

1. Publicação nº <i>INPE-2813-RPE/438</i>	2. Versão	3. Data <i>Julho, 1983</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DTE/DCT</i>	Programa <i>MATERIAIS</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>CRESCIMENTO DE CRISTAIS</i> <i>Pb_{1-x}Sn_xTe</i> <i>HOMOGENEIDADE DA COMPOSIÇÃO</i>			
7. C.D.U.: <i>539.2</i>			
8. Título <i>DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSIÇÃO</i> <i>EM LIGAS BINÁRIAS ISOMORFAS</i>		10. Páginas: <i>08</i>	
		11. Última página: <i>07</i>	
9. Autoria <i>C. Ying An</i> <i>I.N. Bandeira</i>		12. Revisada por <i>Ronald Farvaud</i>	
Assinatura responsável <i>I.N. Bandeira</i>		13. Autorizada por <i>Nelson de Jesus Parada</i> <i>Diretor Geral</i>	
14. Resumo/Notas <i>Devido aos efeitos de segregação, associados com fenômenos de difusão e/ou convecção, monocristais de ligas pseudo-binárias não apresentam uma composição longitudinal homogênea. Apresenta-se um processo que permite a determinação do perfil de composição, em função da densidade, de ligas isomorfas do tipo A_{1-x}B_x.</i>			
15. Observações			

ABSTRACT

The inhomogeneity along the growth axis of the pseudo-binary alloys is due to the segregation of the solute which will be mixed in the melt due to convective and diffusive flows. A process for determination of the exact composition profile by measurements of the crystal density, for alloys of the type $A_{1-x}B_x$, is shown.

No crescimento de monocristais de ligas pseudo-binárias de sais de chumbo é de fundamental importância a determinação de sua composição, isto é, das possíveis diferenças entre as energias do intervalo proibido ao longo do cristal. No caso da liga de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, utilizada para fabricação de detectores para o infravermelho termal, isso implica o conhecimento da porcentagem de estanho ao longo do eixo longitudinal do cristal. Devido a efeitos de segregação, associados a fenômenos de difusão e/ou convecção, o cristal apresenta uma concentração de estanho conforme mostrado na Figura 1.

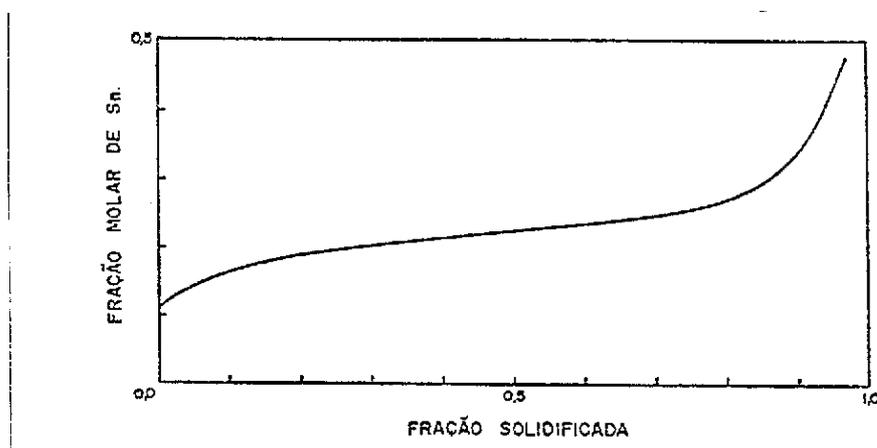


Fig. 1 - Distribuição de Sn ao longo de um monocristal de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

O método tradicional para a obtenção da concentração de estanho é o de microsondagem, que implica no acesso a equipamentos caros e sofisticados. Um método alternativo para sua determinação é o de medida da densidade do cristal com uma balança de alta precisão. Nesse trabalho, chega-se à equação exata que relaciona a densidade com a concentração resultando em determinações muito mais confiáveis da energia do intervalo proibido.

