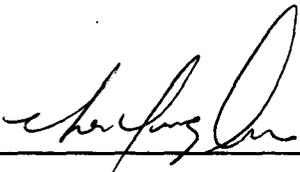


1. Publicação nº <i>INPE-3311-TDL/179</i>	2. Versão	3. Data <i>Outubro 1984</i>	5. Distribuição <input type="checkbox"/> Interna <input checked="" type="checkbox"/> Externa <input type="checkbox"/> Restrita
4. Origem <i>DRH-DTE</i>	Programa <i>FRH/ECO</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>DETETOR FOTOVOLTAICO CRESCIMENTO DE CRISTAIS $Pb_{1-x}Sn_xTe$</i>			
7. C.D.U.: <i>621.383.5</i>			
8. Título <i>FABRICAÇÃO DE DETETORES FOTOVOLTAICOS DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$</i>		10. Páginas: <i>109</i>	
		11. Última página: <i>94</i>	
		12. Revisada por <i>Iraja Newton Bandeira</i>	
9. Autoria <i>Chen Ying An</i>		13. Autorizada por <i>Nelson de Jesus Parada</i> Diretor Geral	
Assinatura responsável 			
14. Resumo/Notas <i>Apresenta-se o processo básico de fabricação de detetores fotovoltaicos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para a operação na região espectral de 8 a 14µm. Inicialmente são obtidos os monocristais da liga pseudobinária acima através do crescimento por transporte de fase vapor, com formação de uma interface de crescimento líquido-sólida (Vapor-Melt-Solid mechanism, VMS). Estes são orientados na direção [100], cortados e polidos, com valores típicos de concentração de portadores, resistividade e mobilidade Hall medidos a 77K de respectivamente $C_0 = 3,6 \cdot 10^{19}$ (tipo p), $\rho = 6,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$ e $\mu = 300 cm^2 v^{-1} s^{-1}$. Os dispositivos são construídos a partir da difusão térmica de Cd:In para a formação da junção p-n, com uma profundidade de junção de ~10µm, onde a seguir são feitos os contatos ôhmicos; finalmente tais dispositivos são testados e caracterizados a 100K, cujos valores de detetividade obtidos são da ordem de $10^8 w^{-1} cmHz^{1/2}$.</i>			
15. Observações <i>Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações/Materiais, aprovada em 31 de maio de 1984.</i>			

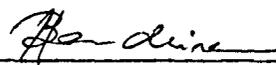
Aprovada pela Banca Examinadora
em cumprimento a requisito exigido
para a obtenção do Título de Mestre
em Eletrônica e Telecomunicações

Dr. Huberto Closs



Presidente

Fis. Irajá Newton Bandeira, Mestre



Orientador

Prof. Hans J. Scheel



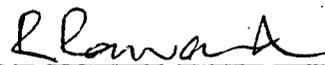
Membro da Banca
-convidado-

Dr. Gerson Otto Ludwig



Membro da Banca

Dr. Ronald Ranvaud



Membro da Banca

Candidato: Chen Ying An

São José dos Campos, 31 de maio de 1984

ABSTRACT

The basic process of construction of the $Pb_{1-x}Sn_xTe$ photovoltaic detectors for operation in the 8-14 μ m spectral range is presented. Single crystals from the above pseudobinary alloy are obtained through the recently developed technique called Vapor-Melt-Solid mechanism (VMS). The crystals are oriented in the [100] direction, and after a proper cutting and polishing the typical values of the carrier concentration, resistivity and Hall mobility measured at 77K are respectively $C_0 = 3.6 \cdot 10^{19}$ (p type), $\rho = 6.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot cm$ and $\mu = 300 cm^2 v^{-1} s^{-1}$. The devices are made by thermal diffusion of Cd:In in order to make a p-n junction, with 10 μ m typical depth, and after characterization at 100K the detectors showed detectivities around $10^8 w^{-1} cm Hz^{1/2}$.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	<i>ix</i>
LISTA DE TABELAS	<i>xiii</i>
<u>CAPÍTULO 1 - PROPRIEDADES DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$</u>	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Estrutura de bandas	3
1.3 - Diagramas de fases	7
<u>CAPÍTULO 2 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS</u>	13
2.1 - Introdução	13
2.2 - Preparação da carga e das ampolas de quartzo	16
2.3 - Crescimento Bridgman	19
2.4 - Crescimento VMS	26
2.5 - Determinação do perfil de composição	33
2.6 - Parâmetros de rede e caracterização do cristal	37
<u>CAPÍTULO 3 - DIFUSÃO</u>	43
3.1 - Introdução	43
3.2 - Difusão com a fonte de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	43
3.3 - Difusão com a fonte de CdIn	52
<u>CAPÍTULO 4 - CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO DETETOR FOTOVOLTAICO</u>	61
4.1 - Introdução	61
4.2 - Interação da radiação com um semicondutor	61
4.3 - Princípio de operação de um detetor fotovoltaico	66
4.4 - Figuras de mērito	70
4.4.1 - Detetividade (D^*)	70
4.4.2 - Responsividade (R)	71
4.4.3 - Resposta Espectral	72
4.4.4 - Tempo de resposta	74
4.5 - Construção do detetor	76
4.6 - Caracterização do detetor	79

	<u>Pág.</u>
<u>CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES</u>	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 - Variação da largura de banda de energia proibida de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da composição	3
1.2 - Primeira zona de Brillouin de PbTe	5
1.3 - Estrutura de bandas de PbTe	6
1.4 - Representação esquemática da inversão de bandas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ a 12k	6
1.5 - Diagrama de fase do sistema PbTe	7
1.6 - Diagrama de fase do sistema SnTe	8
1.7 - Ampliação do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica	9
1.8 - Diagrama de fase de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	10
1.9 - Diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te	11
2.1 - Diagrama esquemático do crescimento VMS original para $Pb_{1-x}Sn_xTe$	14
2.2 - Diagrama esquemático da variante horizontal do crescimento VMS para $Pb_{1-x}Sn_xTe$	14
2.3 - Diagrama esquemático do crescimento VMS usado neste trabalho	15
2.4 - Ampola de quartzo usada no crescimento VMS	17
2.5 - Diagrama de fase de uma solução sólida com k_0 constante..	19
2.6 - Diagrama esquemático do crescimento Bridgman, onde são mostrados o diagrama de fase e o perfil de temperatura do forno	20
2.7 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para diversas temperaturas durante a solidificação quase-estática	22
2.8 - Diagrama de fase para uma solidificação com difusão desprezível na fase sólida e mistura completa na fase líquida	23
2.9 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para diversas temperaturas durante a solidificação, com uma mistura completa na fase líquida e difusão desprezível na fase sólida	25
2.10 - Diagrama esquemático do crescimento VMS	27
2.11 - Perfis de composição para a solidificação somente com difusão na fase líquida (crescimento VMS)	28

	<u>Pág.</u>
2.12 - Distribuição axial de Sn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ para os crescimentos Bridgman e VMS	30
2.13 - Comparação dos valores teóricos e experimentais da distribuição axial de Sn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ no crescimento VMS..	31
2.14 - Perfil de composição num cristal resfriado bruscamente durante o crescimento VMS	32
2.15 - Densidade em função da composição para as ligas $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e $Hg_{1-x}Cl_xTe$, utilizando a Equação 2.9	35
2.16 - Parâmetros de rede de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	38
2.17 - Parâmetros de rede de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	38
2.18 - Direção [100] de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$. (Método de Laue-"back reflection")	39
2.19 - Deslocações na superfície de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	40
2.20 - Inclusões metálicas na superfície de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	41
3.1 - Diagrama esquemático da ampola usada no recozimento e difusão, juntamente com o perfil de temperatura de forno ..	44
3.2 - Concentração de portadores em função de temperatura de recozimento para diversas composições de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	45
3.3 - Comportamento de $C_S(T)$ e os valores estimados de $D(T)$ para o $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	49
3.4 - Perfil de concentração numa simulação de difusão de 35 dias em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ ($b=0,5mm$), com a concentração inicial de $2,5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ (tipo P)	50
3.5 - Simulação de recozimento e difusão para a formação de junção numa amostra de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ de 0,28mm de espessura e com concentração inicial de $2,5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ (tipo P)	51
3.6 - Dependência da concentração de portadores (tipo n) em função da composição da liga CdIn, a 77K	54
3.7 - Diagrama esquemático da difusão de CdIn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, com perfil de temperatura de forno de 2 zonas	55
3.8 - Fotomicrografia de uma junção P-N em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, obtida em uma difusão de 1 hora com a fonte de CdIn	56
3.9 - Valores de profundidade de junção em função do tempo de difusão em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, com fonte de CdIn	57
3.10 - Valores de largura de banda proibida em função da temperatura para diversas difusões de Cd:In (1:4) em $Pb_{0,86}Sn_{0,14}Te$	59
4.1 - Tipos de interação entre fótons e a rede cristalina do semicondutor	62

	<u>Pág.</u>
4.2 - Decaimento do fluxo de fótons no interior de um semicondutor	65
4.3 - Coeficiente de absorção do $Pb_{0,75}Sn_{0,25}Te$ a 300k	65
4.4 - Estrutura básica de um detector fotovoltaico	66
4.5 - Diagrama de bandas de energia numa junção p-n em circuito aberto com radiação incidente.....	67
4.6 - Responsividade espectral ideal de um detector quântico ...	73
4.7 - Curva de normalização para obtenção de resposta espectral relativa de detectores	74
4.8 - Dependência da responsividade com a frequência de modulação	76
4.9 - Estrutura do detector fotovoltaico	77
4.10 - Criostato feito de aço inox usado para teste de detectores	78
4.11 - Curva de transmitância de KRS-5 para uma espessura de 2mm	79
4.12 - Montagem utilizada para caracterização de detectores	80
4.13 - Resposta espectral relativa (acima) e curva I x V do detector fotovoltaico nº 1	82
4.14 - Resposta espectral relativa (acima) e curva I x V do detector fotovoltaico nº 2	83

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1 - Alguns valores de largura de banda de PbTe e SnTe	4
2.1 - Valores de densidade, massa atômica e parâmetro de rede dos elementos que compõem algumas ligas isomorfas $A_{1-x}B_x$.	34
2.2 - Algumas características dos cristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ crescidos pelo método VMS.....	41
3.1 - Resultados do recozimento isotérmico e difusão para $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	52
3.2 - Valores de concentração de saturação, resistividade e mobilidade Hall, medidos a 77K, de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ dopado com CdIn	57
3.3 - Valores de coeficientes de difusão de CdIn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ (400°C) obtidos pela Equação 3.6 de acordo com os resultados da Figura 3.9	57
4.1 - Características dos detetores fotovoltaicos de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$	81

CAPÍTULO 1

PROPRIEDADES DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$

1.1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de semicondutores de bandas de energia proibida estreitas, particularmente o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ e o $Hg_{1-x}Cd_xTe$, é largamente estimulado por sua aplicação na detecção de radiação infravermelha como sensores de radiação térmica e como detetores de banda larga para comunicações por laser e radares de laser. Mais recentemente surgiram outros interesses devidos a experiências em espectroscopia de alta resolução, particularmente nas técnicas de separação de isótopos de urânio e no controle de poluição do ar pela utilização de lasers semicondutores fabricados com essas ligas.

Este trabalho tem por objetivo a fabricação de detetores fotovoltaicos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para operação na região do infravermelho termal (8 a $14\mu m$), fundamental para sensoriamento remoto e controle de atitude de satélites artificiais.

Sabe-se que qualquer objeto com temperatura superior ao zero absoluto emite radiação, em função da temperatura e das propriedades emissivas do material.

Para um radiador ideal (corpo negro) a radiação emitida depende somente da temperatura do corpo, e a sua distribuição espectral é dada por

$$R_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (\exp hc/\lambda kT - 1)}, \quad (1.1)$$

onde

h = constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.S);

c = velocidade da luz ($3 \cdot 10^8$ m/s);

k = constante de Boltzman ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K);

T = temperatura absoluta (K);

λ = comprimento de onda (μm);

R_λ = radiância espectral ($\text{w}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$).

Derivando a Equação 1.1 em relação a λ e igualando-a a zero, obtêm-se

$$\lambda_{\text{máx}} T = 2893 \text{ (K} \cdot \mu\text{m)}. \quad (1.2)$$

Esta equação é conhecida como a Lei de Wien, onde $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda correspondente ao máximo valor da radiância para uma dada temperatura. Desse modo, pode-se concluir que na temperatura ambiente (300k) a máxima emissão está em aproximadamente $10\mu\text{m}$, ou seja, dentro da região do infravermelho termal.

Uma vez conhecido o comprimento de onda a ser detectado, deve-se escolher, para a fabricação de detectores fotovoltaicos e fotocondutores, um material que possua uma largura da banda de energia proibida capaz de absorver essa radiação.

No caso de $\lambda \sim 10\mu\text{m}$, ou seja, $E = hc/\lambda \approx 0,1$ e V, um semicondutor que satisfaz essa condição é o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, cuja largura de banda pode ser modulado para um dado comprimento de onda de corte escolhido, através da variação da concentração de estanho na liga ($6\mu\text{m} \leq \lambda_{\text{corte}} \leq 30\mu\text{m}$ para $0 \leq x \leq 0,30$ na temperatura de operação de 77k).

Além disso, este material apresenta outras características ópticas e elétricas adequadas para a detecção fotovoltaica no infravermelho termal, sendo possível obter dispositivos otimizados para uma grande faixa de comprimentos de onda.

1.2 - ESTRUTURA DE BANDAS

O $Pb_{1-x}Sn_xTe$ possui a largura de banda de energia proibida do tipo direto, e a sua variação em função da composição x foi determinada através de medidas de efeito fotovoltaico (MeIngalis e Calawa, 1966), emissão estimulada de lasers (Dimmock et alii 1966; Butler et alii, 1966; Butler e Harman, 1968) e tunelamento (Esaki e Stiles, 1966) a 12 e 77 K (Figura 1.1).

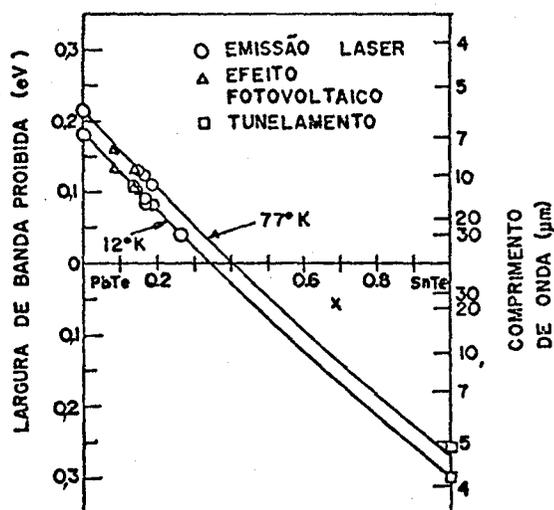


Fig. 1.1 - Variação da largura de banda de energia proibida do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da composição.

FONTE: MeIngalis e Harman (1970), Fig. 2, p. 113.

Foi observada inicialmente (Nikolic, 1965) a diminuição da largura de banda com o aumento de SnSe em PbTe a 300K por meio de absorção óptica; posteriormente, o mesmo autor (1967) verificou este

comportamento para $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em diversas temperaturas. Aliando este resultado ao fato de a variação da largura de banda com a temperatura de PbTe ser oposta a de SnTe (Tabela 1.1), Dimmock et alii (1966) propuseram um modelo de estrutura de banda para $Pb_{1-x}Sn_xTe$ no qual as bandas de valência e de condução de SnTe são invertidas em relação às de PbTe. Dixon e Bis (1968) confirmaram a validade da hipótese da inversão de bandas através das medidas de resistividade elétrica e coeficiente Hall em ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ para um intervalo de temperatura de 4 a 300K.

TABELA 1.1

ALGUNS VALORES DE LARGURA DA BANDA DE PbTe E SnTe

	Eg (eV)		
	12K	77K	300K
PbTe	0,18	0,22	0,31
SnTe	0,30	0,27	0,18

FONTE: Dimmock et alii (1966), Strauss (1968), Dalven (1969), Kobayashi (1978) e Preier (1979).

As ligas PbTe e SnTe possuem a estrutura cristalina do NaCl, de modo que as zonas de Brillouin de ambas correspondem ao da rede cúbica de face centrada. A Figura 1.2 mostra a primeira zona de Brillouin para PbTe.

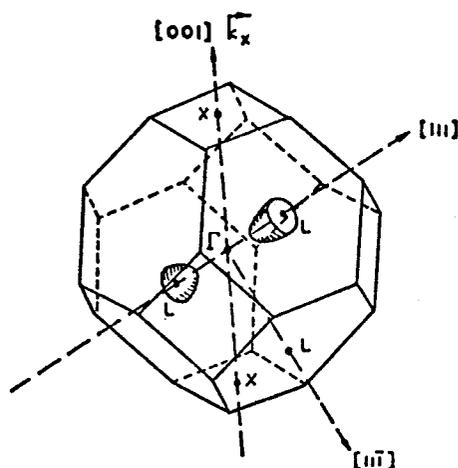


Fig. 1.2 - Primeira zona de Brillouin de PbTe.

São mostrados os pontos simétricos Γ , L, X, bem como dois elipsóides de energia constante.

FONTE: Dalven (1969), Fig. 6, p. 149.

Os extremos das bandas de valência e de condução de PbTe estão situados no ponto L da zona de Brillouin (Figura 1.3), de estados L_6^+ e L_6^- respectivamente (Conklin et alii, 1965; Dalven, 1969, Sosnowski, 1980).

De acordo com o modelo de banda proposto, com o acréscimo de Sn em $Pb_{1-x}Sn_xTe$ a largura da banda proibida diminui, ocorrendo a aproximação dos estados L_6^+ e L_6^- . A 12k uma composição de $x \approx 0,35$ torna nula a largura da banda, e o posterior acréscimo de Sn faz com que haja uma inversão das bandas, com os estados L_6^+ e L_6^- agora correspondendo aos extremos da banda de condução e de valência, respectivamente (Figura 1.4).

A validade do modelo de inversão das bandas foi também verificada em $Pb_{1-x}Sn_xSe$ por Strauss (1967).

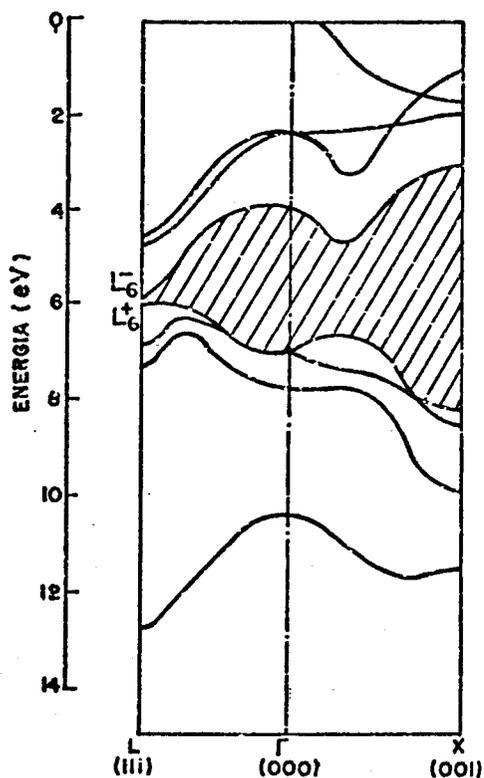


Fig. 1.3 - Estrutura de bandas de PbTe.

A largura da banda mínima é de transição direta no ponto L (L_6^+ a L_6^-).

FONTE: Dalven (1969), Fig. 9, p. 152.

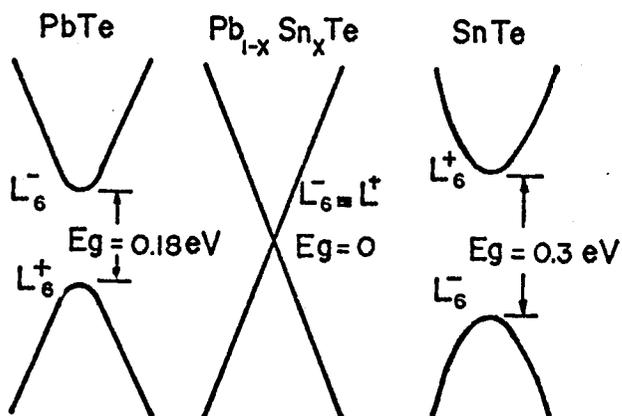


Fig. 1.4 - Representação esquemática da inversão das bandas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ a 12K.

FONTE: Dimmock et alii (1966), Fig. 2, p. 1194.

Assim, a possibilidade de controle da largura de banda proibida com a variação da composição de estanho é que torna esse material um dos melhores candidatos para confecção de lasers e detetores sintonizados para operação na região de infravermelho termal.

1.3 - DIAGRAMAS DE FASES

Os compostos PbTe e SnTe possuem uma fase sólida somente nas vizinhanças da composição estequiométrica, representada pela linha vertical nos respectivos diagramas de fase (Figuras 1.5 e 1.6).

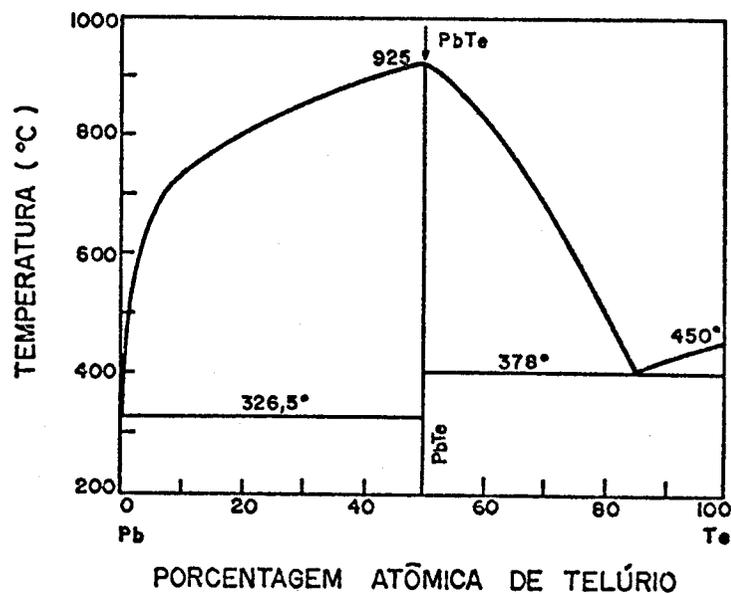


Fig. 1.5 - Diagrama de fase do sistema PbTe.

FONTE: Melngailis and Harman (1970), Fig. 4, p. 115.

Pequenos desvios da estequiometria dão o caráter n ou p ao cristal, dependendo de haver um excesso de metal (Pb e Sn) ou de telúrio, respectivamente.

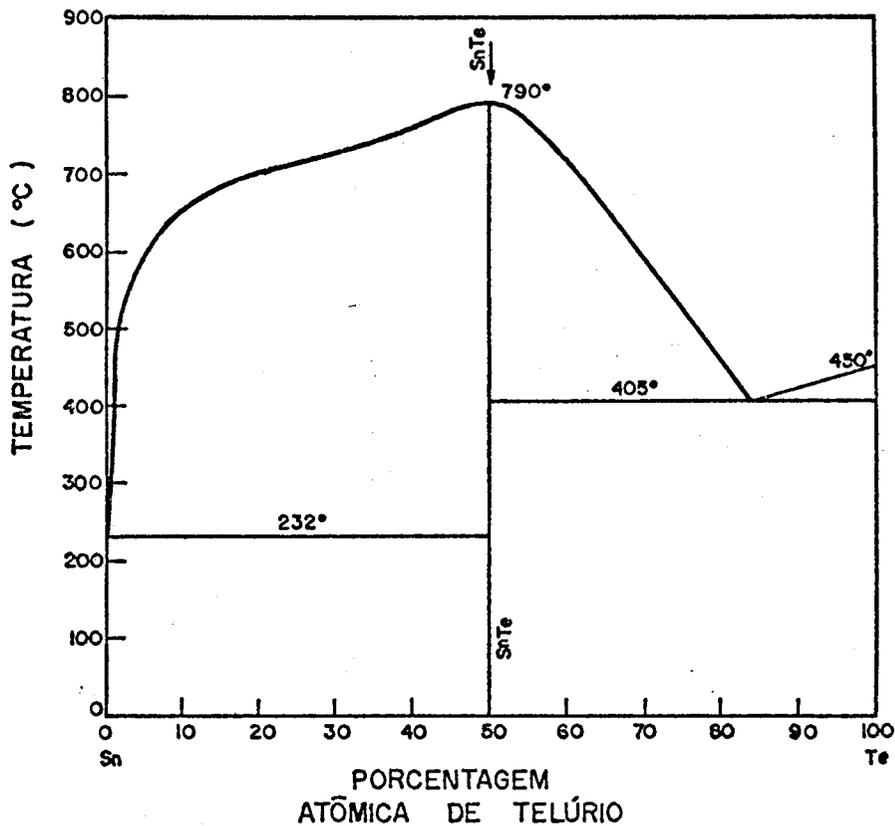


Fig. 1.6 - Diagrama de fase do sistema SnTe.

FONTA: Hansen (1958), Fig. 655, p. 1209.

Sabe-se que as vacâncias metálicas e/ou átomos intersticiais de Te são os defeitos pontuais da rede responsáveis pela alta concentração ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) de lacunas em monocristais não dopados de PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (Silberg e Zemel, 1977; 1979).

A Figura 1.7 mostra a ampliação da região de composição estequiométrica dos diagramas de fase de PbTe e $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, onde se pode notar o desvio estequiométrico da fase sólida de PbTe representada pela linha vertical da Figura 1.5. Verifica-se também que o ponto de fusão está no lado mais rico em Te, acentuando-se mais quando átomos de Pb são substituídos pelos de Sn.

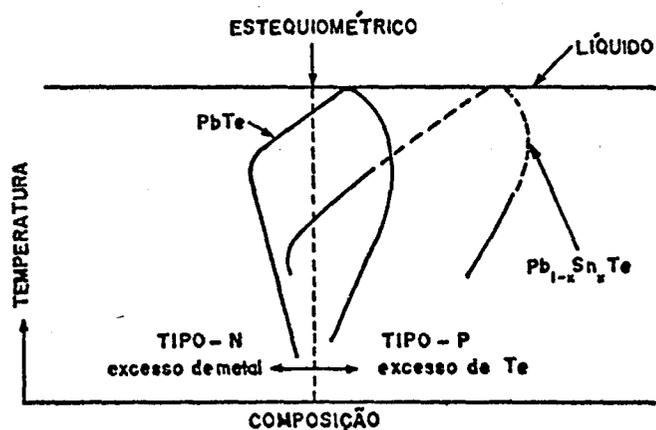


Fig. 1.7 - Ampliação da diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica.

A obtenção das curvas de desvio estequiométrico da fase sólida para diversas composições de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ será discutido posteriormente no Capítulo 3.

Os compostos PbTe e SnTe apresentam uma solubilidade sólida ilimitada. O fato de estes compostos possuírem a mesma estrutura cristalina e de os raios atômicos de Pb e Sn diferirem em apenas 8% são as principais condições para a possibilidade de formação da solução sólida. No caso de dois metais dotados de um mesmo tipo de rede cristalina terem os raios atômicos muito diferentes (acima de 15%), a formação de soluções sólidas por estes metais deforma a rede cristalina, ocasionando uma acumulação de energia elástica no meio da rede. Quando a magnitude de tal deformação atingir um dado valor limite, a rede cristalina torna-se instável, evidenciando assim a chegada ao limite de solubilidade (Gulhaev, 1981).

Além da semelhança entre as redes cristalinas e os raios atômicos, a solubilidade ilimitada se verifica principalmente nos elementos que ficam próximos um do outro na tabela periódica, ou seja, muito semelhantes no que diz respeito ao arranjo da camada de valências dos átomos e da sua natureza física.

