



Algunos ejemplos

- El seleniuro de zinc
- El telururo de zinc
- Materiales semimagnéticos: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

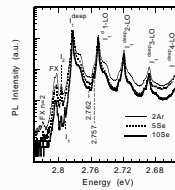
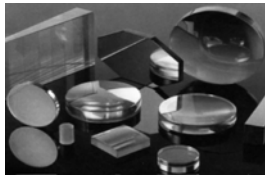
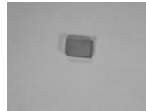
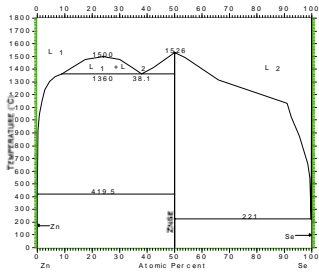
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino de materiales II-VI

ZnSe

Método Recristalización en Fase Sólida



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



El Teluro de Zinc, (ZnTe)

Aspectos de interés

- Interés académico
- Potencial substrato para la epitaxia
- Fabricación de diodos emisores en el verde

Problemática

- Derivada de la dificultad de obtención de monocristales
- Derivada de la dificultad de dopado tipo n

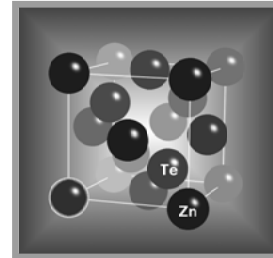
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



El Telururo de Zinc, (ZnTe)

Algunas propiedades

Estructura	Blenda de zinc
Parámetro de malla	6.089 Å
Temperatura de fusión	1295 °C
Densidad	5.636 g/cm ³
Dureza	54.54 Kg/mm ²
Ionicidad	0.61
Coef. Expansión térmica	8.3 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica	0.14 W/cmK
Banda prohibida	2.28 eV a 300K



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



El Teluro de Zinc, (ZnTe)

Objetivos

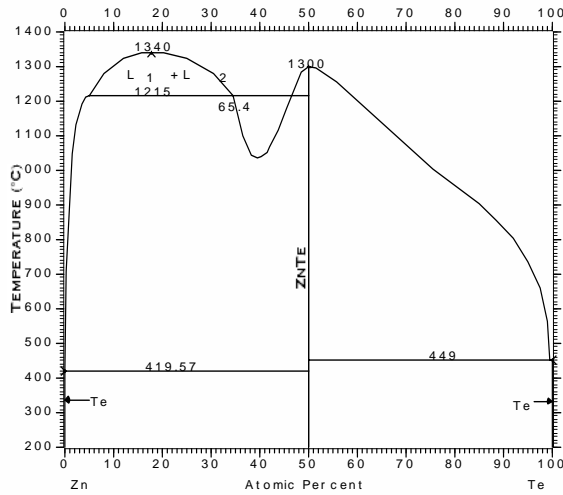
- Creer monocristales de buena calidad estructural
- Analizar sus propiedades estructurales y físicas, en correlación con las condiciones de crecimiento
- Estudiar sus posibilidades como substrato para la epitaxia
- Analizar la respuesta frente a tratamientos térmicos y tensiones mecánicas
- Profundizar en las técnicas y mecanismos de crecimiento cristalino

VICENTE MUNOZ SANJOSE



Crecimiento cristalino del ZnTe

Crecimiento a partir del fundido estequiométrico



Alta Temp. Fusión
Conocimiento parcial
del D.F.
Desconocimiento del
punto exacto de la
fusión congruente
Evaporación a la T_f



Crecimiento cristalino del ZnTe

Crecimiento en fase gaseosa (PVT y CVT)

- Buenos cristales obtenidos por el grupo del Institute of Physics, Polish Academy of Sciences. Prof. A. Mycielski.
- Problemas:
 - Dificultad de mantener las condiciones termodinámicas en la interfase móvil durante largos períodos de tiempo
 - Dificultad de obtención de grandes monocristales

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnTe

Las técnicas de “baja temperatura” como alternativa

- Los métodos en disolución:
El método THM
El método CTHM

La recristalización en fase sólida, RSS

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnTe

Método CTHM

Condiciones experimentales:

A partir de los elementos constituyentes: Zinc en forma cilíndrica y Teluro elemental

Temperatura de trabajo 950 °C

Velocidad de crecimiento 3 mm/día

Gradiente abrupto a ambos lados de la zona disolvente

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnTe

Resultados:

Síntesis y crecimiento en el mismo proceso
Obtención de un lingote policristalino
de varios centímetros de longitud.
Grandes monocristales con buena
calidad estructural



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Materiales semimagnéticos, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Aspectos de interés

- Interés académico
- Temática infra-roja
- Detectores controlados por campo magnético

Problemática

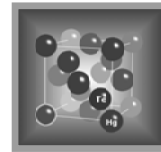
- Derivada de la dificultad de obtención debido a la alta presión de vapor del mercurio
- Inhomogeneidades locales
- Inhomogeneidades longitudinales y radiales
- Poca pureza del Manganeso



Materiales semimagnéticos, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Algunas propiedades:

Estructura	Blenda de zinc
Parámetro de malla	$6.641-0.121x \text{ \AA}$
Temperatura de fusión	$> 700 \text{ }^\circ\text{C} (x \approx 0.11)$
Densidad	$8.12-3.37x \text{ g/cm}^3$
Banda prohibida	$0.190 \text{ eV a } 300\text{K}$



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Materiales semimagnéticos, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Objetivos:

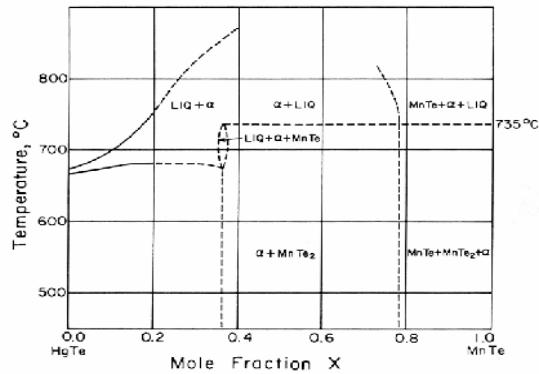
- Creceer monocristales de buena calidad estructural
- Creceer monocristales con homogeneidad composicional
- Analizar sus propiedades estructurales y de propiedades físicas, en correlación con las condiciones de crecimiento
- Profundizar en las técnicas y mecanismos de crecimiento cristalino

