalinos de buena calidad para el CdTe puro y CdTe aleado con 2 % y 5 % at de Zn crecidos a 1,66 mm/h. En general, estos lingotes presentan dos granos de distinta orientación cristalográfica, con un grano de mayor tamaño que puede llegar a ocupar tres cuartas partes de la superficie de las obleas y, permitir en consecuencia, un mayor aprovechamiento del material disponible para su uso en dispositivos.

Se obtuvo 6 lingotes con una longitud promedio de 6 cm y con un diámetro de 1,25 cm, empleando un sobrecalentamiento previo de 20°C sobre la temperatura de fusión, empleando dos velocidades distintas: 3,32 mm/h y 1,66 mm/h. A través de los diagramas de Laue, se observó que estos materiales semiconductores crecieron en direcciones preferenciales de bajos índices de Miller, lo cual indica que el crecimiento es estable, es decir que no hubo grandes inestabilidades en su formación.

Se identificó una muestra de CdTe aleado con 5 % at. de Zn crecido a 1,66 mm/h mediante difracción de rayos X de polvos que presenta una buena coincidencia con los espectros reportados en la literatura.

Se verificó que la forma de crecimiento de los lingotes es del tipo celular y que en el lingote de CdTe sin alear el tamaño de las células es menor que en el caso del CdTe aleado con Zn.

Se identificó presencia de maclas en la familia de planos {111}.

Se comprobó que las soluciones de ataque químico del reactivo de Nakagawa, que revela dislocaciones en el plano cristalográfico (111)Cd y la del reactivo de Bagai, que lo hace en el plano (111)Te, en el CdTe puro y aleado al 2 % at. de Zn, también son eficientes para el aleado al 5 % at. de Zn.

Se observó que a medida que aumenta el aleado del CdTe con Zn, la densidad de dislocaciones disminuye y que, por otra parte, aumenta hacia los extremos de los lingotes, donde se concentra la mayor cantidad de impurezas por segregación longitudinal.

Se observó que la desorientación entre subgranos contiguos disminuye, cuando al CdTe se le agrega 5 % at. de Zn. Y también, cuando en general, se disminuye la velocidad de crecimiento a 1,66 mm/h.

Se determinó mediante una microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda que la homogeneidad en composición de Zn es notable en el centro de los lingotes. También se observó que a lo largo del eje del lingote en general el contenido de Zn aumenta desde el extremo superior del lingote (rechupe) hacia el extremo cónico del mismo.

Se verificó (FTIR) que las muestras de CdTe aleadas respectivamente con 2% y 5% at de Zn y crecidas a menor velocidad (1,66 mm/h) son las que presentan los mejores espectros de transmisión de infrarrojos con un valor promedio de 67%, mucho mayor que la de las muestras comerciales. Esto se debe al empleo de un sobrecalentamiento de 20 °C sobre el punto de fusión que permitió disociar los agregados de Te, reduciendo la concentración de precipitados e inclusiones de los mismos. Se comprobó (por microscopía de transmisión IR) que el tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te, de una muestra de CdTe aleado con 5% at de Zn y crecida a 1,66 mm/h, estaba comprendido en un rango aceptable de acuerdo a la literatura.

Se efectuó una medición experimental del tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te en una oblea del lingote de CdTe aleado con 5% at de Zn crecida a 1,66 mm/h, a través de un microscopio de transmisión IR (en el laboratorio "Crystal Growth Laboratory" de España). Se comprobó que el tamaño de los precipitados e inclusiones de Te de la muestra analizada estaban dentro del rango de tolerancia de tamaño y densidad aceptables.

Se efectuó una determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura (C_p), de tres obleas crecidas en el CINSO, de CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$, en un DSC (en el EMPA-Suiza). Se observó que a medida que se agrega Zn al CdTe la curva del C_p se va desplazando hacia valores mayores, donde el C_p del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ está más cerca de la curva del CdTe por poseer un porcentaje atómico pequeño de Zn. Sólo algunos puntos de la curva del CdTe crecido en el CINSO se aproximan a los valores experimentales reportados en la bibliografía, mientras que si se los compara con otras referencias encontradas en la literatura dan el doble.

6.7 Referencias bibliográficas

- [1] C. L. Parfeniuk, Mathematical Modelling of the vertical bridgman growth of cadmium telluride, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Vancouver (1990).
- [2] A. Zappettini, M. Zha, M. Pavesi, Boron oxide encapsulated vertical Bridgman: A method for preventing crystal-crucible contact in the CdZnTe growth. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 54(4) (2007) 798.
- [3] P. Rudolph, *Prog. Cryst. Growth and Charact.* 29 (1994) 275.
- [4] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* 60 (1925) 305.
- [5] D. C. Stockbarger, *Rev. Sci. Instr.* 7 (1936) 133.
- [6] S.J.B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, 2 Ed., Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [7] M.R. Jordan, *Metal. Trans.* 1 (1970) 239.
- [8] F.A. Kröger, *The chemistry of imperfect crystals*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, Elsevier, V.1 (1973) 195.
- [9] M. Ilegems, G.L. Pearson, *Annual Rev. of Mat. Sci.* 5 (1975) 345.
- [10] C. Szeles and M.C. Driver, Growth and properties of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. In: *Proceedings of SPIE Conference on Hard X-Ray and Gamma-Ray Detector Physics and Applications*. San Diego, CA, USA (1998).
- [11] E. Saucedo Silva, Crecimiento y Caracterización de monocristales en volumen de CdTe dopados con Bi, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2007).
- [12] K. Kim, S.H. Cho, J.H. Suh, J. Hong, S.U. Kim, Gamma-ray response of semi-insulating CdMnTe crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56(3) (2009) 858–862.
- [13] M. Fiederle, A. Fauler, A. Zwerger, Crystal growth and characterization of detector grade $(\text{Cd,Zn})\text{Te}$ crystals. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 54(4) (2007) 769–772.
- [14] *CRC Handbook of chemistry and physics*, 58th edition, Press, Inc. (1977-1978), ISBN-0-8493-0458-x.
- [15] B.D. Cullity. *Elementos of X-ray diffraction*, 2nd ed., Addison Wesley Publishing Company Inc: New York (1956).
- [16] Programa JCrystal, Crystal Morphology, Editor & Viewer. JCrystalSoft (2000). <http://www.jcrystal.com>.
- [17] J. S. Smaill, B.E.. *Metalurgical Stereographic Projections*. Jhon Wiley, New York - Toronto (1972).
- [18] E. A. Wood, *Crystal Orientation Manual*, New York and London (1963).
- [19] T.E. Schlesinger, J.E. Toney, H. Yoon, E.Y. Lee, B.A. Brunett, L. Franks, R.B. James, Cadmium zinc telluride and its use as a nuclear radiation detector material, *Materials Science and Engineering R* 32 (2001) 103.
- [20] A. Schneider, G. Heimer, *Physical Review, Serie 3.B – Condensed Matter*, 56 (1997) 5170.
- [21] N. Bouad, L. Chapon; R.M. Marin-Ayral, F. Bouree-Vigneron, J.C. Tedenac, Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed Pb Te , *Journal of Solid State Chemistry* 173 (2003) 189.
- [22] M.Kh. Rabadanov.; I.A. Verin, Yu.M Ivanov, V.I. Simonov, Refinement of the atomic structure of Cd Te single crystals, *Kristallografiya* 46(4) (2001) 703.

- [23] M.Kh. Rabadanov, Anharmonic and "disorder" models of Zn Te structure: High-temperature single-crystal X-ray diffraction studies, *Kristallografiya* 40(3) (1995) 505, *Kristallografiya* 42 (1997) 649.
- [24] K. Hirata, O. Oda, Lattice constants of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ mixed compound semiconductor, *Materials Letters* 5 (1986) 42.
- [25] K. Guergouri, R. Triboulet, A. Tromson-Carli, Y. Marfaing *J.Cryst. Growth* (Netherlands) 86 (1988) 61.
- [26] H. Bensalaha, J.L. Plaza, J. Crocco, Q. Zheng, V. Carcelen, A. Bensouici, E. Dieguez; The effect of etching time on the CdZnTe surface; *Applied Surface Science* 257 (2011) 4633.
- [27] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Observation of dislocations in cadmium telluride by cathodoluminescence microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 34 (1979) 574.
- [28] K. Nakagawa, K. Maeda, S. Takeuchi, Plastic Deformation of CdTe Single Crystals. I. Microscopic Observations. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 49 (1980) 1909.
- [29] R. K. Bagai, G. Mohan, G. L. Seth, W. N. Borle, *J. Cryst. Growth*, 85 (1987) 386.
- [30] R. K. Bagai, G. L. Seth, W. N. Borle, *J. Cryst. Growth*, 91 (1988) 605.
- [31] C. Szeles, S.E. Cameron, J.O. Ndap, W. Chalmers, Advances in the crystal growth of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 49(5) (2002) 2535.
- [32] G. Li, W. Jie, T. Wang, G. Yang, Impurities in CdZnTe crystal grown by vertical Bridgman method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 534(3) (2004) 511.
- [33] P. Rudolph, *Cryst. Res. Technol.* 40 (2005) 7.
- [34] P. Rudolph, Ch. Frank-Rotsch, U. Juda, M. Naumann, M. Neubert, *J. Cryst. Growth* 265 (2004) 331.
- [35] A.E. Bolotnikov, G.S. Camarda, G.A. Carini, Y. Cui, K.T. Kohman, Performance-limiting defects in CdZnTe detectors. *IEEE Transaction on Nuclear Science* 54(4) (2007) 821.
- [36] T. Asahi, O. Oda, Y. Taniguchi, A. Koyama, Characterization of 100 mm diameter CdZnTe single crystals grown by the vertical gradient freezing method. *Journal of Crystal Growth* 149(12) (1995) 23.
- [37] M. Kestigan, A.B. Bollong, J.J. Derby, Cadmium zinc telluride substrate growth, characterization, and evaluation. *Journal of Electronic Materials* 28(6) (1999) 726.
- [38] G. Li, S.J. Shih, Y. Huang, T. Wang, W. Jie, Nanostructures of defects in CdZnTe single crystals. *Journal of Crystal Growth* 311(1) (2008) 85.
- [39] W.T. Read, *Dislocations in crystals*, Mc-Graw-Hill, Nueva York, (1953) 156.
- [40] U. Gilabert, E. Heredia, A.B. Trigubó, ISOVPE MCT films grown on pure and alloyed CdTe substrates with different crystalline orientations, *J. Crystal Growth*, 295(1) (2006) 1.
- [41] K. Mandal, S.H. Kang, M. Choi, Characterization of low defect CdZnTe and CdTe crystals for high performance Frisch collar detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 54(4) (2007) 802.
- [42] G. Yang, W. Jie, G. Li, W. Li, H. Hua, Correlation between ingot diameter and crystal properties of CdZnTe:In grown by the modified Bridgman method. *Crystal Growth and Design* 7(2) (2007) 435.

- [43] G.S. Camarda, A.E. Bolotnikov, G.A. Carini, R.B. James, Effects of tellurium precipitates on charge collection in CZT nuclear radiation detectors. In: Countering Nuclear and Radiological Terrorism, 4 (2006) 199.
- [44] U. E. Gilabert, Estudio de las propiedades superficiales e interfaciales de películas monocristalinas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecidas en fase vapor sobre distintos sustratos, Tesis Doctoral en Ciencias Químicas, FCEyN-UBA (2007).
- [45] U. Becker, P. Rudolph, R. Boyn, M. Wienecke, phys. stat. sol. a 120 (1990) 653.
- [46] G. Zha, W. Jie, Q. Li, Z. Wang, Y. Xu, D. Zeng, The effect of dislocations in $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ single crystal on IR transmittance. Materials Science in Semiconductor Processing 13(9) (2006) 160.
- [47] J. Franc, P. Moravec, P. Hlidek, Development of inclusion free CdZnTe substrates from crystals grown by the vertical gradient freeze method. Journal of Electronic Materials 32(7) (2003) 761.
- [48] E. Diéguez, Growth of $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ Bulk Crystals, Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Volumen 3 (2011) 170.
- [49] C. Szeles, S.E. Cameron, J.O. Ndup, W. Chalmers, Advances in the crystal growth of semiinsulating CdZnTe for radiation detector applications. IEEE Transactions on Nuclear Science 49(5) (2002) 2535.
- [50] G. Yang, A.E. Bolotnikov, Y. Cui, G.S. Camarda, A. Hossain, R.B. James, Impurity gettering effect of Te inclusions in CdZnTe single crystals. Journal of Crystal Growth 311(1) (2008) 99.
- [51] M. Bruder, H.J. Schwarz, R. Schmitt, H. Maier, M.O. Möller, J. Crystal Growth 101 (1990) 266.
- [52] S. Sen, W.H. Konkel, S.J. Tighe, I. Bland, S.R. Sharma, R.E. Taylor, J. Crystal Growth 86 (1988) 111
- [53] P. Rudolph, M. Neubert, M. Muhlberg, J. Cryst. Growth 128 (1993) 582.
- [54] P. Rudolph, A. Engel, I. Schentke, A. Grochochi, J. Cryst. Growth 147 (1995) 297.
- [55] G. Li, S. Shih, S. Mu, Y. Xu, W. Jie, J. Mater. Res. 25 (2010) 1298.
- [56] T. Wang, W. Jie, D. Zeng, Mater. Sci. Eng. A 472 (2008) 227.
- [57] P.N. Luke, M. Amman, J.S. Lee, Factors affecting energy resolution of coplanar grid CdZnTe detectors. IEEE Transactions on nuclear Science 51(3) (2004) 1199.
- [58] K. Zanio, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), Semiconductors and Semimetals, Academic Press, New York, (1978) 125.
- [59] G.W. Greenwood, A.J.E. Foreman, O.E. Rimmer, J. Nucl. Mater. 4 (1959) 305.
- [60] R.D.S. Yadava, B.S. Sundershesu, M. Anandan, R.K. Bagai, W.N. Borle, J. Electron. Mater. 23 (1994) 1349.
- [61] W.J. Kim, M.J. Park, S.U. Kim, T.S. Lee, J.M. Kim, W.J. Song, S.H. Suh, J. Cryst. Growth 104 (1990) 677.
- [62] X. Zhang, Z. Zhao, P. Zhang, R. Ji, Q. Li, Comparison of CdZnTe crystals grown by the Bridgman method under Te-rich and Te-stoichiometric conditions and the annealing effects, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 286.
- [63] G. Li, W. Jie, H. Hua, Z. Gu, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$: Growth and Characterization of crystals for X-ray and gamma-ray detectors. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 46 (2003) 85.
- [64] U. E. Gilabert, Tesis de doctorado: “Estudio de las propiedades superficiales e interfaciales de películas monocristalinas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ crecidas en fase vapor sobre

distintos sustratos”, Universidad de Bs. As., Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Bs. As., 2007.

[65] G. Zha, W. Jie, T. Tan, X. Wang, Effect of surface treatments on the electrical and optical properties of CdZnTe single crystal, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 566 (2006) 495.

[66] A.M. Martínez, A.B. Trigubó; R. D’Elía; E. Heredia, R. Ramelli, R. González; U.Gilbert y F. Aza, Estudio de la calidad cristalina, la concentración de precipitados/inclusiones de telurio y la homogeneidad en composición del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) crecido por el método de Bridgman, SAM/CONAMET (2011).

[67] C.C.R. Watson, K. Durose, A.J. Banister, E. O’Keefe, S.K. Banis, Mater. Sci. Eng. B 16 (1993) 113.

[68] M. Fiederle, V. Babentsov, J. Franc, A. Fauler, J.P. Konrath, Growth of high resistivity CdTe and (Cd,Zn)Te crystals. Crystal Research and Technology 38(7–8) (2003) 588.

[69] W. Palosz, K. Grasza, K. Durose, D.P. Halliday, N.M. Boyall, M. Dudley, B. Raghothamachar, L. Cai, J. Crystal Growth 254 (2003) 316.

[70] C.P. Khattak, F. Schmid, SPIE 1106 (1989) 47.

[71] H.G. Brion, C. Mewes, I. Hahn, U. Schönauf, J. Cryst. Growth 134 (1993) 282.

[72] X.W. Zhang, Z.L. Zhao, P.J. Zhang, R.B. Ji, Q.B. Li, J. Cryst. Growth 311 (2009) 288.

[73] M. Azoulay, A. Raizman, G. Gafni, M. Roth, J. Cryst. Growth 101 (1990) 256.

[74] J K Radhakrishnan, B S Sunderseshu, Meenakshi Srivastava, G L Seth, R Raman, R C Narula, R K Bagai, Homogenization of zinc distribution in vertical Bridgman grown $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ crystals, Bull. Mater. Sci. 24 (6) (2001) 659.

[75] A. Tanaka, Y. Masa, S. Seto, T. Kawasaki, Zinc and selenium codoped CdTe substrates lattice matched to HgCdTe, J. Cryst. Growth 94 (1989) 166.

[76] N. Zhang, A. Yeckel, A. Burger, Yun long Cui, G. Kelvin Lynn, J.J. Derby, Anomalous segregation during electrodynamic gradient freeze growth of cadmium zinc telluride Journal of Crystal Growth 325 (2011) 10.

[77] V. Babentsov, J.Franc, A.Fauler, M.Fiederle, R.James, Distribution of zinc, resistivity, and photosensitivity in a vertical Bridgman grown $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ingot, J. Cryst. Growth 310 (2008) 3482.

[78] G. Li, W. Jie, Z. Gu, H. Hua, Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with different x values and their qualities comparison. Journal of Crystal Growth 263(14) (2004) 332.

[79] P. Fougères, L. Chibani, M. Hageali, J.M. Koebel, G. Hennard, A. Zumbiehl, P. Siffert, M. Benkaddour, Zinc segregation in HPB grown nuclear detector grade $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$. Journal of Crystal Growth 197 (1999) 641.

[80] L. Marchini, N. Zambelli, G. Piacentini, M. Zha, D. Calestani, E. Belas, A. Zappettini, Characterization of CZT crystals grown by the boron oxide encapsulated vertical Bridgman technique for the preparation of X-ray imaging detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A633 (2011) S92

[81] M. Azoulay, R. Rotter, G. Gafni, R. Tenne, M. Roth, J. Cryst. Growth 117 (1992) 276.

[82] J.K. Radhakrishnan, Physics of semiconductor devices (eds) Vikram Kumar and S K Agarwal (New Delhi: Narosa Publishing House) (1998) 818.

[83] M. Muhlberg, R. Rudolph, C. Genzel, B. Wermke, U. Becker, J. Cryst. Growth 101 (1990) 275.

[84] G. Li, X. Zhang, W. Jie, C. Hui. Thermal treatment of detector-grade CdZnTe. Journal of Crystal Growth 295 (2006) 31.

- [85] W. Lin, K. Mishra, E. Mori, K. Rajeshwar, Thermal Analyses of Compound Semiconductors Using Differential Scanning Calorimetry. Application to Compositional Analyses of Cathodically Electrosynthesized Cadmium Telluride, *Anal. Chem.* 62 (1990) 821.
- [86] J. Zhu, X. Zhang, B. Li, J. Chu, The effects of Te precipitation on IR transmittance and crystalline quality of as-grown CdZnTe crystals, *Infrared Physics & Technology* 40 (1999) 411.
- [87] H. N. Jayathirtha, D. O. Henderson, A. Burger, M. P. Volz, Study of tellurium precipitates in CdTe crystals, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 573.
- [88] D.D. Wagman, Selected Values of Thermodynamic Properties, National Bureau of Standards Series 270, U.S. Department of Commerce, Washington (1968-1971).
- [89] Parfeniuk, C.L., Mathematical Modelling of the vertical Bridgman growth of cadmium telluride, Doctoral Thesis, University of British Columbia, Vancouver (1990) pp. 65-82.
- [90] Zanio, K., Cadmium Telluride: Materials Preparation, Physics, Defects, Applications. Semiconductors and Semimetals, Vol. 13, Academic Press (1978) 9.
- [91] Capper, Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications. In: Durose K (ed), Trends in structural defects in narrow-gap II-VI semiconductors Section 11, Chapman&Hall (1994).
- [92] G. Zha, W. Jie, T. Tan, P. Li, The surface leakage currents of CdZnTe wafers, *Applied Surface Science* 253(7) (2007) 3467.
- [93] L. Marchini, A. Zappettini, E. Gombia, R. Mosca, M. Pavesi, Study of surface treatment effects on the Metal-CdZnTe Interface. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record R-12-68* (2008) 340.
- [94] C. Szeles, Advances in the crystal growth and device fabrication technology of CdZnTe room temperature radiation detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science* 51(3) (2004) 1242.
- [95] G. Li, X. Zhang, H. Hua, W. Jie, Upgrading of CdZnTe by annealing with pure Cd and Zn metals. *Semiconductors Science and Technology* 21(3) (2006) 392.
- [96] P. Capper, Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications. In: Durose K (ed). Trends in structural defects in narrow-gap II-VI semiconductors Section 11. Chapman&Hall (1994).