Se os elementos a serem fundidos para formar uma liga pertencerem aos grupos da tabela periódica muito afastados um do outro e, por conseguinte, forem de natureza física diferente, é mais provável formarem combinações químicas em vez de soluções sólidas.

Os fatores referidos acima são, geralmente, condições indispensáveis para a formação da solubilidade ilimitada, havendo porém os casos em que embora se observem estas condições, não se verifica este fenômeno, como, por exemplo, o sistema Au-Ag.

Para o $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Calawa et alii, 1968; Wagner and Willardson, 1968) o diagrama de fase é mostrado na Figura 1.8.

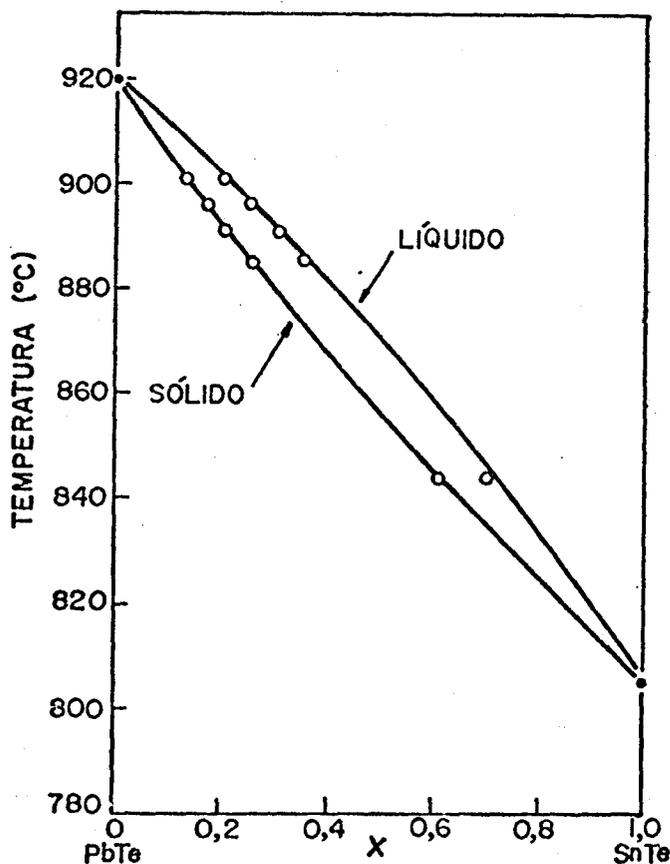


Fig. 1.8 - Diagrama de fase de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTES: Melngailis and Harman (1970), Fig. 7, p. 121.

O diagrama é formado por uma região de uma única fase líquida, por uma região de uma única fase sólida e por uma região de duas fases (líquida + sólida). No crescimento de cristais é de fundamental importância o conhecimento dos diagramas de fase do material em questão, pois estes determinam o comportamento e as condições em que se processam as transformações de fases. Além disso, através delas é possível determinar as composições das fases presentes, em qualquer temperatura, em um material de composição global conhecida (ver Capítulo 2).

Pelo fato de os sistemas binários Pb-Te (Figura 1.5) e Sn-Te (Figura 1.6) apresentarem uma fase sólida somente nas vizinhanças da composição estequiométrica, a representação do diagrama de fase de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Figura 1.8) no sistema ternário Pb-Sn-Te é dado pelo plano hachurado mostrado na Figura 1.9.

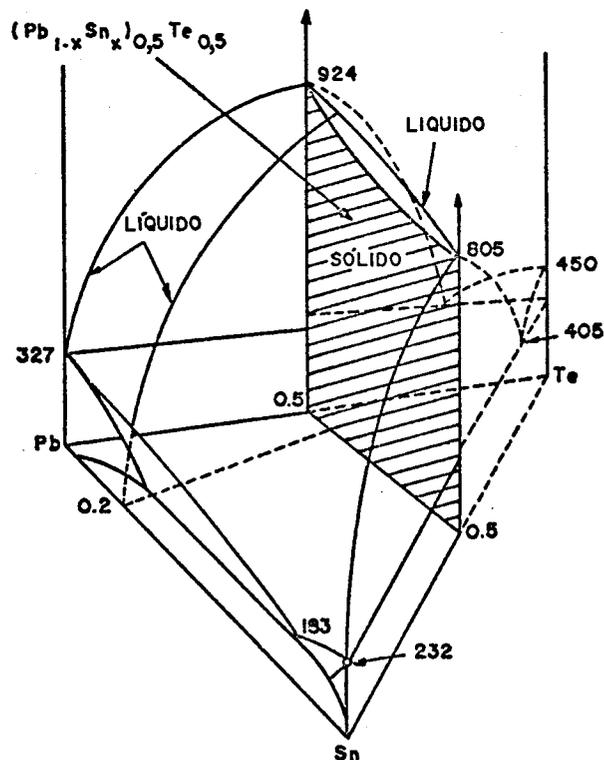


Fig. 1.9 - Diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te.

FONTE: Harman (1973), Fig. 3, p. 184.

Neste sistema tridimensional, a temperatura é plotada verticalmente e as coordenadas triangulares são usados para representar as composições dos elementos constituintes.

Devido aos desvios estequiométricos, o plano hachurado da Figura 1.9 apresenta na realidade certa "espessura", que pode ser avaliada através das curvas de desvio estequiométrico da fase sólida em diversas ligas de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Figura 3.2, Capítulo 3). Cada uma das curvas mostrada nesta figura está localizada num plano distinto, de acordo com a composição de Sn, que pode ser mais bem compreendido com a ajuda do diagrama tridimensional.

CAPÍTULO 2

CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

2.1 - INTRODUÇÃO

Existem diversos processos de crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, tais como Bridgman (Calawa et alii, 1968); Czochralski (Wagner and Willardson, 1968); transporte de fase vapor (Butler and Harman, 1968; Harman and McVittie, 1974; Parker et alii, 1974) e por último o crescimento por transporte de fase vapor com formação de uma interface líquido-sólida, denominada VMS (Vapor-Melt-Solid Mechanism) (Kinoshita and Miyazawa, 1982). Este processo foi desenvolvido inicialmente por Mateika (1971) e posteriormente por Andryushenko et alii (1979a e b).

O método original consistia em evaporar a carga contida na parte inferior da ampola de crescimento para condensar na sua parte superior (Figura 2.1). Dependendo do perfil de temperatura utilizado e da escolha apropriada da velocidade de crescimento é formada, na região de condensação, uma interface líquido-sólida de extrema importância para a homogeneidade do cristal. Kinoshita e Miyazawa (1982) usaram uma alternativa horizontal para este processo de crescimento (Figura 2.2).

Neste trabalho é utilizada uma variante vertical (Figura 2.3) onde o cristal é formado na parte inferior da ampola, e não na superior, como ocorre no método original (Chen e Bandeira, 1983).

Quando foram iniciados os crescimentos com esta variante vertical, ainda não havia o conhecimento por parte do autor da existência das outras variantes do método VMS citadas. Os principais motivos que levaram a utilizar este novo processo de crescimento neste trabalho foram a possibilidade da eliminação da convecção através da redução da camada líquida na interface líquido-sólida e o fato de haver novamente a destilação da carga, possibilitando uma maior purificação do material.

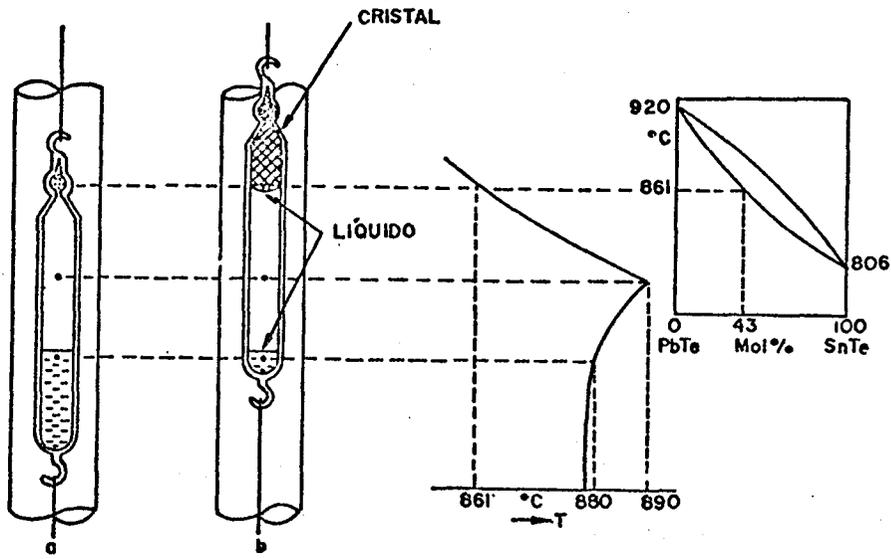


Fig. 2.1 - Diagrama esquemático do crescimento VMS original para $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Mateika (1971), Fig. 2, p. 251.

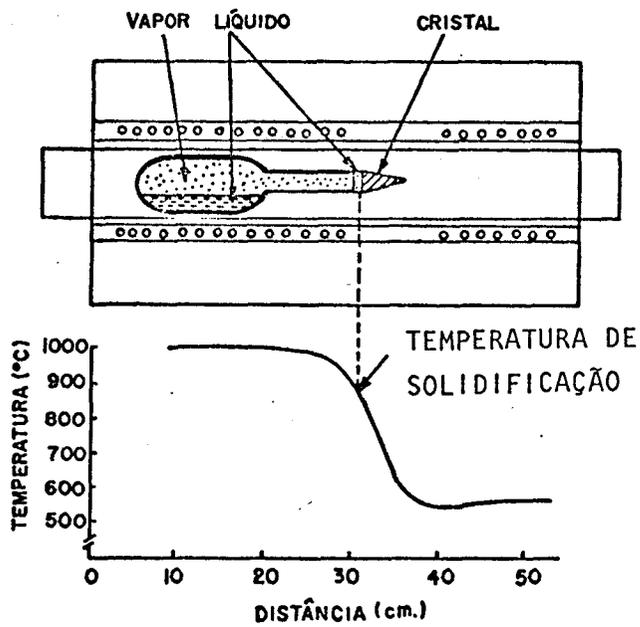


Fig. 2.2 - Diagrama esquemático da variante horizontal do crescimento VMS para $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Kinoshita e Miyazawa (1982), Fig. 1, p. 142.

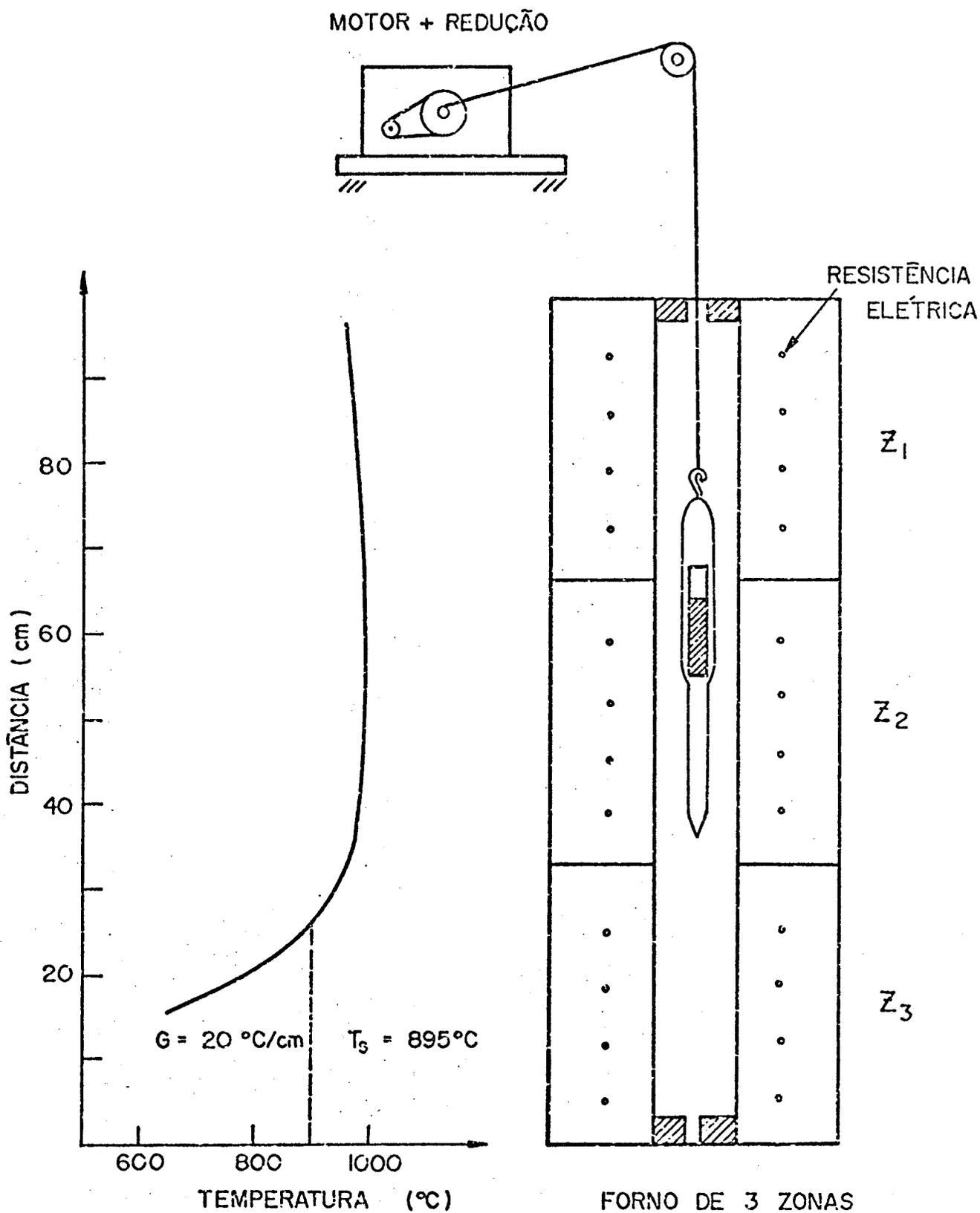


Fig. 2.3 - Diagrama esquemático do crescimento VMS usado neste trabalho.

O forno utilizado é o de 3 zonas (Marshall, modelo 1129).

2.2 - PREPARAÇÃO DA CARGA E DAS AMPOLAS DE QUARTZO

Inicialmente os elementos Pb, Sn e Te, com pureza nominal de 99,9999% (Cominco American), são pesados de acordo com a composição desejada através das equações de balanceamento estequiométrico obtidas para o $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, cujas massas são dadas por:

$$m_{Sn} = \frac{M_{Sn}}{M_{Pb}} \frac{x}{(1-x)} m_{Pb} = 0,5729 \frac{x}{(1-x)} m_{Pb} , \quad (2.1)$$

$$m_{Te} = \frac{M_{Te}}{M_{Pb}} \frac{y}{(1-x)(1-y)} m_{Pb} = 0,6159 \frac{y}{(1-x)(1-y)} m_{Pb} ,$$

onde x é a porcentagem de estanho, y é a porcentagem de telúrio; e M_{Sn} , M_{Pb} e M_{Te} são as massas atômicas de estanho, chumbo e telúrio, respectivamente. A massa total de carga usada para o crescimento é de aproximadamente 30g.

Para operação na região do infravermelho termal foi adotado o valor $x=0,20$, que corresponde a uma largura de banda proibida de 0,1eV, ou seja, a um comprimento de onda de corte de $10,7\mu m$. Como as ligas de $(Pb_{1-x}Sn_x)_{0,50} Te_{0,50}$ apresentam vacâncias metálicas e/ou interstícios de telúrio, responsáveis pela alta concentração ($\sim 10^{19} cm^{-3}$, tipo P) de portadores, adotou-se um valor de $y=0,49$, isto é, com excesso de metal.

Para a homogeneização e destilação da carga, esta é colocada no recipiente interno da ampola (confeccionada com o quartzo G.E. 204) cujo formato da ponta é arredondado, não sendo necessário ser pontiagudo como o da ampola usada no crescimento (Figura 2.4). O formato pontiagudo tem por finalidade favorecer a nucleação unidirecional e a conseqüente obtenção do monocristal.

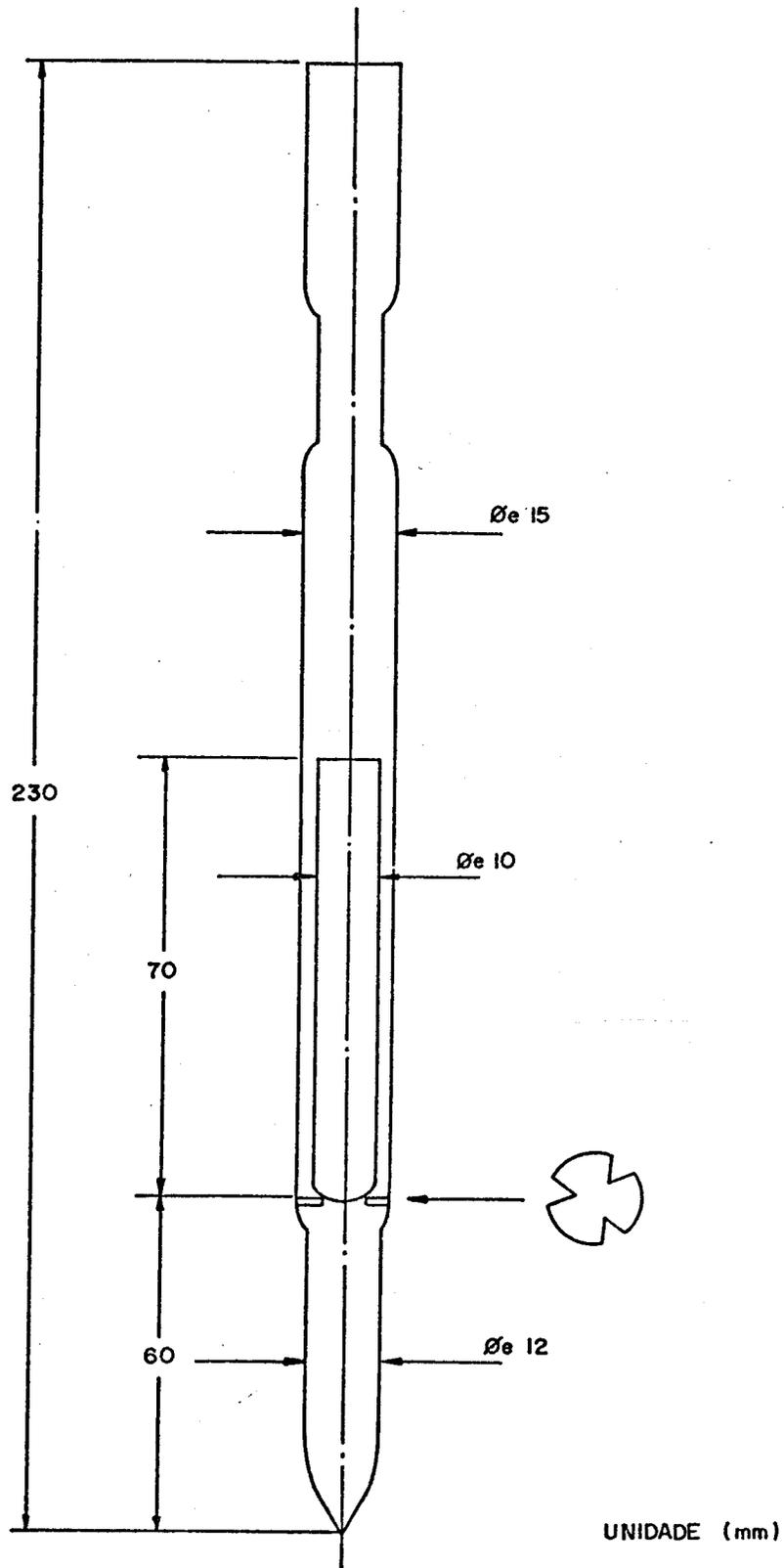


Fig. 2.4 - Ampola de quartzo usada no crescimento VMS.

A seguir a ampola é evacuada até uma pressão de $5,10^{-6}$ torr e selada; durante o evacuoamento há um contínuo aquecimento da ampola através de um forno a fim de liberar os gases absorvidos na carga e nas paredes do quartzo. Este aquecimento é feito também durante o evacuoamento da ampola de crescimento.

Depois da selagem a ampola é colocada na região isotérmica de aproximadamente 950°C (Figura 2.3) durante 6h para a homogeneização da carga, sendo a seguir abaixada a uma velocidade de 1,75cm/dia, para que ocorra a condensação do vapor quando a ponta começar a atingir temperaturas menores, havendo o início da solidificação a uma temperatura de aproximadamente 895°C . O gradiente de temperatura na região de solidificação é de $20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Depois de completa a destilação da carga, esta é novamente homogeneizada a 950°C e resfriada bruscamente na água. O objetivo deste resfriamento é manter a mesma homogeneidade encontrada na fase líquida, na temperatura ambiente (fase sólida).

Finalmente, para a obtenção do monocristal, a carga é quebrada em pedaços e colocada no recipiente interno da ampola de crescimento, a qual é selada também a $5,10^{-6}$ torr. A ampola é colocada no forno com a ponta a alguns milímetros acima do ponto em que se inicia a solidificação (695°C), e o crescimento é realizado com os mesmos parâmetros de temperatura e velocidade de abaixamento da ampola usados no processo de homogeneização e destilação da carga.

Na limpeza das ampolas de quartzo, tanto a usada na destilação como a do crescimento, é feita inicialmente uma lavagem com detergente (Extran 5, Merck) e água desionizada aquecida.

Impurezas inorgânicas e resíduos de detergente são removidos através de uma solução com 30% de HF e 70% de HNO_3 ; a seguir a ampola é enxaguada repetidas vezes com água desionizada para eliminar os resíduos dos ácidos. Os vestígios de água e das impurezas orgânicas são removidos com acetona e metanol.

Todas as etapas de limpeza são mantidas em contínua agitação através de um aparelho de ultra-som, e os produtos químicos utilizados são de grau P.A. Finalmente a ampola é evacuada (sem carga) e aquecida com a chama de maçarico para remover os traços dos solventes orgânicos.

2.3 - CRESCIMENTO BRIDGMAN

Considerando o diagrama de fase mostrado na Figura 2.5, o coeficiente de distribuição do soluto ou coeficiente de segregação no equilíbrio (K_0) é dado pela razão entre a concentração na fase sólida (x_S) e a concentração na fase líquida (x_L), quando estas duas fases coexistirem numa dada temperatura,

$$K_0(T) = \frac{x_S(T)}{x_L(T)} \quad (2.2)$$

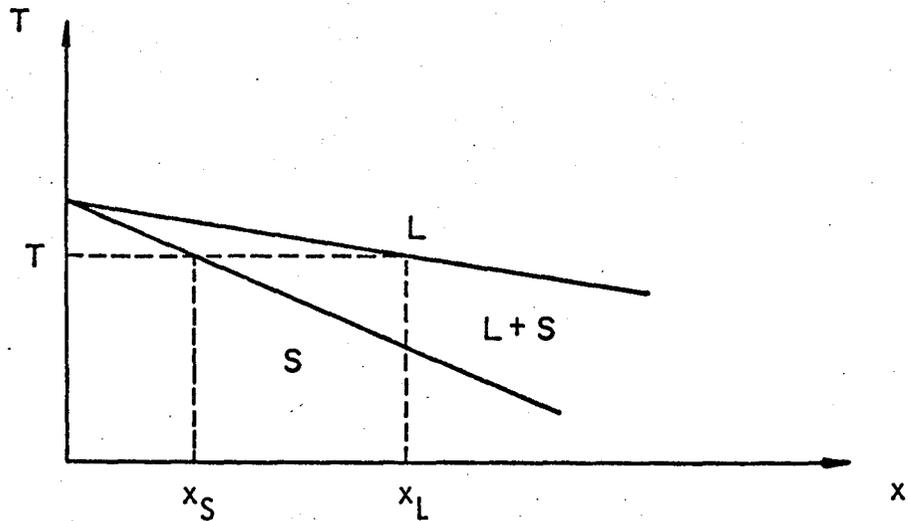


Fig. 2.5 - Diagrama de fase de uma solução sólida com K_0 constante.

Por simplicidade, as curvas do diagrama de fase foram aproximadas por linhas retas; desse modo o coeficiente de segregação $K_0(T) = K_0$ é constante, independentemente da temperatura. Esta aproximação é válida para o diagrama de fases de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Figura 1.8) quando se têm baixos valores de concentração do soluto, como $x_0 = 0,20$ usado neste trabalho.

Considere-se uma liga binária de composição inicial x_0 , a uma temperatura onde a liga está completamente líquida, iniciando o processo de solidificação unidimensional a partir da sua extremidade inferior.

A Figura 2.6 mostra esquematicamente o crescimento pelo método de Bridgman, onde ocorre este tipo de solidificação.

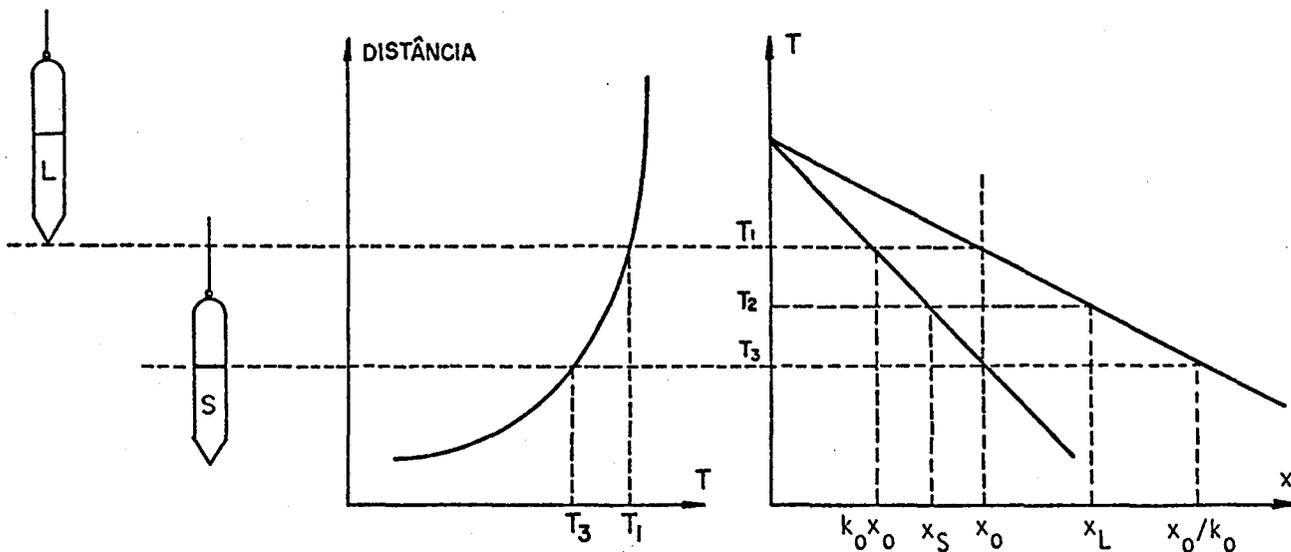


Fig. 2.6 - Diagrama esquemático do crescimento Bridgman, onde são mostrados o diagrama de fase e o perfil de temperatura do forno.

Se o processo de solidificação fosse quase-estático, ter-se-ia como consequência um sólido final de composição uniforme, uma vez que a velocidade de resfriamento seria extremamente lenta, o suficiente para que os efeitos de difusão no sólido e no líquido eliminem os gradientes de concentração.

Em T_1 a liga de composição inicial x_0 começará a formação de uma fase sólida de composição $k_0 x_0$ (Figura 2.6). Como a ação do resfriamento provoca a rejeição do soluto para o líquido, as concentrações na fase líquida e na fase sólida em formação continuam a aumentar de acordo com as curvas do diagrama de fase (Figuras 2.7a e 2.7b).

Em T_3 a última porção de fase líquida terá a composição x_0/k_0 , enquanto o restante da liga, de fase sólida, terá a composição uniforme x_0 (Figura 2.7c).

