



AUTORES / AUTHORS

PbSnTe
DETECTORES INFRAVERMELHO
LIQUID PHASE EPITAXY

PALAVRAS CHAVES / KEY WORDS

AUTORIZADA POR / AUTHORIZED BY

Marco Antonio Raupp
Diretor Geral

AUTOR RESPONSÁVEL / RESPONSIBLE AUTHOR

Sukarno Olavo Ferreira

DISTRIBUIÇÃO / DISTRIBUTION

INTERNA / INTERNAL
 EXTERNA / EXTERNAL
 RESTRITA / RESTRICTED

REVISADA POR / REVISED BY

Iraja Newton Bandeira

CDU/UDC

681.382.2

DATA / DATE

Agosto, 1988

TÍTULO / TITLE	<p>PUBLICAÇÃO Nº / PUBLICATION NO</p> <p>INPE-4650-TDL/340</p>
	<p>FABRICAÇÃO DE DETETORES FOTOVOLTAÍCOS DE <i>PbSnTe</i> UTILIZANDO A TÉCNICA DA EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA - LPE</p>
AUTORES / AUTHORSHIP	<p><i>Sukarno Olavo Ferreira</i></p>

ORIGEM / ORIGIN

PG/LAS

PROJETO / PROJECT

FRH/ECO

Nº DE PAG. / NO OF PAGES

141

ULTIMA PAG. / LAST PAGE

121

VERSÃO / VERSION

Nº DE MAPAS / NO OF MAPS

RESUMO - NOTAS / ABSTRACT - NOTES

São abordados todos os passos envolvidos na fabricação de detectores fotovoltaicos de *PbSnTe*, desde o crescimento do monocristal até a caracterização completa dos diodos. A formação da junção PN através da técnica de LPE (Liquid Phase Epitaxy) é descrita em detalhes. A caracterização dos detectores inclui: curva "I x V", resposta espectral, tempo de resposta, detetividade, responsividade e degradação devida ao tempo de uso e estocagem. Os dispositivos fabricados apresentam detetividades da ordem de $10^{10} \text{ W}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Hz}^{1/2}$, comprimentos de onda de corte entre 5,7 e 11,6 μm e tempos de resposta da ordem de 20 μs . Os principais problemas no processo de fabricação são a preparação dos substratos e a soldagem dos contatos elétricos.

OBSERVAÇÕES / REMARKS

Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações, aprovada em 24 de março de 1986.

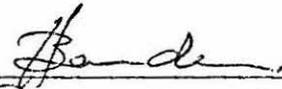
Aprovada pela Banca Examinadora
em cumprimento a requisito exigido
para a obtenção do Título de Mestre
em Eletrônica e Telecomunicações

Dr. Huberto Closs



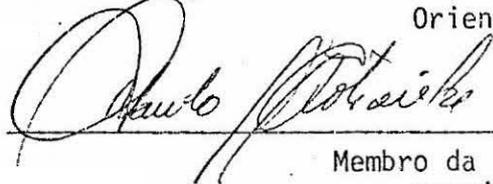
Presidente

Sr. Irajã Newton Bandeira



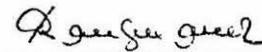
Orientador

Dr. Paulo Motisuke



Membro da Banca
-convidado-

Prof. Pierre Kaufmann



Membro da Banca

Dr. Paulo Sérgio Guimarães



Membro da Banca

Candidato: Sukarno Olavo Ferreira

São José dos Campos, 07 de março de 1986

•
• •

A minha esposa, Regina.

AGRADECIMENTOS

A meus pais, que sempre estiveram ao meu lado. Ao pessoal que me deu a maior força: Irajá, meu orientador; Eduardo; Russo; Peixoto; Tuim; Chen; Paulo; João e todos os outros que de alguma forma participaram deste trabalho.



ABSTRACT

All the steps in the fabrication of photovoltaic infrared detectors are broched, since the growth of the single crystal until the complete characterization of the diodes. The formation of the PN junction by Liquid Phase Epitaxy (LPE) technique is described in details. The detector characterization includes: "I x V" curve, spectral response, response time, detectivity, responsivity, and degradation owing to time of use and stock. The devices show detectivities in the range $10^9 - 10^{11} \text{ W}^{-1} \text{ cmHz}^{1/2}$, cut-off wave length between 5,7 and 11,6 μm and response time at about 20 μs . The main problems in the fabrication process are the substrates preparation and the soldering of the electric contacts.



SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
<u>CAPÍTULO 1 - O SISTEMA Pb-Sn-Te</u>	1
1.1 - Introdução	1
1.2 - Propriedades do material	2
1.3 - Crescimento de cristais	15
<u>CAPÍTULO 2 - EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA</u>	27
2.1 - Introdução	27
2.2 - Princípios do crescimento por LPE	27
2.3 - A técnica utilizada	37
2.3.1 - O sistema	37
2.3.2 - A preparação do substrato	41
2.3.3 - A preparação da solução	44
2.3.4 - O ciclo térmico	48
2.4 - As camadas de LPE	51
<u>CAPÍTULO 3 - DETETORES FOTOVOLTAICOS</u>	69
3.1 - Junções PN e efeito fotovoltaico	69
3.2 - Homoestruturas e Heteroestruturas	81
3.3 - Soldagem e montagem dos detetores	88
3.4 - Caracterização	90
3.4.1 - Curva I x V	91
3.4.2 - Resposta espectral	92
3.4.3 - Detetividade e Responsividade	104
3.4.4 - Tempo de resposta	112
3.4.5 - Degradação e tempo de vida	113

	<u>Pág.</u>
3.5 - Conclusões finais	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 - Representação esquemática das bandas de valência e de condução, a 12 K, do PbTe e do SnTe ..	3
1.2 - Energia da banda proibida e comprimento de onda de corte para a liga PbSnTe em função da composição	4
1.3 - Lei de Vegard aplicada à liga PbSnTe	5
1.4 - Diagrama de fase do sistema Pb-Te	6
1.5 - Diagrama de fase do sistema Sn-Te	7
1.6 - Expansão do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da estequiometria	8
1.7 - Concentração de portadores medida por efeito Hall a 77 K, em função da temperatura de recozimento térmico para várias composições da liga PbSnTe	9
1.8 - Diagrama de fase temperatura-composição para o sistema ternário Pb-Sn-Te	10
1.9 - Diagrama de fase para a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$	11
1.10 - Projeção do diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te sobre as coordenadas triangulares.	12
1.11 - Diagrama de fase da liga PbSnTe segundo Stafeev et alii 1978	13
1.12 - Composição sólida em função da composição líquida	14
1.13 - A temperatura de crescimento em função da solubilidade	15
1.14 - Diagrama esquemático do crescimento de Bridgman	18
1.15 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para as várias fases da solidificação quase estática (caso ideal)	20
1.16 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para as fases de solidificação pelo método Bridgman	21

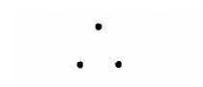
	<u>Pág.</u>
1.17 - Ampola de quartzo utilizada no crescimento VLS	23
1.18 - Diagrama esquemático do crescimento VLS	23
1.19 - Perfis de composição para as várias fases da solidificação pelo método VLS	24
1.20 - Distribuição axial de Sn em $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ para os crescimentos Bridgman e VLS	25
2.1 - Botê de crescimento simplificado	29
2.2 - Ciclo térmico típico	30
2.3 - Principais tipos de crescimento	31
2.4 - Dependência do coeficiente de difusão do Sn, D_{Sn} e da espessura da camada de composição variável, L, com a temperatura	36
2.5 - Sistema de crescimento	37
2.6 - Bote de crescimento utilizado	39
2.7 - Sistema de gases	40
2.8 - Substrato após 2 min de Norr etch (2 V)	43
2.9 - Substrato após Norr etch final (10 V, 15 s), pronto para ser colocado no bote	44
2.10 - Região de existência da porcentagem atômica de Te na fase líquida, em relação a porcentagem atômica de Sn na fase líquida	46
2.11 - Ciclo térmico utilizado no crescimento das camadas de LPE	48
2.12 - Curva de resfriamento de uma solução qualquer nas proximidades da temperatura de saturação .	50
2.13 - Camada com riscos transversais em todas as direções	53
2.14 - Ondulações causadas pela falta de orientação, segundo o plano (100)	54
2.15 - Camada de LPE que apresenta três orientações distintas	55
2.16 - Fotografias que ilustram a falta de sítios de nucleação, característica das regiões próximas à borda do substrato	57

	<u>Pág.</u>
2.17 - Fenômeno do crescimento em ilhas no estágio inicial	58
2.18 - Fenômeno do crescimento em ilhas num estágio mais avançado	58
2.19 - Fotografia de uma camada com inclusões metálicas, que aparecem como pontos escuros ou traços	60
2.20 - Ilustração da relação entre o grau de super-resfriamento e a qualidade da camada	62
2.21 - Fotografias mostrando alguns defeitos apresentados pelos substratos	64
2.22 - Fotografia de um substrato após o polimento eletrolítico	65
2.23 - Camada de LPE não-formada devido à competição entre a nucleação no substrato e na própria solução	66
3.1 - Densidade de portadores ao longo de uma junção abrupta	69
3.2 - Energia potencial em uma junção PN abrupta	71
3.3 - Correntes em uma junção PN no equilíbrio	71
3.4 - Curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada em uma junção PN ideal	73
3.5 - Diagrama de potencial de uma junção PN sob radiação	75
3.6 - Junção PN na configuração de circuito aberto ..	76
3.7 - Junção PN na configuração de curto-circuito ...	77
3.8 - Curva característica de corrente em função da tensão aplicada de um fotodiodo	78
3.9 - Decaimento do fluxo de fótons no interior de um semiconductor	82
3.10 - Heterojunção PN	83
3.11 - Heteroestrutura múltipla	85
3.12 - Diagrama de energia antes e depois da formação de uma heterojunção, segundo Anderson (1962).	87

	<u>Pág.</u>
3.13 - Detalhe da solda no detetor D 12/01	89
3.14 - Criostato refrigerado a N ₂ -L	90
3.15 - Circuito de medida da curva " I x V "	92
3.16 - Curvas características de alguns diodos	93
3.17 - Resposta espectral para um detetor quântico ideal	94
3.18 - Sistema de medida de resposta espectral	95
3.19 - Resposta, em unidades arbitrárias, do detetor D 14/01	97
3.20 - Resposta, em unidades arbitrárias, do detetor piroelétrico (curva de normalização)	98
3.21 - Resposta espectral corrigida do detetor D 14/01	99
3.22 - Resposta espectral do detetor D 14/02 - homoes trutura	100
3.23 - Resposta espectral do detetor D 23/01 - hetero estrutura	101
3.24 - Resposta espectral do detetor D 13/01	102
3.25 - Comportamento do coeficiente de absorção de um semicondutor com a frequência da radiação inci dente	103
3.26 - Sistema de medida da detetividade	105
3.27 - Comportamento do fator, F, em função do compri mento de onda de corte do detetor	108
3.28 - Curva de ruído para o pré-amplificador 116 (modo direto)	110
3.29 - Curva de ruído para o pré-amplificador 116 (modo transformador)	111
3.30 - Sistema de medida do tempo de resposta	112
3.31 - Curvas " I x V " do detetor D 17/01, ilustran do a degradação do dispositivo	115

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 - Características dos substratos utilizados	42
3.1 - Valores da detetividade e da responsividade pa ra alguns dos detetores	107
3.2 - Características dos detetores fabricados	117



CAPÍTULO 1

O SISTEMA Pb-Sn-Te

1.1 - INTRODUÇÃO

Chumbo, Estanho e Telúrio combinam-se para formar uma liga semicondutora cuja importância na fabricação de detetores fotovoltaicos e lasers semicondutores é bem conhecida.

Os detetores de PbSnTe cobrem a faixa do infravermelho termal, abrangendo as duas importantes "janelas" atmosféricas de 3 a 5 μm e de 8 a 14 μm , o que os torna próprios para aplicações de imageamento térmico.

Outra aplicação dos detetores fabricados com esta liga é a monitoração da poluição atmosférica, já que importantes picos de absorção dos maiores elementos poluidores (CO e CO₂) estão dentro da sua faixa de detecção.

Segundo a lei de Wien, que relaciona o comprimento de onda no pico de emissão com a temperatura do corpo radiador ($\lambda T = 2893$), os comprimentos de onda na faixa do infravermelho termal correspondem a temperatura que vão de 200 a 1400 K. Este fato possibilita a utilização destes detetores para reconhecimento tático noturno; rastreamento de turbinas e como controladores de atitude de horizonte de satélites geoestacionários, diferenciando

os 300 K da Terra do frio do espaço.

Para comprimentos de onda de aproximadamente 10 μm , a energia dos fótons, ($E = hc/\lambda$), é da ordem de 0,1 eV. Desta forma, para operarem nesta faixa de comprimento de onda, estes detetores devem ser resfriados, para que se possa diminuir a excitação térmica de portadores de carga. A grande vantagem dos detetores de PbSnTe, é que eles podem trabalhar em temperaturas maiores (77 K ou mais) que outros detetores que utilizam semicondutores dopados, tais como Ge:Hg ou Si:Ga, onde a detecção é feita por fotoexcitação de níveis de impurezas rasos, que devem operar em temperaturas menores que 30 K.

Outra vantagem dos detetores fotovoltaicos de telureto de chumbo e estanho é que eles são sintonizáveis, isto é, o comprimento de onda no pico de detecção pode ser ajustado, bastando para isso uma alteração na concentração de estanho na liga, como será visto na Seção 1.2.

1.2 - PROPRIEDADES DO MATERIAL

Telureto de chumbo (PbTe) e Telureto de Estanho (SnTe) formam uma liga semicondutora que possui a estrutura cúbica de face centrada do NaCl. A liga se caracteriza pelo " gap " direto, com o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução ocorrendo no ponto L da zona de Brillouin.

De acordo com o modelo de bandas de Dimmock (1966), PbTe e SnTe possuem os extremos das bandas de condução e valência invertidos, isto é, enquanto para o PbTe os extremos são os estados L_6^- e L_6^+ , respectivamente, para o SnTe eles são L_6^+ e L_6^- .

No composto $Pb_{1-x}Sn_xTe$, (onde x indica a porcentagem de átomos de estanho), a largura da banda proibida decresce, à medida que se acrescenta SnTe, com a aproximação dos estados L_6^- e L_6^+ (Figura 1.1). Para uma

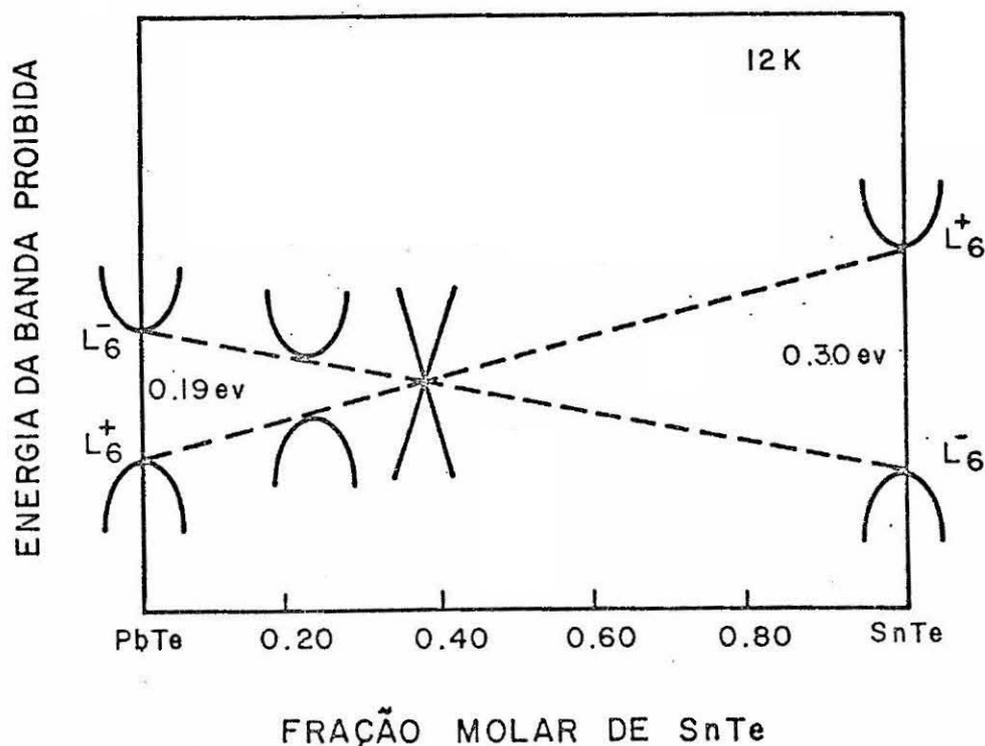


Fig. 1.1 - Representação esquemática das bandas de valência e de condução, a 12 K, do PbTe e do SnTe.

FONTE: Dimmock et alii (1966).

dada temperatura e numa composição x' , os dois estados se cruzam e invertem; em seguida, com a adição de mais SnTe, passam a se separar.

A Figura 1.2 mostra a largura da banda proibida e o comprimento de onda de corte em função da composição.

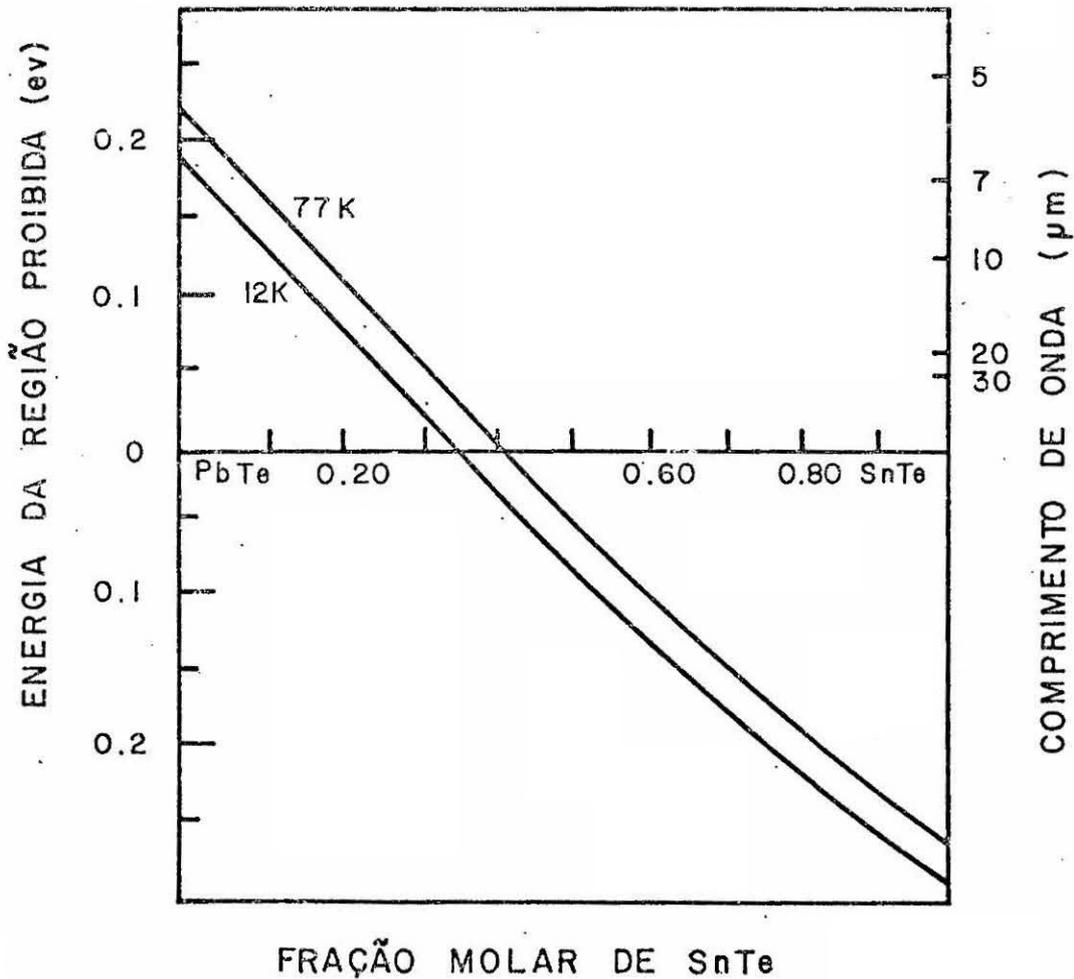


Fig. 1.2 - Energia da banda proibida e comprimento de onda de corte para a liga PbSnTe em função da composição.

FONTE: Melngailis e Harman (1970).

A constante de rede da liga PbSnTe parece seguir a lei de Vegard, como mostra a Figura 1.3.

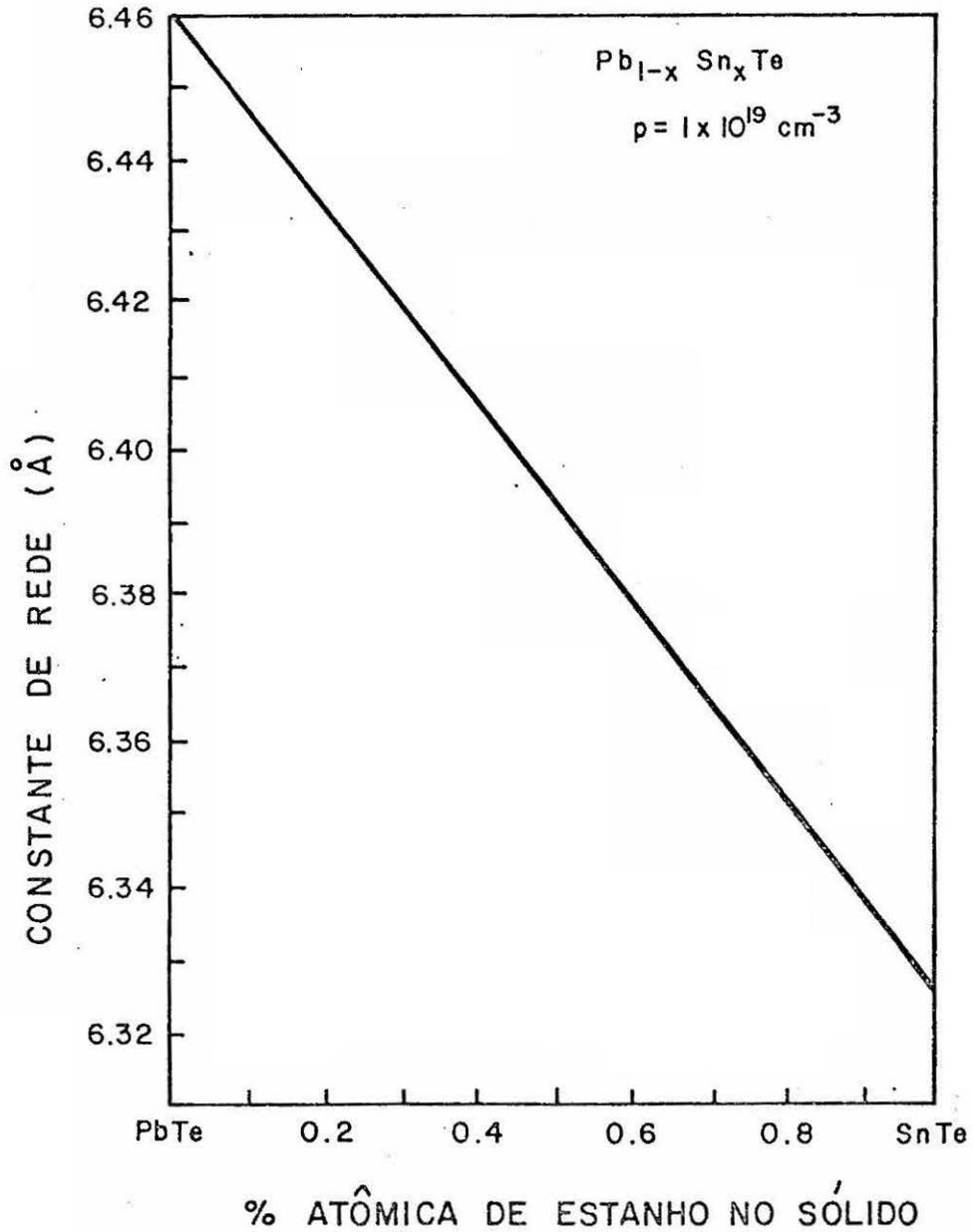


Fig. 1.3 - Lei de Vegard aplicada a liga PbSnTe.

FONTE: Tomasetta (1974).

Os diagramas de fase do PbTe e SnTe são apresentados nas Figuras 1.4 e 1.5. O intervalo no qual os compostos existem são tão estreitos que são representados por uma linha a 50% at. de Te. Pode-se notar que o PbTe possui completa solubilidade para composições de até 85% at., aproximadamente, de Te, isto é, para o composto $Pb_{1-x}Te_y$, com y entre 0 e 0,85 na fase líquida, ter-se-á a formação de um sólido quase estequiométrico, isto é, $(Pb_{0,5}Te_{0,5+\delta})$, onde δ representa um pequeno desvio da estequiometria, e é função da temperatura e da composição.

O valor de δ , ou seja, a largura da região de existência do sólido, é muito importante, pois o tipo e a concentração dos portadores, determinados por defeitos de rede eletricamente ativos, estão associados com o desvio da estequiometria (Melngailis e Harman, 1970).

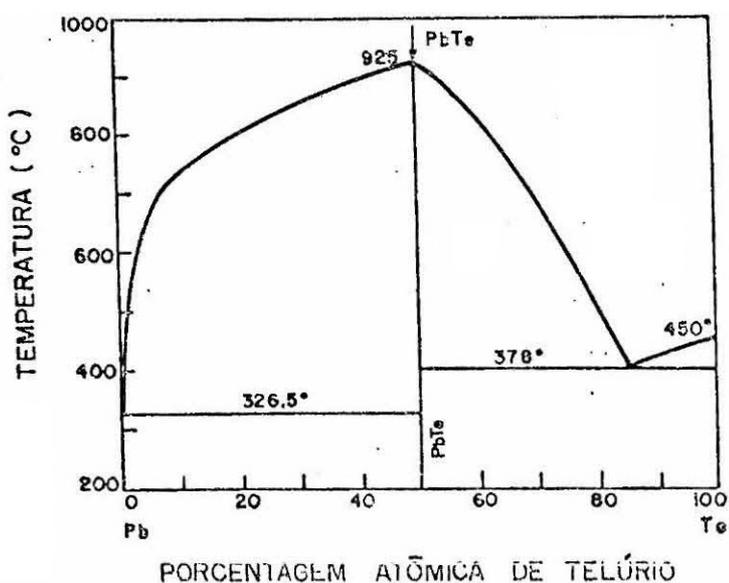


Fig. 1.4 - Diagrama de fase do Sistema Pb-Te.

FONTE: Melngailis e Harman (1970).

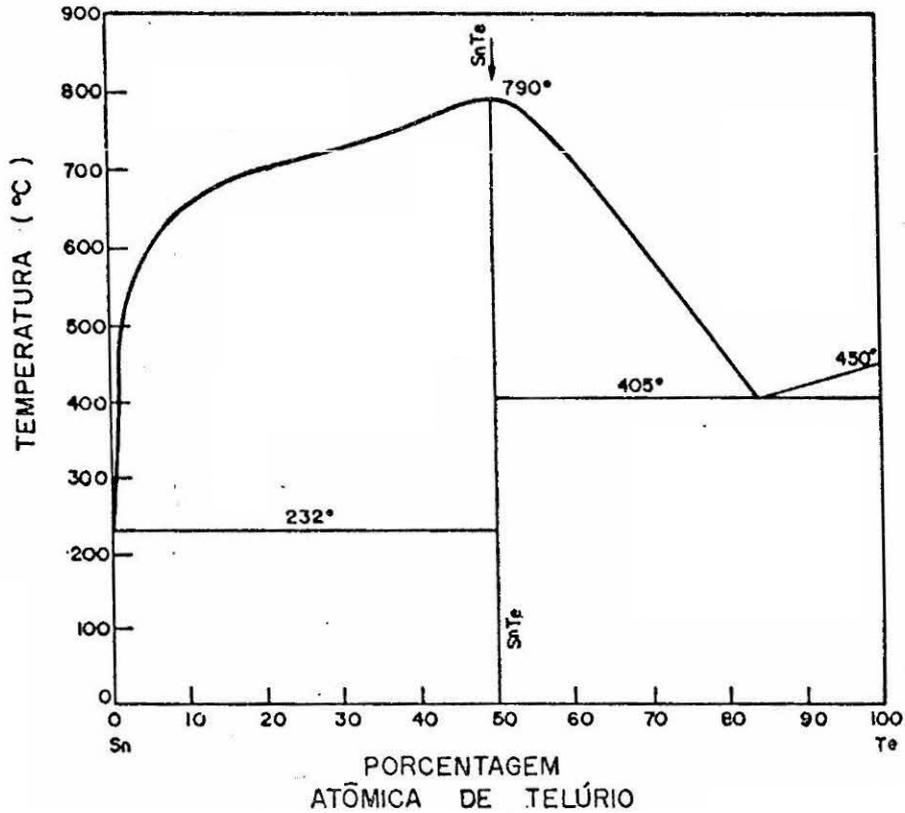


Fig. 1.5 - Diagrama de fase do Sistema Sn-Te.

FONTE: Hansen (1958).

Compostos com excesso de metal são tipo N, pois os defeitos, vacâncias de telúrio e/ou interstícios de metal comportam-se como doadores, enquanto materiais com telúrio intersticial e/ou vacâncias de metal são tipo P, já que estes defeitos são aceitadores.

Na Figura 1.6 vemos a escala expandida do diagrama de fase do PbTe em torno da estequiometria, podendo-se notar que a composição do ponto de fusão máximo é rica em Te; os cristais crescidos nesta região são do tipo P.

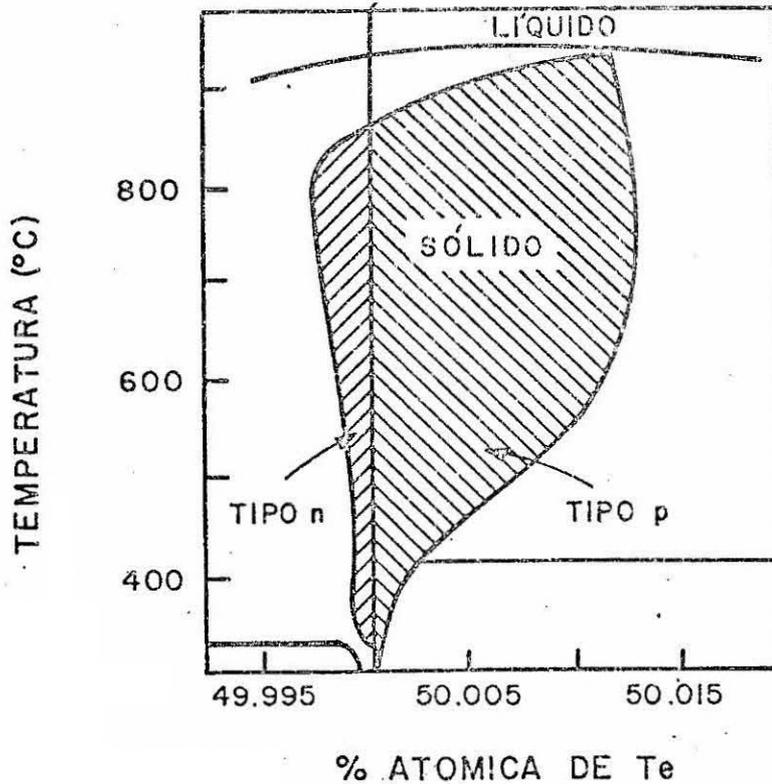


Fig. 1.6 - Expansão do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da estequiometria.

A Figura 1.7 mostra a mesma expansão para vários valores de x sólido da liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$, a qual tem agora, no eixo horizontal, a concentração de portadores (Harman, 1973).

De grande importância também é o diagrama temperatura-composição para o sistema ternário Pb-Sn-Te, construído juntando os diagramas das Figuras 1.4 e 1.5 em uma base triangular. Obtém-se desta forma, o diagrama para a liga $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$, onde x é a porcentagem atômica de Sn e y é a solubilidade do Te (Figura 1.8).

A região de existência do sólido é represen

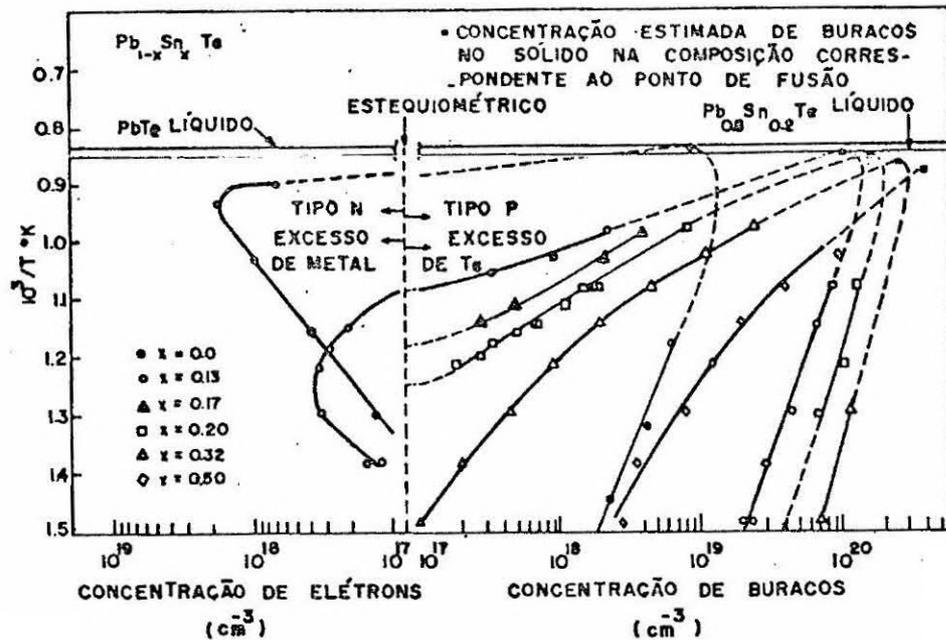


Fig. 1.7 - Concentração de portadores medida por efeito Hall a 77 K, em função da temperatura de recozimento térmico para várias composições da liga PbSnTe.