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Materiales semimagnéticos, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Crecimiento a partir del fundido estequiométrico



- Ha sido el método mas ampliamente utilizado
- Cristales inhomogeneos axial y longitudinalmente debido a la gran separación entre las líneas solidus-liquidus.
- Presíntesis del compuesto. Alta presión de mercurio
- Contaminación por las impurezas del manganeso

Una alternativa: Crecimiento Bridgman de la aleación a partir de sus componentes binarios



Materiales semimagnéticos, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Las técnicas de “baja temperatura”
como alternativa

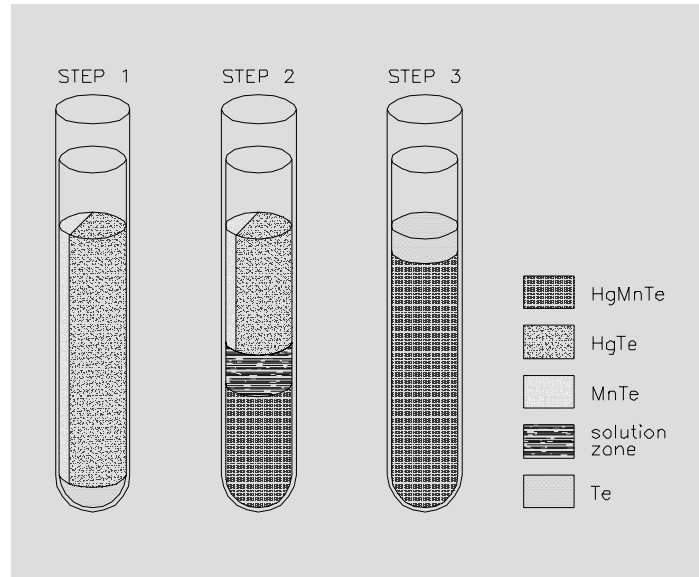
El método CTHM

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Método CTHM
a partir de los
componentes binarios,
 MnTe y HgTe

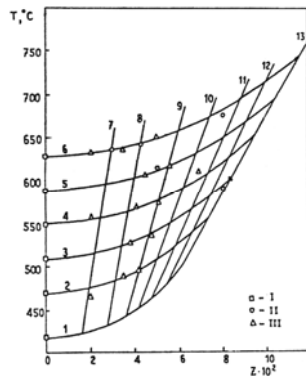




Crecimiento cristalino del $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Método CTHM

Condiciones experimentales:



Compuestos binarios MnTe y HgTe
para obtener $\text{Hg}_{0.89}\text{Mn}_{0.11}\text{Te}$
Temperatura de crecimiento 600°C
Velocidad 2 mm/día

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento CTHM de HgTe

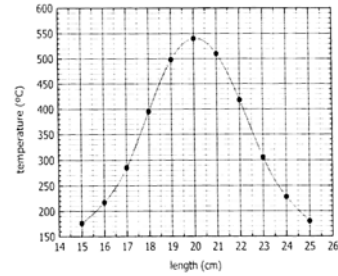
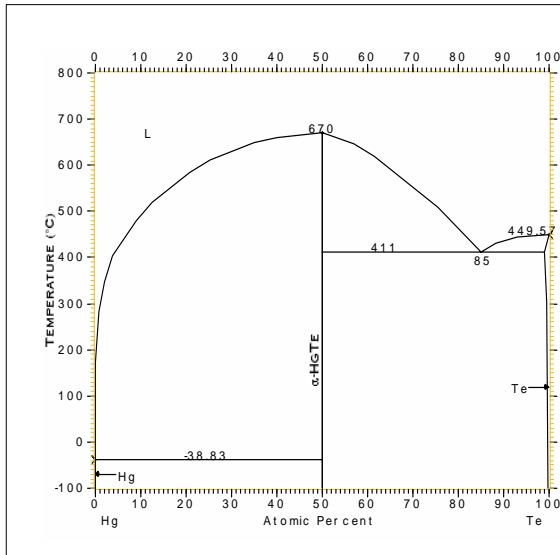


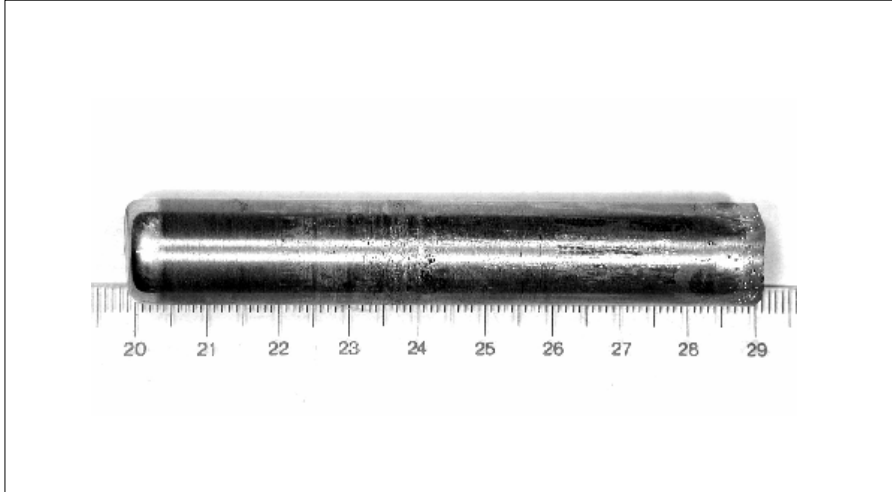
Figura 2.3 Perfil axial de temperatura del forn THM per al creixement del HgTe

