1. Publicação nº	2. Versão	3. Data	5. Distribuição
INPE-2811-PRE/369	2ª*	Julho, 1983	☐ Interna ☒ Externa ☐ Restrita

4. Origem	Programa
DTE/DCT	MATERIALS

6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es)

CRESCIMENTO DE CRISTAIS
PERFIL DE COMPOSIÇÃO
$Pb_{1-x}Sn_xTe$

7. C.D.U.: 539.2

8. Título — INPE-2811-PRE/369

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$ POR TRANSPORTE DE FASE VAPOR, COM FORMAÇÃO DE UMA INTERFASE DE CRESCIMENTO LÍQUIDO/SÓLIDO

10. Páginas: 17

11. Última página: 16

12. Revisada por

Ronald Ranvaud

9. Autoria

Chen Ying An
I.N. Bandeira

13. Autorizada por

Nelson de Jesus Parada
Diretor Geral

Assinatura responsável

14. Resumo/Notas

Devido aos efeitos de segregação, monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ obtidos pelo método de Bridgman não apresentam uma composição longitudinal homogênea. Foi então desenvolvido um processo de crescimento por transporte de fase vapor, com a formação de uma interface de crescimento líquido/sólido, onde a camada líquida é suficientemente fina para evitar fluxos convectivos e, por conseguinte, a segregação do soluto para o solvente. Por este processo obtiveram-se monocristais cilíndricos de 60 mm de comprimento por 15 mm de diâmetro, com grau de homogeneidade longitudinal superior aos crescidos pelo método de Bridgman.

15. Observações Trabalho submetido para apresentação na 35ª Reunião Anual da SBPC de 06 a 13 de julho de 1983, Belém/PA.

* Versão revisada em maio de 1985

Crescimento de Monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ por Transporte de Fase Vapor, com Formação de uma Interface de Crescimento Líquido/Sólida

CHEN YING AN e I.N. BANDEIRA

Instituto de Pesquisas Espaciais, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Caixa Postal 515, 12200 São José dos Campos, São Paulo, Brasil

Resumo Devido a efeitos de segregação, monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ obtidos pelo método de Bridgman não apresentam uma composição longitudinal homogênea. Foi desenvolvido um processo de crescimento por transporte de fase vapor, com a formação de uma interface de crescimento líquido/sólida, onde a camada líquida é suficientemente fina para evitar fluxos convectivos e, por conseguinte, a segregação do soluto para o solvente. Por este processo obtiveram-se monocristais cilíndricos de 60mm de comprimento por 15mm de diâmetro, com grau de homogeneidade longitudinal superior aos crescidos pelo método de Bridgman. Apresenta-se, também, um processo que permite a determinação do perfil de composição, em função da densidade, de ligas isomorfas do tipo $A_{1-x}B_x$.

1. INTRODUÇÃO

Semicondutores usados na fabricação de detetores para operação na região do infravermelho termal, tal como a liga pseudo-binária $Pb_{1-x}Sn_xTe$, possuem a largura da banda proibida em função da fração molar x do soluto.

Para obtenção de um conjunto de detetores com as mesmas propriedades opto-eletrônicas, necessita-se de um monocristal com alto grau de homogeneidade na sua composição, isto é, a fração molar do soluto não deve variar ao longo do cristal.

Entretanto, devido aos efeitos de segregação, associados com os processos de difusão e convecção, monocristais de ligas crescidas pelos métodos habituais, tais como Bridgman e Czochralski, apresentam grandes variações na composição longitudinal.

Foi desenvolvido um novo método de crescimento por transporte de fase vapor denominado VLS (Vapor-Líquido-Sólido)[1,2,3], cuja principal característica é a formação de uma camada pelicular líquida na interface entre o sólido e o vapor.

Neste trabalho é desenvolvida uma variante* dessa técnica e os monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ obtidos apresentaram grau de homogeneidade bem superior aos crescidos pelo processo de Bridgman.

2. TÉCNICA DE CRESCIMENTO

Uma carga de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ é selada numa ampola de quartzo a 5×10^{-6}torr, homogeneizada e destilada, para depois ser resfriada bruscamente em água, evitando-se assim efeitos de difusão.