A expressão que relaciona a composição x da liga isomorfa $A_{1-x}B_x$ em função de sua densidade ρ é obtida a partir das massas atômicas M_A e M_B , e das densidades ρ_A e ρ_B de seus elementos constituintes. A massa correspondente a um mol de átomos do elemento A será a sua massa atômica

massa M_A , e a massa correspondente a um certo número n_A de átomos é dada por $m_A = n_A M_A / N$, onde $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ é o número de Avogadro, obtendo-se uma expressão semelhante para o elemento B. Como $n_A x = n_B (1 - x)$, onde x é a fração molar de B, tem-se:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{(1-x) M_A}{x M_B} \quad (1)$$

Por outro lado, a densidade da liga é dada por:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_A + m_B}{V_A + V_B} \quad (2)$$

onde m_A , m_B e V_A , V_B são, respectivamente, as massas e os volumes dos elementos constituintes. Substituindo-se a Equação 1 na Equação 2, ob têm-se:

$$x = \frac{\rho_A - \rho}{\rho_A \left(1 - \frac{M_B}{M_A}\right) - \rho \left(1 - \frac{\rho_A M_B}{\rho_B M_A}\right)} \quad (3)$$

onde ρ_A e ρ_B são as densidades dos elementos A e B.

Essa equação permite determinar a composição x em função da densidade ρ da liga, e aquelas ligas que satisfazem a condição $\rho_A M_B = \rho_B M_A$, terão suas densidades variando linearmente com a composi ção. Long e Schmidt (1970) utilizaram a equação linear:

$$x = 3,6280 - 0,44924 \rho(\text{g/cm}^3) \quad (4)$$

para a liga pseudo-binária $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, obtida por extrapolação a partir dos pontos $x = 0$ e $x = 1$.

A Equação 4 está de acordo com os resultados experimentais de Blair e Newnham (1961) que obtiveram uma relação linear entre a densidade e a composição dessas ligas.

A Tabela 1 apresenta alguns resultados para diversas ligas, e os gráficos de composição versus densidade, obtidos através da Equação 3, para $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Cd_xTe$ encontram-se na Figura 2, onde se pode observar a não-linearidade do $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

TABELA 1

DENSIDADE E MASSA ATÔMICA PARA ALGUMAS LIGAS DO TIPO $A_{1-x}B_x$

LIGA	ρ_A (g/cm ³)	M_A	ρ_B (g/cm ³)	M_B	$\rho_A M_B$	$\rho_B M_A$	Δ (%)
$Au_{1-x}Ag_x$	19,30	197,00	10,53	107,90	2082,47	2074,41	0,39
$Ni_{1-x}Mg_xO$	6,67	74,71	3,58	40,31	268,87	267,46	0,52
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	8,076	328,19	5,850	240,00	1938,24	1919,91	0,95
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	8,164	334,79	6,480	246,29	2010,71	2169,44	7,32
$Cu_{1-x}Pt_x$	8,96	63,54	21,45	195,10	1748,10	1362,93	22,00

Assim, o método utilizado por Long e Schmidt (1970) para determinação de composição do $Hg_{1-x}Cd_xTe$ apenas por coincidência fornece uma boa aproximação dos resultados experimentais ($\Delta = 0,95\%$, onde Δ é a diferença percentual entre $\rho_A M_B$ e $\rho_B M_A$), uma vez que a equação correta seria:

$$x = \frac{8,0760 - \rho(g/cm^3)}{2,1702 + 0,0095 \rho(g/cm^3)} \quad (5)$$

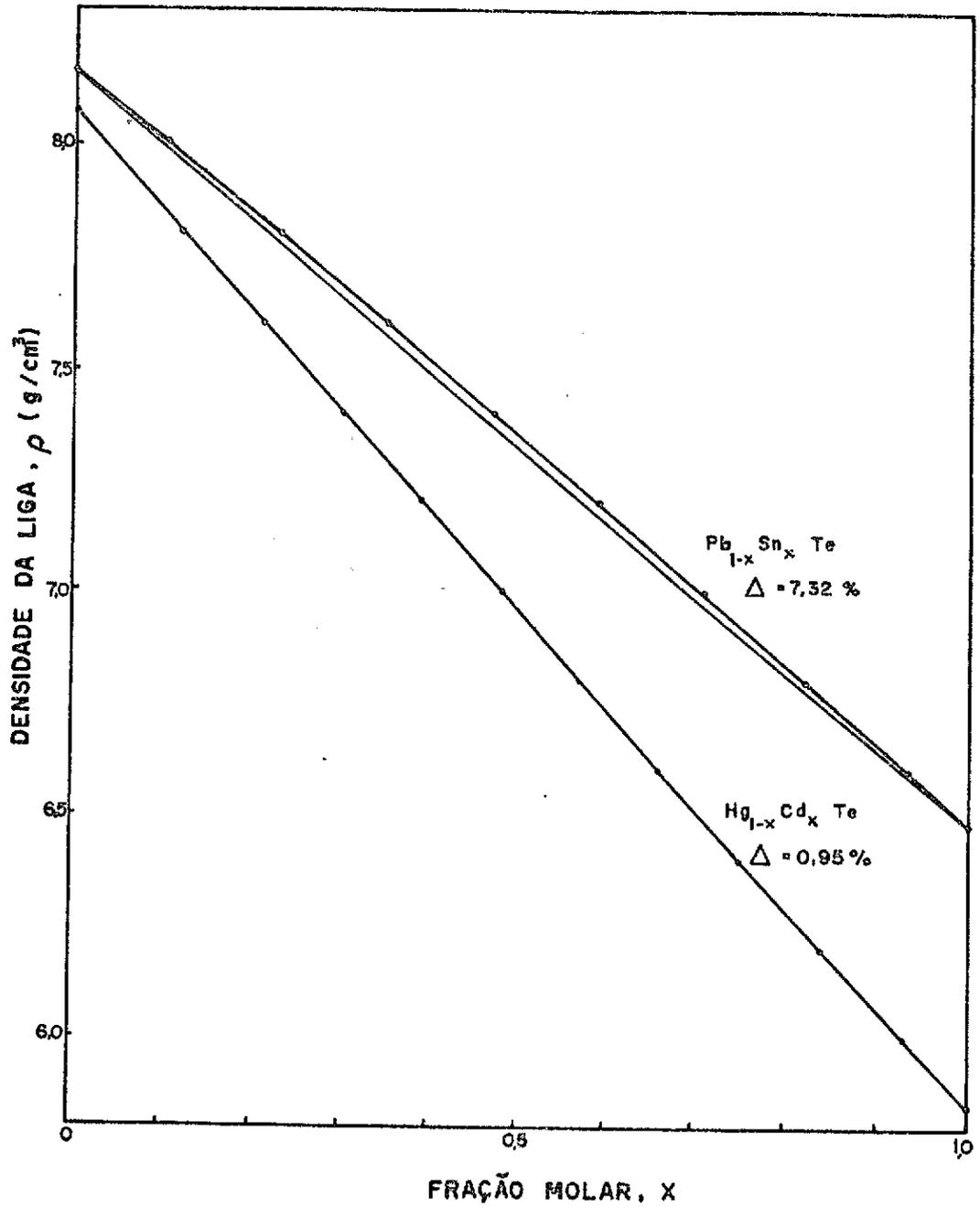


Fig. 2 - Densidade em função da composição para as ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Cd_xTe$, utilizando a Equação 3, em comparação com a distribuição linear.

Para o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ existe em $x = 7,32\%$, o que torna a simples interpolação de uma reta entre $x = 0$ e $x = 1$ um método pouco preciso. Para essa liga, a composição é dada pela equação não-linear:

$$x = \frac{8,1640 - \rho(\text{g/cm}^3)}{2,1581 - 0,0732 \rho(\text{g/cm}^3)} \quad (6)$$

Dessa maneira, o método de interpolação linear é válido apenas para ligas onde $\rho_A M_B \approx \rho_B M_A$, e a Equação 3 é válida para qualquer liga binária.

Uma vez medida a densidade de várias fatias cortadas longitudinalmente ao longo do cristal, pode-se através da Equação 3 determinar o perfil de concentração.

O processo utilizado para medir a densidade é baseado no princípio de Arquimedes. A amostra de densidade ρ a ser determinada, suspenso em um prato perfurado previamente zerado, é pesada fora e dentro de um líquido de densidade ρ_L conhecida, sendo ρ obtido através da equação:

$$\rho = \rho_L \frac{M}{M - M'} \quad (7)$$

onde M e M' são as massas da amostra medidas fora e dentro do líquido, respectivamente.

Alguns cuidados devem ser tomados: a amostra e o líquido devem estar em equilíbrio térmico e à temperatura constante, e o líquido deve possuir baixa volatibilidade, alta densidade e não reagir quimicamente com amostra.

Com este método têm-se obtido resultados plenamente satisfatórios para a composição do $Pb_{1-x}Sn_xTe$, desde que se utilize a Equação 3 em vez de uma simples interpolação linear entre $x = 0$ e $x = 1$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLAIR, J.; NEWNHAM, R. In: *Metalurgy of Element and Compound Semiconductors*. New York, Wiley (Interscience), 1961. v. 12, 393 p.
- LONG, D.; SCHMIT, J.L. Mercury-Cadmium Telluride and Closely Related alloys. In: *Semiconductors and Semimetals*. Ed. by Willardon R.K. e Beer A.C. New York, Academic Press, 1970. v. 5, 243 p.