FONTE: Harman (1973).

tada pelo plano hachurado, que, na realidade, é uma superfície sólida que possui uma espessura nula apenas nos pontos de fusão do PbTe e SnTe. Com o decréscimo da temperatura, sua espessura aumenta no início, para depois diminuir novamente (Figura 1.8). Portanto, as linhas que conectam líquido com sólido não são de equiconcentração com relação a razão Pb/Sn. Por exemplo, uma liga rica em metal ($y < 0,5$) de composição $(Pb_{0,8}Sn_{0,2})_{1-y}Te_y$ está conectada com um sólido de composição $(Pb_{0,87}Sn_{0,13})_{0,5}Te_{0,5+\delta}$, na sua temperatura máxima de fusão, 908°C, como pode ser visto mais claramente através da Figura 1.9.

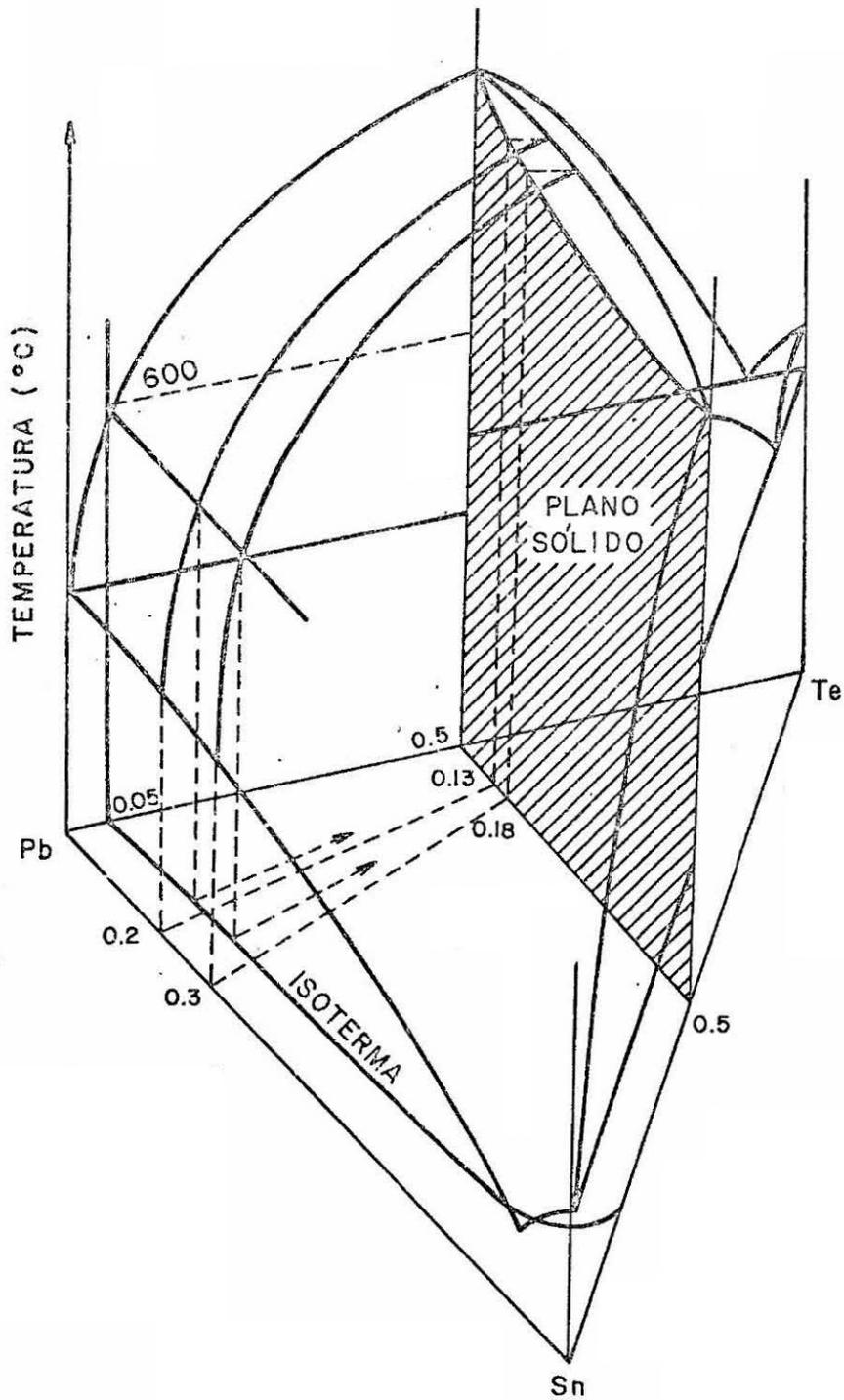


Fig. 1.8 - Diagrama de fase temperatura-composição para o sistema ternário Pb-Sn-Te.

FONTE: Harman (1973).

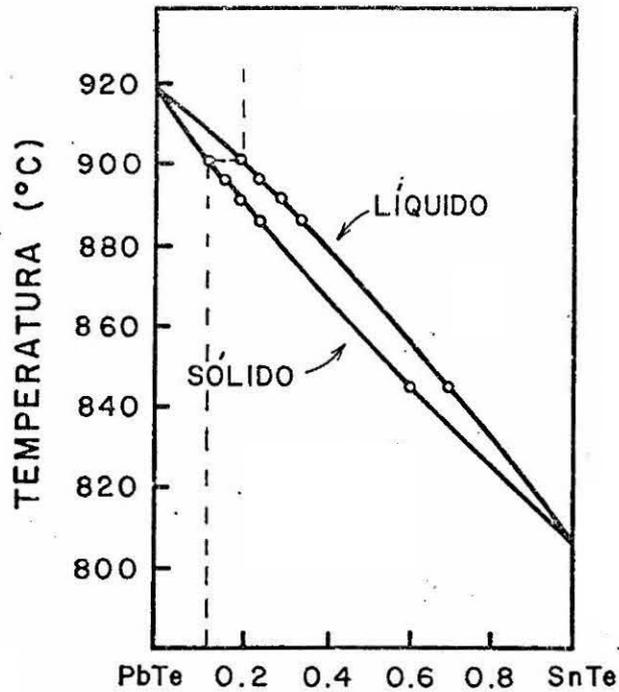


Fig. 1.9 - Diagrama de fase para a liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

FONTE: Melngailis e Harman (1970).

No crescimento das camadas de LPE utilizam-se temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão, o que possibilita a obtenção de baixas concentrações de portadores (defeitos).

Nessas temperaturas, para relacionar os valores de x sólido, x_S (valor de x da camada formada), e x líquido, x_L (valor de x da solução utilizada), é útil representar as projeções das isotermas e isoconcentrações sobre a base triangular da Figura 1.8. A Figura 1.10 mostra estas projeções para alguns valores de x sólido (x_S). Pode-se ver que para $x_L = 0,3$ e $T = 600^\circ C$ tem-se $x_S = 0,16$.

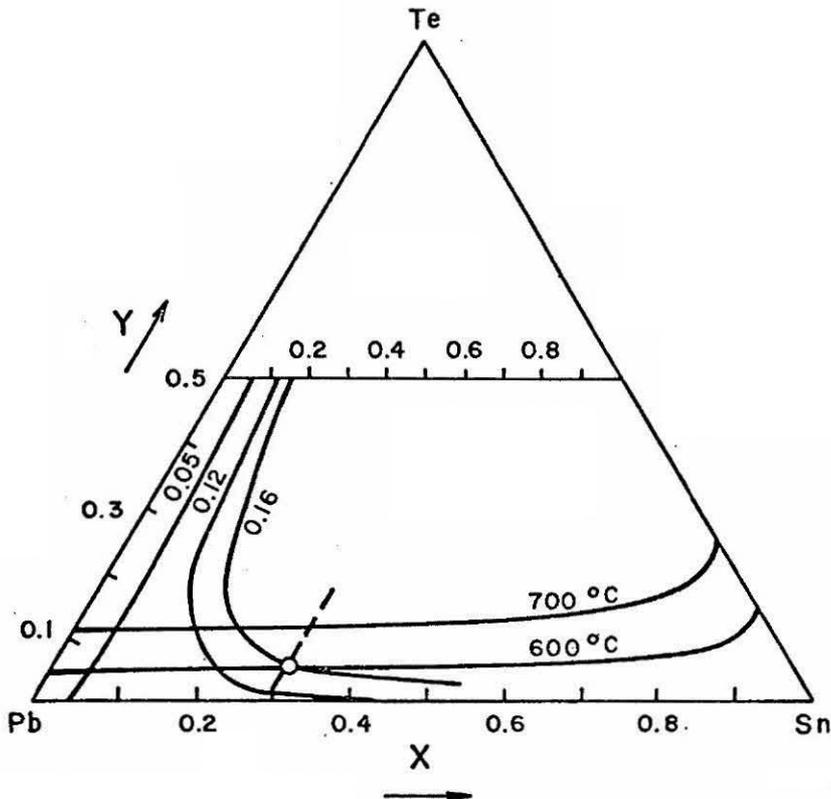


Fig. 1.10 - Projeção do diagrama de fase do sistema ternário Pb-Sn-Te sobre as cordénadas triangulares.

FONTE: Bandeira (1985).

Uma maneira mais simples de representar os valores x_S , x_L , T e y é dada na Figura 1.11. No eixo horizontal têm-se os valores de x_L e no vertical os valores de y . As curvas verticais são isoconcentrações enquanto as horizontais são isoterms.

Existe grande discrepância entre os valores de x_S e x_L de autor para autor, bem como entre os valores de y e T .

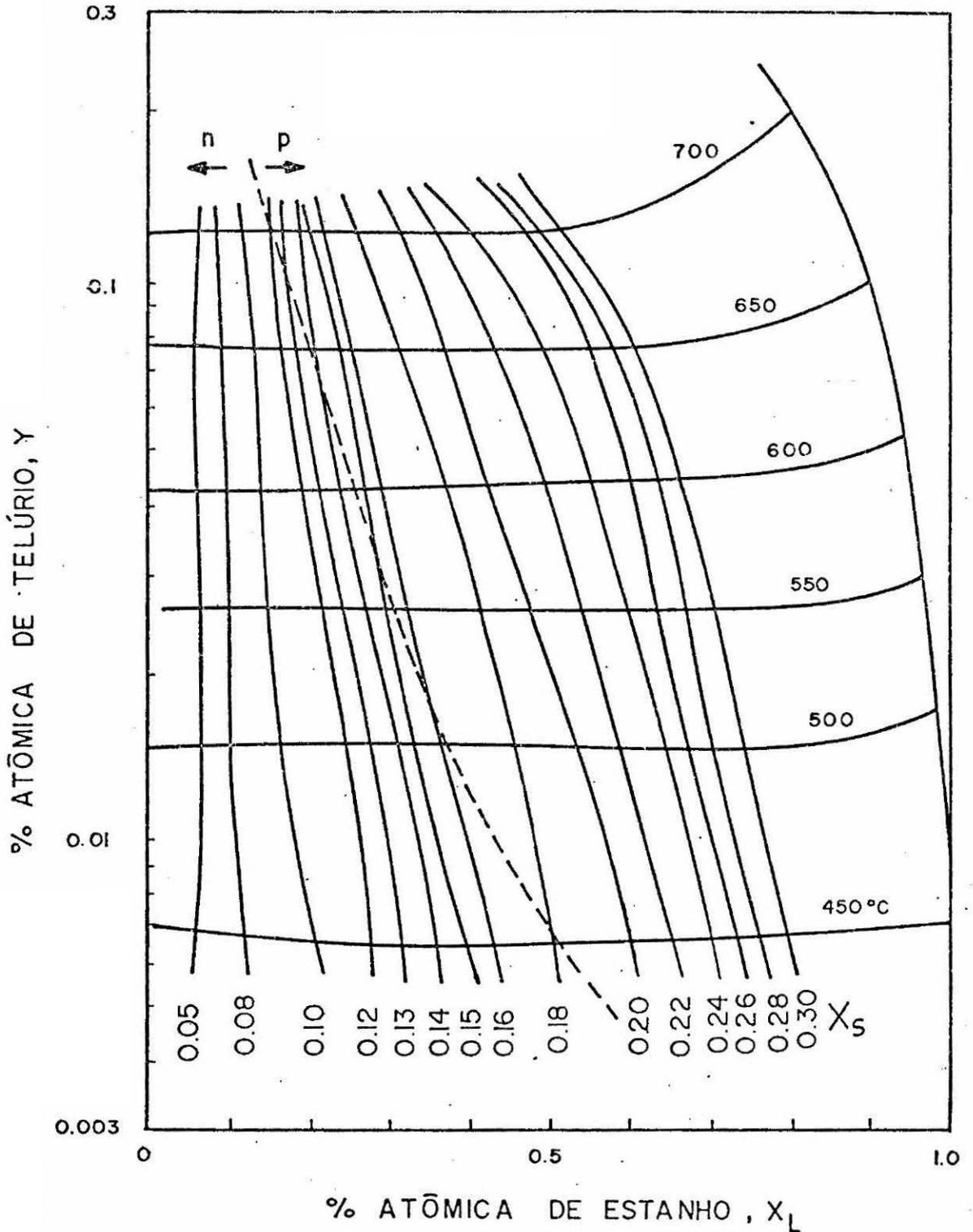


Fig. 1.11 - O diagrama de fase da liga PbSnTe segundo Stafeev et alli, 1978.

FONTE: Bandeira (1985).

As Figuras 1.12 e 1.13 mostram uma coleta^{na} dos dados, segundo Bandeira (1985).

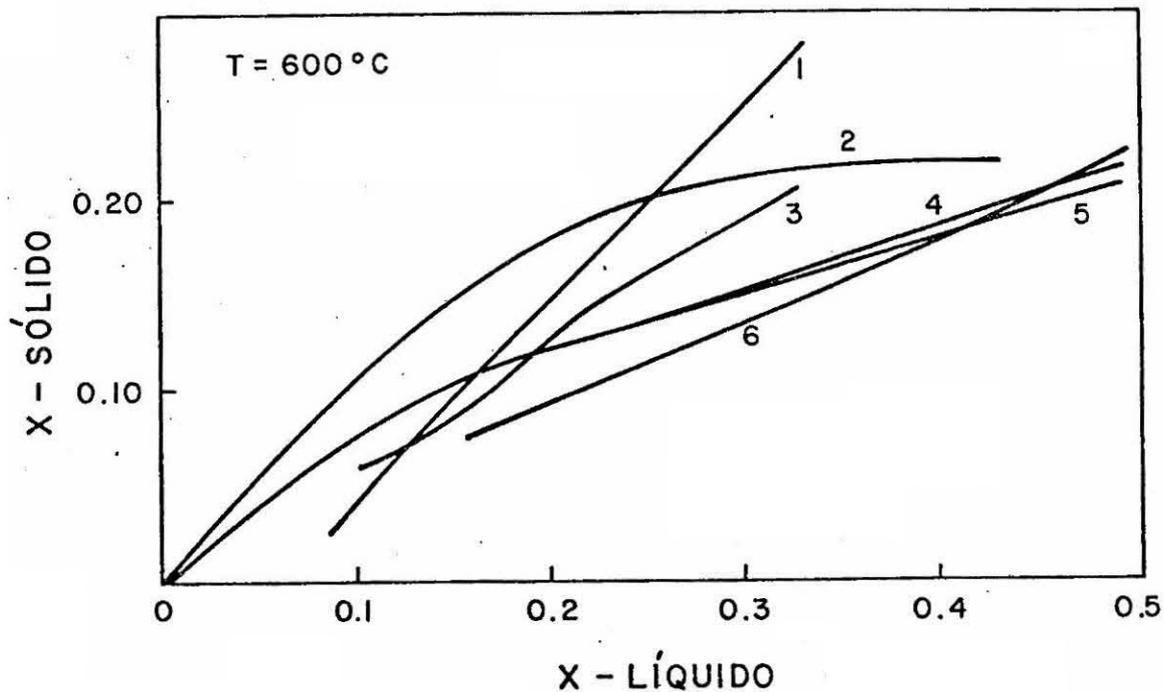


Fig. 1.12 - Composição sólida em função da composição líquida.

FONTE: Bandeira (1985).

- Legenda: 1 - Laugier et alii (1974);
2 - Longo and Andrews (1974);
3 - Tomasetta (1974);
4 - Stafeev et alii (1978);
5 - Tamari and Shtrikman (1978);
6 - Hatto and Crocker (1982).

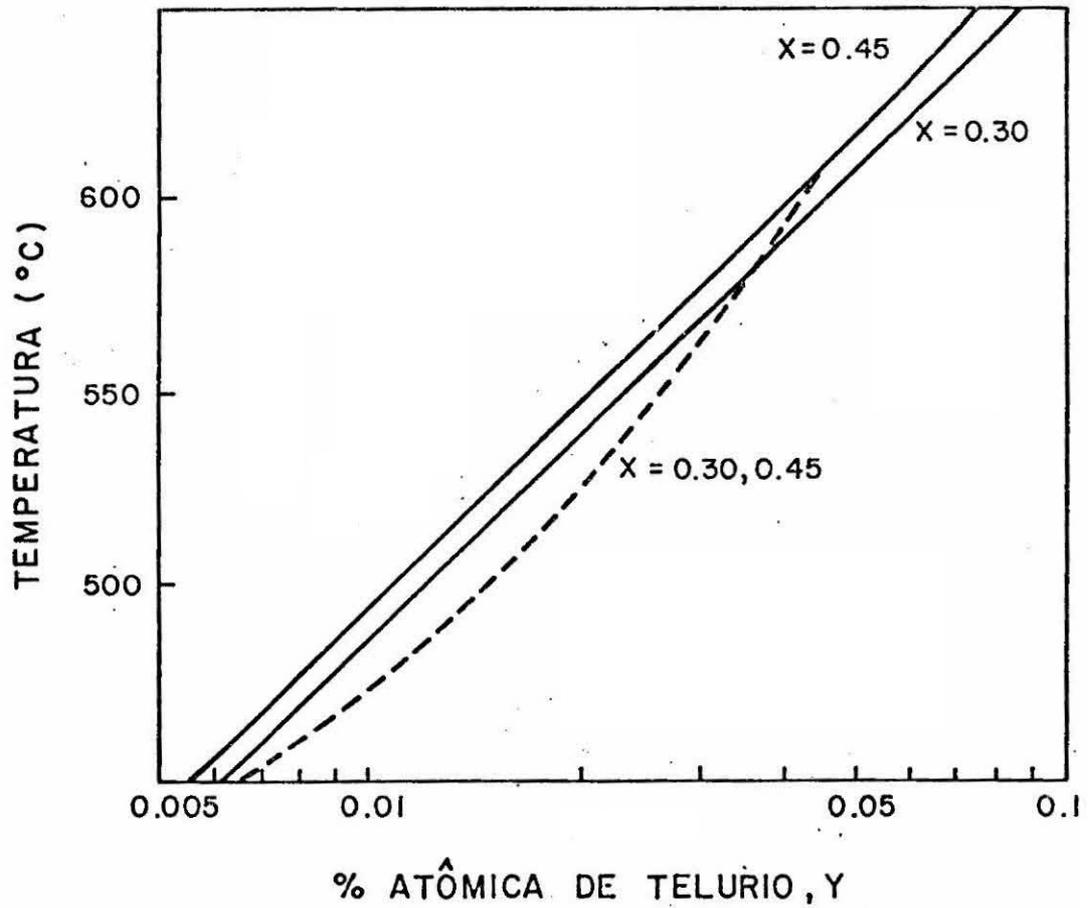


Fig. 1.13 - A temperatura de crescimento em função da solubilidade.
Curva cheia: Astles et alii (1979).
Curva tracejada: Stafeev et alii (1978).

FONTE: Bandeira (1985).

1.3 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Existem várias técnicas para o crescimento de monocristais de PbSnTe. As mais importantes são: Bridgman, Czochralski, transporte por fase vapor e fusão zonal.

Neste trabalho foram usadas a técnica

Bridgman e uma variação da técnica de transporte por fase vapor denominada VLS (vapor-líquido-sólido).

A carga para o crescimento é preparada com os elementos Pb, Sn e Te, com pureza nominal de 99,9999% (Cominco Co.); utilizando-se as equações de balanceamento estequiométrico para a liga $(Pb_{1-x}Sn_x)_{1-y}Te_y$; mostra das abaixo:

$$m(\text{Sn}) = \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{Pb})} \cdot \frac{x}{1-x} \cdot m(\text{Pb}) = 0,5729 \cdot \frac{x}{1-x} \cdot m(\text{Pb}),$$

$$\begin{aligned} m(\text{Te}) &= \frac{M(\text{Te})}{M(\text{Pb})} \cdot \frac{y}{(1-x) \cdot (1-y)} \cdot m(\text{Pb}) = \\ &= 0,6159 \cdot \frac{y}{(1-x) \cdot (1-y)} \cdot m(\text{Pb}), \end{aligned}$$

onde $M(\text{Pb})$, $M(\text{Te})$ e $M(\text{Sn})$ são as massas atômicas de Pb, Te e Sn, respectivamente.

O valor de y utilizado nos crescimentos é 0,49, ou seja, a carga é rica em metal.

O chumbo e o estanho passam por um tratamento químico para a eliminação de óxidos da superfície, enquanto o telúrio é utilizado sem nenhum tratamento.

A limpeza do chumbo é feita utilizando uma solução 1:1:1 por volume de ácido acético glacial (CH_3COOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) e água

destilada, seguida de rápido banho em água destilada e metanol e secagem em fluxo de N_2 -SS:

No caso do estanho a solução utilizada é composta por partes iguais de ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO_3). A ela segue-se banho em H_2O destilada, em metanol e secagem com N_2 -SS.

Antes do crescimento, faz-se a homogeneização e destilação da liga, para a eliminação de impurezas residuais (An, 1984).

No crescimento pelo método Bridgman, a carga destilada é colocada numa ampola de quartzo selada a vácuo (10^{-6} Torr), com a extremidade pontiaguda, para favorecer a formação de um monocristal no início do processo de solidificação, com a presença de um único sítio de nucleação.

A ampola é colocada num forno na posição indicada pela Figura 1.14 onde aparecem o perfil de temperatura do forno e um detalhe do diagrama de fase PbTe-SnTe. Nesta posição toda a carga está na fase líquida.

Lentamente ($v = 0,8$ cm/dia) a ampola é baixada, e assim que sua ponta atinge a temperatura T_0 , começa a ocorrer o processo de solidificação que segue os passos representados do lado direito da Figura 1.14.

Se se pudesse admitir que o coeficiente de

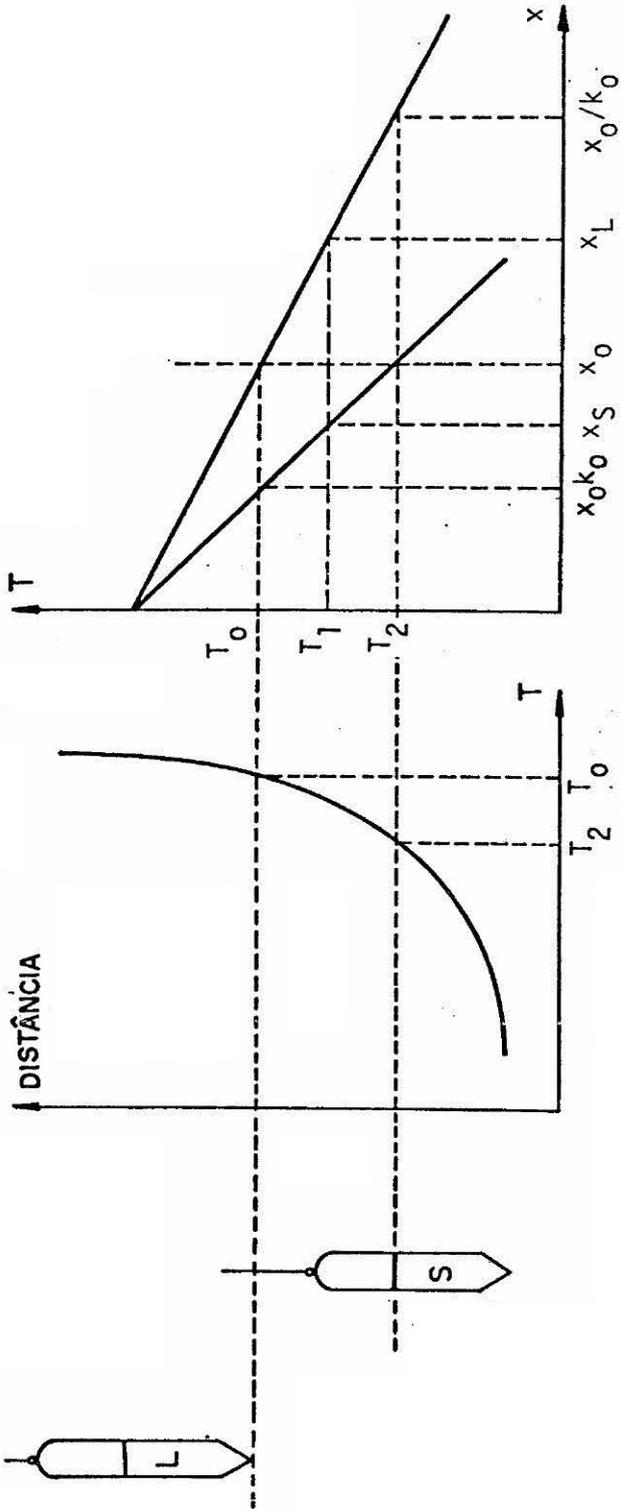


Fig. 1.14 - Diagrama esquemático do crescimento Bridgman. São mostrados o diagrama de fase e o perfil de temperatura do forno.

distribuição do sólido fosse constante, isto é, que

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

onde x_S é a composição sólida e x_L é a composição líquida; e que o processo de solidificação fosse quase estático, isto é, a velocidade de crescimento muito lenta, ter-se-ia no final do processo um sólido de composição uniforme, já que os efeitos da difusão no sólido e no líquido eliminariam os gradientes de concentração.

As fases da solidificação poderiam ser representadas pela Figura 1.15.

Em condições reais, a difusão no sólido é desprezível e a convecção na fase líquida mantém o líquido sempre como uma mistura homogênea. Deste modo, a medida que o sólido vai se formando, o líquido se torna cada vez mais rico em soluto, devido a sua rejeição pelo sólido. Como, em cada instante, as concentrações na interface sólido-líquida correspondem aos valores dados pelo diagrama de fase, as fases da solidificação e o perfil de composição do sólido após o processo podem ser representados como na Figura 1.16.

Nota-se, portanto, uma grande variação na composição de um cristal de PbSnTe obtido pelo processo Bridgman, causada principalmente pela mistura do soluto segregado pelo sólido através da convecção e da difusão na

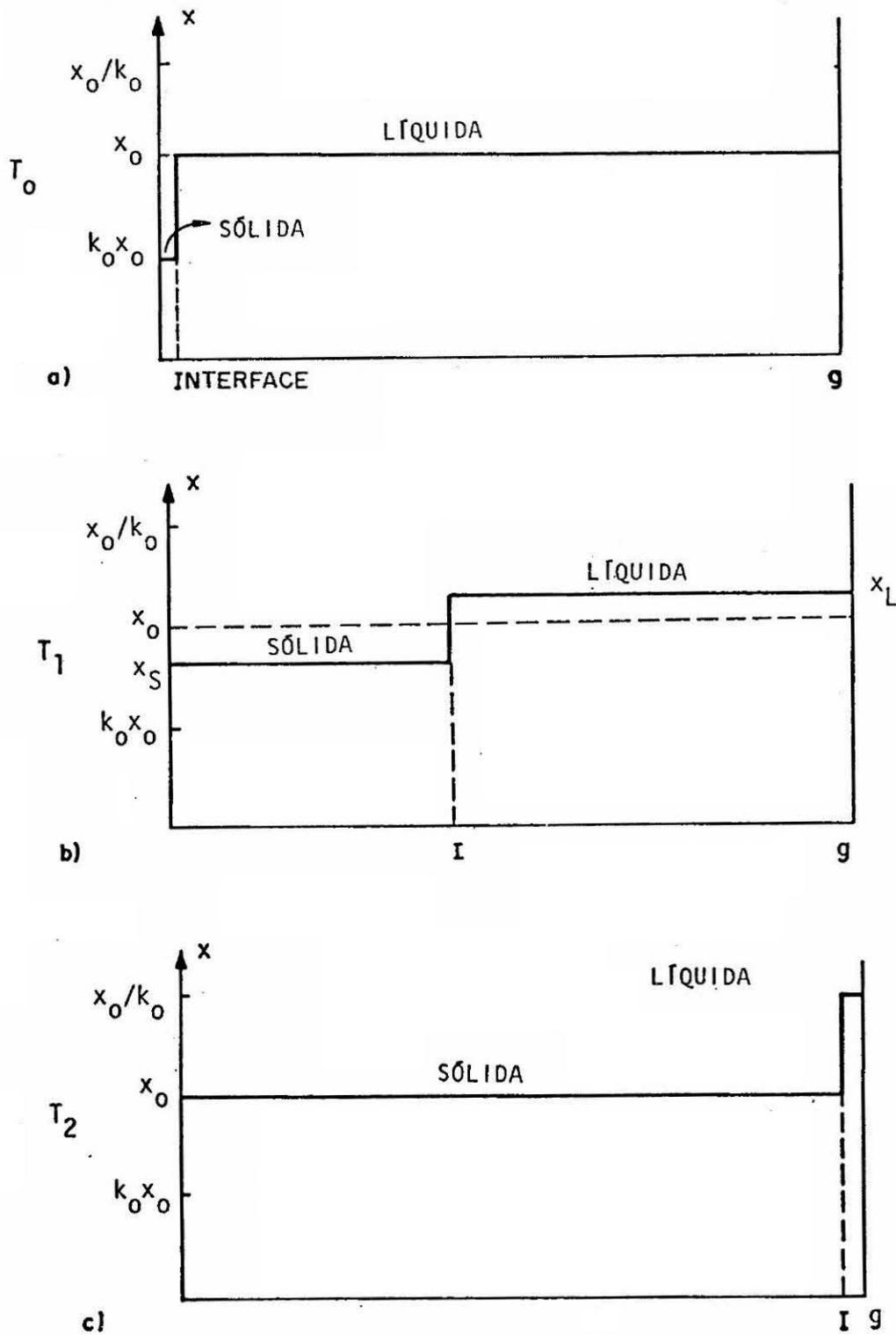


Fig. 1.15 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para as várias fases da solidificação quase estática (caso ideal).

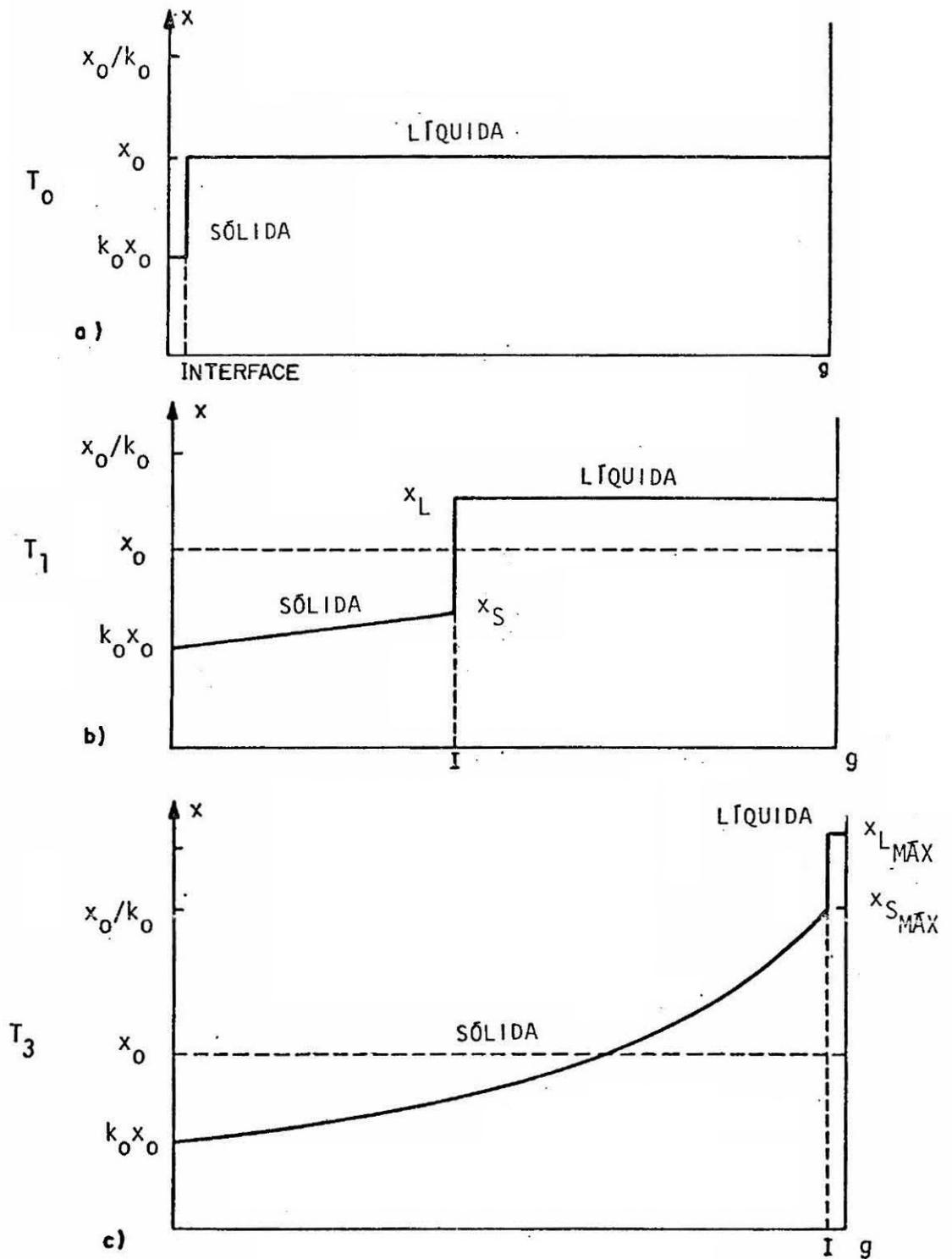


Fig. 1.16 - Perfis de composição versus fração solidificada (g) para as fases de solidificação pelo método Bridgman.

fase líquida.