Capítulo 7

Conclusiones y trabajos futuros

7.1 Conclusiones

7.1.1 Conclusiones de la simulación a través de métodos mecano-cuánticos

- Es posible simular utilizando métodos mecano-cuánticos, las propiedades del semiconductor CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at de Zn, sin necesidad de ajustar ningún dato experimental (empleando métodos *ab-initio*). Se utilizaron tres códigos computacionales: WIEN2k, SIESTA y GIBBS2.
- Utilizando los códigos SIESTA y WIEN2k es posible explicar cualitativamente el efecto del aleado del CdTe con Zn. Al reemplazar el Zn al Cd en la red del CdTe induce una contracción en sus parámetros de celda, lo cual es de esperar debido a que el dopado con Zn establece enlaces Zn-Te de menor longitud en comparación con los de Cd-Te y, cuanto mayor es el aleado del CdTe con Zn, mayor es parámetro óptimo de la celda.
- Los parámetros de celda son bien descriptos por ambos códigos usando los potenciales basados en GGA, dando valores próximos a los experimentales, esto se da tanto con el programa WIEN2k, que usa ondas planas, como con el SIESTA, que usa orbitales atómicos localizados.
- Con el código WIEN2k se observó una contracción en las longitudes de enlace del CdTe al ser aleado con Zn. En el caso del código SIESTA hay una disminución en el valor de los enlaces Zn-Te en comparación con los de Cd-Te. Las diferencias en las longitudes de enlace se apreciaron mejor a través del código SIESTA.
- El cálculo del ancho de bandas de energías prohibidas (*band gap*) a través del potencial modificado de Becke-Johnson (mBJ) con correlación LDA, incorporado recientemente en el código WIEN2k, produjo un aumento significativo de los valores del *band-gap* de los semiconductores de la familia del CZT. Es de destacar la excelente aproximación del *band-gap* calculado a través de este potencial con los valores determinados experimentalmente. Dentro de los métodos denominados *ab-initio*, el potencial mBJ, presente en el código WIEN2k es el que mejor ajusta el *band gap* comparado con los valores calculados por otros códigos. Por otro lado, los potenciales GGA tanto del WIEN2k y del SIESTA dan valores alejados de los experimentales. Se aprecia en general que, cuanto mayor la concentración del Zn en el CdTe, mayor es el valor del *band gap*.
- El cálculo de las propiedades mecánicas de los semiconductores de CZT a 0 K, tales como: las constantes elásticas: C11, C12 y C44, el módulo de compresión, el módulo de corte, el módulo de Young y el coeficiente de Poisson, a través del método desarrollado recientemente por Thomas Charpin y Morteza Jamal e integrado en el paquete del programa WIEN2k, dan valores aceptablemente cercanos a los experimentales.

Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros

- Se calcularon las propiedades mecánicas y térmicas de los semiconductores de CdTe en función de la temperatura, a través del código GIBBS2, entre ellas las capacidades caloríficas a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión, la temperatura de Debye y el parámetro de red. Se partió de los resultados de energía en función del volumen obtenido a 0 K con el código WIEN2k para los semiconductores de CZT, se obtuvo la ecuación de estado, mediante el ajuste de los datos calculados de energía en función del volumen, efectuados con la ecuación universal de cuarto orden de Birch-Murnaghan. El resultado de la capacidad calorífica a presión constante obtenida a través de la simulación con el código GIBBS2 es comparable a las mediciones experimentales que se efectuaron en el CdTe crecido en el CINSO. El coeficiente lineal de expansión térmica es el que más se aleja de los resultados experimentales ya que, resultó de un orden mayor. Con respecto a las restantes propiedades mecánicas, en general, el acuerdo con otros valores reportados en la bibliografía es satisfactorio.

7.1.2 Conclusiones de la simulación a través de métodos basados en Elementos Finitos

- La simulación computacional de la solidificación del crecimiento del CZT a través de elementos finitos, se efectuó teniendo en cuenta las características del horno Bridgman que se utilizó posteriormente, para efectuar los crecimientos de los lingotes monocristalinos de CZT, tales como: el gradiente de solidificación de 10 °C/cm, el perfil de temperaturas de las paredes del horno y las dimensiones del horno y las ampollas de cuarzo disponibles en el laboratorio. Para realizar la simulación se emplearon diferentes velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo (3,32 mm/h valor que fue utilizado para crecer CZT, 1,00 mm/h y 0,50 mm/h). Se utilizaron estos datos de diseño de acuerdo a las experiencias previas que había en el laboratorio y a los datos analizados en la bibliografía. Se logró obtener una buena verificación del modelo matemático propuesto, al comparar los resultados de los cálculos de la simulación con los resultados experimentales (valores de temperatura en el eje longitudinal del horno). Se pudo comprobar que la simulación computacional reproduce los resultados experimentales (a las diferentes temperaturas sobre el eje), lo que permitió seguir adelante con la simulación computacional.
- La conducción de calor a través del cristal se ve afectada por el perfil térmico del horno y por la velocidad de crecimiento. La forma de la interfase sólido-líquido es sensible a las modificaciones de calentamiento del horno (es decir al perfil de temperatura en el horno).
- La simulación de la solidificación en el crecimiento del CZT a través de elementos finitos, permite concluir que hay diferencias importantes en la curvatura de la interfase al utilizar distintas velocidades de traslación de la ampolla de cuarzo. Las que ofrecen menor concavidad respecto del fundido son las que corresponden a

velocidades menores de traslación de la cápsula. Es decir, que a menor velocidad de traslación de la ampolla de cuarzo dentro del horno, menor es la concavidad respecto del líquido lo que asegura, mejor calidad cristalina para el gradiente de temperatura del horno elegido en el punto de solidificación del material. Con la simulación se ve claramente que cuando la velocidad de traslación es de 3,32 mm/h la concavidad de la interfase sólido-líquido es un 58 % mayor que para una velocidad de traslación de 0,50 mm/h. Lo cual indica que 3,32 mm/h no es aceptable para crecer CZT, con las características empleadas en la construcción del horno Bridgman. Estos resultados se tuvieron en cuenta en el crecimiento de los lingotes de CZT. Con respecto a la parte experimental, se verificó que al crecer a baja velocidad (se utilizó 1,66 mm/h, que era la velocidad más baja que en ese momento se pudo implementar) el proceso es más estable y mejora la calidad cristalina del CZT, ya que se generaron dos granos en los lingotes de CZT. Mientras que, al crecer a una mayor velocidad de traslación, de 3,32 mm/h, se generan una gran cantidad de granos en los lingotes de CZT (se pueden formar hasta 5 granos).

- Una pequeña velocidad de crecimiento del CZT permite mantener el balance del flujo de calor en la interfase sólido-líquido, ya que la conductividad térmica del CZT sólido es muy inferior a la del CZT líquido.
- Se observó que el efecto de la reducción en la velocidad de crecimiento, condujo a un proceso más estable ya que mejora la calidad cristalina del CZT debido a que, para una velocidad de traslación de 1,66 mm/h aparecen generalmente dos granos en el cuerpo central de los lingotes. En cambio, al crecer a una mayor velocidad de traslación, 3,32 mm/h, se generaron hasta cinco granos en los lingotes de CZT. Con la simulación se ve claramente que cuando la velocidad de traslación es de 3,32 mm/h la concavidad de la interfase sólido-líquido es un 58 % mayor que para una velocidad de traslación de 0,50 mm/h.
- Éste método de simulación computacional, permitió una importante reducción de costos y tiempos respecto a si sólo se hubieran hecho pruebas experimentales del crecimiento de los lingotes.

7.1.3 Conclusiones de la parte experimental

- Se construyó un horno Bridgman con un perfil de temperatura en la pared que generó un gradiente de solidificación adecuado en la interfase sólido-líquido, de 10 °C/cm, que permitió la obtención de lingotes monocristalinos de buena calidad.
- Se obtuvieron seis lingotes monocristalinos de CdTe puro y CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn a dos velocidades distintas 3,32 mm/h y 1,66 mm/h, respectivamente, por la técnica de Bridgman. Los lingotes presentaron una longitud promedio de 6 cm con el diámetro mayor de 1,25 cm.

Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros

- Los diagramas de Laue analizados, de los seis lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn, son de bajos índices de Miller. En cuatro de ellos, la dirección [111] no centrada es la preferencial para los lingotes de CdTe puro crecidos a ambas velocidades y CdTe aleado con 2 y 5 % at. de Zn crecidos a 3,32 mm/h. En dos de los seis lingotes mencionados la dirección [100] no centrada es la preferencial, que corresponde a los lingotes de CdTe aleado con 2 y 5 % at. de Zn crecidos a 1,66 mm/h. Esto nos indica que el crecimiento es más rápido en los planos mencionados. Se considera que no hubo grandes inestabilidades en el crecimiento de los lingotes, ya que no prosperaron otras orientaciones con mayores índices de Miller, las cuales indicarían crecimientos desordenados, que generarían una mayor cantidad de defectos. Con lo cual las condiciones con las que se crecieron los lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn, se consideran aceptables.
- Muestras extraídas del lingote de CdTe aleado con 5 % at. de Zn crecido a 1,66 mm/h fueron estudiadas por difracción de rayos X de polvos. En el espectro de picos del diagrama se observa que los mismos se desplazan hacia la derecha, cuando se aumenta la cantidad de aleado de Zn en el CdTe. El diagrama de difracción del CdTe aleado con 5 % at. de Zn presenta una buena coincidencia con los espectros reportados en la literatura.
- Los lingotes crecidos a 1,66 mm/h son los de mejor calidad cristalina, por tener dos granos de distinta orientación cristalográfica. Con un grano de mayor tamaño que puede llegar a ocupar el 75 % de la superficie de la oblea y, permiten en consecuencia, un mayor aprovechamiento del material disponible para su uso en dispositivos. A una velocidad de crecimiento mayor, de 3,32 mm/h, los lingotes presentan entre dos y cinco granos de distinta orientación cristalográfica. Con 3,32 mm/h los lingotes tienen muchos defectos, lo cual fue observado en la simulación por elementos finitos, que indicaron una interfase cóncava muy pronunciada, lo cual favorece la generación de defectos y mayor cantidad de granos.
- El análisis de la morfología superficial de las obleas de los lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn permite concluir que, en todas las micrografías, la forma de crecimiento es del tipo celular, independientemente de la concentración de la aleación con Zn y de la velocidad de crecimiento. Se aprecian diferencias en el CdTe sin alear, donde el tamaño de las células es menor que en el caso del CdTe aleado con Zn.
- En los lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 2 % at. y 5 % at. de Zn, las maclas suelen aparecer en agrupaciones paralelas entre sí. Los planos de maclado aparecen exclusivamente en la familia de planos {111}. Si bien las maclas no afectan el rendimiento del detector, se las pueden reducir considerablemente con un enfriamiento controlado.
- Se comprobó que la solución de revelado químico del reactivo de Nakagawa, revela dislocaciones en el plano cristalográfico (111)Cd y la del reactivo de Bagai, revela

Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros

dislocaciones en el plano (111)Te. Estas soluciones de revelado se emplean habitualmente para el CdTe puro y el CdTe dopado al 2 % at. de Zn. En este trabajo se comprobó que también resultaron eficientes para el CdTe dopado al 5 % at. de Zn.

- La densidad de dislocaciones en general aumenta en obleas que se aproximan al extremo superior del lingote (zona del rechupe), aunque en los lingotes de CdTe puro crecido a 3,32 mm/h y de CdTe aleado con 5 % at. de Zn crecido a 1,66 mm/h, la densidad de las dislocaciones aumenta hacia el extremo inferior del lingote. Los extremos de los lingotes son lugares donde se concentra una mayor cantidad de impurezas por segregación longitudinal.
- Se verificó, en la mayoría de los casos, que a medida que aumenta el aleado del CdTe con Zn, la densidad de dislocaciones disminuye, dado que el Zn incrementa la dureza del CdTe.
- La desorientación entre subgranos contiguos disminuye, cuando al CdTe se le agrega 5 % at. de Zn.
- Cuando se disminuye la velocidad crecimiento a 1,66 mm/h, disminuye la desorientación entre subgranos contiguos, esto se comprobó en obleas de los lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 5 % at. de Zn.
- La determinación de la homogeneidad en composición, a través de la microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda, indica que cuanto más cerca se encuentra la oblea al extremo superior del lingote (rechupe), mayor es la dispersión de los datos de composición. Se pudo determinar que la uniformidad en composición de Zn es notable en el centro de los lingotes, lo que indicaría que la interfase sólido-líquido es casi plana en esta región. En los extremos de los lingotes, fundamentalmente, la dispersión de los datos se debe a la segregación de impurezas.
- Del análisis de la concentración de Zn a lo largo del eje del lingote, se observa que en general aumenta desde el extremo superior del lingote (rechupe) hacia el centro del mismo. Si realizamos una extrapolación, la tendencia es que la composición de Zn siga en aumento hacia el extremo cónico del lingote (extremo inferior). Este aumento de la concentración de Zn en dicho extremo se asocia con un considerable sobreenfriamiento de la región del extremo cónico, en condiciones de bajo gradiente de solidificación (en nuestro caso es de 10 °C/cm en la interfase). La variación en la composición de los lingotes de CdTe puro y CdTe aleado con 2% at y 5% at de Zn cerca del el extremo cónico de los cristales se debe probablemente a los efectos transitorios, como las fluctuaciones de la temperatura y la nucleación espontánea al inicio del crecimiento.
- Las muestras de los lingotes de CdTe aleado con 2% at y 5% at de Zn crecidas a menor velocidad (1,66 mm/h) son las que presentan los mejores espectros de transmisión de infrarrojos con un valor promedio de 67% mucho mayor que los de

Capítulo 7. Conclusiones y trabajos futuros

las muestras comerciales. Las muestras crecidas a una velocidad superior (3,32 mm/h) también exhiben una transmitancia más alta que los de las muestras comerciales, pero con una calidad cristalina inferior comparada con la de los lingotes crecidos a menor velocidad. Las muestras de los lingotes de CdTe sin alear, crecidas a ambas velocidades tienen una transmitancia inferior al 55%. En este caso se supone que la temperatura de sobrecalentamiento (de 20 °C sobre de la temperatura de fusión) no fue la adecuada y se generaron una mayor cantidad de precipitados e inclusiones de Te, que son perjudiciales para la detección de la radiación.

- A través de la técnica de FTIR, se comprobó que el crecimiento de los lingotes de CdTe aleado con Zn con un sobrecalentamiento de 20 °C sobre el punto de fusión fue suficiente para disociar los agregados de Te, ya que produjo la reducción de los precipitados e inclusiones de Te. Este sobrecalentamiento fue suficiente porque impidió la formación y condensación de vacancias de Cd que influyen sobre los fenómenos de nucleación y crecimiento. Los valores de la transmitancia superiores al 60 % indicaron que se obtuvo una excelente calidad estructural de los lingotes de CdTe aleados con Zn crecidos a 1,66 mm/h en el CINSO.
- En la determinación de la concentración de precipitados e inclusiones de Te, a través de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), se observó que, en todas las muestras analizadas de CdTe puro y CdTe aleado con 2% at y 5% at de Zn, la concentración estaba por debajo del límite de sensibilidad del equipo (0,25 % m/m). Según la bibliografía, si la concentración de precipitados e inclusiones de Te es menor que el 0,6 % m/m, la transmitancia en el infrarrojo es superior al 60 %, indicando que el material es de buena calidad. De acuerdo a esta referencia los lingotes crecidos en el CINSO poseen una concentración de precipitados e inclusiones de Te aceptable para su uso en la fabricación de detectores de radiación.
- La técnica de FTIR permitió comparar la calidad en la transmisión óptica entre las muestras de CdTe puro y CdTe aleado con Zn, debido a la diferencia entre los valores de la transmisión óptica de las mismas, mencionadas anteriormente. Esta técnica indicó la presencia de precipitados e inclusiones de Te en el CdTe puro, dado que su transmitancia en el infrarrojo resultó inferior al 60 %, información que no se detectó a través de la técnica de DSC. Como la técnica de DSC no reveló la presencia de picos de Te en el CdTe puro, indicaría que si bien la cantidad de precipitados e inclusiones de Te es inferior al 0,6 % m/m, este límite no es válido para asegurar que es el nivel mínimo a partir del cual la transmitancia en el infrarrojo es superior al 60 %, indicando que el material es de buena calidad. Se requiere un equipamiento de mayor sensibilidad para determinar cuál es el verdadero límite másico.
- A través de un microscopio de transmisión IR (del laboratorio "Crystal Growth Laboratory" de España), se determinó el tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te en una oblea del lingote de CdTe aleado con 5% at de Zn crecida a 1,66 mm/h. Se comprobó que el tamaño de los precipitados e inclusiones de Te

estaba comprendido entre 2 y 4 μm en la mayor parte de la oblea. Y en algunas zonas de los bordes de la oblea, algunos tamaños eran mayores a 100 μm . Respecto de la densidad de precipitados e inclusiones de Te se determinaron valores del orden de 5×10^3 y 1×10^4 precipitados. mm^{-2} . Si bien tamaños de precipitados e inclusiones de Te mayores a 20 μm deterioran las propiedades optoelectrónicas y la respuesta del detector. Los valores de la muestra analizada están dentro un rango de tolerancia del tamaño y densidad aceptables.

- En la determinación experimental del calor específico a presión constante, en función de la temperatura (C_{pT}), de las obleas de CZT, en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC del laboratorio EMPA en Suiza), se observan diferencias importantes entre las tres mediciones efectuadas (para muestras de CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$). A medida que se agrega Zn al CdTe la curva del C_{pT} se va desplazando hacia valores mayores. Para el CdTe el valor del C_{pT} está comprendida entre 53 y 55 J/mol.K, mientras que para el ZnTe entre 74 y 77 J/mol.K y para $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ entre 60 y 62 J/mol.K, entre los 400 y 700 °C respectivamente en cada caso, el C_{pT} del $\text{Cd}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{Te}$ está más cerca de la curva del CdTe por poseer un pequeño porcentaje de Zn. Algunos puntos de la curva del C_{pT} del CdTe se compararon con valores experimentales reportados en la bibliografía y se observaron algunas aproximaciones satisfactorias. Por debajo de 300 K los valores experimentales de la muestra de CdTe crecida en el CINSO dan el doble comparado con otros valores experimentales publicados en la literatura.
- La resistividad determinada a través de la técnica de Mapeo de la Resistividad sin Contactos (CoReMa) de una muestra de $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ **no pasivada**, crecida a 1,66 mm/h dio valores entre 5×10^5 Ohm-cm y 1×10^6 Ohm-cm. Los valores son bajos como para que este material pueda ser usado en dispositivos detectores. Probablemente estos resultados bajos, se deben a que la muestra no estaba pasivada, esto permite que exista conducción eléctrica por la superficie lateral de la oblea por la presencia de una capa conductora de Te.
- Se verificó en la presente Tesis que la técnica de Bridgman clásica, vertical sin semilla es la más apropiada para crecer monocristales de CZT de buena calidad cristalina, en la Argentina, por su menor costo de implementación y mantenimiento. La calidad de la microestructura, es comparable a la de los materiales comerciales, obtenidos por la técnica de Bridgman de alta presión de costos muchísimo más elevados.

7.2 Trabajos futuros

7.2.1 Trabajos futuros sugeridos empleando métodos mecano-cuánticos

- Se elegirá In y Bi como aleantes del CdTe y del CdTe aleado con Zn para aumentar su resistividad.
- Posteriormente, se propone simular las propiedades mecánicas de los semiconductores de CZT aleados con In y Bi a 0 K, tales como: las constantes elásticas: C11, C12 y C44, el módulo de compresión, el módulo de corte, el módulo de deformación ó de Young y el coeficiente de Poisson, a través del programa WIEN2k y simular las propiedades mecánicas de los semiconductores de CZT aleados con In y Bi en función de la temperatura, tales como: la capacidad calorífica a presión y volumen constante, el coeficiente lineal de expansión térmica, el módulo de compresión, la temperatura de Debye y el parámetro de red a través del código GIBBS2. Para emplearlas en la modelización a través de los métodos basados en elementos finitos, que nos permitirán encontrar las condiciones óptimas para el crecimiento de los semiconductores mencionados.

7.2.2 Trabajos futuros sugeridos empleando métodos basados en elementos finitos

- Estudiar diferentes morfologías del lingote. Modelando diferentes formas de cápsulas, con puntas distintas y relaciones alto/diámetro diferentes que proporcionen interfases más planas.
- Incorporar en la simulación valores de densidad del material sólido para modelar el proceso de enfriamiento del mismo identificando las tensiones residuales en el lingote.
- Incorporar en la simulación un modelo de difusión de especies para considerar la segregación de soluto.
- Incorporar modelos de solidificación con convección.
- Utilizar los valores de las propiedades calculadas a través de los distintos códigos computacionales (WIEN2k, SIESTA, GBBS2) para realizar un análisis de la forma de la interfase de solidificación en función de la temperatura, a través del modelado mediante elementos finitos.

7.2.3 Trabajos futuros sugeridos en el área experimental

- Efectuar crecimientos de semiconductores de CZT aleados con In ó Bi, a través de la técnica de Bridgman teniendo en cuenta los resultados optimizados, obtenidos a través de las simulaciones computacionales para verificar si se obtiene un aumento en la resistividad de los lingotes de CZT.
- Realizar el crecimiento monocristalino del CZT aleado con: In ó Bi, con exceso de Cd, teniendo en cuenta la masa en exceso en relación con el volumen libre que queda en la ampolla de cuarzo sobre el CZT. El objetivo es verificar si mejora la homogeneidad en composición de los lingotes crecidos por la técnica de Bridgman.
- Efectuar el crecimiento de los lingotes de CZT aleado con: In ó Bi, teniendo en cuenta distintas rampas de enfriamiento, para verificar si disminuye la densidad de dislocaciones de los lingotes crecidos a través de la técnica de Bridgman, disminuyendo las tensiones térmicas durante el enfriamiento de los lingotes, debido a la diferencias del coeficiente de dilatación térmica entre la pared de cuarzo de la ampolla y el semiconductor.
- Efectuar el crecimiento de los lingotes de CZT aleado con: In ó Bi, teniendo en cuenta distintos sobrecalentamientos de la carga inicial, antes de comenzar el crecimiento, para verificar si se produce una disminución en la densidad de los precipitados e inclusiones de Te, ya que deterioran el rendimiento del dispositivo detector de las radiaciones X y gamma.
- Realizar la caracterización eléctrica de las obleas extraídas de los lingotes de CZT crecidos en el CINSO, aplicando un tratamiento de pasivacion, para eliminar la capa conductora de Te sobre la superficie lateral de las oblea de CZT, verificando si se produce una capa aislante de TeO_2 , que nos darían valores de resistividad mayores.