Esta carga é quebrada e colocada num recipiente suspenso internamente na ampola de quartzo para crescimento (fig. 1), a qual é selada novamente à mesma pressão e colocada inicialmente numa região isotérmi

---

* *Nos trabalhos anteriores[1,3], o método consistia em evaporar a carga, contida na parte inferior da ampola, para condensar na parte superior ou ainda outro processo onde a ampola era colocada horizontalmente[2] no forno. Neste trabalho a ampola é colocada verticalmente no forno com a formação do cristal ocorrendo em sua parte inferior.*

ca de aproximadamente 950°C, sendo a seguir abaixada com uma velocidade constante através de um gradiente de temperatura apropriado (fig. 2) obtido com um forno de 3 zonas com estabilidade de ±0,1°C.

O vapor contendo as moléculas de PbTe e SnTe é transportado até a ponta da ampola congruentemente e, quando esta atingir o ponto de solidificação (∿900°C), inicia-se a cristalização. Na medida em que a ampola continua a descer, ocorre uma contínua condensação de vapor na superfície da camada líquida adjacente ao cristal em desenvolvimento.

A variação na composição longitudinal é causada pela segregação, onde o soluto que se acumula na interface sólido/líquido é misturado na fase líquida pelos fluxos convectivos e difusivos, não permitindo estabelecer facilmente uma condição de equilíbrio (crescimento Bridgman).

No crescimento VLS há formação de uma camada líquida fina entre o sólido e o vapor, o que torna desprezíveis os fluxos convectivos, e quando a solidificação tem como mecanismo de transporte de soluto na fase líquida somente a difusão, ocorre uma limitação na transferência de massa nesta fase, que provoca a formação de uma camada enriquecida de soluto à frente da interface líquido-sólida. Este enriquecimento prossegue até o término do transiente inicial, quando é atingido o estado estacionário. Nesta condição a taxa de rejeição do soluto pela fase sólida, devido à segregação, é igual à taxa de rejeição do soluto por difusão a partir da interface sólido/líquida para a fase líquida. A condição de estado estacionário manter-se-á enquanto houver simultaneamente uma condensação do vapor na superfície da camada líquida, sem a qual não seria possível manter a taxa de rejeição do soluto por difusão.

As distribuições de concentração para o transiente inicial e final[4] são dadas respectivamente por:

$$\frac{x_S(\ell)}{x_o} = \frac{1}{2}\left\{1 + \text{erf}\,\frac{\sqrt{(R/D)\ell}}{2} + (2k_o-1)\,\exp\left[-k_o(1-k_o)\,\frac{R\ell}{D}\right] \times \right.$$

$$\left. \times\ \text{erfC}\left[\frac{(2k_o-1)\,\sqrt{(R/D)\ell}}{2}\right]\right\} \qquad (1)$$

e

$$\frac{x_S(\ell)}{x_o} = 1 + 3\,\frac{(1-k_o)}{(1+k_o)}\,\exp\,[-2(R/D)\ell] + 5\,\frac{(1-k_o)(2-k_o)}{(1+k_o)(2+k_o)}\,\exp\,[-6(R/D)\ell] +$$

$$.... + (2n+1)\,\frac{(1-k_o)(2-k_o)...(n-k_o)}{(1+k_o)(2+k_o)...(n+k_o)}\,\exp\,[-n(n+1)(R/D)\ell]\ , \qquad (2)$$

onde x_o, k_o, D e R são, respectivamente, a concentração de soluto na liga, coeficiente de segregação no equilíbrio, coeficiente de difusão do soluto no líquido e velocidade do crescimento. Na Equação 2 a distância ℓ é medida a partir do topo do cristal, e n é um inteiro.

A Figura 3 mostra os perfis de composição axial de monocristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ crescidos pelos métodos de Bridgman e VLS. A velocidade de abaixamento da ampola, nos dois métodos, foi de 1,7cm/dia e o gradiente de temperatura na região de solidificação de $20^oC/cm$. No perfil teórico obtido com as Equações (1) e (2) para o crescimento VLS foram usados os seguintes valores: $x_o = 0,20$; $k_o = 0,64$; R = 1,7cm/dia, e há uma boa concordância entre os resultados experimentais e a curva teórica se for assumido que o valor do coeficiente de difusão for igual a $1,2 \times 10^{-5}cm^2/s$. Este valor está bem próximo daquele usado por Kinoshita e Miyazawa[2], que foi de $1,4 \times 10^{-5}cm^2/s$.