Na técnica VLS a carga é colocada em uma ampola interna, com uma das extremidades aberta, dentro da ampola de crescimento, como mostra a Figura 1.17.

Esta técnica é uma variação da técnica de transporte por fase vapor, cujas etapas principais são: evaporação da carga, transporte por fase vapor para a zona de condensação, condensação com formação de líquido, difusão na fase líquida e formação do sólido.

Devido a pequena espessura da camada líquida formada (alguns milímetros contra alguns centímetros no caso do Bridgman), a convecção é praticamente eliminada; atingindo-se rapidamente um estágio de equilíbrio no qual a taxa de rejeição do soluto pela fase sólida, por segregação, é igual a taxa de rejeição de soluto por difusão na interface pela fase líquida.

Este equilíbrio será mantido enquanto a camada de líquido mantiver a mesma taxa de rejeição do soluto por difusão, isto é, até o final do processo, quando a espessura da camada começa a diminuir.

As Figuras 1.18 e 1.19 mostram um esquema do crescimento VLS com o perfil do forno, o detalhe do diagrama de fases e as várias fases do crescimento.

Pode-se observar que neste método obtém-se

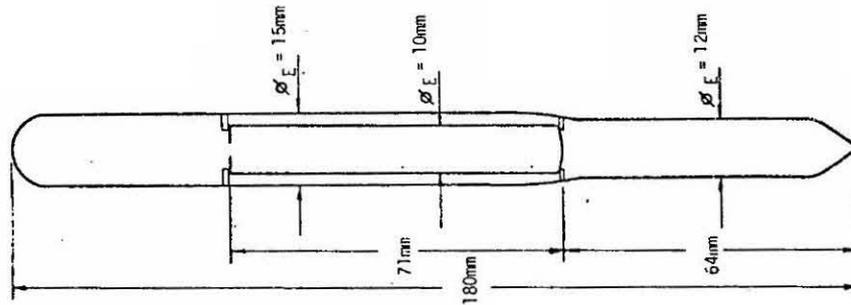


Fig. 1.17 - Ampola de quartzo utilizada no crescimento VLS.

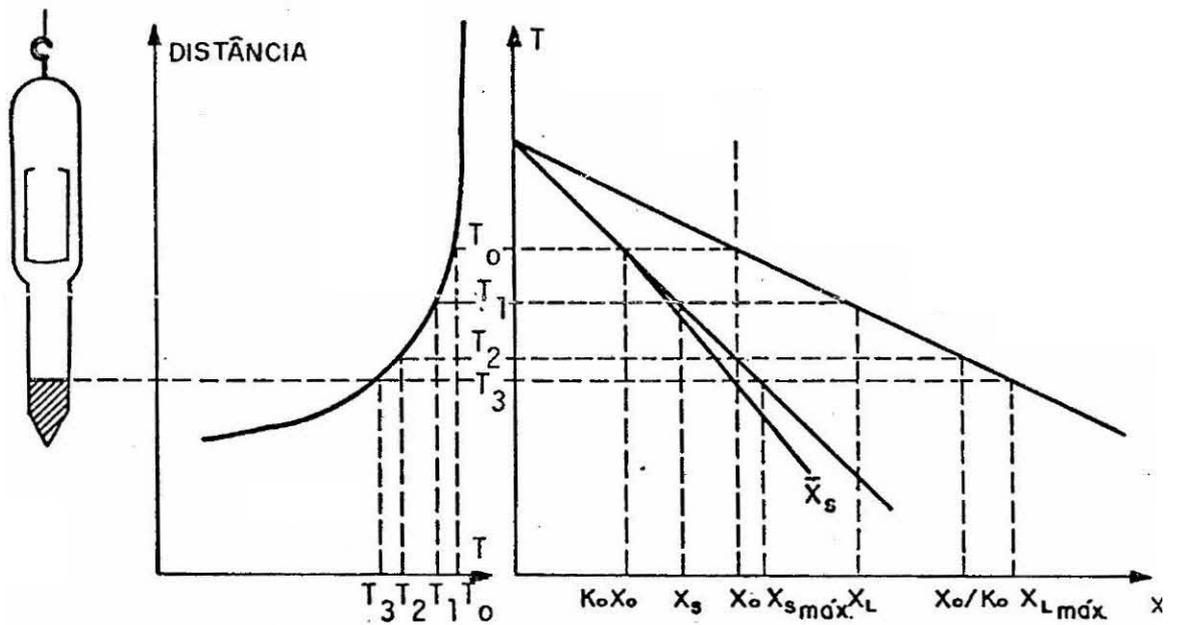


Fig. 1.18 - Diagrama esquemático do crescimento VLS.

FONTE: An (1983).

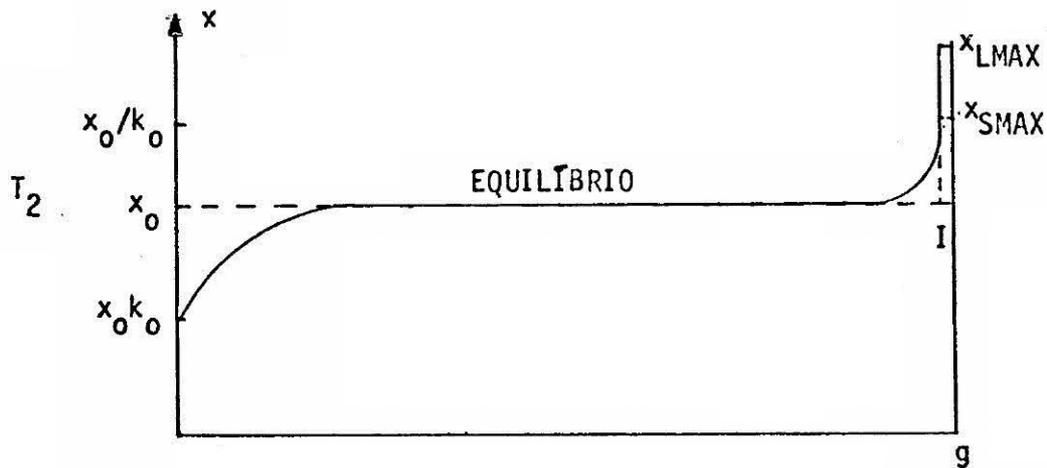
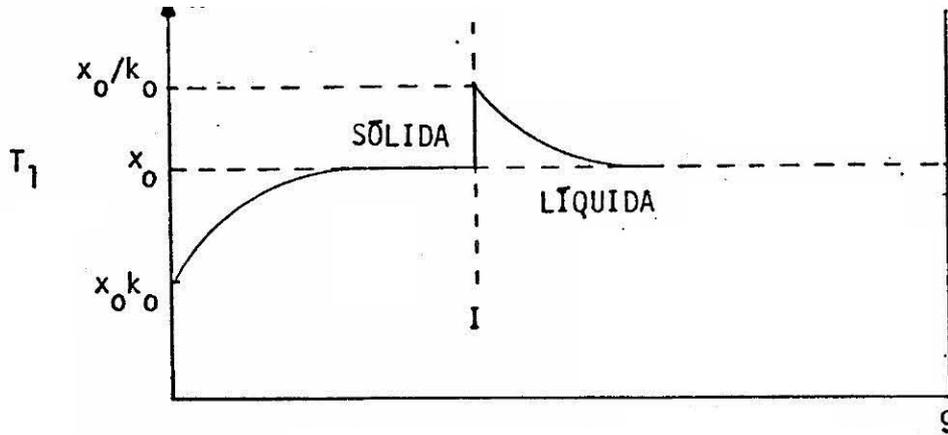
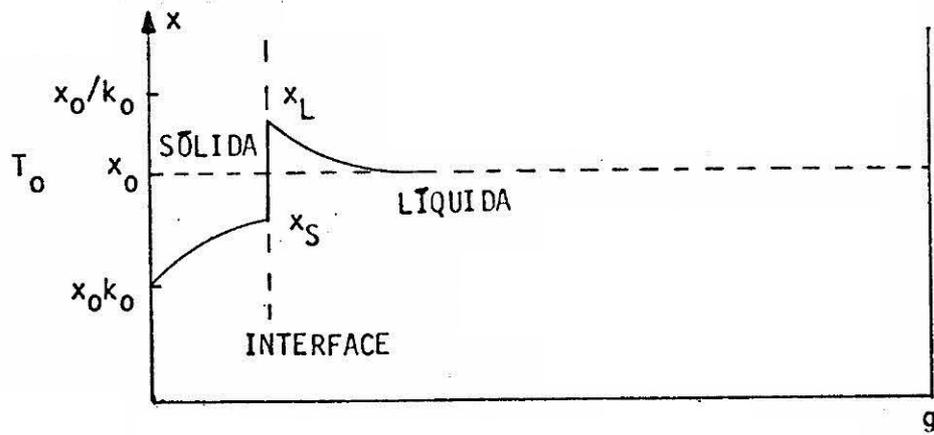


Fig. 1.19 - Perfis de composição versus fração solidificada para as várias fases de solidificação pelo método VLS.

uma homogeneidade bem superior à do método Bridgman, o que é confirmado por crescimentos idênticos, utilizando as duas técnicas, realizados por An (1984), mostrados na Figura 1.20.

Neste trabalho os cristais de PbTe foram obtidos utilizando o método Bridgman, já que não há problemas com segregação, e os cristais de PbSnTe foram obtidos com a técnica VLS.

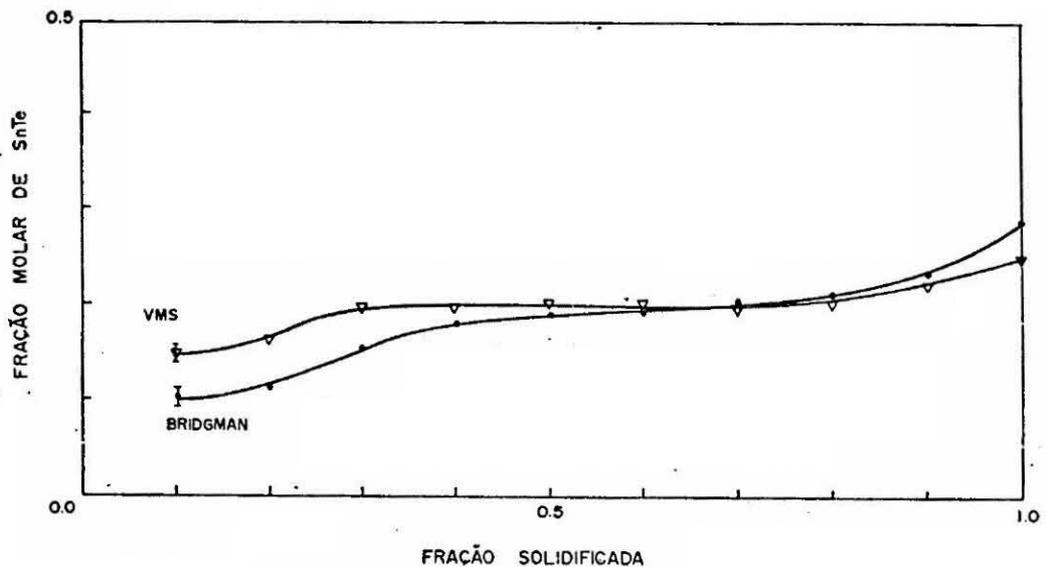


Fig. 1.20 - Distribuição axial de Sn em Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te para os crescimentos Bridgman e VLS (v = 1,75 cm/dia - dT/dx = 20 °C/cm).

FONTE: An (1984).

•
• •

CAPÍTULO 2

EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA

2.1 - INTRODUÇÃO

A técnica da epitaxia a partir da fase líquida, na qual uma camada epitaxial é crescida sobre um substrato pela deposição a partir de uma solução saturada na interface de crescimento, foi introduzida em 1963.

Hoje, o crescimento por LPE é uma das técnicas mais usadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, tais como detetores e lasers com uma grande variedade de materiais tais como GaAs, InGaAs, PbSnTe, HgCdTe, etc.

As maiores vantagens desta técnica são a facilidade no controle da composição e espessura da camada, características elétricas da camada melhores que as do substrato, reprodutibilidade e baixo custo, quando comparada com técnicas tais como implantação iônica e epitaxia por feixe molecular (MBE).

2.2 - PRINCÍPIOS DO CRESCIMENTO POR LPE

O sistema de LPE deve permitir que a solução de crescimento fique em contato com o substrato por um período predeterminado, durante o qual a temperatura, sob condições rigorosamente controladas, será abaixada.

Existem três técnicas principais para fazer o contato entre a solução e o substrato.

Na primeira delas, a solução e o substrato são colocados nas extremidades opostas de um bote que é colocado dentro de um tubo com atmosfera controlada. O tubo fica dentro de um forno que pode ter qualquer uma de suas extremidades levantadas. No início do processo, a parte que contém o substrato fica mais alta. O contato é feito abaixando esta ponta e permitindo que a solução escorra para cima do substrato. Terminado o crescimento, o forno é colocado na posição original e a solução volta para a outra extremidade da ampola.

A desvantagem deste método é a dificuldade para remover completamente a solução do substrato e para crescer várias camadas.

No segundo método, utiliza-se um forno vertical e, dentro do tubo de crescimento, na extremidade mais baixa, um cadinho que contém a solução. Na outra extremidade o substrato é preso por um pino móvel. O crescimento ocorre mergulhando o substrato dentro da solução de crescimento e, depois de certo tempo, trazendo-o de volta para cima.

A grande desvantagem é que as camadas normalmente não tem espessura uniforme. Apesar disso este têm sido o método utilizado em produção comercial de detectores de HgCdTe.

O terceiro e mais importante método, que é utilizado neste trabalho, emprega um forno horizontal e um bote de crescimento como o da Figura 2.1.

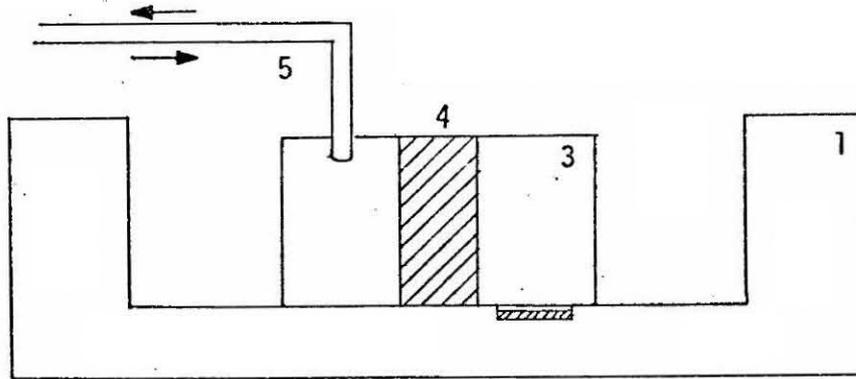


Fig. 2.1 - Bote de crescimento simplificado.

- Legenda: 1 - parte fixa;
2 - poço para o substrato;
3 - régua deslizante;
4 - poço para a solução;
5 - vareta para deslocamento da régua.

O bote, feito de grafite ultrapuro, é constituído de duas partes: uma que contém um poço, onde é colocado o substrato; e a outra, móvel, com outro poço, onde é colocada a solução.

O contato entre a solução e o substrato é feito deslocando a régua móvel de tal maneira que a solução fique sobre o substrato. Ao final do crescimento a régua é movida novamente, retirando-se a solução de cima do substrato.

O ciclo térmico típico, qualquer que seja o método de contato solução-substrato utilizado, é mostrado

na Figura 2.2.

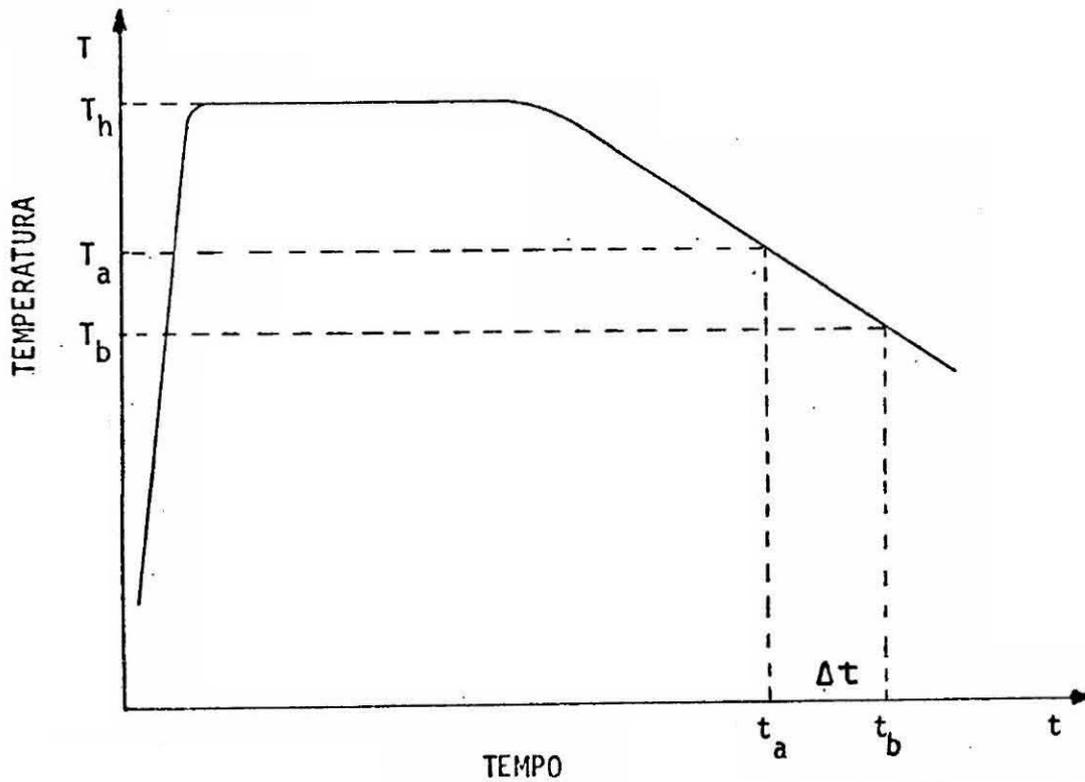


Fig. 2.2 - Ciclo térmico típico.

Legenda: T_h - temperatura de homogeneização;
 T_a - temperatura de contato;
 T_b - temperatura de retirada da solução;
 Δt - tempo de crescimento.

A temperatura é elevada acima do ponto de fusão da solução e mantida aí para a homogeneização. A temperatura é então baixada, segundo um gradiente constante (0,1 a 1°C/min). Quando é atingida a temperatura na qual se deseja fazer o crescimento, substrato e solução são colocados em contato, enquanto a temperatura continua a diminuir. Depois de um intervalo de tempo, Δt , o contato é desfeito e todo o sistema é resfriado.

De acordo com a temperatura em que é feito o contato da solução com o substrato, define-se três técnicas principais de crescimento (ver Figura 2.3).

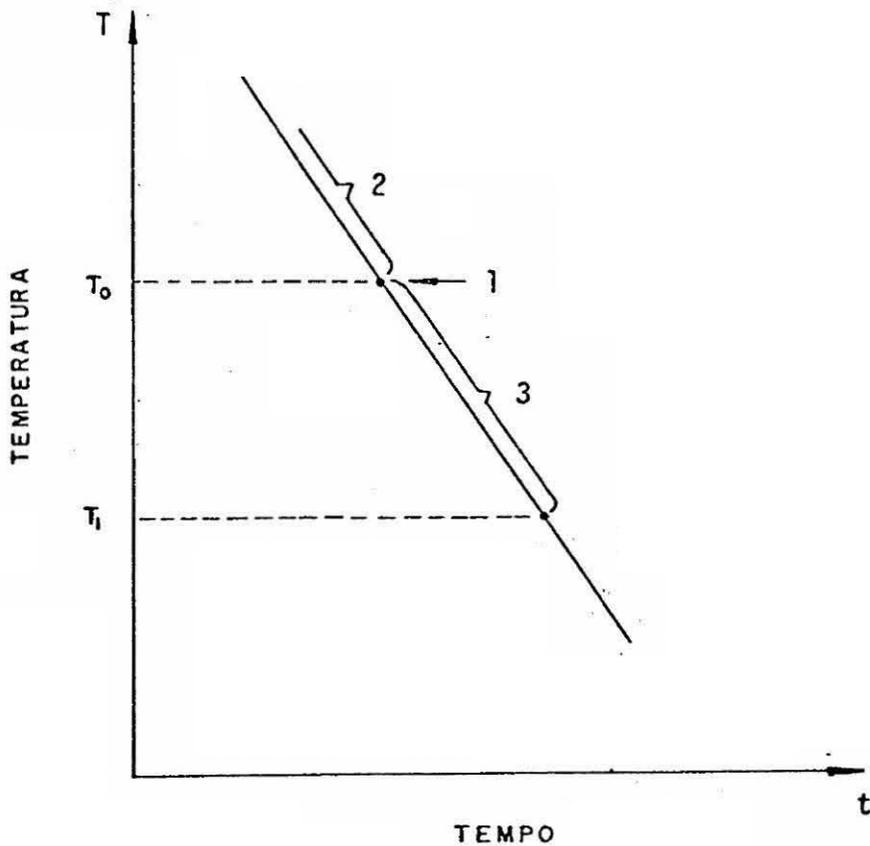


Fig. 2.3 - Principais tipos de crescimento.

- Legenda: 1 - crescimento em equilíbrio;
2 - crescimento subsaturado ou sub-resfriado;
3 - crescimento supersaturado ou super-resfriado;
 T_0 - temperatura de saturação;
 T_1 - temperatura de máximo super-resfriamento.

O crescimento em equilíbrio consiste em fazer o contato quando a temperatura, durante a descida programada, atinge T_0 , que é a temperatura na qual a solução se torna saturada (dada pelo diagrama de fase), de tal

maneira que a solução e o substrato estão em equilíbrio no momento do contato. Numa variação deste método, a temperatura é mantida constante, próxima do valor de T_0 , no início do processo, e a solução é colocada em contato com um segundo substrato, chamado substrato de sacrifício, em outro poço para substrato. Após atingir o equilíbrio, a solução é colocada sobre o substrato de crescimento propriamente dito e o resfriamento é iniciado. Este procedimento garante que existe equilíbrio no início do processo de crescimento, sem a necessidade de conhecimento detalhado do diagrama de fase.

No crescimento subsaturado, como o nome diz, a solução entra em contato com o substrato antes de se tornar saturada, (numa temperatura $T > T_0$), havendo, portanto, uma dissolução do substrato antes do crescimento da camada epitaxial. Esta técnica é utilizada para eliminar possíveis defeitos e impurezas existentes na superfície do substrato.

O terceiro método, chamado de crescimento supersaturado, pode ser usado quando a solução pode ficar supersaturada, sem no entanto haver cristalização espontânea. Nesta técnica, o contato é feito em uma temperatura $T < T_0$, e $\Delta T = T_0 - T$, indica o grau de super-resfriamento do sistema ($\Delta T_M = T_0 - T_1$, é o máximo grau de super-resfriamento admitido pelo sistema).

No caso do sistema Pb-Sn-Te, esta última técnica é a que produz melhores resultados e será discutida

da em detalhes nas Seções 2.3 e 2.4.

Existem algumas limitações no crescimento de camadas quando se utiliza o método de crescimento epitaxial por LPE.

A primeira delas está na impossibilidade de crescer camadas de boa qualidade, quando a diferença entre os parâmetros de rede da camada e do substrato excede 1%. A perfeição da camada é afetada mesmo para diferenças de parâmetros de rede tão pequenas quanto 0,02%.

Existem, também, restrições quanto ao tipo de camadas que podem ser crescidas quando não se usam dopantes, como pode ser observado pela Figura 1.11.

Nota-se, por exemplo, que para $x_S < 0,12$, apenas camadas tipo N podem ser crescidas, enquanto para $x_S > 0,18$, só é possível o crescimento de camadas tipo P.

Este problema, que limita as estruturas dos detetores que podem ser fabricados, pode ser contornado com a utilização de dopantes, que são colocados diretamente na solução de crescimento, nas concentrações desejadas.

Os principais dopantes utilizados são cádmio (Cd), índio (In) e o tálio (Tl). O cádmio e o índio são dopantes tipo N, sendo que o Cd é o mais usado, já que o In reduz o tempo de vida dos portadores, o que modifica a resposta espectral dos detetores (ver Seção 3.4)

(Shahar et alii, 1983). O tálio é utilizado como dopante tipo P.

Dependendo da concentração do dopante na solução, pode-se tanto reduzir a concentração de portadores, como mudar o tipo de condutividade. Para uma camada de $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ (tipo P, sem dopantes) uma concentração de Cd da ordem de 10^{18} cm^{-3} irá mudar a condutividade para o tipo N.

Outro problema é a dificuldade de se obter uniformidade na composição da camada e na concentração de dopantes, na direção de crescimento, devido ao fato de que, geralmente, o coeficiente de distribuição dos elementos da solução é diferente de 1, o que origina um gradiente de concentração e composição, como no caso do crescimento pelo método Bridgman, descrito na Seção 1.3.

Este fato restringe a espessura da camada que pode ser crescida por LPE, para alguns microns ($\sim 20 \mu\text{m}$).

Outro fator que altera a composição da camada e pode prejudicar o desempenho dos detetores fabricados por este processo, é a difusão de um elemento de uma camada para outra ou para o substrato.

Desta forma a escolha da temperatura de crescimento e da velocidade de resfriamento a serem utilizadas torna-se bastante delicada, já que quanto maior a

temperatura, maior o coeficiente de difusão, e quanto menor a velocidade, maior o tempo de crescimento e portanto, maior a difusão.

Na Figura 2.4, vê-se a dependência do coeficiente de difusão de Sn e da espessura da camada de composição variável com a temperatura.

O princípio de crescimento utilizando LPE está no fato de que o resfriamento de uma solução saturada em contato com um substrato monocristalino pode causar a deposição de uma camada também monocristalina sobre o substrato, já que com a redução da temperatura, a solubilidade do soluto diminui.

Previsões teóricas podem ser feitas adotando um modelo no qual o transporte de soluto até a interface ocorre apenas por difusão, a solução é isotérmica e existe uma situação de equilíbrio na interface, de tal maneira que a concentração da solução neste local seja dada pelo diagrama de fase do sistema. Além disso, admite-se que a deposição ocorre apenas no substrato e não em outros pontos da solução, isto é, não há nucleação espontânea.

Se estas hipóteses são válidas, é possível calcular a taxa de crescimento e a espessura das camadas, resolvendo-se uma equação de difusão unidimensional com as condições de contorno adequadas a cada tipo de crescimento e geometria utilizada (Carlaw et alii, 1959; Long et alii, 1974).

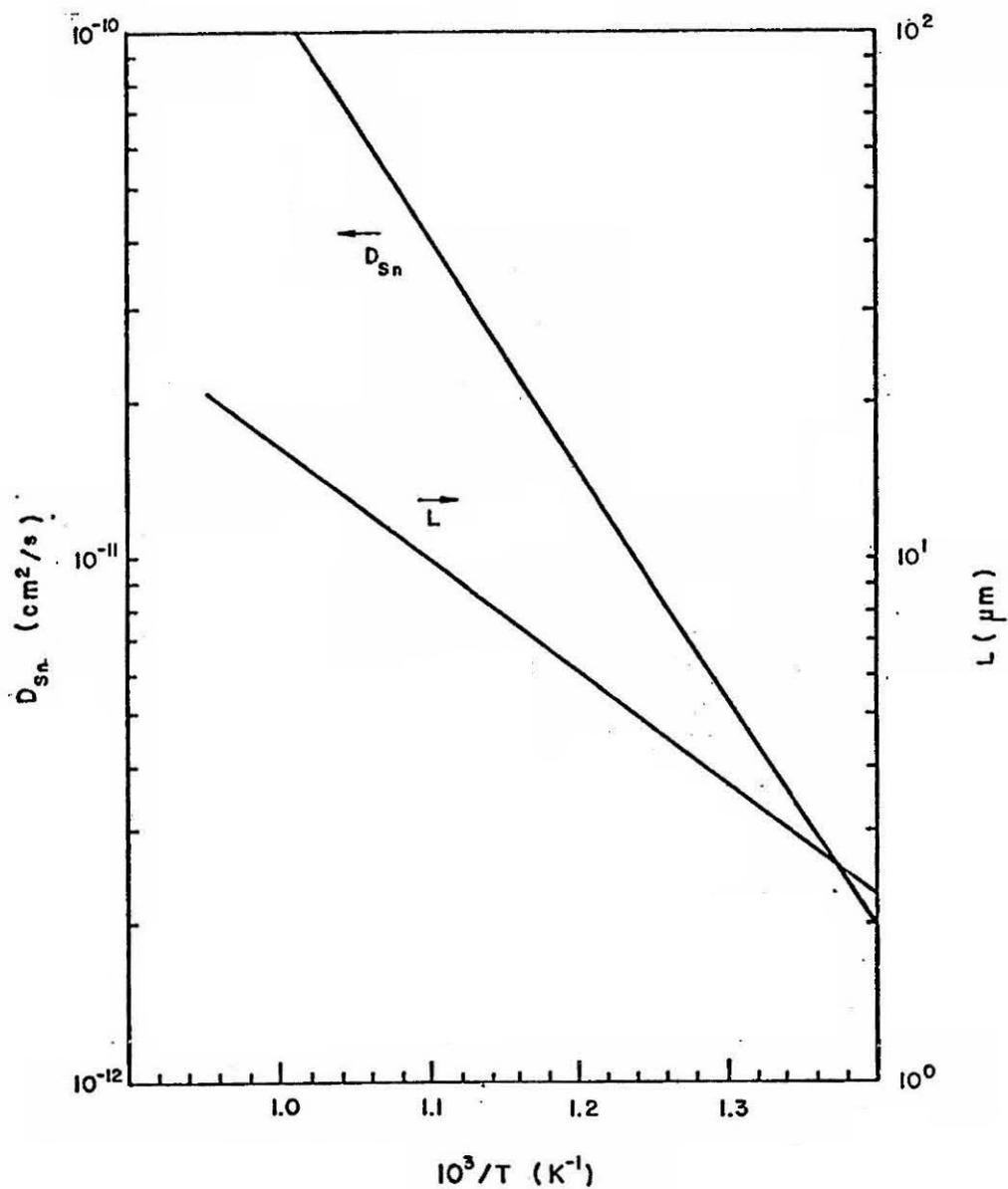


Fig. 2.4 - Dependência do coeficiente de difusão do Sn, D_{Sn} , e da espessura da camada de composição variável, L , com a temperatura.

FONTE: Stafeev et alii (1978).

2.3 - A TÉCNICA UTILIZADA

2.3.1 - O SISTEMA

O sistema de crescimento utilizado neste trabalho é apresentado na Figura 2.5.

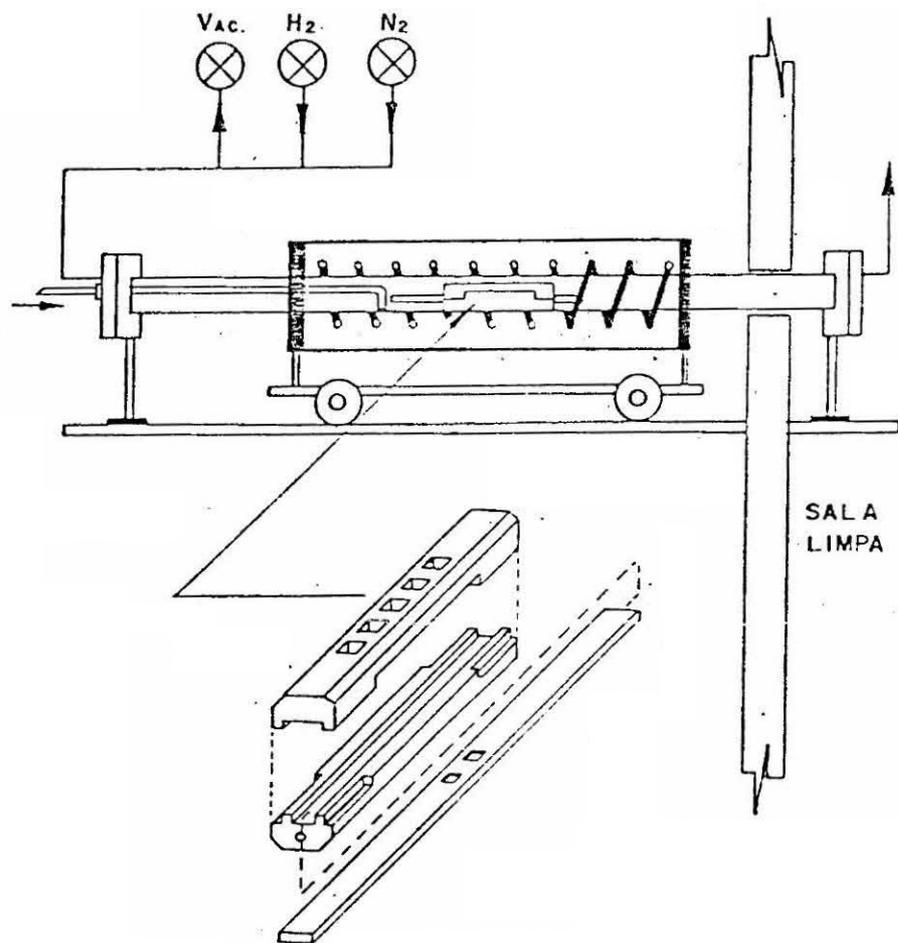


Fig. 2.5 - Sistema de crescimento.