Hg y Te elemental
Disolvente: Te
Temperatura 520°C
 $v = 2\text{mm/día}$

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento CTHM de HgTe

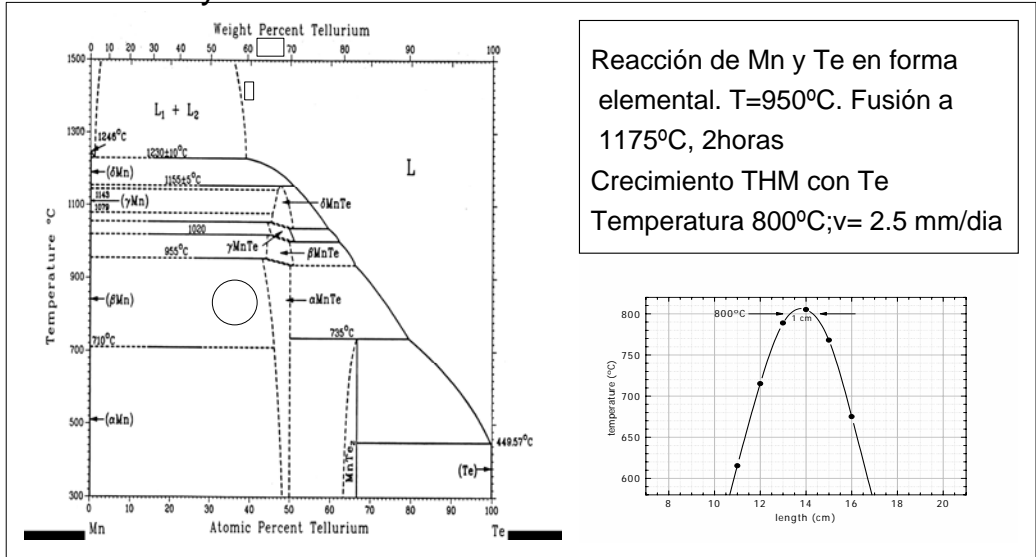


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento THM de MnTe

Síntesis y Crecimiento



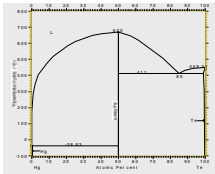
Reacción de Mn y Te en forma elemental. T=950°C. Fusión a 1175°C, 2horas
Crecimiento THM con Te
Temperatura 800°C;v= 2.5 mm/dia

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

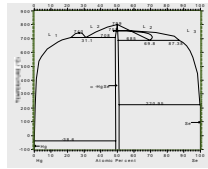


Materiales II-VI

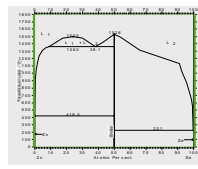
HgTe



HgSe



ZnTe



Método CTHM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento THM de MnTe

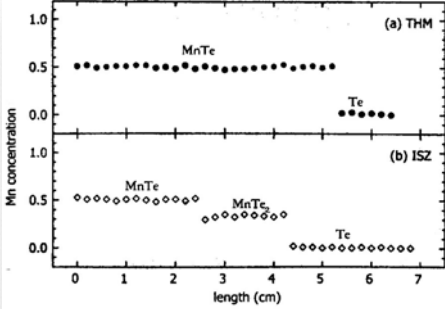
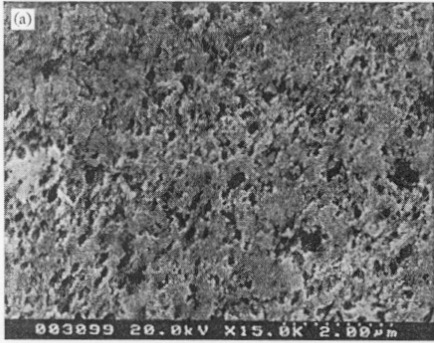


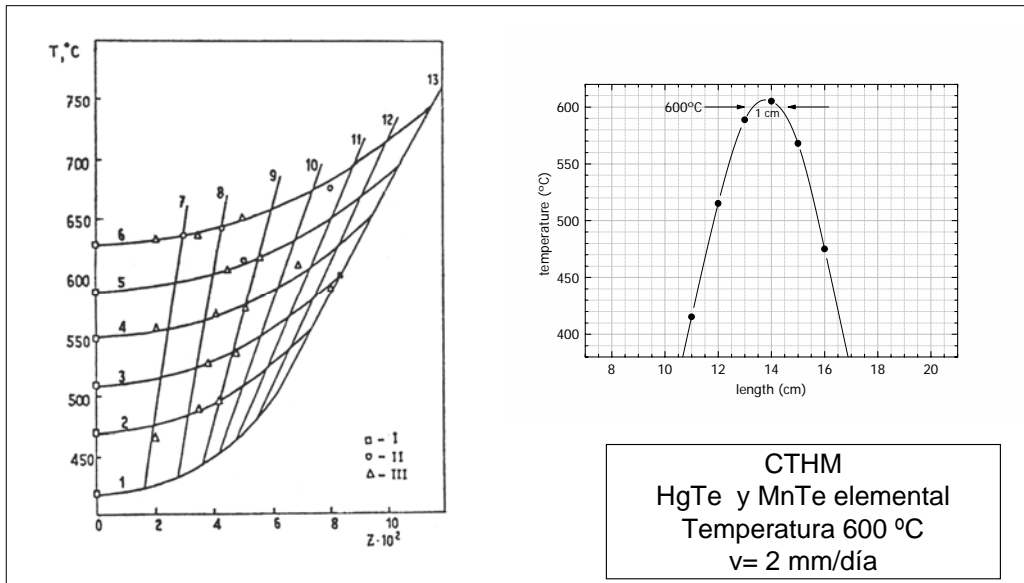
Fig. 2. EDAX composition profiles: (a) THM and (b) ISZ.

Fig. 3. SEM pictures. Secondary images: (a) THM and (b) ISZ.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento CTHM de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento CTHM de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Resultados:

Síntesis y crecimiento a baja temperatura

- Obtención de monocristales con excelente calidad estructural y homogeneidad superior a la obtenida con el método de Bridgman
- Estructura cúbica con parámetro de red ($a=6.442\pm 0.002$ Å) que de acuerdo con la ley de Vegard corresponde a la concentración deseada 0.11

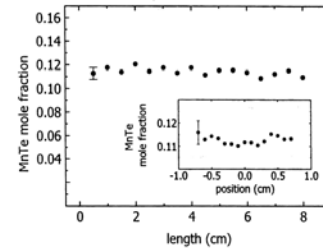
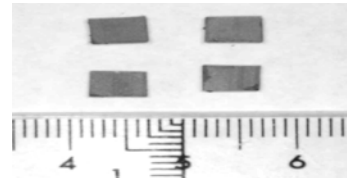


Figura 3.11 Perfil de composición axial de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crecud per THM





Crecimiento CTHM de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Resultados:

- Las medidas de absorción óptica ponen de manifiesto la mejor calidad composicional y menor presencia de impurezas en estos cristales

- Las propiedades físicas y estructurales son comparables a las de los mejores cristales obtenidos por otras técnicas

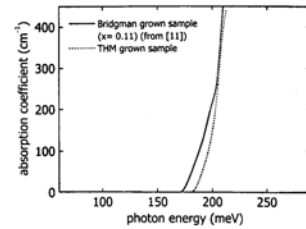


Fig. 3. FTIR optical absorption coefficient.