3. MEDIDA DO PERFIL DE COMPOSIÇÃO

Para a determinação do perfil de composição, os monocristais são cortados em fatias perpendiculares à direção axial e, através de um método densimétrico, são determinadas as densidades de cada uma das fatias.

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 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 $N = 6,02 \times 10^{23}$ 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

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{(1 - x)}{x} \frac{M_A}{M_B} \tag{3}$$

Por outro lado, a densidade de uma liga isomorfa pode ser expressa por:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_A + m_B}{V_A + V_B}, \tag{4}$$

onde m_A, m_B e V_A, V_B são, respectivamente, as massas e os volumes dos elementos constituintes. Substituindo-se a Equação 3 na Equação 4, obtém-se:

$$x = \frac{\rho_A - \rho}{\rho_A\left(1 - \frac{M_B}{M_A}\right) - \rho\left(1 - \frac{\rho_A M_B}{\rho_B M_A}\right)} \tag{5}$$

Essa equação permite determinar a composição x em função da densidade ρ da liga, e aquelas ligas que satisfazem a condição $\rho_A M_B = \rho_B M_A$, ou seja, $M_A/\rho_A = M_B/\rho_B$ terão suas densidades variando linearmente com a composição. Long e Schmidt[5] utilizaram a equação:

$$x = 3{,}6280 - 0{,}44924\ \rho(g/cm^3) \qquad (6)$$

para a liga pseudo-binária $Hg_{1-x}Cd_xTe$, que pode ser obtida por extrapolação a partir dos pontos x = 0 e x = 1, de acordo com os resultados experimentais de Blair e Newnham[6] que obtiveram uma relação linear entre a densidade e a composição dessas ligas.

A Tabela 1 apresenta alguns valores comparativos para diversas ligas isomorfas, e os gráficos de composição versus densidade, obtidos através da Equação 5, para $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Cd_xTe$ encontram-se na Figura 4.

Verifica-se que para $Hg_{1-x}Cd_xTe$ (Equação 7) há um comportamento equivalente ao da Equação 6, uma vez que a diferença percentual entre os parâmetros de rede de HgTe e CdTe é de apenas $\Delta = 0{,}29\%$:

$$x = \frac{8{,}0760 - \rho(g/cm^3)}{2{,}1702 + 0{,}0095\rho} \qquad (7)$$

Para o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ existe um $\Delta = 2{,}1\%$, o que não permite uma aproximação linear (Fig. 4); para esta liga a composição é dada por

$$x = \frac{8{,}164 - \ (g/cm^3)}{2{,}158 - 0{,}073\rho} \qquad (8)$$

Nos cristais cúbicos o parâmetro da rede pode ser expresso por

$$a = K\sqrt[3]{M/\rho N} \qquad (9)$$

onde M, ρ e N são, respectivamente, a massa atômica, a densidade e o número de Avogadro, e K é uma constante que depende do tipo da estrutura cúbica. Para cristais cúbicos de face centrada (FCC) o valor de K é de 1,5866.

Desse modo, a condição de linearidade $M_A/\rho_A = M_B/\rho_B$ da Equação 5 implica a igualdade nos valores da constante de rede dos elementos que constituem a liga.

Uma vez medida a densidade de várias fatias cortadas longitudinalmente ao longo do cristal, pode-se através da Equação 5 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, suspensa em um prato perfurado, em uma balança analítica de seis dígitos, previamente zerada, é pesada fora e dentro de um líquido de densidade ρ_L conhecida, sendo ρ obtido através da equação:

$$\rho = \rho_L \frac{m}{m - m'} , \qquad (10)$$

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 a amostra. Normalmente as medidas de perfis de composição são feitas através de microssondagem, o que implica em equipamentos de alto custo, enquanto que o método densimétrico é satisfatório no presente caso com um erro máximo na medida de x de 5%.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da Figura 3 mostram que o método VLS possibilita a redução dos fluxos convectivos, estabelecendo-se assim um crescimento sob condição de equilíbrio. Os monocristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ crescidos por este método apresentaram grau de homogeneidade superior àqueles obtidos pelo processo de Bridgman (note-se, na Fig. 3, que em 0.35 de fração solidificada o cristal crescido por VLS já atingiu o estado estacionário, 20% Sn, enquanto que o crescido por Bridgman só irá atingir esse valor em aproximadamente 0.75 de fração solidificada) e são sistematicamente utilizados na fabricação de detectores fotovoltaicos[7] e fotocondutores[8] para o infravermelho termal (8-14μm).

Abstract

Due to segregation effects single-crystals of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ growth by Bridgman techniques have an inhomogeneous composition profile. A vapor phase transport growth process has been developed in order to reduce convective flows. This is due to the very thin melt layer in front of the crystal, that makes convective flows small and solute mixing in the melt very low. By this process single-crystals with 60mm length by 15mm diameter and a high degree of homogeneity has been grown. A process for determination of the exact composition profile by measurements of the crystal density, for isomorphous alloys of the type $A_{1-x}B_x$, is also shown.

TABELA 1

VALORES DE DENSIDADE, MASSA ATÔMICA E PARÂMETRO DE REDE DOS ELEMENTOS QUE COMPÕEM ALGUMAS LIGAS ISOMORFAS $A_{1-x}B_x$

LIGA	ρ_A(g/cm³)	M_A(g/mol)	a_A(Å)	ρ_B(g/cm³)	M_B(g/mol)	a_B(Å)	$\Delta\% = \left\|\frac{a_A - a_B}{a_A}\right\| \cdot 100\%$
$Hg_{1-x}Cd_xTe$	8,076	328,19	6,462	5,85	240,0	6,481	0,29
$Pd_{1-x}Pt_x$	12,0	106,4	3,89	21,45	195,1	3,92	0,77
$Pb_{1-x}Sn_xTe$	8,164	334,79	6,461	6,480	246,29	6,327	2,1
$Ni_{1-x}Cu_x$	8,91	58,71	3,52	8,96	63,54	3,61	2,6
$Cu_{1-x}Pt_x$	8,96	63,54	3,61	21,45	195,10	3,92	8,59

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Corte da ampola de crescimento com detalhe do tubo interno onde é colocada a carga a ser liquefeita. O estrangulamento na parte superior é para facilitar a selagem a vácuo.

Fig. 2 - Diagrama esquemático do crescimento VLS.

Fig. 3 - Distribuição axial de Sn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$. Comparação entre a teoria[4] e crescimentos feitos pela técnica Bridgman e VLS.

Fig. 4 - Densidade em função da composição para as ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Sn_xTe$, utilizando a Equação 5, em comparação com a distribuição linear.

REFERÊNCIAS

1. MATEIKA, D. Ein Isothermes Schmeltzropfen-Verfahren Zur Herstellung von frossen, sehr reinen und homogenen Blein-Zinn-Tellurid--Einkristallen aus der Sampfphase. Journal of Crystal Growth, 9:249-254, 1971.

2. KINOSHITA, K.; MIYAZAWA, S. Large homogeneous $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystal growth by vapor-melt-solid mechanism. Journal of Crystal Growth, 57(1):141-144, 1982.

3. ANDRYUSHENKO, E.D.; VARLAMOVA, L.M.; ZLOMANOV, V.P.; NOVOSELOVA, A.V.; TANANAEVA, O.I. Growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ crystals by a vapor--liquid-crystal mechanism. Transactions of Inorganic Materials, 15(9):1234-1237, Sept. 1979b.