Emprega-se um forno horizontal semitranspa

rente, construído com tubos de quartzo cobertos com fina camada de ouro o que reduz a troca de calor por irradiação e, ao mesmo tempo, permite uma visão de todo o seu interior.

O forno possui três zonas, cuja potência é fornecida por tiristores (Eurotherm) acionados por um controlador central e 2 escravos laterais, o que permite um perfil de temperatura plano ao longo do bote de crescimento, com um desvio de $0,5^{\circ}\text{C}$ e estabilidade de $0,1^{\circ}\text{C}$.

O bote de crescimento, mostrado na Figura 2.6, é feito de grafite ultrapuro e consiste de 2 partes: a primeira contém, no fundo, um poço para o substrato ($6 \times 6 \times 0,47 \text{ mm}$) e um orifício longitudinal para o termopar, que passa por baixo do poço. A segunda parte, deslizante, contém 2 poços para a colocação das soluções de crescimento e um apoio para o bastão de quartzo, que é utilizado para sua movimentação.

O bote é colocado dentro de um tubo de quartzo que está conectado com um sistema de admissão de gases e com uma bomba de vácuo.

O sistema de gases, que permite a admissão tanto de N_2 superseco como de H_2 ultrapuro, está equipado com um purificador de H_2 (Matheson, 8372), removedor de O_2 , removedor de partículas e óleo e medidores de pressão e fluxo de gases. Um esquema do sistema de gases pode ser visto na Figura 2.7.

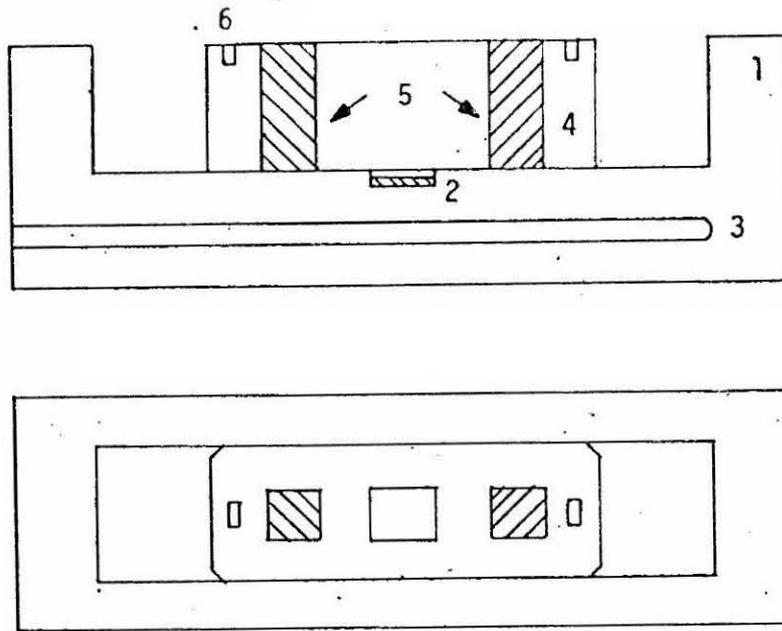


Fig. 2.6 - Bote de crescimento utilizado.

- Legenda: 1 - parte fixa;
2 - poço para o substrato;
3 - orifício para o termopar;
4 - régua móvel;
5 - poços para as soluções;
6 - apoio para a vareta de movimentação.

Todo esse sistema está montado em uma sala limpa. O reator epitaxial juntamente com as linhas de gases e vácuo que são estanques, estão montados em uma sala com filtros, fluxo turbulento e pressão positiva enquanto que a boca de carregamento do reator atravessa uma parede, encontrando-se numa sala limpa, com filtros absolutos de classe 10.000. Nesta sala, com uma bancada de fluxo laminar de classe 100, são preparadas as soluções, é feita a limpeza final do substrato e o bote de crescimento é introduzido no reator epitaxial.

Durante todo o tempo, exceto durante o cres

um fluxo de H₂-UP que é mantido por pelo menos 20 min antes do aquecimento do sistema e durante todas as etapas do crescimento.

Após o crescimento, o forno é resfriado à temperatura ambiente, o fluxo de H₂-UP é substituído pelo fluxo de N₂-SS e o tubo é aberto para que o bote seja descarregado.

É importante frisar que quanto menor for o tempo de tratamento térmico, menores são os problemas de difusão, ataque térmico do substrato e evaporação de parte do telúrio da carga. O ideal é que o forno possa se deslocar, sendo colocado sobre o bote de crescimento, pré-aquecido e retirado logo após o término do crescimento; e por isto é montado sobre trilhos, que permitem a sua movimentação.

2.3.2 - A PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os monocristais crescidos segundo a descrição da Seção 1.3 e com as características mostradas na Tabela 2.1, são orientados na direção (100) pelo método de Laue, utilizando-se aparelhagem de raio-X (Rigaku), com precisão de 1°.

Após a orientação, o cristal é cortado em fatias de 1 mm de espessura, utilizando uma serra de fio (Laser Technol, 2006-A).

TABELA 2.1

CARACTERÍSTICAS DOS SUBSTRATOS UTILIZADOS

CARACTERÍSTICAS	PbTe	Pb _{0,8} Sn _{0,2} Te
Deslocamentos	2.10 ³ cm ⁻²	5.10 ⁶ cm ⁻²
Inclusões	sim	sim
Resistividade (77 K)	-	5.10 ⁻⁴ .cm
Concentração	10 ¹⁸ cm ⁻³	10 ¹⁹ cm ⁻³

Antes do polimento, as fatias são cortadas em retângulos de 5,9 x 5,0 mm a fim de se encaixarem no poço do bote de crescimento, que tem as extremidades arredondadas.

O processo de polimento envolve o polimento com abrasivos 9 T e 5 T (alumina, Microgrit) em placa de vidro, 2 T em placa de piche, 2 T em pano para polimento (Prazis) e um polimento mecano-químico em solução de Iodo-Metanol, preparada com 5g de iodo em 20 ml de metanol.

No final do processo de polimento o substrato tem espessura entre 390 e 450 µm e apresenta a superfície espelhada, livre de riscos, mas com alguns pontos devido a defeitos no substrato (inclusões e deslocamentos).

A Figura 2.8 mostra uma fotografia do substrato após o processo de polimento, após um tratamento químico para revelar a densidade de deslocamentos.

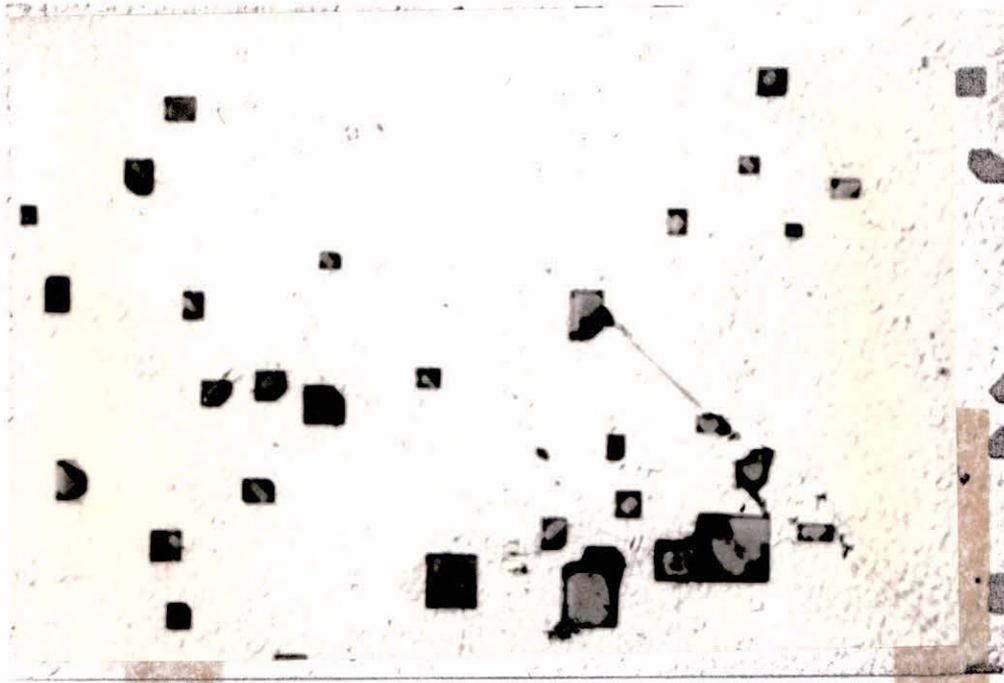


Fig. 2.8 - Substrato após 2 min de Norr etch (2 V).
A densidade de deslocamento é da ordem de 10^2 cm^{-2} .

Em alguns casos, após o processo de polimento, observou-se um desvio de até 4° do plano (100) o que indica ser o processo bastante delicado. Notou-se que parte deste desvio origina-se no corte das fatias, já que este material é muito macio e a serra de fio tende a desviar-se da direção de corte.

Imediatamente antes de cada crescimento, o substrato é submetido a uma lavagem com metanol e a um polimento eletrolítico (Norr Etch) em uma solução que contém 20g KOH, 45 ml de H_2O , 35 ml de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ e 20 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Utiliza-se uma diferença de potencial de 10 V durante apenas 15 segundos. Após o polimento, é feita uma lavagem em H_2O , destilada por 20 min, e uma secagem em

N₂-SS.

A Figura 2.9 mostra uma fotografia do substrato após o polimento final, pronto para ser colocado no bote.

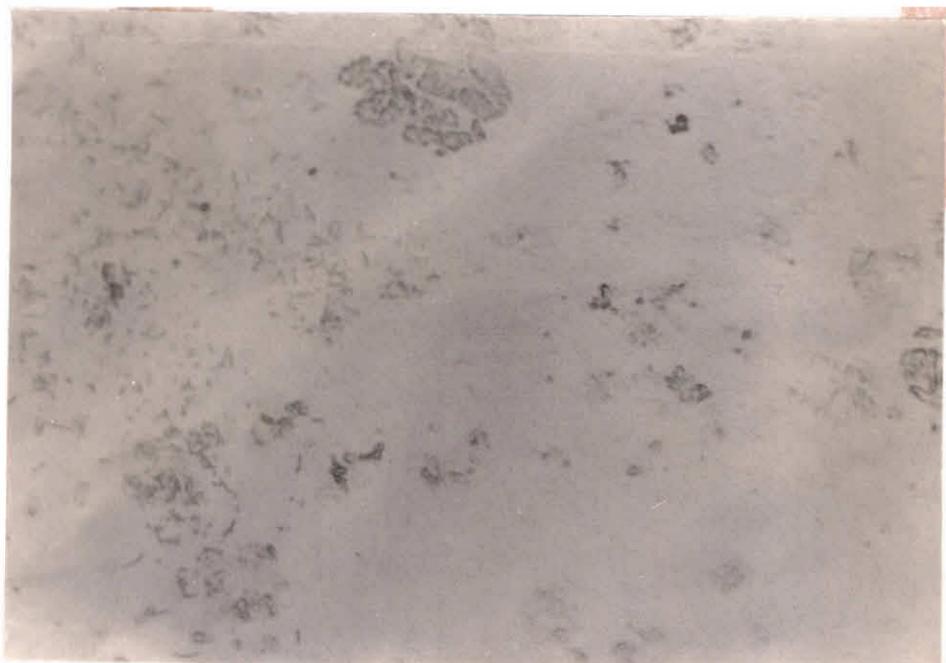


Fig. 2.9 - Substrato após Norr etch final (10 V, 15 s), pronto para ser colocado no bote.

2.3.3 - A PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

As soluções utilizadas no crescimento são preparadas a partir de chumbo e estanho com pureza nominal de 99,9999% (Cominco, CO) e PbTe preparado a partir dos elementos chumbo e telúrio.

Enquanto o PbTe é destilado, o chumbo e o estanho sofrem o mesmo tratamento químico descrito na Seção 1.3, visando uma limpeza da superfície.

Para o cálculo das massas necessárias para obtenção de uma solução de composição $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{Te}_y$, utilizam-se as equações abaixo, válidas para soluções ricas em metal ($y < 0,5$):

$$m(\text{PbTe}) = \frac{M(\text{Pb}) + M(\text{Te})}{M(\text{Pb})} \cdot \frac{y}{(1-2y-x+xy)} \cdot m(\text{Pb}),$$

$$m(\text{PbTe}) = 1,616 \cdot \frac{y}{(1-2y-x+xy)} \cdot m(\text{Pb}),$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{M(\text{Sn})}{M(\text{Pb})} \cdot m(\text{Pb}) + \frac{M(\text{Pb})}{M(\text{Pb})+M(\text{Te})} \cdot m(\text{PbTe}),$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{x}{1-x} \cdot 0,573 \cdot m(\text{Pb}) + 0,355 \cdot m(\text{PbTe}),$$

onde $M(\text{Pb})$, $M(\text{Te})$ e $M(\text{Sn})$ são as massas atômicas de Pb, Te e Sn. A região de existência de y é indicada na Figura 2.10:

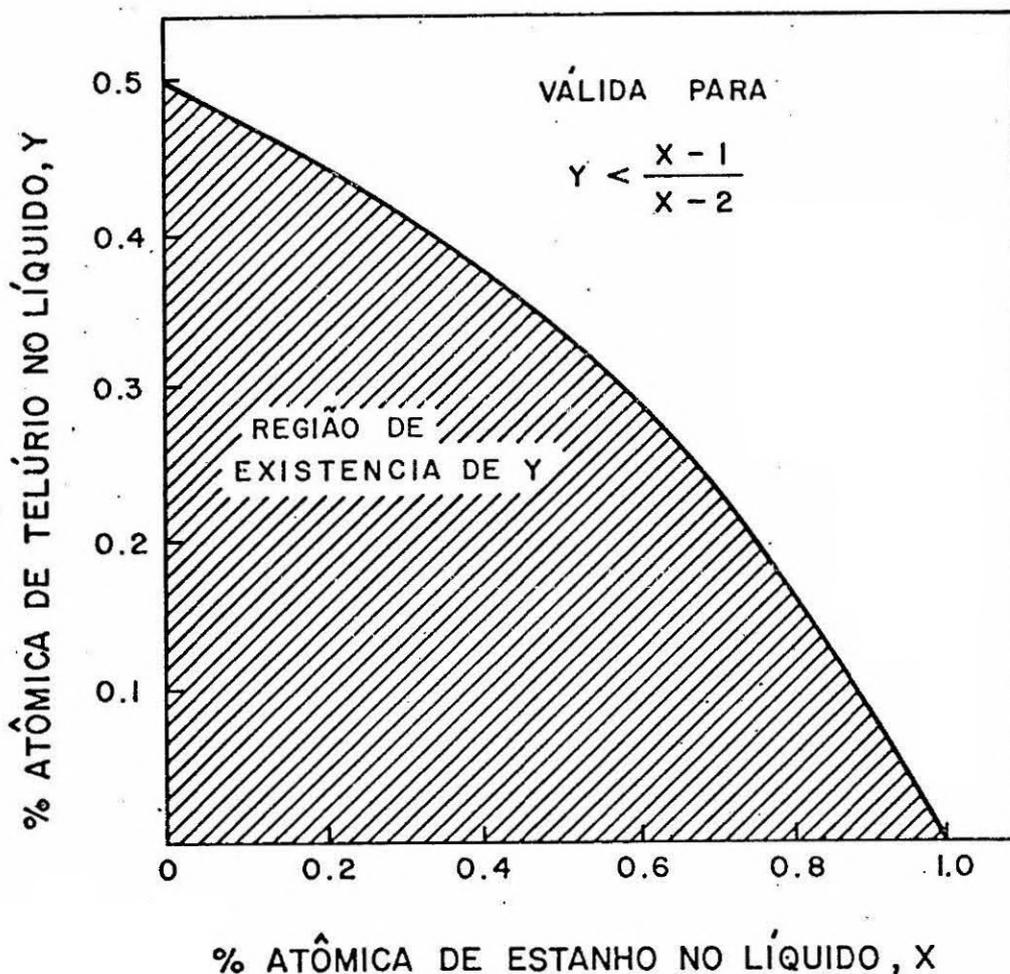


Fig. 2.10 - Região de existência da porcentagem atômica de Te na fase líquida, em relação a porcentagem atômica de Sn na fase líquida.

FONTE: Bandeira (1985).

A pesagem da massa é feita utilizando-se balança analítica (Sartorius, 2462) com precisão de 0,0001 g.

A escolha da composição da solução que determina a temperatura de crescimento e a composição da camada é feita baseando-se nos dados da Figura 1.11. Durante

o processo de crescimento a temperatura é confirmada para cada solução utilizada, como será descrito na próxima seção.

Observou-se que, apesar do processo de limpeza usado nos elementos da solução, às vezes esta apresenta manchas e pontos escuros na superfície, após a fusão completa.

Estas manchas, que em alguns casos impedem uma boa observação da solução durante o crescimento, podem ser provenientes do próprio bote de crescimento, que solta um pouco de pó de grafite, ou de óxidos residuais, principalmente no chumbo, formados no curto espaço de tempo entre a sua limpeza e o carregamento do bote.

Foram feitas tentativas de reaproveitamento da solução de crescimento, isto é, sua reutilização após ser retirada do sistema e ficar algum tempo guardada.

Os resultados obtidos até o momento não permitem concluir se este procedimento tem alguma influência nos dispositivos fabricados, mas o processo de crescimento transcorre normalmente, ou seja a solução apresenta as mesmas características, com exceção da temperatura de crescimentos subsequentes, que diminui.

Este fato já era esperado, já que numa solução de composição, $Pb_{1-y}Te_y$, com $y = 0,015$, durante o 1º crescimento, ter-se-á a formação de $Pb_{0,5}Te_{0,5}$, o que fará

com que o restante da solução tenha composição Pb_{1-y}, Te_y , com $y' < 0,015$. Pela figura 1.11 pode-se ver que valores de y menores correspondem a temperaturas menores.

2.3.4 - O CICLO TÉRMICO

O ciclo térmico utilizado nos crescimentos é mostrado na Figura 2.11.

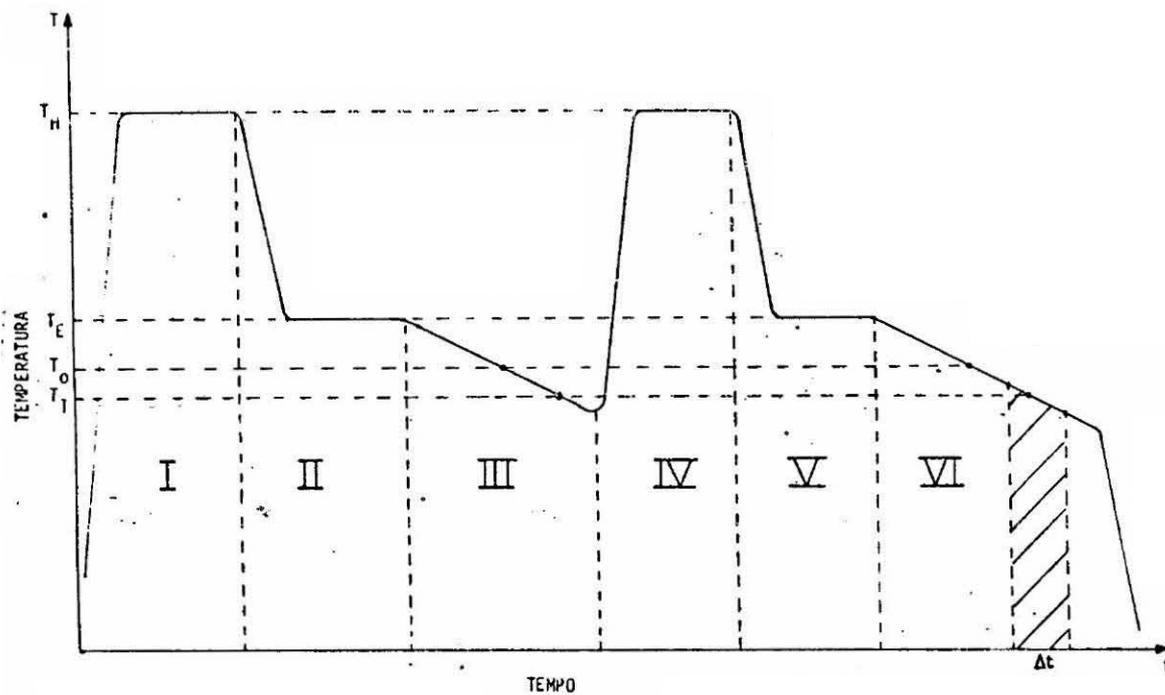


Fig. 2.11 - Ciclo térmico utilizado no crescimento das camadas de LPE.

Legenda: T_H - temperatura de homogeneização;
 T_E - temperatura de estabilização;
 T_0 - temperatura de líquido;
 T_1 - temperatura de máximo super-resfriamento.

Na região I são feitos o aquecimento do forno e a homogeneização da solução. Utiliza-se uma temperatura, T_H , 50°C acima da temperatura de saturação esperada e o tempo em que o sistema permanece nesta etapa de homogeneização varia de 40 a 60 min.

Observou-se que o tempo de homogeneização é muito importante na aparência da solução, que só apresenta sua superfície limpa e brilhante, após um tempo mínimo de 30 min (às vezes mais).

No intervalo de tempo correspondente a região II a temperatura é baixada para um valor, T_E , pouco acima da temperatura de crescimento (5 a 10°C), e mantida aí de 20 a 30 min.

Utilizando um programador, a temperatura é então abaixada lentamente, segundo uma taxa constante ($0,1$ a $1^\circ\text{C}/\text{min}$), até que em uma dada temperatura, anotada como T_1 , seja observada a formação de " cristalites " na superfície da solução. Nesta temperatura, a solução perde o brilho e apresenta a superfície incrustada (enrugada).

Segundo Sternberg et alii (1982), esta temperatura, T_1 , está abaixo da temperatura de saturação da solução, T_0 ; e a diferença, $\Delta T_M = T_0 - T_1$, representa o máximo grau de super-resfriamento admitido pelo sistema ($2-3^\circ\text{C}$ para o PbTe).

A Figura 2.12 apresenta a curva de resfria

mento de uma solução qualquer próximo da temperatura de saturação, segundo Glasstone (1962).

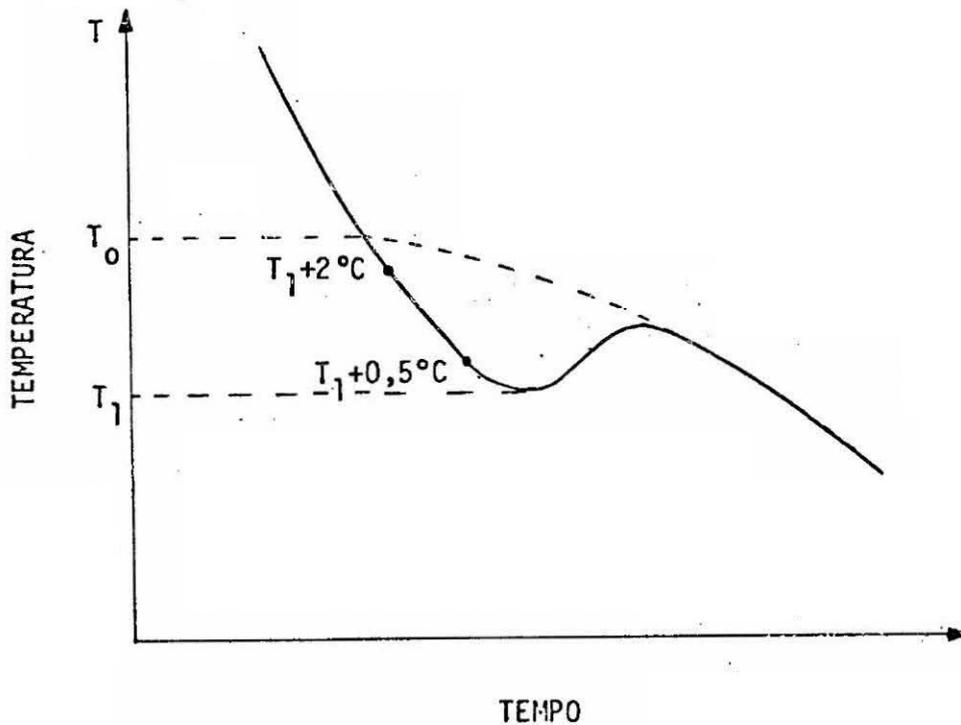


Fig. 2.12 - Curva de resfriamento de uma solução qualquer nas proximidades da temperatura de saturação.

Legenda: T_0 - temperatura de líquido;
 T_1 - temperatura na qual aparecem os cristalites;
 ΔT_M - máximo grau de super-saturação.

Após a solução atingir T_1 , haverá nucleação espontânea (formação dos cristalites) acompanhada de liberação de calor latente. A temperatura então se eleva até atingir a curva de líquido, a qual passa a seguir, desaparecendo as condições de super-resfriamento.

Desta forma, um crescimento super-resfriado só ocorre se a temperatura de contato entre solução e substrato estiver entre T_0 e T_1 . Quanto mais perto de T_1 , for efetuado o contato, maior será o grau de supersaturação e melhor a qualidade da camada, como será visto na Seção 2.4.

Desta forma, a temperatura programada para fazer o crescimento da maioria das camadas foi $T = T_1 + \alpha$ (onde α varia entre 0,5 e 2°C).

Após a observação de T_1 , repete-se todo o ciclo para a realização do crescimento: 15 a 30 min em TH para homogeneização (IV); 15 a 30 min em TE para a estabilização (V); e finalmente, a descida programada, na mesma taxa utilizada na observação de T_1 .

Quando a temperatura chega ao ponto em que o crescimento será realizado, a solução é colocada sobre o substrato.

O tempo de crescimento, que depende da taxa de descida utilizada no programador, varia de 2 a 20 min, para variações de temperatura de 2 a 10°C.

2.4 - AS CAMADAS DE LPE

A caracterização das camadas epitaxiais é feita através do exame da sua superfície utilizando um microscópio óptico (Zeiss), acoplado a uma camera fotográ

fica, que permite o aumento de até 300 vezes.

Além disso, é feito ataque químico para a revelação da densidade de deslocamentos.

Até o momento não se fez nenhuma medida da concentração de portadores na camada, pois não se pode utilizar a medida convencional do efeito Hall devido ao efeito " shunt " causado pela alta concentração de portadores do substrato. Devido a pequena espessura da camada, não é possível remover o substrato para se tentar eliminar este problema.

O método de medida do efeito Hall, que utiliza uma junção PN para isolar a camada do substrato, descrito por Zemel et alii (1979) deve ser implantado no futuro, para permitir a medida direta do coeficiente Hall e da resistividade das camadas.

A seguir são discutidas as características morfológicas dos crescimentos efetuados.

Existe grande influência da qualidade do substrato nas características da camada.

Em primeiro lugar está o efeito da orientação do substrato. A presença de riscos transversais sem direção definida e de pequenas ondulações, são os principais defeitos relacionados com a falta de orientação segundo um plano definido (Hsieh, 1980). As Figuras 2.13 e 2.14 mos-

tram fotomicrografias que exemplificam tais defeitos. O processo de orientação dos substratos permite uma precisão de 1° , mas o processo de corte e polimento pode introduzir um desvio de até 4° ; portanto, antes de cada crescimento a orientação é observada. Mesmo para substratos orientados com precisão não foi possível eliminar-se nem os riscos nem as ondulações (segundo Hsieh (1980), a eliminação completa das ondulações só é obtida com uma precisão melhor que $0,1^\circ$ na orientação).



Fig. 2.13 - Camada que apresenta riscos transversais em todas as direções.

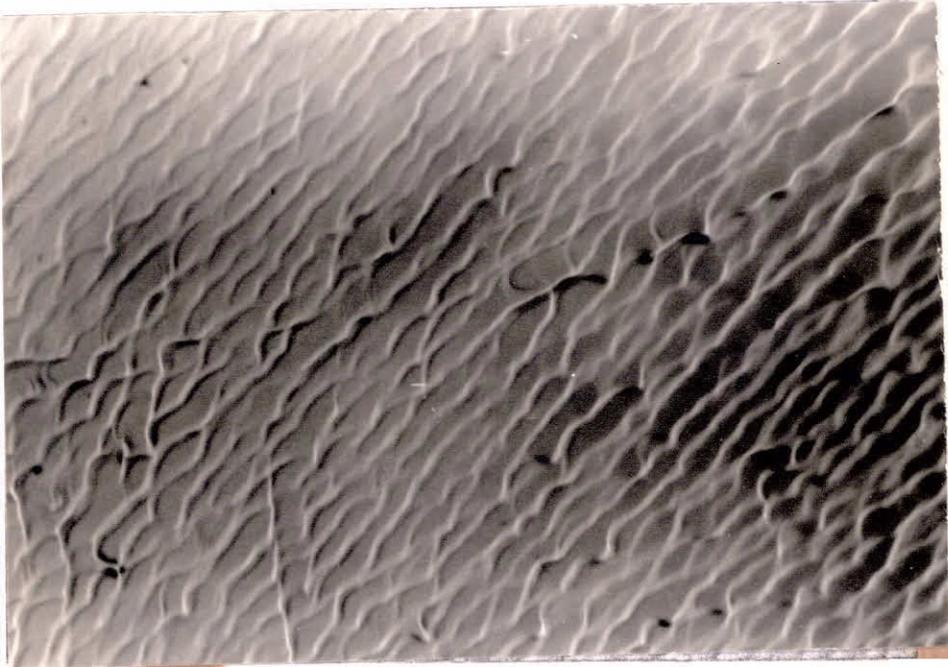


Fig. 2.14 - Ondulações causadas pela falta de orientação segundo o plano (100). Pode-se notar que as ondas aparecem sempre na mesma direção.

Segundo Hsieh (1980), outra possível causa dos riscos é o movimento da solução quando ela é colocada e retirada de cima do substrato. Uma alternativa para a redução dos riscos causados por este movimento, que se denominam meniscos e aparecem sempre paralelos entre si e à direção de movimento da solução sobre o substrato, é a utilização de tampa no poço da solução, pressionando-a contra a superfície do substrato. A desvantagem deste procedimento é que ele impediria a observação da temperatura T_1 . Não foi possível identificar claramente a presença de meniscos nas camadas crescidas, já que, como se pode ver pela Figura 2.13, não se observa o paralelismo característico dos meniscos. Acredita-se que os riscos desta fotografia este

jam relacionados com a preparação do substrato, como será visto mais adiante.

A presença de defeitos no substrato, tais como contornos de grão e inclusões metálicas também afeta a qualidade da camada. A Figura 2.15 mostra uma camada que apresenta três diferentes orientações cristalográficas, provavelmente devido a contorno de grão apresentado pelo substrato.

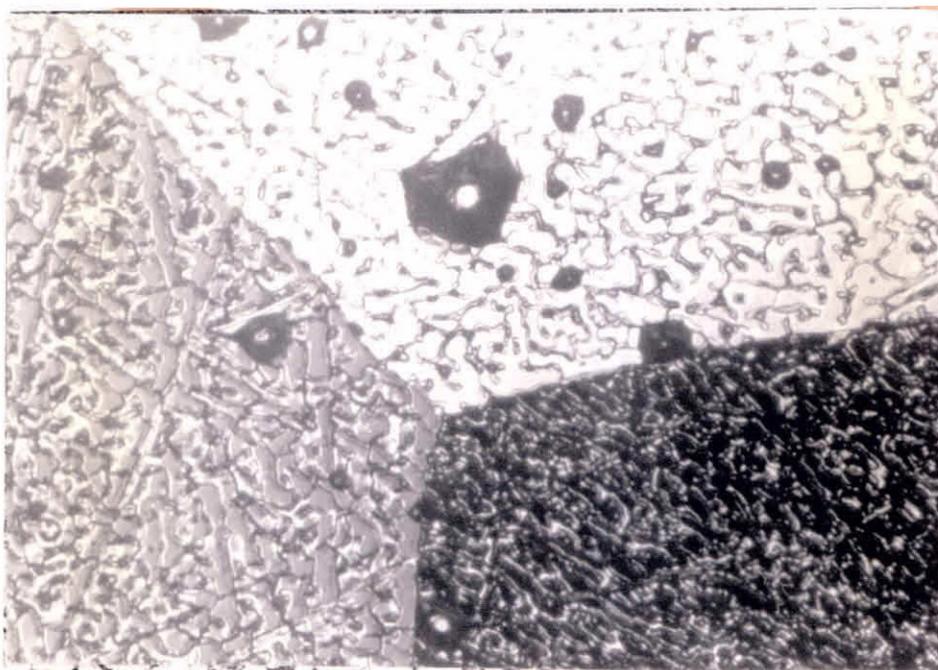


Fig. 2.15 - Camada de LPE com três orientações distintas.

Outra característica frequente em quase todos os crescimentos é a maior concentração de defeitos nas bordas dos substratos provavelmente devido a baixa densida

de de sítios de nucleação resultante do arredondamento causado pelo polimento mecano-químico (Figura 2.16).

Segundo Sternberg et alii (1981a) a falta de sítios de nucleação, responsável pelo que se chama " crescimento em ilhas " (ilustrado nas Figuras 2.17 e 2.18), é causada pelo processo de tratamento final dado a superfície do substrato.

A baixa densidade de nucleação é uma característica da liga PbSnTe, principalmente no crescimento de heterojunções, mas pode ser causada também pela presença de óxidos na superfície do substrato.

Um aumento da densidade de nucleação é obtido através da limpeza final, imediatamente antes do crescimento.