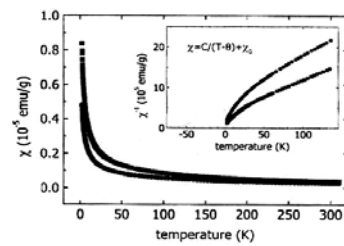


Fig. 4. Magnetic susceptibility measurements.



Diagrama de fases ternarios

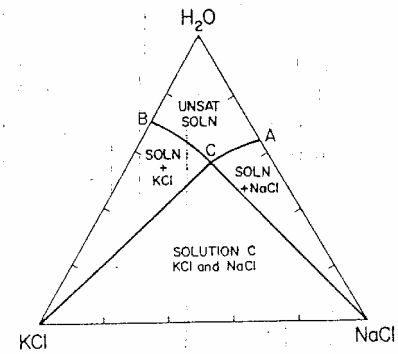
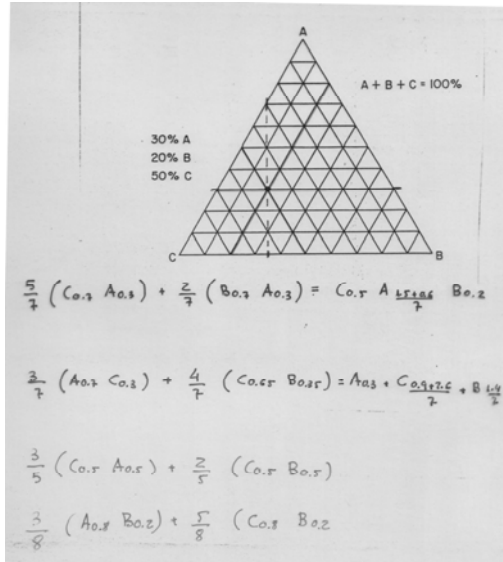


Fig.4.32. Phase diagram for the system NaCl-KCl-H₂O at RT. Concentrations in weight percent (approximate). After [4.29]

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagrama de fases ternarios

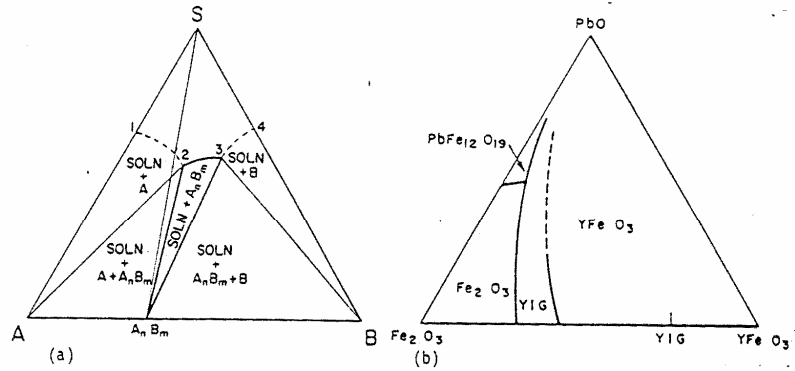


Fig.4.26. (a) System A-B-solvent with $A_n B_m$ not congruently saturating in S.
 (b) Partial phase diagram of the system Fe_2O_3 - $YFeO_3$ - PbO . From [4.3] by permission of Academic Press

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagrama de fases ternarios

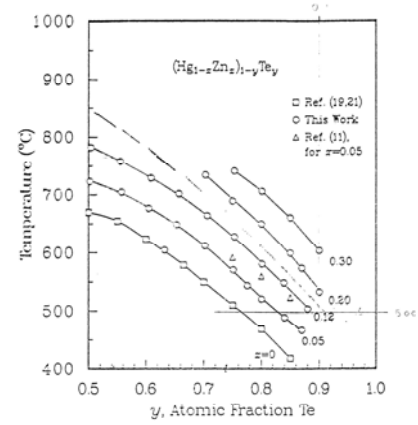
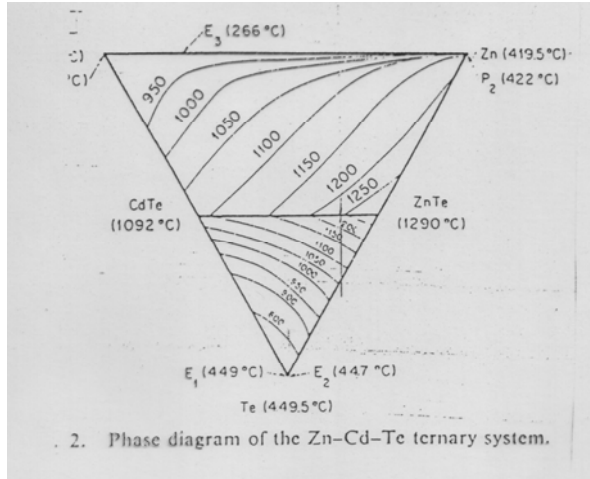
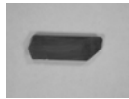
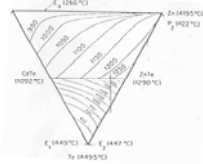
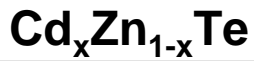


Fig. 3 — Experimental liquidus temperatures observed in the $(\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$ ternary system as a function of y for fixed values of x .

