

Propiedades físicas y cristalinas del Cd_{1-x}Zn_xTe (0 ≤ x ≤ 1)

Physical and crystalline Cd_{1-x}Zn_xTe (0 ≤ x ≤ 1) properties

Ana María Martínez^{1,2,3}, Myriam Haydee Aguirre⁴, Raúl D'Elía²
 Javier Núñez García^{2,3}, Adriano Geraci⁵, Alfredo Tolley^{5,6}
 Eduardo Heredia², Alicia Beatriz Trigubó^{2,3}

¹CEDIT – CeDITec, Félix de Azara 1890 - 5to Piso, CP: 3300, Posadas, Misiones, Argentina

²UNIDEF-MINDEF, Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO Villa Martelli, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

³IDETQA-FRBA-UTN, Medrano 951, C1179AAQ, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

⁴Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Q-5018001-G Zaragoza, Aragón, España.

⁵CNEA-CAB, San Carlos de Bariloche, R8402AGP Pcia de Río Negro, Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁶CONICET, Godoy Cruz 2290, C1425FQB , Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

e-mail: atrigubo@citedef.gob.ar

RESUMEN

El Cd_{1-x}Zn_xTe (0 ≤ x ≤ 1) y el ZnTe son semiconductores de la familia II-VI, que se usan en forma monocrystalina porque así poseen mejores propiedades estructurales y eléctricas. El CZT y el ZnTe deben poseer alta calidad cristalina y eléctrica para ser usados, el primero en detectores de rayos X y γ, y como sustratos ordenadores de películas epitaxiales aptas para la detección de la radiación IR y el segundo para la fabricación de diodos láser y emisores de luz de alta intensidad, ambos casos en el verde.

En este trabajo el CZT se sintetizó por el método de Bridgman, bajo un gradiente de temperatura de 10°C/cm a velocidades de 1,66 mm/h y 3,22 mm/h para diferentes concentraciones de Zn. Por otro lado, el ZnTe se sintetizó por transporte físico en fase vapor bajo un gradiente de temperatura de 6°C/cm a una velocidad de 6mm/día.

Por medio de revelado químico y microscopía electrónica de transmisión convencional TEM y de alta resolución (HRTEM) se estudió la calidad cristalina de ambos materiales. Se observó que los lingotes de CZT tenían una densidad de dislocaciones promedio similar en todos los lingotes crecidos en ambas velocidades y para todas las concentraciones mientras que el ZnTe mostró una menor densidad de dislocaciones. Las micrografías de TEM mostraron en todos estos materiales un orden estructural importante. Estas características indicaron que la calidad cristalina del CZT y del ZnTe era adecuada para fabricar dispositivos optoelectrónicos.

También se midió la Conductividad Eléctrica, Difusividad Térmica, Calor Específico y Coeficiente Seebeck en función de la temperatura en estos materiales. Se analizó la influencia de las propiedades estructurales en sus propiedades físicas con el objeto de determinar la relación con los defectos cristalinos observados.

Palabras clave: semiconductores monocrystalinos II-VI, revelado químico, propiedades físicas, HRTEM, LRTEM.

ABSTRACT

Cd_{1-x}Zn_xTe (0 ≤ x ≤ 1) and ZnTe are II-VI semiconductors, which are used in single crystalline structure to improve their crystalline and electrical properties. The CZT and ZnTe must possess high crystalline and electrical quality to be used, the first in x or γ-ray detectors, and as substrates for suitable epitaxial films for detecting IR radiation and the second for the manufacture of laser diodes and high intensity light emitters, both cases in the green wavelengths.

In this work CZT was synthesized by the Bridgman method employing a temperature gradient of 10°C/cm at speeds of 1.66 mm/h and 3.22 mm/h for different Zn concentrations. Meanwhile ZnTe was synthesized by physical vapor transport employing a temperature gradient of 6°C/cm at a speed of 6 mm/day.

Chemical etching and low and high transmission electron microscopy (LRTEM and HRTEM) were employed to determine the crystalline quality of all materials. It was observed that CZT ingots had an average dislocations density similar in all ingots grown in both speeds and all concentrations while the ZnTe showed a lower dislocation density. HRTEM micrographs showed in all semiconductors an important structural order. These characteristics showed that the crystalline quality of CZT and ZnTe was suitable for manufacturing optoelectronic devices.

Furthermore, Electrical Conductivity, Thermal Diffusivity, Specific Heat and Seebeck Coefficient were measured as temperature function in all these materials. The influence of structural properties in physical properties was analyzed in order to determine the relationship with the observed crystal defects.

Keywords: single crystalline II-VI semiconductors, chemical etching, physical properties, HRTEM, LRTEM.

1. INTRODUCCIÓN

En muestras de ZnTe y CZT (CdTe y $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$) se midieron series de propiedades termofísicas (Difusividad Térmica y Calor Específico) y termoeléctricas (Coeficiente Seebeck y Conductividad Eléctrica) en función de la temperatura.

El rendimiento de los dispositivos que se pueden fabricar con estos materiales (celdas solares fotovoltaicas, detectores nucleares de radiación X y gamma a temperatura ambiente, etc.) depende de la calidad cristalina del material, es decir, de los defectos formados en la red durante el crecimiento, tales como dislocaciones, maclas, precipitados, inclusiones, contaminantes, etc. Los precipitados y las inclusiones de Te son los defectos más frecuentes en los monocróstales de CZT, que afectan su calidad cristalina [1]. En particular, los precipitados son comúnmente mucho más pequeños y están presentes con mucha mayor densidad que las inclusiones [1]. El tamaño de los precipitados es de aproximadamente entre los 10 y 50 nm, y el de las inclusiones de 1 a 2 μm pero podrían llegar a los 10 y 30 μm y rara vez a los 50 μm [1]. Pero ya la presencia de inclusiones de Te mayores a 20 μm deteriora las propiedades optoelectrónicas y la respuesta del detector [2,3].

El estudio de las propiedades termofísicas es útil desde el punto de vista estructural. Las propiedades termofísicas como la conductividad térmica, la difusividad térmica y el calor específico de estos materiales están influenciadas por la dispersión de fonones con los defectos del cristal, impurezas y dislocaciones presentes en ellos. Los estudios de la variación de la conductividad térmica y la difusividad térmica de estos materiales con la temperatura proporcionan un panorama sobre los diversos procesos de dispersión que sirven para limitar la trayectoria libre media de los portadores de calor (es decir, los fonones) [3]. Por tanto, en este trabajo se analizó la variación de las propiedades termofísicas y termoeléctricas de ZnTe y de CZT en función de la temperatura como así también su dependencia con la incorporación de Zn en CdTe. Hay muy pocos estudios sistemáticos sobre estas propiedades [4-6]. Es por ello que se quiso investigar si es posible monitorear la calidad cristalina del CZT y ZnTe a partir del análisis de sus propiedades térmicas. Ya se ha demostrado que la difusión del calor en el CdTe está muy influida por su calidad cristalina [7]. Restaría observar si también es válido en el ZnTe y $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$. El estudio de las propiedades termoeléctricas de ZnTe y de CZT nos permitió también la evaluación sobre las posibles aplicaciones termoeléctricas de estos semiconductores, a través del cálculo del Factor de Mérito. Se utiliza en este último el coeficiente Seebeck cuyo análisis suministra conocimiento sobre la conducción eléctrica en los cristales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Parte experimental

La observación por microscopía electrónica de transmisión (MET) se efectúa utilizando láminas delgadas de CZT. Para ello se realizó el desbastado mecánico mediante el trípode (SBT 590 South Bay Technology) y su posterior adelgazamiento iónico con el equipo GATAN PIPS 691 operado a energías entre 1,5 - 2,5 keV. La baja conductividad eléctrica de estos materiales impidió el uso de técnicas de adelgazamiento electroquímico como Twin Jet Electrolytic Thinning.

Una vez que el espesor de la lámina delgada alcanzó un valor entre los 100-200 nm, se observó si estaban presentes defectos en el material utilizando los microscopios electrónicos: FEI TECNAI F20 de cañón de emisión de campo, equipado con una cámara Ultrascan de 2k x 2k pixel, y tensión de aceleración de

200 kV; y un Microscopio Philips CM200 UT con filamento de LaB₆, operado a 200 kV, equipado con una cámara Olympus-SIS, modelo KeenView de 1,3 k x 1 k pixel para muestras de Cd_{1-x}Zn_xTe (0,04 ≤ x ≤ 0,10). Para el ZnTe se utilizó JEOL JEM 3000F (300 keV con cañón de emisión de campo) y el JEOL JEM 2000 F (con filamento termoiónico de W).

La Difusividad Térmica (α) se midió con un aparato Laser Flash (Netzsch LFA 457). Las medidas se efectuaron depositando previamente grafito en las muestras (de 6 mm de diámetro) y en atmósfera de Ar para evitar la co-evaporación de los semiconductores II-VI.

El Calor Específico a presión constante (C_p) fue medido con el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) (Netzsch DSC 404 Pegasus).

La Conductividad Térmica k se calculó a partir de la relación:

$$k = \rho C_p \alpha \quad (1)$$

siendo ρ la Densidad del material.

Las propiedades termoeléctricas, tales como el Coeficiente Seebeck y la Conductividad Eléctrica se midieron en el rango de temperaturas entre 300 K y 800 K empleando un equipo Ozawa Science (RZ2001i) en muestras rectangulares y normalizando los valores de acuerdo a su dimensión.

Las propiedades térmicas tales como la Difusividad Térmica y el Calor Específico se midieron en el rango desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 850 K.