Sternberg (1981a) sugere 3 processos para este tratamento final:

- a) polimento eletrolítico (Norr etch, 10 V, 15 s) descrito na Seção 2.3;
- b) polimento químico com solução 2% Br₂/HBr;
- c) limpeza dentro do bote de crescimento, colocando uma solução metálica (com a mesma composição da solução de crescimento, sem o telúrio) sobre o substrato, durante um tempo não superior a 0,5 s, antes do crescimento.

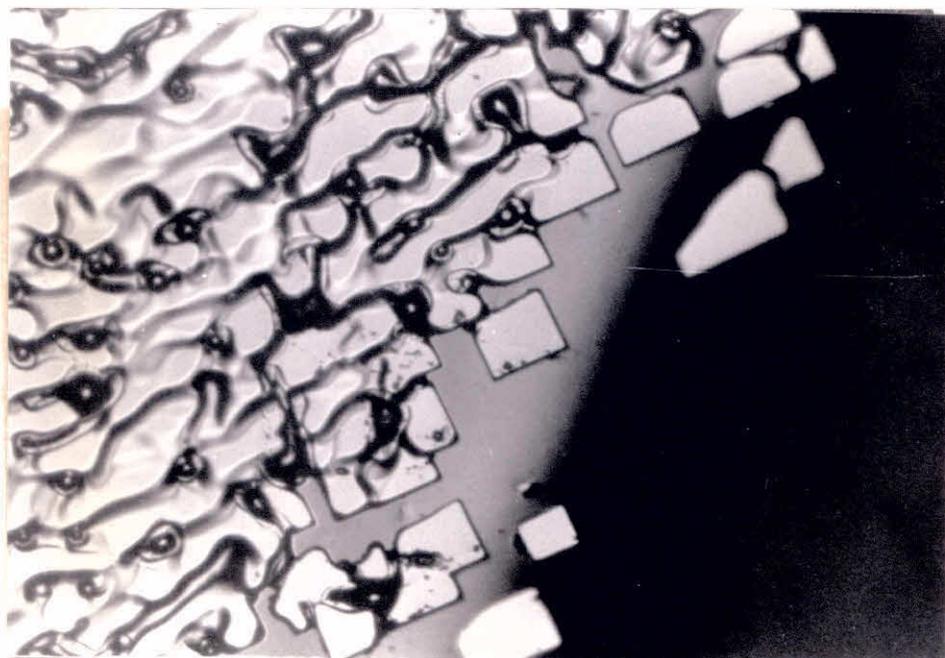
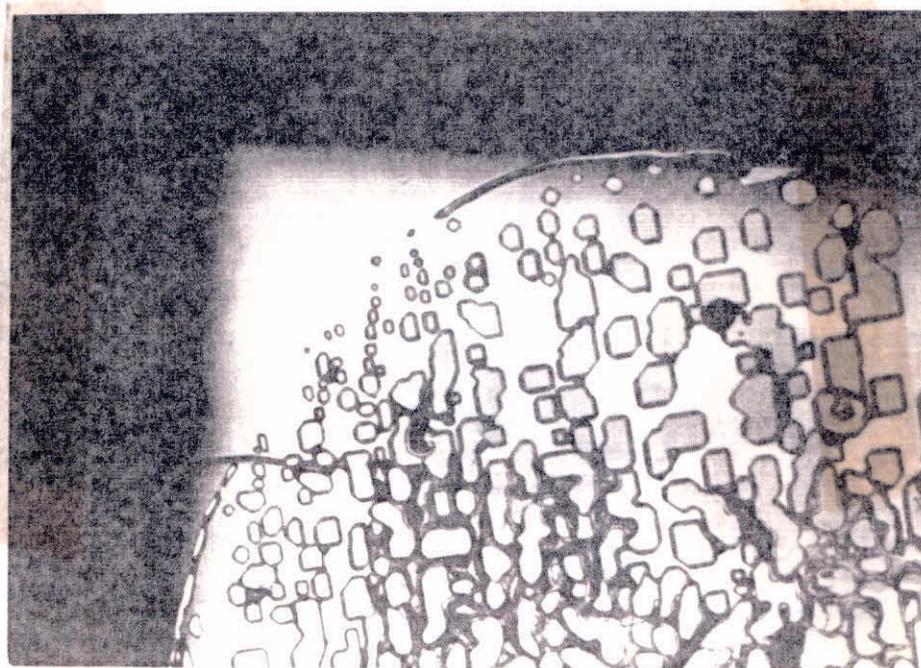


Fig. 2.16 - Fotografias que ilustram a falta de sítios de nucleação, característica das regiões próximas à borda do substrato.

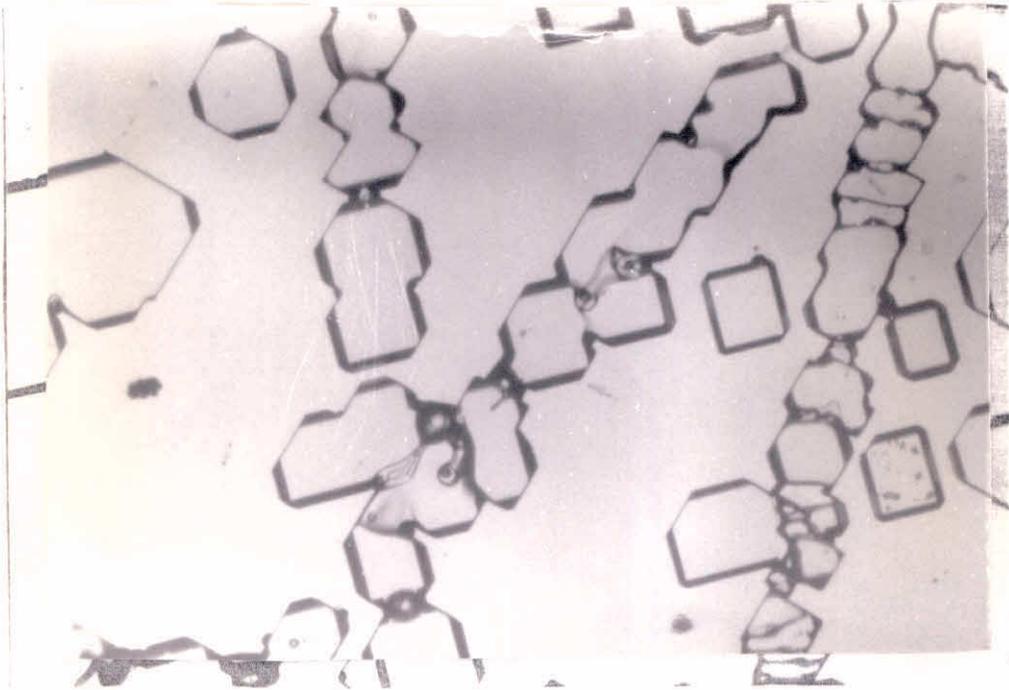


Fig. 2.17 - Fenômeno do crescimento em ilhas no estágio inicial.

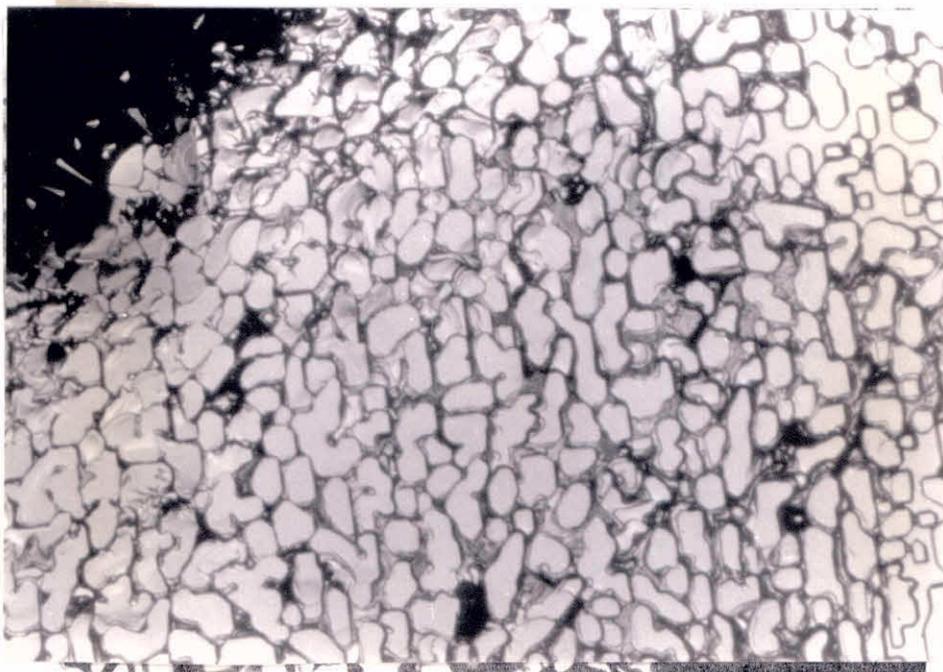


Fig. 2.18 - Fenômeno do crescimento em ilhas em um estágio mais avançado.

O último processo é o que produz melhores resultados, mas tentativas feitas neste sentido não mostraram os resultados esperados, provavelmente devido a impossibilidade de executá-lo em tempo tão curto.

Outro problema relacionado com a preparação do substrato é a dificuldade encontrada em várias experiências de retirar totalmente a solução do substrato após o crescimento. Parte da solução permanece sobre o substrato podendo cobrir quase toda a superfície.

Observou-se que quanto menor é a diferença entre a profundidade do poço e a espessura do substrato, melhor é a retirada da solução. Este valor deve ser de no máximo 80 μm , o que implica um substrato com espessura mínima igual a 390 μm .

A característica mais frequente em todas as camadas é, juntamente com as ondulações, a presença de inclusões metálicas, que aparecem como pontos escuros na Figura 2.19.

Segundo Sternberg (1981b) estas inclusões consistem em parte da solução de crescimento que fica entre as ilhas iniciais de crescimento devido a subsaturação local causada pela deposição preferencial de soluto nestas ilhas.

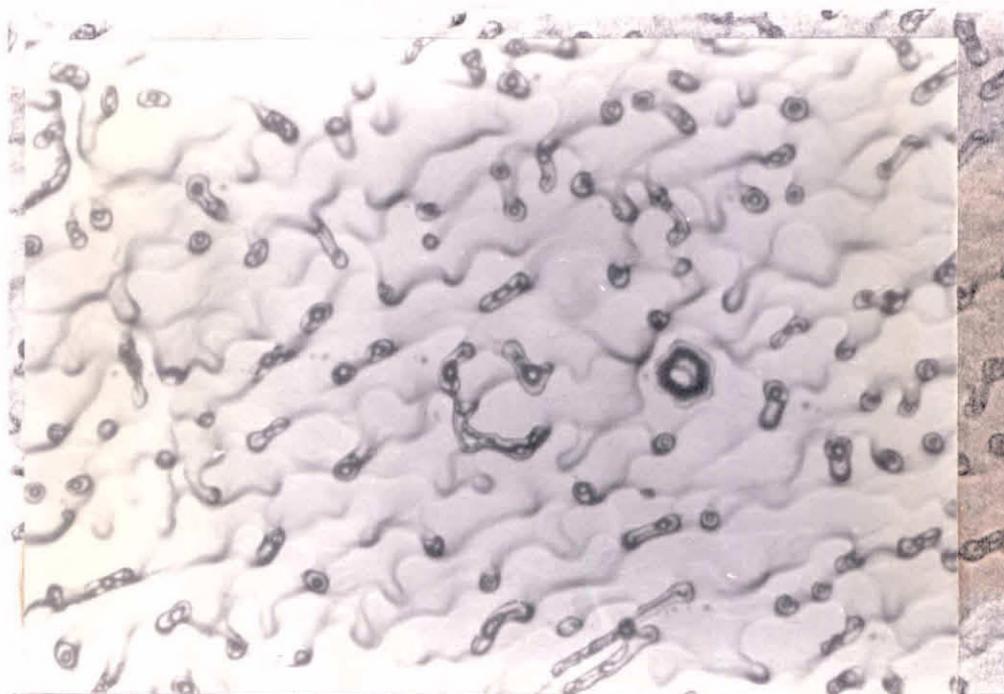


Fig. 2.19 - Fotografia de uma camada com inclusões metálicas, que aparecem como pontos e es curos ou traços.

Estes defeitos originam-se sempre na inter face camada-substrato e possuem geralmente a forma circu lar, com diâmetros que vão de alguns microns até 50 μ m.

A inclusão metálica é formada por duas re giões distintas: uma central, constituída de metal amorfo, e outra formada por um anel cristalino ao redor do defei to, como pode ser visto claramente na Figura 2.19.

O primeiro fator relacionado com a presença de inclusões metálicas é o tratamento final dado a superfí cie, já que, como foi visto, este tratamento aumenta a den sidade de sítios de nucleação disponíveis e diminui, por tanto, a distância entre as ilhas no início do processo de

crescimento, as quais em pouco tempo se unirão para evitar a formação destes defeitos.

Além do substrato, outro fator que exerce grande influência na qualidade da camada é a técnica utilizada no crescimento.

Segundo Sternberg et alii (1982), a velocidade de crescimento lateral das ilhas formadas inicialmente nos sítios de nucleação varia de acordo com o tipo de crescimento (equilíbrio ou supersaturado). Devido a elevada taxa de deposição nos primeiros estágios do crescimento supersaturado, a velocidade de crescimento lateral é bem maior e as ilhas são duas vezes maiores que no crescimento em equilíbrio.

Portanto, a utilização da técnica de crescimento super-resfriado reduz a densidade mínima de sítios de nucleação necessária para a formação da camada com um mínimo de defeitos, podendo compensar a falta ou a não-uniformidade da densidade de nucleação.

Uma comparação entre crescimentos utilizando diferentes graus de super-resfriamento indica que existe um aumento da densidade de nucleação, além do aumento da velocidade de crescimento lateral quando se utiliza crescimento supersaturado.

Este fato pode ser observado na Figura 2.20 onde aparecem fotografias de crescimentos com diferentes

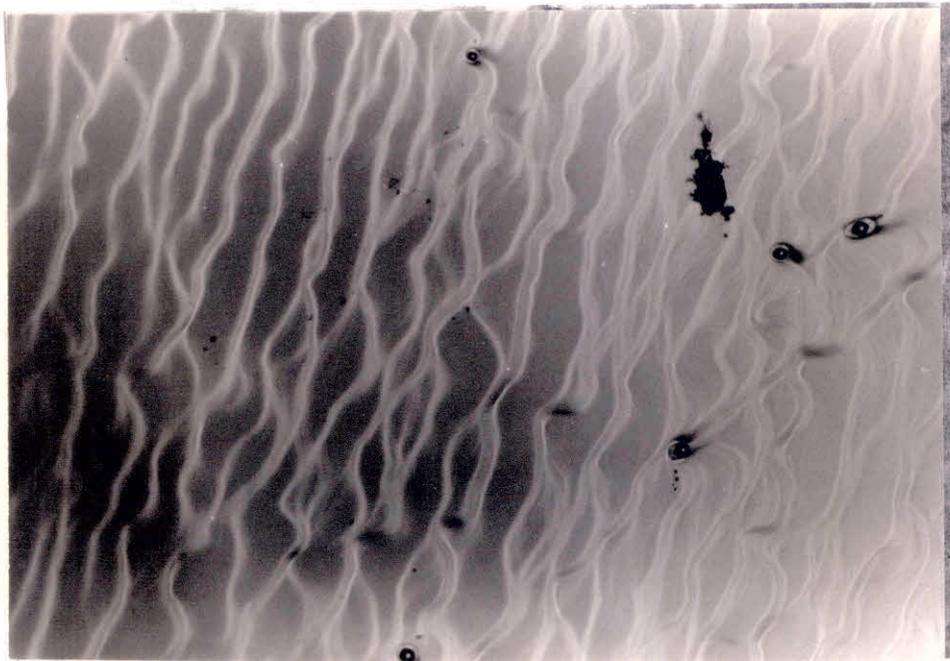
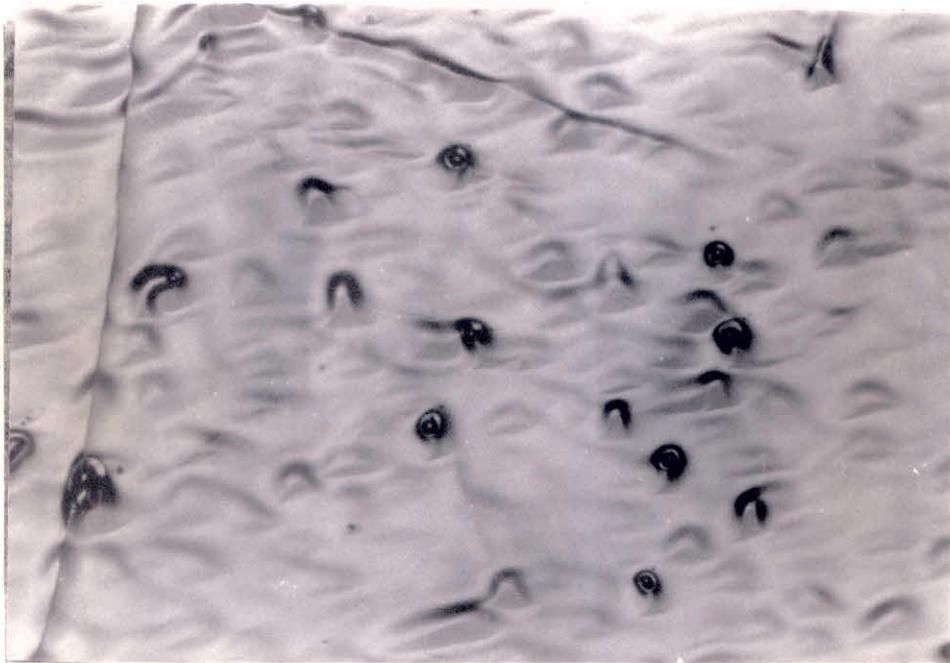


Fig. 2.20 - Ilustração da relação entre o grau de super-resfriamento e a qualidade da camada.

(a) O grau de super-resfriamento foi 3°C .

(b) O grau de super-resfriamento foi 1°C .

graus de super-resfriamento.

As melhores camadas crescidas até o momento apresentam uma densidade de inclusões metálicas da ordem de 10^2 cm^{-2} , uma ordem de grandeza maior do que as camadas mencionadas por Sternberg et alii (1981a e b, 1982).

Os dois maiores problemas encontrados são a preparação do substrato e a observação de T_1

Alguns defeitos apresentados pelo substrato, tais como inclusões e deslocamentos, estão relacionados com o processo de crescimento dos cristais e aparecem independentemente do processo de polimento (Figura 2.21).

Em outros casos, o processo de polimento parece ser o responsável pela presença de defeitos, como pode ser visto pela Figura 2.22. Os riscos que aparecem nesta fotografia podem ser os responsáveis pelos riscos que são observados nas camadas.

Espera-se que os problemas decorrentes do polimento possam ser superados com a utilização de uma solução de Br_2/HBr (5%) no lugar da solução de iodo-metanol utilizada no polimento mecanoquímico, como sugere Sternberg (1981a).

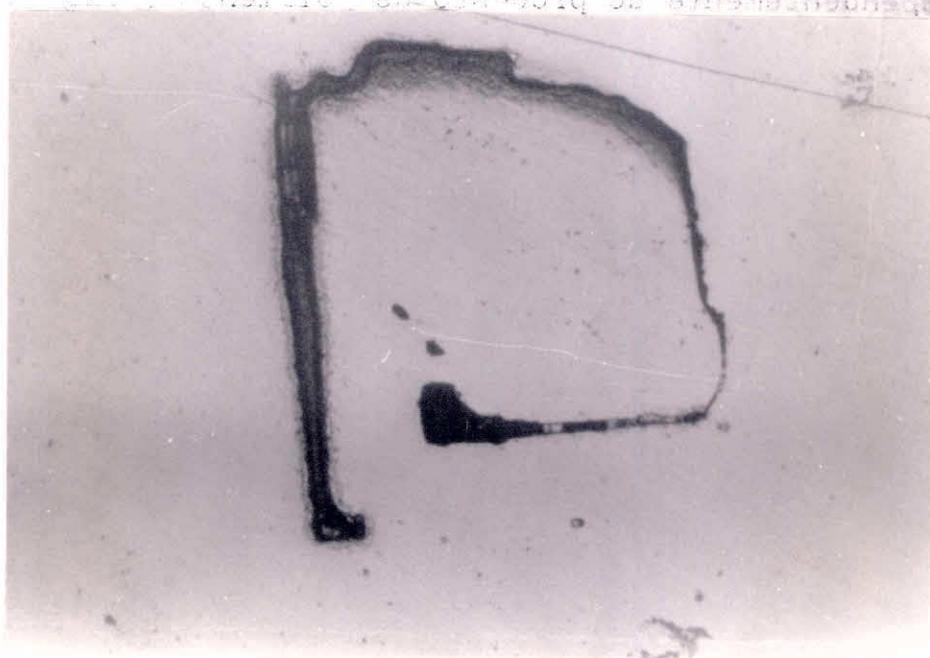
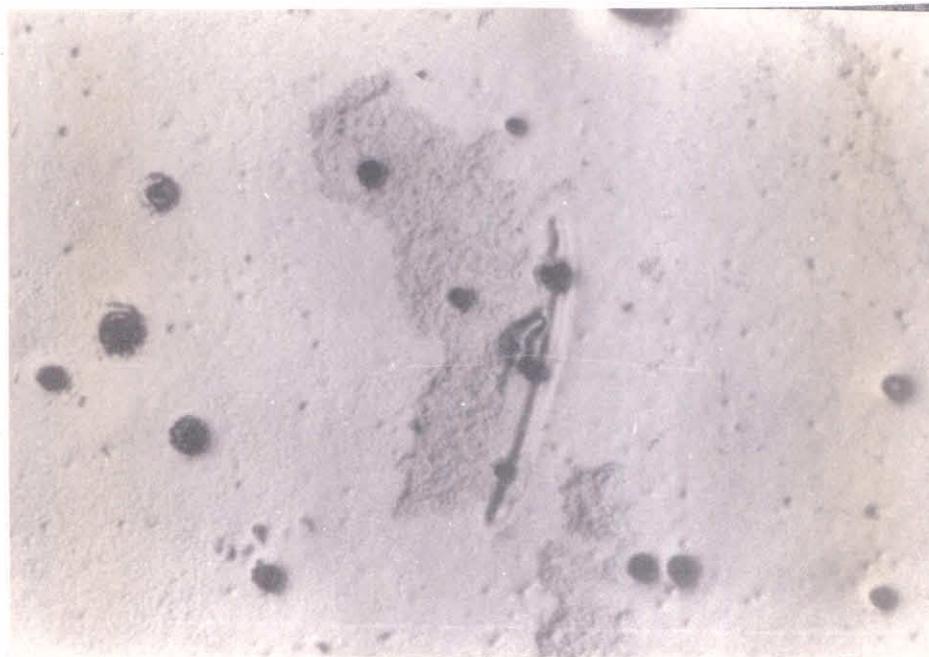


Fig. 2.21 - Fotografias mostrando alguns defeitos apresentados pelos substratos.

(a) Inclusões metálicas.

(b) Falha.

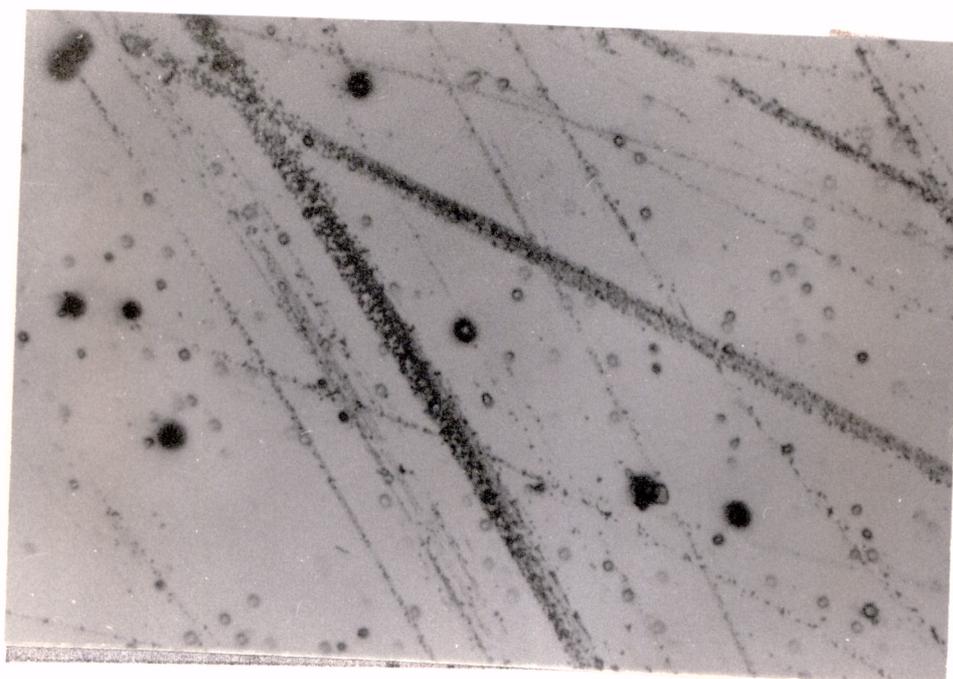


Fig. 2.22 - Fotografia de um substrato após o polimento eletrolítico. Podem ser vistos riscos e inclusões metálicas.

A determinação exata da temperatura T_1 , para determinada composição da solução de crescimento é de grande importância, já que uma camada com mínimo de inclusões metálicas só é obtida utilizando o crescimento supersaturado, com o maior grau de super-resfriamento possível.

É importante lembrar que a realização do crescimento em temperatura abaixo de T_1 implicará um crescimento em equilíbrio, devido a presença de nucleação espontânea na solução, há, além disso, uma competição entre a deposição no substrato e nestes pontos de nucleação na superfície da solução. Esta situação acarreta a não formação da camada, como pode ser visto na Figura 2.23.

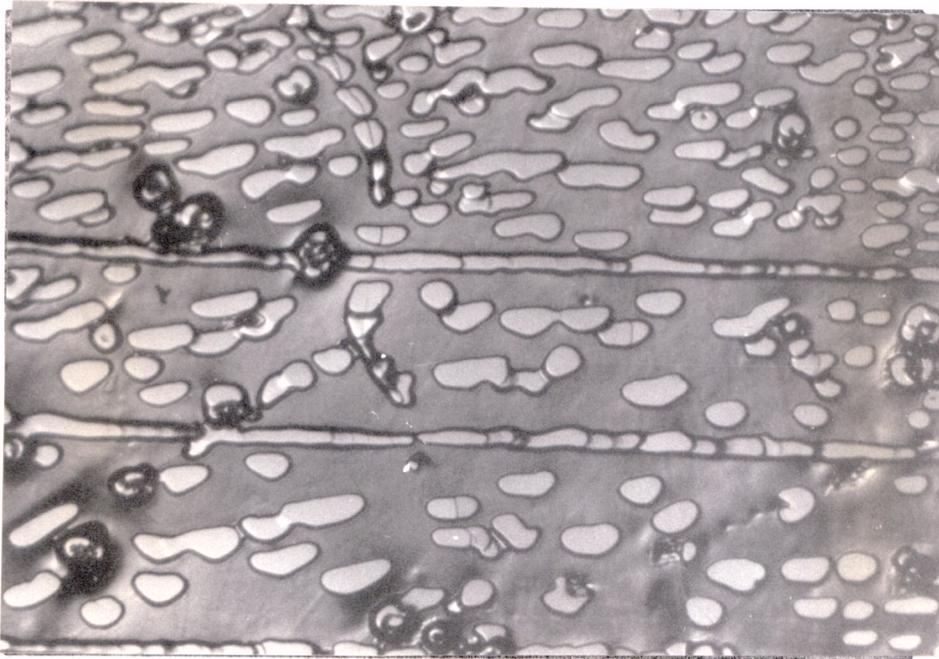


Fig. 2.23 - Camada de LPE não formada devido a competição entre a nucleação no substrato e na própria solução.

Observou-se uma variação de até 3°C na temperatura T_1 para a mesma composição da solução. Entre os vários fatores que podem causar esta alteração de T_1 está o tempo de tratamento térmico antes do crescimento, já que parte da solução (provavelmente telúrio) se evapora, condensando-se nas paredes do tubo de quartzo fora do forno.

Medidas da massa total, substrato-solução, antes e depois do crescimento mostram que existe uma redução de até 2%; que pode ser responsável pela alteração no valor de T_1 .

É importante lembrar ainda, que o máximo grau de super-resfriamento da solução depende também da ta

xa de descida utilizada na observação; portanto é necessário que a observação seja feita exatamente do mesmo modo que o crescimento.

Para uma mesma solução, observa-se uma variação de mais de 1°C , quando se utilizam taxas de resfriamento de 0,5 e $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$; quanto menor for a taxa utilizada, menor será a temperatura, T_1 , observada.

Obs.: Todas as fotografias utilizadas neste capítulo estão na escala 200:1.



CAPÍTULO 3

DETETORES FOTOVOLTAICOS

3.1 - JUNÇÕES PN E EFEITO FOTOVOLTAICO

Uma junção PN é formada pelo contato de um semicondutor do tipo P, onde os portadores de carga majoritários são elétrons.

Um diagrama da densidade de portadores majoritários ao longo de uma junção dita abrupta pode ser visto na Figura 3.1.

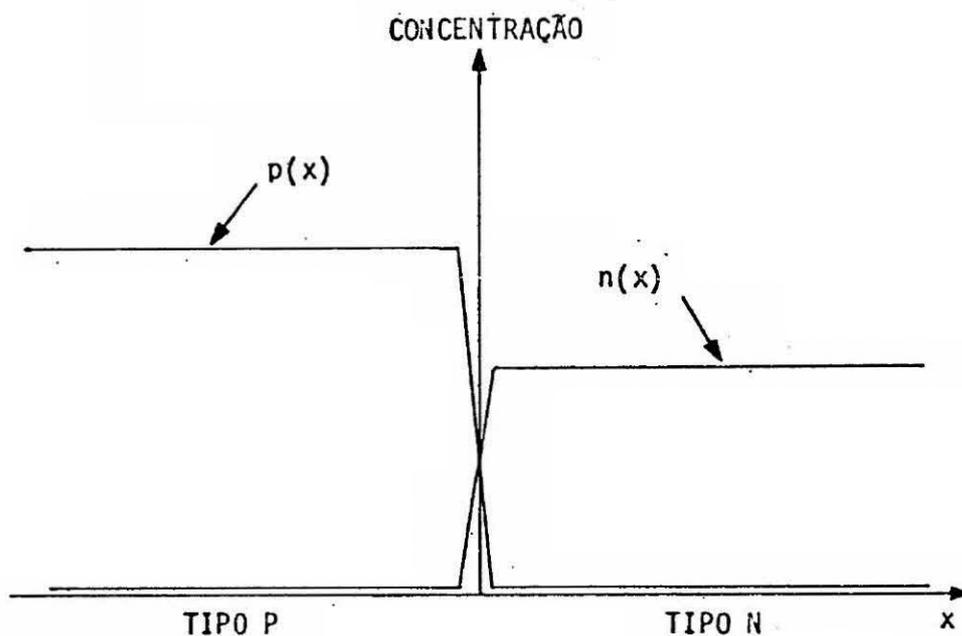


Fig. 3.1 - Densidade de portadores ao longo de uma junção abrupta.

Logo após o contato, a condição de equilí

ção da junção pode ser expressa por:

$$n_{no}p_{po} = n_{po}p_{no} = n_i^2 ;$$

onde n_{no} é a concentração de elétrons do lado N, p_{po} é a concentração de buracos do lado N, n_{po} é a concentração de elétrons do lado P, p_{no} é a concentração de buracos do lado P e n_i é a concentração intrínseca de portadores.

Devido aos gradientes de concentração na junção ($n_{no} \gg n_{po}$ e $p_{po} \gg p_{no}$) haverá difusão de elétrons do lado N para o lado P e de buracos do lado P para o lado N, com a formação, nos dois lados da junção, de uma região de depleção de portadores, provocando assim o aparecimento de um campo elétrico contrário à difusão, até que se estabeleça o equilíbrio.

Portanto na região da junção, aparece uma barreira de potencial, cujo valor pode ser tirado da Figura 3.2, onde se vê o diagrama de energia potencial ao longo da junção:

$$e\phi_0 = E_{cn} - E_{cp}.$$

O balanço de correntes na junção numa situação de equilíbrio é visto na Figura 3.3.

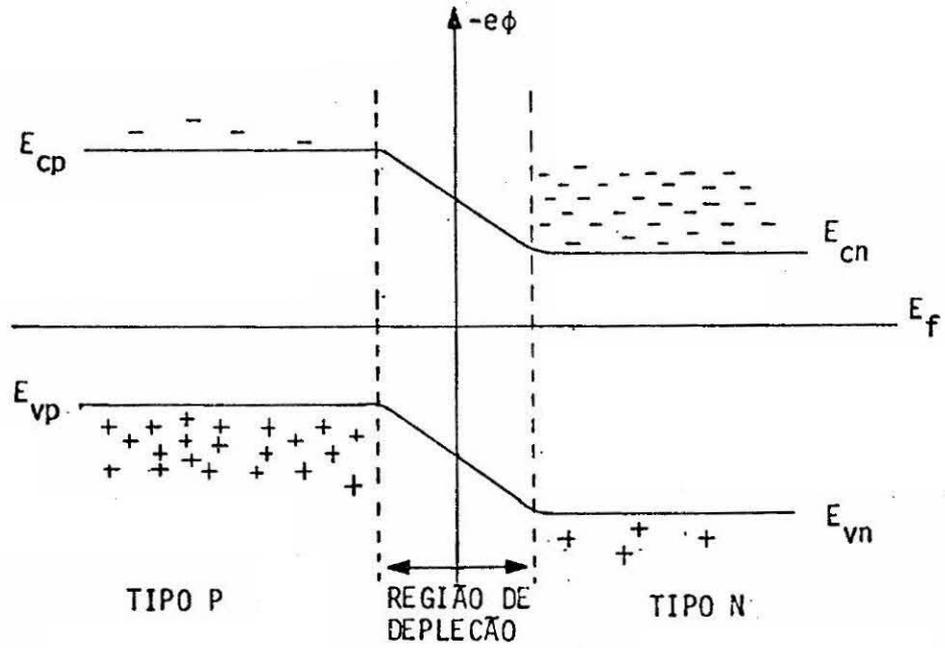


Fig. 3.2 - Energia potencial em uma junção PN abrupta.