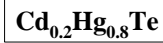
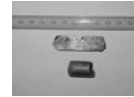
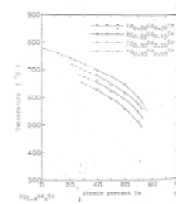
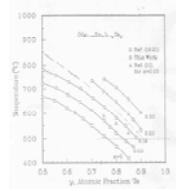
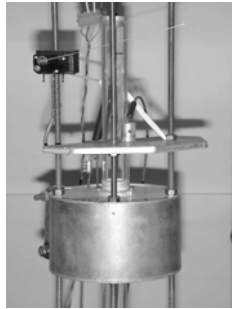
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino de materiales II-VI



Método CTHM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

Actividad investigadora



Crecimiento cristalino de materiales II-VI

$ZnTe_xSe_{1-x}$

Transporte en fase gaseosa

$ZnSe_{0.2}Te_{0.8}$

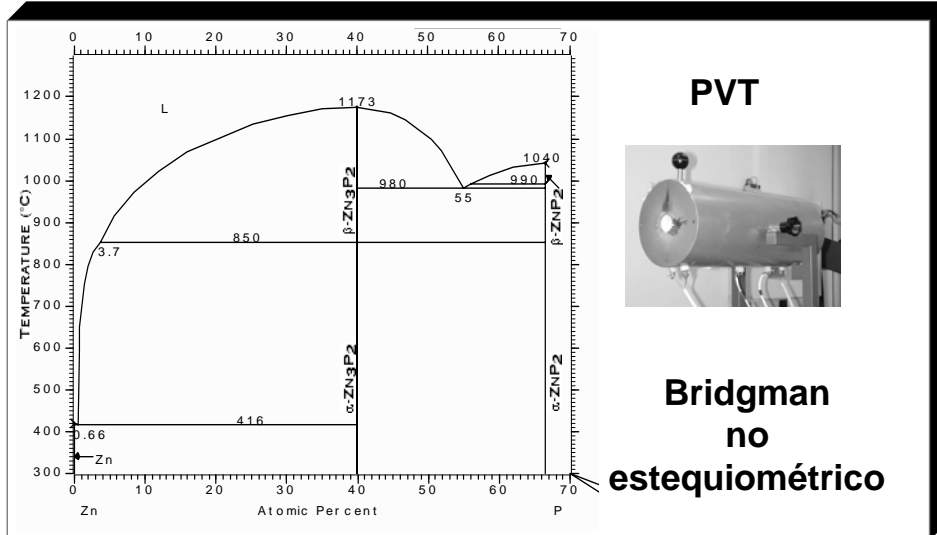
$ZnSe_xTe_{1-x}$

$ZnSe_{0.9}Te_{0.1}$

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



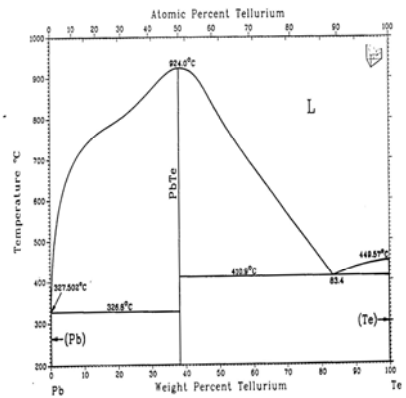
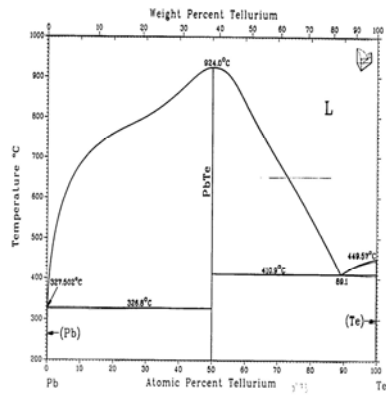
Crecimiento cristalino y caracterización de materiales semiconductores (semimagnéticos y otros materiales)



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



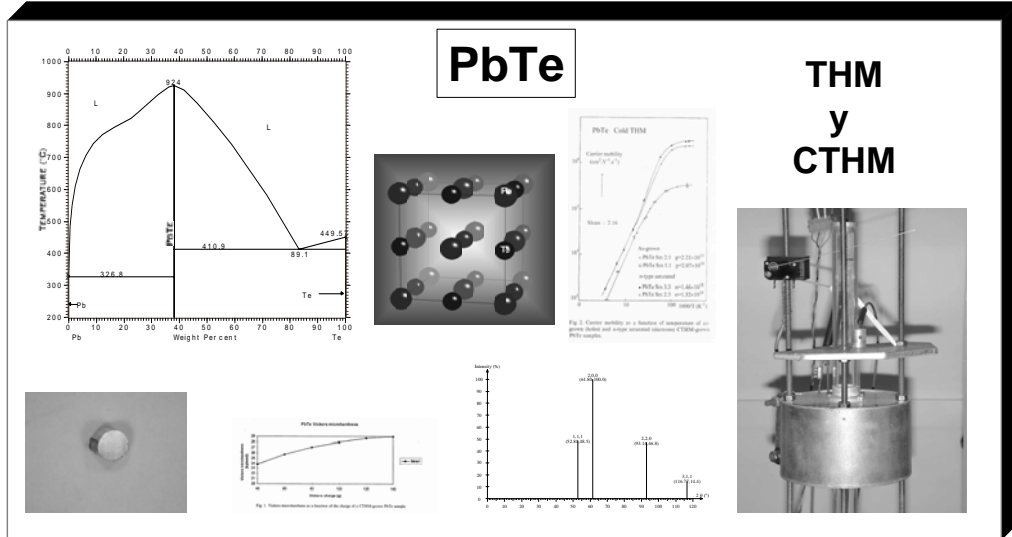
Diagrama de fases Pb-Te



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino y caracterización de materiales semiconductores (semimagnéticos y otros materiales)

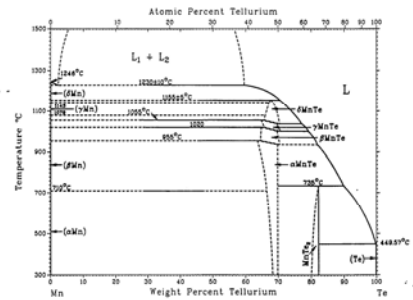
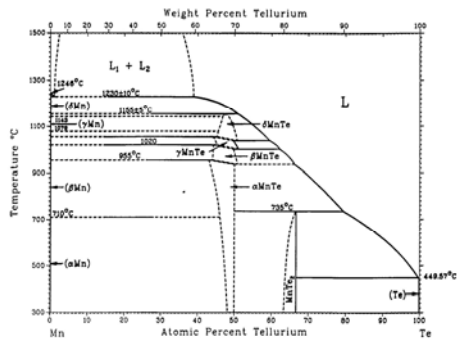