El error en las medidas de las propiedades tales como la conductividad térmica, la difusividad térmica y el calor específico fue menor al 15%, mientras que para las propiedades tales como el Coeficiente Seebeck, la Conductividad Eléctrica y Factor de Mérito fue menor al 10%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

En el caso del CdTe fue imposible realizar el preparado de las láminas delgadas por medio de técnicas de desbastado mecánico, ya que debido a su fragilidad el material se desgranaba con facilidad. El agregado de Zn mejoró las propiedades mecánicas del material, al reemplazar el Cd al azar en ciertos lugares de la red. La contracción del parámetro de red en la unión Zn-Te hizo que sea más fuerte que la que corresponde al Cd-Te [8]. Por esta razón los materiales aleados con Zn (CZT) fueron más sencillos de pulir que los no aleados (CdTe).

Se obtuvieron imágenes con baja magnificación (LRTEM) de cada una de las muestras para determinar la presencia de dislocaciones. En la Figura 1a se observó una muestra de Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te con eje de zona [112], y en la Figura 1b su diagrama de difracción de electrones (TED) que mostró la ausencia de dislocaciones.

Como se observa en la Figura 2a (LRTEM) y Figura 2b (TED de la Figura 2a), las muestras de CZT (con X_{Zn}= 0,10), similarmente a las de menor concentración de Zinc, no poseen dislocaciones. Por alta resolución (HRTEM) se determinó además que el material crecido tiene un orden estructural excelente (Figuras 2c y 2d).

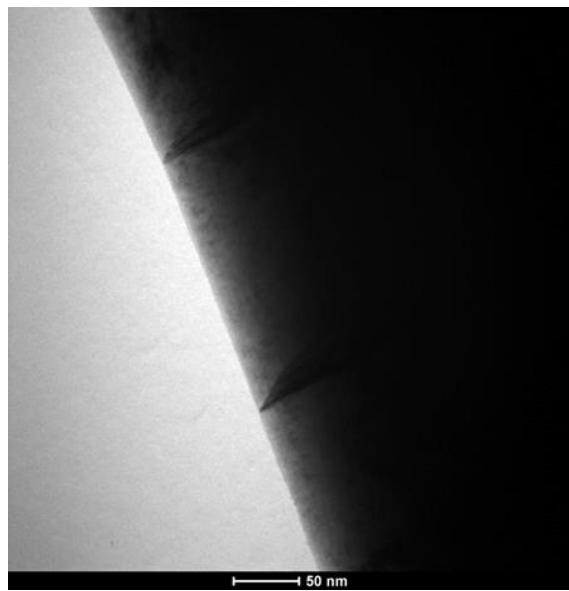


Figura 1a: Imagen de baja resolución de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x_{\text{Zn}}=0,04$) con eje de zona en $[\bar{1}12]$.

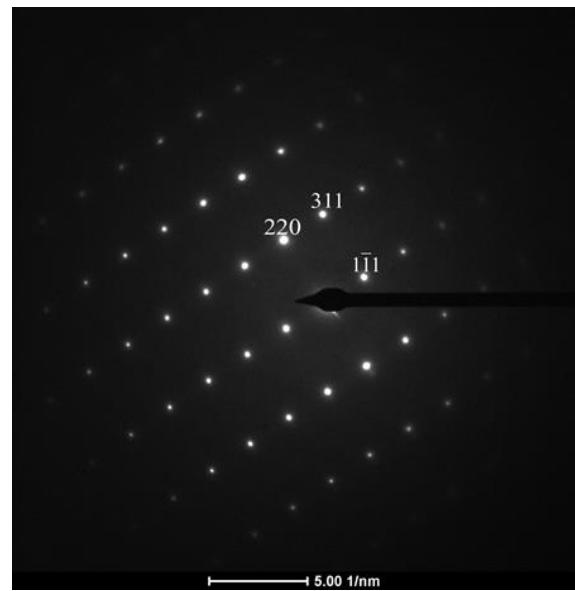


Figura 1b: Imagen de difracción de electrones correspondiente a la **Figura 9a** para el eje de zona $[\bar{1}12]$.

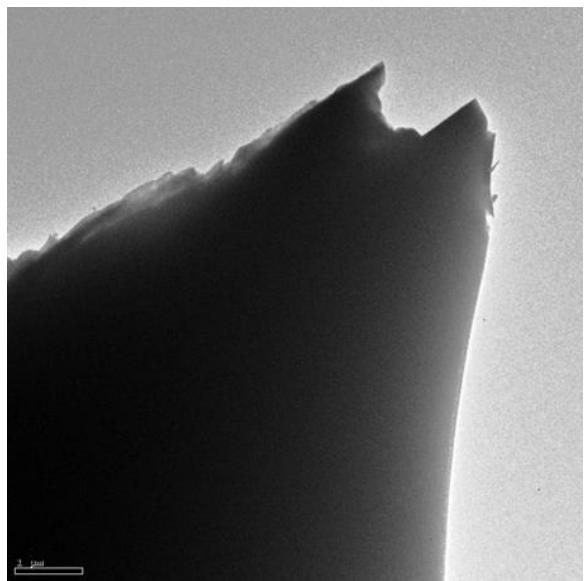


Figura 2a: Imagen de baja resolución con eje de zona $[0\bar{1}1]$ del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,10$).

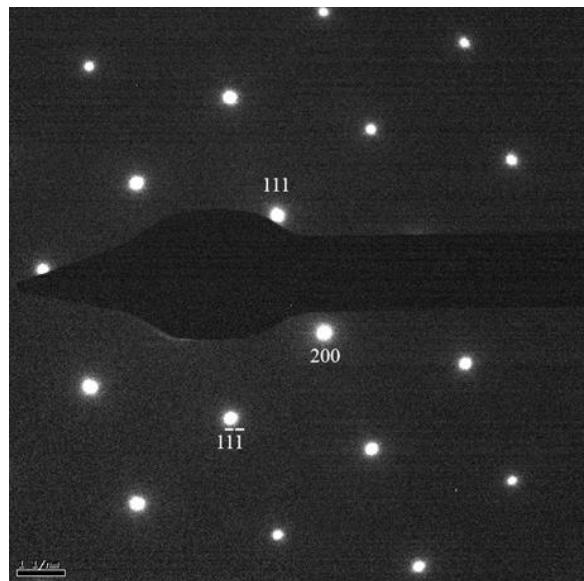


Figura 2b: Difracción de electrones con eje de zona $[0\bar{1}1]$ correspondiente a la **Figura 2a**.

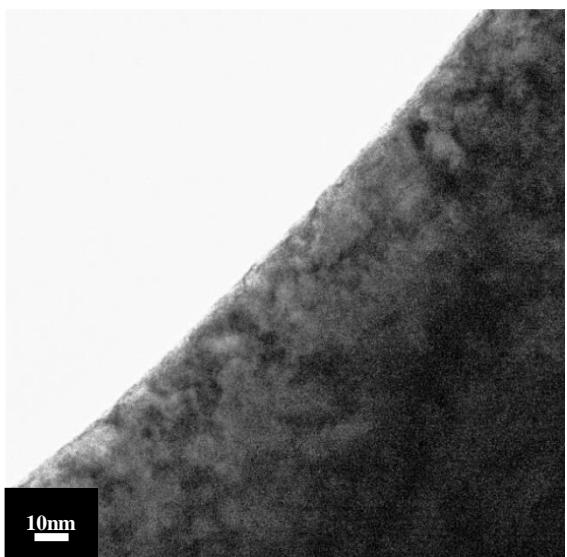


Figura 2c: Imagen de baja resolución de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ ($x=0,10$).

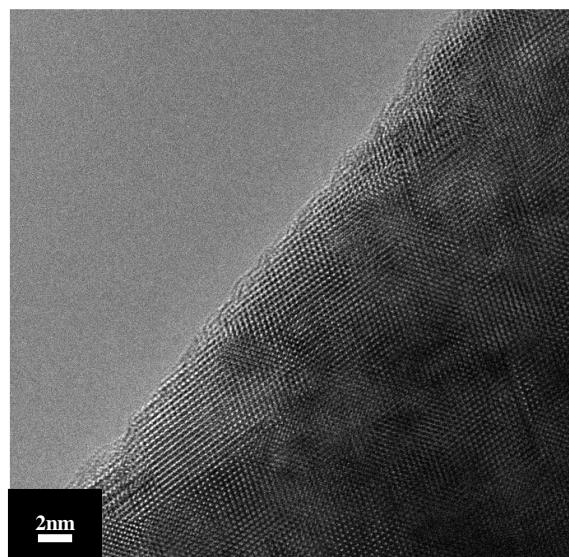


Figura 2d: Imagen de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la **Figura 2c**.

Para las muestras de ZnTe se realizaron estudios en seis direcciones diferentes del vector \mathbf{g} según el eje de zona (111), para determinar si hay presencia de dislocaciones, aplicando la técnica de doble haz. En la Figura 3a se observa una imagen de baja resolución (LRTEM) de una muestra de ZnTe para $\mathbf{g}=[02\bar{2}]$, y la Figura 3b muestra su diagrama de difracción de electrones según el eje de zona (111), donde no se aprecian dislocaciones. En la Figura 3c se observa una imagen de alta resolución (HRTEM) en la que se aprecia un excelente orden estructural.