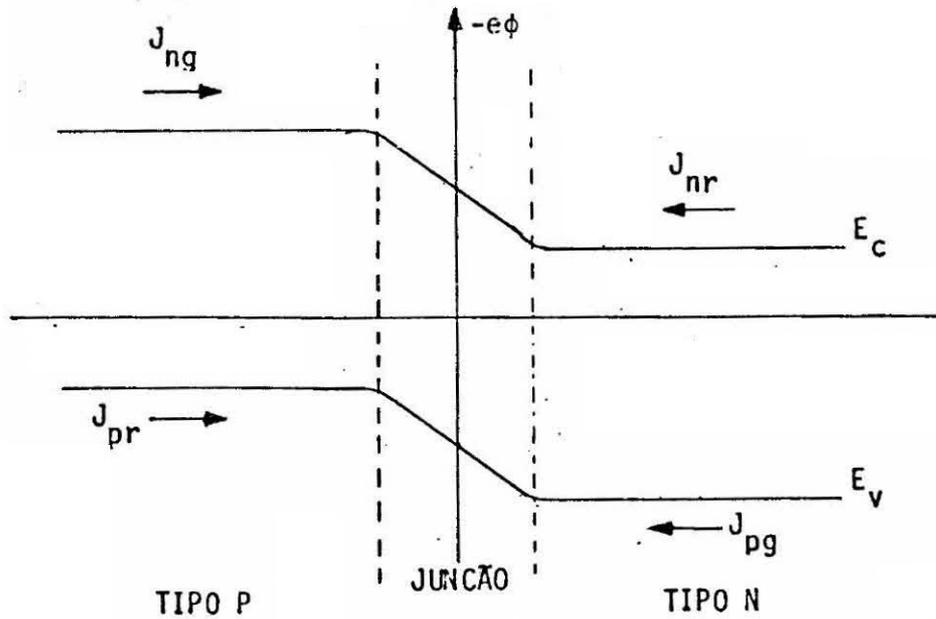


Fig. 3.3 - Correntes em uma junção PN no equilíbrio.

Legenda: J_{nr} - corrente de recombinação de elétrons;
 J_{pr} - corrente de recombinação de buracos;
 J_{ng} - corrente de elétrons gerados por agitação térmica do lado P;
 J_{pg} - corrente de buracos gerados por agitação térmica do lado N.

O número de elétrons ou buracos que conseguem ultrapassar a barreira é, supondo válida a estatística de Maxwell-Boltzman, proporcional a $\exp(-eV_T/KT)$, onde V_T é a altura da barreira que pode ser escrita como:

$$V_T = \phi_0 - V;$$

onde V é a diferença de potencial aplicada no sentido de diminuir a barreira.

Logo, o número de portadores majoritários que cruzam a junção é proporcional a $\exp(eV/KT)$, assim como as correntes J_{nr} e J_{pr} (definidas na Figura 3.3).

Mas no equilíbrio tem-se:

$$V = 0; \text{ logo: } J_{nr} = J_{ng} \text{ e } J_{pr} = J_{pg}.$$

Então:

$$J_{nr} = J_{ng} \exp(eV/KT),$$

$$J_{pr} = J_{pg} \exp(eV/KT).$$

Logo:

$$J_n = J_{ng} [\exp(eV/KT) - 1],$$

$$J_p = - J_{pg} [\exp(eV/KT) - 1].$$

E, portanto, o comportamento da densidade de corrente através da junção em função da tensão aplicada V , mostrado na Figura 3.4, é dado pela equação abaixo:

$$J = J_0 [\exp (eV/KT) - 1] ;$$

onde J_0 é a corrente de saturação definida por $J_{ng} + J_{pg}$.

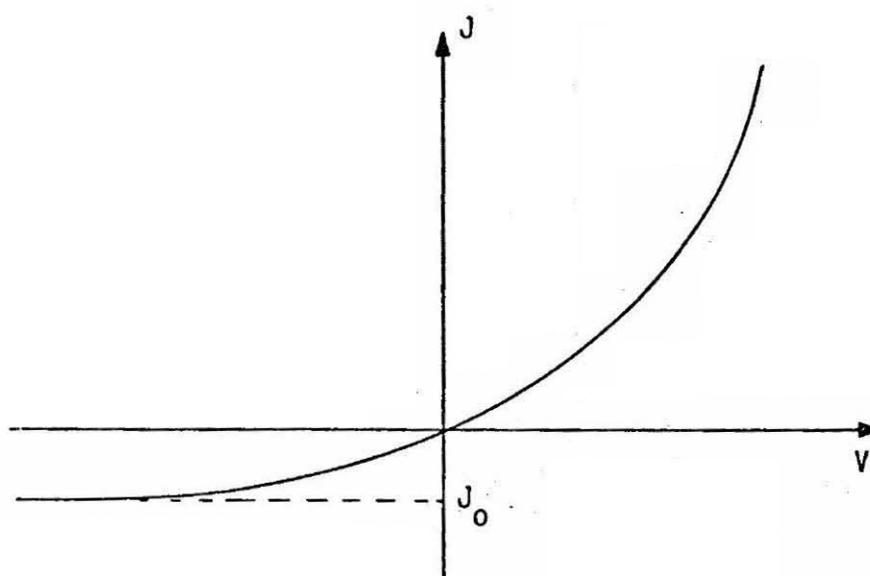


Fig. 3.4 - Curva característica da densidade de corrente em função da tensão aplicada em uma junção PN ideal.

Quando uma radiação de determinado comprimento de onda incide em um semiconductor, três comportamentos básicos podem ser descritos.

O primeiro fenômeno observado é a reflexão da radiação incidente na superfície do semiconductor.

Se a parte que não for refletida tiver ener

gia do fóton menor que a energia da banda proibida do material ($h\nu < E_g$), este fóton também não será absorvido, sendo transmitido através do material.

No entanto, se a energia do fóton incidente for maior que ou igual a energia da banda proibida ($h\nu \geq E_g$), este fóton será absorvido gerando um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência, livres para se moverem pelo semicondutor.

A criação de portadores por absorção de radiação numa dada região do semicondutor criará um gradiente de concentração, que provocará uma difusão destes portadores pelo semicondutor até que eles se recombinem.

Define-se um comprimento de difusão, L_D , que é a distância que o portador caminha antes de se recombinar, o qual está relacionado com a constante de difusão, D , e com o tempo de vida, τ (tempo antes da recombinação), pela relação:

$$L_D = (D \cdot \tau)^{1/2}.$$

No caso de uma junção PN em circuito aberto, se uma radiação de comprimento de onda apropriado gera portadores perto o suficiente ($d < L_D$) da junção, para que eles a atinjam, os elétrons criados no lado P (minoritários) serão coletados pelo campo presente na junção e passarão para o lado N, onde se tornarão majoritários; o mesmo acontecendo com os buracos criados no lado P, que

passarão para o lado N.

Esta alteração no equilíbrio das cargas perto da junção terá o efeito de reduzir a barreira de potencial do valor original, ϕ_0 , para outro, $\phi_0 - V_{oc}$, como pode ser visto pela Figura 3.5.

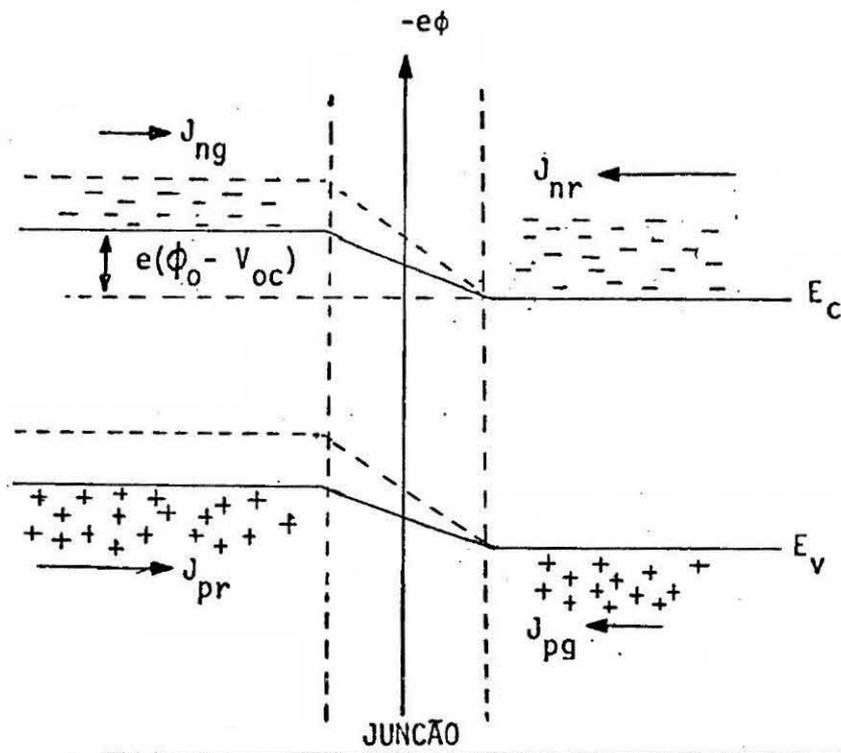


Fig. 3.5 - Diagrama de potencial de uma junção PN sob radiação. Ilustra a redução da barreira de potencial e a modificação da distribuição de cargas e correntes.

Logo, uma diferença de potencial, V_{oc} , será detectada nos terminais do diodo (denominada tensão de circuito aberto). Este é o chamado efeito fotovoltaico.

Sob iluminação e com os terminais abertos, o aparecimento de V_{oc} fará circular pela junção uma corrente direta, contrária à corrente de portadores minoritários criados pela iluminação (I_L), para que seja satisfeita a condição de corrente total nula (Figura 3.6).

$$I_T = 0; \text{ logo: } I_d = I_L.$$

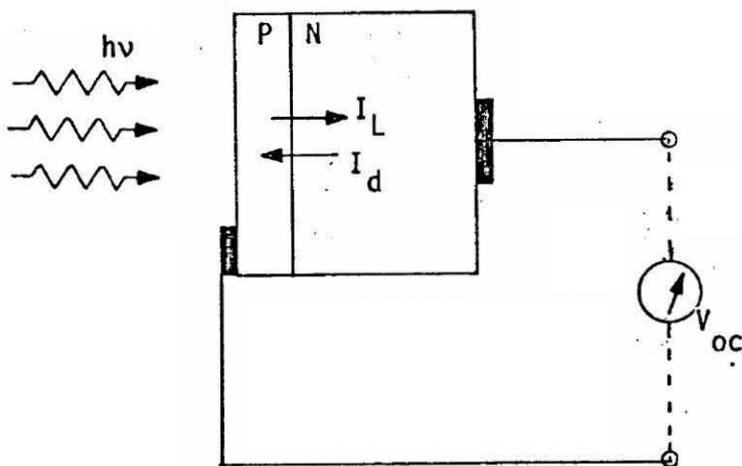


Fig. 3.6 - Junção PN na configuração de circuito aberto.

Mas como:

$$I_d = I_o[\exp(eV/KT) - 1],$$

tem-se:

$$V_{oc} = KT \ln[(I_L + I_o)/I_o].$$

Se o diodo tiver seus terminais curto-circuitados e sua resistência interna puder ser desprezada,

circulará uma corrente de portadores minoritários denominada corrente de curto-circuito ou fotocorrente (I_{SC}) (Figura 3.7):

$$V = 0; \text{ logo: } I_{SC} = I_L.$$

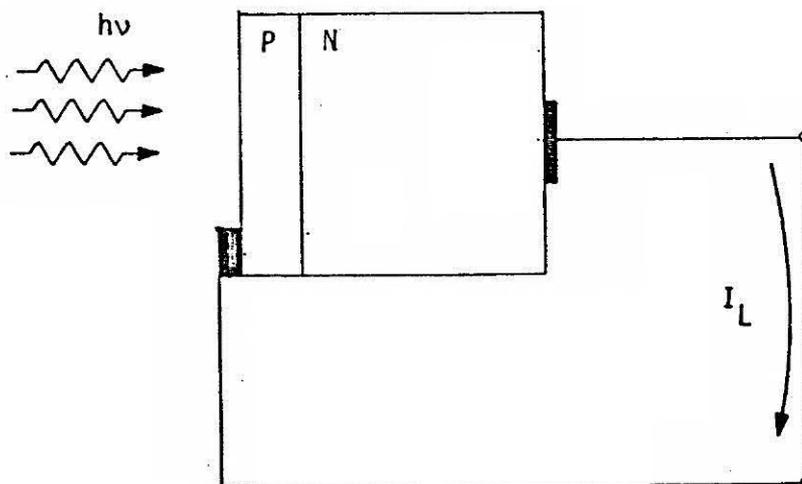


Fig. 3.7 - Junção PN na configuração de curto circuito.

A curva característica de um fotodiodo pode ser então, representada pela curva de um diodo comum, subtraída pela fotocorrente I_L , como na Figura 3.8, e descrita pela equação:

$$I = I_0 [\exp(eV/KT) - 1] - I_L;$$

onde I_L é a fotocorrente, proporcional a intensidade da radiação.

Portanto, uma junção PN pode funcionar como um detetor de radiação, já que produz um sinal de tensão correspondente a radiação incidente.

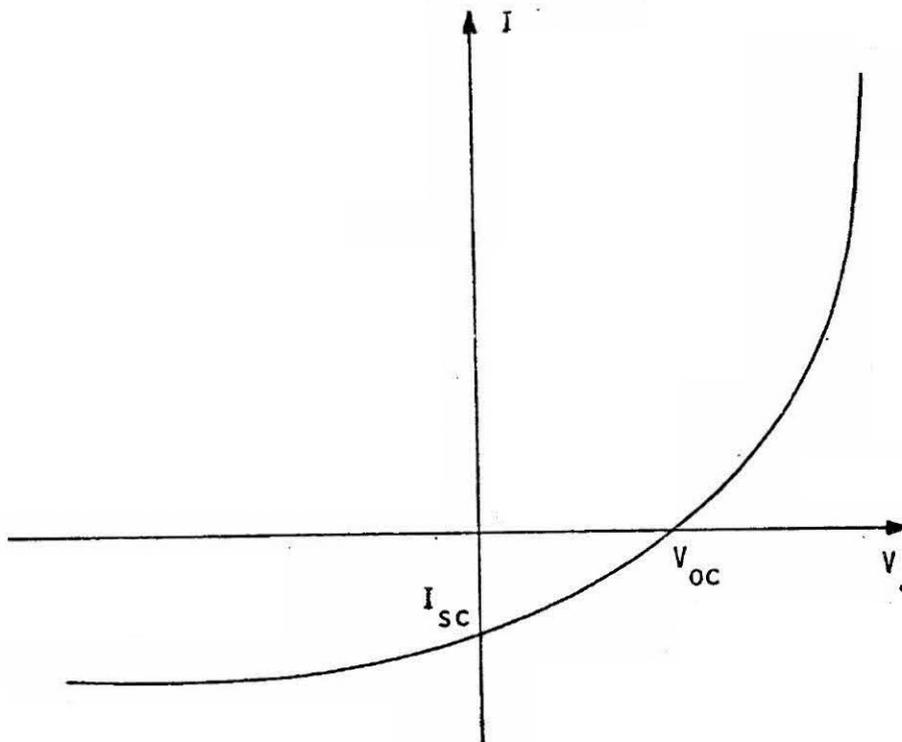


Fig. 3.8 - Curva característica de corrente em função da tensão aplicada em um fotodiódo.

O valor da fotocorrente é dado por:

$$I_L = e\eta N;$$

onde e é a carga do elétron, η é a eficiência de coleção e N é o fluxo de fótons incidentes.

A eficiência de coleção, η , é definida como o número de portadores que atravessam a junção e contribuem para a fotocorrente, por fóton incidente.

A diferença de potencial gerada pela radiação incidente pode, então, ser escrita como:

$$V = I_L \times R = enNR;$$

onde R é a resistência da junção no ponto de operação.

Para um fotodiodo operando em condições ideais, pode-se considerar que o ruído é simplesmente o ruído de Johnson térmico; portanto, a tensão de ruído é dada por:

$$V = (4KT\Delta fR)^{1/2},$$

onde R é a resistência da junção, T é a temperatura de operação, K é a constante de Boltzman e Δf é a banda passante do sistema de medida (ver Seção 3.4).

Desta maneira a relação sinal-ruído do detector será dada por:

$$\frac{V_s}{V_n} = \frac{enN}{(4KT\Delta f)^{1/2}} R^{1/2}.$$

Se o detector operar com tensão de polarização nula, $V = 0$, a resistência do ponto de operação será a resistência incremental da junção definida por:

$$R_0 = \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{V=0} = \frac{KT}{eI_0} ;$$

e a relação sinal-ruído ficará:

$$\frac{V_s}{V_n} = \frac{nN}{I_o^{1/2}} \cdot \left(\frac{e}{4\Delta f} \right)^{1/2}.$$

Para maximizar a relação sinal-ruído, deve-se aumentar a eficiência de coleção e diminuir a corrente de saturação do diodo. A eficiência de coleção depende principalmente de três fatores: do coeficiente de reflexão, da velocidade de recombinação superficial e da profundidade da junção.

A melhoria na eficiência de coleção através do coeficiente de reflexão pode ser feita utilizando um filme anti-refletor. Para o PbTe o mais utilizado é selênio.

A velocidade de recombinação superficial pode ser diminuída através de um tratamento cuidadoso da superfície ou do chamado efeito janela que será discutido na Seção 3.2.

A profundidade da junção deve ser bem menor que o comprimento de difusão dos portadores, para que a maioria deles possam atravessar a junção e contribuir para a fotocorrente.

Uma redução na corrente de saturação é conseguida aumentando a concentração de portadores majoritários, o que por outro lado, pode aumentar a probabilidade

de tunelamento, e diminuir a resistência da junção, reduzindo a relação sinal-ruído.

3.2 - HOMOESTRUTURAS E HETEROESTRUTURAS

Denomina-se homoestrutura ou homojunção uma junção PN na qual os materiais do lado P e do lado N são iguais, possuindo o mesmo valor para o intervalo de energia proibida (E_g).

Neste caso os fótons incidentes, com energia maior ou igual a E_g , começam a ser absorvidos logo na superfície do material. Existe, portanto, uma probabilidade de os portadores gerados por eles se recombinarem antes de atingir a junção, mesmo que esta esteja bem próxima da superfície.

Além disso, a taxa de recombinação superficial tem sempre um valor maior que a do interior do material, devido a quebra da estrutura cristalina, o que faz com que a maioria dos portadores, gerados na superfície (ver Figura 3.9), tenham probabilidade pequena de se difundir em direção à junção.

Uma geração maior de portadores próximos à junção pode ser conseguida utilizando uma heterojunção.

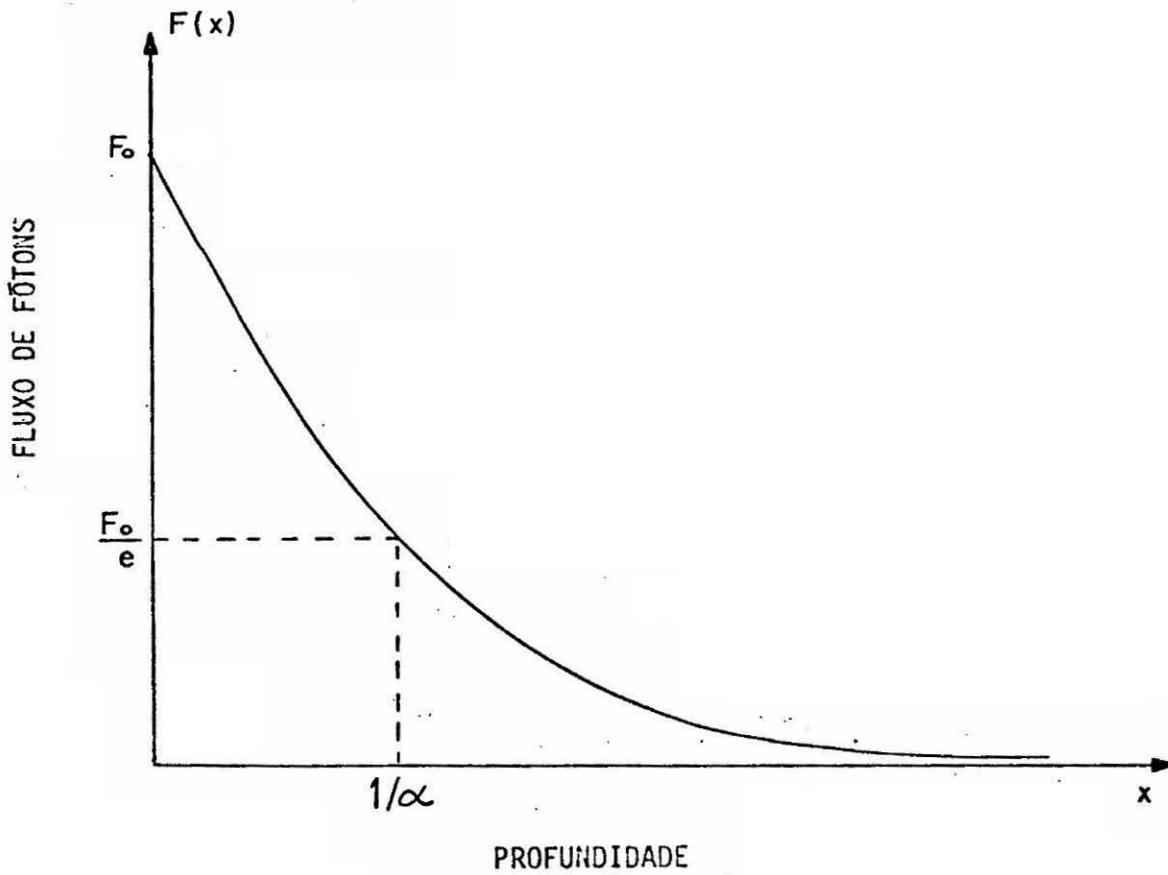


Fig. 3.9 - Decaimento do fluxo de fótons no interior de um semiconductor. O parâmetro α é o coeficiente de absorção e depende do comprimento de onda.

Numa heteroestrutura, o material da camada exposta a radiação tem a energia da banda proibida maior que a do material utilizado com substrato, o que resulta numa junção PN como a da Figura 3.10.

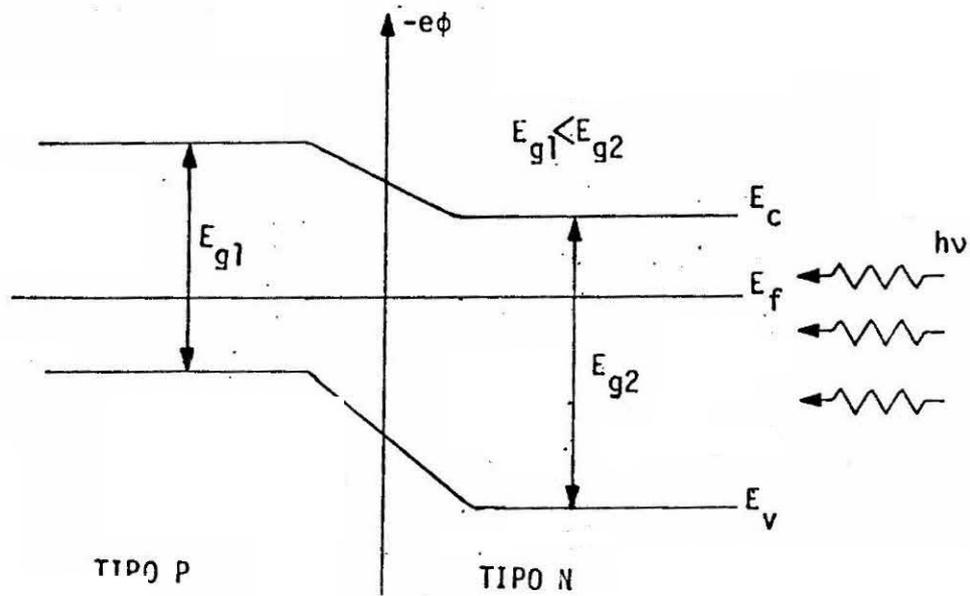


Fig. 3.10 - Heterojunção PN. Convenciona-se indicar em primeiro lugar a condutividade do material com menor energia da banda proibida.

Para a estrutura mostrada nesta figura, fótons com $h\nu > E_{g2}$ serão absorvidos na camada N, gerando pares que podem se difundir até a junção e contribuir para o efeito fotovoltaico, exatamente como no caso de uma homojunção.

Já os fótons incidentes com energia menor que E_{g2} ($E_{g2} > h\nu > E_{g1}$) serão transmitidos com pouca ou nenhuma atenuação, através da interface, e absorvidos

na camada P, bem perto da junção.

Desta forma os portadores gerados por estes fótons, rapidamente cruzarão a junção, do lado P para o lado N, com uma probabilidade muito pequena de se recombinar antes.

Portanto, uma heterojunção terá uma eficiência de coleção bem maior que a homojunção para a faixa de comprimento de onda entre λ_1 e λ_2 .

Este efeito de redução das perdas por recombinação é chamado "efeito janela", já que a camada exposta a radiação funciona como uma janela, deixando passar toda a radiação cuja energia seja menor que o intervalo de energia proibida do material utilizado nela.

A condição para que o efeito janela aumente a eficiência de um detetor ao máximo é que a velocidade de recombinação na interface entre os dois materiais seja menor que a velocidade de recombinação superficial.

Para isto, é necessário que a diferença entre os parâmetros de rede dos dois materiais seja a menor possível, já que quanto maior for esta diferença, maior será a concentração de defeitos na interface (Tamari et alii, 1979).

Para reduzir a diferença dos parâmetros de rede na interface da junção, são utilizadas estruturas com

mais de 2 camadas, nas quais a energia da banda proibida é reduzida gradualmente, como na Figura 3.11.

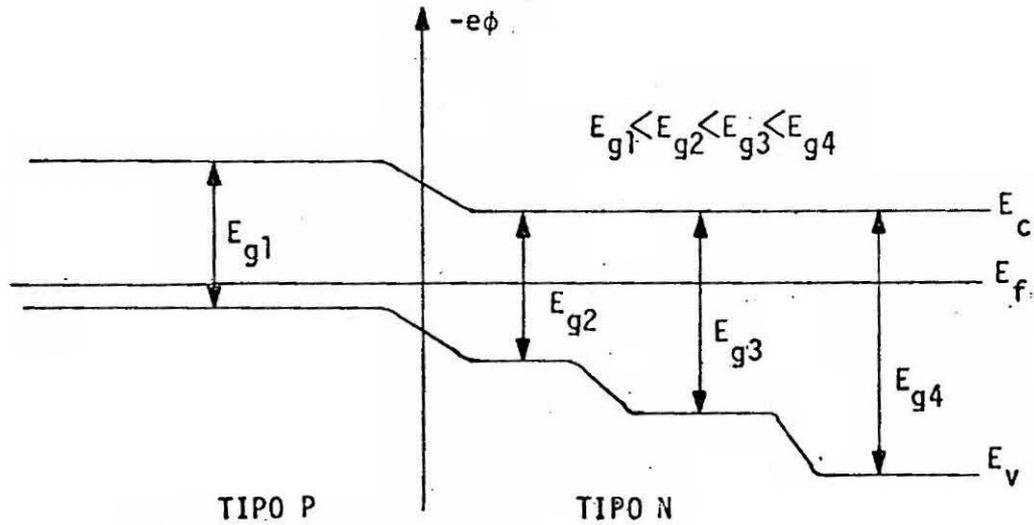


Fig. 3.11 - Heteroestrutura múltipla. Proporciona redução gradativa na diferença entre os parâmetros de rede.

Para o sistema Pb-Sn-Te, isto é possível já que a diferença no parâmetro de rede diminui juntamente com a diminuição do valor da energia proibida, para concentrações menores que 40% de estanho ($x_S < 0,4$), ver Figuras 1.2 e 1.3.

Na realidade, ao se formar uma heterojunção, o perfil detalhado do diagrama de energias apresenta descontinuidades no fundo da banda de condução e no topo da banda de valência na interface entre os dois semicondutores. A soma destas descontinuidades, ΔE_c e ΔE_v , é igual à diferença entre as duas energias de banda proibida (ΔE_g).

Utiliza-se um modelo proposto por Anderson (1962) baseado na regra da afinidade eletrônica, para se estudar estas descontinuidades.

A Figura 3.12 mostra o diagrama de bandas antes e depois da formação da heterojunção, segundo Anderson (1962).

Observa-se a formação de uma barreira de potencial que impede o fluxo de portadores minoritários do lado P para o lado N. Tal fato resulta em um diodo com alto valor de resistência incremental, mas com baixa eficiência de coleção de portadores.

Cálculos baseados no modelo de Anderson, indicam que através de uma escolha adequada da concentração de portadores majoritários, dos dois lados da junção, pode-se eliminar esta barreira.

Com base nestes cálculos, adota-se como regra geral que a dopagem deve decrescer do material de maior largura de banda proibida para o de menor largura.

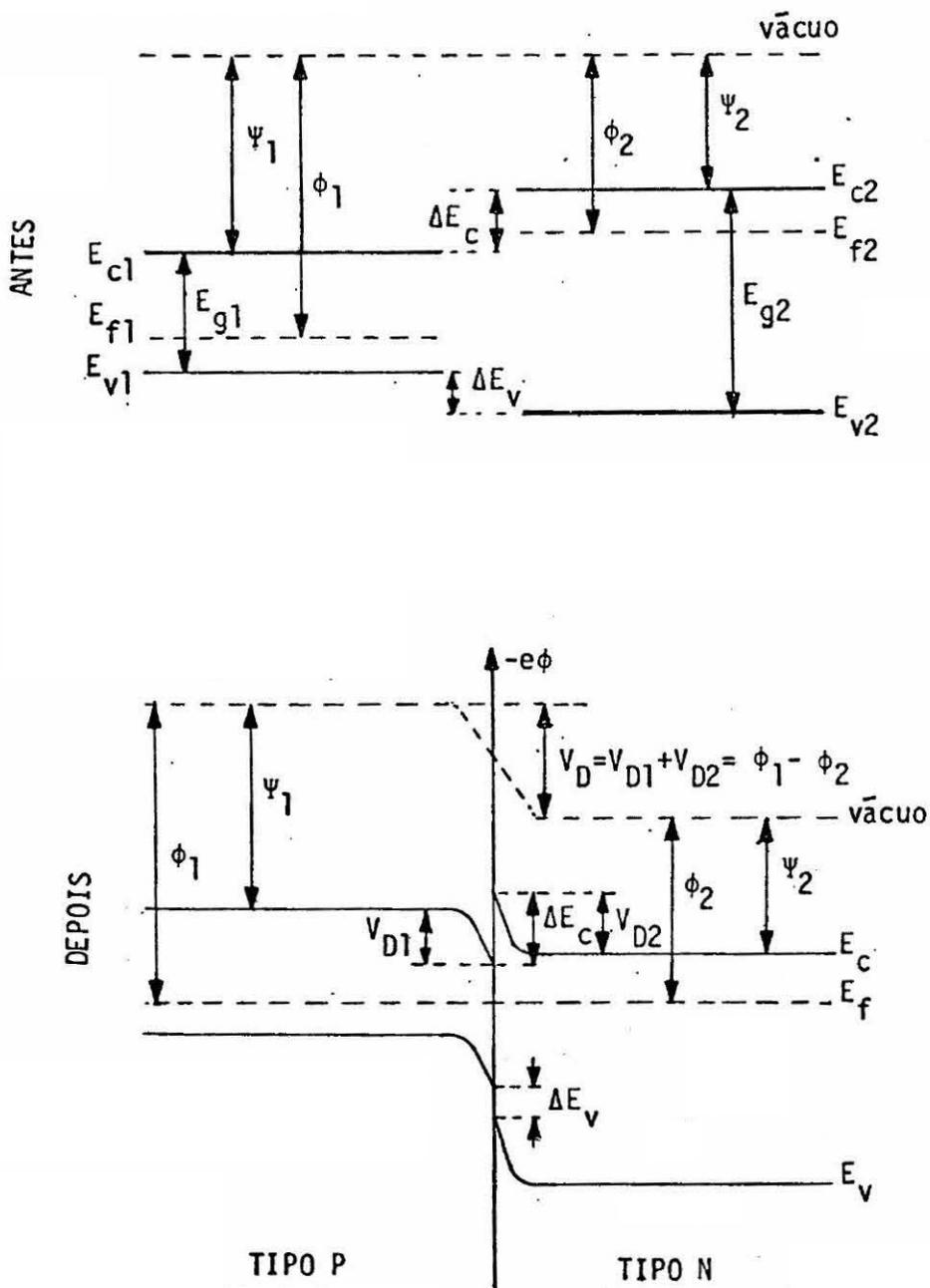


Fig. 3.12 - Diagrama de energia, antes e depois da formação de uma heterojunção, segundo Anderson (1962).

Legenda: E_c - energia da banda de condução;
 E_v - energia da banda de valência;
 E_g - largura da banda proibida;
 E_f - energia de Fermi;
 ψ - afinidade eletrônica;
 ϕ - função trabalho.

3.3 - SOLDAGEM E MONTAGEM DOS DETETORES

Após a formação da junção PN, o lado P (substrato) é metalizado com ouro, que forma com o material tipo P um contato ôhmico (Melngailis e Harman, 1970).

Os detetores são então cortados, utilizando a serra de fio, em retângulos com área entre 0,02 e 0,04 cm².