ANEXOS

ANEXO I

1 Técnicas de caracterización experimental del $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$)

1.1 Determinación de la composición

1.1.1 Microsonda electrónica dispersiva en longitudes de onda (WDS)

Las emisiones originadas por la interacción de los electrones incidentes con la materia (electrones secundarios y retrodifundidos, rayos-X característicos, fotones de varias energías, etc.) suministran la información necesaria para diferentes estudios.

La gran profundidad de campo y alta resolución espacial de estos equipos permiten, a partir de la adquisición de imágenes electrónicas y de rayos-X (seguidas por un análisis de las mismas) obtener información sobre tamaño de partícula, granos y fases presentes.

Técnicas como la canalización de electrones de área selecta [1, 2], la difracción de un haz divergente de rayos-X [3] o los de diagramas de electrones retrodifundidos [4], suministran características cristalográficas de pequeños volúmenes cristalinos: orientación, parámetros de red y estado de distorsión o deformación de la red.

Básicamente una microsonda electrónica consiste de un cañón de electrones, de un sistema de dispositivos de concentración y movimiento del haz, de un portamuestras y de un conjunto de detectores de señales. Todo el sistema se encuentra en vacío.

Un esquema del sistema total electro-óptico de un ME ó una MEB (microscopio electrónico de barrido ó microsonda electrónica) es visualizado en la **Figura I 1**.

Dos tipos de espectrometría, de rayos-X, son utilizados en microanálisis, la microsonda electrónica: dispersivas en energías EDS (Energy Dispersive System) ó en longitudes de onda WDS (Wavelength Dispersive System). Estos sistemas representan ventajas y desventajas comparativas, aunque en general los mejores resultados se obtienen a partir de WDS. Sistemas de análisis de rayos X, EDS o WDS, suministran datos sobre la composición química en volúmenes del orden del micróon cúbico.

Los sistemas dispersivos en longitudes de onda están basados en la selección de una dada longitud de onda λ (a partir del haz de rayos X emitidos por la muestra) realizada por un cristal (monocromador). El cristal es posicionado de manera tal que el haz de rayos X incida sobre los planos cristalinos en las condiciones de difracción de Bragg para la longitud de onda λ y un detector (proporcional) es el receptor de dicha radiación monocromada (**Figura I 2**).

La condición de Bragg está dada por la siguiente ecuación:

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda \quad (\text{I } 1)$$

Donde "d" es el espacio interplanar correspondiente a la familia de planos paralelos a la superficie del cristal.

El error en la medición por microsonda es del +/-1% de la concentración "en peso" medida.

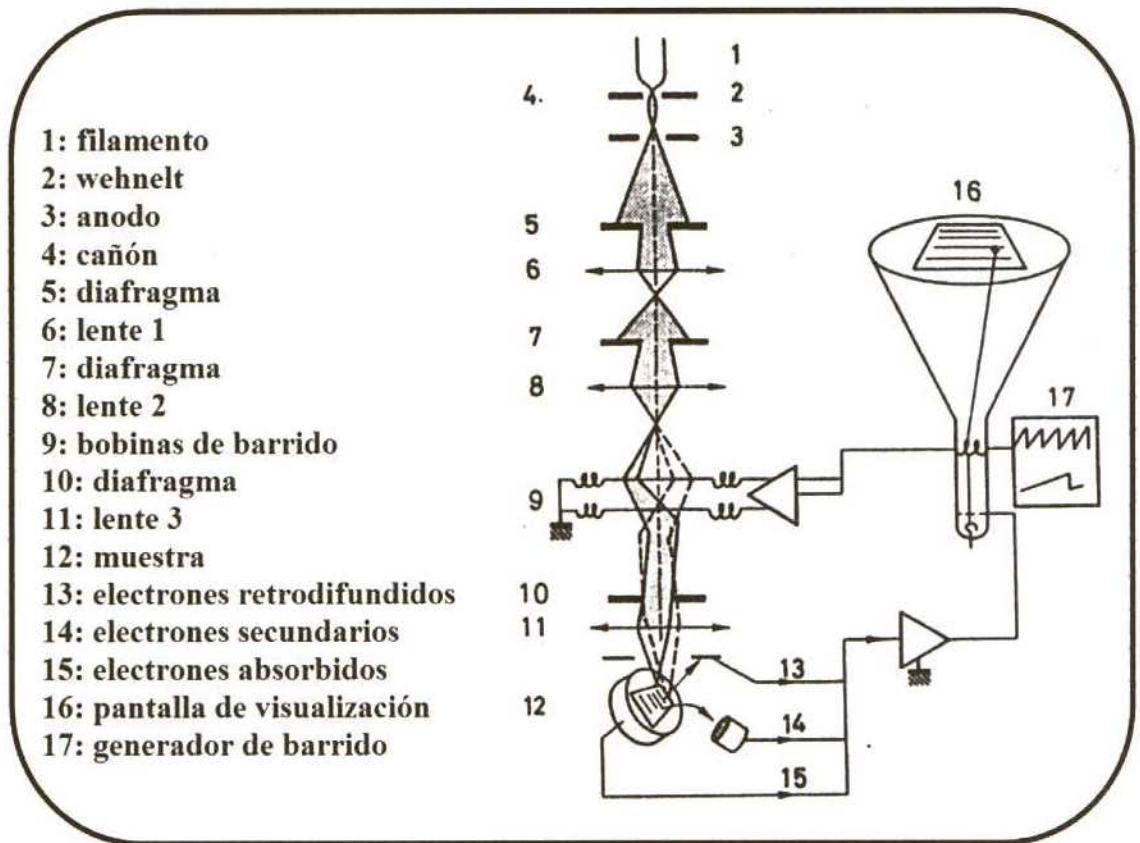


Figura I 1. Esquema del sistema electro-óptico de un microscopio electrónico de barrido o una microsonda electrónica [5].

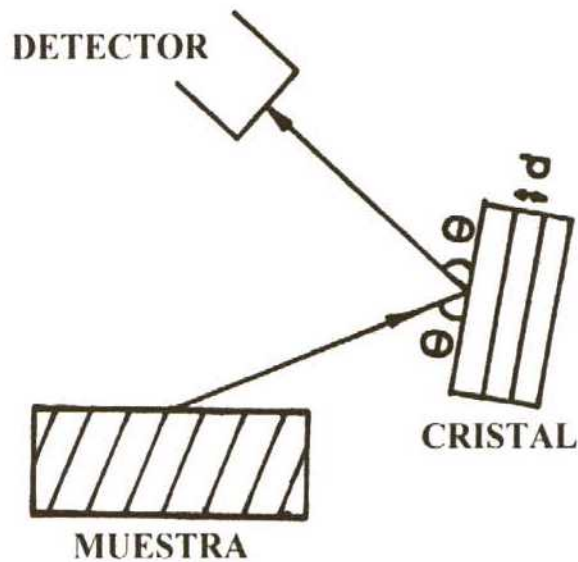


Figura I 2. Sistema dispersivo en longitudes de onda [5].

1.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

1.1.2.1 Instrumentación

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra. Las termobalanzas modernas utilizan normalmente un ordenador para el control de la temperatura, el cual es capaz de comparar automáticamente el potencial de salida del termopar con una tabla que relaciona potenciales con temperaturas que se almacena en la memoria ROM. El microordenador utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada para ajustar el potencial del calentador. Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperaturas y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad típica de un programa concreto es de ± 2 °C en todo el intervalo de operación del instrumento.

La muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. En la **Figura I 3** se muestra un esquema de un aparato de DSC y en la **Figura I 4** el detalle de las resistencias. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada T_p . Las temperaturas instantáneas de cada célula (T_m y T_R) se miden y comparan continuamente con el valor programado T_p .

El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p) \quad (I\ 2)$$

$$E_R = W_R \cdot (T_R - T_p) \quad (I\ 3)$$

ANEXO I

Donde E_m y E_R son las energías eléctricas suministradas por las resistencias, y W_m y W_R son constantes del sistema, que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica.

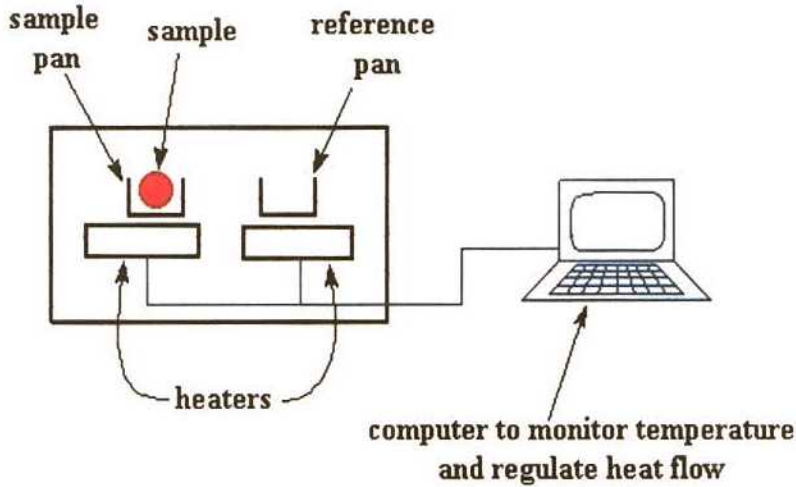


Figura I 3.- Esquema simplificado del equipo de DSC [6].

La diferencia de energía, $\Delta E = E_m - E_R$, requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura (T_p , T_m ó T_R) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas.

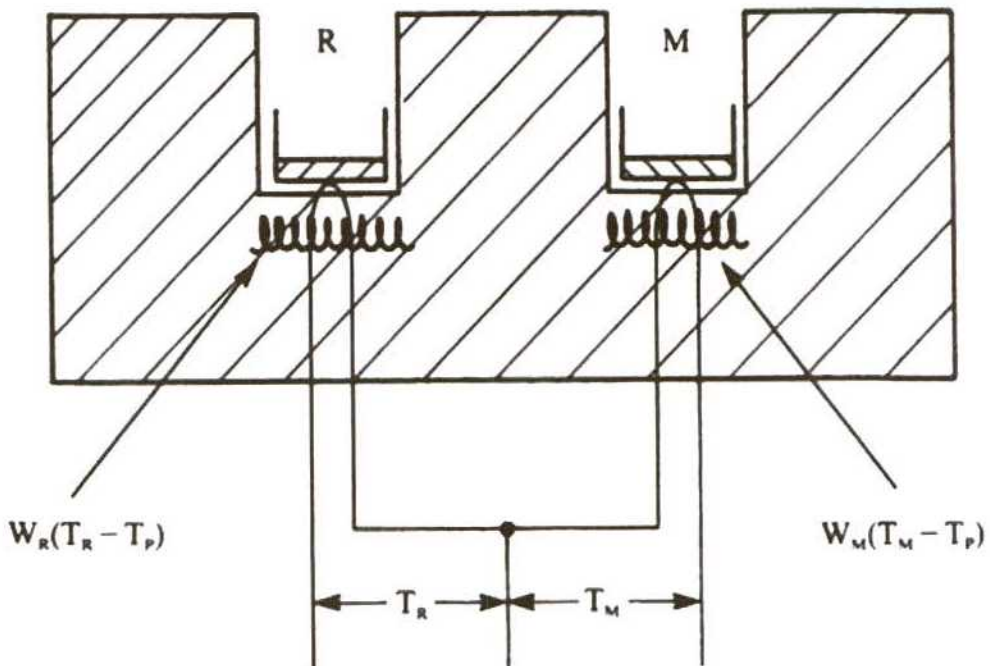


Figura I 4.- Esquema de un aparato de DSC [7].

ANEXO I

En DSC las temperaturas que se miden son las de las propias celdas donde se introducen ambas muestras. Esto hace que sea necesaria la calibración previa, que generalmente, es diferente para cada velocidad de calentamiento o enfriamiento.

Los termogramas se realizaron en crisoles de alúmina, en atmósfera de argón con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

Equipo utilizado: Perkin Elmer DSC7 (**Figura I5**)

- Horno: 20 a 600 ° C
- La máxima velocidad de barrido es de: 80 ° C / min
- Exactitud calorimétrica: mejor que $\pm 1\%$
- Precisión calorimétrica: mejor que $\pm 0,1\%$
- Precisión de la Temperatura: $\pm 0,1$ ° C
- Sensibilidad 0,1 μ W
- Software Pyris



Figura I 5. Equipo de DSC [8].

1.2 Estudio de la calidad cristalina y transmisión óptica

1.2.1 Microscopía óptica

1.2.1.1 Descripción del microscopio

Es apropiado analizar, brevemente, los principios del microscopio óptico metalúrgico en comparación con uno de tipo biológico, el microscopio metalúrgico difiere en la manera en que la muestra es iluminada. Como la muestra metalográfica de CZT es opaca a la luz visible, la misma debe ser iluminada por luz reflejada. Como se ve en la **Figura I 6**, un haz de luz horizontal de alguna fuente de luz es reflejado, por medio de un

reflector de vidrio plano, hacia abajo a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra. Un poco de esta luz incidente reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, el objetivo, y continuará hacia arriba a través del reflector de vidrio plano; luego, una vez más lo amplificará el sistema superior de lentes, el ocular. El poder de amplificación inicial del objetivo y del ocular está generalmente grabado en la base de la lente. Cuando es utilizada una combinación particular de objetivo y ocular y una longitud adecuada de tubo, la amplificación total es igual al producto de las amplificaciones del objetivo y ocular. La limitación principal es la longitud de onda de la luz visible, la cual limita la resolución de los detalles finos de la muestra metalográfica. La utilidad del microscopio metalúrgico puede ser ampliada debido a la incorporación de diversos aparatos auxiliares, como son los que permiten observar aspectos estructurales que nos son visibles en condiciones normales. Puesto que el ojo humano es insensible a las diferencias de fase, debe incorporarse al microscopio un aparato óptico especial. Las diferencias de fase causados por variaciones extremadamente pequeñas al nivel de microestructuras, se transforman más tarde en diferencias de intensidad en la imagen observada, revelando de esta forma aspectos invisibles bajo iluminación ordinaria (lámpara de tungsteno).

Las operaciones a seguir para preparar la muestra son: corte, montaje sobre un portamuestras y pulido mecánico y químico.

La importancia de la observación micrográfica está dada por la influencia que ejercen los componentes químicos de una aleación que pueden encontrarse en forma de una solución sólida homogénea, en forma de un compuesto intermetálico de composición química definida, dispersa en el seno de una solución sólida, en forma de una mezcla eutéctica, etc. Estos componentes reciben el nombre de constituyentes metalográficos y de sus proporciones, formas y estados dependen las propiedades físicas de una aleación. Por lo tanto, el desarrollo de la técnica que nos permite observar dichos constituyentes deberá ser objeto de un trabajo conciente y criterioso.

Al final se observa lo obtenido, por ejemplo, por la técnica de revelado químico en el microscopio metalográfico (primero se observa la calidad del pulido mecánico ó mecánico-químico y posteriormente el revelado químico).

En los materiales crecidos en forma monocristalina, $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Te}$ ($0 \leq y \leq 0,1$), la morfología superficial se estudió mediante microscopía óptica con un microscopio metalográfico Union-Versamet (con cámara de fotos acoplada, marca Asahi Pentax, que requiere el revelado químico tradicional con revelador y fijador). Este microscopio permite obtener micrografías en campo oscuro y claro, con un rango de aumentos entre 75x y 600x a ojo desnudo.

Este instrumento posee un polarizador y un prisma de Nomarski, para contraste de fase, el que proporciona un desfase lateral adecuado de los rayos ordinarios y extraordinarios permitiendo observar el relieve de la superficie [9].

Para observar los detalles de la superficie es necesario prepararla cuidadosamente, como se mencionó anteriormente. Mediante materiales abrasivos se la pule hasta que adquiere un aspecto especular. A continuación se la trata con un reactivo químico (revelado). A lo largo de los límites de grano se forman figuras de corrosión, similares a un desgaste superficial (denominado surco) como consecuencia del ataque. Estos surcos se hacen visibles en la observación microscópica porque reflejan la luz según un ángulo distinto al de los granos.

ANEXO I

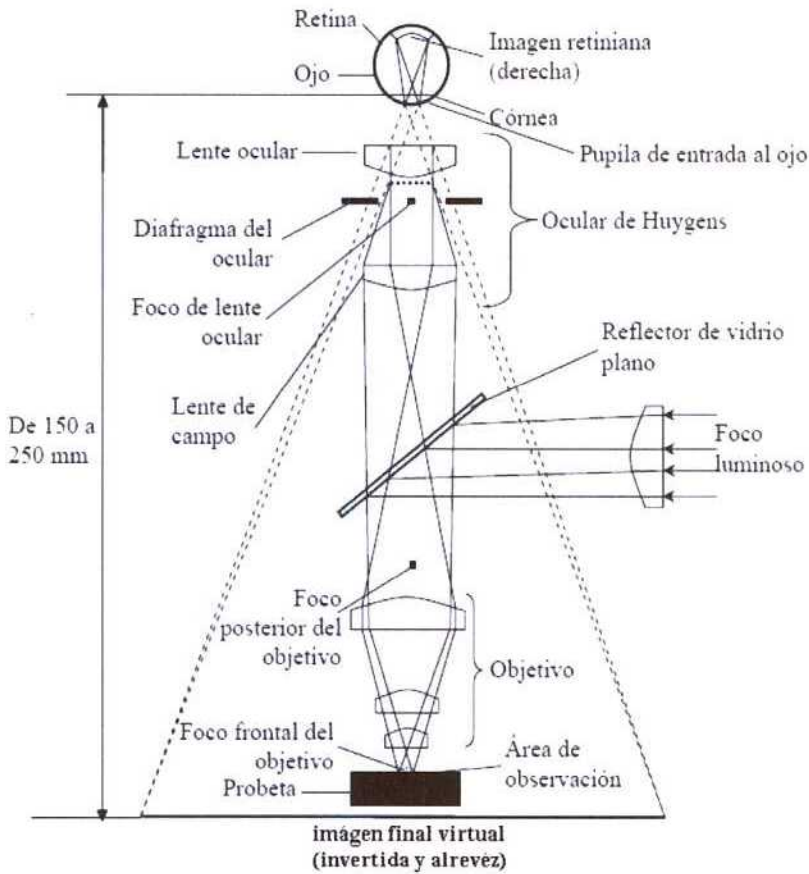


Figura I 6 Esquema del microscopio de luz reflejada. Microscopio metalográfico [10].

1.2.2 Difracción de rayos-X

1.2.2.1 Naturaleza de los rayos-X

Roentgen descubrió los rayos-X en 1895, mientras estudiaba el fenómeno de las descargas en los gases. Usando un sistema de rendijas, encontró que [11, 12]:

- a) Los rayos-X se desplazan en línea recta,
- b) No tienen carga (ya que no son desviados por campos eléctricos o magnéticos),
- c) Éstos exhiben un comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de aprox. $\lambda = 1 \times 10^{-8}$ cm.
- d) Las ondas son transversales, (al demostrarse que se pueden polarizar al dispersarlas en diversos materiales).

1.2.2.2 Fundamentos de difracción de rayos-X: Ley de Bragg

Consideramos la reflexión de un haz de rayos X sobre un sólido cristalino, como se muestra en la **Figura I 7.a**. Los planos cristalinos de centros atómicos actúan como espejos reflejando el haz de rayos-x incidente y las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Millar (hkl) [13].

ANEXO I

Cuando un haz de rayos-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos y se dispersa parcialmente, la que queda pasa a la tercera capa, etc. El efecto acumulativo de esta dispersión por los átomos ordenados en la red cristalina es la difracción del haz. Sin embargo, cuando las ondas que se reflejan de los diferentes planos no están en fase (**Figura I 7.a**) se dan interferencias destructivas – las ondas se debilitan al superponerse. Si las ondas reflejadas en los diferentes planos están en fase, tiene lugar las interferencias constructivas (**Figura I 7.b**). Si consideramos los rayos-X 1 y 2 incidentes a la superficie de un cristal perfecto (**Figura I 7.c**). El rayo 2 recorre la distancia $MP + PN$ en el cristal antes de salir e interferir con el rayo 1. Su interferencia será constructiva si

$$n\lambda = MP + PN \quad (I\ 4)$$

Donde $n = 1, 2, 3$, son los órdenes de difracción. Puesto que

$$MP = PN = d * \sin\theta \quad (I\ 5)$$

Tenemos la condición de interferencia constructiva (la ley de Bragg)

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (I\ 6)$$

- a) Para ángulos arbitrarios de incidencia la reflexión es destructiva.
- b) Para ángulos de rayos reflejados que están en fase se refuerzan mutuamente,
- c) Similar a (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda.

En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde $n = 1$, y en este caso la ley de Bragg toma la forma

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (I\ 7)$$

La ley de Bragg, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda λ de la radiación de rayos-X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos. La ley de Bragg sirve para caracterizar la estructura cristalina de todos los sólidos. Hay que tener en cuenta que el haz dispersado puede propagarse en todas las direcciones.