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagrama de fases Mn-Te

Mn-Te Phase Diagram

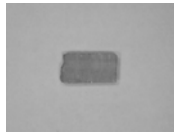
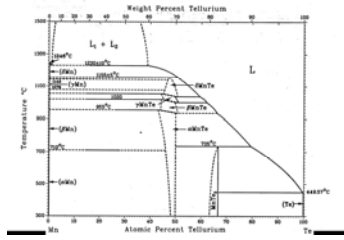


VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

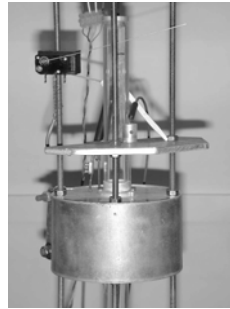


Crecimiento cristalino y caracterización de materiales semiconductores (semimagnéticos y otros materiales)

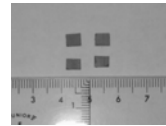
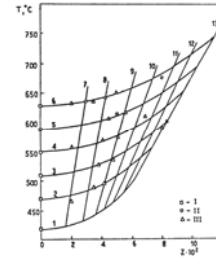
MnTe



THM



Hg_xMn_{1-x}Te



Hg_{0.89}Mn_{0.11}Te

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Diagrama de fases Cd-Mn-Te

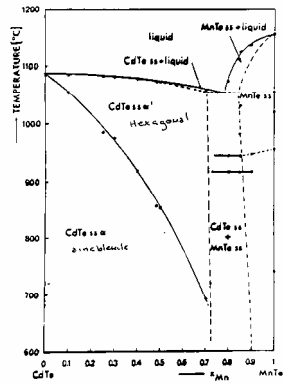


Fig. 48 - CdTe-MnTe pseudo-binary phase diagram (from [43]).

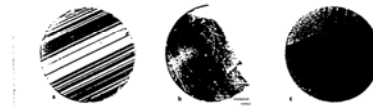
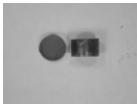
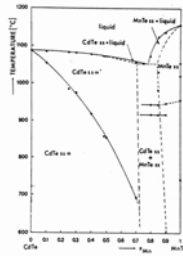


Fig. 49 - Sectional views of 15 mm diameter (Cd,Mn)Te ingots - a) Bridgman ingot ($x_{Mn} = 0.25$), b) Bridgman ingot ($x_{Mn} = 0.5$) (X-ray topography), c) THM ingot ($x_{Mn} = 0.25$) (from [43]).

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino y caracterización de materiales semiconductores (semimagnéticos y otros materiales)

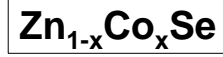


$\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$



$\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$

Método de Bridgman



$$x < 0.12$$

PVT



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Algunos ejemplos

- El seleniuro de zinc
- El telururo de zinc
- Materiales semimagnéticos: $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



El Seleniuro de Zinc, ZnSe

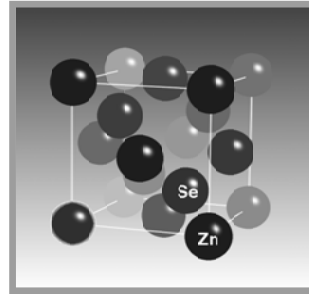
- Algunos aspectos de interés
 - Interés académico
 - Potencial tecnológico en la “temática del azul”
 - Fabricación de diodos emisores en el azul
 - Temática infra-roja
- Problemática
 - Derivada de la dificultad de obtención de monocristales
 - Derivada de la dificultad de dopado tipo p



El Seleniuro de Zinc, ZnSe

Algunas propiedades

Estructura	Blenda de zinc
Parámetro de malla	5.668 Å
Temperatura de fusión	1524 °C
Tem. transición fase, S-S	1425 °C
ΔH (Hexagonal-cúbica)	946 J/mol
Densidad	5.26 g/cm ³
Dureza	92 Kg/mm ²
Ionicidad	0.63
Coef. expansión térmica	6.8 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Conductividad térmica	0.19 W/cmK
Banda prohibida	2.67 eV a 300K



VICENTE MUNOZ SANJOSE



El Seleniuro de Zinc, ZnSe

Objetivos

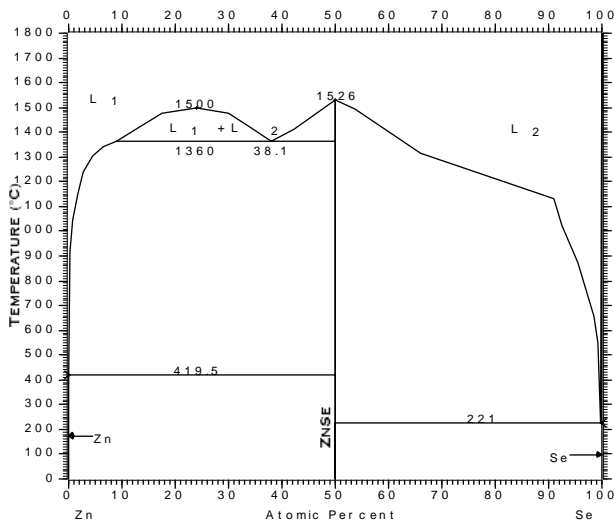
- Creer monocristales de buena calidad estructural
- Analizar sus propiedades estructurales y físicas, en correlación con las condiciones de crecimiento
- Estudiar sus posibilidades como sustratos para la epitaxia
 - Analizar la respuesta frente a tratamientos térmicos y tensiones mecánicas
- Profundizar en las técnicas y mecanismos de crecimiento cristalino

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnSe

Crecimiento a partir del fundido estequiométrico



- Alta Temp. Fusión
- Transición de fase S-S
- Conocimiento parcial del D.F.
- Desconocimiento del punto exacto de la fusión congruente
- Evaporación a la T_f



Crecimiento cristalino del ZnSe

Crecimiento en fase gaseosa (PVT y CVT)

- Buenos cristales obtenidos recientemente por el Grupo del Dr. Korostelin en el Lebedev Physical Inst.
- Problemas:
 - Dificultad de mantener las condiciones termodinámicas en la interfase móvil durante largos períodos de tiempo
 - Técnicamente complejo. Dificultad de aplicación
 - Dificultad de obtención de grandes monocristales