A soldagem dos contatos é feita utilizando um sistema composto de uma mesa de aquecimento com temperatura controlada e um micromanipulador que permite movimenta-la suavemente, um microscópio e um sistema que possibilita deslocar na vertical uma pinça e uma plataforma.

O contato do lado P é feito soldando o detector em uma base de cobre, utilizando uma pasta In:Pb (Indaloy CO, no. 204) a uma temperatura de 160°C. Do lado N solda-se um fio de ouro (diâmetro: 20 µm), utilizando In puro, a uma temperatura de 150°C.

Todo o processo de soldagem deve ser efetuado no menor tempo possível, para evitar problemas com difusão de In tanto do lado N quanto do lado P; para isso utiliza-se a plataforma deslócavel, cujo contato com o aquecedor é desfeito assim que o fio de ouro mergulha no In fundido.

Uma solda bem feita ocupa 20% da área total do detetor (Figura 3.13).

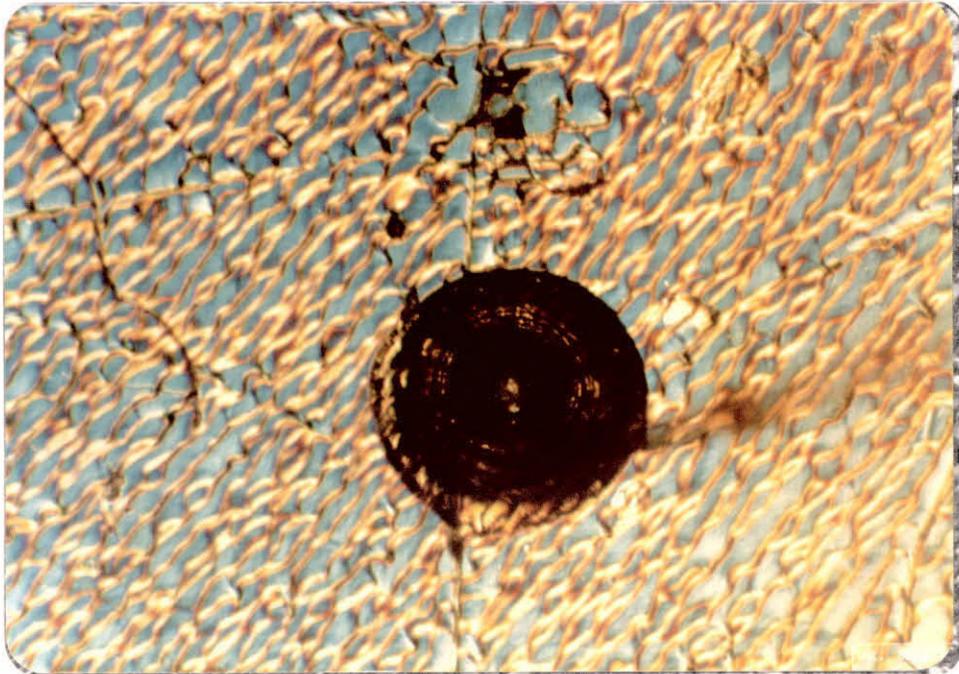


Fig. 3.13 - Detalhe da solda no detetor D 12/01.

Na base de cobre, após a soldagem, são afixados terminais para fazer as ligações externas. O fio de ouro é soldado em um deles utilizando In, enquanto outro é ligado diretamente a base.

Como o detetor opera em baixa temperaturas (77 K), utiliza-se um criostato, como o da Figura 3.14, refrigerado com nitrogênio líquido (N_2-L).

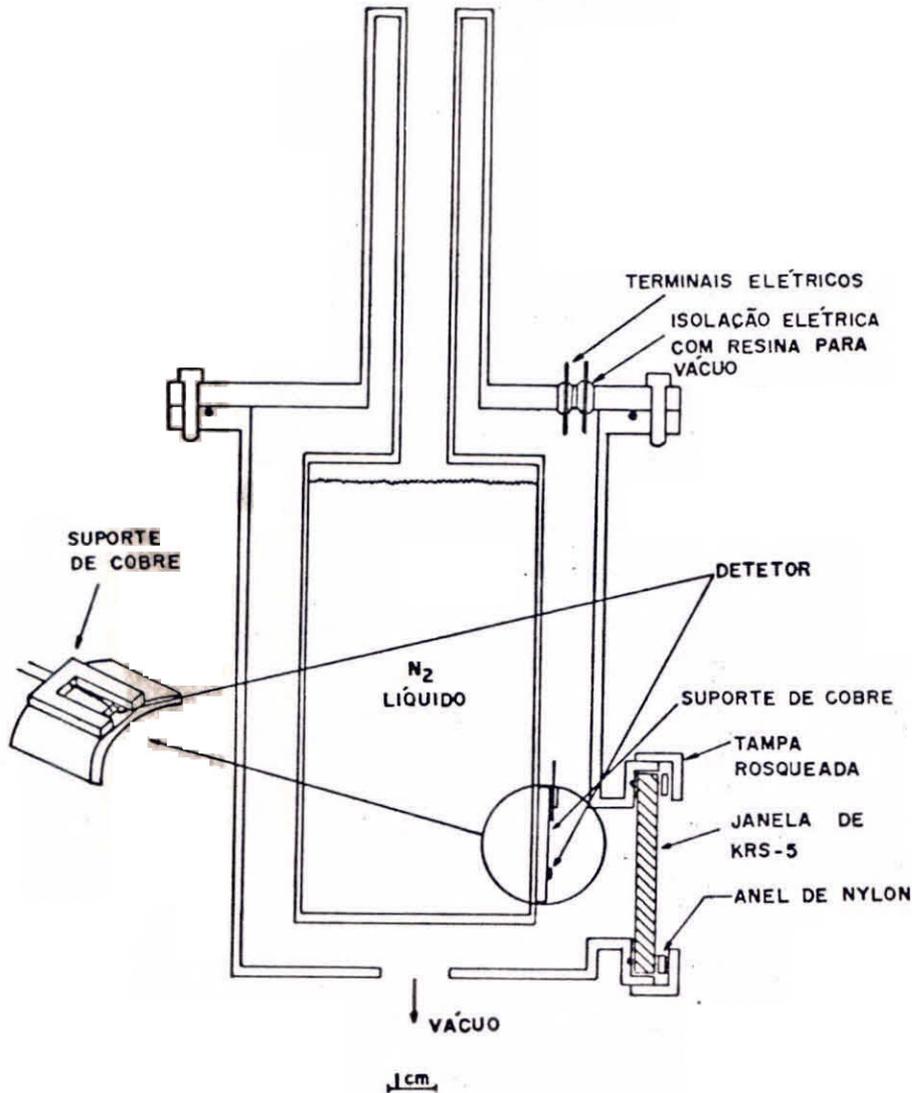


Fig. 3.14 - Criostato refrigerado a N₂-L.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos detetores fotovoltaicos é feita através da medida da curva tensão x corrente, (V x I), da curva de resposta espectral, do tempo de resposta, das figuras de mérito (responsividade e detetividade) e da degradação devida ao tempo de estocagem e uso.

A descrição destas medidas e as condições sob as quais elas são efetuadas, juntamente com alguns resultados típicos, são apresentados a seguir.

3.4.1 - CURVA I x V

A medida da curva de tensão por corrente é a primeira efetuada, pois permite confirmar se houve formação de uma junção PN, já que o processo de caracterização das camadas, como descrito na Seção 2.4 não fornece esta informação.

Além disso, da curva " I x V ", obtém-se o valor da resistência incremental, R_0 , da corrente de curto circuito, I_{SC} e da tensão de circuito aberto, V_{OC} .

A medida é feita com o detetor montado no criostato, com a janela obstruída por uma tampa metálica para impedir a entrada de radiação.

Utiliza-se o circuito representado na Figura 3.15, que consiste de um gerador de sinal, um conversor corrente-tensão e um registrador.

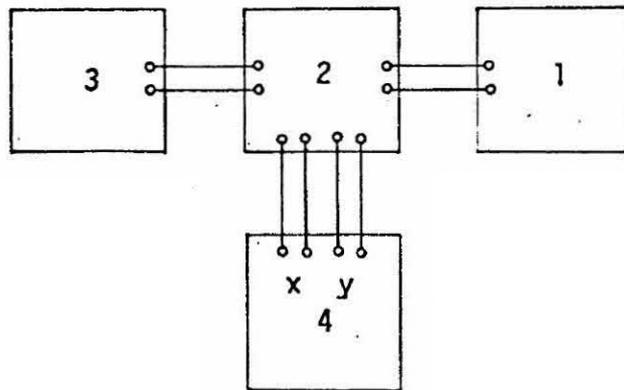


Fig. 3.15 - Circuito de medida da curva " I x V ".

Legenda: 1 - detetor;
2 - conversor corrente-tensão;
3 - gerador de sinais;
4 - registrador.

A Figura 3.16 mostra exemplos de resultados obtidos para vários detetores.

3.4.2 - RESPOSTA ESPECTRAL

A curva de resposta espectral mostra a variação do sinal do detetor em função do comprimento de onda da radiação incidente.

Para uma dada densidade de potencia o fluxo de fótons é proporcional ao comprimento de onda portan para um detetor ideal, a resposta deve ser como a da Figura 3.17.

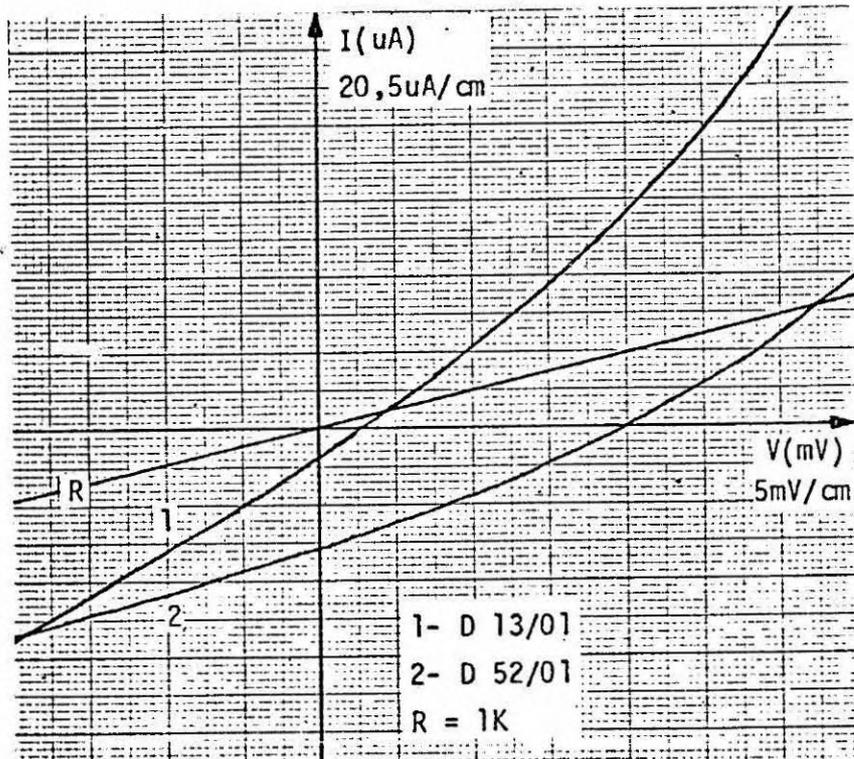
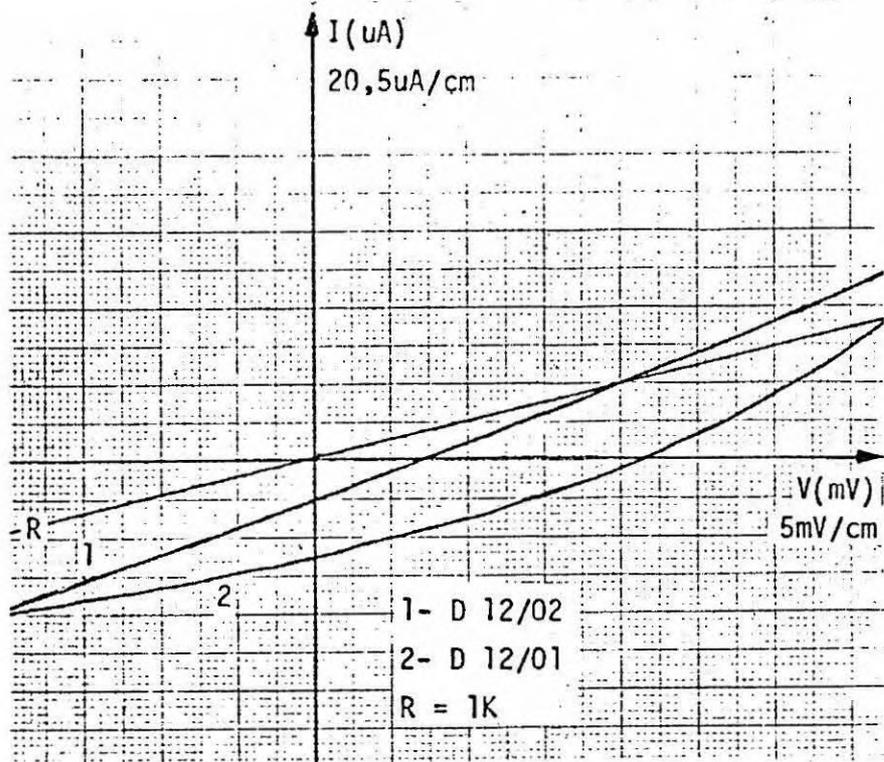


Fig. 3.16 - Curvas características de alguns diodos.

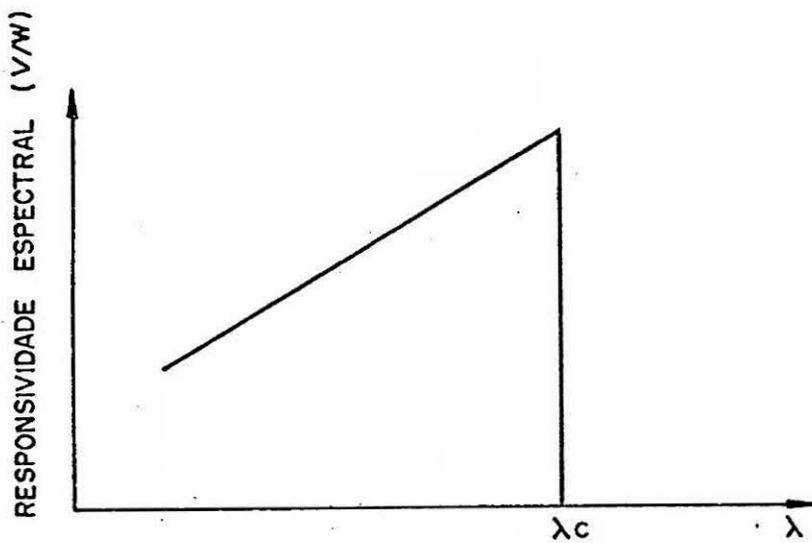


Fig. 3.17 - Resposta espectral para um de-
tector quântico ideal.

A queda do sinal para λ_c é devido ao fa-
to de os fótons, com este comprimento de onda, possuírem
uma energia menor que o intervalo de energia, não sendo ab-
sorvidos pelo material.

O comprimento de onda, λ_c , é chamado compri-
mento de onda de corte e dá informação direta sobre o va-
lor de energia da banda proibida do material, através da
relação:

$$\lambda_c = \frac{hc}{E_g}$$

Como para um detetor real não ocorre queda
como a da Figura 3.17, o valor de λ_c adotado é o compri-
mento de onda para o qual a resposta cai a 50% do valor máxi-
mo.

Para a medida da resposta espectral utiliza-se um sistema como o mostrado na Figura 3.18.

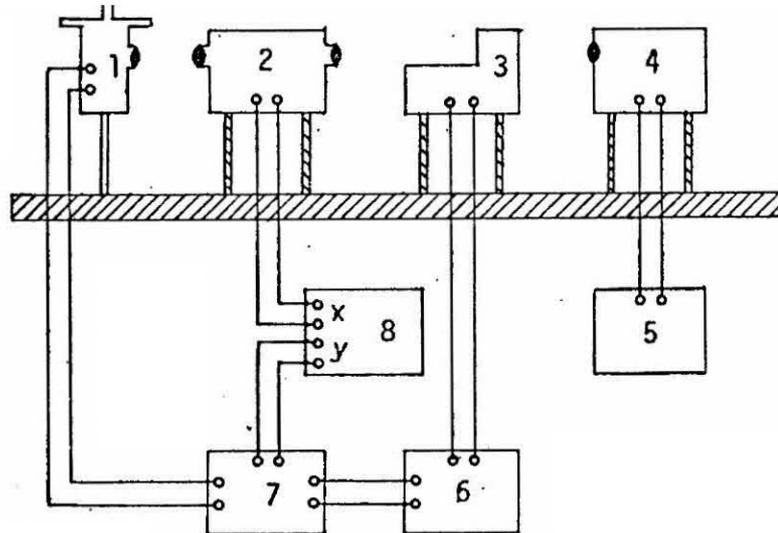


Fig. 3.18 - Sistema de medida de resposta espectral.

- Legenda:
- 1 - detetor;
 - 2 - monocromador;
 - 3 - modulador;
 - 4 - corpo negro;
 - 5 - controlador de temperatura;
 - 6 - controlador de frequência;
 - 7 - amplificador sintonizado;
 - 8 - registrador.

Como fonte de radiação utiliza-se um corpo negro (Infrared Industries) calibrado, com temperatura ajustada para 900 K.

Utiliza-se um modulador (EG&G, 192) para pulsar a radiação que atinge o detetor, já que o sinal do detetor é medido utilizando o sistema de detecção síncrona, que permite a medida de sinais fracos.

A frequência de modulação da radiação é pa
dronizada para estes detetores e igual a 900 Hz.

Como a radiação emitida pelo corpo negro
não é monocromática, utiliza-se um monocromador (Oriel)
cuja resolução está entre 0,05 e 0,5 μm , dependendo da re
de utilizada (a largura da fenda de saída é mantida igual
a 1,5 mm).

O sinal do detetor é medido através de um
amplificador sintonizado na frequência de modulação (EG&G,
Lock-in 124A), que apresenta uma banda passante de 18 Hz
para um valor de $Q = 100$.

A medida que o comprimento de onda é varri
do por meio de um motor acoplado ao monocromador, a saída
do amplificador é gravada através do registrador.

Após obter a curva de resposta do detetor,
todo o processo é repetido utilizando um detetor piroelê
trico (Laser Prec. Corp., RS 5900) em lugar do detetor
sob teste. Como o detetor piroelétrico tem resposta plana
para todos os comprimentos de onda, obtém-se uma curva com
a distribuição espectral da radiação que atinge o detetor,
que é utilizada como fator de normalização, para corrigir
os efeitos dos espectros do corpo negro, da rede do mono
cromador e dos filtros utilizados. Só então, é que se ob
tém a resposta espectral desejada.

As Figuras 3.19, 3.20 e 3.21 ilustram todo

este processo, mostrando a curva de resposta do detetor, a curva de normalização e o resultado final para um dos detetores.

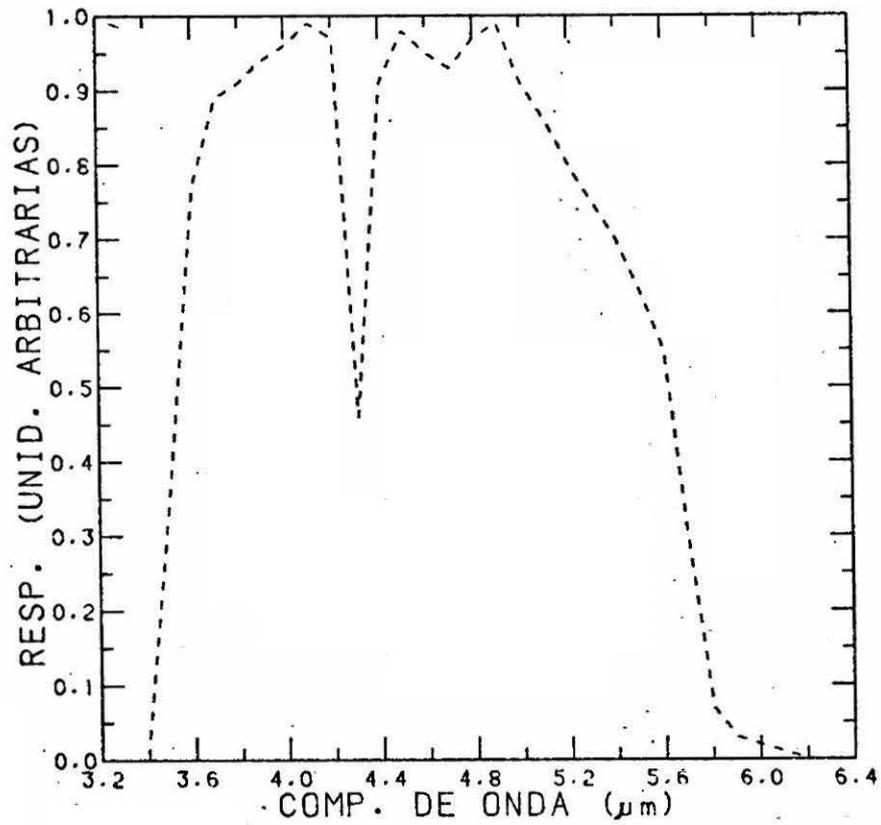


Fig. 3.19 - Resposta, em unidades arbitrárias, do detetor D 14/01.

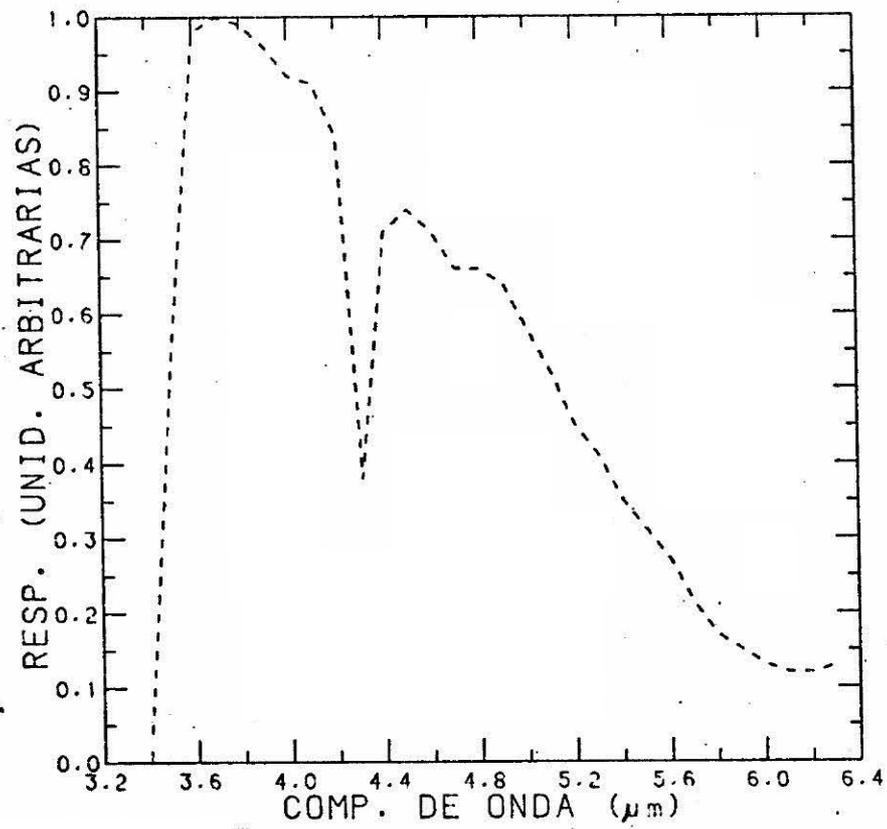


Fig. 3.20 - Resposta, em unidades arbitrárias, do detector piroelétrico (Curva de normaliza o).

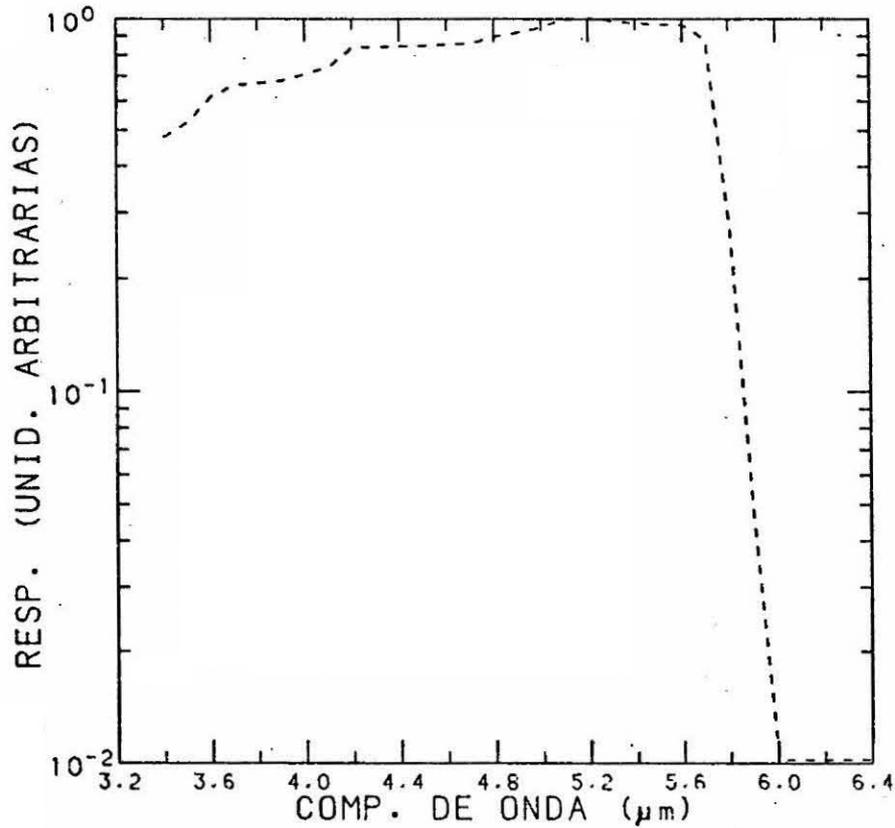


Fig. 3.21 - Resposta espectral corrigida do detector D 14701.

As Figuras 3.22, 3.23 e 3.24 mostram as curvas de resposta espectral para alguns detectores.

Na Figura 3.22 vemos a resposta espectral de uma homoestrutura (PbTe/PbTe). Como pode-se observar a forma da curva é aproximadamente a mesma daquela para um detector ideal, apresentando apenas uma queda não tão acentuada perto do corte ($\lambda_c = 5,7 \mu\text{m}$).

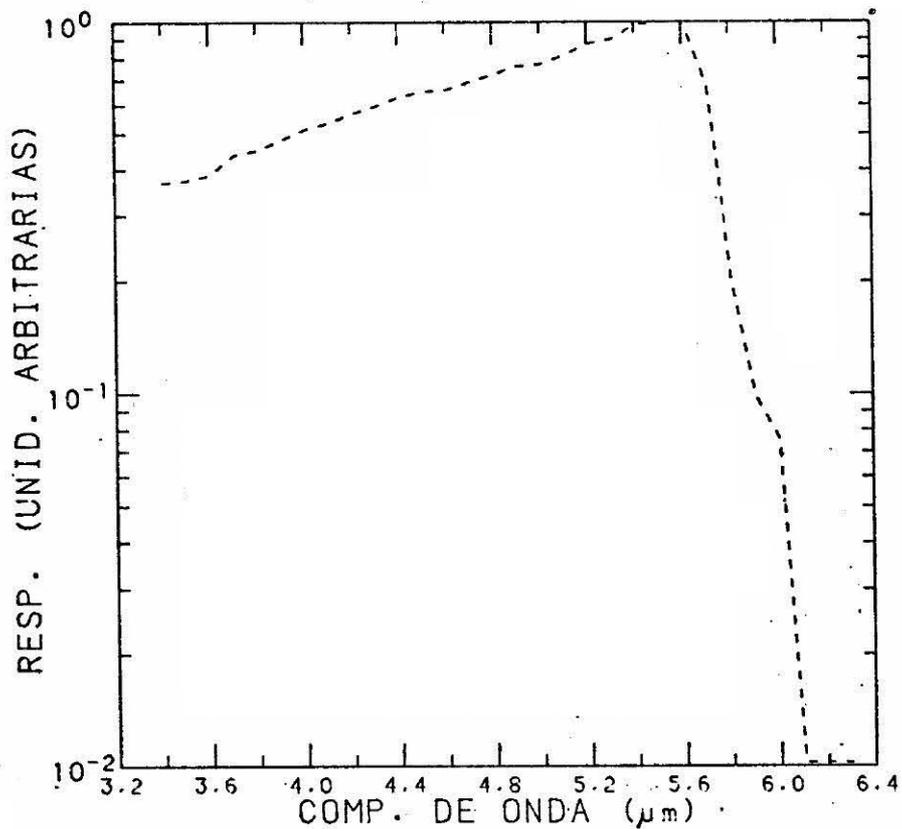


Fig. 3.22 - Resposta espectral do detector D 14/02 - homoestrutura.

A Figura 3.23 mostra a resposta espectral para uma heteroestrutura ($Pb_{0,85}Sn_{0,15}Te/Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$). Como foi discutido na Seção 3.2, tal dispositivo apresenta um baixo nível de sinal para comprimentos de onda menores que 6,0 μm (correspondendo ao corte do material utilizado na camada de cima) e um nível maior para comprimentos de onda entre 6,0 e 9,8 μm , quando os portadores são gerados bem perto da junção.

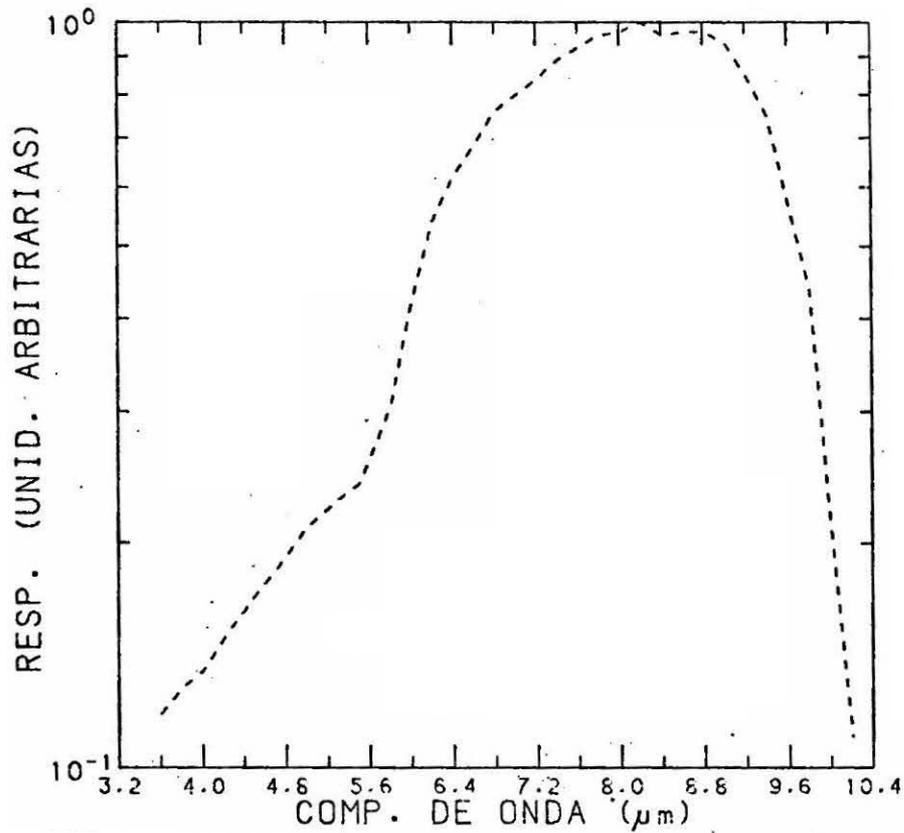


Fig. 3.23 - Resposta espectral do detector D 23/01 - heteroestrutura.

Na Figura 3.24, o detector apresenta uma resposta bem estreita ao redor do pico de detecção, bem próximo ao corte. Este tipo de resposta espectral é obtido quando se utiliza In como dopante na camada de cima (Eger et alii, 1983). A utilização do In como dopante, reduz drasticamente o tempo de vida dos portadores.

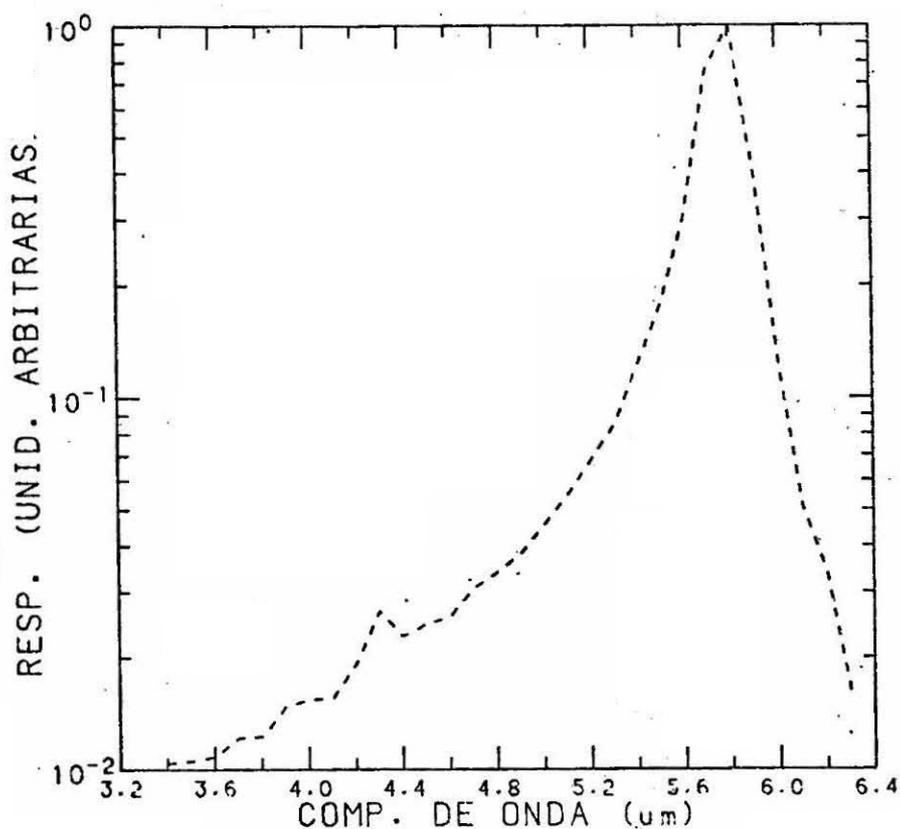


Fig. 3.24 - Resposta espectral do detetor D 13/01.