ANEXO I

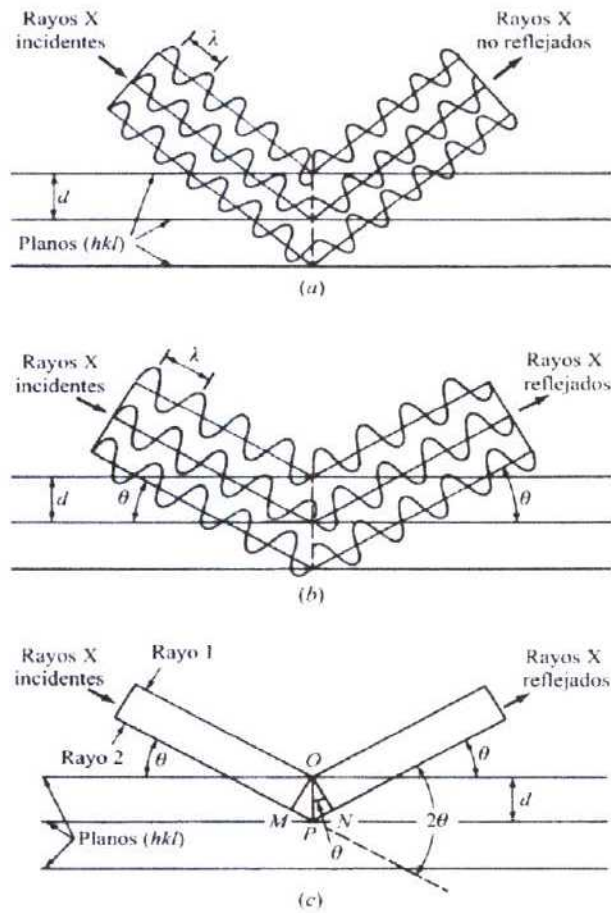


Figura I 7. Reflexión de un haz de rayos-X, por los planos (hkl) de un cristal [14].

1.2.2.3 Difractómetro de rayos-X

Los difractómetros incluyen las siguientes partes básicas:

- 1) Tubo de rayos-X
- 2) Goniómetro con porta muestras
- 3) Contador/registrador de rayos-X

En la **Figura I 8** presentamos un esquema para explicar cómo funciona un Difractómetro de rayos-X. Un haz electrónico se produce en el filamento recorrido por una corriente eléctrica, F. Se aplica un alto voltaje entre el filamento y el ánodo para acelerar los electrones hacia el ánodo A, el cual comúnmente debe enfriarse con agua.

Para obtener un máximo rendimiento de los rayos-X, se usa un material pesado para el ánodo, por ejemplo el cobre; sin embargo, se puede usar casi cualquier sustancia sólida. Los rayos-X emitidos por el ánodo se coliman en un haz por medio de los diafragmas de plomo, D, y se reflejan mediante el cristal, C. Para un ángulo θ dado, se reflejarán sólo las longitudes de onda para las que se satisfaga la ley de Bragg. El haz reflejado se colima mediante un segundo grupo de diagramas, D', y se detecta por medio del detector cuya función es amplificar las intensidades de las radiaciones que sobre él inciden.

ANEXO I

Los rayos-X penetran por una ventana delgada y pasan entre dos placas, produciendo la ionización del gas contenido en esta región. Los iones son atraídos por la placa aislada debido al campo eléctrico producido por la batería, B, haciendo que fluya una corriente por el galvanómetro, G, cuya potencia es proporcional a la intensidad del haz de rayos-X reflejado. Al determinar la corriente del galvanómetro en función del ángulo θ , el espectro de rayos-X que produce el ánodo se mide como una función de dicho ángulo.

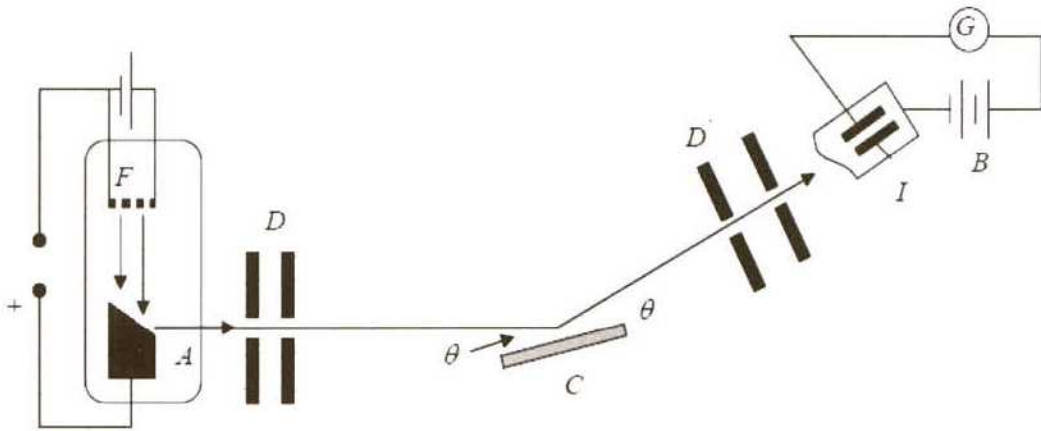


Figura I 8. Funcionamiento de un Difractómetro de rayos-X [14].

1.2.2.4 Método de Laue. Orientación de monocristales

1.2.2.4.1 Principio del Método

En el método de Laue (**Figura I 9**), un haz de rayos X de un espectro amplio de longitudes de onda incide sobre un cristal. El cristal selecciona y difracta los valores de λ cuyos planos existentes espaciados una distancia d y con un ángulo de incidencia θ satisfacen la ley de Bragg. La fuente de rayos X es tal que produce un haz con un amplio rango de longitudes de onda, por ejemplo de $0,2 \text{ \AA}$ a $2 \text{ \AA}$. Antes de incidir el haz es colimado, las dimensiones de la muestra cristalina puede ser tan pequeña en superficie como de 1 mm^2 . La radiación difractada se recoge utilizando una placa fotográfica, ubicada a 3 cm de la muestra en geometría de retro-dispersión. El patrón de difracción consiste de una serie de manchas de puntos. El patrón muestra la simetría del cristal. El diagrama consiste en un conjunto de puntos cuya distribución depende de la orientación del monocristal. Puesto que no se conoce la longitud de onda de las distintas reflexiones, no se pueden calcular los espaciados reticulares correspondientes, y tampoco tienen sentido las medidas de intensidad. Por lo tanto la información que puede obtenerse a partir de un diagrama de Laue se limita a una serie de relaciones geométricas que finalmente permite conocer la orientación de las direcciones cristalográficas respecto de alguna referencia exterior de la muestra, por ejemplo una arista o superficie, o la dirección del haz incidente [15].

El principio del método de Laue para orientar monocristales, es el siguiente [15]: las normales a las familias de planos difractantes siempre bisectan el ángulo $(180^\circ - 2\theta)$ formado

ANEXO I

por el haz primario y cada haz difractado. Si los polos correspondientes a cada una de los rayos normales se grafican en una proyección estereográfica una vez medidos los distintos ángulos interplanares. Esta información es suficiente para determinar unívocamente la orientación del cristal.

En la **Figura I 10** se muestra esquemáticamente el montaje de una experiencia de Laue por reflexión, método usado en el laboratorio para la orientación de monocristales. Un haz de rayos-X definido por un colimador puntual incide sobre la muestra en el sentido del eje z. El haz difractado por una familia de planos (hkl) de la muestra, se registra sobre la película en un punto P (x, y). La normal a dicha familia se indica con MD en la misma figura siendo D el punto de intersección con el plano (x, y). El pasaje a la proyección estereográfica se ve facilitado si se tiene en cuenta que los haces difractados por familias de planos pertenecientes a una misma zona están ubicados sobre una superficie cónica cuyo ángulo de semiapertura Φ es igual al ángulo que forma el eje de zona, MH en el ejemplo de la **Figura I 10**, con el haz transmitido de rayos-X. La intersección de estos conos con la película plana da lugar a elipses. En el montaje por reflexión es $\Phi > 45^\circ$ y las manchas de difracción correspondientes a planos de una misma zona se disponen sobre hipérbolas (o eventualmente rectas) que pasan por el origen.

La orientación de las distintas normales, que determina finalmente la orientación del cristal, queda definida por los valores de los ángulos γ y δ indicados en la **Figura I 10**. Estos últimos pueden calcularse a partir de las coordenadas (x, y) de las manchas de difracción correspondientes. En efecto, de la **Figura I 10**

$$\left. \begin{array}{l} x = OP \sin \beta \\ y = OP \cos \beta \end{array} \right\} \frac{x}{y} = \tan \beta \quad (\text{I } 8)$$

y si 2θ es el ángulo de Bragg correspondiente a la reflexión P

$$\tan(180 - 2\theta) = \frac{OP}{OM} \quad \sigma = 90 - \theta \quad (\text{I } 9)$$

Es importante tener en cuenta que las normales a los planos pertenecientes a la zona definida por el eje MH de la **Figura I 10**, pertenecen todas a un mismo plano, perpendicular a MH, que corta a la película según la recta AB.

Los ángulos γ y δ verifican las relaciones:

$$\tan \beta = \frac{CD}{CO} = \frac{CM \tan \delta}{CM \sin \gamma} = \frac{\tan \delta}{\sin \gamma}, \quad \gamma = 90 - \phi \quad (\text{I } 10)$$

$$\tan \sigma = \frac{OD}{OM} = \frac{CD}{\sin \beta} \cdot \frac{1}{CM \cos \gamma} = \frac{\tan \delta}{\sin \beta \cos \gamma} \quad (\text{I } 11)$$

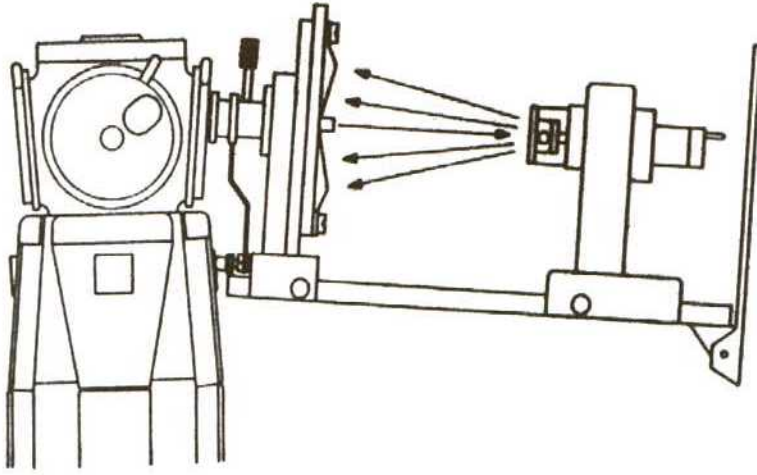


Figura I 9. Esquema del equipo utilizado para realizar un Laue, donde se detalla la fuente de radiación, el soporte con la placa fotográfica y el portamuestra [16].

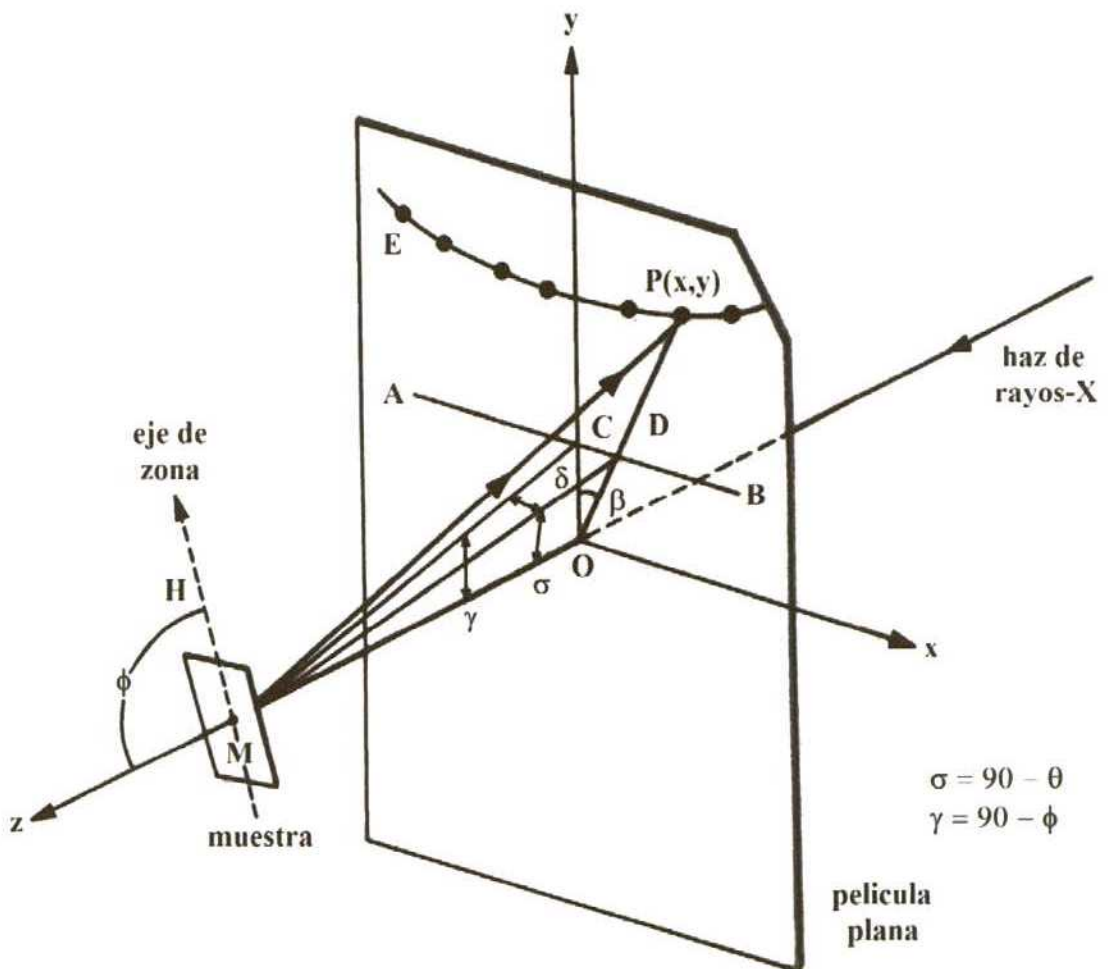


Figura I 10. Esquema del montaje de Laue por reflexión, utilizado para la orientación de monocristales. Los polos correspondientes a una misma zona se ubican sobre la misma hipérbola en el diagrama [15].

La resolución simultánea de las ecuaciones I 10 y I 11 permite obtener los valores buscados de γ y δ en función de σ y β , que se obtienen directamente a partir de las coordenadas (x, y) de la mancha de difracción, para una distancia muestra-película dada. El polo se ubica finalmente en la proyección estereográfica orientando la red de Wulff [15]. El centro de la proyección corresponde a la dirección del haz incidente.

Repitiendo esta operación para cada una de las reflexiones presentes en el diagrama se obtiene la proyección estereográfica de los principales polos de la muestra. La orientación de la misma se deduce fácilmente comparando las distancias angulares entre los polos con los valores dados por las tablas de ángulos interplanares. De esta manera se encuentran los índices (hkl) de cada polo y la ubicación de éstos respecto de la dirección de referencia.

1.2.2.4.2 Red de Greninger

El pasaje del diagrama de difracción a la proyección estereográfica se ve facilitado mediante la carta o Red de Greninger [15]. Esta es la resolución gráfica de las ecuaciones (4.7) y (4.8) para un valor dado de la distancia muestra-película, en este caso $OM = 3$ cm. La red de Greninger está compuesta por las familias de hipérbolas, correspondientes a distintos valores constantes de γ y δ . Superpuesta al diagrama de Laue (siempre en reflexión) esta carta proporciona directamente las coordenadas angulares (γ , δ) de la normal a la familia de planos que dio lugar a cada mancha de difracción. El pasaje de la proyección estereográfica se utiliza de acuerdo a la **Figura I 10**.

Teniendo en cuenta que cada hipérbola ($\gamma = \text{constante}$) le corresponde un círculo máximo en la proyección estereográfica, también pueden trasladarse hipérbolas enteras en lugar de graficar las manchas individuales.

Para ello se gira el diagrama de difracción alrededor de su centro O hasta que la hipérbola coincida con una de las curvas $\gamma = \text{cte}$ de la red [15]. La proyección estereográfica se gira en el mismo sentido un ángulo β respecto de la red de Wulff, y se traza el círculo máximo correspondiente al ángulo γ .

Repitiendo la operación para las hipérbolas más nítidas del diagrama se obtiene un conjunto de círculos máximos, cuyas intersecciones corresponden generalmente a polos de índices bajos. Midiendo las distancias angulares entre éstos, y comparando con las tablas de ángulos interplanares, es fácil ubicar el triángulo fundamental de la proyección tipo y determinar la orientación del cristal.

En el **ANEXO III** se detalla la orientación de un lingote monocristalino de CZT.

1.2.3 Espectrometría infrarroja de transmisión (Fourier Transmission Infrared spectrometry: FTIR)

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector **Figura I 11**.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz³. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser

ANEXO I

constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero.

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas.

Los espectros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal “multiplex” porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.

b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.

c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.

d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales

³ **Nota:** En este caso, el divisor de haz consiste de una película muy delgada de germanio. Cabe señalar que el tipo de divisor utilizado depende de la región del infrarrojo que se quiera detectar, en el presente trabajo se trata del infrarrojo medio.

ANEXO I

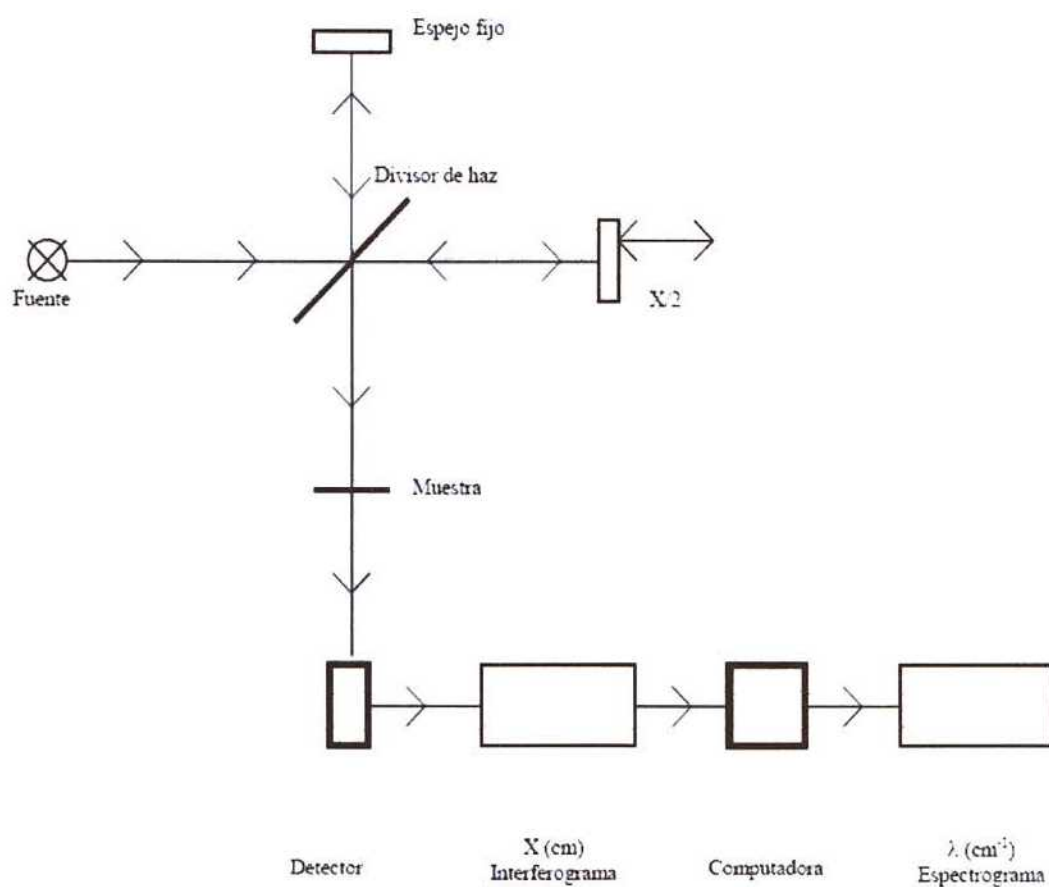


Figura I 11. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier [14].

2 Modelización de las propiedades del CZT, con Métodos Mecano Cuánticos

2.1 Métodos ab initio

2.1.1 Aproximación de Hartree-Fock

Este método se basa en la ecuación de Schroedinger (I 12). En esta ecuación el operador energía " $\hat{H}$ ", aplicado a una función de onda " ϕ " da como resultado un valor constante, la energía " E " y se recupera la función de onda. La resolución exacta de dicha ecuación, sólo puede hacerse para sistemas con muy pocas partículas. En los demás casos se utilizan métodos aproximados.