Os diagramas de fase, além de especificar as composições das fases presentes, permitem calcular as quantidades relativas de cada fase presente a uma dada temperatura.

Para uma temperatura T_2 da Figura 2.6, as quantidades relativas da fase sólida f_S e da fase líquida f_L são dadas respectivamente por

$$f_S = \frac{x_L - x_0}{x_L - x_S} \quad \text{e} \quad f_L = \frac{x_0 - x_S}{x_L - x_S} \quad (2.3)$$

As Equações 2.3, aplicáveis em qualquer região de duas fases de um diagrama de fase binário, são conhecidas como regra das alavancas.

A principal diferença entre a solidificação quase-estático e os processos que serão descritos adiante é o fato que a difusão do sólido no primeiro caso permite manter sempre a concentração uniforme ao longo do cristal em formação.

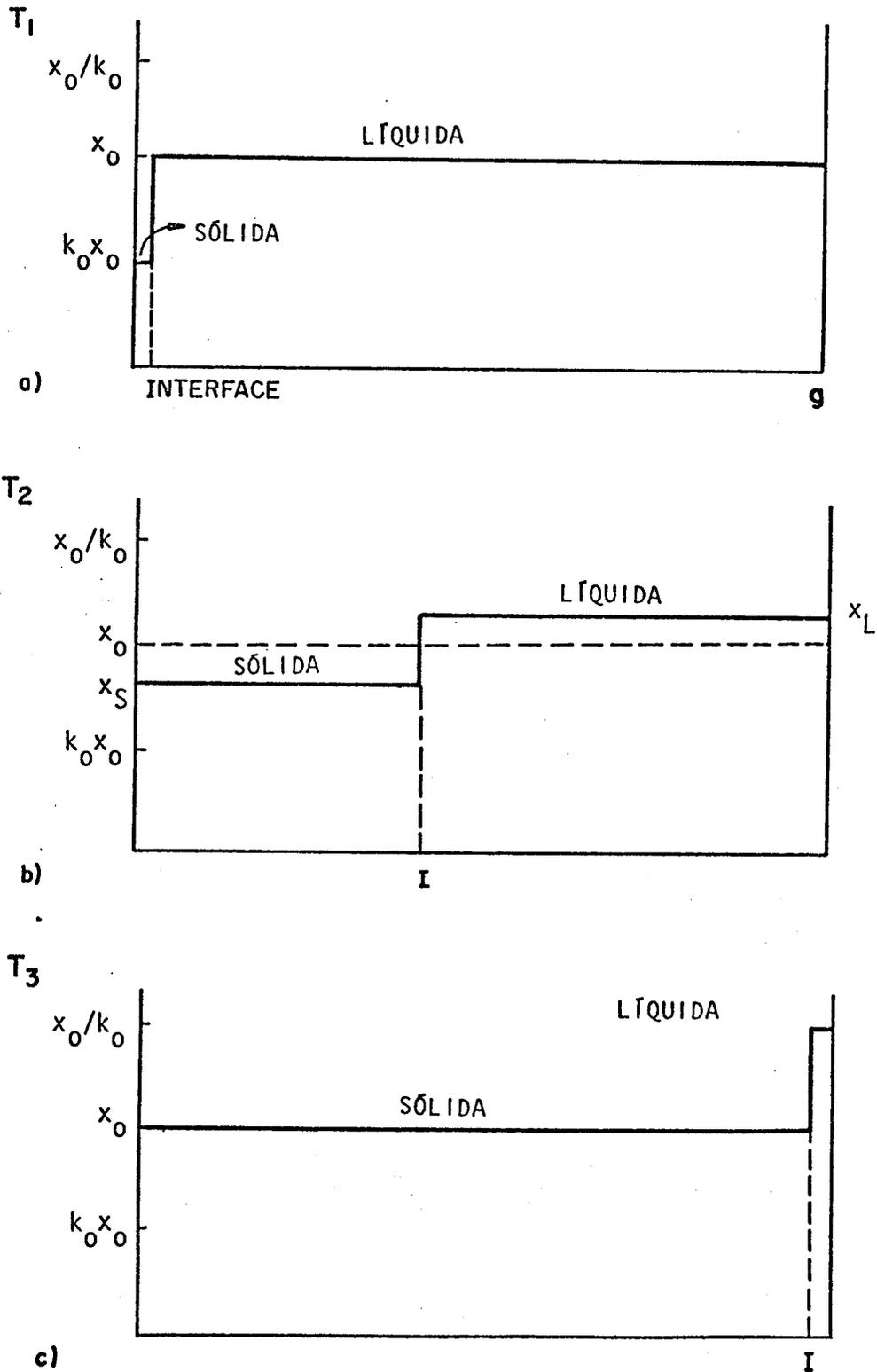


Fig. 2.7 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para diversas temperaturas durante a solidificação quase-estática.

Sob condições reais de solidificação, a difusão no sólido é em geral desprezível e a fase líquida apresenta uma mistura completa devido aos fluxos convectivos e difusos, o que não permite estabelecer facilmente uma condição de solidificação em equilíbrio (Hurle, 1973; Kinoshita and Miyazawa, 1982).

Retornando novamente ao processo de solidificação unidimensional com composição global x_0 , o primeiro sólido formado terá a composição $k_0 x_0 < x_0$ quando a ponta da ampola atingir a temperatura T_1 (Figura 2.8). Apesar de o primeiro sólido formado ter rejeitado o soluto para a fase líquida, a concentração nesta fase ainda pode ser considerada como x_0 (Figura 2.9a), visto que a quantidade do sólido inicial formado é praticamente desprezível perante o restante da liga.

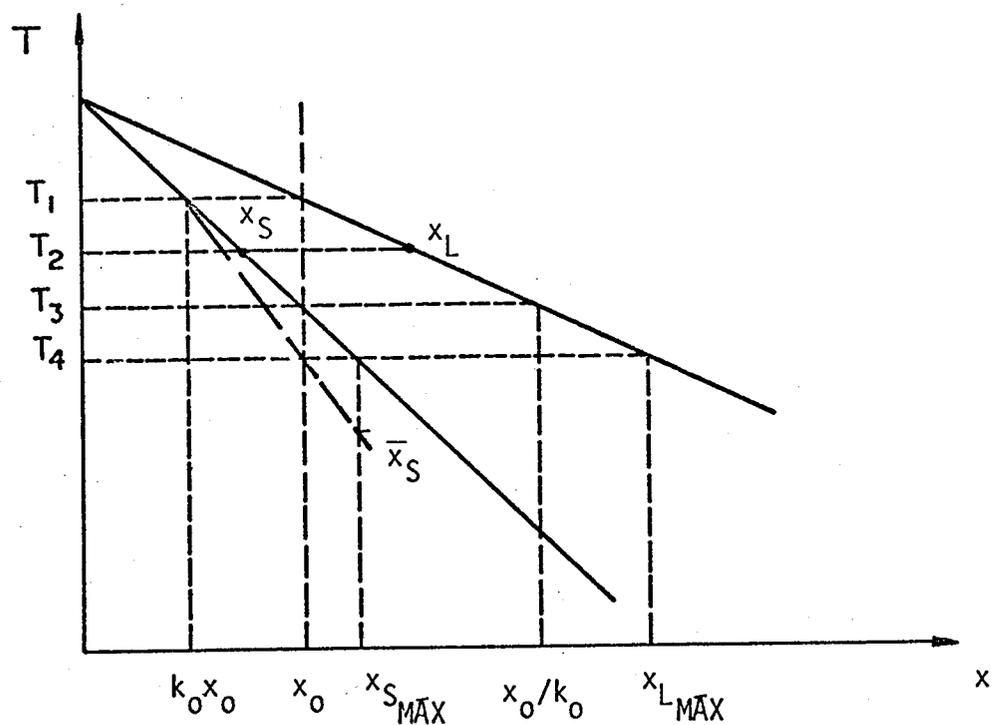


Fig. 2.8 - Diagrama de fase para uma solidificação com difusão desprezível na fase sólida e mistura completa na fase líquida.

A medida que ocorrem as sucessivas solidificações as camadas posteriores vão se tornando mais ricas em soluto que as anteriores (Figura 2.9b).

Em qualquer instante durante a solidificação as concentrações da interface líquido-sólida correspondem aos valores dados pelo diagrama de fase.

Entretanto, devido à inexistência de difusão na fase sólida, cada camada sólida recém formada manterá a sua composição original, de modo que a composição média de todo o sólido formado até este instante será sempre menor que a composição da interface. Esta composição média (\bar{x}_S) é dada pela linha tracejada da Figura 2.8.

O último líquido desaparecerá somente quando a composição média do sólido atingir o valor da composição global da liga x_0 , ou seja, quando \bar{x}_S cruzar a linha vertical em x_0 (Moffat et alii, 1964; Porter and Easterling, 1981).

A Figura 2.9c mostra a liga praticamente solidificada, com uma composição média x_0 , onde o último vestígio da fase líquida de composição $x_{L\max}$ está em equilíbrio com a fase sólida $x_{S\max}$ da interface.

A distribuição de concentração para este caso (Pfann, 1966), também conhecida como equação de Scheil, é dada por

$$x_S(g) = k_0 x_0 (1-g)^{k_0-1}, \quad g < 1 \quad (2.4)$$

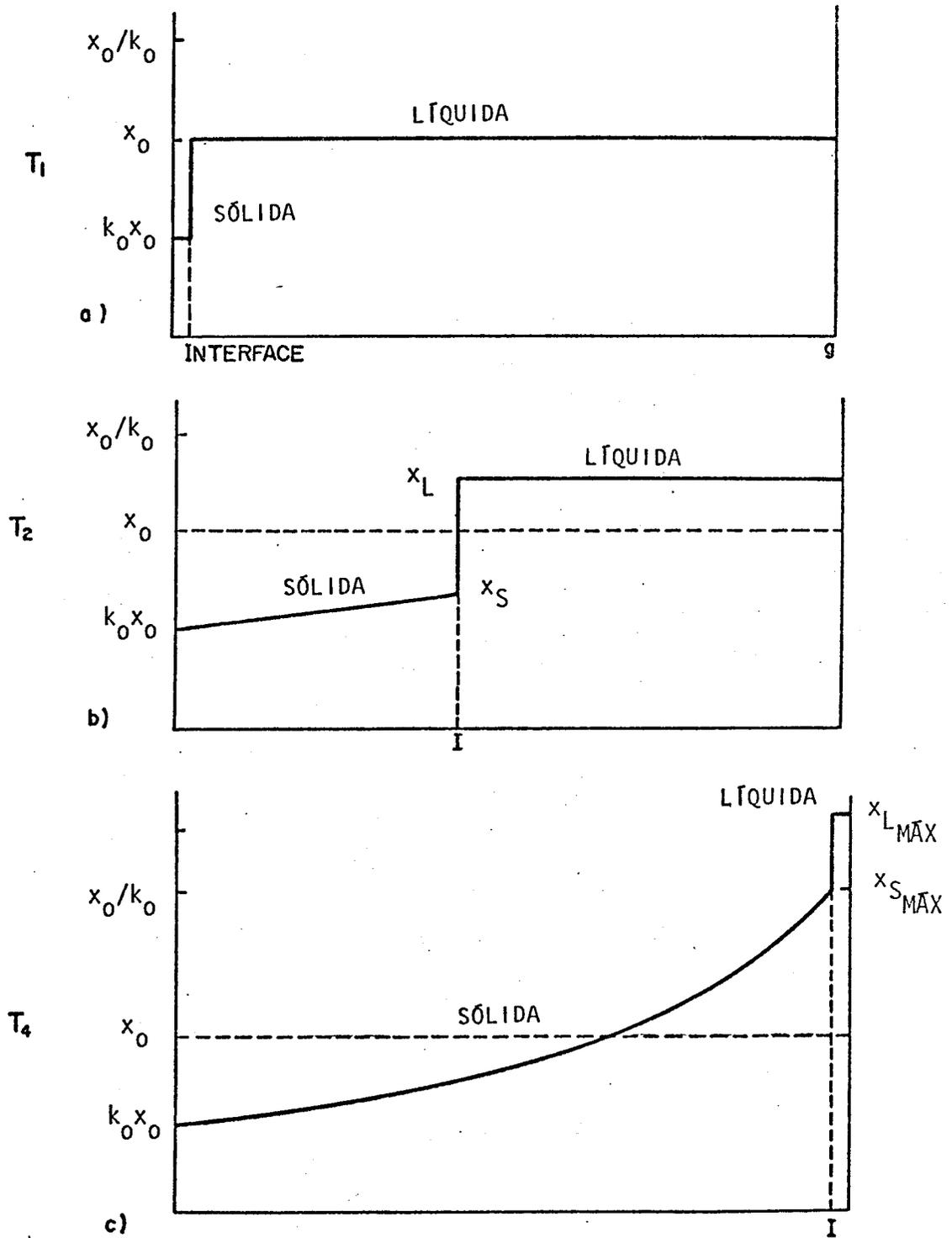


Fig. 2.9 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para diversas temperaturas durante a solidificação, com uma mistura completa na fase líquida e difusão desprezível na fase sólida.

2.4 - CRESCIMENTO VMS

A Figura 2.10 mostra esquematicamente o crescimento VMS. Os estágios sequenciais que caracterizam este crescimento são: evaporação da carga, transferência de massa para a zona de condensação, condensação e formação do líquido, difusão na fase líquida, formação e desenvolvimento da fase sólida (Andryshenko et alii, 1979).

O vapor constituído de moléculas de PbTe e SnTe é transportado até a ponta da ampola congruentemente, onde, após a sua condensação, inicia-se a formação do cristal. A medida que a ampola é abaixada, há uma contínua condensação do vapor na superfície da camada líquida adjacente ao cristal em desenvolvimento.

A variação da homogeneidade na composição obtida durante a solidificação normal é causada pela segregação do soluto e a sua mistura na fase líquida, pelos efeitos de convecção e de difusão. Entretanto, os resultados mostram que no crescimento VMS a mistura é parcial, e no caso otimizado ela é completamente eliminada. Isto se deve ao fato de haver a formação de uma camada líquida na interface líquido-sólida, suficientemente fina para eliminar os fluxos convectivos (Kinoshita and Miyazawa, 1982).

O modelo de distribuição do soluto somente por difusão parcial na fase líquida foi inicialmente desenvolvido por Tiller et alii (1953) e posteriormente por Smith et alii (1955).

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. A Figura 2.11a mostra este acúmulo correspondente a uma temperatura T_2 na interface, da Figura 2.10. Este enriquecimento prossegue até o término do transiente inicial, quando é atingido o estado de equilíbrio. 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 in

terface para a fase líquida. No equilíbrio, a fase sólida terá alcançado a composição x_0 e a fase líquida, na interface, $x_0 k_0$ (Figura 2.11b).

Como não há difusão na fase sólida, a sua composição média será dada pela linha \bar{x}_s , de modo análogo a da solidificação normal.

Durante a solidificação, a condição de equilíbrio se manterá 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.

No fim do crescimento, com a diminuição gradativa de condensação, a difusão no líquido deixará de existir, e o predomínio da rejeição do soluto pela fase sólida provocará o aumento da concentração no transiente final (Figura 2.11c). A interface, na temperatura T_4 (Figura 2.10), terá a fase sólida $x_{S\text{MÁX}}$ em equilíbrio com o último vestígio de fase líquida de composição $x_{L\text{MÁX}}$, e a composição média do cristal (\bar{x}_s) terá atingido o valor global x_0 .

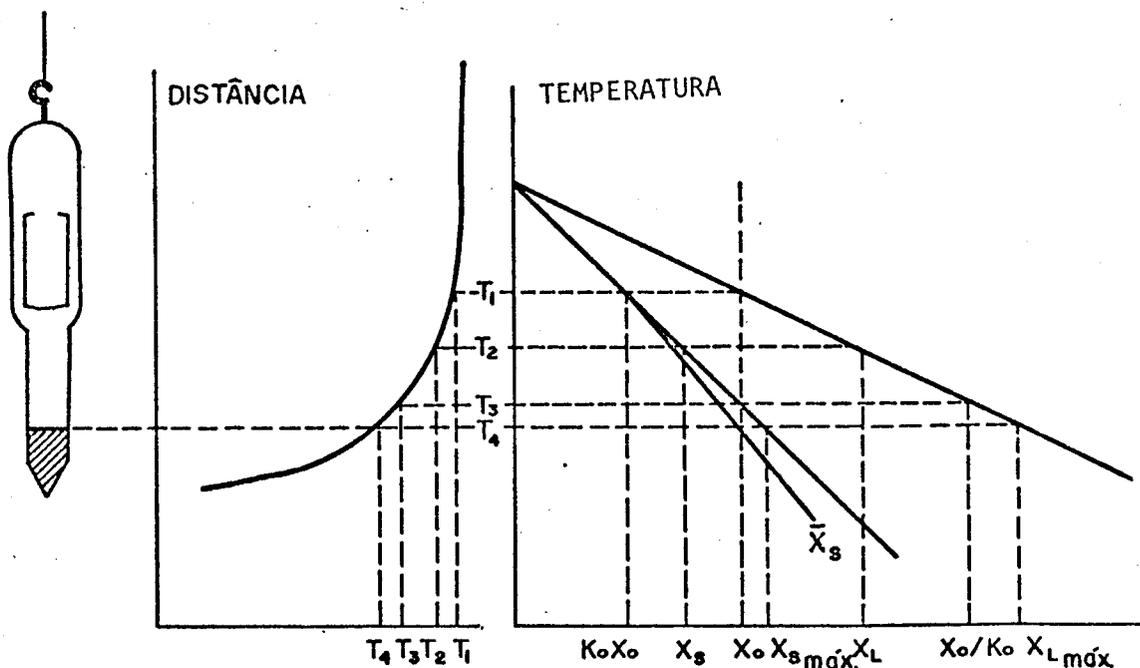


Fig. 2.10 - Diagrama esquemático do crescimento VMS.

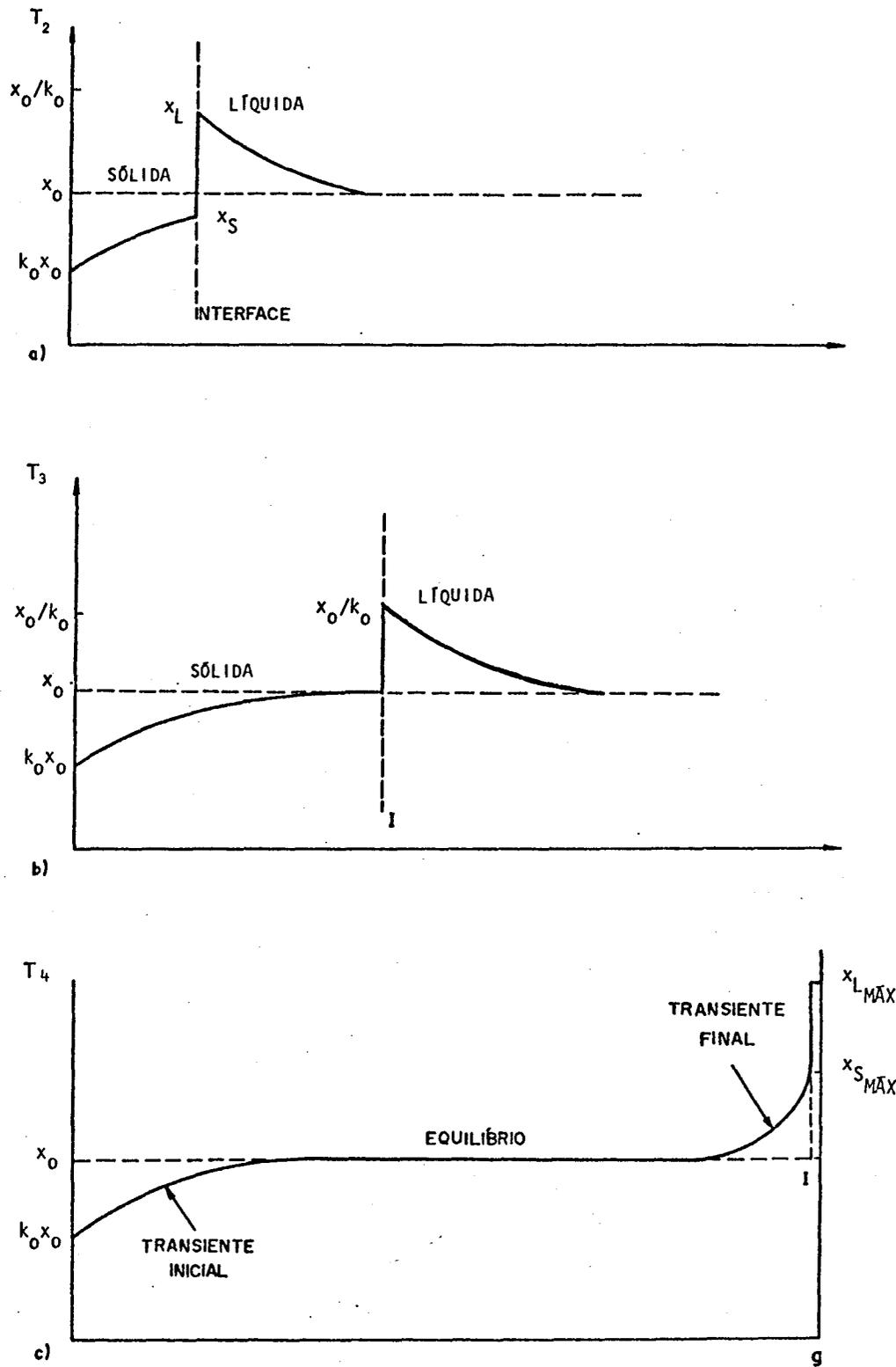


Fig. 2.11 - Perfis de composição para a solidificação somente com difusão na fase líquida (crescimento VMS).

As distribuições de concentração para o transiente inicial e final (Smith et alii, 1955) são dadas respectivamente por:

$$\frac{x_S(\ell)}{x_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \frac{\sqrt{(R/D)\ell}}{2} + (2k_0-1) \exp \left[-k_0(1-k_0) \frac{R\ell}{D} \right] \times \right. \\ \left. \times \operatorname{erfc} \left[\frac{(2k_0-1) \sqrt{(R/D)\ell}}{2} \right] \right\} \quad (2.5)$$

e

$$\frac{x_S(\ell)}{x_0} = 1 + 3 \frac{(1-k_0)}{(1+k_0)} \exp [-2(R/D)\ell] + 5 \frac{(1-k_0)(2-k_0)}{(1+k_0)(2+k_0)} \exp [-6(R/D)\ell] + \\ \dots + (2n+1) \frac{(1-k_0)(2-k_0)\dots(n-k_0)}{(1+k_0)(2+k_0)\dots(n+k_0)} \exp [-n(n+1)(R/D)\ell], \quad (2.6)$$

onde D , k_0 e R são respectivamente o coeficiente de difusão do soluto no líquido, coeficiente de segregação no equilíbrio e velocidade da interface. Na Equação 2.6 a distância ℓ é medida a partir do fim do cristal, e n é um inteiro.

A Figura 2.12 mostra os perfis de composição axial de monocristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ crescidos para este trabalho, pelos métodos Bridgman e VMS, onde a velocidade de abaixamento da ampola foi de 1,75cm/dia e o gradiente de temperatura na região de solidificação, de 20°C/cm. O diâmetro dos cristais obtidos foi de 10mm e o comprimento, de ~40mm.

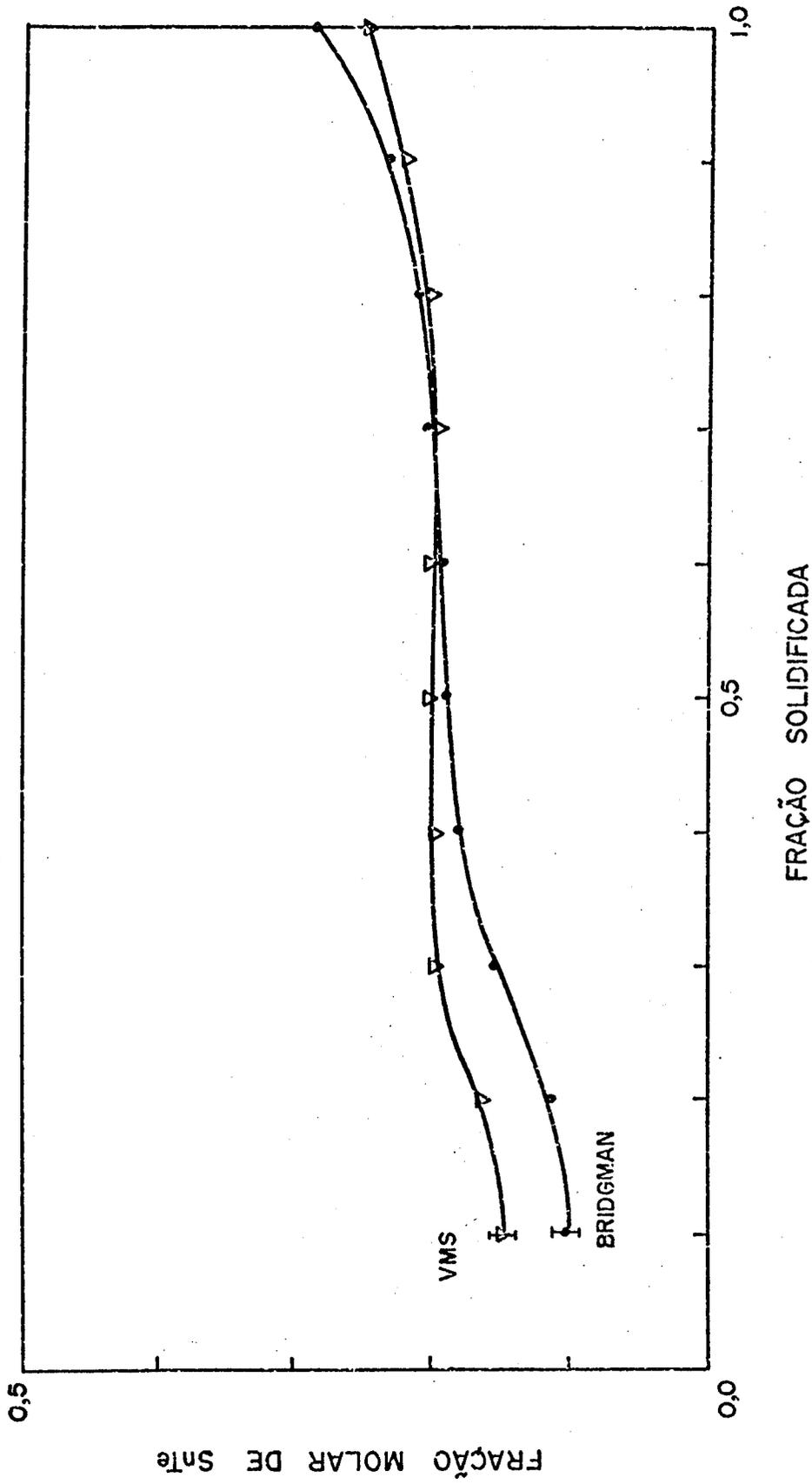


Fig. 2.12 - Distribuição axial de Sn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ para os crescimentos Bridgman e VMS.

Velocidade de crescimento: 1,75cm/dia.

Gradiente de temperatura: 20°C/cm.

A comparação entre os resultados experimentais e o perfil teórico obtido com as Equações 2.5 e 2.6 para o crescimento VMS está mostrado na Figura 2.13. No cálculo teórico foram usados os seguintes valores: $x_0 = 0,20$; $k_0 = 0,64$; $R = 1,75\text{cm/dia}$ e $D = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{cm}^2/\text{seg}$.