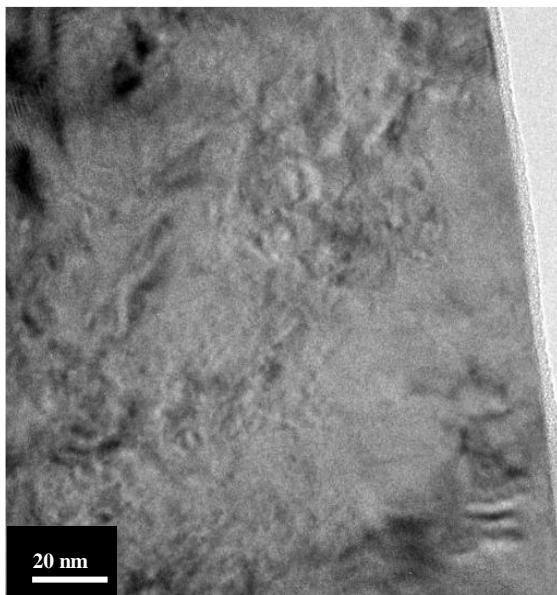


Figura 3a: Imagen de baja resolución de ZnTe con eje de zona (111) y vector $\mathbf{g}=[02\bar{2}]$

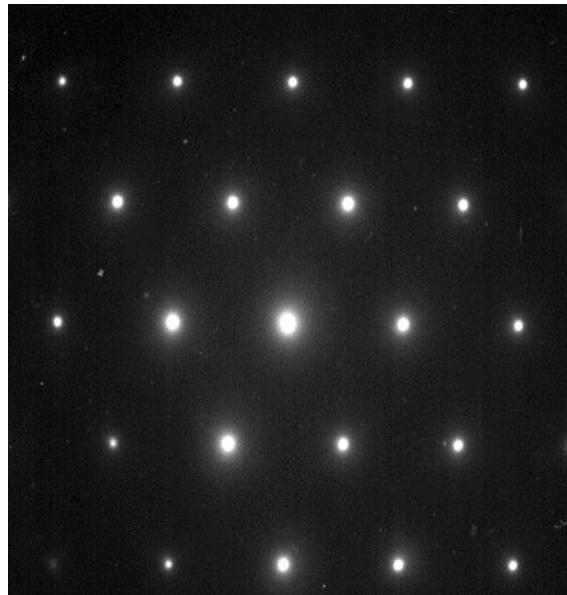


Figura 3b: Difracción de electrones para el eje de zona (111) de La **Figura 3a**.

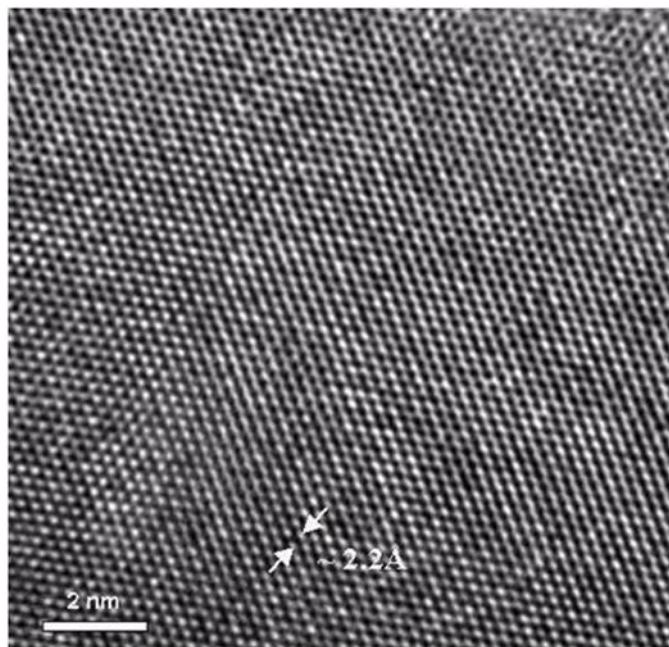


Figura 3c: Imagen de alta resolución (HRTEM) correspondiente al eje de zona [111] del ZnTe de la **Figura 3a**

3.2 Difusividad Térmica

La Difusividad Térmica (α) es una propiedad que mide la velocidad de difusión del calor en un material siendo su razón inversa el tiempo requerido para establecer el equilibrio térmico en el mismo. Se trata de una propiedad con un valor único para cada material que depende de su estequiometría y microestructura [1]. El conocimiento de la Difusividad Térmica es esencial en el diseño de dispositivos optoelectrónicos, ya que la disipación de potencia es un mecanismo importante en la limitación del rendimiento del dispositivo [1]. Esta propiedad determina la velocidad del proceso de extracción de grandes cantidades de calor, especialmente en dispositivos de alta potencia [1]. Por lo tanto, es un parámetro esencial que sirve como una técnica de diagnóstico para garantizar la obtención de un material uniforme en cuanto a su estructura cristalina para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos de alta tecnología [7].

En la Figura 5 se observa la dependencia de la Difusividad Térmica respecto de la temperatura para el CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$.

En todo el rango de temperaturas esta propiedad en el CdTe resultó inferior a la del ZnTe. Por otra parte, comparando el valor del CdTe a temperatura ambiente con otro valor experimental a temperatura ambiente de la bibliografía [1], $\alpha = 4,050 \pm 0,081 \text{ mm}^2/\text{s}$, el nuestro fue aproximadamente 7 % superior.

En todo el rango de temperaturas analizado la Difusividad Térmica en el $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ resultó inferior a la del CdTe. Por otra parte la correspondiente al $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ se comparó con un valor de la bibliografía de $\text{Cd}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{Te}$, ambas medidas a temperatura ambiente, siendo el último valor $\alpha = 1,64 \pm 2,00 \text{ mm}^2/\text{s}$ [9], que mostró que nuestro valor fue aproximadamente 46% superior.

La calidad cristalina de CZT disminuye con los precipitados y las inclusiones de Te debido a que estos defectos tienen una gran probabilidad de orientarse al azar contribuyendo a una difusión anisótropa del calor en la masa de Te y alterando consecuentemente el flujo de calor [1]. Por tal razón se realizaron mediciones experimentales del tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te en obleas del lingote de CdTe aleado con 5% at de Zn crecida a 1,66 mm/h, utilizando un microscopio de transmisión IR [10]. Se comprobó que el tamaño y densidad de los precipitados e inclusiones de Te estaban dentro del rango permitido de tolerancia [1,10] dado que en general sus dimensiones variaban entre los 2 y 4 μm con una densidad del orden de 5×10^3 y 1×10^4 precipitados. mm^{-2} (Figura 4) [10,11].

También se efectuaron ensayos de DSC para muestras de todos los lingotes crecidos en nuestro

laboratorio [10]. La mínima cantidad de precipitados de Te que se hubieran podido detectar en las condiciones de medición era del orden de 0,25 % en masa. En ninguna muestra se detectó la señal correspondiente a la fusión de Te o sea que la concentración de precipitados e inclusiones resultó inferior al mínimo nivel (0,6% V/V) posible de medición [12] a partir del cual se vería disminuida la transmitancia óptica del CZT en el infrarrojo [10, 11].

Cuando los precipitados de Te tienen un gran tamaño, la transmisión IR es inferior al 60% [13]. Los precipitados e inclusiones de Te introducen tensiones y distorsionan la estructura cristalina [3], lo que reduce la transmisión óptica de los cristales y degrada las propiedades eléctricas [13]. En nuestras muestras se midió la transmisión IR por espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) [10]. En las muestras de CdTe aleadas con 2% y 5% at de Zn crecidas a 1,66 mm/h los espectros de transmisión IR presentaron un valor promedio de 67% que es mayor al que corresponde a las muestras comerciales; las crecidas a 3,32mm/h mostraron un valor entre 65 % y 66 % de transmitancia [10]. En cambio, las muestras de CdTe puro presentaron solamente un valor del 52 % para las crecidas a menor velocidad y entre el 48 % y 50 % para las crecidas a mayor velocidad [10]. La calidad cristalina del CdTe puro y del aleado con Zn se podría mejorar con un tratamiento de recocido [13] luego del crecimiento, dado que permitiría la disminución de las inclusiones y de precipitados de Te. Sin embargo, la propuesta más interesante sería la de un sobrecalentamiento de 100 K sobre el punto de fusión en el caso del CdTe [3], ya que el recocido podría causar la porosidad de este material. También se sugiere que la eliminación de defectos intrínsecos y contaminaciones de los monocrstales de CZT se puede lograr mediante el Procesamiento de Vibración Ultrasónico a temperatura ambiente [14].

Los valores de la densidad de dislocaciones es un buen indicador de la calidad del material, ya que la presencia de estos defectos disminuye el rendimiento del detector [3,10]. Se compararon los valores entre el ZnTe y el CdTe, y se observó que: la densidad de dislocaciones del ZnTe (reveladas con una solución de HNO₃:HF, sobre el plano cristalográfico (111)) fue en promedio: $3,3 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ y la desorientación angular de subgranos contiguos fue en promedio: 9" [15], mientras que la densidad de dislocaciones del CdTe (reveladas con una solución de Nakagawa, sobre el plano cristalográfico (111)Cd, crecido a una velocidad de 1,66 mm/h) fue en promedio: $2,5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ y la desorientación angular de subgranos contiguos fue en promedio: 30" [10]. En el caso del Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te, crecido a la misma velocidad y revelado químicamente con la misma solución, la densidad de dislocaciones es de $2,7 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ y la desorientación angular de subgranos contiguos fue en promedio: 29" [10].

El ZnTe tuvo una menor densidad de dislocaciones y desorientación angular de subgranos contiguos que el CdTe y el Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te. Por otra parte, el CdTe presenta una mayor densidad de inclusiones y precipitados de Te que el Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te, según los resultados de FTIR. Las medidas tomadas mostraron que el ZnTe posee una mayor Difusividad Térmica que CdTe y este último respecto al Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te. Se explica en lo que sigue.