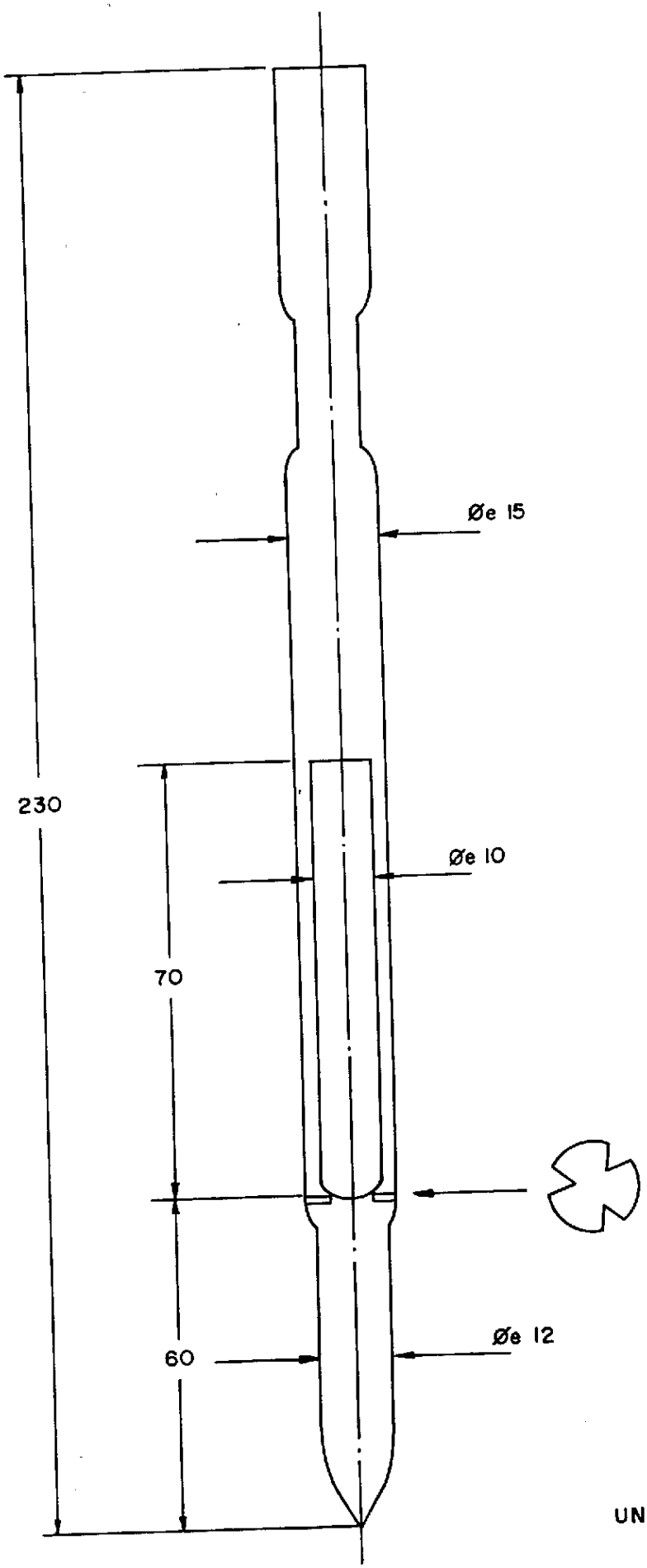
4. SMITH, V.G.; TILLER, W.A.; RUTTER, J.W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. Canadian Journal of Physics, 33:723-745, 1955.

5. LONG, D.; SCHMIT, J.L. Mercury-Cadmium Telluride and Closely Related alloys. In: Semiconductors and Semimetals. Ed. by Willardon R.K. and Beer A.C. New York, Academic Press, 1970. v. 5, p. 243.

6. BLAIR, J.; NEWNHAM, R. In: Metallurgy of Element and Compound Semiconductors, New York, Wiley (Interscience), 1961. v. 12, p. 393.

7. CHEN, Y.A. Fabricação de Detetores Fotovoltaicos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Tese de Mestrado. Publicação INPE nº 3311-TDL/179. Outubro, 1984.

8. BOSCHETTI, C.; BANDEIRA, I.N. Fabricação de Fotocondutores para Operação no Infravermelho Termal. Publicação INPE nº 2835-PRE/384. Agosto, 1983.