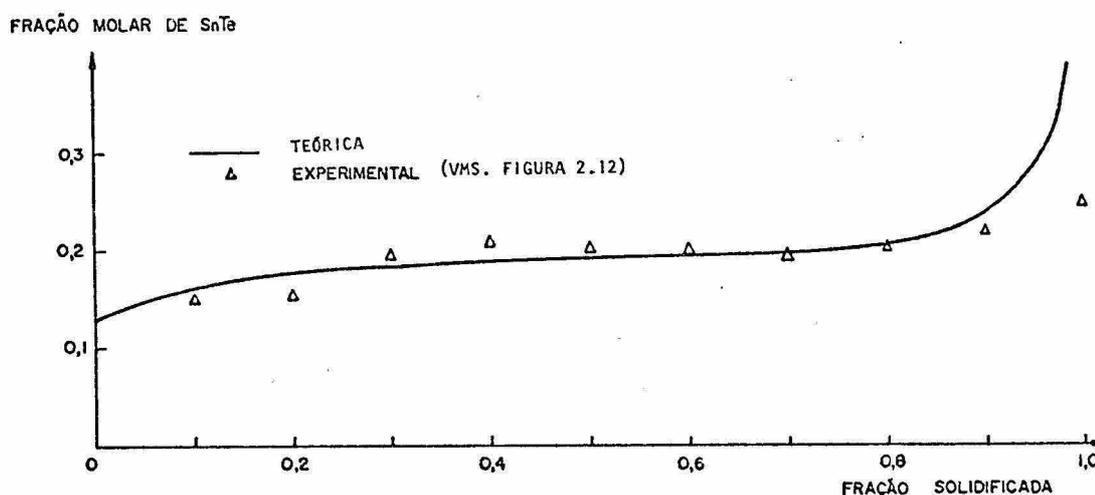


Fig. 2.13 - Comparação dos valores teóricos e experimentais da distribuição axial de Sn em $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ no crescimento VMS.

Para o crescimento VMS horizontal, Kinoshita e Miyazawa (1982) usaram o valor de $D = 1,4 \cdot 10^{-5}\text{cm}^2/\text{seg}$, e de acordo com Crouch et alii (1983) e Clark et alii (1983) o coeficiente de difusão de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ na fase líquida é dado por $D = (3/7)^{1-x} \cdot 1,4 \cdot 10^{-4}\text{cm}^2/\text{seg}$, o que resulta para $x = 0,20$ no valor de $D = 7,1 \cdot 10^{-5}\text{cm}^2/\text{seg}$.

A espessura característica da camada líquida enriquecida no equilíbrio é dada por D/R (Chalmers, 1964), o que resulta para o cristal em questão num valor de

$$D/R = \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}}{1,75 \text{cm}/\text{dia}} \cong 6 \text{mm} .$$

Este resultado é razoável se for comparado com o obtido por Kinoshita e Sugii (1983), onde o perfil de composição longitudinal (Figura 2.14) é medida através de microsondagem num cristal resfriado bruscamente no meio do processo de crescimento. A espessura da camada líquida medida é de 3,5mm para uma velocidade de crescimento de $R = 0,6 \text{cm}/\text{dia}$ e um gradiente de temperatura de $G = 35^\circ\text{C}/\text{cm}$.

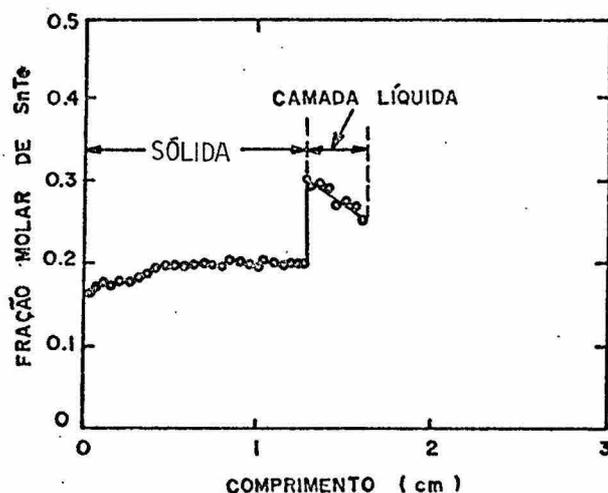


Fig. 2.14 - Perfil de composição num cristal resfriado bruscamente durante o crescimento VMS.

FONTE: Kinoshita e Sugii (1983), Fig. 4, p. 381.

2.5 - DETERMINAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSIÇÃO

Para a determinação do perfil de composição, os monocristais são cortados em fatias perpendiculares à direção axial, sendo medida a densidade de cada uma delas (Chen e Bandeira, 1983).

A expressão que relaciona a composição x da liga isomorfa $A_{1-x}B_x$ em função da 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 certo número M_A de átomos de elemento A é dado por $m_A = n_A M_A / N$, onde $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ é o número de Avogadro, e para o elemento B tem-se uma expressão similar. Como $n_A x = n_B (1-x)$, onde x é a fração molar de B, tem-se

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{(1-x) M_A}{x M_B} \quad (2.7)$$

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

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_A + m_B}{V_A + V_B} \quad (2.8)$$

onde m_A , m_B , V_A e V_B são respectivamente as massas e os volumes dos elementos constituintes.

Das Equações 2.7 e 2.8 obtêm-se que

$$x = \frac{\rho_A - \rho}{\rho_A \left[1 - \frac{M_B}{M_A} \right] - \rho \left[1 - \frac{\rho_A M_B}{\rho_B M_A} \right]} \quad (2.9)$$

A Equação 2.9 permite determinar a composição x em função da densidade ρ da liga 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 Schmit (1970) utilizaram a equação

$$x = 3,6280 - 0,44924\rho(\text{g/cm}^3) \quad (2.10)$$

para a liga $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, de acordo com os resultados experimentais de Blair e Newnham (1961), que obtiveram uma relação linear entre a densidade e a composição para estas ligas.

A Tabela 2.1 apresenta alguns valores comparativos para diversas ligas isomorfas e os gráficos de composição versus densidade, obtidos da Equação 2.9 para $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ encontram-se na Figura 2.15.

TABELA 2.1

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

LIGA	$\rho_A(\text{g/cm}^3)$	$M_A(\text{g/mol})$	$a_A(\text{Å})$	$\rho_B(\text{g/cm}^3)$	$M_B(\text{g/mol})$	$a_B(\text{Å})$	$\Delta\% = \left \frac{a_A - a_B}{a_A} \right \cdot 100\%$
$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$	8,076	328,19	6,462	5,85	240,0	6,481	0,29
$\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x$	12,0	106,4	3,89	21,45	195,1	3,92	0,77
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$	8,164	334,79	6,461	6,480	246,29	6,327	2,1
$\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$	8,91	58,71	3,52	8,96	63,54	3,61	2,6
$\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x$	8,96	63,54	3,61	21,45	195,10	3,92	8,59

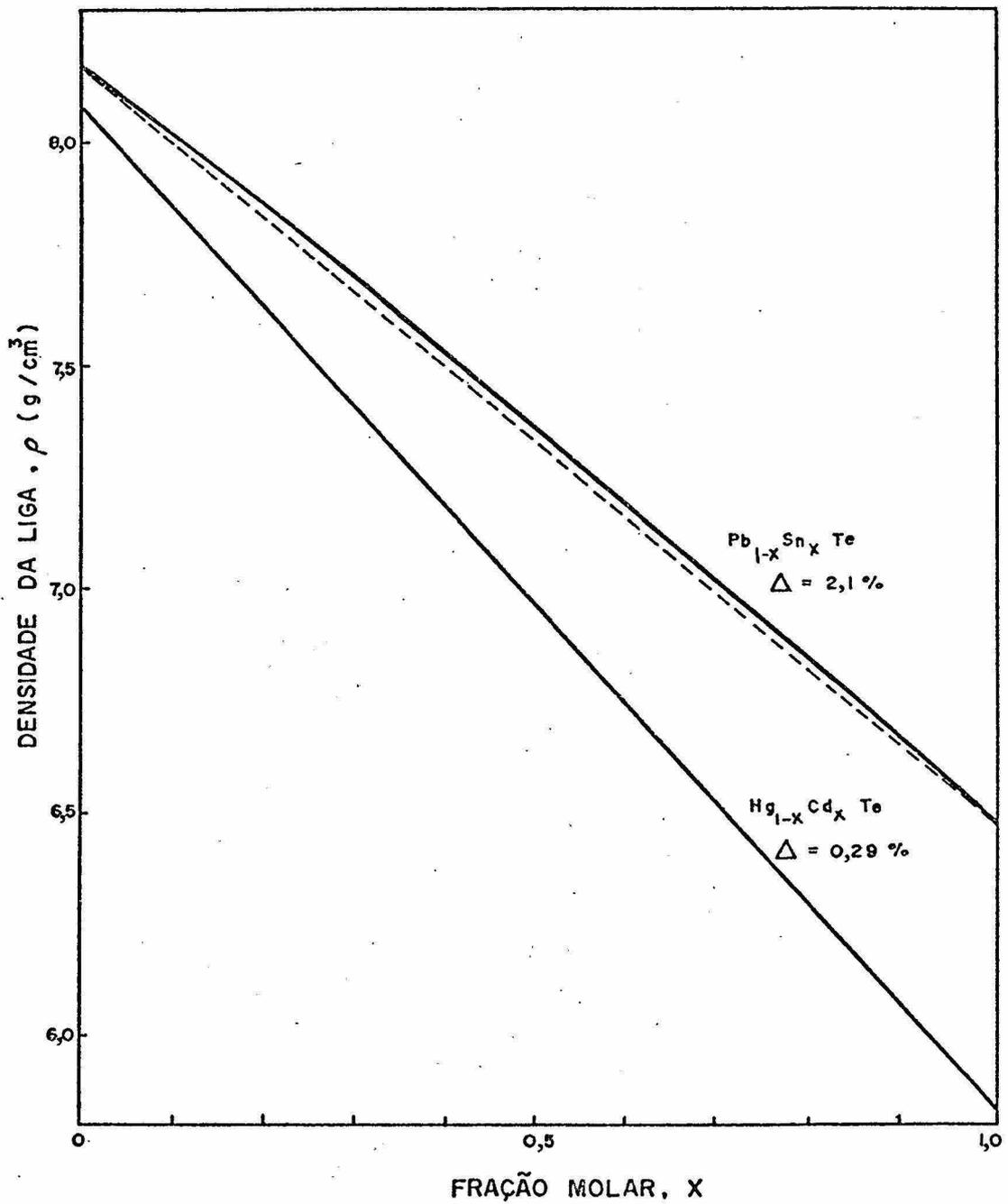


Fig. 2.15 - Densidade em função da composição para as ligas Pb_{1-x}Sn_xTe e Hg_{1-x}Cd_xTe, utilizando a Equação 2.9.

Verifica-se que para $\text{Hg}_{1-x}\text{Cl}_x\text{Te}$ (Equação 2.11) há um comportamento linear equivalente ao da Equação 2.10 uma vez que a diferença percentual entre os parâmetros de rede de HgTe e CdTe é de apenas $\Delta = 0,29\%$:

$$x = \frac{8,0760 - \rho(\text{g/cm}^3)}{2,1702 + 0,0095\rho} \quad (2.11)$$

Para o $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ existe um $\Delta = 2,1\%$, que ocasiona um ligeiro desvio da linearidade (Figura 2.15); para esta liga a composição é dada por

$$x = \frac{8,164 - \rho(\text{g/cm}^3)}{2,158 - 0,073\rho} \quad (2.12)$$

Para cristais cúbicos de face centrada (FCC) o parâmetro da rede pode ser expresso por

$$a = k \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N}} \quad (2.13)$$

onde $k = 1,5866$; M , ρ e N são respectivamente a massa atômica, a densidade e o número de Avogadro.

Desse modo, a condição da linearidade $(M_A/\rho_A) = (M_B/\rho_B)$ da Equação 2.9 implica a igualdade nos valores da constante de rede dos elementos que constituem a liga.

O método utilizado para medir a densidade é baseado no princípio de Arquimedes, onde se usou uma balança analítica com seis dígitos de precisão (Sartorius mod. N^o 2462). A amostra de densidade ρ a ser determinada, suspensa 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

$$\rho = \rho_L \frac{M}{M-M'} \quad (2.14)$$

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

Neste trabalho usou-se água desionizada, e a massa das amostras cortadas para a pesagem é de aproximadamente 1g. Este método permite na medida da densidade uma precisão de 0,04 g/cm³ em uma amostra de 0,2g, que corresponde a um erro de 0,02 no valor de x.

Durante as pesagens a amostra e o líquido devem estar em equilíbrio térmico e à temperatura constante.

2.6 - PARÂMETROS DE REDE E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL

A substituição dos átomos de Pb pelos de Sn provoca uma deformação no parâmetro de rede original em torno de 2%, verificado pelas diferenças nos valores dos parâmetros de rede de PbTe e SnTe (Figura 2.16).

Reti et alii (1968) verificaram que o parâmetro de rede de Pb_{1-x}Sn_xTe varia linearmente com a composição (Lei de Vegard), enquanto os resultados de Short (1968) apresentavam um desvio de linearidade (Figura 2.17).

Bis e Dixon (1969) concluíram que os desvios da linearidade estavam relacionados com os desvios estequiométricos nas ligas de SnTe, uma vez que estas apresentam concentrações que variam de 3,10¹⁹ a 2,10²¹cm⁻³, influenciando fortemente o valor do parâmetro da rede do SnTe o qual, em função da concentração, é dado por

$$a(\text{SnTe}) = 6,327 - 1,7 \cdot 10^{-23}p, \quad (2.15)$$

onde a é dado em Å e p em cm⁻³.

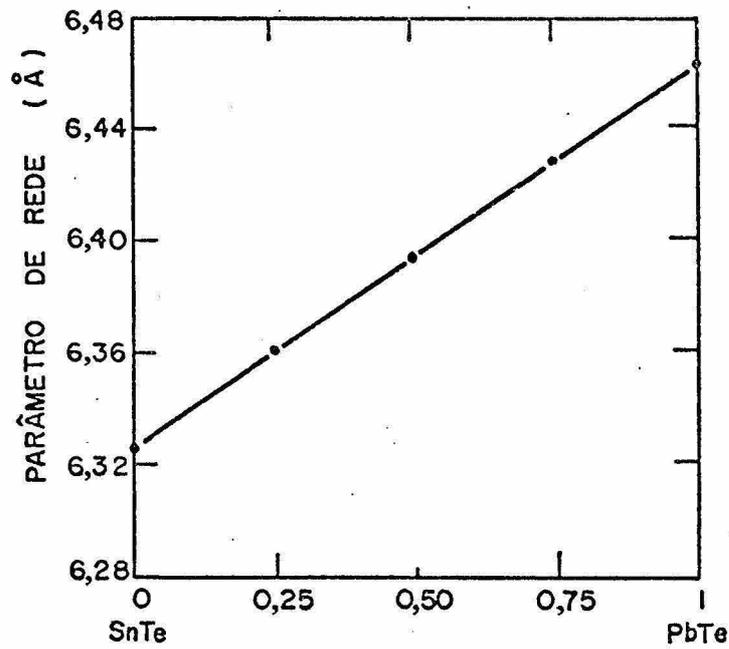


Fig. 2.16 - Parâmetros de rede de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Reti et alii (1968), Fig. 3, p. 373.

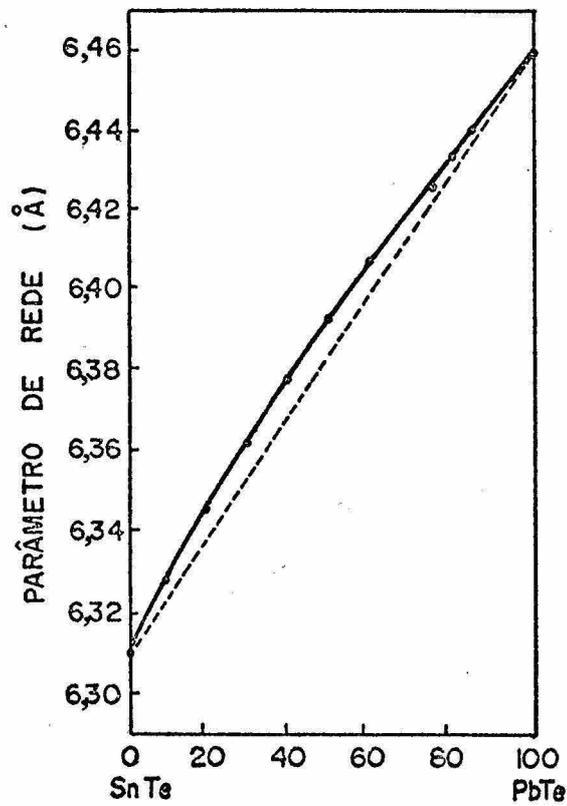


Fig. 2.17 - Parâmetros de rede de $Pb_{1-x}Sn_xTe$

FONTE: Short (1968), p. 130.

Nenhuma dependência da concentração com parâmetro da rede de de PbTe foi verificada, uma vez que a concentração de lacunas para esta liga fica sempre em torno de 10^{19}cm^{-3} . Assim, para concentrações menores que 10^{20}cm^{-3} em SnTe a lei de Vegard é verificada para $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ e a expressão geral para a constante da rede é dada por

$$a(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}) = 0,133x + a(\text{SnTe}). \quad (2.16)$$

Para a fabricação de detetores e análise dos defeitos, o lingote de cristal é orientado em R-X pelo método de Laue (back-reflection) na direção $[100]$ (Figura 2.18) e cortado perpendicularmente à direção de orientação, em fatias de aproximadamente 0,6mm. A direção $[100]$ apresenta maior facilidade para o polimento e revelação dos defeitos. O polimento final é feito em uma flanela molhada com uma solução de I₂ de iodo em 50ml de metanol, onde depois são enxaguadas com metanol e secas com jatos de nitrogênio.



Fig. 2.18 - Direção $[100]$ de um cristal de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$. (Método de Laue - "back reflection").

Para revelar deslocações e inclusões metálicas, é feito um ataque eletrolítico (Norr, 1962) nos cristais com uma solução de 20g de KOH, 45ml de água desionizada, 35ml de glicerol ($C_3H_8O_3$) e 20ml de etanol (C_2H_5OH). Uma densidade de corrente de $0,05A/cm^2$ é usada para revelar deslocações, enquanto para revelar inclusões metálicas o valor é de $0,5A/cm^2$.

A Figura 2.19 mostra as deslocações reveladas pelo ataque, cuja densidade é de $3.10^5 cm^{-2}$. As inclusões metálicas apresentam-se como pontos em protuberância na superfície do cristal (Figura 2.20).

Na Tabela 2.2 estão apresentados os valores de concentração, resistividade e mobilidade Hall medidos pelo método de Van der Pauw (1958) a 77K para alguns cristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ crescidos pelo método VMS.

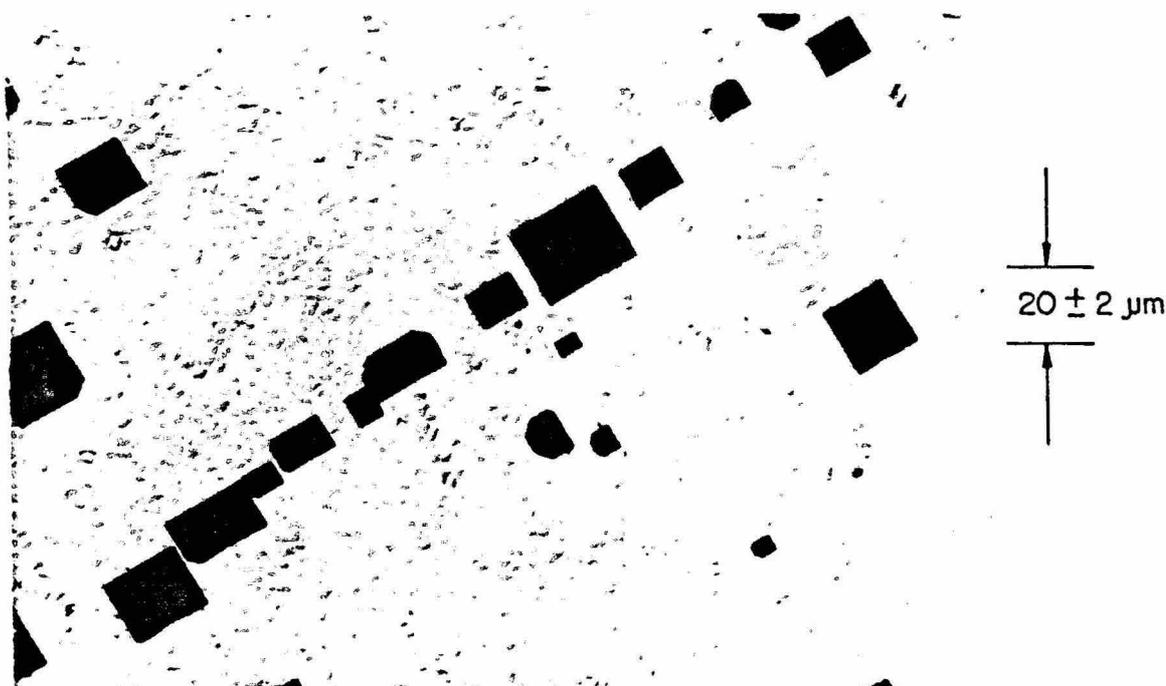


Fig. 2.19 - Deslocações na superfície de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$.

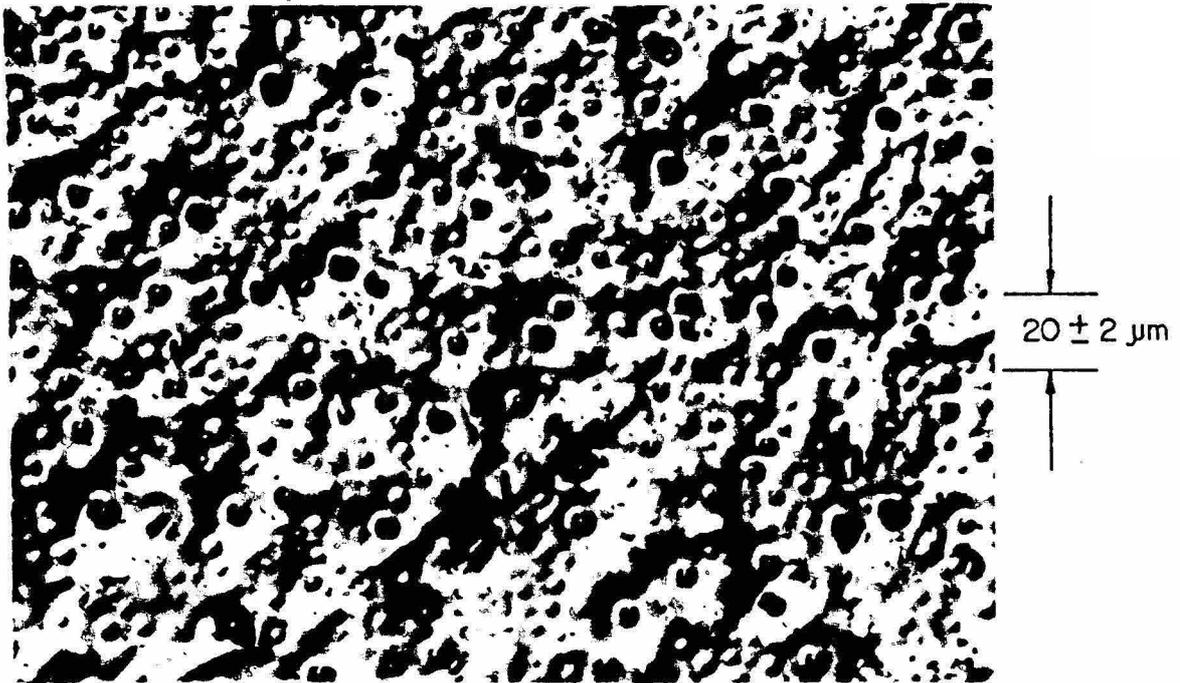


Fig. 2.20 - Inclusões metálicas na superfície de um cristal de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$.

TABELA 2.2

ALGUMAS CARACTERÍSTICAS DOS CRISTAIS DE $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$
CRESCIDOS PELO MÉTODO VMS

CONCENTRAÇÃO $C_0(\text{cm}^{-3})$	RESISTIVIDADE $\rho(\Omega.\text{cm})$	MOBILIDADE HALL $\mu(\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1})$	ESPESSURA $b(\text{mm})$
$2,5.10^{19}$	$8,4.10^{-4}$	293	0,40
$6,2.10^{19}$	$5,4.10^{-4}$	186	0,30
$2,1.10^{19}$	$5,7.10^{-4}$	537	0,34
$3,6.10^{19}$	-	-	0,70

Obs.: Todos os cristais de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ são do tipo P.

CAPÍTULO 3

DIFUSÃO

3.1 - INTRODUÇÃO

Os monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ crescidos pelos processos Bridgman e VMS normalmente apresentam uma concentração de portadores da ordem de $10^{19}cm^{-3}$, do tipo p.

Para a fabricação de detetores com materiais de largura de banda estreita, é necessário a redução da concentração de portadores para $10^{17}cm^{-3}$ ou menos a fim de evitar os efeitos de tunelamento, recombinação por transição Auger e perdas de portadores livres por absorção (Preier, 1979).

A redução da concentração de portadores e os desvios da estequiometria em torno da fase sólida (plano hachurado da Figura 1.9) para diversas composições de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ foram obtidos através do recozimento isotérmico (Calawa et alii, 1968; Melngailis e Harman, 1970 e 1974) das amostras em equilíbrio com o vapor de uma fonte (mesmo material dos substratos) ligeiramente enriquecida de metal ou telúrio. Esta técnica foi inicialmente utilizada por Brebrick e Allgaier (1960) no estudo do desvio estequiométrico da fase sólida de PbTe.

3.2 - DIFUSÃO COM A FONTE DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$

As amostras de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ são seladas em ampolas de quartzo juntamente com uma carga em pó enriquecido de metal ($M_{0,51}Te_{0,49}$) ou de telúrio ($M_{0,49}Te_{0,51}$) com a mesma composição x dos cristais. Para recozimentos com temperaturas inferiores a $600^{\circ}C$ as ampolas são seladas com uma pressão de 10^{-6} torr, enquanto para temperaturas superiores, elas são evacuadas e posteriormente preenchidas com 300 torr de Argônio para minimizar os ataques térmicos na superfície dos cristais.

A fim de evitar o contato entre a carga e as amostras, estas são mantidas num tubo interno contido na ampola de quartzo (Figura 3.1), ou colocadas numa das extremidades da ampola, longe o suficiente para evitar o contato direto com a carga pulverizada.

A ampola é colocada numa região isotérmica de um forno horizontal onde as amostras, em contato com o vapor enriquecido de metal ou de telúrio, sofrem um processo de difusão até atingirem uma concentração de saturação (equilíbrio) correspondente a uma dada temperatura.