La Aproximación de Hartree-Fock, es un primer nivel de aproximación y se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer [17]. La aproximación de Hartree-Fock, el método de Hartree (1928) [18] y Fock (1930) [19], consideran que los núcleos, mucho más pesados que los electrones, se mueven mucho más lentamente. Por eso los podemos "congelar" en posiciones determinadas y considerar que los electrones están en equilibrio instantáneo con ellos. Al hacer esta aproximación, queda una colección de NZ cargas negativas interactuando, que se mueven en el potencial determinado por el núcleo (que ahora se considera en forma externa). El núcleo ya no se mueve, su energía cinética es cero y el primer término de la Ec. 3.3 del capítulo 3, desaparece. El último término se reduce a una constante. Queda el término de la energía cinética del gas de electrones (T), la energía potencial de las interacciones electrón-electrón (V) y la energía potencial de los electrones debido al potencial de los núcleos (V_{ext}). Esto se escribe ahora de la siguiente forma:

$$\hat{H} \phi = E \phi \quad (I 12)$$

$\hat{H}$ es el operador hamiltoniano que actúa sobre la función de onda ϕ que depende de todas las coordenadas del sistema, un operador que permite encontrar las energías que ligan a los electrones en los átomos

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} \quad (I 13)$$

Se trata de una ecuación universal. La información sobre el sistema en particular, núcleos y posiciones, está enteramente determinada por V_{ext} .

2.1.2 Teoría de la Funcional de la Densidad

Este método también está basado en la ecuación de Schroedinger (I 12). Se trata de un segundo nivel de aproximación, la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT, son sus siglas en inglés, Dreizler (1990) [20] y Parr (1989) [21]). Existen distintos métodos para realizar cálculos con la ecuación (I 12), una forma histórica muy conocida es la aproximación de Hartree-Fock (HF) [18, 19]. Un método adecuado para átomos y moléculas y, que se usa mucho en química cuántica. Pero para sólidos no es muy preciso.

ANEXO I

La teoría de la Funcional de la Densidad es un método más moderno y poderoso que HF. Aunque sus orígenes se remontan a los años 30 del siglo 20, se estableció esta teoría, DFT, formalmente en 1964 con los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964) [22], quienes establecieron que existe una correspondencia entre la densidad de estado (ρ_r) fundamental de un sistema de muchos electrones (átomos, moléculas, sólidos) y el potencial externo V_{ext} . Una consecuencia inmediata es que el valor esperado para cualquier observable del estado fundamental es únicamente una funcional exacta de la densidad de estado del electrón. Se escribe una nueva expresión:

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I } 14)$$

$E_{V_{\text{ext}}}$ es la funcional de la energía del estado fundamental y F_{HK} la funcional de Hohenberg y Kohn [22], que es universal para un sistema de muchos electrones. $E_{V_{\text{ext}}}$ alcanza un valor mínimo (igual al estado fundamental de energía) para una densidad que corresponde a V_{ext} .

Un gas homogéneo de electrones, o gas uniforme de electrones es el modelo de Jellium (Ceperley (1980) [23]), un sólido imaginario donde la carga nuclear se disminuye en forma homogénea en el espacio. Este material es completamente isotrópico e idéntico en todo el espacio. Por lo tanto la densidad electrónica es constante:

$$\rho(\vec{r}) = \rho = \frac{N}{V} \quad (\text{I } 15)$$

N es el número de electrones del material y V es el volumen. El parámetro ρ es lo único que se necesita para especificar completamente el gas homogéneo de electrones. Si los electrones no interactúan, es el caso del gas de electrones libres, que es el único que se puede resolver en forma directa. El problema es mucho más complicado para un gas de electrones que interactúan. En este caso los cálculos numéricos para encontrar la energía total se hacen con Monte-Carlo cuántico. Restando la energía cinética de las partículas que no interactúan y la energía de Hartree se obtiene un valor numérico para la energía de correlación e intercambio ϵ_{xc} . Esto se hace para muchas densidades (ρ) y se obtiene la función $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$. Se debe destacar que $\epsilon_{\text{xc}}(\rho)$ es una función de ρ y no una funcional.

La funcional de la densidad de Hohenberg y Kohn [22], F_{HK} , es universal para cualquier sistema. La energía $E_{V_{\text{ext}}}(\rho)$ toma un valor mínimo (igual a la energía total del nivel fundamental) para el estado de densidad fundamental que corresponde a V_{ext} .

Dado un sistema de muchos electrones hay un único potencial externo que a través del hamiltoniano (3.3) y la ecuación de Schroedinger (I 12) da un único nivel fundamental para una función de muchas partículas. A partir de esta función de onda la densidad electrónica correspondiente será fácil de encontrar. Un potencial externo nos permite encontrar de manera claramente definida una única densidad para el nivel fundamental que se corresponde con el mismo.

La ecuación (3.3) se puede escribir fácilmente usando operadores densidad, y suponiendo que la densidad del estado fundamental se conoce y que la contribución del potencial externo puede calcularse exactamente. No se conoce una forma explícita de escribir la funcional F_{HK} . Existe una expresión de F_{HK} que puede usarse para cada átomo, molécula o sólido que se quiera imaginar.

ANEXO I

El segundo teorema hace posible que se use el principio variacional de Rayleigh-Ritz introducido hacia 1909, para poder encontrar la densidad del estado fundamental. Entre los métodos aproximados para resolver la ecuación de Schroedinger independiente del tiempo para varias partículas que interaccionan, se encuentra el método variacional. Este método se basa en el hecho de que si se conoce el operador H (hamiltoniano) para un sistema y ϕ es una función normalizada, que se comporta adecuadamente y satisface las condiciones de contorno del problema, se puede resolver la integral variacional:

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_0 \quad (I 16)$$

donde E_0 es el autovalor más bajo para la energía. El significado de este teorema es que siempre se puede calcular un límite superior de la energía del estado fundamental.

Fuera del infinito número de posibles densidades que se podrían encontrar, la que minimiza $E_{V_{ext}}$ es la densidad del estado fundamental que le corresponde a ese potencial externo $V_{ext}(r)$. Esto sólo se puede hacer si se conoce F_{HK} .

2.1.3 Las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham [24], se publicaron en 1965, lograron que DFT se convirtiera en una herramienta útil y un procedimiento práctico para obtener la densidad de los estados fundamentales. Se escribe nuevamente la funcional de Hohenberg y Kohn [22]. La energía de correlación se define como la parte de la energía total que está presente en la solución exacta, pero ausente en la solución de Hartree-Fock [18, 19]. Las funcionales de la energía total $E_c(\rho)$ y $E_{HF}(\rho)$ correspondientes a los hamiltonianos de Hartree-Fock son respectivamente:

$$E_e = T + V \quad (I 17)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (I 18)$$

$$V = V_H + V_x \quad (I 19)$$

Aquí T y V son las funcionales de la energía cinética exacta y la energía potencial electrón-electrón, T_0 es la funcional de la energía cinética del gas de electrones que no interactúa, V_H es la contribución de Hartree y V_x es la contribución de intercambio. Substituyendo en las ecuaciones precedentes la funcional para la contribución de correlación será:

$$V_C = T - T_0 \quad (I 20)$$

La contribución de intercambio a la energía total se define como la parte que está presente en la solución de Hartree-Fock pero ausente en la solución de Hartree. Así la funcional de Hartree es:

ANEXO I

$$E_H = T_0 + V_0 \quad (I\ 21)$$

Y se puede definir como funcional de la energía de correlación V_x :

$$V_x = V - V_H \quad (I\ 22)$$

A partir de estas nuevas expresiones se puede escribir la funcional de Hohenberg y Kohn [22] de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V + (T - T_0) \\ &= T_0 + V + V_C + V_H - V_H \\ &= T_0 + V_H + V_C + (V - V_H) \\ &= T_0 + V_H + (V_C + V_x) \\ &= T_0 + V_H + V_{xc} \end{aligned} \quad (I\ 23)$$

Aquí V_{xc} es la funcional de energía de correlación e intercambio. No se la puede conocer formalmente ya que contiene las dificultades de intercambio y correlación, que aún no se saben calcular. Si se consideran que se conocen V_{xc} , se puede escribir explícitamente la funcional de la energía:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (I\ 24)$$

Pero también se puede usar el segundo teorema de Hohenberg y Kohn [22] para encontrar el estado fundamental de la densidad, aunque se podría no ganar nada con esta transformación. En lugar de esto se puede interpretar la expresión de la ecuación (I 24) como la funcional de energía del gas de electrones clásico que no interactúa, sujeto a dos potenciales externos: uno debido a los núcleos y uno debido a los efectos de correlación. Esta manipulación de las ecuaciones simplifica el hamiltoniano que ahora toma la siguiente expresión:

$$\hat{H}_{KS} = T_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (I\ 25)$$

Donde el potencial de intercambio y correlación aparece como la derivada de la funcional. Y ahora el teorema de Hohenberg y Kohn [22] puede ser formulado como: la densidad exacta del estado fundamental para un sistema de N electrones es:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (I\ 26)$$

donde las funciones de onda para una sola partícula son las soluciones de la ecuación de Khon-Sham [24], del nivel N de más baja energía:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (I\ 27)$$

Para encontrar la densidad del nivel fundamental no se necesita usar más el segundo teorema de Hohenberg y Kohn [22], se puede confiar en resolver las ecuaciones familiares de Schroedinger para una partícula que interactúa. La alternativa de usar las ecuaciones regulares de Schroedinger lleva a un sistema más difícil de ecuaciones diferenciales por las interacciones entre los electrones. Se debe tener en cuenta que las funciones de onda de una partícula no son las funciones de los electrones. Describen matemáticamente cuasi partículas, sin un verdadero sentido físico. Se garantiza únicamente que la densidad de todas estas cuasi partículas es igual a la densidad electrónica. Tampoco las energías (ϵ_i) de cada partícula aislada son energías de electrones aislados. Tanto el operador de Hartree (V_H) como el operador energía de correlación (V_{xc}) dependen de la densidad ($\rho(r)$), que a su vez depende de las ϕ_i que se buscan. Esto significa que se enfrenta un problema de auto consistencia: las soluciones determinan la ecuación original y la ecuación no se puede escribir y resolver sin conocer la solución. Se necesita un proceso iterativo para que se pueda escapar de esta paradoja. Se puede probar con una densidad inicial y construir el hamiltoniano con ella. Se resuelve el problema de autovalores, y los resultados se usan para obtener la densidad. Lo más probable es que ρ_0 difiera de ρ_1 . Se usa ρ_1 para construir H_{KS2} , que lleva a ρ_2 , y así se continúa calculando y acercándose al valor buscado. Este proceso se puede repetir hasta que las series converjan a una densidad que genera un H_{KSf} que da la solución ρ_f . Esta densidad final deberá ser consistente con el hamiltoniano. El siguiente cuadro resume la descripción anterior:

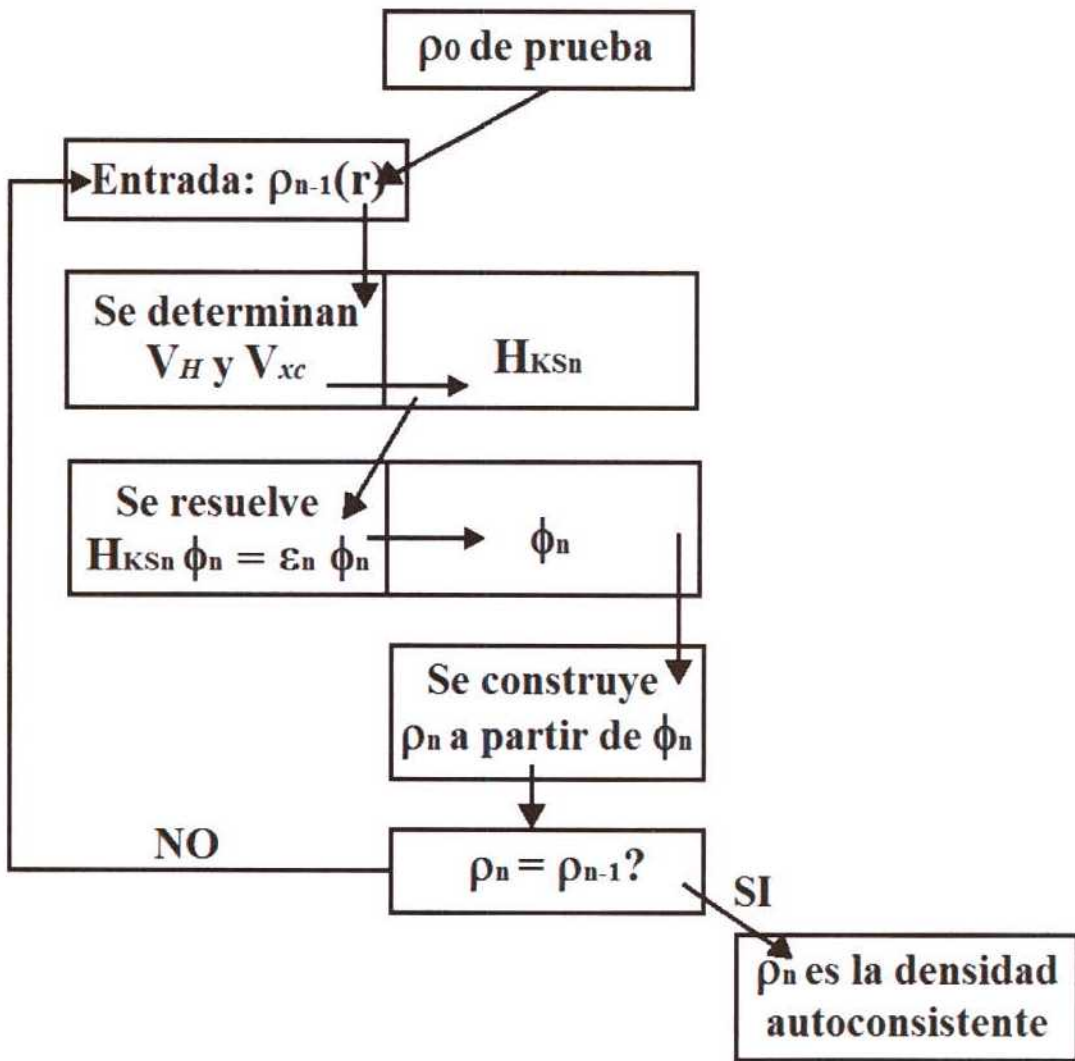


Figura I 12. Diagrama de flujo del cálculo autoconsistente [25].

2.1.4 Aproximación de la Densidad Local

El esquema descrito para Khon-Sham [24] era exacto salvo por la aproximación de Born-Oppenheimer [17], que es la única aproximación realizada. Pero no se ha tenido en cuenta el hecho de que no se conoce la funcional de intercambio y correlación. Y es aquí donde las aproximaciones se consideran en la teoría. La que más se utiliza se conoce como la Aproximación de la Densidad Local (LDA) [26] que postula que la funcional de intercambio y correlación toma la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I\ 28)$$

La función para un gas homogéneo de electrones se conoce numéricamente. Este postulado es bastante razonable: significa que la energía de correlación e intercambio debida a una densidad en particular se puede encontrar dividiendo el material

infinitesimalmente en pequeños volúmenes de densidad constante. Cada uno de esos volúmenes contribuye a la energía de correlación e intercambio en una cantidad igual a la energía de correlación para un volumen idéntico lleno del gas de electrones, que tiene en conjunto la misma densidad que el material original tiene en ese volumen. No hay una ley que garantice que la verdadera energía de correlación e intercambio tenga esta forma, es sólo una aproximación razonable. Debido a esta aproximación, se espera que LDA se comporte bien para sistemas en los que la densidad varía lentamente o se mantenga aproximadamente constante [27], por ejemplo en los sólidos, no así para moléculas que presentan variaciones en la densidad electrónica. Pero sorprendentemente responde bien también en otros casos reales.

2.1.5 Aproximación del Gradiente Generalizado

Para sistemas más complejos, como los moleculares, el modelo de gas uniforme de electrones es un modelo muy simplificado [27]. Para mejorar los cálculos obtenidos con los métodos LDA, se hace la contribución de correlación e intercambio de cada volumen infinitesimal no sólo dependiente de la densidad local en ese volumen sino también de la densidad de los volúmenes vecinos. Esta aproximación se llama Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) [28]. Aunque GGA funciona mejor que LDA, presenta algunos inconvenientes. Hay una sola funcional de intercambio y correlación LDA, porque es la única definición para *exc*. Pero se puede incorporar el gradiente de densidad y por lo tanto varias versiones de GGA (primer inconveniente). Más aún, en la práctica, se ajusta una funcional GGA con parámetros libres, a una gran cantidad de datos experimentales de átomos y moléculas. Los mejores valores de estos parámetros se fijan y la funcional queda preparada para usarse en forma rutinaria en sólidos. Así este cálculo GGA no es *ab initio* estrictamente hablando ya que también se usan algunos datos experimentales (segundo inconveniente). Existen GGA que son independientes de los parámetros experimentales.

2.1.6 El potencial modificado de Becke-Johnson

El potencial de correlación e intercambio de Becke-Johnson (mBJ) es un potencial modificado que sirve para corregir el ancho de banda de energía prohibido (band gap) de los semiconductores. Este potencial introdujo un cambio fundamental respecto del anterior. La modificación del potencial de correlación e intercambio de Becke-Johnson más la correlación LDA (Tran y Blaha 2009 [29]) permite el cálculo del gap con una precisión similar a los cálculos de GW, que es un método más avanzado, basado en la aproximación de Green para la "screen interaction" W (GW) [30] que ha mostrado buenos resultados pero cuenta con el inconveniente de ser costoso desde el punto de vista computacional. Se trata de una aproximación local a un potencial atómico de "intercambio exacto" y un término de detección. Esto es sólo un potencial de correlación e intercambio ($-XC$), no un funcional de energía $-XC$, por lo tanto E_{xc} se obtiene de PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof 1996 [28]), y las fuerzas no se pueden utilizar con esta opción.

2.1.7 Las funciones base

El tercer nivel de aproximación es la utilización de las funciones base. Sin importar si se usó HF o DFT como aproximación, se emplea un conjunto infinito de ecuaciones para un electrón del siguiente tipo: (m es un número entero que cuenta los miembros del conjunto):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_m^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' V_\alpha + V_{ext} \right) \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_m \phi_m(\vec{r}) \quad (I\ 29)$$

Llamamos $\hat{H}_{sp}$ al hamiltoniano de una sola partícula que aparece en la ecuación (I 29) entre paréntesis. Para HF, V_α es el operador de intercambio. Los ϕ_m son los verdaderos orbitales HF de un electrón. El intercambio se trata en forma exacta aunque no se incluya la correlación, pero se la puede agregar. Para DFT, V_α es el operador de intercambio y correlación en L(S)DA, GGA u otra aproximación. El intercambio y la correlación se tienen en cuenta en forma aproximada. Los ϕ_m son expresiones matemáticas de los orbitales de una partícula. La similitud entre las ecuaciones de Hartree-Fock y Kohm-Sham significa que se pueden utilizar las mismas técnicas matemáticas para resolverlas. Resolver cualquiera de estos métodos significa encontrar los coeficientes C_p^m que se necesita para expresar ϕ_m como un conjunto de base:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (I\ 30)$$

La función de onda ϕ_m pertenece a una función del espacio de dimensiones infinitas, P es por lo tanto infinito. En la práctica se trabaja con un número finito de funciones base. Ese número limitado no podrá describir ϕ_m exactamente, pero se puede tratar de encontrar las bases que puedan generar una función lo “más cercana” a ϕ_m . Habiendo elegido las bases (y por lo tanto un conjunto finito de P) nos damos cuenta de que podemos manejar la función (I 29) como un problema de autovalores. La diagonalización de la matriz hamiltoniano nos dará los P autovalores de un conjunto base (si se necesitan más autovalores hay que aumentar P). Cuanto mayor sea P mejor es la aproximación de autovalores, pero será más demandante de tiempo el cálculo de diagonalización de la matriz. Se puede probar matemáticamente que para operadores hamiltonianos que se comportan adecuadamente siempre existe una matriz que es la matriz diagonal. Los elementos de la diagonal son los autovalores del hamiltoniano.

Estas aproximaciones conllevan muchas propiedades de las funciones base y por eso se llaman bases tendenciosas. El arte de la física teórica de la materia condensada es encontrar conjuntos de base que sean simultáneamente eficientes y no tendenciosos. Se han desarrollado dos grandes familias de bases, las ondas planas y las ondas planas aumentadas [31], cada una a su manera intenta contemplar este compromiso.

2.1.7.1 El método de Pseudopotenciales

El conjunto de funciones de base necesarias para tener los autovalores del hamiltoniano para un sólido: deben ser no tendenciosas y eficientes. Un conjunto base que no es tendencioso y es simple es el conjunto de ondas planas. En la práctica no se puede trabajar con un conjunto infinito de funciones base y hay que llevarlo a un límite. Para las ondas planas esto se logra limitando un parámetro $K_{\max}$. Esto corresponde a una esfera de radio $K_{\max}$ centrada en el origen del espacio recíproco. Todos los vectores que caen dentro de esta esfera son los que se tienen en cuenta en el conjunto de base. La energía que se obtiene así se suele llamar la energía de corte. Este proceso se repite para cada punto K de manera de tener una muestra suficientemente densa de la primera zona de Brillouin. El número de ondas planas lo determina la escala más pequeña que queramos describir en el espacio real.

La parte más oscilante de la función es la cola, la región cercana a los núcleos. Pero además esta región en los sólidos está alejada de la región de los átomos donde ocurre la química y los electrones aquí no se comportan muy diferentes de los electrones libres. Entonces se puede reemplazar el potencial de las regiones más internas por pseudopotenciales [32], esto se hace para lograr colas de funciones de onda suavizadas dentro de los átomos y así sólo se necesitan unas pocas funciones planas. En las regiones más externas de los átomos, los pseudopotenciales evolucionan hacia potencial verdadero, de manera que esta región del cristal se comporta como si nada pasara.