UNIDADE (mm)

Fig. 1

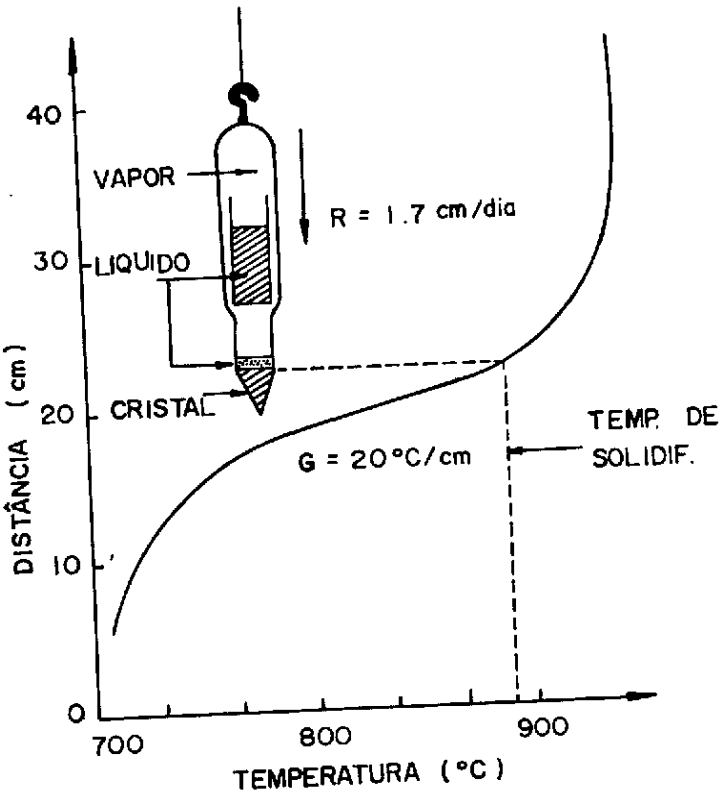

40
30
20
10
0
DISTÂNCIA (cm)
VAPOR
LIQUIDO
CRISTAL
R = 1.7 cm/dia
G = 20°C/cm
TEMP. DE
SOLIDIF.
700
800
900
TEMPERATURA (°C)