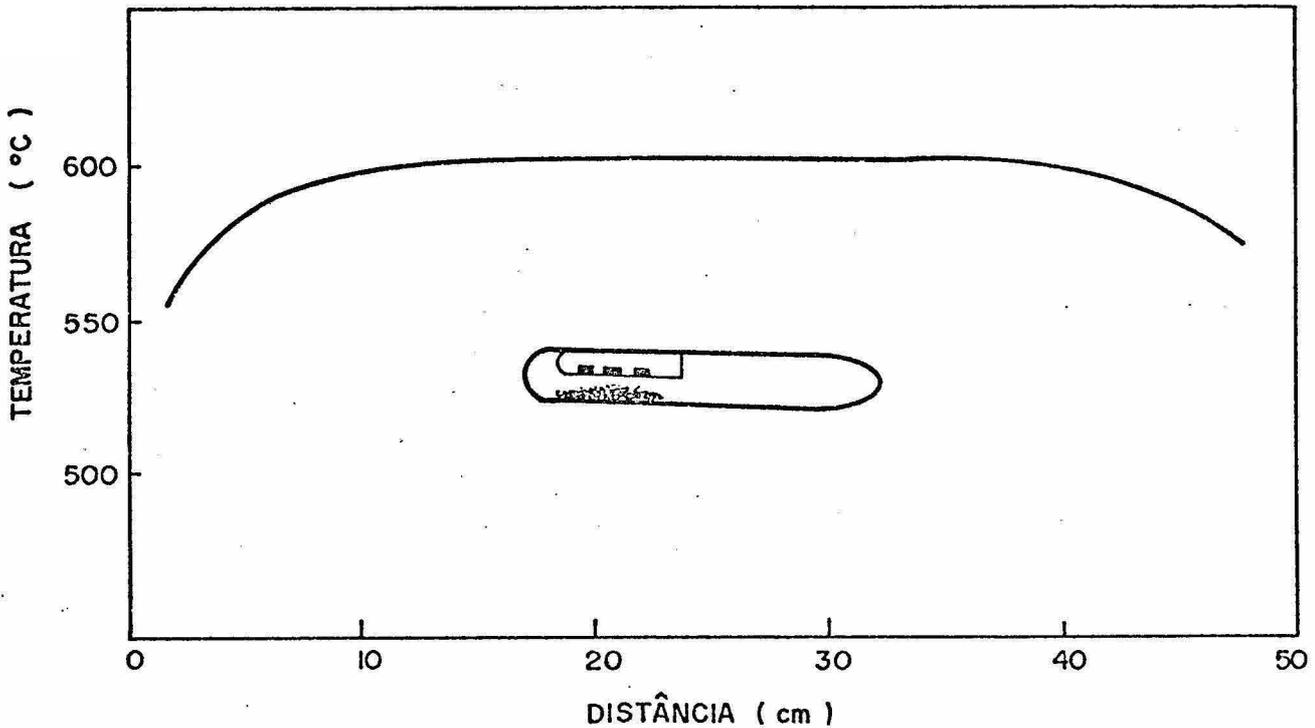


Fig. 3.1 - Diagrama esquemático da ampola usada no recozimento e difusão, juntamente com o perfil de temperatura do forno.

As concentrações de saturação (obtidas por efeito Hall a 77K) em função da temperatura de recozimento para diversas composições ($0 \leq x \leq 0,50$) estão mostradas na Figura 3.2.

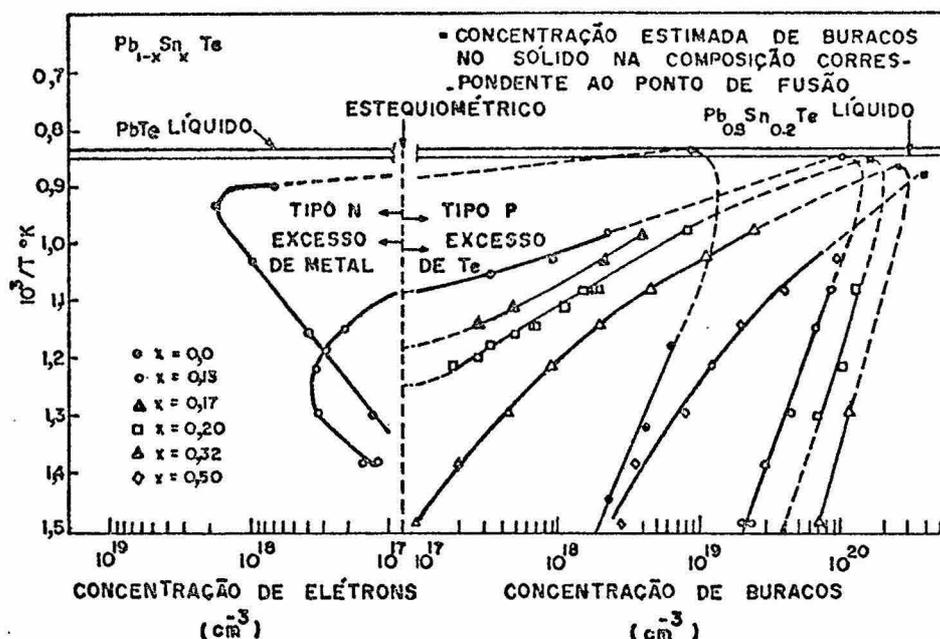


Fig. 3.2 - Concentração de portadores em função de temperatura de recozimento para diversas composições de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Melngailis and Harman (1974), Fig. 16, p. 30.

Pode-se notar que, com o aumento de x , a temperatura de fusão tende a acentuar-se para o lado enriquecido de telúrio. Os valores mais baixos de concentração, e também aqueles que são do tipo N, foram obtidos através do recozimento com a fonte enriquecida de metal.

As curvas de solubilidade mostradas na Figura 3.2 possibilitam o controle, através da temperatura, no processo de difusão para a formação de junções P-N tanto em amostras do tipo p quanto nas do tipo n.

Na existência de um gradiente de concentração de átomos num sólido, o fluxo desses átomos em difusão é dado pela primeira lei de Fick:

$$\vec{J} = -D\nabla C(\vec{r}, t) , \quad (3.1)$$

onde J [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$] é o número de átomos que atravessa a unidade de área na unidade do tempo, D [cm^2s^{-1}] é o coeficiente de difusão e, C [cm^{-3}] é a concentração de átomos na posição \vec{r} da amostra em um tempo t .

A lei de conservação da matéria durante a difusão é dada pela equação da continuidade

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 , \quad (3.2)$$

e considerando que o coeficiente de difusão seja independente das coordenadas, a partir das Equações 3.1 e 3.2 obtêm-se

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(\vec{r}, t) , \quad (3.3)$$

que é conhecida como a segunda lei de Fick.

Esta equação descreve a variação da concentração em função das coordenadas e do tempo, e a sua solução depende das condições de contorno.

Para $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, os processos de recozimento e de difusão para a formação de junção P-N possuem como condição de contorno o valor da concentração inicial C_0 da amostra e a concentração de saturação C_s .

Os valores de C_s são dados pelas curvas de solubilidade das Figuras 3.2 e 3.3.

Como a difusão tem por finalidade a obtenção de uma junção ou a mudança no tipo da amostra (P em N, por exemplo), necessita-se de um valor de C_s situado no lado oposto da linha estequiométrica da

Figura 3.2, e o sinal de C_s para estes casos deve ser tomado como oposto ao de C_0 (ver também a Figura 3.3). Nos recozimentos com a finalidade de diminuir a concentração inicial, o sinal de C_s é igual ao de C_0 .

Considerando a amostra como um meio isotrópico semi-infinito, ou seja, o valor de C_0 no centro da amostra permanece inalterado após a difusão, a solução da Equação 3.3 unidimensional para este caso é dada por (Butler, 1964):

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \quad (3.4)$$

Para uma amostra de espessura b (cm), a Equação 3.4 poderá ser usada se ocorrer que $Dt/b^2 \leq 0,015$, e para amostras com espessuras (0,2 a 1mm) a aproximação para um meio semi-infinito deixa de valer. Nesse caso, a solução da Equação 3.3 é dada por (Calawa et alii, 1968):

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{2j+1} \exp \left[\frac{-(2j+1)^2 \pi^2 Dt}{b^2} \right] \operatorname{sen} \frac{(2j+1)\pi x}{b}, \quad (3.5)$$

onde j é um inteiro e b é a espessura da amostra.

Se ocorrer que $Dt/b^2 > 0,045$, apenas o primeiro termo da série da Equação 3.5 fornecerá o valor de $C(x,t)$ com um erro inferior a 1%, de modo que a Equação 3.5 pode ser simplificada para

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \exp \left(\frac{-\pi^2 Dt}{b^2} \right) \operatorname{sen} \frac{\pi x}{b} \quad (3.6)$$

A partir dos valores de C_0 , C_s , t e b , fornecidos por Calawa et alii (1968) e Melngailis e Harman (1970), e das Equações

3.4, 3.5 e 3.6 foi possível estimar o valor de D (Boschetti e Bandeira, 1983) em função da temperatura para $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ (Figura 3.3). Nesta figura encontram-se também os valores de concentração de saturação $C_s(T)$, onde se pode notar que a uma temperatura de aproximadamente $525^{\circ}C$, ocorre a mudança do semicondutor do tipo P para o do tipo N. Até $525^{\circ}C$ há uma relação "linear" entre D e C_s dada por $D=1,54 \cdot 10^{-27} C_s$, e para temperaturas inferiores (região do tipo N) não foi estabelecida nenhuma relação pelo fato de haver poucos pontos representativos nesta região.

A Figura 3.4 mostra a simulação, usando a Equação 3.6, de uma difusão a $450^{\circ}C$ para uma amostra do tipo P, de $0,5mm$ de espessura, com a concentração inicial de $C_0 = -2,5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Para esta temperatura o valor da concentração de saturação é de $C_s = 1,8 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ e o coeficiente de difusão vale $D = 4 \cdot 10^{-10} cm^2/seg$ (Figura 3.3).

O resultado mostra que são necessários 35 dias para a formação de uma junção de $11\mu m$ de profundidade.

Este tempo pode ser reduzido se a amostra for inicialmente submetida a um recozimento para a redução da concentração inicial (Figura 3.5). A razão disso é o fato de o coeficiente de difusão variar exponencialmente com a temperatura (Figura 3.3); portanto, um recozimento a uma temperatura mais alta acelera o processo de redução da concentração.

Uma amostra do tipo P, de espessura $0,28mm$, com concentração inicial $C_0 = 2,5 \cdot 10^{19} cm^{-3}$, tem esta reduzida para $1,6 \cdot 10^{18} cm^{-3}$ após 4 dias de recozimento a uma temperatura de $650^{\circ}C$, para depois ser submetida a uma difusão a $450^{\circ}C$. Verifica-se a formação de uma junção com $17\mu m$ de profundidade em 10 dias, passando para $58\mu m$ em 20 dias. Após 50 dias ocorre a homogeneização da amostra, passando totalmente para o tipo n.

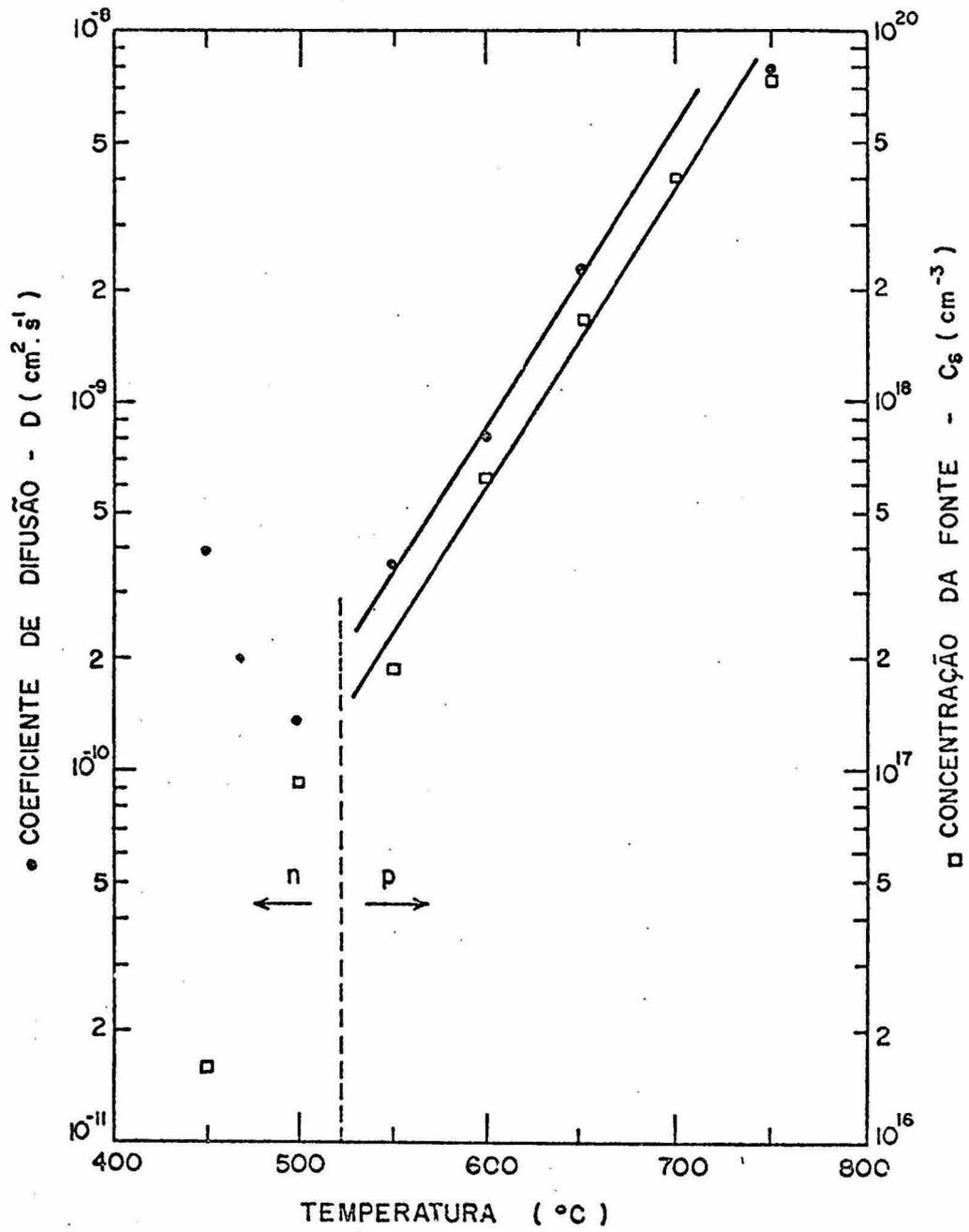


Fig. 3.3 - Comportamento de $C_s(T)$ e os valores estimados de $D(T)$ para o $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$.

FONTE: Boschetti e Bandeira (1983), Fig. 8, p. 11.

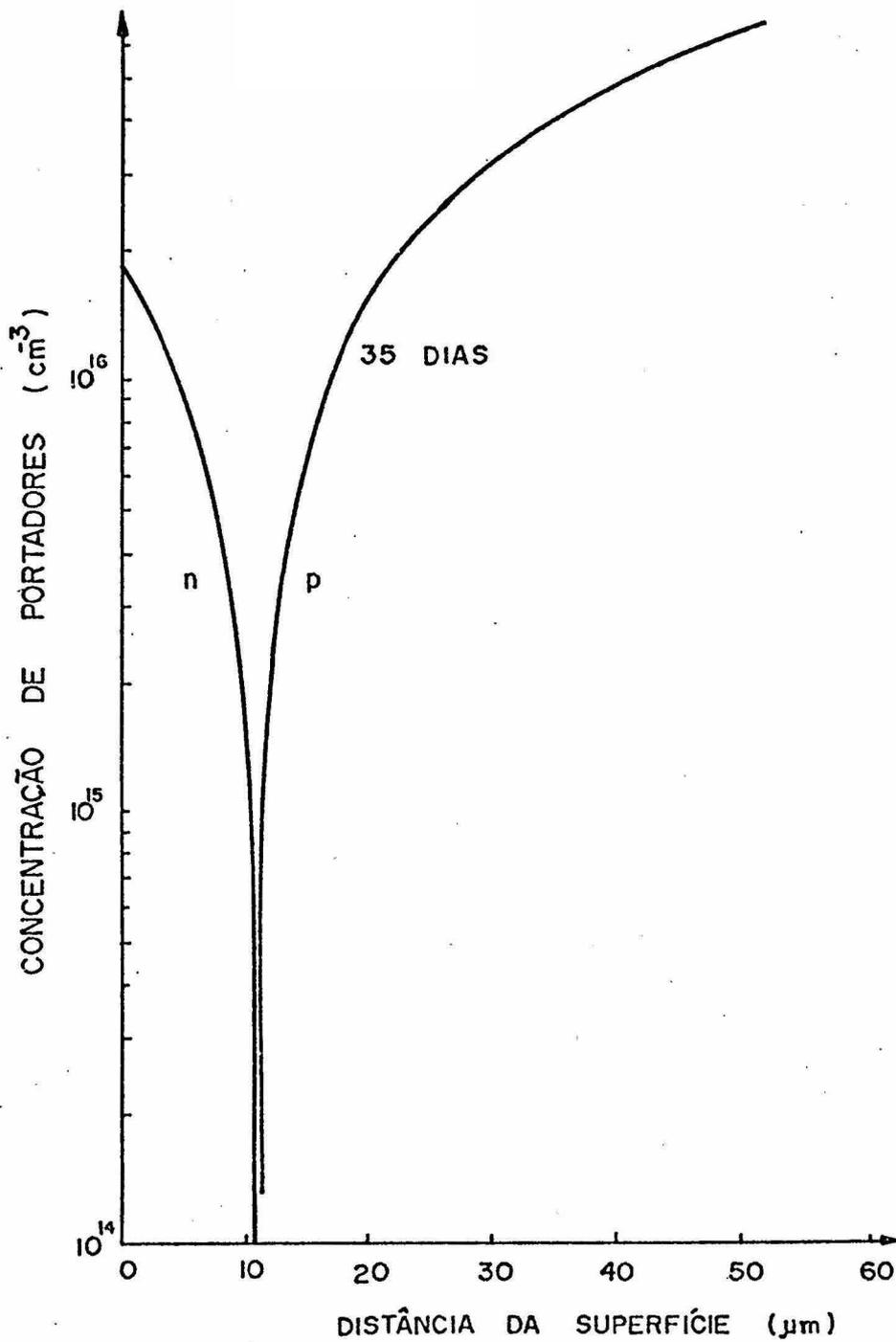


Fig. 3.4 - Perfil de concentração numa simulação de difusão de 35 dias em $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ ($b=0,5\text{mm}$), com a concentração inicial de $2,5 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ (tipo P).

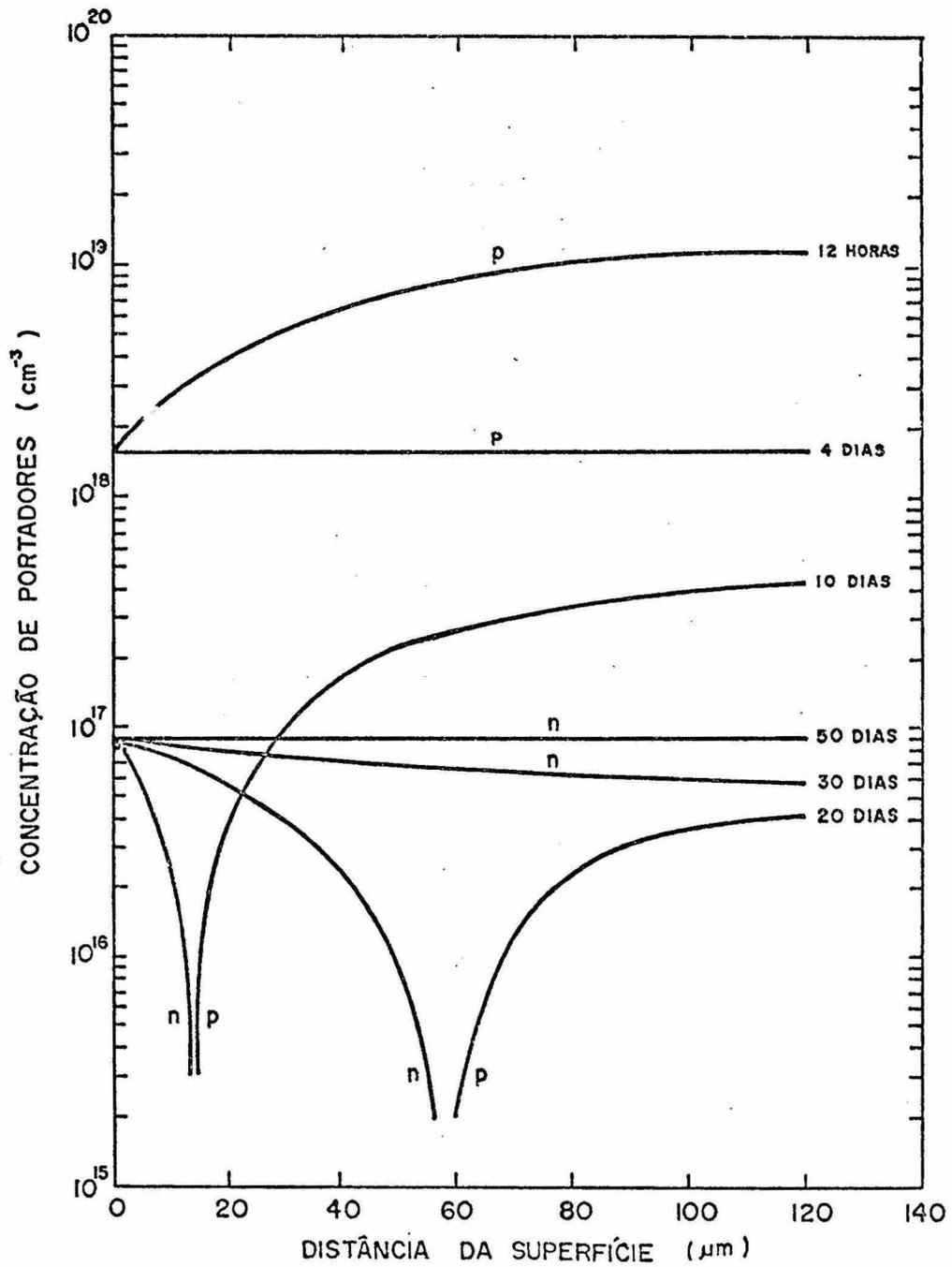


Fig. 3.5 - Simulação de recozimento e difusão para a formação de junção numa amostra de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ de 0,28mm de espessura e com concentração inicial de $2,5 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$ (tipo P).

FONTE: Boschetti (1983), Fig. 3.9, p. 27.

Na Tabela 3.1 encontram-se os valores de concentração de saturação (C_s), resistividade e mobilidade Hall para algumas amostras de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ recozidos 19 dias a $595^{\circ}C$ e, depois, submetidos a uma difusão a $455^{\circ}C$ durante 87 dias (medidos a 77K). Todos são do tipo n.

TABELA 3.1

RESULTADOS DO RECOZIMENTO ISOTÉRMICO E DIFUSÃO PARA $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$

CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO $C_s (cm^{-3})$	RESISTIVIDADE $\rho (\Omega \cdot cm)$	MOBILIDADE HALL $\mu (cm^2 v^{-1} s^{-1})$	ESPESSURA DA AMOSTRA $b (mm)$	TEMPERATURA ($^{\circ}C$)
$9,8 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	22.442	0,16	595 (19 dias)
$6,8 \cdot 10^{16}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	17.792	0,19	
$9,4 \cdot 10^{16}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	19.468	0,20	455 (87 dias)

Obs.: Todas amostras são do tipo n.

3.3 - DIFUSÃO COM A FONTE DE CdIn

A introdução de impurezas doadoras tais como Zn, Cd, Al, In, Sb e Bi têm sido amplamente usada para a diminuição da concentração e na mudança de sinal dos portadores do tipo p nos cristais de PbTe e $Pb_{1-x}Sn_xTe$. A grande vantagem dessas dopagens é a redução do tempo necessário para obter baixas concentrações de equilíbrio e a formação de junções P-N.

De acordo com Rosenberg et alii (1964), o In comporta-se como uma impureza doadora substitucional em PbTe, ocupando as vacâncias de Pb; cada átomo incorporado à rede cristalina contribui com um elétron de condução.

Diversos resultados mostram que o Cd também apresenta-se como uma impureza doadora em PbTe e $Pb_{1-x}Sn_xTe$; visto que o Cd possui o mesmo número de elétrons disponíveis que o Pb e Sn, o seu comportamento doador é provavelmente devido ao aumento da relação metal não/metal nas amostras difundidas (Linden, 1973).

Segundo Vydyanath (1976) e Silberg e Zemel (1977), somente alguns dos íons positivos de Cd que ocupam as vacâncias metálicas são ativos eletricamente, e a maioria dos átomos de Cd permanecem neutros em posições intersticiais.

Para as difusões realizadas neste trabalho utilizou-se como fonte de impurezas a liga estequiométrica de Cd e In, na proporção 1:1, uma vez que com esta mistura tem sido possível obter as menores concentrações de portadores (tipo p) em equilíbrio nas amostras de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Figura 3.6).

A amostra de $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ ($b = 0,42mm$) é colocada numa ampola de quartzo de 23cm, juntamente com 60mg da liga CdIn, e evacuada a 5.10^{-6} torr. A fonte é mantida a uma temperatura de $250^{\circ}C$, enquanto o cristal é mantido a $400^{\circ}C$, como mostra a Figura 3.7, juntamente com o perfil de temperatura do forno de 2 zonas. Este tipo de forno permite o controle, em função da temperatura, da pressão parcial da fonte, independente da temperatura de difusão da amostra.

Os tempos de difusão variaram de 30 minutos e 6 horas e as profundidades das junções foram reveladas através de um ataque químico com uma solução constituída de 1 parte com 15% de hidróxido de sódio (NaOH) e 5 partes de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) saturado (Figura 3.8).

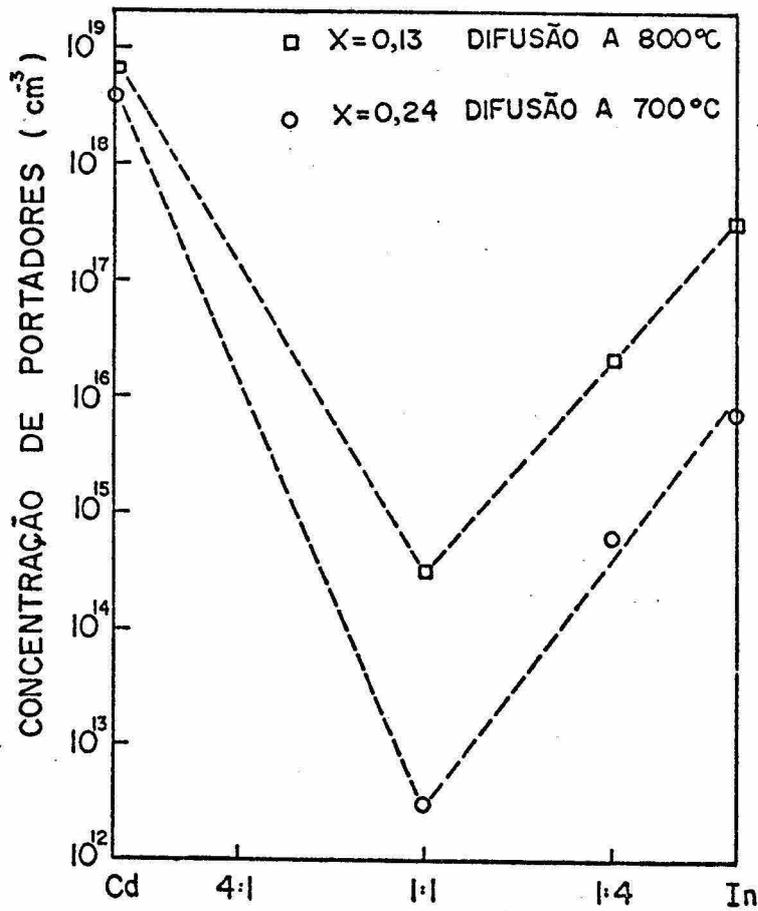


Fig. 3.6 - Dependência da concentração de portadores (tipo n) em função da composição da liga CdIn, a 77K.

FONTE: Lanir e Levinstein (1978), Fig. 2, p. 261.