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnSe

Las técnicas de “baja temperatura” como alternativa

- Los métodos en disolución:
El método THM
El método CTHM

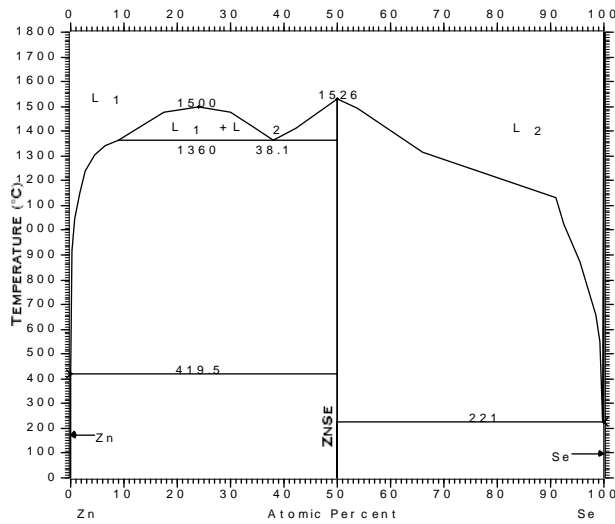
La recristalización en fase sólida, RSS

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnSe

Crecimiento en disolución



- Poca solubilidad en Se y Zn
- Otros disolventes contaminan, (PbCl_2)
- Algunos resultados recientes apuntan hacia el Te/Se.
 - Cristales con inclusiones de Te



Crecimiento cristalino del ZnSe

La recristalización en fase sólida, RSS

Condiciones experimentales:

Material CVD policristalino

Preparación superficial y geometría de la muestra

Recristalización isoterma a 998 °C

Presión de Selenio o Argón

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnSe

Resultados:

Obtención de monocristales de excelente calidad estructural.

Tamaño dependiente de la duración de la experiencia y presión de trabajo

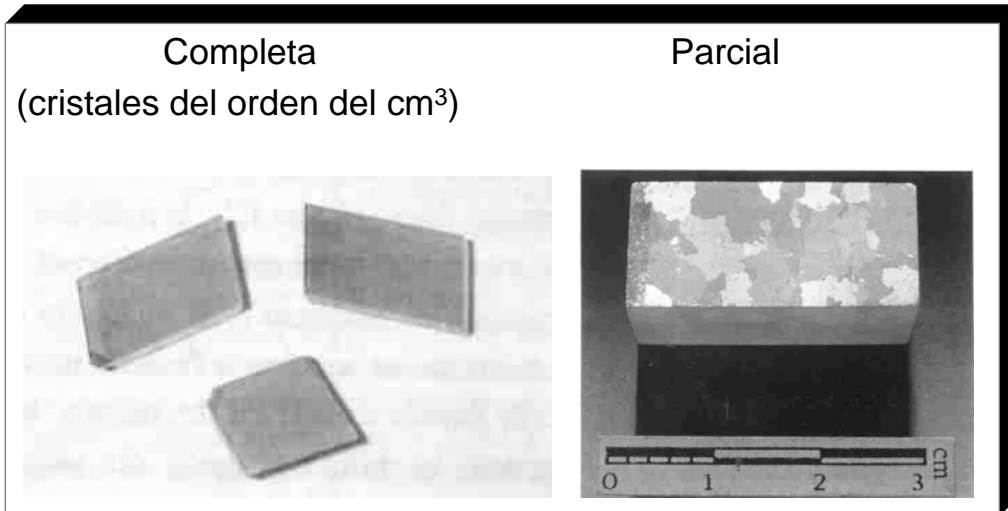
Mayor velocidad de crecimiento con la mayor presión de selenio (10 atm)

Ligera evaporación y deposición superficial en las experiencias con baja presión de Argón (2 atm)

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Crecimiento cristalino del ZnSe Recristalización en fase sólida



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Fotoluminiscencia en el ZnSe

Objetivos:

- Estudio de la respuesta fotoluminiscente en cristales obtenidos a partir de la recristalización
- Correlación de la respuesta con las condiciones de crecimiento cristalino
- Determinación de defectos e impurezas
- Modificación de la respuesta por tratamientos superficiales y térmicos

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ

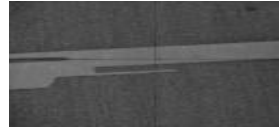
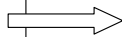


Material RSS

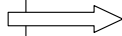
2 atm Argón



5 atm Selenio



10 atm Selenio



ZnSe

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



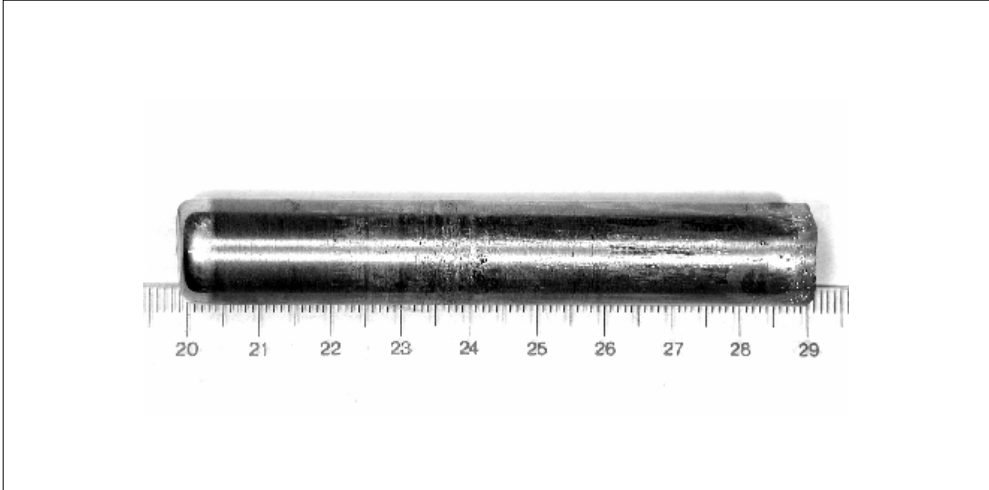
La modelización y simulación numérica como
herramienta en el crecimiento cristalino