No hay recetas únicas para construir pseudopotenciales para un elemento particular. Hay una infinidad de posibilidades. Podemos hablar de dos criterios para juzgar si un pseudopotencial es bueno, su suavidad y su transferibilidad. Un pseudopotencial es suave cuando se necesitan unas pocas funciones de ondas planas para describirlo. Lo que uno realmente quiere es un potencial que se pueda usar en cualquier entorno (moléculas, clusters, sólidos, superficies, aislantes, metales, etc.) en el que se encuentre el elemento. Ese es un potencial transferible.

Aunque el método de los **pseudopotenciales** sea extremadamente útil existen razones por las que otras posibilidades son también atractivas. Como usar un conjunto de ondas planas aumentadas (APW) (aunque este método ya no se usa). Pero es útil describirlo para llegar a sus sucesores el LAPW y el APW+lo.

2.1.7.2 El método APW

En este método, en una región alejada del núcleo, los electrones se pueden considerar bastante libres. Los electrones libres se describen con ondas planas. En la región cercana al núcleo los electrones se comportan como electrones en átomos libres y, quedarán mejor descriptos por funciones atómicas. El espacio queda dividido en dos regiones: una alrededor de cada átomo, una esfera de radio R , que solemos llamar el molde de bollos (muffin tin), la parte del espacio ocupada por las esferas es la región del bollo; la otra es el resto del espacio que llamamos la región intersticial.

El conjunto base APW es dependiente de K como lo era la función de onda plana. La posición dentro de las esferas se da respecto del centro de cada esfera. La longitud y los ángulos especifican la dirección en coordenadas esféricas. En estas ecuaciones aparecen los armónicos esféricos (Y_l^m) que son solución del átomo de hidrógeno y se conocen. Aun así

la energía no queda determinada. Aparecen aquí las soluciones de la parte radial de la ecuación de Schroedinger para el átomo libre, también conocidas. Para el verdadero átomo libre, las condiciones de contorno desaparecen para r (la separación entre las partículas) tendiendo a infinito y esto limita el número de valores de energía para los que se puede encontrar una solución. Pero estas condiciones de contorno no se aplican en este caso y podemos encontrar una solución numérica para cualquier energía. Estos valores no tienen sentido físico en sí mismos, pero eso no causa ningún daño, son sólo parte de las funciones bases, no las autofunciones que buscamos. Y como se parecen mucho a las autofunciones de la región del cristal que buscamos, pueden actuar como autofunciones de forma muy eficiente.

Las condiciones de contorno muestran que si una autofunción es discontinua, su energía cinética no quedará bien definida. Esta situación no puede ocurrir, y debemos lograr que las ondas planas presenten una concordancia entre la función dentro y fuera de la esfera, sobre la superficie completa de la esfera. Para lograrse se expande la onda plana en armónicos esféricos en el origen de la esfera de cada átomo. En principio esto nos daría infinitos términos para poder crear la concordancia. En la práctica habrá que truncarlos en algún valor. La condición de que el producto del radio elegido para el modelo del bollo (R_a) y el valor de corte de las ondas planas ($K_{\max}$) debe tomar el valor de $l_{\max}$, $R_a K_{\max} = l_{\max}$ permite determinar un buen valor para cortar la serie. No es necesario hacer cálculos con más valores que los que determina este requerimiento, porque obtendríamos un comportamiento inestable en los límites de la esfera.

A primera vista parece que se puede usar las APW como conjunto base y seguir de la misma forma que con las ondas planas para determinar los coeficientes de las autofunciones. Pero esto no funciona. Aun no se encuentra la energía. Para que se puedan describir los autoestados se define la energía igual al autovalor de ese estado (energía de la banda). Pero esto es exactamente lo que se está tratando de determinar. El cálculo se comienza forzosamente con un valor de prueba y se toma este como la energía. Con esto se pueden determinar las APW y construir los elementos de la matriz hamiltoniano y la matriz recubrimiento (las APW no son ortogonales). Se determina la ecuación secular y las energías de prueba deben ser raíces de esta ecuación. Esto no siempre ocurre y hay que probar un nuevo valor. Como ha cambiado la energía hay que determinar nuevos APW y lo mismo con los elementos de matriz. Con la ayuda de algoritmos, esta prueba continua hasta que se encuentra la raíz que buscamos. Y en ese momento el procedimiento se reinicia para conseguir el siguiente valor de energía. Ahora el tamaño del conjunto base se puede estimar en unas 131 APW contra unas 270 de las ondas planas.

El tiempo de cálculo queda determinado principalmente por la diagonalización de la matriz y aumenta como la potencia al cubo del tamaño de la base, lo que significa que APW es unas diez veces más veloz que un método de pseudopotenciales. Con un conjunto de ondas planas, se encuentran P valores con la diagonalización, con APW se necesita una diagonalización para cada autovalor. Esto hace al método APW inherentemente lento y mucho más lento que el de pseudopotenciales.

2.1.7.3 Mejorando las funciones base:

2.1.7.3.1 El método LAPW

Este método resuelve la ecuación de Kohn-Sham para los estados fundamentales de densidad de estados, energía total y energía de bandas utilizando funciones de base que han sido especialmente adaptadas para el problema. En este método el espacio es dividido en dos regiones (**Figura I 13**):

- (I) esferas atómicas que no se solapan (MT) (cada una centrada en los sitios atómicos), y
- (II) la región intersticial (IR).

En cada región se usan dos tipos diferentes de funciones base:

- (I) Adentro de la esfera atómica de radio R , se usa una combinación lineal de funciones radiales de los armónicos esféricos.
- (II) En la región intersticial se hace la expansión de las ondas planas.

En la región IR el conjunto de las bases consiste en ondas planas. Dentro de los esféricos MT el conjunto de las bases está descrito por soluciones radiales de la ecuación de Schrödinger para una partícula a una energía fija y las derivadas de sus energías están multiplicadas por los armónicos esféricos.

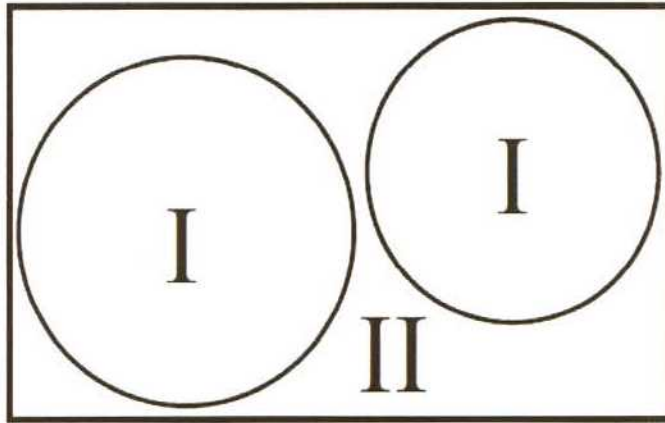


Figura I 13. Partición de la celda unidad en las esferas atómicas (I) y una región intersticial.

El problema con APW es que se tiene que construir los autovalores, aun desconocidos para los autoestados que se buscan. El método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW) permite hacer una expansión de Taylor para encontrar las energías. Se requerirá que la función en la esfera coincida tanto en valor como en pendiente en los límites de la esfera. Esto se puede lograr manipulando las ecuaciones y sus derivadas radiales. Y da como resultado un sistema cuyos coeficientes se pueden resolver.

La precisión del conjunto de ondas planas lo daba $K_{\max}$. Para el conjunto base de APW y de LAPW se puede usar el mismo criterio. Pero es mejor criterio para juzgar la exactitud el $R_{\min}$ entre el menor radio del bollo y el $K_{\max}$. Esto se puede entender como sigue, si el menor radio del bollo aumenta, el punto más cercano al núcleo que puede alcanzar la onda plana se aleja del núcleo. Las partes de la función que ya no se necesitan describir con ondas planas son las que describen un comportamiento brusco, más brusco

que el que aparece en cualquier región fuera de las intersticiales (esto es las más cercanas al núcleo). Se necesitan menos ondas planas para describir el resto, las partes suaves de la función de onda. $K_{\max}$ se puede reducir y $R_{\min}K_{\max}$ debería permanecer constante para que se obtenga una certeza semejante. Reducir $K_{\max}$ implica reducir el tamaño de las matrices y como la diagonalización de las matrices es lo que resulta caro computacionalmente, un valor más grande de $R_{\min}$ puede reducir significativamente el tiempo de computación. Por otro lado $R_{\min}$ no puede ser muy grande, porque los armónicos esféricos no están preparados para describir funciones alejadas del núcleo. Comparando con un conjunto base de ondas planas, el conjunto LAPW puede ser significativamente menor. El tiempo de cálculo (mayormente para determinar la diagonalización) aumenta con el cubo del conjunto base, lo que hace que un LAPW sea 2 a 3 veces más rápido que ondas planas. Pero luego, en el cálculo, hay otros aspectos que van haciendo que LAPW se vuelva casi tan lento como APW.

2.1.7.3.2 LAPW con orbitales localizados (LAPW+LO)

Se detalla a continuación los estados electrónicos que se calculan con el método LAPW. Por ejemplo, no tiene sentido calcular el orbital 1s del Cu, porque este electrón está fuertemente ligado al núcleo y se comporta casi igual que en un átomo de Cu libre. Esos estados se llaman estados del carozo. El criterio es que un estado del carozo no participa directamente en las uniones químicas con otros átomos. Deben estar completamente contenidos dentro del molde del bollo del modelo. Los estados electrónicos que se salen fuera de la esfera del bollo se llaman estados de valencia, son los que participan en las uniones químicas, y son los que trata LAPW. Ocurre con frecuencia que estados con el mismo número cuántico l y diferente n , son estados de valencia. Por eso algunos estados se definen como semi-carozo. Debido a la aparición de este tipo de electrones es necesario agregar otro tipo de funciones base a las LAPW, las llamamos orbitales localizados (LO).

Un orbital localizado se define para un " l " y un " n " en un átomo α particular. Los orbitales localizados son cero en la región intersticial del modelo y en las esferas de átomos diferentes de α , por eso se llaman orbital localizado. En la región del bollo del mismo átomo α se usa la misma base LAPW. Los orbitales localizados no necesitan estar conectados con las ondas planas en la región intersticial, no dependen de K . Agregar orbitales localizados aumenta el conjunto de bases LAPW. Si para cada átomo se agregan estados p y d la base se expande en $3 + 5 = 8$ funciones por átomo en la celda unitaria. Este número es relativamente pequeño comparado con conjuntos de ondas LAPW que son de unos cientos de funciones. A causa de este pequeño aumento se aumenta también el tiempo de cálculo, pero los resultados con LO, son suficientemente mejores como para que valga la pena y se usan siempre.

2.1.7.3.3 El método APW+lo

El problema con el método APW era la dependencia con la energía del conjunto de bases. Este inconveniente se evita en LAPW+LO a costa de usar una base mayor. En el método APW+lo las bases serán independientes de la energía y será del mismo tamaño que el del método APW. En este sentido APW+lo tiene lo mejor de ambos métodos: APW y de LAPW+LO.

APW+lo contiene dos tipos de funciones base. Las primeras son las APW que ya se describieron, con su conjunto de energías correspondientes. Estas energías ya vimos que no son una buena descripción para los autovalores.

Este conjunto se aumenta entonces con un segundo tipo de funciones. Que son las de los orbitales localizados, pero un tipo diferente que las que describimos en LAPW, las llamamos “lo” en lugar de LO. Podemos usar el mismo conjunto de energía que en APW aunque no es estrictamente necesario. Se requiere que el orbital localizado sea cero en el límite del bollo (pero no que su pendiente sea cero). Así las APW y los “lo” son continuos en los límites de la esfera y ambas con derivadas discontinuas. Para resultados exactos las bases APW+lo tienen un tamaño comparable a APW lo que es siempre menos que LAPW+LO. Igualmente se deben obtener los autovalores diagonalizando como en LAPW+LO. Para terminar este análisis se puede decir que habiéndose desarrollado estos modelos que van mostrando mejoras significativas en tiempo de cálculo y exactitud de los resultados se realizan hoy en día conjuntos de base que son combinaciones LAPW/APW+lo. La razón por la que LAPW necesita un $K_{\max}$ mayor que APW se debe a que hay estados que son difíciles de tratar con LAPW. Estos son: los estados de valencia d y f , los estados en átomos que tienen una esfera (del bollo) mucho más pequeña que otras esferas en la celda unitaria.

Es muy ventajoso tratar estos casos con APW+lo. Porque usar APW+lo para un estado significa agregar $2l+1$ orbitales localizados por átomo. Esto hace que el conjunto base de APW+lo para el mismo $R_{\min}K_{\max}$ sea considerablemente mayor que una base LAPW. Pero esto se ve compensado porque el $R_{\min}K_{\max}$ es bastante menor para obtener muy buenos resultados, igualmente es bueno agregar estas funciones sólo cuando es estrictamente necesario. Esta aproximación da lugar a una mezcla de bases LAPW/APW+lo.

El progreso notable en la arquitectura, capacidad y velocidad de las computadoras lleva a obtener un desarrollo continuo de los métodos de mecánica cuántica, permitiendo llevar a cabo cálculos en sistemas cada vez más complejos. Los desarrollos más recientes en teorías como la Teoría de la Funcional de la Densidad [22, 24] proveen perspectivas prometedoras para las áreas que apuntan a hacer conexiones entre las ciencias del estado sólido, la ciencia molecular y la biología. La computación sirve a tres objetivos importantes: primero permite un análisis para la interpretación de los resultados experimentales, segundo ofrecen una guía para nuevos experimentos y tercero permiten la predicción de propiedades que pueden ser difíciles o incluso imposibles de medir [25].

2.1.7.4 Cálculo de las propiedades elásticas con el Wien2k

Las propiedades elásticas de un cristal ideal se pueden calcular deformando la celda unitaria, bajo presión (variando el volumen) o aplicando una tensión. En este proceso los átomos pueden variar sus posiciones y se lo puede llevar al equilibrio conociendo las fuerzas que actúan. A partir de diferentes tensiones a las que se somete la red, se pueden calcular los potenciales estáticos de la red. Con este resultado, se pueden obtener: el volumen de equilibrio, las constantes elásticas y las derivadas de las presiones.

Las propiedades elásticas definen las propiedades del material que se somete a tensión, se deforma y luego se recupera y vuelve a su forma original después de que la tensión cesa. Estas propiedades juegan un papel importante en el suministro de información

ANEXO I

valiosa acerca de la característica de unión entre los planos atómicos adyacentes, el carácter anisotrópico de la unión y estabilidad estructural y se define por lo general por las constantes elásticas C_{ij} .

Las constantes elásticas de los sólidos establecen un vínculo entre el comportamiento mecánico y dinámico de los cristales y, dan información importante sobre la naturaleza de las fuerzas que operan en los sólidos. En particular, proporcionan información de la estabilidad y la rigidez de los materiales y, su cálculo *ab initio* (cálculo de primeros principios) requiere métodos precisos. Por lo tanto, la calidad de las constantes elásticas calculadas proporciona una prueba crítica de la calidad del método presente.

Hay dos métodos conocidos [33-35] para obtener los datos elásticos, a través del modelado *ab initio* de los materiales a partir de sus estructuras cristalinas conocidas, un enfoque basado en el análisis de las energías totales de los estados de tensión propios del material, y un enfoque basado en el análisis de los cambios en los valores de esfuerzo calculado como resultado de cambios en la tensión. En este caso, se elige el primero.

Para estudiar la estabilidad de los compuestos de CZT, se han calculado las constantes elásticas en condiciones normales y bajo presión hidrostática utilizando el método desarrollado recientemente por Thomas Charpin y Morteza Jamal e integrado en el programa de WIEN2k [36]. Los módulos elásticos requieren el conocimiento de la derivada de la energía en función de la tensión de la red. En el caso del sistema cúbico, sólo hay tres constantes elásticas independientes. Los módulos elásticos requieren el conocimiento de la segunda derivada de la energía, en función de la de la tensión de la red. El cambio en la energía total con la distorsión puede ser utilizado para evaluar las constantes elásticas de un sólido. En el caso de la red cúbica, es posible elegir esta tensión de manera que el volumen de la celda unidad se conserve. La deformación (tensión aplicada) conduce a un cambio de la energía total del cristal dada por [33, 37]:

$$\Delta E = E_{tot} - E_0 = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=6}^6 C_{ij} e_i e_j \quad (I\ 31)$$

donde V es el volumen de la celda unidad sin distorsiones, ΔE es el incremento de energía a partir de la tensión con el vector $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$, y C es la matriz de las constantes elásticas. El número de constantes elásticas independientes disminuye con el aumento de la simetría geométrica. Por ejemplo, la simetría ortorrómbica tiene 9 constantes elásticas, la tetragonal tiene 6, la hexagonal tiene 5 y la cúbica sólo tiene 3. Si el cuerpo es isotrópico, el número de módulos independientes puede disminuir aún más, a un número límite de tres módulos independientes, que corresponden a las tres formas de esfuerzos: de tensión, de compresión y de corte [38].

Para un sistema cúbico, hay tres constantes elásticas independientes, C_{11} , C_{12} y C_{44} , y sus vectores primitivos se definen como

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & a/2 & a/2 \\ a/2 & 0 & a/2 \\ a/2 & a/2 & 0 \end{pmatrix} \quad (I\ 32)$$

ANEXO I

donde “a” es la constante de red. Los vectores primitivos a_i ($i = 1, \dots, 3$) se transforman en los nuevos vectores de tensión por medio de

$$\begin{pmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ a'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \times (I + \varepsilon) \quad (\text{I } 33)$$

donde ε es el tensor de deformaciones. Esto enlaza con el vector de deformaciones ε por

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} e_1 & e_6/2 & e_5/2 \\ e_6/2 & e_2 & e_4/2 \\ e_5/2 & e_4/2 & e_3 \end{pmatrix} \quad (\text{I } 34)$$

Aquí se aplica la tensión de corte triaxial $e = (0, 0, 0, \delta, \delta, \delta)$ al cristal, y se obtiene C_{44} de

$$\Delta E/V = 3/2 C_{44} \delta^2 \quad (\text{I } 35)$$

Del mismo modo, el módulo de corte $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ se calcula a partir del volumen de la conservación de la tensión ortorrómbica $e = (\delta, \delta, (1 + \delta)^2 - 1, 0, 0, 0)$ mediante el uso de

$$\Delta E/V = 6 C' \delta^2 \quad (\text{I } 36)$$

También se puede obtener el módulo de corte B sometido a la presión hidrostática mediante el uso de la deformación $(\delta, \delta, \delta, 0, 0, 0)$ de

$$\Delta E/V = 9/2 B \delta^2 \quad (\text{I } 37)$$

o de la conocida relación

$$B = 1/3 (C_{11} + 2 C_{12}) \quad (\text{I } 38)$$

El factor de anisotropía A, la relación de Poisson ν , el módulo de Young Y (GPa), que son las propiedades elásticas de mayor interés para las aplicaciones, también se calculan en función de los datos calculados mediante el uso de las siguientes relaciones [39]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I } 39)$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left[\frac{B - (2/3)G}{B + (1/3)G} \right] \quad (\text{I } 40)$$

$$Y = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (\text{I } 41)$$

ANEXO I

Donde $G = (G_V + G_R)/2$ es el módulo de corte, G_V es el módulo de corte de Voigt correspondiente al límite superior de los valores de G y G_R es el módulo de corte de Reuss correspondiente a la cota inferior de los valores de G y se pueden escribir como:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3 C_{44})/5 \quad (I\ 42)$$

$$5/ G_R = 4/(C_{11} - C_{12}) + 3/ C_{44} \quad (I\ 43)$$

El método de Thomas Charpin y Morteza Jamal utiliza derivadas de segundo orden para calcular las tensiones elásticas de una red cubica. Este paquete calcula constantes elásticas usando derivadas de segundo orden ($E''(\epsilon)$) haciendo un fiteo polinomial ($E = E(\epsilon)$) de la Energía (ϵ) vs la tensión, a tensión cero ($\epsilon = 0$), donde al graficar la energía frente a la tensión se obtiene un mínimo. El comportamiento de las constantes elásticas (derivadas de segundo orden de la energía frente a la tensión) en función de la tensión en torno a la tensión cero (por ejemplo $[-0,005; +0,005]$) debería ser una meseta. El grafico de los resultados permite comprobar el comportamiento de las curvas para diferentes datos y saber cuál es la sensibilidad de los resultados respecto del orden de ajuste. Seleccionar el orden del polinomio más alto para ajustar los resultados finales no es conveniente. Ya que de ello se desprende todo el ruido numérico y, aunque tal ajuste podría pasar por todos los puntos (que conduce a la más pequeña RMS), puede oscilar fuertemente entre los puntos y dar resultados erróneos. Así, es recomendable comprobar la sensibilidad de un resultado respecto al orden de ajuste.