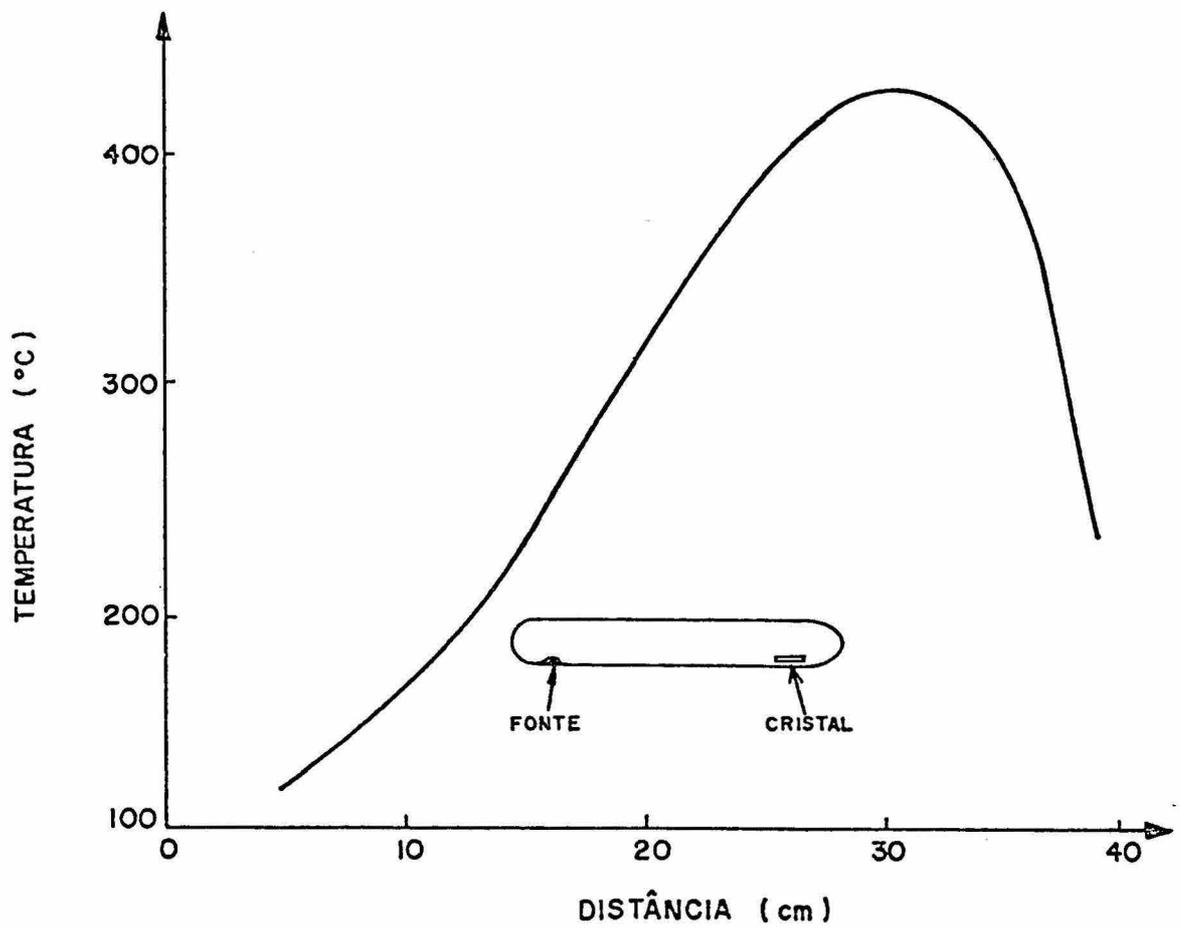


Fig. 3.7 - Diagrama esquemática da função de CdIn em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, com perfil de temperatura do forno de 2 zonas.



Fig. 3.8 - Fotomicrografia de uma junção P-N em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, obtida em uma difusão de 1 hora com a fonte de CdIn.

A Figura 3.9 mostra a profundidade de junção em função do tempo de difusão, onde se pode notar que são necessários 30min para se obter uma junção de aproximadamente $13\mu m$, enquanto na difusão com a fonte constituída do mesmo material do substrato, seriam necessárias várias semanas.

Na Tabela 3.2 encontram-se alguns valores de concentração de saturação (C_s), resistividade e mobilidade Hall para $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ dopado com CdIn. Conhecendo o valor de C_s pode-se através dos dados de profundidade de junção em função do tempo (Figura 3.9), estimar o valor do coeficiente de difusão usando a Equação 3.6. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.3.

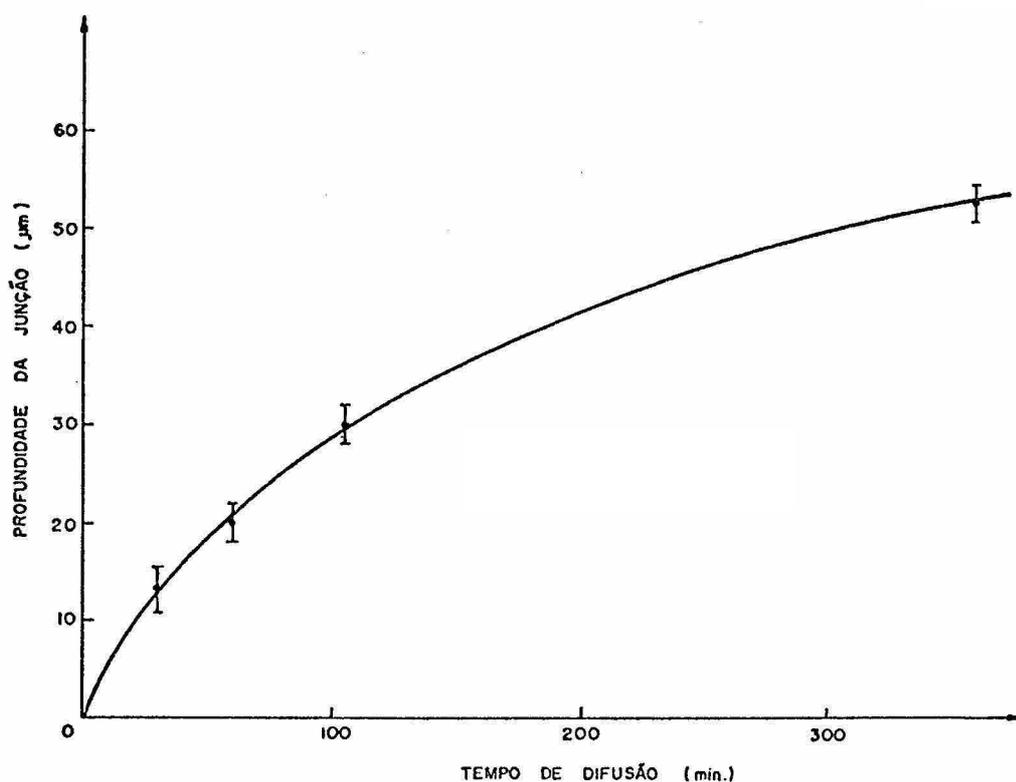


Fig. 3.9 - Valores de profundidade de junção em função do tempo de difusão em $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$, com fonte de CdIn.

TABELA 3.2

VALORES DE CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO; RESISTIVIDADE E MOBILIDADE HALL, MEDIDOS A 77K, DE $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ DOPADO COM CdIn

CONCENTRAÇÃO DE SATURAÇÃO C_s (cm^{-3})	RESISTIVIDADE ρ ($\Omega \cdot cm$)	MOBILIDADE HALL μ ($cm^2 v^{-1} s^{-1}$)	ESPESSURA DA AMOSTRA b (mm)	TEMPO DE DIFUSÃO (horas)
$4,3 \cdot 10^{17}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	6.300	0,33	39
$1,6 \cdot 10^{17}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	6.594	0,30	192
$3,8 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	10.323	0,32	192

Obs.: As amostras são do tipo n.

TABELA 3.3

VALORES DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE CdIn EM $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$ ($400^{\circ}C$)
OBTIDOS PELA EQUAÇÃO 3.6 DE ACORDO COM OS RESULTADOS DA FIGURA 3.9

PROFUNDIDADE DE JUNÇÃO (μm)	TEMPO DE DIFUSÃO (min)	COEFICIENTE DE DIFUSÃO (cm^2s^{-1})
13,5	30	$2,5 \cdot 10^{-7}$
20,0	60	$1,5 \cdot 10^{-7}$
30,0	105	$1,0 \cdot 10^{-7}$
52,5	360	$0,3 \cdot 10^{-7}$

Obs.: Foram usados nos cálculos os valores médios $C_0 = -3,6 \cdot 10^{19} cm^{-3}$ e $C_s = 3,2 \cdot 10^{17} cm^{-3}$, dos dados fornecidos pelas Tabelas 2.2 e 3.2.

Através de resposta espectral, verifica-se que cristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ dopados com Cd (Chashchim et alii, 1977; Abryutina et alii, 1981) e ligas de Cd e In (Lanir and Levinstein, 1978) apresentam um aumento na largura da banda proibida (Figura 3.10). Para o caso de Cd este aumento pode ser explicado pela formação da liga quaternária $Pb_{1-x-y}Sn_xCd_yTe$ (Zasavitskii et alii, 1980).

O composto CdTe, em contraste com os compostos PbTe e SnTe, apresenta um alto valor na largura da banda proibida (1,6eV). Da mesma forma, a dopagem com Cd e In resultaria na formação de uma liga com cinco componentes.

Assim, apesar da vantagem de tempos de difusão muito menores em relação ao recozimento em atmosfera saturada de PbSn, a introdução dos dopantes CdIn não é aconselhável para detectores sintonizados em comprimentos de onda em torno de $10\mu m$, caso se deseje que a absorção da radiação seja na camada difundida.

No entanto, como a camada difundida (n) possui uma largura de banda maior que o substrato (p), ela é transparente à radiação com maior comprimento de onda, atuando como uma janela. A radiação será então absorvida pelo substrato, dando origem ao efeito fotovoltaico. Isso é até vantajoso, pois fenômenos de recombinação superficial são minimizados.

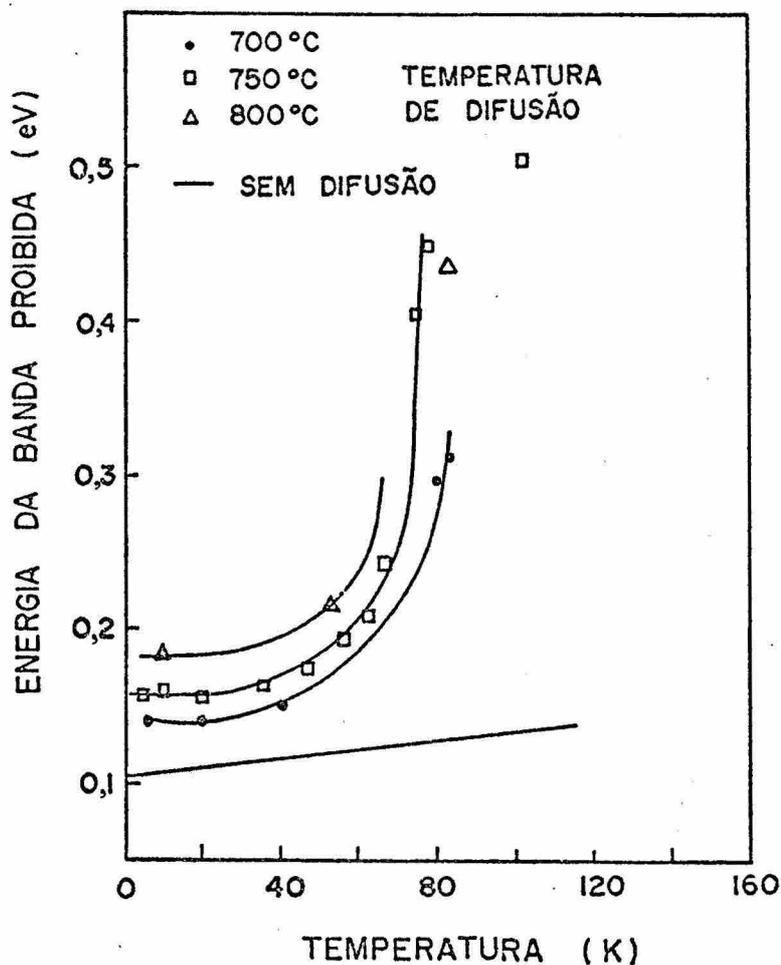


Fig. 3.10 - Valores de largura de banda proibida em função da temperatura para diversas difusões de Cd:In (1:4) em $Pb_{0,86}Sn_{0,14}Te$.

FONTE: Lanir e Levinstein (1978), Fig. 10, p. 266.



CAPÍTULO 4

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO DETETOR FOTOVOLTAICO

4.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, antes de apresentar a parte referente à construção e caracterização do detetor, é feita uma breve descrição dos processos de interação de radiação com o semiconductor, do princípio básico do funcionamento do detetor fotovoltaico, e das principais figuras de mérito.

Em virtude da existência de um grande número de figuras de mérito para caracterizar um detetor, este trabalho restringiu-se apenas a uma caracterização básica, suficiente para permitir uma comparação com o desempenho de outros detetores.

4.2 - INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM UM SEMICONDUTOR

O mecanismo de operação de um dispositivo opto-eletrônico tem por base a absorção da radiação associada à geração de portadores livres no interior do dispositivo.

Os processos pelos quais os fótons são absorvidos num semiconductor podem ser classificados em dois grupos distintos (Ambroziak, 1968). No primeiro (Figura 4.1a) estão os processos que causam parcial ou total conversão da energia do fóton em outra forma de energia, sem no entanto provocar a ionização dos átomos do semiconductor.

Um fóton de energia $h \nu$ pode sofrer uma conversão para um fóton de energia $h \nu'$ (fotoluminescência), em geral $\nu' < \nu$, com a geração de um fônon. (Um fônon é um quantum de energia associado com a vibração térmica da rede cristalina). Em certos casos a energia do fóton incidente pode ser totalmente convertida em energia térmica, resultando na geração de um grande número de fônons.

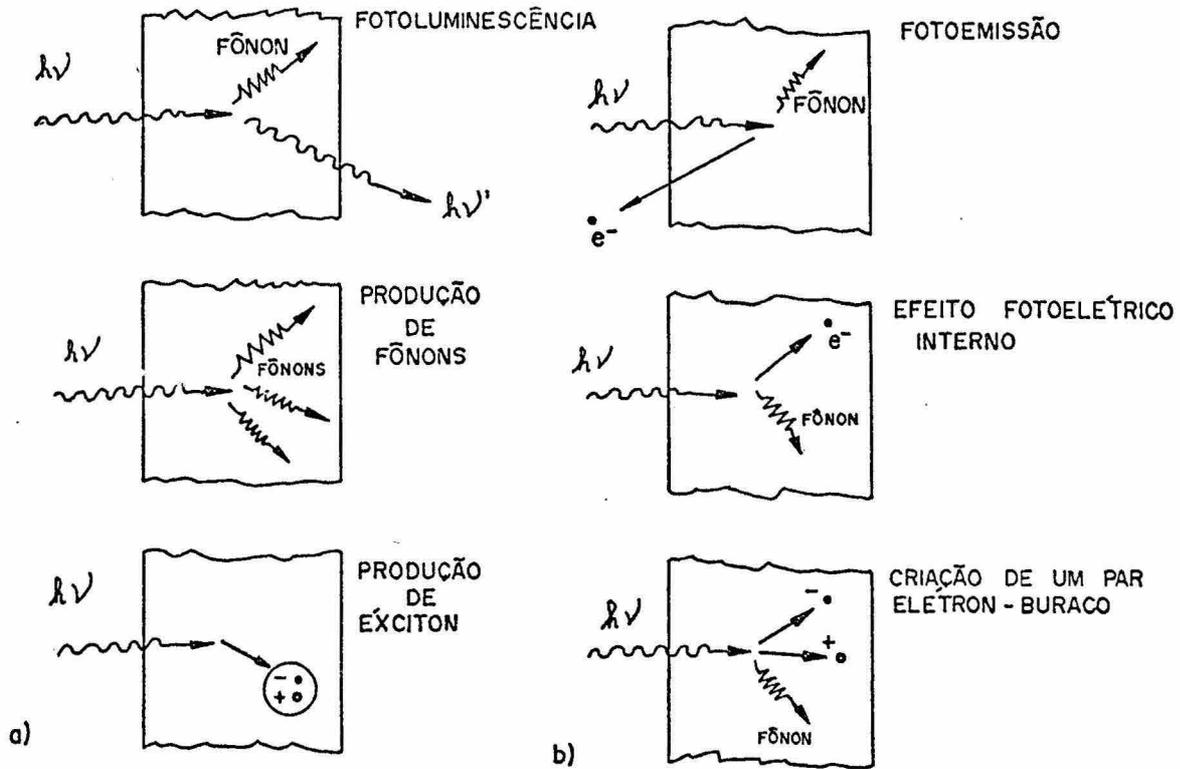


Fig. 4.1 - Tipos de interação entre fôtons e a rede cristalina do semicondutor.

FONTE: Ambroziak (1968), Fig. 5.2, p. 61.

Uma interação que pode ser considerado como um caso intermediário entre a interação ionizante e a não ionizante é a criação de um éxciton através da absorção de um fôton. (Um éxciton é um par elêtron-buraco ligado que se pode mover dentro do cristal e transferir energia sem transportar carga elétrica ou sofrer ação de um campo elétrico, uma vez que ele é neutro eletricamente). Neste grupo estão incluídos também os processos de absorção de fôtons pelos portadores livres do semicondutor.

No segundo grupo (Figura 4.1b) estão as interações que resultam na ionização da rede cristalina, dando origem à geração de portadores livres. Todos os fenômenos deste grupo são conhecidos como efeitos fotoelétricos.

Durante a ionização, se a energia que o fóton transfere ao elétron for suficiente para que este vença a barreira de potencial na superfície e deixe o cristal, haverá uma fotoemissão ou efeito fotoelétrico externo. Por outro lado, se a energia do fóton for insuficiente para provocar fotoemissão, mas suficiente para produzir portadores livres no interior do semicondutor, o efeito é denominado fotoelétrico interno. Dependendo se o fóton interage com um átomo da rede cristalina do semicondutor ou com átomo doador ou átomo aceitador, um par elétron-buraco, um elétron, ou um buraco, respectivamente, é produzido.

Portadores livres produzidos em consequência do efeito fotoelétrico interno dão origem a diversos fenômenos, dependendo da estrutura do semicondutor e da presença de um campo elétrico ou magnético. Em semicondutores homogêneos o efeito fotoelétrico interno provoca o aumento da condutividade elétrica do material durante a incidência dos fótons (fotocondutividade).

Em semicondutores não homogêneos, nos quais existe uma barreira de potencial, o efeito fotoelétrico interno provoca uma variação desta barreira (efeito fotovoltaico).

O processo mais importante que ocorre na maioria dos dispositivos opto-eletrônicos é o da absorção da energia da radiação pelos elétrons de valência do semicondutor. Se os fótons incidentes forem suficientemente energéticos, a sua absorção provocará a transição dos elétrons de banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco livres. Este processo é conhecido como absorção intrínseca (Ambroziak, 1968).

A energia mínima necessária para que ocorra uma absorção intrínseca é igual à da energia da banda proibida do semiconductor. O comprimento de onda limite, ou de corte, é dado por:

$$\lambda_c(\mu\text{m}) = \frac{1,24}{E_g(\text{eV})}, \quad (4.1)$$

onde E_g é a energia da banda proibida do semiconductor.

Para $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ esta energia varia com a composição e temperatura (Figura 1.1), de acordo com a expressão (Grudzien e Rogalski, 1981):

$$E_g(x,T) = 0,19 - 0,543x + 4,1 \cdot 10^{-4}T. \quad (4.2)$$

Também deve-se levar em consideração para a geração de portadores o fluxo de fótons, o qual decresce com a distância de penetração num semiconductor (Figura 4.2) de acordo com a equação:

$$F(x) = F_0 e^{-\alpha x}, \quad (4.3)$$

onde

$F(x)$ = fluxo de fótons no interior do semiconductor a uma distância x da superfície.

F_0 = fluxo de fótons incidente na superfície do semiconductor.

α = coeficiente de absorção do semiconductor.

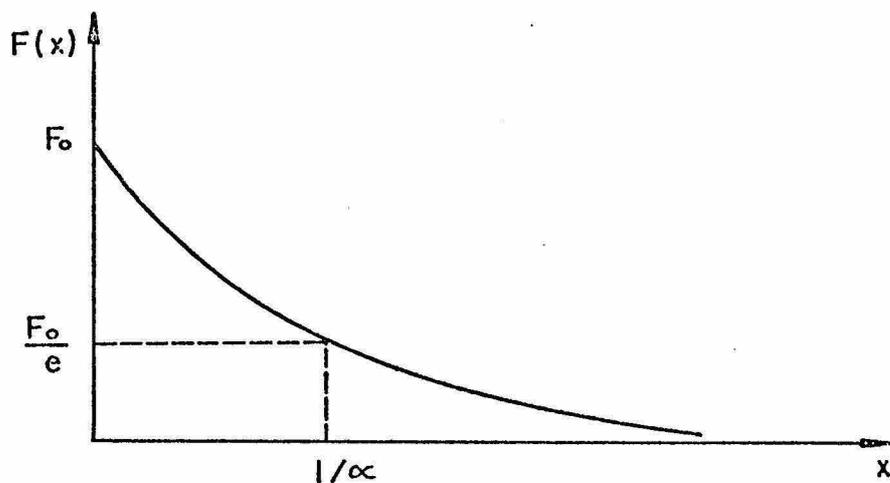


Fig. 4.2 - Decaimento do fluxo de f̄tons no interior de um semiconductor.

A Figura 4.3 apresenta a curva do coeficiente de absorção de $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ para uma temperatura de 300k.

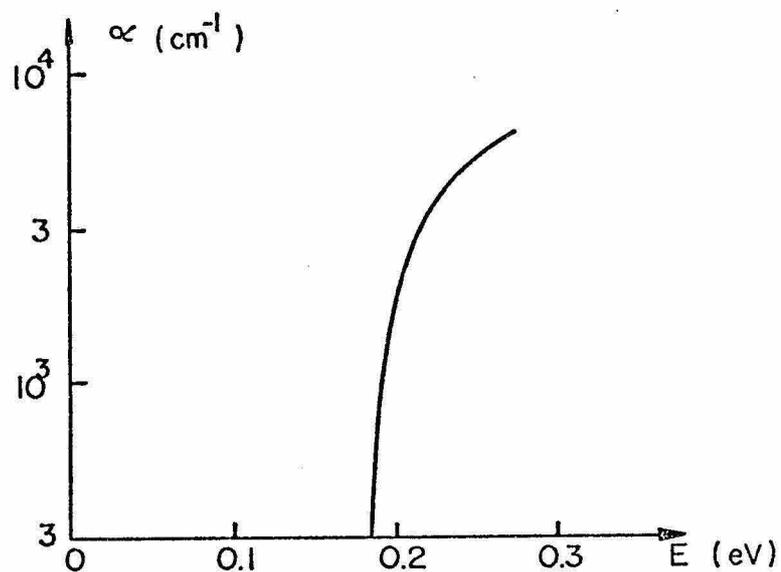


Fig. 4.3 - Coeficiente de absorção do $\text{Pb}_{0,75}\text{Sn}_{0,25}\text{Te}$ a 300k.

FONTE: Drabkin et alii (1974), Fig. 1, p. 1261.

4.3 - PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO DE UM DETETOR FOTOVOLTAICO

Um detetor fotovoltaico consiste em um diodo semicondutor cuja junção é próxima, e geralmente paralela, à sua superfície sensível (Figura 4.4) onde a radiação incidente origina a criação de portadores. Estes dão origem a uma corrente proporcional à intensidade da radiação incidente, denominada fotocorrente, dada por

$$I_p = q\eta N \quad (4.4)$$

onde

q = carga elementar ($1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$);

η = eficiência quântica (número de portadores gerados que atingem a região da depleção por fóton incidente);

N = número de fótons incidentes por segundo.

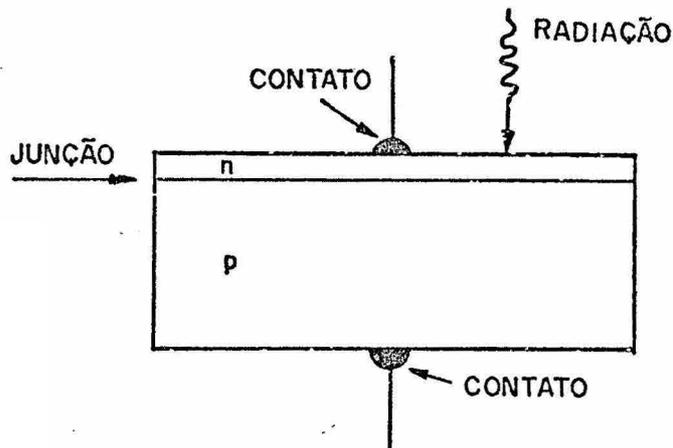


Fig. 4.4 - Estrutura básica de um detetor fotovoltaico.

É importante que o maior número de portadores alcancem a região de depleção, isto é, que sejam gerados próximos à junção p-n, uma vez que os pares elétron-buraco, ao atingir essa região de intenso campo elétrico, são rapidamente acelerados. Por outro lado, portadores gerados nas regiões p e n, longe da região de depleção, possuem maior probabilidade de recombinação e, deste modo, contribuem menos para a fotocorrente.

Na operação em circuito aberto (modo fotovoltaico), os portadores minoritários gerados que atingem a região de depleção são acelerados pelo campo elétrico (ϵ) para outro lado da junção (Figura 4.5), aumentando a concentração de portadores majoritários (buracos no lado p, e elétrons no lado n).

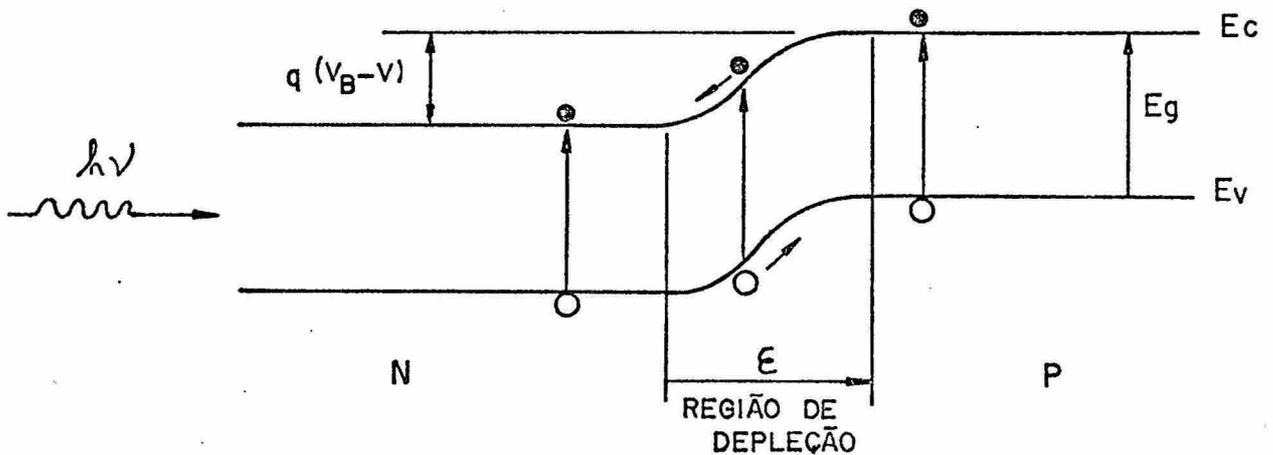


Fig. 4.5 - Diagrama de bandas de energia numa junção p-n em circuito aberto com radiação incidente.

V_B é a tensão de barreira ("built-in").

O excesso de portadores majoritários próximos à junção diminui a barreira de potencial de uma quantidade v , originando uma corrente de injeção $I(v)$ de mesma intensidade mas de sentido oposto ao da fotocorrente I_p , dada por

$$I(V) = I_s [\exp(qV/kT) - 1] \quad (4.5)$$

onde

I_s = corrente de saturação.

Em virtude de a tensão V ser da ordem de microvolts, on
de resulta que $qV/kT \sim 10^{-4}$, pode-se linearizar a corrente $I(V)$ toman
do apenas os dois primeiros termos da expansão

$$e^{qV/kT} = 1 + \frac{qV}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{qV}{kT} \right)^2 + \dots \quad (4.6)$$

desse modo tem-se que

$$I(V) = \frac{qI_s V}{kT} = \frac{V}{R}, \quad (4.7)$$

onde $R = kT/qI_s \equiv 1/\partial I(V)/\partial V|_{V=0}$ é a resistência incremental do dio
do.