El método THM.
Estudio numérico de crecimiento de
HgTe

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



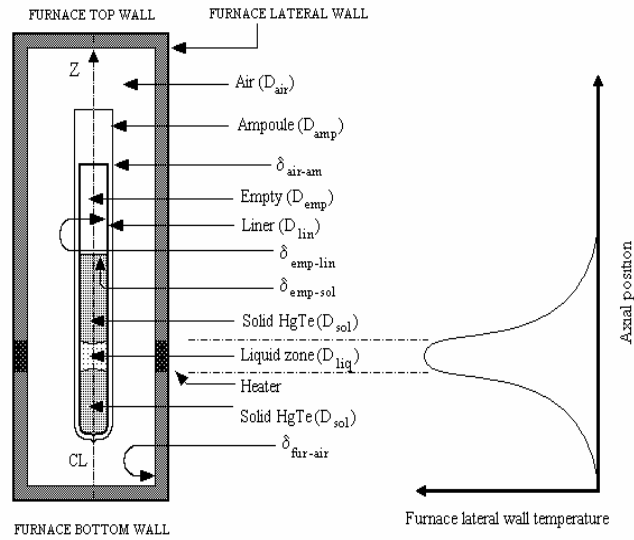
Motivación aplicada



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM



VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM

a) Continuity equation

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \rho v)}{\partial r} = 0$$



where ρ is the fluid density, u the axial velocity and v the radial velocity.

b) Momentum equation

axial direction:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u u) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v u) = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left[2\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] + \rho g$$



radial direction:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u v) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho v v) = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r 2\mu \frac{\partial v}{\partial r} \right] - \frac{1}{r} (2\mu \frac{v}{r})$$



where P is the static pressure, μ is the molecular viscosity of the fluid and g is the gravitational acceleration

c) Energy equation

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u h) + \frac{\partial}{\partial r}(\rho v h) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial P}{\partial t} + u \frac{\partial P}{\partial z} + v \frac{\partial P}{\partial r} + S_s$$



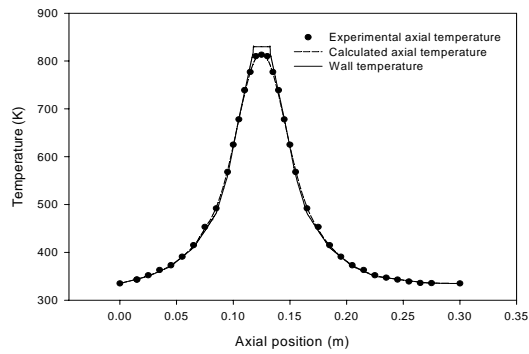
where h is the enthalpy, T is the temperature, k is the thermal conductivity of the fluid and S_s is a source term

that can include sources of enthalpy.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM



Perfil de temperatura

El cálculo del campo de temperaturas en el horno permite la determinación de la temperatura de las paredes del mismo que ajusta la temperatura axial obtenida experimentalmente

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM

Proceso de resolución en tres niveles

Nivel 1

Se determina el campo de temperaturas considerando la radiación, la conducción y la convección. Se conoce así la temperatura en la interfase de crecimiento y disolución que ajusta el valor de la concentración en el líquido junto con la longitud de la zona líquida considerando el diagrama de fases

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM

Proceso de resolución en tres niveles

Nivel 2

La temperatura en las paredes de la ampolla es considerada como condición de contorno para el cálculo más exacto del campo de temperaturas en el interior de la ampolla de crecimiento y en particular la zona líquida en la que ahora incorporamos la convección.

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM

Proceso de resolución en tres niveles

Nivel 3

Se plantea un proceso dinámico de desplazamiento de las temperaturas que produce una diferencia de concentraciones entre ambas interfases que ajustan el problema global teniendo en cuenta el diagrama de fases.

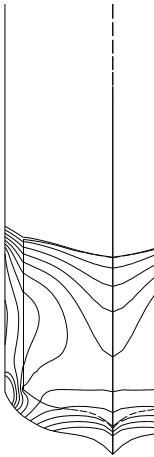
VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ



Modelización del crecimiento THM

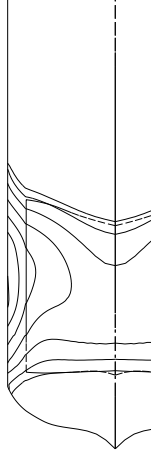
Pos. 0.085m

Tsta. 753.5 K



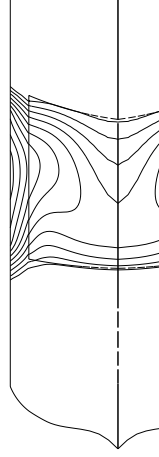
Pos. 0.090m

Tsta. 754.5 K



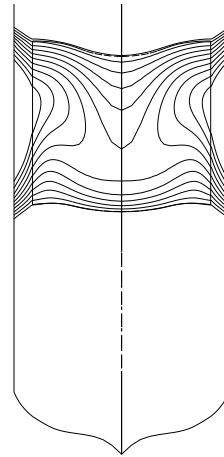
Pos. 0.095m

Tsta. 755 K



Pos. 0.100m

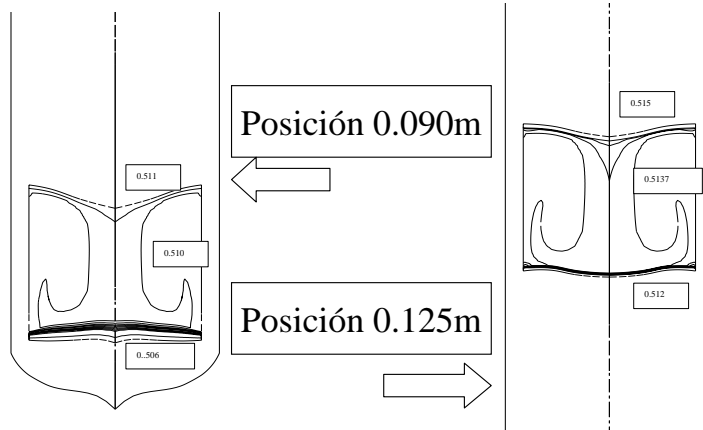
Tsta. 759.5 K





Modelización del crecimiento THM

Curvas de Isoconcentración

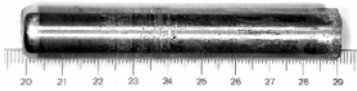


JÑOZ :



Modelización del crecimiento THM

Lingote de HgTe



Puerta abierta al
trabajo experimental

Programa coordinado de
alimentación de potencia en
función del intercambio “real” de
calor

Los primeros resultados
experimentales han conducido a un
desplazamiento y reducción de la
zona con inclusiones

VICENTE MUÑOZ SANJOSÉ