Fig. 2

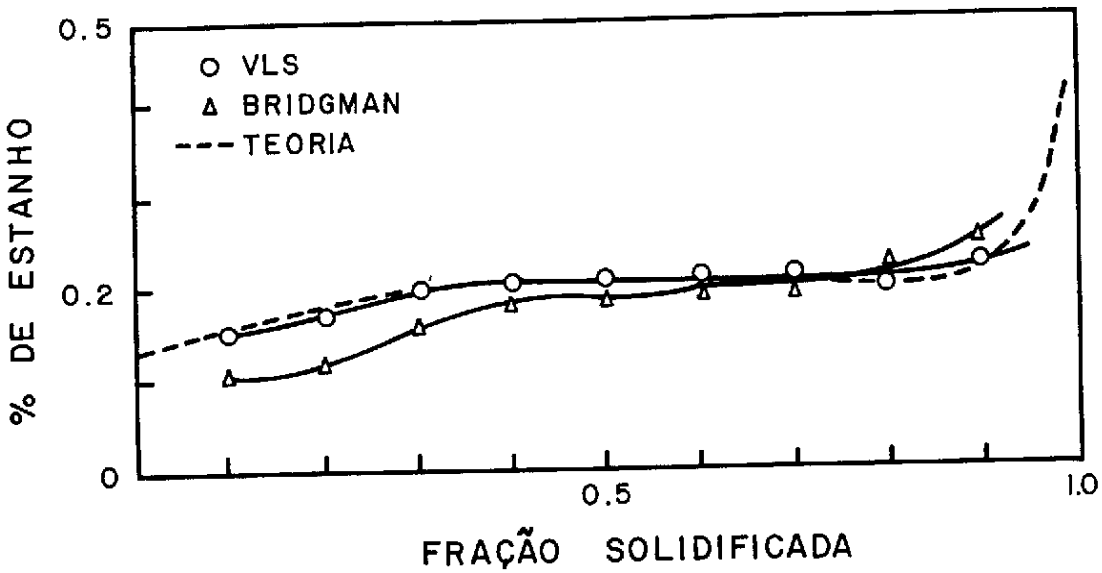

0.5
0.2
0
% DE ESTANHO
○ VLS
△ BRIDGMAN
--- TEORIA
0.5
1.0
FRAÇÃO SOLIDIFICADA

Fig. 3

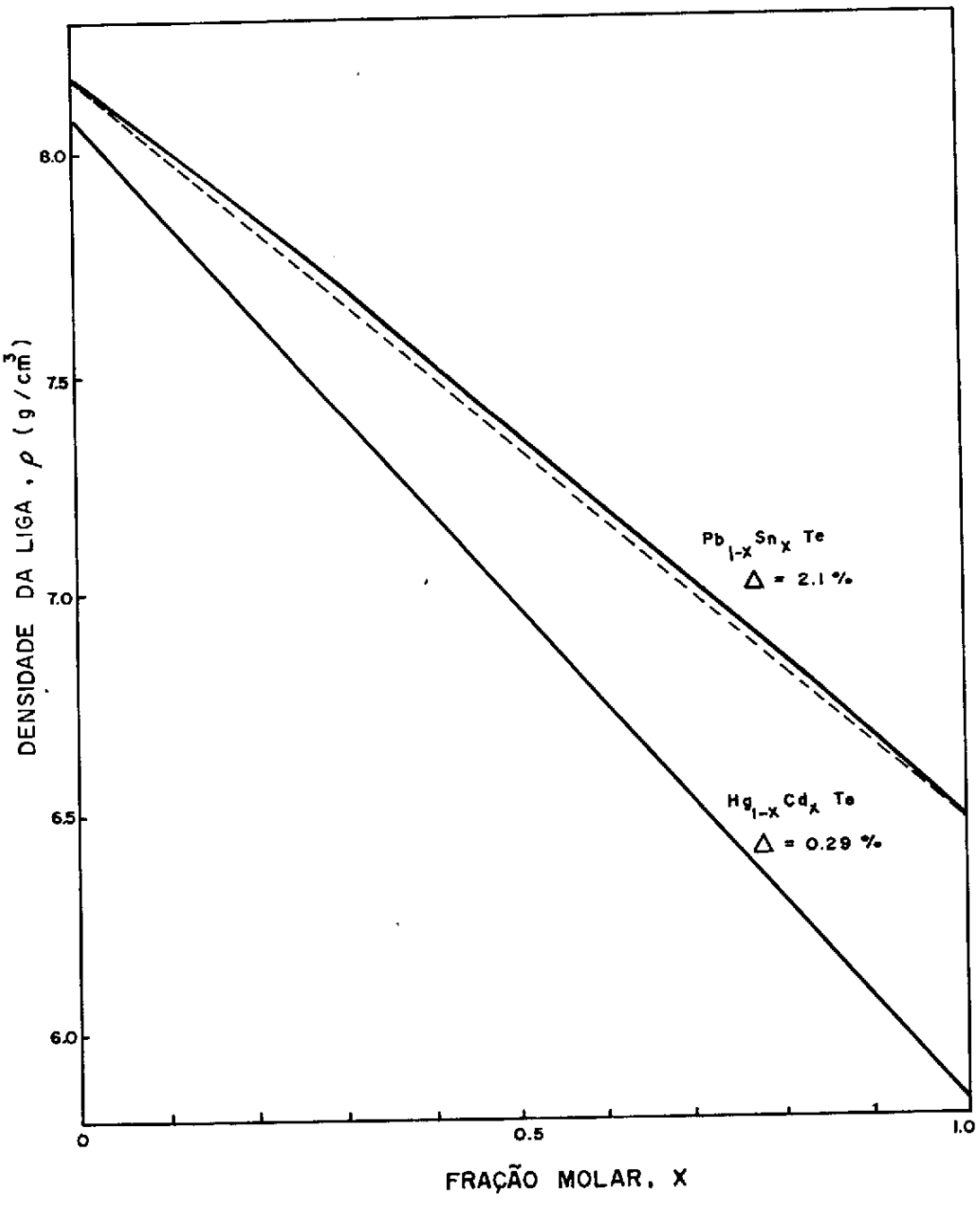

8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
DENSIDADE DA LIGA , ρ (g / cm³)
Pb1-X SnX Te
Δ = 2.1 %
Hg1-X CdX Te
Δ = 0.29 %
0
0.5
1.0
FRAÇÃO MOLAR, X

Fig. 4