Na operação no modo fotovoltaico tem-se que a corrente
total I_T no diodo é nula

$$I_T = -I_p + I(V) = 0. \quad (4.8)$$

Das Equações 4.7 e 4.8 tem-se que

$$V = RI_p = q\eta NR. \quad (4.9)$$

Assim, para maximizar o sinal do detector no modo fotovoltáico deve-se maximizar a eficiência quântica e a resistência incremental da junção. Em virtude do elemento resistivo, o sinal do detector estará sujeito a um sinal de ruído dado pelo ruído Johnson

$$\langle V_N \rangle = \sqrt{4kTR\Delta f} \quad (4.10)$$

onde Δf é a banda passante do circuito eletrônico de medida, e T é a temperatura da operação do detector.

A eficiência quântica (Melngailis e Harman, 1970) é dada por

$$\eta = \frac{1 - r}{\cosh(d/L_h) + (S\tau_h/L_h) \sinh(d/L_h)}, \quad (4.11)$$

onde

r = coeficiente de reflexão superficial;

s = velocidade de recombinação superficial,

d = profundidade de junção;

L_h = comprimento de difusão dos buracos;

τ_h = tempo de vida dos buracos.

Para maximizar a eficiência quântica deve-se ter uma superfície livre de defeitos e de impurezas, a fim de minimizar a velocidade de recombinação superficial de modo que $S\tau_h/L_h \ll 1$, bem como uma profundidade de junção pequena comparada com o comprimento de difusão, $d \ll L_h$.

A eficiência dos detetores reduzida pela reflexão superficial também é significativa. Admitindo que $Pb_{1-x}Sn_xTe$, possua o mesmo valor do índice de refração de PbTe, $n \approx 6$, tem-se um valor do coeficiente de reflexão $[r = (n-1)^2/(n+1)^2]$ de aproximadamente 0,5.

De acordo com Melngailis e Herman (1970), a reflexão superficial pode ser reduzida através da evaporação de uma camada de selênio ($n = 2,4$) de aproximadamente 1μ sobre a área útil do detetor.

4.4 - FIGURAS DE MÉRITO

4.4.1 - DETETIVIDADE (D^*)

Os detetores de radiação podem ser caracterizados por três parâmetros básicos que são o intervalo espectral no qual o detetor responde, a velocidade de resposta e a potência mínima detetável. (Levinstein, 1970).

A medida da mínima potência detetável, também denominada potência equivalente de ruído (NEP), requer a medida do sinal do detetor quando este é exposto à radiação modulada da fonte do corpo negro, e o sinal do ruído quando o detetor é protegido da radiação do corpo negro. As condições em que são efetuados as medidas levam em conta a temperatura da fonte de radiação, a frequência de modulação e a largura da faixa do sistema eletrônico de amplificação.

A padronização da temperatura da fonte é necessária porque a distribuição espectral da radiação emitida irá determinar a quantidade de radiação que atinge o detetor. Para detetores sensíveis a comprimentos de onda além de 2μ é utilizado um corpo negro com a temperatura de 500k, cujo pico de radiação está em $5,8\mu m$.

Como tanto o sinal quanto o ruído dependem da frequência, é necessário especificar a frequência de modulação, bem como a largura de faixa do sistema de amplificação, uma vez que este determina a magnitude do ruído a ser medido. Para minimizar as variações de ruído den

tro do intervalo de frequência em que o ruído é medido, a largura de faixa do amplificador deve ser a menor possível.

A potência equivalente de ruído NEP, expresso para um conjunto particular de medida é dada por

$$\text{NEP}(T_{\text{CN}}, f, \Delta f) = \frac{HA}{V_S/V_N}, \quad (4.12)$$

onde as quantidades T_{CN} , f , Δf referem-se, respectivamente, à temperatura do corpo negro, à frequência de modulação, e à largura de faixa do amplificador; V_S e V_N são as tensões de sinal e ruído, respectivamente; A (cm^2) é a área do detetor; H (W/cm^2) é a densidade de potência de radiação do corpo negro incidente sobre o detetor.

Por conveniência, em vez de lidar com o NEP, costuma-se lidar com o seu recíproco, denominado detetividade $D(\text{w}^{-1})$:

$$D = \frac{1}{\text{NEP}} = \frac{V_S/V_N}{HA}. \quad (4.13)$$

Para possibilitar as comparações entre os detetores do mesmo tipo, que apresentam diferentes tamanhos de área, a detetividade D é normalizada para uma área de 1cm^2 e para uma largura de faixa de 1Hz , resultando na detetividade normalizada $D^*(\text{w}^{-1}\text{cmHz}^{1/2})$ dada por

$$D^*(T_{\text{CN}}, f, \Delta f) = (A \Delta f)^{1/2} D = \frac{V_S/V_N}{H} \left[\frac{\Delta f}{A} \right]^{1/2}. \quad (4.14)$$

4.4.2 - RESPONSIVIDADE (R)

Uma outra figura de mérito usada para caracterização de detetores é a responsividade, $R(\text{V}/\text{W})$, definida como a tensão de sinal por potência incidente sobre o detetor

$$R = \frac{V_S}{P} = \frac{V_S}{HA} . \quad (4.15)$$

Como aqui s̄o interessa a magnitude do sinal, pode-se negligenciar o ruído; desse modo n̄o ̄ necess̄ario especificar a largura de faixa Δf , uma vez que esta tem a função de limitar o ruído.

Sendo a frequência de modulação da radiação bem menor que $1/2\pi\zeta$, onde ζ ̄ o tempo de resposta do detetor (Seção 4.4.4) tambẽ n̄o ̄ necess̄aria especifica-la para a determinação da responsividade. Os ũnicos parâmetros necess̄arios s̄o a temperatura da fonte, a temperatura de operação do detetor e a área sensível do detetor.

4.4.3 - RESPOSTA ESPECTRAL

O sinal de um detetor quântico para uma radiação monocromática ̄ proporcional à taxa de fôtons absorvidos. Como o fluxo de fôtons, mantendo a densidade de potência constante, ̄ diretamente proporcional ao comprimento de onda ($F = H\lambda/hC$), a resposta espectral ideal de um detetor quântico apresenta-se como a da Figura 4.6.

Radiações com comprimentos de ondas superiores ao de λ_c , comprimento de onda de corte, n̄o serão detetadas, uma vez que estas possuem energias menores que a largura da banda proibida do semicondutore.

Sob condições reais n̄o ocorre a queda brusca da resposta em virtude da resolução limitada do monocromador, que cai a zero dentro de um intervalo de $1\mu m$ ou mais; por isso adota-se o valor de λ_c para o comprimento de onda no qual o sinal cai a 50% do valor de pico.

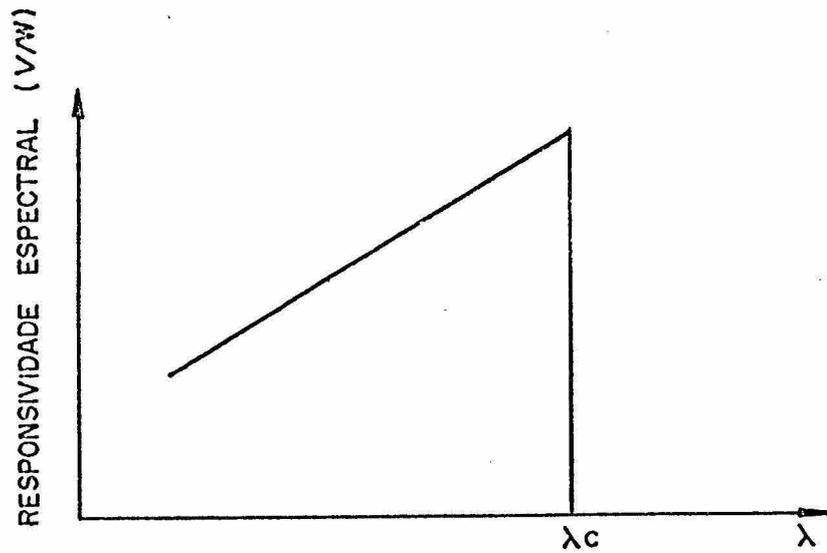


Fig. 4.6 - Responsividade espectral ideal de um detetor quântico.

A resposta espectral \bar{e} é obtida através da responsividade R ou da detetividade normalizada D^* em função do comprimento de onda. Frequentemente, em lugar destas figuras de mérito \bar{e} é usada a resposta relativa, obtida a partir da comparação do sinal do detetor em questão e do sinal de um detetor de referência com resposta espectral conhecida. Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos com este último processo.

A resposta espectral relativa \bar{e} é dada por

$$R_{\lambda} = \frac{V_S}{C_N}, \quad (4.16)$$

onde V_S é o sinal medido com o detetor e C_N é o fator de normalização, cujos valores são obtidos por

$$C_N = \frac{V_{REF}}{R_{\lambda REF}}, \quad (4.17)$$

sendo V_{REF} o sinal obtido com o detector de referência e $R_{\lambda REF}$ o valor da resposta espectral relativa do detector de referência.

A curva com os valores do fator de normalização, C_N , está apresentada na Figura 4.7, obtida com dois detectores fotovoltaicos de PbSnTe da Barnes Engineering Co., modelos 502 e 503. A descontinuidade na curva representa a mudança de rede de monocromador, as quais estão centradas em 4 e 8 μm .

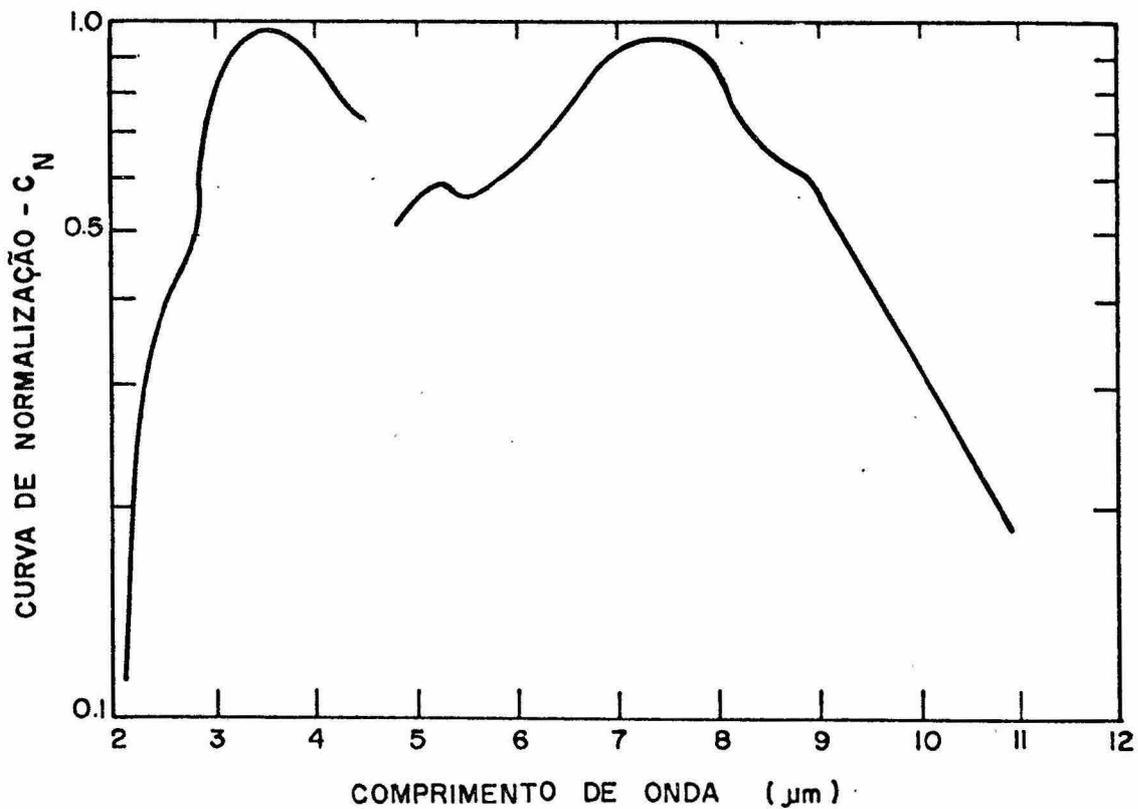


Fig. 4.7 - Curva de normalização para obtenção de resposta espectral relativa de detectores.

4.4.4 - TEMPO DE RESPOSTA

Os detectores fotovoltaicos apresentam o tempo de resposta relacionada com o tempo de vida dos portadores minoritários, e um

dos processos de determiná-lo é através das medidas de responsividade a altas frequências de modulação. A relação entre a responsividade e a frequência de modulação da radiação incidente é dada por Kruse et alii (1962):

$$F(f) = \frac{R_0}{(1 + 4\pi^2 f^2 \zeta^2)^{1/2}}, \quad (4.18)$$

onde

R_0 = responsividade para a frequência nula;

f = frequência de modulação;

ζ = tempo de resposta do detetor.

Para baixas frequências, tal que $f \ll 1/2\pi\zeta$, a responsividade é independente da frequência (Figura 4.8); entretanto para altas frequências, onde $f \gg 1/2\pi\zeta$, a responsividade é inversamente proporcional à frequência. O tempo de resposta é obtido pela relação $f = 1/2\pi\zeta$, onde $R = 0,71R_0$.

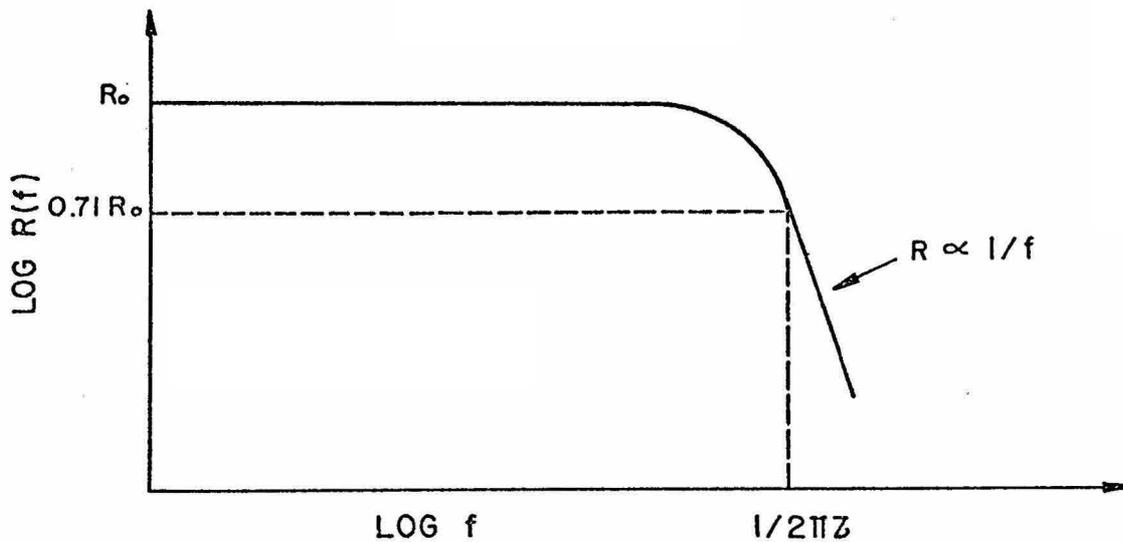


Fig. 4.8 - Dependência da responsividade com a frequência de modulação.
FONTE: Kruse et alii (1963), Fig. 8.2, p. 274.

4.5 - CONSTRUÇÃO DO DETETOR

Os detetores apresentados neste trabalho foram construídos a partir de uma amostra de $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$ orientada na direção [100], com espessura de 0,42mm, com uma camada N de aproximadamente 13 μm , obtida através de difusão com a frente de CdIn.

A amostra é novamente polida com a solução de iodo/metanol e cortada em pedaços de 2 x 2mm com serra de fio, e em cada um desses dispositivos é feita uma evaporação dos contatos. No lado N é depositado um contato de índio com aproximadamente 200 μm de diâmetro, enquanto o lado P é envolto com contato de ouro na quase totalidade de sua área. A seguir, o lado P do dispositivo é fixado num suporte de cobre com solda de índio, e um fio de cobre de 0,1mm de diâmetro é soldado com índio no contato do lado N (Figura 4.9).

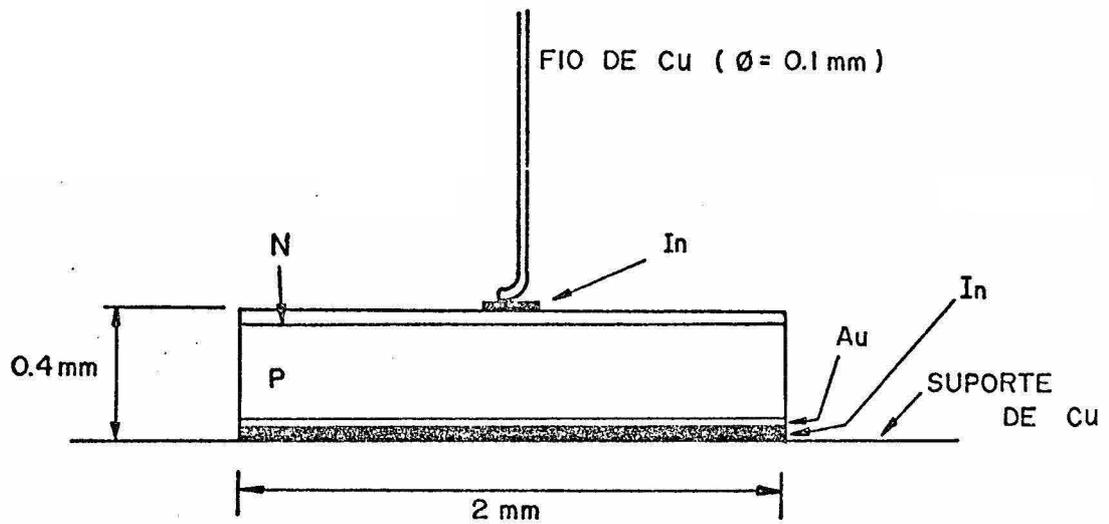


Fig. 4.9 - Estrutura do detector fotovoltaico.

Finalmente o suporte de cobre com o dispositivo é colocado num criostato com nitrogênio líquido (Figura 4.10), onde permite operar a uma temperatura de 100k. O criostato possui uma janela de KRS-5(T&Br - T&I) com 2mm de espessura, cuja transmissividade está mostrada na Figura 4.11)

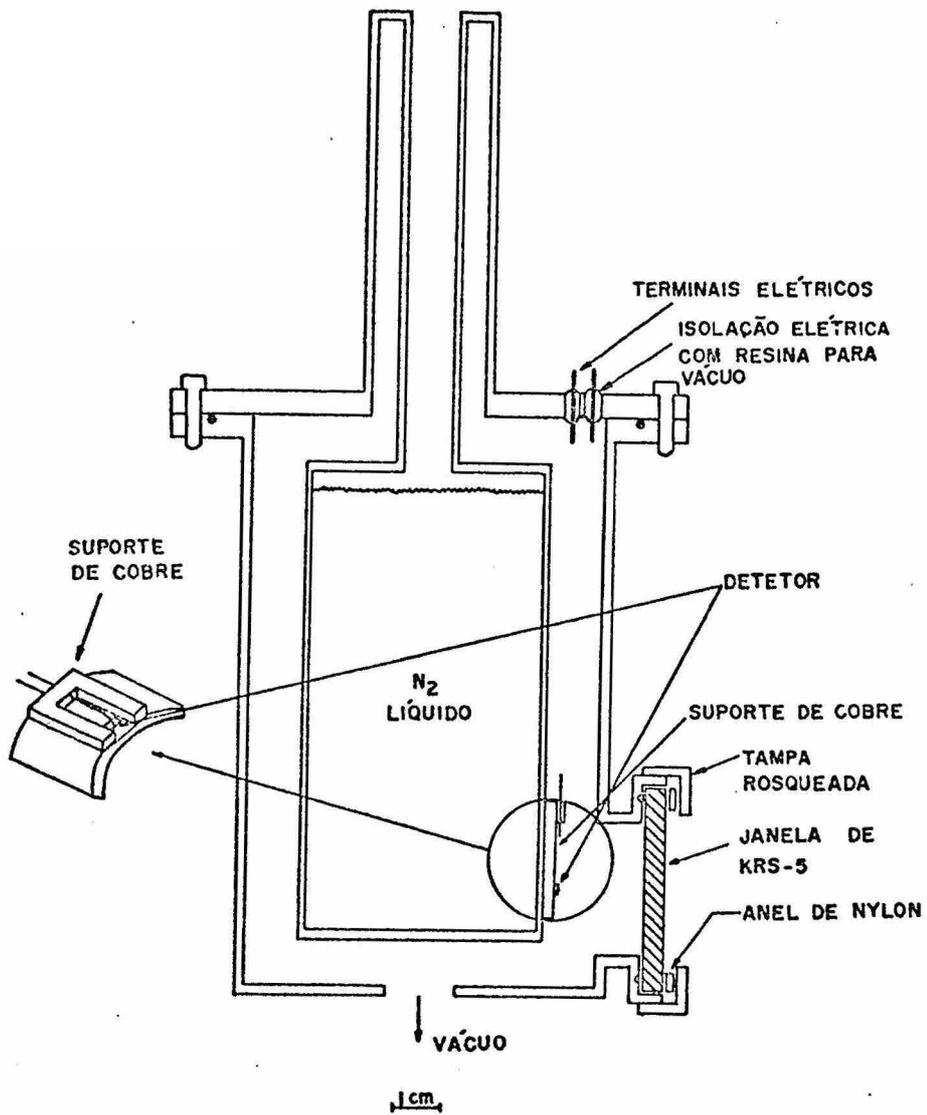


Fig. 4.10 - Criostato feito de aço inox usado para testes de detetores.

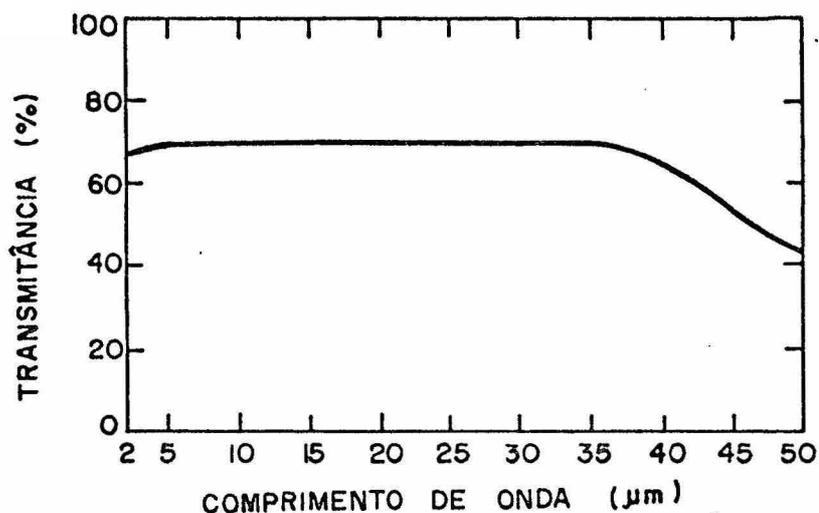


Fig. 4.11 - Curva de transmitância de KRS-5 para uma espessura de 2mm.

FONTE: Hudson (1969), Fig. 5.26, p. 218.

4.6 - CARACTERIZAÇÃO DO DETETOR

Nas medidas de detetividade e responsividade, utilizou-se da montagem experimental ilustrada na Figura 4.12, onde a fonte de sinal é um corpo negro com uma temperatura de 500k (Infrared Industries Inc., modelo 413), e o sinal do detetor é medido com um amplificador do tipo "Lock-in Amplifier" (Princeton Applied Research, modelo 124-A, com pré-amplificador PAR 116), sincronizado com um modulador de sinal (PAR, modelo 192) a 900Hz. A potência incidente no detetor é medida através de um radiômetro piroelétrico (Laser Precision Corporation, modelo R_S 3940).

Para a obtenção da resposta espectral relativa, substituiu-se o copor negro por uma fonte do tipo "Glow Bar", cuja temperatura é da ordem de 1500k. Entre o modulador e o detetor é colocado um monocrômador (Oriel, modelo 7240) cujas redes utilizadas estão centradas em 4 e 8μm. Na Tabela 4.1 encontram-se os resultados obtidos para três detetores fotovoltaicos de Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te, e as Figuras 4.13 e 4.14 mostram a resposta espectral relativa e a curva I x V dos detetores nº 1 e nº 2, respectivamente. Os gráficos de I x V são obtidos com

traçador de curvas (Tektronix, modelo 177), e através deles pode-se determinar o valor da resistência incremental $R = 1 / \partial I / \partial V |_{V=0}$ dos detectores.

A tensão do circuito aberto V_{oc} e a corrente de curto circuito são medidas com um multímetro digital (Hewlett-Packard, modelo 3466A).

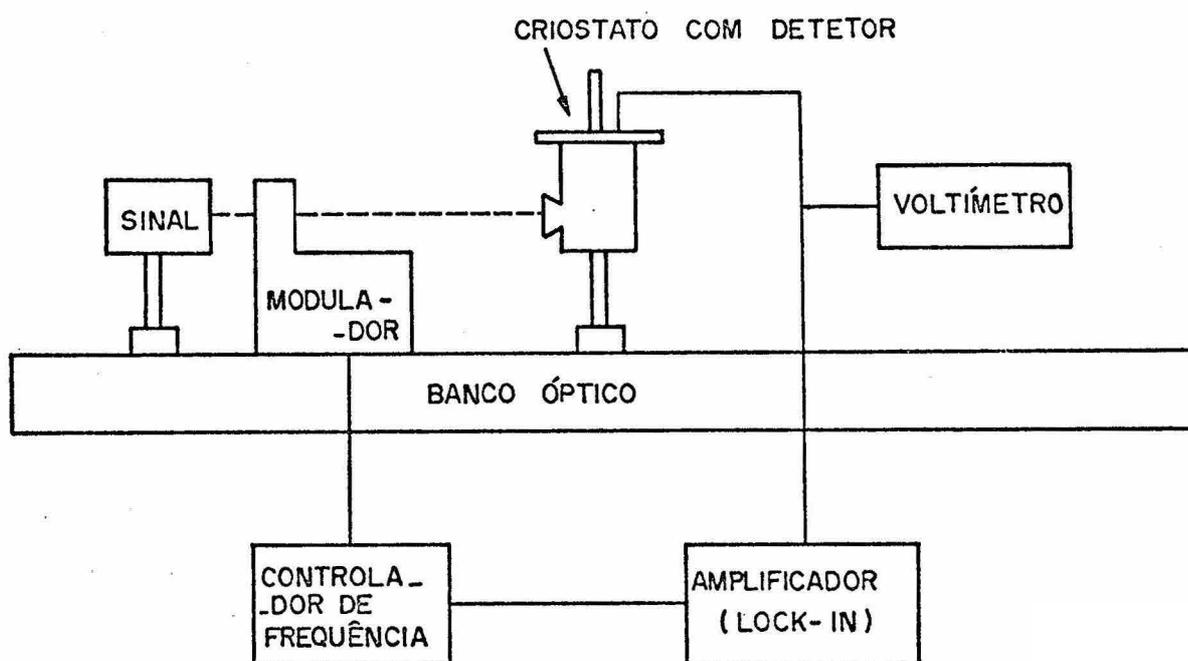


Fig. 4.12 - Montagem utilizada para caracterização de detectores.