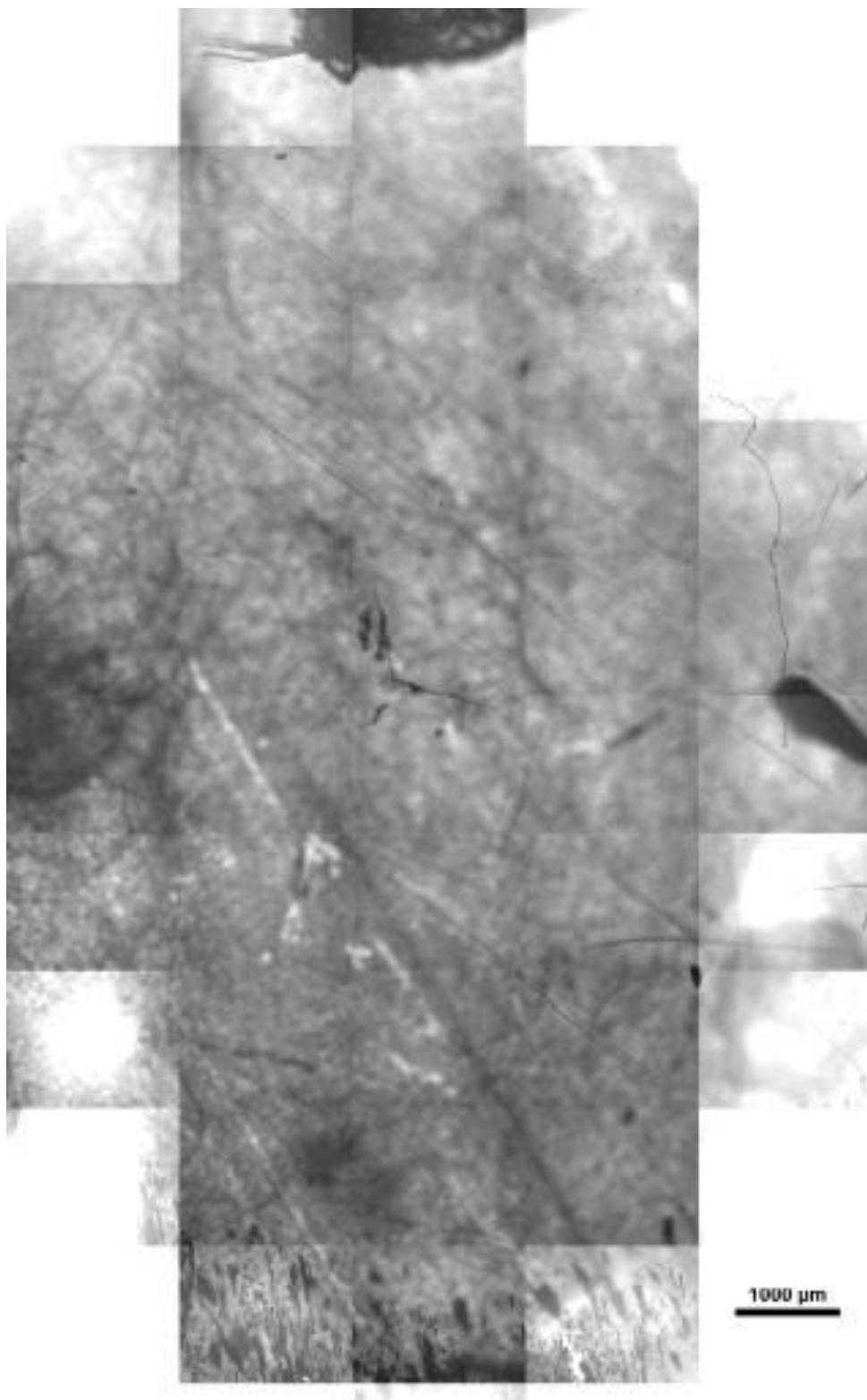


Figura 4: Mapeo de precipitados de Te en una oblea de CZT, se caracterizó por microscopía de transmisión IR en el Laboratorio “Crystal Growth Laboratory” dirigido por el Prof. Ernesto Diéguez, en el Dpto. de Física de Materiales, de la Universidad Autónoma de Madrid. Las mediciones fueron efectuadas por Mr. Jerome Crocco.

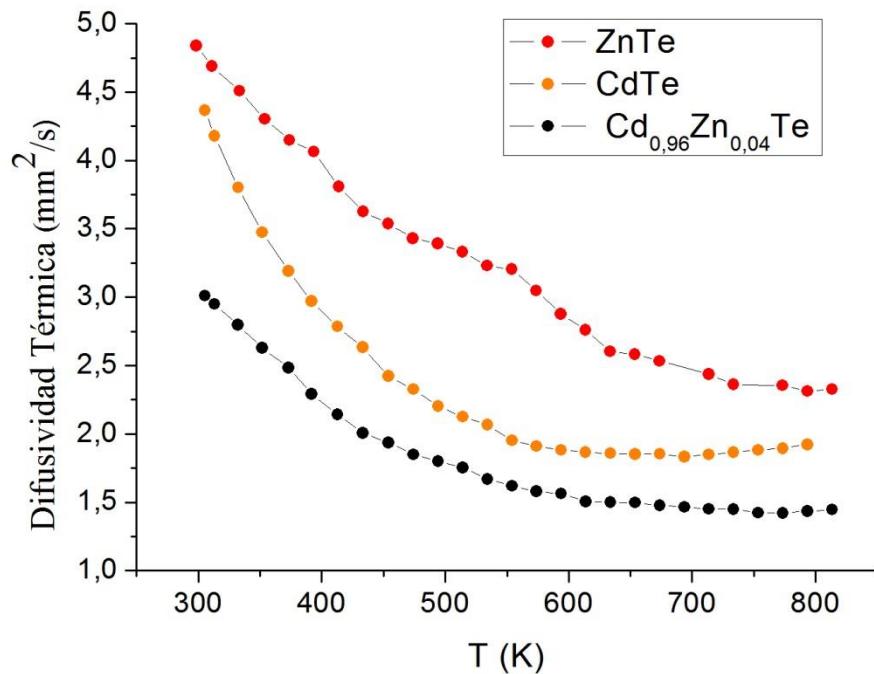


Figura 5: Difusividad Térmica en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

El análisis de esta propiedad permitió concluir que a medida que se agrega Zn al CdTe los valores tienden a disminuir (esto coincidió con un estudio realizado a temperatura ambiente, con muestras en las cuales la concentración de Zn se varió hasta un valor del 30% at. [4]).

Se sabe que los enlaces de Cd-Te se acortan por la adición de Zn a la matriz de CdTe, estabilizando dicho vínculo, determinando en consecuencia que el CZT se forme con una densidad de dislocaciones y subgranos inferior [4,10].

Si bien el CdTe puro presentó una mayor cantidad de precipitados e inclusiones de Te que el CdTe aleado, este último tiene menor difusividad térmica. Eso puede explicarse considerando que la incorporación de Zn en la matriz de CdTe provocó una deformación de la estructura del CdTe [7], aumentando así las barreras que impiden la propagación del calor. Como los otros factores que impiden el flujo libre de calor a través del material son los bordes de grano, dislocaciones o agregados de Te [7], el desorden estructural, en este caso, sería más relevante que la cantidad de precipitados de Te, por lo tanto, este último parámetro por sí mismo no sería concluyente para evaluar la calidad del semiconductor.

El aleado de Zn en el CdTe aumenta la Resistividad Eléctrica, propiedad importante para las aplicaciones en detectores de radiación de alta energía [3].

También se observa una disminución de los valores de la Difusividad Térmica a medida que aumenta la temperatura en las tres muestras analizadas.

3.3 Calor Específico

En la Figura 6 se observa la dependencia del Calor Específico a presión constante (Cp) respecto de la temperatura en el CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

Los resultados de las mediciones para CdTe fueron comparables a los de MALKOVA et. al. [16], para 360 K nuestro valor fue aproximadamente 5% superior y para 760 K nuestro valor fue aproximadamente un 2% inferior.

En la Figura 7 se graficó el Calor Específico teórico del CdTe en función de la temperatura [10], que fue calculado por medio del código computacional GIBBS2 [17]. A través de éste código se obtuvo una Temperatura de Debye de $\theta_D = 194,9\text{K}$ a 0K, que se empleó como un límite de integración de la integral de Debye [17] para obtener el Calor Específico. La comparación de los valores experimentales con los teóricos, en el rango de temperaturas de las mediciones, fue satisfactorio (recuadro anaranjado en la Figura 7). Por otra

parte el resultado teórico tiene una buena aproximación con otros cálculos teóricos reportados en la bibliografía [18].