Referencias bibliográficas

- [1] D. Coates, SEM Symposium, IIT Research Institute, Chicago, 1969.
- [2] C. Van Essen and E. Schulson, J. of Materials Science, 4, 1969.
- [3] R. Castaing, A.C. Guinier, R. Acad. Sci. Paris, 232, 1951.
- [4] J.A. Venables and C.J. Harland, Phil. Mag., 27, 1973.
- [5] G.L. Vigna, Caracterización puntual de los materiales por microsonda electrónica, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de Materiales OEA-CNEA, 1995.
- [6] Polymer Science Learning Center, Department of Polymer Science, The University of Southern Mississippi. Copyright 2005. <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>.
- [7] J.M. Albella; A.M. Cintas, T. Miranda y J.M. Serratosa, Introducción a la ciencia de materiales, C.S.I.C., 1993.
- [8] <http://www.materials.co.uk/dsc.htm>
- [9] R. Ueda, J.B. Mullin, Crystal Growth and Characterization, Proceeding of the ISSCG2 Springschool, Japan, 1974. North-Holland Publishing Company -1975.
- [10] G.L.Kehl, Principles of Metallographic Laboratory Practice, 3^a. ed., McGraw-Hill Book Company, New Cork, 1949.
- [11] C. An-Ban, A. Sher. Semiconductor Alloys. Physics and materials engineering, cap. 5, Plenum Press. New York. (1995).
- [12] L.V. Azároff, Buerger Martin J. The powder method in x-ray crystallography, ed. McGraw Hill, (1958).
- [13] M. Zapata-Torres, Tesis Doctoral, Depto. de Física CINVESTAV (1995).
- [14] M. Gonzalez Alcudia, Tesis de Maestría en Tecnología Avanzada, Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas de CdTe:Al, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Altamira, Tamaulipas.
- [15] B.D. Cullity. Elementos of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison Wesley Publishing Company Inc: New York, 1956.
- [16] Manual del Equipo Philips PW 1030.
- [17] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Der. Phys. 84 (1927) 457.
- [18] D. R. Hartee, Proc. Cambridge Philos Soc. 24 (1928) 89.
- [19] V. Fock, Z. Phys. 61 (1930) 126 and ibid. 62 173.
- [20] R. M. Dreizler and E.K.U. Gross, Density Functional Theory, Springer-Verlag (1990) ISBN 3-540-51993-9.
- [21] R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York (1989).
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev., 136 (1964) B864.
- [23] D. M. Ceperley and B.J. Alder, Ground state of the electron gas by stochastic method, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [24] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev., 140 (1965) A1133.
- [25] M.R. Soriano, Estudio de materiales usando mecanica cuantica, revista Proyecciones, Publicación de la Facultad Regional Buenos Aires, Vol.8 No. 1, Abril de 2010, ISSN 1667-8400.

ANEXO I

- [26] J.P. Perdew and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244.
- [27] J. Andrés, J. Beltrán, Química teórica y computacional, Ed. Universidad Jaime I, Castellón de la Plana, (2000).
- [28] P. Perdew, S. Burke, M., Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [29] F. Tran, P. Blaha *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [30] L. Hedin, New method of calculating the one-particle Green's Function with application to the electron-gas, problem, *Phys. Rev.*, 139 (1965) A796.
- [31] T.L. Loucks., Augmented Plane Wave method: a guide to performing electronic structure calculations, Benjamin, New York (1967).
- [32] W.E. Pickett, Pseudopotential methods in condensed matter applications, *Computer Physics Reports* 9 (1989) 115.
- [33] Y. Le Page, P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 104104.
- [34] S.Q. Wang, H.Q. Ye, *Phys. Stat. Solid (b)* 240 (2003) 45.
- [35] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11 (2003) 23.
- [36] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, and augmented-plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Univ. Wien, Viena, Austria 2001.
- [37] Koteski, H. Haas, E. Holub-Krappe, N. Ivanovic, H.-E. Mahnke. "Bond lengths in Cd_{1-x}Zn_xTe beyond linear laws revisited", *J. of Alloys and Compounds*, 371 (2004) 138.
- [38] Brian S. Mitchell, An introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers, J. Wiley and Sons, Inc. Publication, Tulante University, Hoboken, New Jersey (2004).
- [39] B.H. Lee, *J. Appl. Phys* 41 (1970) 2988.

ANEXO II

Cálculo de los números de Grashof, Prandtl y Rayleigh para determinar el tipo del flujo del fluido en el Modelado del crecimiento monocristalino, con Métodos Numéricos basados en Elementos Finitos

El número de Grashof juega un papel análogo en convección natural al que ofrece el número de Reynolds en convección forzada. El número de Grashof expresa la relación entre las fuerzas de empuje, debidas a la flotación, y las fuerzas viscosas del fluido opuestas al movimiento del mismo. Como se ha explicado antes las fuerzas de origen hidrostático son las responsables del movimiento fluido en convección natural, pues este movimiento está basado en las diferencias de densidad desarrolladas por el calentamiento del fluido. El número de Grashof es:

$$Gr = \frac{\rho^2 * g \cdot \beta * \Delta T * D^3}{\mu^2}$$

ρ = densidad del fluido

g = aceleración debido a la gravedad de la tierra

β = coeficiente volumétrico de expansión térmica = $\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} = 1/T$; T en Kelvin

$\Delta T = (T_s - T_\infty)$: diferencia de temperatura entre el cuerpo y el fluido ambiente

T_s = temperatura de la fuente o superficie

T_∞ = temperatura de la película o temperatura ambiente

L = longitud característica (ó D = dimensión característica del cuerpo).

μ = viscosidad dinámica del fluido.

El número de Prandtl es una propiedad sólo del fluido; es la relación entre la difusión de cantidad de movimiento dado por la viscosidad cinemática ν , y la difusión del calor, α , por conducción.

$$Pr = \frac{\mu * C_p}{k} = \frac{\nu}{\alpha}$$

μ = viscosidad dinámica (μ/ρ) (Pa.s = Kg/ms).

α = difusividad térmica ($k/\rho.C_p$). (m^2/s).

C_p = calor específico a $P=cte$. (J/KgK).

ν = viscosidad cinemática (μ/ρ) (m^2/s).

k = conductividad térmica (J/msK).

Suele emplearse otro número adimensional en problemas de convección libre o natural, el número de Rayleigh, definido como el producto del número de Grashof por el número de Prandtl. El número de Rayleigh, señala el umbral entre el régimen laminar y turbulento en el caso de convección libre.

$$Ra = (Gr) * (Pr)$$

ANEXO II

Cuando es $Ra > 1708$, las fuerzas de flotación superan la resistencia del fluido e inician las corrientes de convección naturales, que se observan en la forma de celdas hexagonales llamadas células de Bénard. Para $Ra > 3 \times 10^5$, las células se rompen y el movimiento del fluido se vuelve turbulento.

Para cajas horizontales que contienen aire, Jakob (1949) [1, 2], recomienda las siguientes correlaciones simples (Libro de Cengel, pag 479, ec. 9.44 [2]) para flujo LAMINAR Con convección natural:

$$Nu = 0,195 * Ra_L^{\frac{1}{4}} \quad 0,5 \times 10^4 < Ra_L < 4 \times 10^5$$

Estas relaciones también pueden ser utilizadas para otros fluidos con $0,5 < Pr < 2$

Cálculo de los números adimensionales para el CZT:

Propiedades del CZT (*):	Valores
densidad del fluido ($\rho = \text{kg/m}^3$)	5620
coeficiente volumétrico de expansión térmica ($\beta = 1/\text{K}$)	$6,3629 \times 10^{-6}$
viscosidad dinámica ($\mu = \text{Pa.s}$)	0,0025
conductividad térmica ($k = \text{J/msK}$)	1,085
calor específico a P=cte. ($C_p = \text{J/KgK}$)	314
diámetro de la ampolla interna de cuarzo que contiene CZT ($D = \text{m}$)	0,0125

(*) las referencias de las propiedades se detallan en el Capítulo 3, sección 3.3.1.4.1.5.

$$Gr = \left(\frac{5620^2 * 9,81 * 6,3629 \times 10^{-6} * 0,0125^3}{0,0025^2} \right) * (1385 - 1365) = 12321,574$$

$$Pr = \left(\frac{0,0025 * 314}{1,085} \right) = 0,724$$

$$Ra = Gr * Pr = 8921,037$$

De acuerdo al resultado del número de Rayleigh el flujo del fluido es LAMINAR.

Referencias bibliográficas

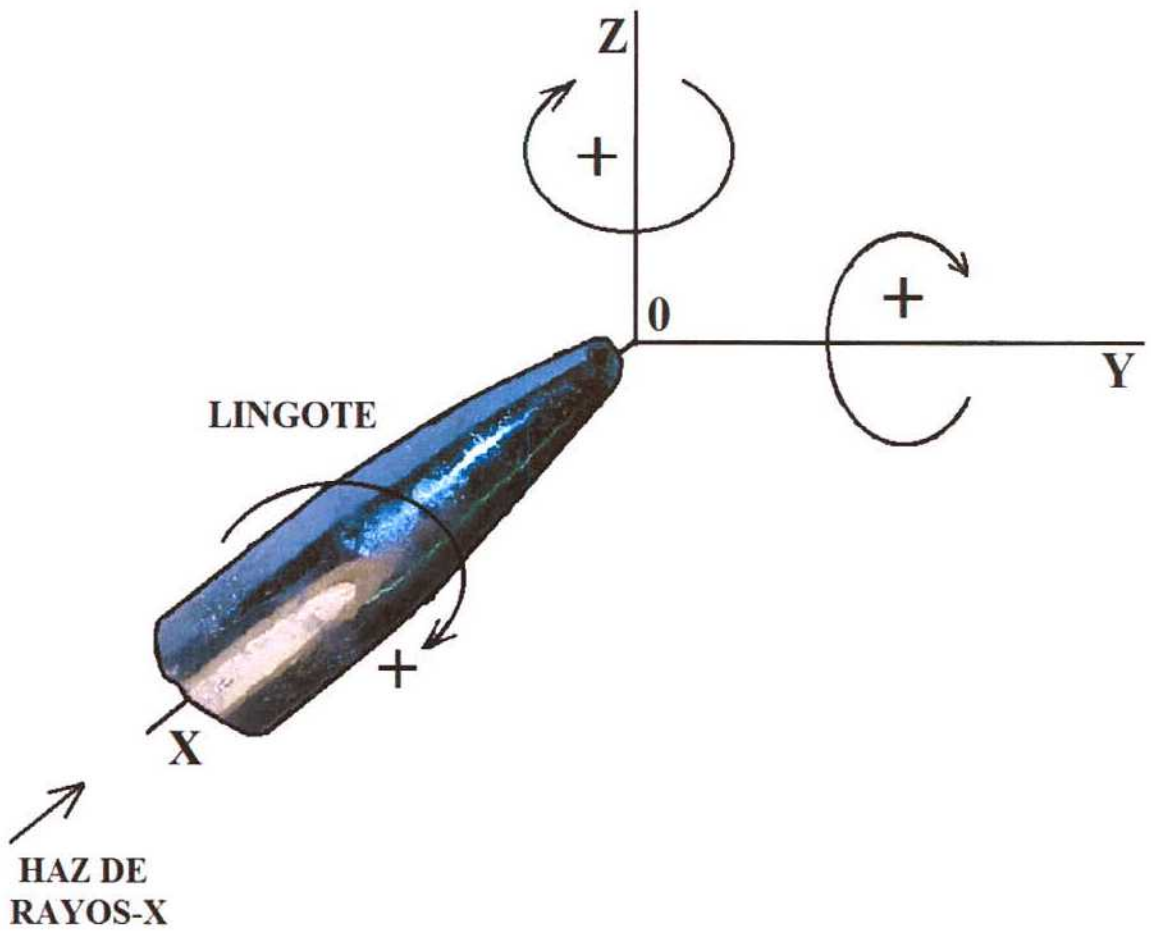
[1] M. Jakob. Heat Transfer. New York: Wiley, 1949.
[2] Heat Transfer: A Practical Approach, Yunus A. Cengel, Mcgraw-Hill (Tx); 2nd edition (November 1, 2002).

ANEXO III

Orientación de un lingote en la dirección $\langle 111 \rangle$

Verificación de la orientación cristalina del lingote $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecido a 1,66 mm/h

Para realizar la verificación de la orientación cristalina se utiliza un sistema de referencia en donde el lingote se ubica sobre el eje x (la punta del lingote está en el punto de coordenadas (0/0/0)) y se indica el sentido de giro horario de cada eje:



ANEXO III

Para realizar la orientación del lingote se efectuó la siguiente secuencia de diagramas de Laue sobre la cara del lingote.

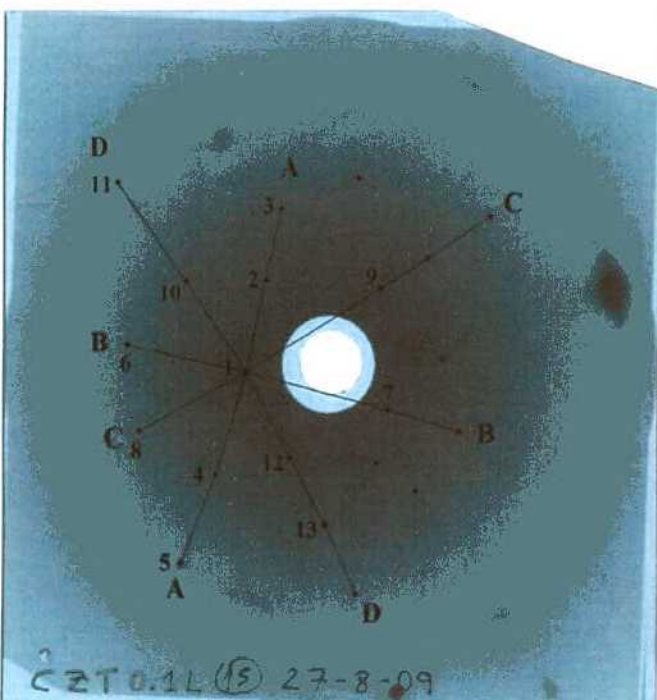


Figura 1: $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ -27-8-09

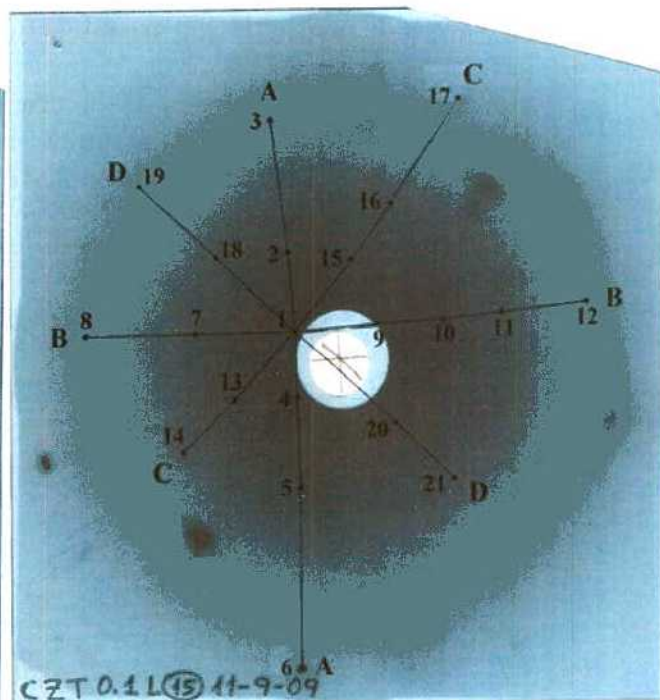


Figura 2: $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ -11-9-09

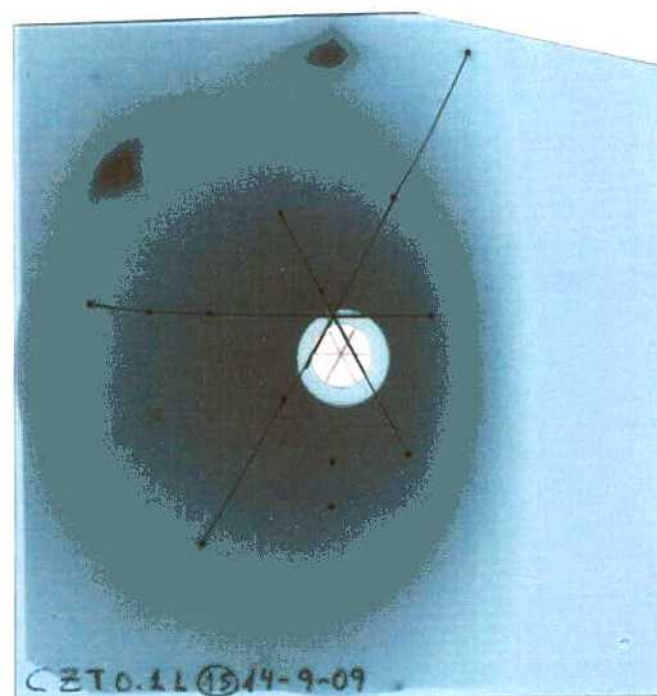


Figura 3: $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ -14-9-09

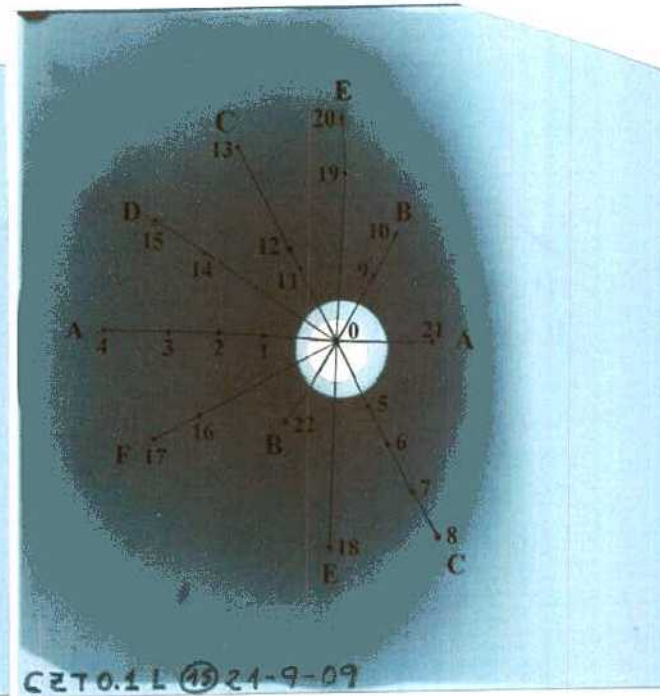
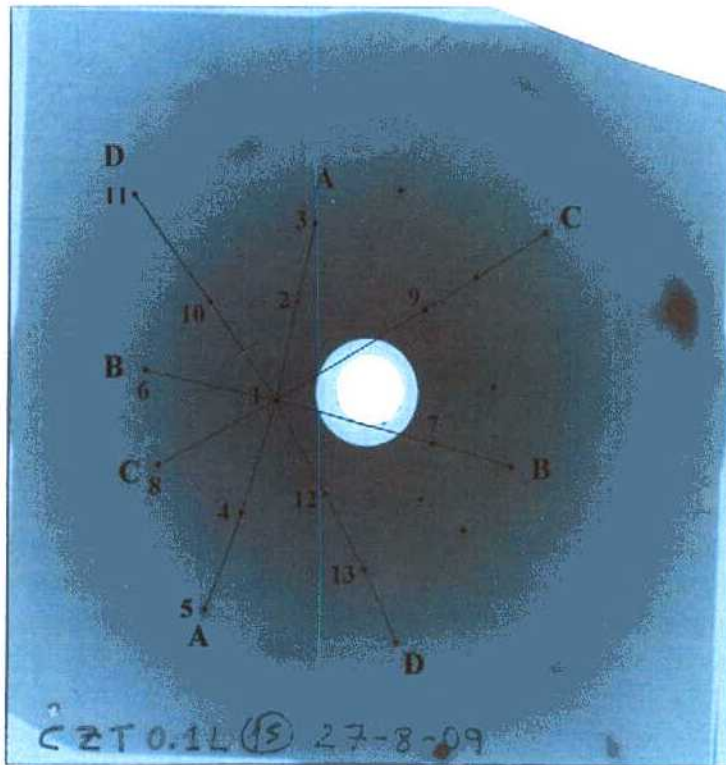


Figura 4: $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ -21-9-09

ANEXO III

Análisis del diagrama de Laue CZT0.1L(15)-27-8-09:

La simetría del diagrama de Laue corresponde al plano de la familia (100), debido al eje de orden 4 (dos ejes que se cortan en forma perpendicular originando cuatro ángulos rectos, ramas A y B ó ramas C y D entre sí, esto fue corroborado midiendo con la carta de Greninger [1]). Se comprueba esta hipótesis operando de la siguiente manera:



El diagrama de puntos se divide en una serie de zonas, las mismas corresponden a puntos ubicados sobre hipérbolas o líneas rectas. Se asigna un número a cada punto. Las distancias angulares entre los puntos se miden utilizando la carta de Greninger [1]. Se distinguen las siguientes zonas:

Zona A:

1-2: 12°

1-3: $19,4^\circ$

1-4: 12°

1-5: 19°

Zona B:

1-6: 12°

1-7: 20°

Zona C:

1-8: 12°

1-9: 21°

Zona D:

1-10: 12°

1-11: 20°

1-12: 12°

1-13: $20,7^\circ$

Se toman las siguientes mediciones angulares, entre polos que pertenecen a distintas zonas, para realizar una verificación:

ANEXO III

2-10: 9°	6-7: 32°
10-6: $8,7^\circ$	6-9: $30,5^\circ$
6-8: 9°	6-5: $22,5^\circ$
6-2: $16,2^\circ$	12-11: 33°
6-4: 17°	12-3: 30°
8-12: $16,8^\circ$	12-10: $24,5^\circ$
8-4: 9°	12-5: 13°
4-12: $8,6^\circ$	8-3: $29,5^\circ$
5-13: $14,5^\circ$	8-9: 33°
13-7: 15°	8-11: $23,5^\circ$
7-9: $15,5^\circ$	3-7: $27,5^\circ$
9-3: 15°	2-7: $23,5^\circ$
3-11: 15°	2-6: $16,5^\circ$
11-2: 15°	6-4: 17°
11-6: 15°	4-7: $22,5^\circ$
5-8: 14°	7-5: 26°
5-12: 13°	

Por rotación de 90° respecto del (100) hipotético, se verifica que el punto 2 se transforma en el punto 6 y éste por otra rotación de 90° en el 4, ya que los tres puntos presentan las mismas distancias angulares entre sí de $16,6^\circ$ en promedio (6-2 y 6-4) y respecto del punto 1 de 12° (1-2, 1-4 y 1-6). También se verifica que por una rotación de 90° el punto 10 se transforma en el punto 8 y éste por otra rotación de 90° en el 12. Con lo cual el punto 1 corresponde a un eje de orden 4. El eje de orden 4 se prueba con la equivalencia de los planos mencionados.