TABELA 4.1

CARACTERÍSTICAS DOS DETETORES FOTOVOLTAICOS DE $Pb_{0,80}Sn_{0,20}Te$

	Nº 1	Nº 2	Nº 3
Detetividade $D^*(W^{-1}cmHz^{1/2})$	$2,1 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^7$
Responsividade $R(W^{-1})$	0,2	0,064	0,056
Comprimento de onda de pico $\lambda_p(\mu m)$	10	10	-
Sinal do detetor $V_S(\mu V)$	0,095	0,038	0,021
Sinal do ruído (ruído Johnson) $V_N(\mu V)$	0,0015	0,0017	0,0017
Tensão de circuito aberto $V_{OC}(mV)$	1,75	0,33	2,06
Corrente de curto-circuito $I_{SC}(mA)$	0,282	0,058	0,355
Resistência incremental $R(\Omega)$	2,8	2,3	2,4
Área do detetor $A(cm^2)$	0,023	0,029	0,018
Temperatura do detetor $T(K)$	100		
Temperatura do corpo negro $T_{CN}(K)$	500		
Densidade de potência incidente $H(\mu W/cm^2)$	21		
Frequência de modulação $f(Hz)$	900		
Largura de faixa $\Delta f(Hz)$	116		
Ângulo de visão (FOV)	60°		

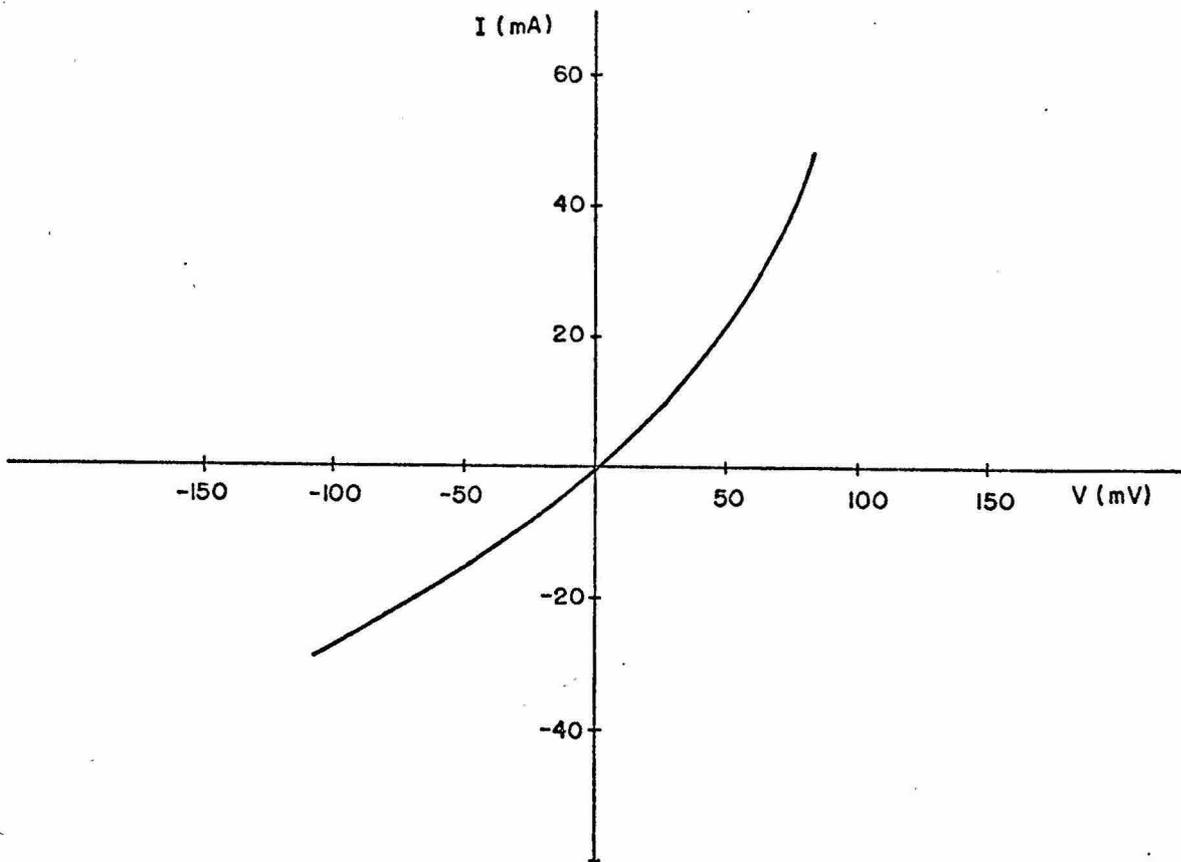
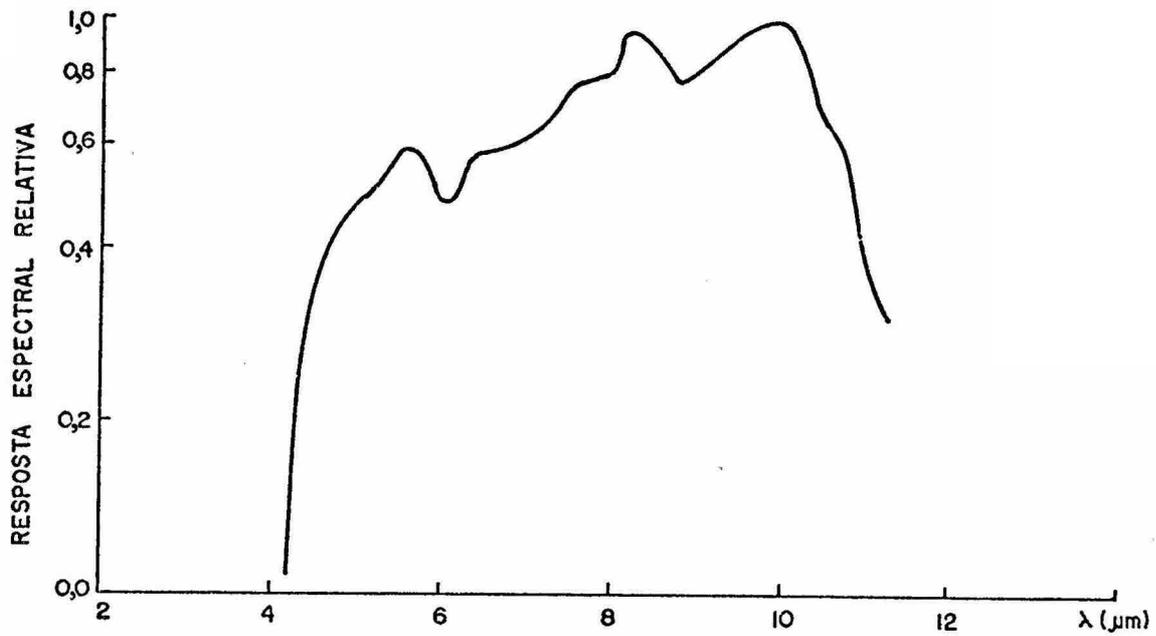


Fig. 4.13 - Resposta espectral relativa (acima) e curva I x V do detector fotovoltaico nº 1.

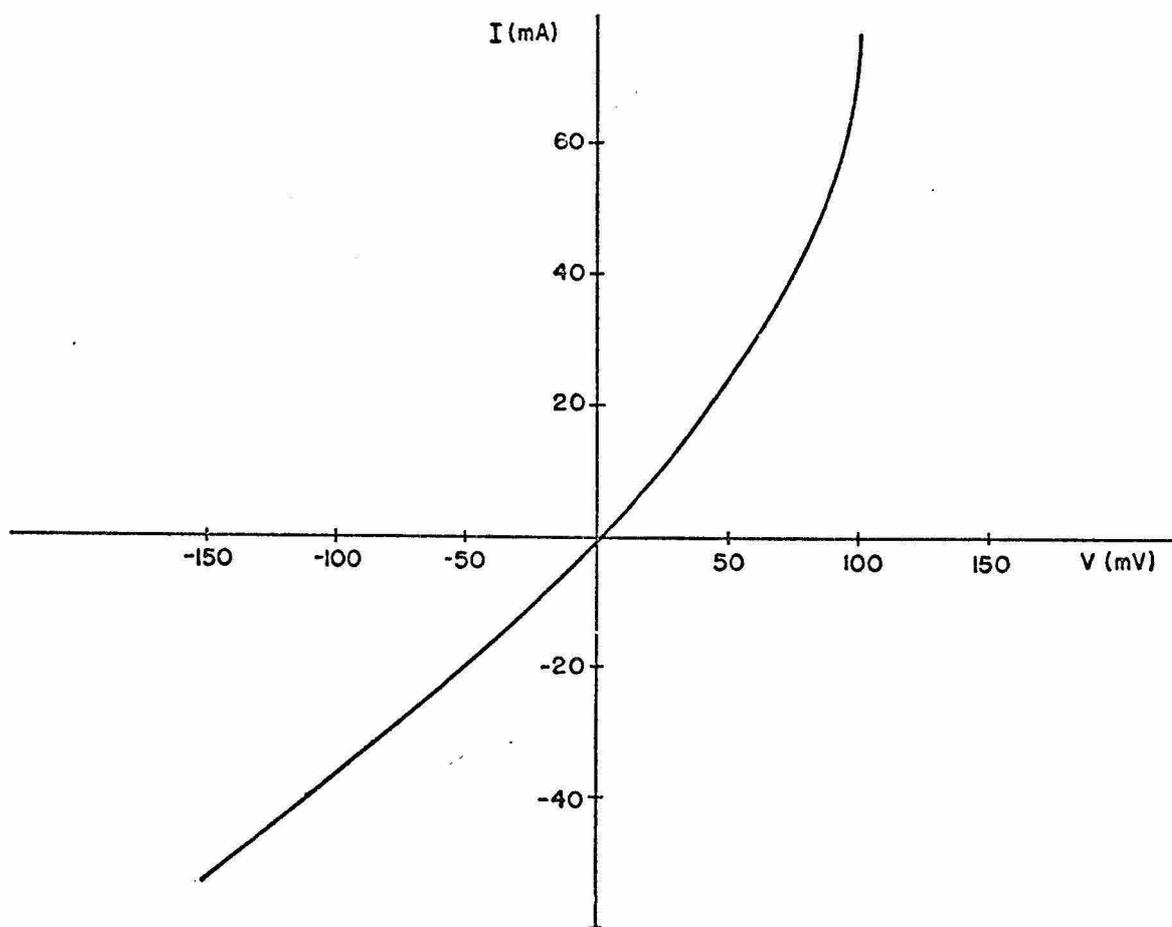
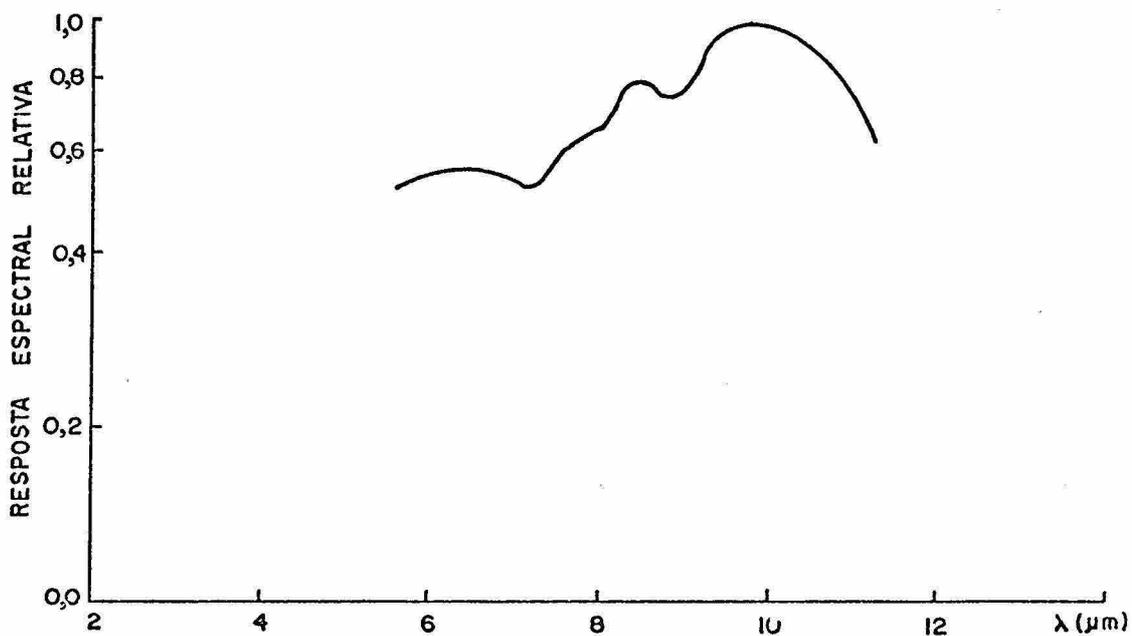


Fig. 4.14 - Resposta espectral relativa (acima) e curva I x V do detector fotovoltaico nº 2.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

No crescimento VMS a velocidade da ampola (R) determina a taxa de solidificação, enquanto a taxa de compensação do vapor é estabelecido pelo valor do gradiente de temperatura (G); um alto valor do gradiente correspondente a uma taxa maior de condensação.

De acordo com Kinoshita e Sugii (1983), estes parâmetros devem estar dentro dos limites definidos por $R \leq 0,35\text{mm/h}$ e $G \leq 40^{\circ}\text{C/cm}$ para que a taxa de consensação coincide com a taxa de solidificação, de modo que possa haver um crescimento em equilíbrio. Caso contrário, tem-se como resultado cristais com menor grau de homogeneidade na composição e/ou com formação de defeitos estruturais tais como inclusões metálicas, vacâncias lineares, contornos de grão e porosidades.

Neste trabalho os valores destes parâmetros foram $R = 1,75\text{cm/dia} \cong 0,73\text{mm/h}$ e $G = 20^{\circ}\text{C/cm}$, onde a velocidade é o dobro do valor limite.

Apesar de a homogeneidade longitudinal obtida ser superior à do crescimento Bridgman e de os valores de concentração de portadores ($p \sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$) e de deslocações ($\sim 10^5$) medidos a 77K serem compatíveis com os resultados de Kinoshita e Miyazawa (1982) e Kinoshita e Sugii (1983), o valor da mobilidade Hall ($\mu \sim 300\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}$) é inferior se comparado com os obtidos por estes autores ($\mu \sim 1300$ e $1600\text{cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}$, respectivamente). É provável que o baixo valor da mobilidade seja devido aos defeitos estruturais do cristal, surgidos em consequência da não igualdade nas taxas de solidificação e de condensação.

Estes defeitos contribuem para o aumento da corrente reversa e redução da resistência incremental do detetor fotovoltaico, diminuindo o seu sinal e, por consequência, a detetividade.

A expressão da detetividade, na ausência da radiação de fundo, \bar{D} é dada por (Melngailis e Harman, 1970).

$$D_{\lambda}^* = \eta q^{1/2} / 2E_{\lambda} J_S^{1/2} , \quad (5.1)$$

onde E_{λ} é a energia do fóton correspondente a um comprimento de onda λ , e J_S é a densidade de corrente de saturação, expressa por

$$J_S = \frac{p_{n,o} (qkT\mu_H)^{1/2}}{\tau_H^{1/2}} + \frac{n_{p,o} (qkT\mu_e)^{1/2}}{\tau_e^{1/2}} , \quad (5.2)$$

onde $p_{n,o}$ é a concentração de buracos de equilíbrio na região n; μ_H é a mobilidade dos buracos; τ_H é o tempo de vida dos buracos; e $n_{p,o}$, μ_e , τ_e são os respectivos parâmetros para os elétrons no lado p.

De acordo com a Equação 5.2, a densidade de corrente de saturação deve ser reduzida para que se tenha o aumento da detetividade. Isto pode ser conseguido através da diminuição da concentração de portadores minoritários e do aumento da concentração dos portadores majoritários. Essa condição é encontrada nos detetores apresentados neste trabalho, uma vez que a radiação infravermelha é absorvida no lado p, onde apresenta uma alta concentração de buracos ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Entretanto, devido à alta concentração de portadores, há maior probabilidade de ocorrência de mecanismos de tunelamento e de absorção de portadores livres que provocam a diminuição da resistência incremental e, por conseguinte, da detetividade.

O alto valor da corrente reversa apresentada pelos dispositivos (Figuras 4.13 e 4.14) poderá ser sensivelmente reduzido se a temperatura de operação for 77K em vez de 100K limitado pelo criostato, uma vez que a Equação 5.2 depende também da temperatura.

Com a introdução da tecnologia planar, onde a propriedade de mascaramento do dióxido de silício permite a definição precisa

da área sensível, será possível a obtenção de dispositivos mais eficientes e com alto grau de reprodutividade e estabilidade nas suas características.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRYUTINA, T.P.; GELMAN, K.I.; GIRICH, B.G.; GUREEV, D.M.; ZASAVITSKII, I.I.; MATVEENKO, B.N.; MATSONASHVILI, B.N.; NIKOLAEV, M.I.; PELEVIN, O.V.; SHOTOV, A.P. Influence of impurities on photoluminescence of epitaxial $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x \sim 0,2$). *Soviet Physics Semiconductors*, 15(5):543-547, May 1981.
- AMBROZIAK, A. Semiconductor Photoelectric Devices. London, London Iliffe Books Ltd., 1968.
- ANDRYUSHENKO, E.D.; DANIL CHUK, T.N.; ZLOMANOV, V.P.; NOVOSELOVA, A.V.; TANANAEVA, O.I. Rate of growth of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ crystals by a vapor-liquid-crystal mechanism. *Transactions of Inorganic Materials*, 15(9):1238-1240, Sept. 1979a.
- 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.
- BIS, R.F.; DIXON, J.R. Applicability of Vegard's law to the $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloy system. *Journal of Applied Physics*, 40(4):1918-1921, Mar. 1969.
- BOSCHETTI, C. *Fabricação e caracterização de detetores fotocondutivos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$* . Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações/Materiais. São José dos Campos, INPE, out. 1983. (INPE-3045-TDL/157).
- BOSCHETTI, C.; BANDEIRA, I.N. *Fabricação de fotocondutores para operação no infravermelho termal*. São José dos Campos, INPE, 1983. (INPE-2835-PRE/384).
- BLAIR, J.; NEWNHAM, R. Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors. Vol. 12. New York, John Wiley (Interscience), 1961.
- BREBRICK, R.F.; ALLGAIER, R.S. Composition limits of stability of $PbTe$. *The Journal of Chemical Physics*, 32(6):1826-1831, June 1960.
- BUTLER, J.F. Diffused junction diodes of $PbSe$ and $PbTe$. *Journal of the Electrochemical Society*, 111(10):1150-1154, Oct. 1964.

- BUTLER, J.F.; CALAWA, A.R.; HARMAN, T.C. Diode lasers of $Pb_{1-y}Sn_ySe$ and $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Applied Physics Letters*, 9(12):427-429, Dec. 1966.
- BUTLER, J.F.; HARMAN, T.C. Long-wavelength infrared $Pb_{1-x}Sn_xTe$ diode lasers. *Applied Physics Letters*, 12(10):347-349, May 1968.
- BUTLER, J.F.; PHELAN JR, R.J.; HARMAN, T.C.; STRAUSS, A.J.; REDIKER, R.H. PbTe diode laser. *Applied Physics Letters*, 5(4):75-77, Aug. 1964.
- CALAWA, A.R.; HARMAN, T.C.; FINN, M.; YOUTZ, P. Crystal growth, annealing, and diffusion of Lead-Tin chalcogenides. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242:374-383, Mar. 1968.
- CHALMERS, B. Principles of solidification. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1964.
- CHASHCHIN, S.P.; GUZHOVA, I.P.; BARYSHOV, N.S.; KHARIONOVSKII, S.Y. Influence of cadmium on the long-wavelength photosensitivity edge of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystals. *Soviet Physics Semiconductors*, 11(7):843-844, July 1977.
- CHEN, Y.A.; BANDEIRA, I.N. *Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ por transporte de fase vapor, com formação de uma interface de crescimento líquido/sólido*. São José dos Campos, INPE, 1983. (INPE-2811-PRE/369).
- CHEN, Y.A.; BANDEIRA, I.N. *Determinação do perfil de composição em ligas binárias isomorfas*. São José dos Campos, INPE, 1983. (INPE-2813-PRE/438).
- CLARK, I.O.; FRIPP, A.L.; DEBNAM JR, W.J.; CROUCH, R.K.; BREWER, W.D. Solubility diffusion coefficient for liquid PbTe-SnTe. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(1):164-167, Jan. 1983.
- CONKLIN JR, J.B.; JOHNSON, L.E.; PRATT JR, G.W. Energy bands in PbTe. *Physical Review*, 137(4A):A1282-A1294, Feb. 1965.
- CROUCH, R.K.; FRIPP, A.L.; DEBNAM JR, W.J.; CLARK, I.O. NASA Technical Memorandum n° 85698, Sept. 1983.
- DALVEN, R. A review of the semiconductor properties of PbTe, SbSe, PbS and PbO. *Infrared Physics*, 9:141-184, 1969.

- DIMMOCK, J.O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A.J. Band structure and laser action in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. *Physical Review Letters*, 16(26):1193-1196, June 1966.
- DIXON, J.R.; BIS, R.F. Band inversion and the electrical properties of $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. *Physical Review*, 176(3):942-949, Dec. 1968.
- DRABKIN, I.A.; ELISEEVA, Y.Y.; ZAKHARYUGINA, G.F.; NEL'SON, I.V.; RAVICH, Y.I. Optical investigation of the indium impurity level in PbTe and its solid solutions. *Soviet Physics Semiconductors*, 8(10): 1261-1263, Apr. 1975.
- ESAKI, L.; STILES, P.J. New type of negative resistance in barrier tunneling. *Physical Review Letters*, 16(24):1108-1111, June, 1966.
- GRUDZIŃ, M.; ROGALSKI, A. Photovoltaic detectors $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($0 \leq x \leq 0,25$). Minority carrier lifetimes. Resistance-area product. *Infrared Physics*, 21:1-8, 1981.
- GULHAEV, A.P. *Metals e suas ligas*. Moscou, Editora Mir, 1981.
- HANSEN, M. *Constitution of binary alloys*. New York, McGraw-Hill, 1958.
- HARMAN, T.C. Control of imperfections in crystals of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$, and $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. *Journal of Nonmetals*, 1:183-194, 1973.
- HARMAN, T.C.; McVITTIE, J.P. Horizontal unseeded vapor growth of IV-VI compounds and alloys. *Journal of Electronic Materials*, 3(4): 843-854, 1974.
- HUDSON, Jr., R.D. *Infrared system engineering*. New York, John Wiley, 1969.
- HURLE, D.T.J. *Crystal growth: an introduction*. London, North-Holland Publishing Company, 1973.
- KINOSHITA, K.; MIYAZAWA, S. Large homogeneous $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ single crystal growth by vapor-melt-solid mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 57:141-144, 1982.
- KINOSHITA, K.; SUGII, K. Vapor-melt-solid mechanism of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ single crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 65:379-383, 1983.

- KOBAYASHI, K.L.I.; DOMATSUBARA, K.F. Crystal growth and assessment of $\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ mixed crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1:117-149, 1978.
- KRUSE, P.W.; McGLAUCHLIN, L.D.; McQUISTAN, R.B. Elements of Infrared Technology. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1962.
- LANIR, M.; LEVINSTEIN, H. Diffusion of Cd-In alloy into lead-tin telluride. *Infrared Physics*, 18:259-266, 1978.
- LEVINSTEIN, H. Characterization of infrared detectors. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C., ed. *Semiconductors and Semimetals*. New York, Academic Press, 1970. v. 5, p. 3-12.
- LINDEN, K.J. Reduction of carrier concentration in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ by Cd diffusion and doping with Zn. *Journal of Electrochemical Society*, 120(8):1131-1134, Aug. 1973.
- LONG, D.; SCHMIT, J.L. Mercury-cadmium telluride and closely related alloys. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C., ed. *Semiconductors and Semimetals*. New York, Academic Press, 1970. v. 5, p. 175-255.
- MATEIKA, D. Ein Isothermes Schmelztropfen-verfahren Zur Herstellung von frossen, sehr reinen und homogen Blein-Zinn-Tellurid-Einkristallen aus der Sampfphase. *Journal of Crystal Growth*, 9:249-254, 1971.
- MELNGAILIS, I.; CALAWA, A.R. Photovoltaic effect in $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$. *Applied Physics Letters*, 9(8):304-306, Oct. 1966.
- MELNGAILIS, I.; HARMAN, T.C. Single-crystal lead-tin chalcogenides. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C., ed. *Semiconductors and Semimetals*. New York, Academic Press, 1970. v. 5, p. 111-174.
- MELNGAILIS, I.; HARMAN, T.C. Narrow gap semiconductors. In: RAYMOND, W., ed. *Applied Solid State Science Advances in Material and Device Research*. New York, Academic Press, 1974. v. 4, p. 1-94.
- MOFFATT, W.G.; PEARSALL, G.W.; WULFF, J. The structure and properties of materials. v. 1 - Structure. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. 1964.

- NIKOLIC, P.M. Optical energy gaps, lattice parameters and solubility limits of solid solutions of SnSe and GeSe in PbTe, and GeSe in SnTe. *British Journal of Applied Physics*, 16:1075-1079, 1965.
- NIKOLIC, P.M. Optical energy gaps of PbSe-SnTe, PbSe-SnSe, PbTe-SnTe and PbTe-SnSe. *British Journal of Applied Physics*, 18:897-903, 1967.
- NORR, M.K. An electrolytic polish and etch for lead telluride. *Journal of the Electrochemical Society*, 109:433-434, 1962.
- PARKER, S.G.; PINNELL, J.E.; JOHNSON, R.E. Growth of large crystals of (Pb, Ge)Te and (Pb, Sn)Te. *Journal of Electronic Materials*, 3(4):731-746, 1974.
- PFANN, W. Zone Melting. 2. ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1966.
- PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. Phase transformations in metals and alloys. Berkshire, van Nostrand Reinhold (UK), 1982.
- PREIER, H. Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers. *Applied Physics*, 20:189-206, 1979.
- RETI, A.M.; JENA, A.K.; BEVER, M.B. On the solid solutions of tin telluride and lead telluride. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242:371-373, Mar. 1968.
- ROSENBERG, A.J.; GRIERSON, R.; WOOLLEY, J.C.; NIKOLIC, P. Solid solutions of CdTe and InTe in PbTe and SnTe. Part I. Crystal Chemistry. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 230:342-350, Mar. 1964.
- SHORT, N.R. A redetermination of the lattice parameters of $Pb_xSn_{1-x}Te$ alloys. *British Journal of Applied Physics*, 1:129-130, 1968.
- SILBERG, E.; ZEMEL, A. A study of Cd diffusion into PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ crystals using Hall-effect conductivity and Cd solubility measurements. *Applied Physics Letters*, 31(12):807-809, Dec. 1977.

- SILBERG, E.; ZEMEL, A. Cadmium diffusion studies of PbTe and $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ crystals. *Journal of Electronic Materials*, 8(2):99-109, 1979.
- 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.
- SOSNOWSKI, L. IV-VI semiconductors as materials for infrared optoelectronics. In: HERMAN, M.A., ed. *Semiconductor Optoelectronics*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1980. p. 3-11.
- STRAUSS, A.J. Inversion of conduction and valence bands in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ alloys. *Physical Review*, 157(3):608-611, May 1967.
- STRAUSS, A.J. Metallurgical and electronic properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ and other IV-VI alloys. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242:354-365, Mar. 1968.
- TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTHLER, J.W.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, 1:428-437, July 1953.
- VAN DER PAUW, L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1-9, Feb. 1958.
- VYDYANATH, H.R. Defect structure of Cd-doped $\text{Pb}_{0,80}\text{Sn}_{0,20}\text{Te}$. *Journal of Applied Physics*, 47(11):5003-5009, Nov. 1976.
- WAGNER, J.W.; WILLARDSON, R.K. Growth and characterization of single crystals of PbTe-SnTe. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242:366-373, Mar. 1968.
- ZASAVITSKII, I.I.; MATSONASHVILI, B.N.; SHOTOV, A.P. Detection of impurity states in the photoluminescence spectra of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ($x \sim 0,2$) solid solutions. *JETP Letters*, 32(2):144-147, July 1980.