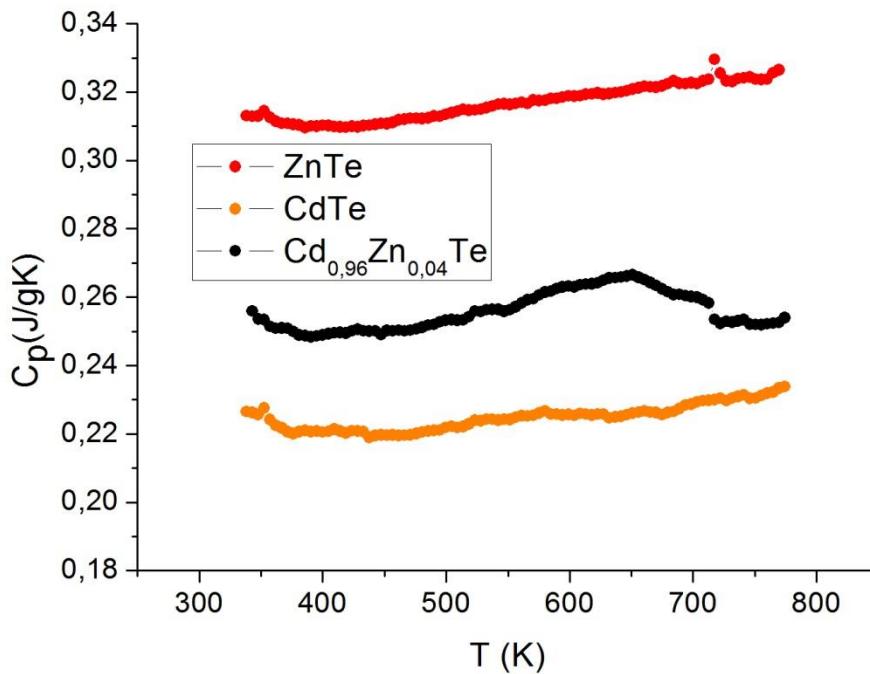


Figura 6: Calor Específico en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$.

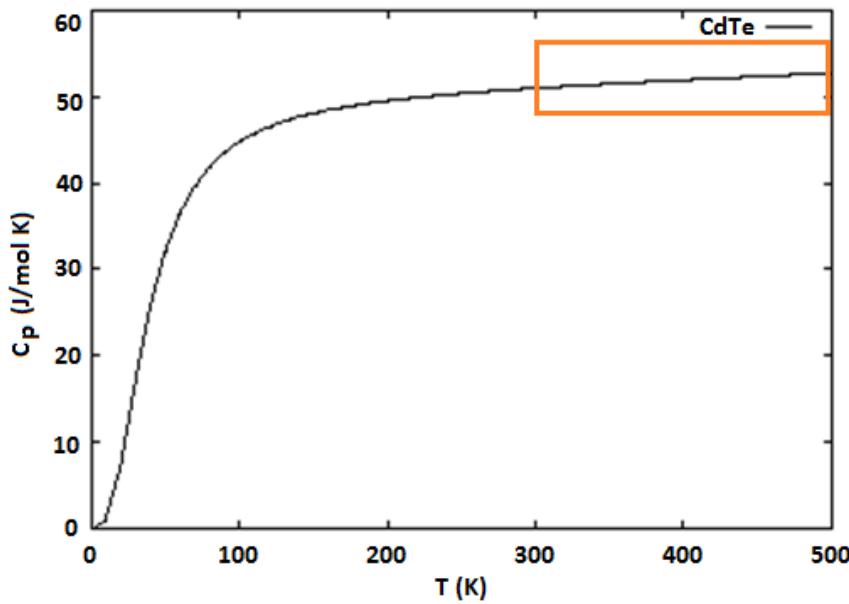


Figura 7: Calor Específico a presión constante del CdTe en función de la temperatura calculado con el código GIBBS2 [16].

Al comparar el Calor Específico del ZnTe con datos de la bibliografía [19], nuestras mediciones fueron levemente superiores, con una diferencia aproximada del 16% a los 340 K y del 11% a los 770 K.

Los valores del Calor Específico del Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te resultaron intermedios entre los de CdTe y ZnTe y más próximos al primero de ellos.

En otras referencias a temperatura ambiente para CdTe aleado con distintos porcentajes de Zn [6], para un aleado al 1,5 y 2,5 % at. de Zn en CdTe, el Cp era aproximadamente de 1,37 J/cm³K (0,228 J/gK) para ambas composiciones; para un aleado al 2 % at. de Zn en CdTe, el Cp era aproximadamente de 1,57 J/cm³K (0,262 J/gK); para un aleado al 5 % at. de Zn en CdTe, el Cp era aproximadamente de 1,47 J/cm³K (0,245 J/gK); para un aleado al 7 % at. de Zn en CdTe, el Cp era aproximadamente de 1,66 J/cm³K (0,277 J/gK); con lo cual se puede inferir que no hay una clara variación del Cp con el agregado de Zn. Esta referencia tiene valores aproximados a la medición que se efectuó para nuestra muestra de Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te a temperatura ambiente.

Se observó un leve aumento del Calor Específico a medida que aumentaba la temperatura en las muestras de CdTe y ZnTe. En la muestra de Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te, en general la tendencia fue similar, salvo que presentaba un máximo local de intensidad pequeña a los 651 K (Figura 6).

También se observó que el Calor Específico aumentaba con el incremento del Zn en el aleado con CdTe, tendencia que se opone a lo ya visto en la Difusividad Térmica y a la Conductividad Térmica como se verá en lo que sigue. Estas variaciones también fueron notadas por otros autores [4], quienes estudiando el Calor Específico del CZT a temperatura ambiente, vieron que a medida que se incorporaba Zn al CdTe el Calor Específico presentaba un mínimo alrededor de un 3% at. de Zn en CdTe y un máximo alrededor de un 6% at. de Zn en CdTe. Para mayores concentraciones de Zn el Calor Específico disminuía a medida que se incorporaba Zn a la red de CdTe.

3.4 Conductividad Térmica

La Conductividad Térmica k se calcula, como ya se ha mencionado, a partir de la ecuación (1).

La Densidad del CZT se obtuvo a partir de las constantes de red, “a”, de CdTe y ZnTe aplicando inicialmente la ley de Vegard:

$$a_{(Cd_{1-x}Zn_xTe)} = (1 - x)a_{(CdTe)} + x a_{(ZnTe)} \quad (2)$$

Las constantes de red a temperatura ambiente han sido calculadas por WILLIAMS [20] cuyos valores son 0,64819 y 0,61037 nm, respectivamente para CdTe y ZnTe. La Densidad en función de la temperatura fue determinada a través de la relación funcional de los valores de las constantes de red que tienen también dependencia con la temperatura y que se han extraído de las Ref. [20] y Ref. [21] para CdTe y ZnTe, respectivamente. La densidad del ZnTe a 300 K es de 5,908 g/cm³ (con a = 0,6009 nm) [19], y de 5,636 g/cm³ [20]. La densidad del CdTe a 300 K es de 5,856 g/cm³ (con a = 0,6481 nm) [19] y de 5,854 ± 0,005 g/cm³ [20]. Las densidades medidas a 300 K en nuestro laboratorio fueron: para el ZnTe de 5,49 g/cm³ y para CdZnTe de 5,62 g/cm³. La no estequiométría en estos tipos de materiales puede dar lugar a variaciones significativas en la densidad [20].

En la Figura 8 se grafica la dependencia de la Conductividad Térmica respecto de la temperatura en el CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

La Conductividad Térmica del CdTe a temperatura ambiente, resultó superior a la mencionada en la bibliografía para el CdTe de alta calidad cristalina crecido por métodos convencionales ($k = 7,3$ W/mK [22]). Existen datos para el CdTe en función de la temperatura en la bibliografía [5], comparando a 300 K, nuestro valor fue 2,4 veces superior; para 650 K fue un 20 % inferior y para 750 K es un 8% inferior. Nuestros valores para CdTe tuvieron una muy buena aproximación entre 300 K y 650 K con los de SLACK y GALGINAITIS [23]. Las discrepancias con otros autores se pudieron atribuir a las distintas calidades cristalinas del material en el transporte del calor, tal como ha sido reportado para diferentes muestras de CdTe [7]. Los valores para ZnTe resultaron levemente inferiores a los de SLACK y GALGINAITIS [23].

Así como la Conductividad Térmica del ZnTe presentó valores que fueron superiores la que correspondía al Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te tuvo valores inferiores, todos ellos respecto a los del CdTe en todo el rango de temperaturas analizado (Figura 8). Se encontraron datos en la bibliografía sobre la Conductividad Térmica del Cd_{0,80}Zn_{0,20}Te aleado con In y sin alear, en función de la temperatura [5]. Nuestro valor del Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te a temperatura ambiente fue cinco veces mayor a la reportada en la bibliografía para el Cd_{0,80}Zn_{0,20}Te aleado con In y sin alear. En el resto del rango de temperaturas analizadas, nuestros valores fueron inferiores a los de la Ref. [5], para 650 K, nuestro valor fue un 23 % inferior y para 750 K, un 20 % inferior.

Se observó en nuestras mediciones que ya sea un aumento en el aleado con Zn en CdTe o un aumento

en la temperatura la Conductividad Térmica disminuye.

La incorporación de Zn en la matriz de CdTe, sustituyendo átomos de Cd, produjo un importante desorden estructural que afecta la Conductividad Térmica determinando su disminución. Su magnitud inversa es la Resistividad Térmica, propiedad de los materiales por la cual se oponen al paso del calor. El aleado con Zn produjo una disminución en la calidad cristalina de la muestra y, este desorden estructural, determinó el aumento de la Resistividad Térmica atenuando la propagación del calor.