Luego se realiza una asignación de planos a cada punto. La asignación de planos ó indexación fue realizada por prueba y error, empleando el programa JCrystal [2] y otras referencias como guía [2-4], hasta encontrar una indexación que verifique. Una de las propuestas fue la siguiente:

- 1: (001)
- 2: (-105)
- 3: (-308)
- 4: (105)
- 5: (308)
- 6: (0-15)
- 7: (038)
- 8: (1-17)
- 9: (-227)
- 10: (-1-17)
- 11: (-1-14)
- 12: (117)
- 13: (114)

Finalmente se procede a la verificación de los índices asignados propuestos:

ANEXO III

Para determinar el ángulo entre dos planos del sistema cúbico en forma analítica se utiliza la siguiente expresión [1]:

$$\cos \alpha = \frac{h_1 * h_2 + k_1 * k_2 + l_1 * l_2}{\left[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) * (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (*)$$

Luego se realiza una comparación de los valores medidos en el diagrama con la carta de Greninger [1] con los valores obtenidos en forma analítica de la expresión (*):

Valor de la medición: 2-10 = (-105) ^ (-1-17) = 9°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,70^\circ$

Valor de la medición: 10-6 = (-1-17) ^ (0-15) = 8,7°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,70^\circ$

Valor de la medición: 6-8 = (0-15) ^ (1-17) = 9°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,70^\circ$

Valor de la medición: 8-4 = (1-17) ^ (105) = 9°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,70^\circ$

Valor de la medición: 4-12 = (105) ^ (117) = 8,6°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,70^\circ$

Valor de la medición: 5-13 = (308) ^ (114) = 14,5°

Valor calculado con (*): $\alpha = 15,1^\circ$

Valor de la medición: 13-7 = (104) ^ (038) = 15°

Valor calculado con (*): $\alpha = 15,1^\circ$

Valor de la medición: 7-9 = (038) ^ (-227) = 15,5°

Valor calculado con (*): $\alpha = 16,0^\circ$

Valor de la medición: 9-3 = (-227) ^ (-308) = 15°

Valor calculado con (*): $\alpha = 16,0^\circ$

Valor de la medición: 3-11 = (-308) ^ (-1-14) = 15°

Valor calculado con (*): $\alpha = 15,1^\circ$

Valor de la medición: 6-7 = (0-15) ^ (038) = 32°

Valor calculado con (*): $\alpha = 31,9^\circ$

Valor de la medición: 6-9 = (0-15) ^ (-227) = 30,5°

Valor calculado con (*): $\alpha = 31,0^\circ$

ANEXO III

Valor de la medición: $6-5 = (0-15) \wedge (308) = 22,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 23,3^\circ$

Valor de la medición: $12-11 = (117) \wedge (-1-14) = 33^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 30,9^\circ$

Valor de la medición: $12-13 = (117) \wedge (-308) = 30^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 29,7^\circ$

Valor de la medición: $12-10 = (117) \wedge (-1-17) = 24,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 22,8^\circ$

Valor de la medición: $12-5 = (117) \wedge (308) = 13^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,8^\circ$

Valor de la medición: $8-3 = (1-17) \wedge (-308) = 29,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 29,7^\circ$

Valor de la medición: $8-9 = (1-17) \wedge (-227) = 33^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 33,4^\circ$

Valor de la medición: $8-11 = (1-17) \wedge (-1-14) = 23,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 22,5^\circ$

Valor de la medición: $3-7 = (-308) \wedge (038) = 27,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 28,8^\circ$

Valor de la medición: $2-7 = (-105) \wedge (038) = 23,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 23,3^\circ$

Valor de la medición: $2-6 = (-105) \wedge (0-15) = 16,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 15,9^\circ$

Valor de la medición: $6-4 = (0-15) \wedge (105) = 17^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 15,9^\circ$

Valor de la medición: $4-7 = (105) \wedge (038) = 22,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 23,3^\circ$

Valor de la medición: $7-5 = (038) \wedge (308) = 26^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 28,8^\circ$

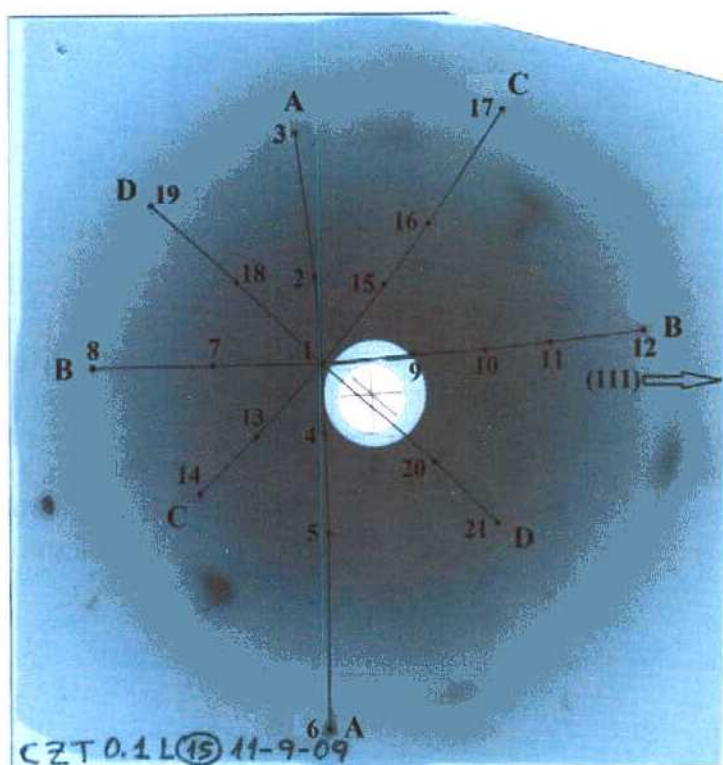
Comparando los resultados de las mediciones con los valores calculados con la expresión (*), se verifica que los índices asignados al patrón de puntos es satisfactorio, donde por ejemplo el punto 1 corresponde al polo (001).

ANEXO III

Análisis del diagrama de Laue CZT0.1L(15)-11-9-09:

Luego de examinar el Laue anterior (CZT0.1L(15)-27-8-09), se despegó el lingote del soporte y se lo rotó 26° alrededor de su eje en sentido antihorario para poner en forma horizontal la hipérbola denominada: 8-1-9, que en el gráfico del análisis actual corresponde a la hipérbola denominada: 8-7-1-9-10-11-12, en esta zona estaría localizado el plano de la familia $\{111\}$ [2-4], de acuerdo a los índices que se asignaron a esa rama. Esta operación facilitó el corte del lingote CZTL10.

El diagrama de Laue corresponde nuevamente al plano de la familia $\{100\}$, el punto 1 es otra vez el plano (001), este diagrama es similar al anterior, esto fue corroborado midiendo las distancias angulares entre los polos, con la carta de Greninger [1]. En la imagen se observa la nueva numeración asignada a cada punto:



El diagrama de puntos se divide en las siguientes zonas y se efectúa nuevamente la verificación:

Zona A

1-2: 9°

1-3: $19,3^\circ$

1-4: 9°

1-5: 20°

1-6: 32°

Zona B

1-7: $11,9^\circ$

1-8: $19,5^\circ$

1-9: 12°

1-10: 20°

1-11: $25,5^\circ$

Zona C

1-12: $31,5^\circ$

1-13: $11,6^\circ$

1-14: $18,5^\circ$

1-15: 12°

1-16: $18,5^\circ$

ANEXO III

1-17: 27°	1-19: 19,2°
	1-20: 18,5°
Zona D	1-21: 26,5°
1-18: 12°	

Se toman las siguientes mediciones angulares, entre polos que pertenecen a distintas zonas, para realizar una verificación:

6-12: 44°
5-20: 15°
20-10: 15°
10-16: 15°
16-3: 14,8°
18-2: 8,2°
18-7: 8,3°
14-3: 35,6°
14-2: 26°
14-10: 35°
14-19: 26,5°

Por rotación de 90° se verifica que el punto 3 se transforma en el punto 8 y éste por otra rotación de 90° en el 5 y este punto se transforma finalmente por rotación de 90° en el punto 10, ya que los cuatro puntos presentan las mismas distancias angulares entre sí de 27,77° en promedio (3-8, 8-5 y 5-10) y respecto del punto 1 de 19,7° en promedio (1-3, 1-8, 1-5 y 1-10). También se verifica que por una rotación de 90° el punto 16 se transforma en el punto 19, el punto 19 por otra rotación de 90° en el punto 14 y este último se transforma en el 20. El punto 1 corresponde entonces a un eje de orden 4. La equivalencia de los planos asignados comprueba que se trata de un eje de orden 4.

Se realiza la asignación de planos a cada punto:

1: (001)	11: (-113)
2: (-1-19)	12: (-337)
3: (-1-14)	13: (105)
4: (119)	14: (103)
5: (114)	15: (-105)
6: (337)	16: (-103)
7: (1-17)	18: (0-15)
8: (1-14)	19: (0-13)
9: (-117)	20: (013)
10: (-114)	21: (012)

Se efectúa la comparación de los valores medidos en el diagrama con la carta de Greninger [1] con los valores obtenidos en forma analítica para verificarlos índices asignados:

ANEXO III

Valor de la medición: $6-12 = (337) \wedge (-337) = 44^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 43,0^\circ$

Valor de la medición: $5-20 = (114) \wedge (013) = 15^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,3^\circ$

Valor de la medición: $20-10 = (013) \wedge (-114) = 15^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,3^\circ$

Valor de la medición: $10-16 = (-114) \wedge (-103) = 15^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,3^\circ$

Valor de la medición: $16-3 = (-103) \wedge (-1-14) = 14,8^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,3^\circ$

Valor de la medición: $18-2 = (0-15) \wedge (-1-19) = 8,2^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,02^\circ$

Valor de la medición: $18-7 = (0-15) \wedge (1-17) = 8,3^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,60^\circ$

Valor de la medición: $14-3 = (103) \wedge (-1-14) = 35,6^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 34,9^\circ$

Valor de la medición: $14-2 = (103) \wedge (-1-19) = 26^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 25,5^\circ$

Valor de la medición: $14-10 = (103) \wedge (-114) = 35^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 34,9^\circ$

Valor de la medición: $14-19 = (103) \wedge (0-13) = 26,5^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 25,8^\circ$

Efectivamente se verifica que los índices asignados al patrón de puntos es acertado.

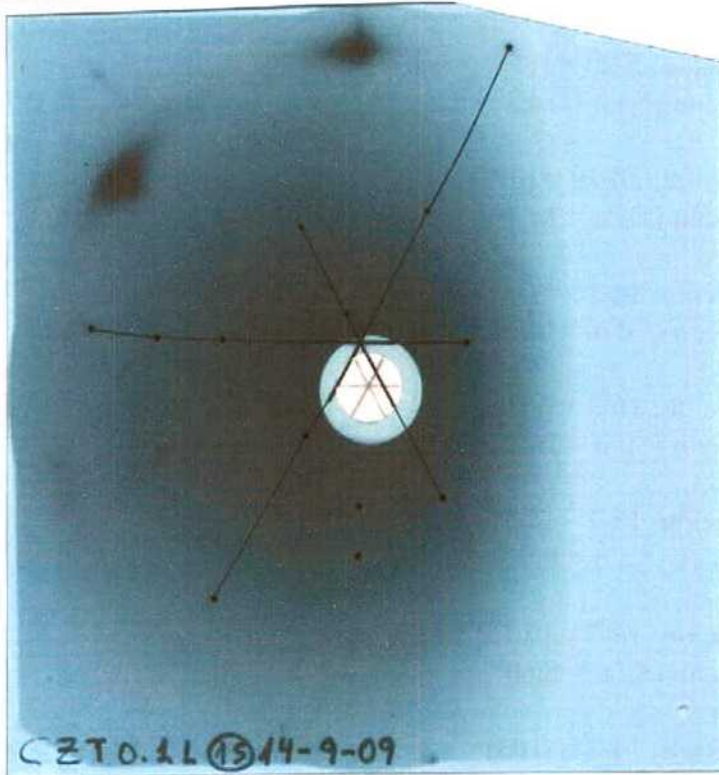
Análisis para realizar la orientación según la dirección (111):

La distancia angular entre el plano (001) y el (111) es de $54,735^\circ$, según tablas. Como el plano de la familia {111} está a $54,735^\circ$ del punto 1, que es polo (001) y el ángulo de apartamiento del polo (001) respecto al centro del diagrama es de 6° , la diferencia es de 49° ($54,735^\circ - 6^\circ = 48,735^\circ = 49^\circ$), con lo cual se giró el lingote 49° aproximadamente en sentido antihorario según el eje z y se obtuvo el diagrama de la figura 3 que corresponde al plano de la familia {111}, por su eje de orden 3.

Para centrarlo, se procedió a girarlo $3,5^\circ$ según el eje z en sentido antihorario y 4° en sentido antihorario según el eje y, este nuevo diagrama se denominó:

ANEXO III

CZT0.1L(15)-21-9-09, que dio el polo (111) centrado. De este diagrama también se comprobó su certeza:

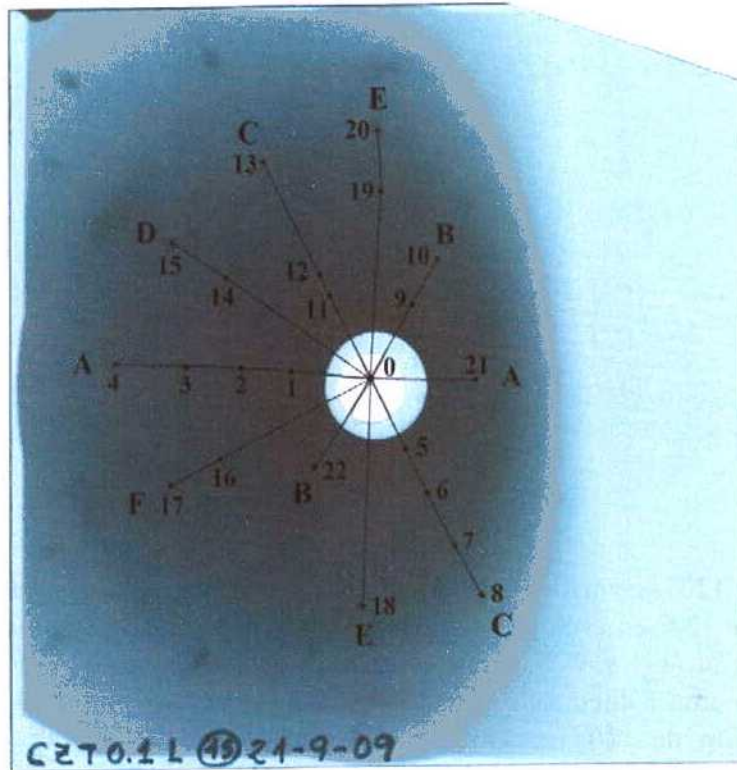


Análisis del diagrama de Laue CZT0.1L(15)-21-9-09:

La simetría del diagrama de Laue indica la presencia del plano de la familia (111), por el eje de orden 3 (tres ejes que tienen 120° entre sí, ramas A, B y C). Es necesario verificar esta hipótesis en forma matemática. El punto 0 corresponde al polo 111.

El diagrama de puntos se divide en zonas, que corresponden a puntos sobre hipérbolas o líneas rectas. Se asigna un número a cada punto. Las distancias angulares entre los puntos se miden con la carta de Greninger [1].

ANEXO III



Se distinguen las siguientes zonas:

Zona A:

0-1: 10°
 0-2: $15,5^{\circ}$
 0-3: 20°
 0-4: $24,5^{\circ}$
 0-21: $12,7^{\circ}$

Zona B:

0-9: 10°
 0-10: 15°
 0-22: $12,8^{\circ}$

Zona C:

0-5: 10°
 0-6: $14,7^{\circ}$
 0-7: 20°
 0-8: 24°

0-11: $10,5^{\circ}$

0-12: 13°

0-13: $22,5^{\circ}$

Zona D:

0-14: $18,9^{\circ}$
 0-15: 23°

Zona E:

0-18: $22,6^{\circ}$
 0-19: 19°
 0-20: $22,9^{\circ}$

Zona F:

0-16: $18,8^{\circ}$
 0-17: 23°

Se toman las siguientes mediciones angulares, entre polos que pertenecen a distintas zonas, para realizar una verificación:

2-10: 26°

2-6: 26°

ANEXO III

5-9: 17°	18-2: 8,2°
6-10: 26°	18-7: 8,3°
13-14: 11°	14-3: 35,6°
14-2: 9°	14-2: 26°
16-3: 10°	14-10: 35°
16-22: 10°	14-19: 26,5°
22-6: 14°	22-5: 11,6°
6-21: 14,4°	21-9: 11,7°
21-10: 14°	21-5: 11,5°
10-19: 9°	2-22: 14,2°
22-1: 11,5°	14-15: 4°
20-10: 15°	16-17: 4°
10-16: 15°	19-20: 4°
16-3: 14,8°	

Por rotación de 120° se verifica que el punto 1 se transforma en el punto 9 y éste por otra rotación de 120° en el 5, ya que los tres puntos presentan las mismas distancias angulares entre sí (1-9 y 9-5) y respecto del punto 0 (0-1, 0-9 y 0-5). También se verifica que por una rotación de 120° el punto 2 se transforma en el punto 10 y éste por otra rotación de 120° en el 6. Y por una rotación de 120° el punto 16 se transforma en el punto 14. Con lo cual el punto 0 corresponde a un eje de orden 3. El eje de orden 3 se prueba con la equivalencia de los planos mencionados.

Luego se realiza una asignación de planos a cada punto. La indexación fue realizada empleando el programa JCrystal [2] y otras referencias como guía [2-4].

0: (111)	10: (122)
1: (332)	11: (323)
2: (221)	13: (121)
3: (331)	14: (573)
4: (441)	15: (231)
5: (323)	16: (753)
6: (212)	17: (321)
7: (313)	18: (312)
8: (414)	19: (375)
9: (223)	20: (132)
	21: (223)

Verificaciones de los índices asignados:

Valor de la medición: $2-10 = (221) \wedge (122) = 26^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 27,3^\circ$

Valor de la medición: $2-6 = (221) \wedge (212) = 26^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 27,3^\circ$

ANEXO III

Valor de la medición: 5-9 = (323) ^ (233) = 17°

Valor calculado con (*): $\alpha = 17,3^\circ$

Valor de la medición: 6-10 = (212) ^ (122) = 26°

Valor calculado con (*): $\alpha = 27,3^\circ$

Valor de la medición: 13-14 = (121) ^ (573) = 11°

Valor calculado con (*): $\alpha = 9,6^\circ$

Valor de la medición: 14-2 = (573) ^ (221) = 9°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,9^\circ$

Valor de la medición: 16-3 = (753) ^ (331) = 10°

Valor calculado con (*): $\alpha = 10,9^\circ$

Valor de la medición: 16-22 = (753) ^ (322) = 10°

Valor calculado con (*): $\alpha = 9,9^\circ$

Valor de la medición: 22-6 = (322) ^ (212) = 14°

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,0^\circ$

Valor de la medición: 6-21 = (212) ^ (223) = 14,4°

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,0^\circ$

Valor de la medición: 21-10 = (223) ^ (122) = 14°

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,0^\circ$

Valor de la medición: 10-19 = (122) ^ (375) = 9°

Valor calculado con (*): $\alpha = 8,9^\circ$

Valor de la medición: 22-1 = (322) ^ (332) = 11,5°

Valor calculado con (*): $\alpha = 10,7^\circ$

Valor de la medición: 22-5 = (322) ^ (323) = 11,6°

Valor calculado con (*): $\alpha = 10,7^\circ$

Valor de la medición: 21-9 = (223) ^ (233) = 11,7°

Valor calculado con (*): $\alpha = 10,7^\circ$

Valor de la medición: 21-5 = (223) ^ (323) = 11,5°

Valor calculado con (*): $\alpha = 10,7^\circ$

Valor de la medición: 2-22 = (221) ^ (322) = 14,2°

Valor calculado con (*): $\alpha = 14,0^\circ$

Valor de la medición: 14-15 = (573) ^ (231) = 4°

ANEXO III

Valor calculado con (*): $\alpha = 4,1^\circ$

Valor de la medición: $16-17 = (753) \wedge (321) = 4^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 4,1^\circ$

Valor de la medición: $19-20 = (375) \wedge (132) = 4^\circ$

Valor calculado con (*): $\alpha = 4,1^\circ$

Efectivamente verifica que se trata del plano (111) y los índices asignados son satisfactorios. Con lo cual se procedió al corte del lingote $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ crecido a 1,66 mm/h en obleas paralelas al plano (111).

Referencias bibliográficas

- [1] B.D. Cullity. Elementos of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison Wesley Publishing Company Inc: New York, 1956.
- [2] Programa JCrystal, Crystal Morphology, Editor & Viewer. JCrystalSoft, 2000. <http://www.jcrystal.com>.
- [3] J. S. Smaill, B.E.. Metalurgical Stereographic Projections. Jhon Wiley, New York - Toronto, 1972.
- [4] E. A. Wood, Crystal Orientation Manual, New York and London, 1963.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC