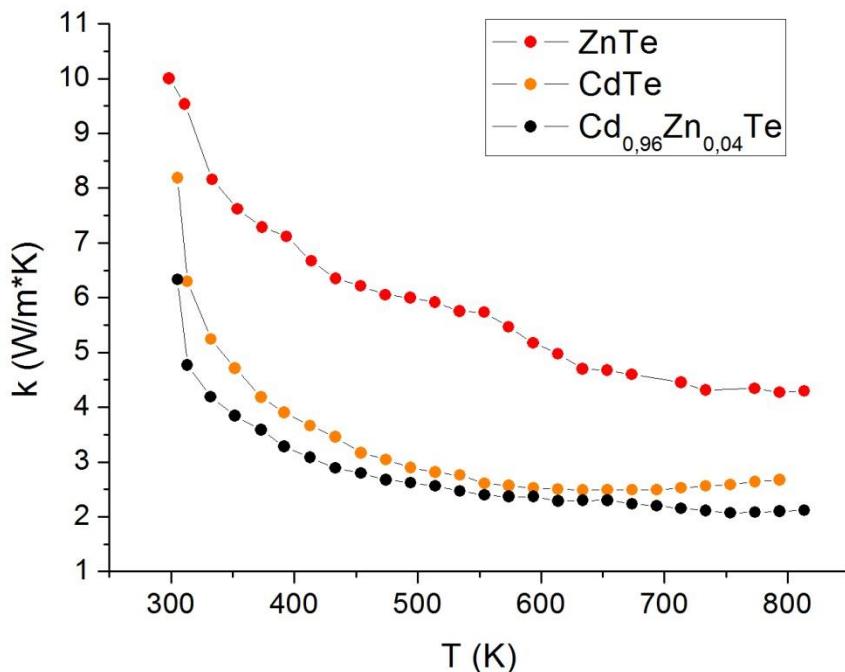


Figura 8: Conductividad Térmica en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

3.5. Coeficiente Seebeck

En la Figura 9 se observa la dependencia del Coeficiente Seebeck respecto de la temperatura en el CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

El Coeficiente Seebeck de los distintos semiconductores indicó en general una conducción tipo p en el rango de temperaturas analizado, es decir que los portadores que dominaron en el transporte eléctrico tuvieron cargas positivas (huecos).

En general hubo un rango de temperaturas extenso, entre los 450 K y 600 K, en que el Coeficiente Seebeck presentó aproximadamente una meseta que promedió un valor cercano a 900 μ V/K.

Si se extrapolaran las medidas a bajas temperaturas se vería que la tendencia fue en general que las muestras se volverían intrínsecas. El tipo de conducción se convirtió a tipo n (las cargas móviles fueron negativas-electrones), para temperaturas por debajo de 350 K, excepto en el caso del ZnTe. A medida que la temperatura aumentaba, el Coeficiente Seebeck disminuía lentamente y si se realizara una extrapolación, las muestras tenderían a ser intrínsecas nuevamente y el tipo de conducción se convertiría al tipo n aproximadamente a los 1073 K, esto fue debido a la diferencia de movilidad entre los electrones y los huecos.

Esta tendencia se observó claramente para el CdTe en la bibliografía [5].

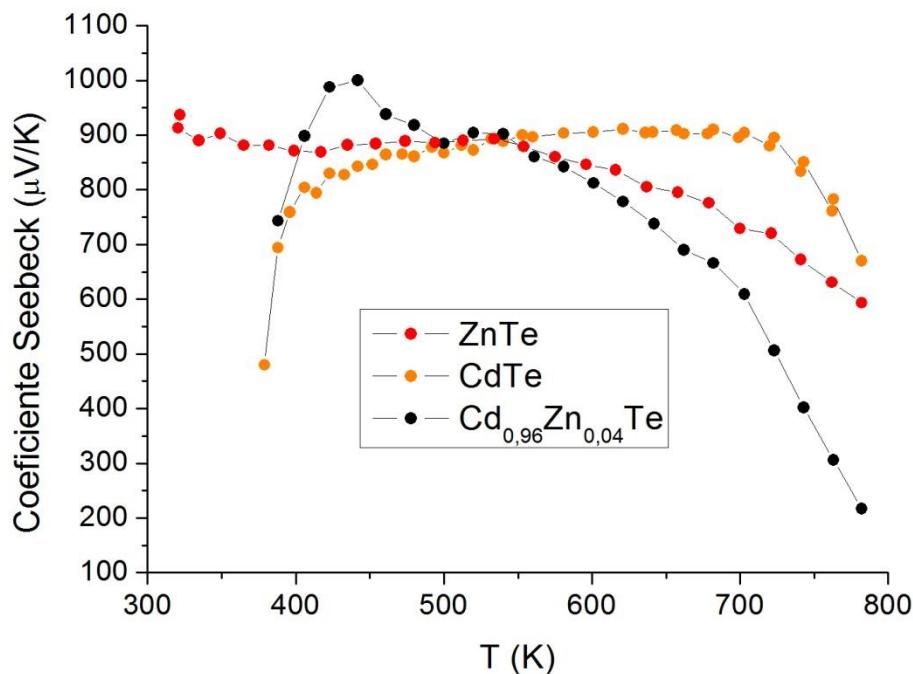


Figura 9: Coeficiente Seebeck en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

3.6. Conductividad Eléctrica

En la Figura 10 se observa la dependencia de la Conductividad Eléctrica respecto de la temperatura en CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

Las medidas de Conductividad Eléctrica mostraron valores bajos, pero crecientes a medida que aumentaba la temperatura. Lo cual significaba que la Resistividad Eléctrica disminuía ante el aumento de la temperatura, ya que es la inversa de la Conductividad.

La Conductividad Eléctrica del CdTe fue superior a la del Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te en todo el rango de temperaturas analizado, mientras que la del ZnTe no mostró una clara tendencia.

Se representa en escala logarítmica vs. 1000/T(K) en la Figura 11 y sólo se compara con datos bibliográficos del CdTe dado que no se encontraron referencias para los semiconductores restantes mencionados en este trabajo. Las mediciones de la Conductividad Eléctrica para el CdTe (Figura 11), en el rango de temperaturas entre 636 K y 782 K, fueron levemente superiores a las de CHING HUA SU [5] e inferiores a las de HOSCHL et al. [24], estas últimas en un rango de temperatura más extenso que abarcaba el de nuestras mediciones.

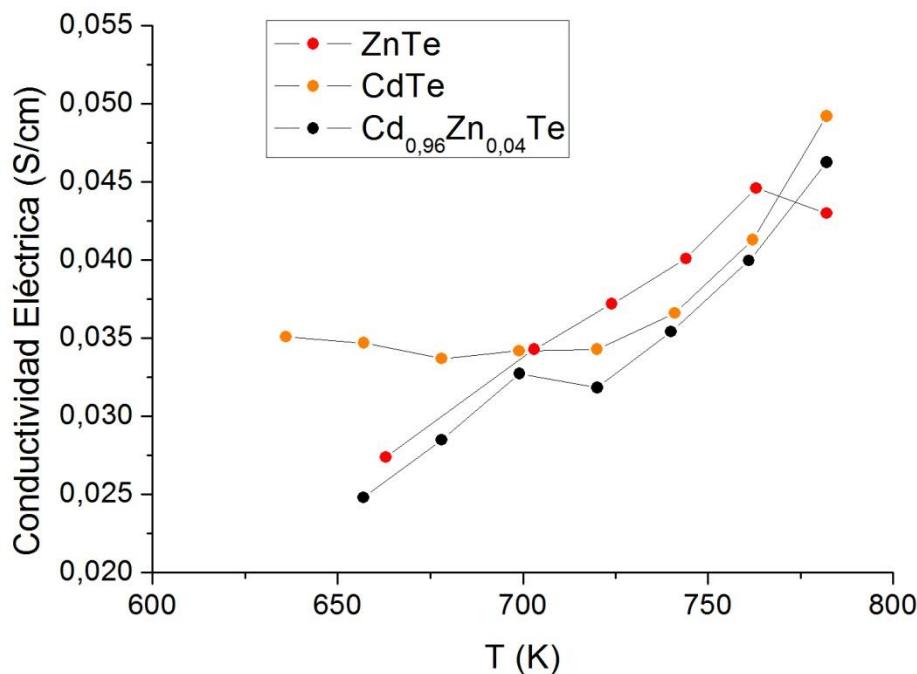


Figura 10: Conductividad Eléctrica en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

Si el CdTe monocristalino contiene una pequeña cantidad de defectos nativos (donores o aceptores) se lo considera prácticamente intrínseco. Se observa este comportamiento por la dependencia lineal de su Conductividad Eléctrica, cuando se la grafica en escala logarítmica vs. 1000/T(K) [5]. En nuestro caso si bien se efectuaron mediciones hasta aproximadamente 800 K, suponiendo que continuara la tendencia observada, los datos formarían una línea casi recta, de pendiente levemente distinta y de valores inferiores a los datos del CdTe de la Ref. [24], mientras que las muestras de concentración diferente mostrarían un comportamiento similar al del CdTe. En esta escala se pudo observar en nuestras muestras una dependencia aproximadamente lineal de la Conductividad Eléctrica sobre todo a una temperatura por encima de 650 K, o 1000/T(K) < 1,5.

Se determinó la Resistividad Eléctrica a través de un método sin Contactos – Contactless Resistivity Mapping (CoREMA)-de una muestra de Cd_{0,9}Zn_{0,1}Te crecida en nuestro laboratorio [10]. La misma estuvo en el rango entre 5x10⁵Ωcm y 1x10⁶Ωcm, a 300K. Esto indicó que se pueden inferir valores pequeños de la Conductividad Eléctrica para T~300K [10].

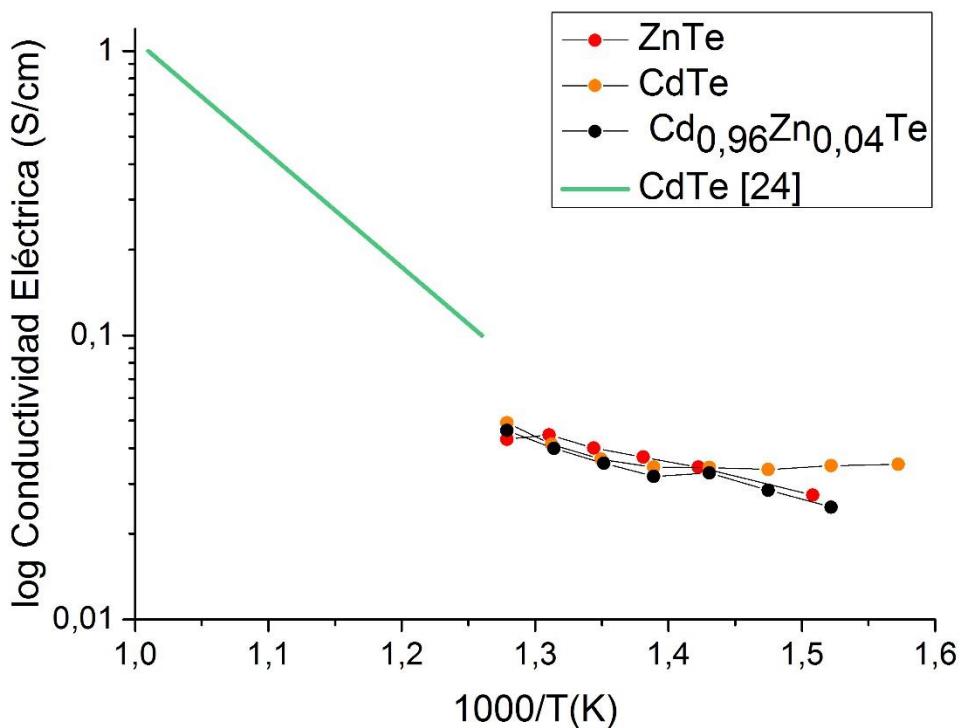


Figura 11: Conductividad Eléctrica en escala logarítmica log vs. $1000/T$ (K). El segmento de línea en la esquina superior izquierda muestra los datos de la Ref. [24].

La Resistividad Eléctrica alta, por encima de $10^9 \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente, es otro requisito importante para las aplicaciones de detectores de radiación de alta energía [5]. La resistividad del CZT puede además aumentarse mediante su dopaje con elementos tales como como: In, Pb, Al, etc. [25, 26].

3.7 Factor de Mérito

La eficiencia de conversión de los materiales en aplicaciones termoeléctricas es por lo general estimada mediante el Factor de Mérito adimensional, ZT , definido como:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (3)$$

siendo S el Coeficiente Seebeck, σ la Conductividad Eléctrica, T la temperatura en K y k la Conductividad Térmica.

Se calculó el Factor de Mérito para los distintos semiconductores que se analizan en este trabajo (Figura 12).

Los materiales termoeléctricos tienen gran importancia para la generación de energía solar termoeléctrica. Cuando se utilizan con radiación solar concentrada deben presentar un Coeficiente Seebeck importante, una buena Conductividad Eléctrica, y una pequeña Conductividad Térmica, y sobre todo una excelente estabilidad térmica y química a alta temperatura.

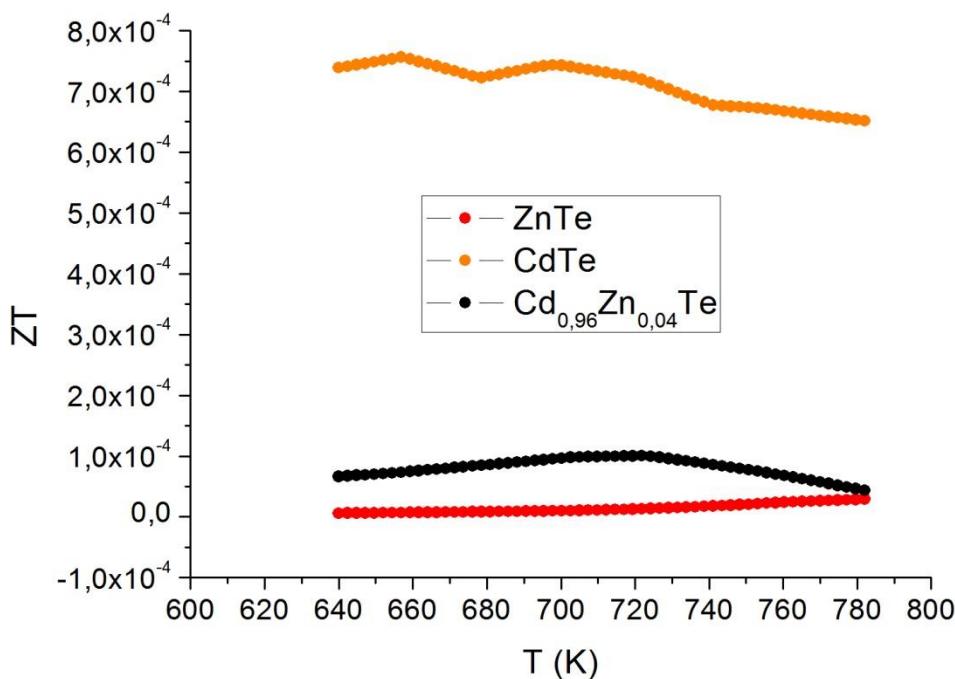


Figura 12: Factor de Mérito en función de la temperatura del CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te.

Los tres factores de la ecuación (3) del Factor de Mérito, S , σ y k , están relacionados entre sí y eso hace que sea muy difícil la optimización. Dicha ecuación muestra que el Coeficiente Seebeck de valores altos determina que un material termoeléctrico sea tomado en cuenta. Sin embargo, un aumento en S casi siempre va acompañado con una disminución en σ . Típicamente semiconductores y semimetales tienen mayor S pero menor σ que los metales debido a sus concentraciones más bajas de portadores. Es así como se debe alcanzar un compromiso entre los tres parámetros que figuran en el Factor de Mérito para obtener un buen rendimiento de los materiales termoeléctricos. De acuerdo a la bibliografía consultada, los semiconductores altamente dopados son los materiales que logran mejorar esta disyuntiva [25, 26].

Se observa experimentalmente que a temperatura ambiente, los valores deseables para los parámetros termoeléctricos son $S = 225 \mu\text{V/K}$, $\sigma = 10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, y $k = 1,5 \text{ W/mK}$, lo que determina un $ZT \approx 1$. Estos valores corresponden a los mejores materiales termoeléctricos tales como las aleaciones Bi₂Te₃ y Sb₂Te₃, que se utilizan en la actualidad en la industria de dispositivos que operan cerca de la temperatura ambiente por lo que se han investigado intensamente.

Los dispositivos termoeléctricos actuales operan con una eficiencia de alrededor del 5% - 6%. GAYNER Y KAR [27] demostraron que al aumentar ZT en un factor 4 la eficiencia de predicción aumentaría a 30% y que un valor de $ZT > 4$ no aumenta significativamente la eficiencia de conversión respecto a la de un material en un rango de $ZT = 2 - 3,5$. Por lo tanto, se considera que el objetivo fundamental es encontrar materiales termoeléctricos a granel (tanto tipo n o p) con un valor ZT del orden de 2 a 3 (o sea con una eficiencia del 15% al 20%) con pérdidas parásitas pequeñas (por ejemplo, a través de la resistencia de contacto, por efectos de la radiación o mediante la interdifusión de los metales) y costos bajos de fabricación.

Las muestras de los materiales estudiados (CdTe, ZnTe y Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te) tuvieron valores de ZT mucho más bajos que los materiales termoeléctricos tipo p con tecnología de última generación. El bajo valor del Factor de Mérito ZT principalmente fue determinado por la Conductividad Eléctrica pequeña de los materiales analizados (ver Figura 10), ya que los mismos se fabrican para lograr una alta Resistividad Eléctrica para las aplicaciones de detectores de radiación de alta energía.

A través de simulaciones computacionales se observó que se puede mejorar el rendimiento termoeléctrico mediante la combinación apropiada de dopantes, agregando átomos de tipo p y átomos isoelectrónicos simultáneamente, lo que produciría el aumento de ZT (mediante el aleado de CdTe con Sr que reemplaza al Cd y con P, As ó Sb que reemplaza al Te, y además para mejorar ZT a altas temperaturas se pueden agregar como aleantes átomos de Cl y Na(K) ó uno o dos átomos de O [26]).

4. CONCLUSIONES

Se comprobó que la Difusividad Térmica del ZnTe fue superior a la del CdTe y a su vez ésta fue superior a la del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$. Esto se debió principalmente a la mayor cantidad de defectos que presentaba el material de menor Difusividad Térmica (CZT). La Difusividad Térmica disminuyó a medida que aumentaba la temperatura para todas las concentraciones de las muestras analizadas.

Los valores del Calor Específico del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ fueron intermedios entre los de CdTe y ZnTe, mientras que los del ZnTe eran superiores a los del CdTe. El Calor Específico aumentaba con el incremento del Zn en el aleado con CdTe, tendencia que se oponía a lo que ocurría en la Difusividad Térmica y a la Conductividad Térmica, también observada por otros autores.

En general hubo un leve aumento del Calor Específico a medida que aumentaba la temperatura en las muestras de CZT y ZnTe, tendencia contraria a la observada en la Difusividad y Conductividad Térmica.

La Conductividad Térmica disminuyó ya sea por un aumento en el aleado con Zn en CdTe o un aumento en la temperatura. La que correspondía a ZnTe era superior a la del CdTe.

La adición de Zn en CdTe acorta los enlaces Cd-Te produciendo un material más estable con menor densidad de dislocaciones y subgranos; pero también provoca una deformación estructural que aumenta las barreras que impiden la propagación del calor, disminuyendo la calidad cristalina. Este hecho afectó la Conductividad Térmica y la Difusividad Térmica provocando su disminución.

El Coeficiente Seebeck de las muestras analizadas indicó en general una conducción tipo p, los portadores que dominaban en el transporte eléctrico tenían cargas positivas (huecos). Para temperaturas por debajo de 350 K (excepto en el caso del ZnTe) o por encima de 800 K las muestras se volvían intrínsecas.

Los valores de Conductividad Eléctrica fueron bajos, pero crecientes a medida que aumentaba la temperatura. La Conductividad Eléctrica del CdTe fue superior a la del $\text{Cd}_{0,96}\text{Zn}_{0,04}\text{Te}$ mientras que la del ZnTe no mostró una clara tendencia. El CdTe aleado con Zn presentó una mayor Resistividad Eléctrica lo que es importante para las aplicaciones en detectores de radiación de alta energía.

El valor del Factor de Mérito para ZnTe y CZT fue más bajo que el de los materiales termoeléctricos de tipo p con tecnología de última generación, debido a la conductividad eléctrica pequeña de estos semiconductores.

Las micrografías de TEM mostraron en ambos materiales un orden estructural importante entre las dislocaciones reveladas químicamente. Estas características indicaron que la calidad cristalina del CZT y del ZnTe era adecuada para fabricar dispositivos optoelectrónicos.

Se ha mostrado que la medición de las propiedades mencionadas en este trabajo es importante para la evaluación de la calidad térmica de los monocrstales, y que permite monitorear cualitativamente la calidad cristalina del CZT. Ha permitido también comprender la influencia de las propiedades estructurales y composición de los monocrstales en sus propiedades térmicas. Este estudio nos permitió relacionar la calidad cristalina de los semiconductores con las condiciones en el proceso de crecimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, FRBA-UTN y MINDEF por los subsidios otorgados respectivamente PIP 1122-00901-00355, MAINIBA0002063TC y PIDDEF 020/11 los cuales permitieron realizar este trabajo. También a las diferentes Instituciones que permitieron el uso de las facilidades para obtener la información que se presentó en el Congreso Internacional SAM-CONAMET 2016 y que se mencionan más adelante:

Laboratorio de Microscopía de la Gerencia de Física de CAB-CNEA por la determinación de las propiedades estructurales,

EMPA (Material Science&Technology, Dübendorf, Suiza) por las mediciones de las propiedades térmicas y termoeléctricas,

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] RODRIGUEZ, M.E., ZELAYA-ANGEL, O., PEREZ BUENO, J.J., *et al.*, "Influence of Te inclusions and precipitates on the crystalline and thermal properties of CdTe single crystals", *Journal of Crystal Growth*, v. 213, pp. 259-266, Dec.2000.
- [2] GU, Y., JIE, W., LI, L., *et al.*, "Te inclusion-induced electrical field perturbation in CdZnTe single crystals revealed by Kelvin probe force microscopy", *Micron*, v. 88, pp. 48–53, Jun. 2016.
- [3] DIÉGUEZ, E., "Growth of $\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Te}$ Bulk Crystals", *Comprehensive Semiconductor Science and*

- Technology*, v. 3, pp. 170-201, Jan. 2011.
- [4] RODRÍGUEZ, M.E., ALVARADO-GIL, J.J., DELGADILLO, I., et al., "On the Thermal and Structural Properties of Cd_{1-x}Zn_xTe in the Range 0 < x < 0.3", *Physica Status Solidi (a)*, v. 158, pp. 67-72, Aug. 1996.
- [5] SU, C.H., "Thermal conductivity, electrical conductivity, and thermoelectric properties of CdTe and Cd_{0.8}Zn_{0.2}Te crystals between room temperature and 780°C", *AIP ADVANCES*, v. 5, pp. 057118-1 - 057118-10, May 2015.
- [6] PRÍAS BARRAGÁN, J.J., TIRADO MEJÍA, L., SEGURA, J., et al., "Estudio de las propiedades térmicas y de transporte del semiconductor ternario Cd_{1-x}Zn_xTe", *Revista Colombiana de Física*, v. 35, n. 2, pp. 295-298, 2003.
- [7] ALVARADO, J.J., ZELAYA-ANGEL, O., SÁNCHEZ SINENCIO, F., et al., "Thermal properties of CdTe", *Journal of Applied Physics*, v. 76, n. 11, pp. 7217-7220, Dec. 1994.
- [8] MARTÍNEZ, A.M., SORIANO, M.R., FACCIO, R., et al., "Mechanical Properties Calculation of II-VI Semiconductors: Cd_{1-y}Zn_yTe (0 ≤ y ≤ 0,1)", *Procedia Materials Science*, v. 8, pp. 656 – 664, 2015.
- [9] CORONA-ORGANICHE, E., LOPEZ-CRUZ, E., "Interferometric measurements of photothermal deflection", *Modern Physics Letters B*, v. 15, n. 17, 18, 19, pp. 613-616, Dec. 2001.
- [10] MARTÍNEZ, A.M., "Modelización Numérica, Síntesis Monocristalina y Estudio de Propiedades del Cd_{1-y}Zn_yTe (0 ≤ y ≤ 0,1), Material Sensible a las Radiaciones X y Gamma", Tesis de Doctorado, Instituto de Tecnología Profesor J. Sabato, UNSAM-CNEA-CAC, Buenos Aires, Argentina, 2012.
- [11] MARTÍNEZ, A.M., TRIGUBÓ, A.B., D'ELÍA, R., et al., "Estudio de la calidad cristalina, la concentración de precipitados/inclusiones de telurio y la homogeneidad en composición del Cd_{1-x}Zn_xTe (0 ≤ x ≤ 0,1) crecido por el método de Bridgman". *Anales del 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2011*, v. 1, pp. 1-674, Rosario, Argentina, 2012.
- [12] LIN, W.Y., MISHRA, K.K., MORI, E., et al., "Thermal Analyses of Compound Semiconductors Using Differential Scanning Calorimetry. Application to Compositional Analysis of Cathodically Electrosynthesized Cadmium Telluride", *Analytical Chemistry*, v. 62, n. 8, pp. 821-825, Apr. 1990.
- [13] KOROVYANKO, O.O., SHCHERBAK, L.P., NAKONECHNYI, I.Y., et al., "Selective Etching Reveals the Migration and Evolution of Dislocations in Annealed Cd_{1-x}Zn_xTe", *Journal of Crystal Growth*, v. 475, pp. 26-32, Oct. 2017.
- [14] LISIANSKY, M., BERNER, A., KORCHNOY, V., "Quality Improvement of CdZnTe Single Crystal by Ultrasound Processing", *Journal of Crystal Growth*, v. 467, pp. 54-60, Mar. 2017.
- [15] TRIGUBÓ, A.B., DI STEFANO, M.C., GILABERT, U., et al., "TEM, chemical etching and FTIR characterization of ZnTe grown by physical vapor transport", *Crystal Research and Technology*, v. 45, n. 8, pp. 817 – 824, Jun. 2010.
- [16] MALKOVA, A.S., ZHAROV, V.V., SHMOILOVA, G.I., et al., "Specific Heat of Zinc and Cadmium Tellurides in the Range 360-760 K", *Journal of Physical Chemistry*, v. 63, pp. 21-22, 1989.
- [17] OTERO DE LA ROSA, A., ABBASI PÉREZ, D., LUAÑA, V., "Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation", *Computer Physics Communications*, v. 182, n 10, pp. 2232-2248, Apr. 2011.
- [18] OUENDADJI, S., GHEMID, S., MERADJI, H., et al., "Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds", *Computational Materials Science*, v. 50, pp. 1460-1466, Dec. 2011.
- [19] ADACHI, S. *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*, VOLUME 3, *II-VI Compound Semiconductors*, Boston, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [20] WILLIAMS, D.J. "Densities and lattice parameters of CdTe, CdZnTe and CdTeSe", In: *Properties of Narrow Gap Cadmium-based Compounds*, EMIS Datareviews Series No. 10, edited by P. Capper, INSPEC, London, United Kingdom, pp. 399-402, 1994.
- [21] MAHMOOD, W., ABBAS SHAH, N., AKRAM, S., et al., "Investigation of substrate temperature effects on physical properties of ZnTe thin films by closed spaced sublimation technique", *Chalcogenide Letters*, v. 10, n. 8, pp. 273-281, Aug. 2013.
- [22] JOUGLAR, J., HETROIT, C., VUILLERMOZ, P.L., et al., "Influence of growth parameters on CdTe low temperature thermal conductivity"; *Journal of Applied Physics*, v. 51, n. 6, pp. 3171-3174, Jan. 1980.
- [23] WADLEY, H.N.G., CHOI, B.W., "Eddy current determination of the electrical conductivity-



- temperature relation of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ alloys”, *Journal of Crystal Growth*, v. 172, pp. 323-336, Apr. 1997.
- [24] HOSCHL, P., BELAS, E., TUJANSKA, L., *et al.*, “High temperature conductivity of solid and liquid CdTe”; *Journal of Crystal Growth*, v. 220, n. 4, pp. 444 - 448, Dec. 2000.
- [25] NAN, R., WANG, T., XU, G., *et al.*, “Compensation processes in high-resistivity CdZnTe crystals doped with In/Al”; *Journal of Crystal Growth*, v. 451, pp. 150–154, Jul. 2016.
- [26] YANG, X., LI, Q., LUO, B., “Efficient enhancement of thermoelectric performance of CdTe via dilute hole doping together with heavy isoelectronic doping”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 737, pp. 421-426, Jan. 2018.
- [27] GAYNER, C., KAR, K.K., “Recent advances in thermoelectric materials”; *Progress in Materials Science*, v. 83, pp. 330-382, Jul. 2016.