Desta maneira, a maior parte da radiação que é absorvida na camada de cima, não contribui para a fotocorrente, já que os portadores não atingem a junção devido ao curto tempo de vida. A contribuição maior será devido à radiação com comprimento de onda maior, que penetra mais no semiconductor (Figuras 3.9 e 3.25) e gera portadores do outro lado da junção, onde não há In, ou bem perto dela.

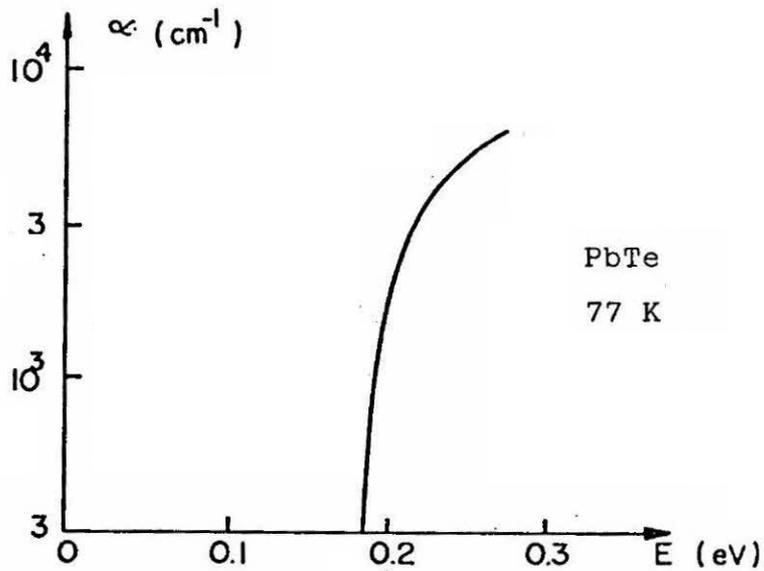


Fig. 3.25 - Comportamento do coeficiente de absorção de um semiconductor com a frequência da radiação incidente.

A eficiência de coleção pode ser descrita por:

$$\eta = \eta_p \exp(-z_0 \alpha),$$

onde: η_p é a eficiência do lado P, α é o coeficiente de absorção e z_0 é a espessura da camada contendo In.

Para comprimentos de onda menores, a eficiência de coleção é baixa devido ao alto valor do expoente negativo. Quando o comprimento de onda aumenta, aproximando-se do corte, α diminui rapidamente (Figura 3.25), causando um aumento exponencial de η .

Esta curva de resposta espectral em um dete

tor, fabricado sem o uso de In como dopante, pode ser resultante da difusão do In utilizado como solda para o contato elétrico, para dentro da camada do dispositivo durante o processo de soldagem, devido ao tempo em que o detector fica aquecido.

3.4.3 - DETETIVIDADE E RESPONSABILIDADE

A detetividade é um parâmetro que se relaciona intimamente com a qualidade do detector, já que é definida como o recíproco da potência mínima detetável (NEP):

$$D = \frac{1}{NEP}$$

A potência mínima detetável ou potência equivalente de ruído (NEP) é a potência necessária para que o sinal do detector seja igual ao ruído, ou:

$$NEP = \frac{H.A}{V_S/V_N}$$

onde H é a densidade de potência incidente, A é a área do detector, V_S é a tensão de sinal e V_N é a tensão de ruído.

Portanto, a detetividade é dada por:

$$D = \frac{V_S/V_N}{H.A}$$

Para a medida da detetividade utiliza-se a montagem mostrada na Figura 3.26. Como a temperatura do corpo negro determina a distribuição espectral de potência incidente no detetor, ela deve ser especificada; para detetores cuja resposta vai além de $2 \mu\text{m}$ (caso da liga PbSnTe), a temperatura padrão adotada é 500 K.

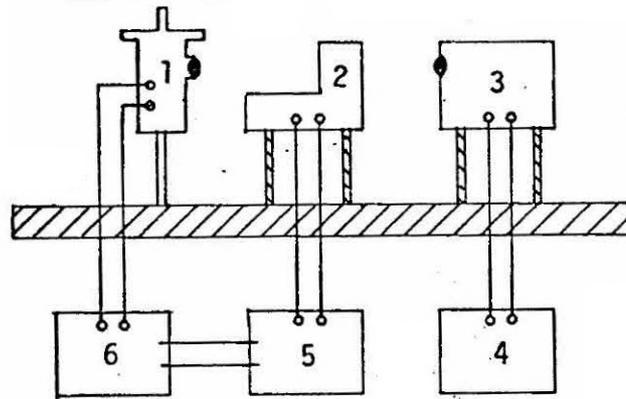


Fig. 3.26 - Sistema de medida da detetividade.

- Legenda: 1 - detetor;
2 - modulador;
3 - corpo negro;
4 - controlador de temperatura;
5 - controlador de frequência;
6 - amplificador sintonizado.

Além da temperatura da fonte, deve-se especificar também a frequência de modulação do sinal, que tem influência tanto sobre o sinal como sobre o ruído; e a banda passante do amplificador, já que o ruído do detetor depende diretamente dela. Para efeito de comparação entre detetores, é utilizada a detetividade normalizada, D^* , que é a detetividade para um detetor com 1 cm^2 ligado a um amplificador com largura de banda igual a 1 Hz.

$$D^*(T_{cn}, f, \Delta f) = (A \cdot f)^{1/2} \cdot D = \frac{V_s/V_n}{H} \cdot \left(\frac{\Delta f}{A} \right)^{1/2};$$

onde T_{cn} é a temperatura do corpo negro, f é a frequência de modulação e Δf é a banda passante.

A responsividade, R , é outra figura de mérito utilizada na caracterização dos detetores, definida como a razão entre o sinal do detetor e a potência incidente sobre ele, não levando em conta, portanto o ruído do detetor:

$$R = \frac{V_s}{H \cdot A} \cdot$$

Para a medida da responsividade devem ser especificados apenas a temperatura da fonte (a mesma utilizada na detetividade) e a área do detetor. A montagem utilizada é a mesma da Figura 3.26.

A densidade de potência a ser utilizada nos cálculos da detetividade e da responsividade é medida colocando um radiômetro com sensibilidade de $0,01 \mu W$ (Laser Prec. Corp., RS 5900) exatamente na mesma posição do detetor sob teste.

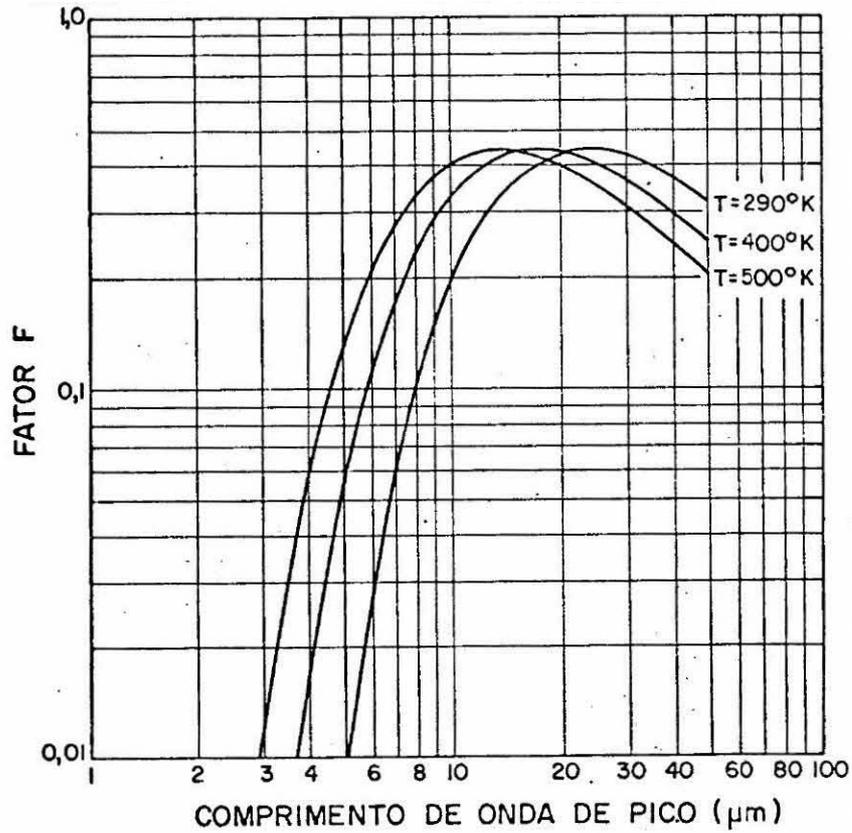
A Tabela 3.1 mostra o valor da detetividade e da responsividade para alguns detetores.

TABELA 3.1

VALORES DA DETETIVIDADE E DA RESPONSABILIDADE
PARA ALGUNS DOS DETETORES

DETETOR	DETETIVIDADE ($\text{cm.Hz}^{1/2}.\text{W}^{-1}$)	RESPONSIVIDADE (V.W^{-1})
D-05/01	$1,5.10^8$	-
D-12/01	$2,9.10^9$	72
D-12/02	$1,3.10^{10}$	109
D-13/01	1.10^9	7
D-14/01	$2,7.10^9$	53
D-14/02	$1,1.10^8$	55
D-17/01	$1,6.10^9$	74
D-23/01	$6,4.10^8$	-
D-26/01	$4,8.10^8$	17

Além da detetividade e da responsividade integradas, definem-se, também, estes valores no pico de detecção, isto é, quando incide sobre o detetor uma radiação monocromática com comprimento de onda coincidente com o pico de detecção do dispositivo. A detetividade de pico, D_{λ}^* , relaciona-se com a detetividade através da relação: $D_{\lambda}^* = F.D^*$, onde F é um fator que é função do comprimento de onda de corte do detetor e da temperatura de operação (Figura 3.27).



- Fig. 3.27 - Comportamento do fator, F, em função do comprimento de onda de corte do detetor. São mostradas três curvas, uma para cada temperatura de corpo negro.

FONTE: Kruse et alii (1963).

Os valores de detetividade que aparecem na tabela foram corrigidos levando em conta o ruído introduzido pelo pré-amplificador utilizado (PAR, modelo 116).

A tensão de ruído medida na saída do amplificador é dada por:

$$V_N = V_{ND} \cdot 10^{NF/20},$$

onde V_N é a tensão de ruído medida, V_{ND} é a tensão de ruído real do detetor e NF é a figura de ruído do pré-amplificador, que aparece nas Figuras 3.28 e 3.29.

Logo, o ruído real é dado por:

$$V_{ND} = V_N \cdot 10^{-NF/20}.$$

Por exemplo, o ruído do detetor D 05/01, medido no modo transformador é $0,09 \mu V$ e a figura de ruído correspondente é 7 dB ($R_0 = 1,3 \Omega$ e $f = 900 \text{ Hz}$), logo, o ruído real é $0,04 \mu V$. Deste modo, a detetividade medida para este detetor foi multiplicada por um fator 2,24 para ser colocada na tabela.

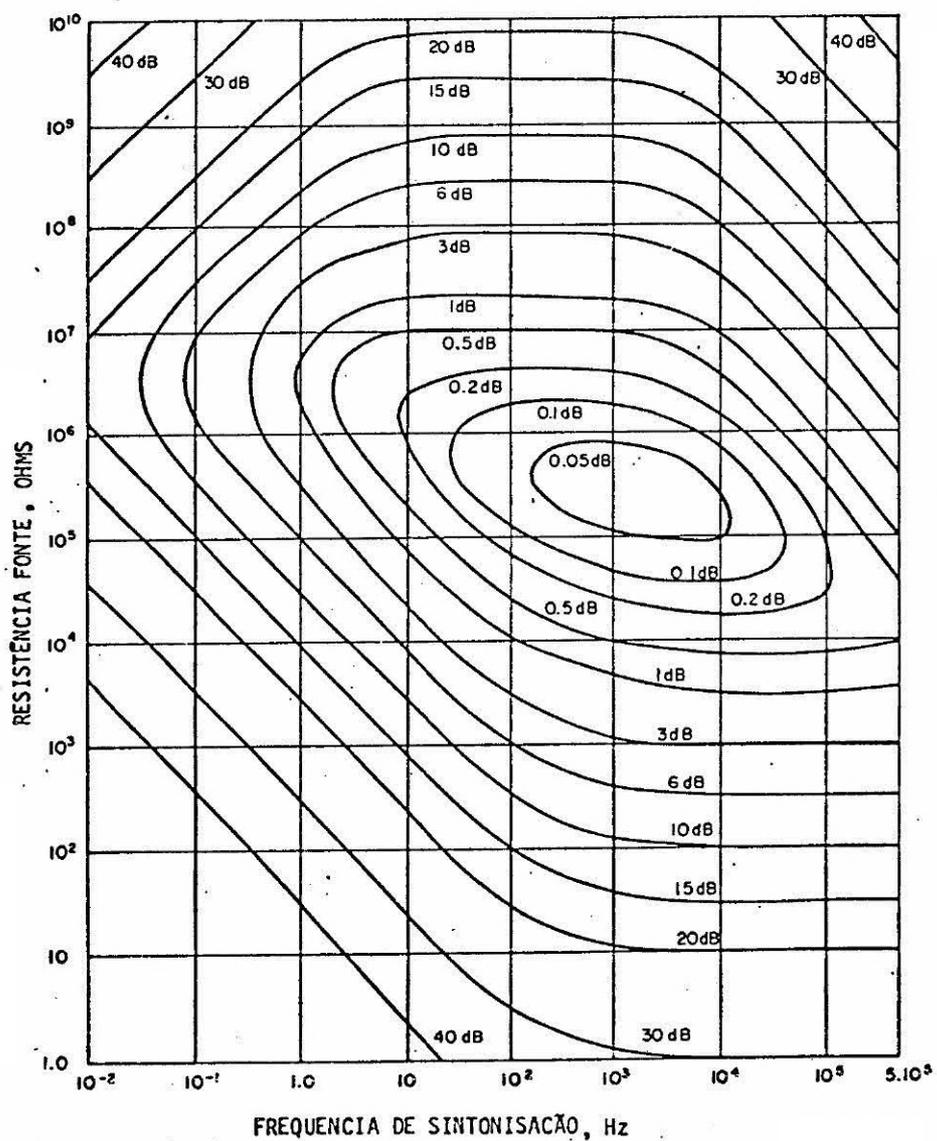


Fig. 3.28 - Curva de ruído para o pré-amplificador 116 (modo direto).

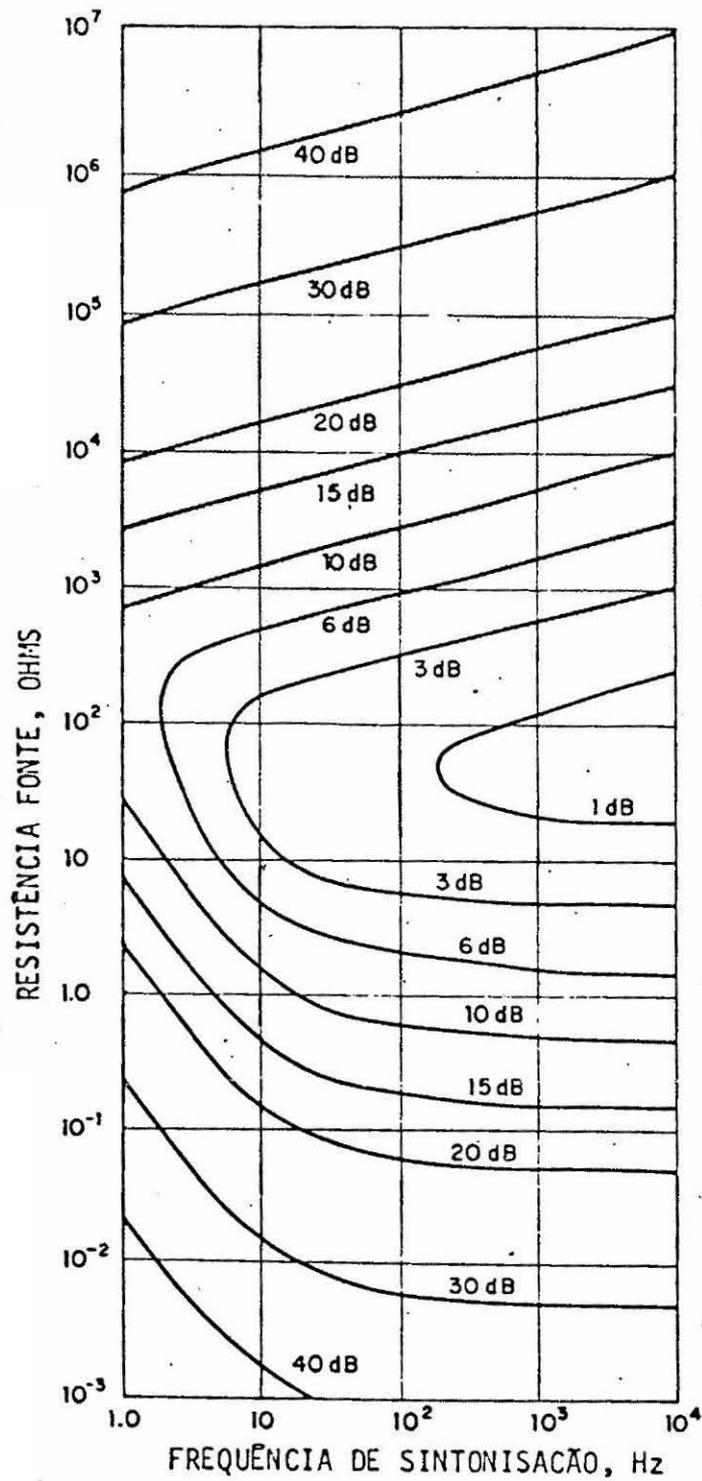


Fig. 3.29 - Curva de ruído para o pré-amplificador 116 (modo transformador).

3.4.4 - TEMPO DE RESPOSTA

A medida do tempo de resposta, τ , é feita utilizando a montagem ilustrada na Figura 3.30.

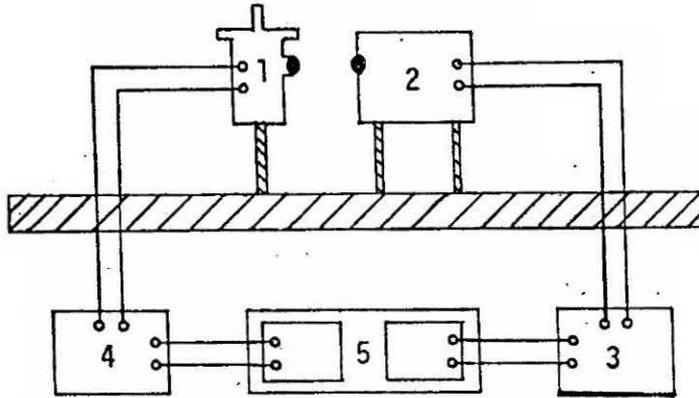


Fig. 3.30 - Sistema de medição do tempo de resposta.

- Legenda:
- 1 - detector;
 - 2 - laser;
 - 3 - gerador de pulsos;
 - 4 - amplificador diferencial;
 - 5 - osciloscópio duplo canal.

Utiliza-se um laser de GaAs ($\lambda = 0,82 \mu\text{m}$) pulsado, para excitar o detector. O gerador de pulsos utilizado (HP, 8005B) permite variar a frequência de 3 Hz a 200 MHz e a largura de pulso de alguns nanossegundos até milissegundos, com tempo de subida inferior a 10 ns.

O sinal do detector é amplificado através de um amplificador diferencial (Tektronix, AM 502) e tanto o pulso entregue ao laser como a resposta do detector são observadas pelo osciloscópio (Tektronix, SC 504).

Admitindo que o tempo de resposta do laser

é menor que o tempo de resposta do detetor, este pode ser definido como o tempo entre 10 e 90% do valor máximo.

Os valores de τ encontrados para os detetores fabricados variam de 8 a 60 μ s, valores bastante altos quando comparados com os encontrados na literatura (20 ns).

Este fato pode ser explicado em parte porque os detetores apresentam um valor de R_0 muito maior que os encontrados na literatura (no máximo 180 Ω).

Outro fator que pode estar limitando o tempo de resposta é o circuito de medida já que o valor medido para um detetor importado para o qual $R_0 = 30 \Omega$ foi da mesma ordem de grandeza (ver Tabela 3.2).

3.4.5 - DEGRADAÇÃO E TEMPO DE VIDA

Existe muito pouca literatura disponível relacionada com o tempo de vida de detetores fotovoltaicos de PbSnTe.

Estudos desenvolvidos em lasers de PbSnTe (Lo, 1981) mostram que o maior problema está relacionado com a difusão do In utilizado na soldagem dos contatos para o interior do dispositivo, difusão que ocorre a temperatura ambiente, através das camadas de metal utilizadas para se fazer o contato ôhmico.

As características de todos os detetores fabricados são medidas de tempo em tempo a fim de verificar a influência do tempo de estocagem, durante o qual eles ficam à temperatura ambiente.

O intervalo de tempo entre duas medidas não é mantido constante e varia de uma semana a mais de um mês.

Procura-se fazer a primeira medida assim que o detetor é montado no suporte de cobre; entre duas medidas o detetor é guardado em caixas fechadas sem, no entanto, tomar o cuidado de mantê-las em atmosfera inerte. A pequena quantidade de dados não permite tirar conclusões sobre o processo de envelhecimento. Faz-se necessária a realização de tratamentos que simulem o tempo maior de estocagem, talvez utilizando-se tratamento térmico em estufa.

No entanto, o problema de degradação da característica dos diodos existe e pode ser detetado em certos casos através da deterioração da curva $V \times I$, como é o caso do detetor D 17/01.

A Figura 3.31 mostra 2 curvas tiradas em datas diferentes. Na Figura 3.31a aparece a curva medida logo após a montagem, quando o detetor apresentou $D^* = 1,3 \cdot 10^9 \text{ W}^{-1} \text{ cmHz}^{1/2}$, enquanto a Figura 3.31b mostra o mesmo detetor 3 meses depois, quando o valor da detetividade foi $1,1 \cdot 10^9 \cdot \text{W}^{-1} \text{ cmHz}^{1/2}$.

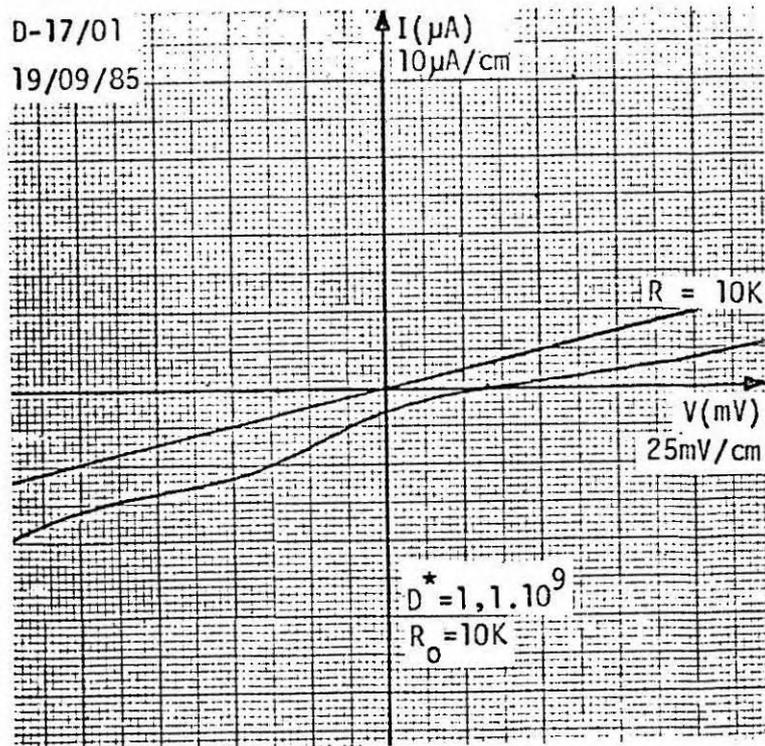
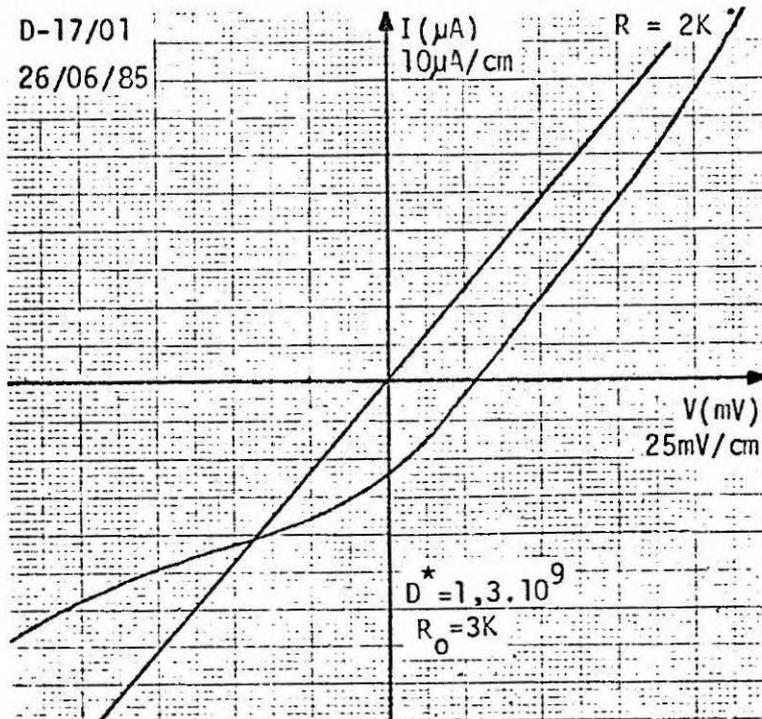


Fig. 3.31 - Curvas " I X V " do detector D 17/01, ilustrando a degradação do dispositivo.

Tal deformação na curva I x V só pode ser explicada se considerarmos que há difusão de In dos contatos, para dentro do dispositivo, alterando a concentração de portadores e talvez até modificando a condutividade de uma camada da superfície do lado P, já que In é dopante tipo N.

Neste caso específico, é provável que este fenômeno tenha se agravado, pois neste detetor não foi feita a metalização com Au do lado P antes da soldagem; como já foi mencionado, a difusão de In ocorre mesmo quando o contato é feito utilizando mais de uma camada de metal.

Apesar disso, este caso serve para mostrar que os maiores problemas relacionados com o envelhecimento dos detetores estão na fase de metalização e soldagem dos contatos.

3.5 - CONCLUSÕES FINAIS

A Tabela 3.2 apresenta as características dos detetores fabricados. Os dados se referem a primeira série de medidas de cada detetor, realizadas logo depois da montagem. Para efeito de comparação, na última linha da tabela aparecem as características de um detetor disponível no mercado (Barnes Co).

TABELA 3.2

CARACTERÍSTICAS DOS DETETORES FABRICADOS

DETECTOR A (cm ²)	ESTRUTURA	R ₀ Ω	I _{sc} μA	D* cm ² W ⁻¹	R V/W	τ μs	λ _c μm
D-05/01 0,04	n-Pb _{0,85} Sn _{0,15} Te p-Pb _{0,80} Sn _{0,20} Te	1,3	100	1,5.10 ⁸	—	—	11,8
D-12/02 0,025	n-PbTe p-PbTe	650	19	2,9.10 ⁹	109	—	5,8
D-12/01 0,025	n-PbTe p-PbTe	300	29,4	1,3.10 ¹⁰	72	8	5,8
D-13/01 0,03	n-PbTe p-PbTe	790	2,9	1.10 ⁹	7	17	6,0
D-14/01 0,027	n-PbTe p-PbTe	1,7K	4,3	2,7.10 ⁹	53	—	5,8
D-14/02 0,04	n-PbTe p-PbTe	80K	0,3	1,1.10 ⁸	55	—	5,8
D-17/01 0,04	n-PbTe p-PbTe	4k	9	1,6.10 ⁹	74	60	5,9
D-23/01 0,01	n-Pb _{0,85} Sn _{0,15} Te p-Pb _{0,80} Sn _{0,20} Te	2,8	54	6,4.10 ⁸	—	—	10
D-26/01 0,04	n-Pb _{0,85} Sn _{0,15} Te p-PbTe	7K	1,4	4,8.10 ⁸	17	—	—
1004 0,008	PbSnTe Barnes Co.	30	55	9,6.10 ⁸	19	5	11,2

Através da observação desta tabela, pode-se ver que um dos maiores problemas é a reprodutibilidade, com as características de cada detetor variando bastante. Sem dúvida, este problema está relacionado com os dois pontos mais críticos de todo o processo de fabricação, aos quais devem ser dirigidos os esforços:

- . Preparação do substrato - Deve-se tentar uma padronização do processo de polimento com a introdução de novas técnicas, que permitam maior grau de reprodução.
- . Processo de soldagem - Talvez, a única maneira de se solucionar este problema, seja a automatização, ou o uso de materiais que não necessitem de aquecimento durante a soldagem.

Além disso, pode-se ver claramente que uma atenção maior deve ser dispensada as heteroestruturas, pois estes detetores apresentaram características bastante inferiores aos detetores com homojunção.

Neste caso, o problema está relacionado principalmente com o processo de crescimento da camada epitaxial, onde mais cuidado deve ser tomado com relação ao problema da diferença de parâmetro de rede através do uso de estruturas com múltiplas camadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN, C.Y.; BANDEIRA, I.N. Crescimento de monocristais de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ por transporte por fase vapor, com a formação de uma interface de crescimento sólido-líquido. São José dos Campos, INPE, 1983 (INPE-2811-PRE/369).
- AN, C.Y. Fabricação de detetores fotovoltaicos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Dissertação de Mestrado em Eletrônica e Telecomunicações. São José dos Campos, INPE, 1984 (INPE -3311-TDL/179).
- ANDERSON, R.L. Experiments on Ge-GaAs heterojunctions. Solid State Electronics, 5:341, 1962.
- ASTLES, M.G.; YOUNG, M.L. Liquid Phase Epitaxial Growth and Assessment of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ Alloys. Journal of Electronic Materials, 10(1), 1981.
- ASTLES, M.G.; HATTO, P.; CROCKER, A.J. Liquidus measurements in the $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ system. Journal of Crystal Growth, 47:379, 1979.
- BANDEIRA, I.N. Crescimento epitaxial a partir da fase líquida de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. São José dos Campos, INPE, 1985. (INPE-3427-RPI/121).
- CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. Conduction heat in solids. London. Oxford University Press, 1959.
- DIMMOCK, J.O.; MELNGAILIS, I.; STRAUSS, A. Band structure and laser action in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Physical Review Letters, 16(26):1193, 1966.
- EGER, O.; ORON, M.; ZUSSMAN, A.; ZEMEL, A. The spectral response of $\text{PbTe}/\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ heterostructure diodes at low temperatures. Infrared Physics, 23(2), 1983.
- GLASSTONE, S. Physical Chemistry. MacMillan, London, 1962.

- HANSEN, M. Constitution of Binary Alloys. New York, MacGraw-Hill, 1958.
- HARMAN, T.C. Control of imperfections in crystals of $Pb_{1-x}Sn_xTe$, $Pb_{1-y}Sn_ySe$ and $PbS_{1-z}Se_z$. Journal of Nonmetals, 1:183, 1973.
- HATTO, P.; CROCKER, A.J. Solidus of the Pb-Sn-Te alloy system. Journal of Crystal Growth, 57:507, 1982.
- HSIEH, J.J. Liquid-phase epitaxy. In: Keller, S.P., ed. Handbook on Semiconductors. Holland, Amsterdam, 1980, cap. 6, p. 415.
- KRUSE, P.W.; McGLAUCHELIN, L.D.; McQUISTON, R.D. Elements of Infrared Technology Generation Transmission and Detection. 2ed. New York, John Wiley, 1963.
- LAUGIER, A.; CADOZ, J.; FAURE, M.; MOULIN, M. Ternary phase diagram and liquid phase epitaxy of Pb-Sn-Te. Journal of Crystal Growth, 21:235, 1974.
- LO, W. Highly reliable contacts for lead-salt diodes lasers. Journal of Applied Physics, 52(2):900, 1981.
- LONGO, J.T.; ANDREW, S.A. Report NJ, AFAL-TR-73-87, 1973, conforme citado em Tomasetta, LR. $Pb_{1-x}Sn_xTe$ heterostructure grown by liquid phase epitaxy. Ph.D. Thesis. MIT, Cambridge, USA, 1974.
- 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.
- SHAHAR, A.; ORON, M.; ZUSSMAN, A. Minority-carrier diffusion length and lifetime in $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ on indium-doped PbTe liquid phase epitaxy layers. Journal of Applied Physics, 54(5):2477, 1983.

- STAFEEV, V.I.; BANIN, E.S.; TEREKHOVICH, T.F.; MIRANOVA, O. A.; PELENIV, O.V.; GIRICH, E.G.; MOKHOVAYA, T. G.; WKHOLAEV, M.I. Investigation on P-N $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}/\text{PbTe}$ heterojunctions with a variable gap region. Soviet Physics Semiconductors, 12(9):1020, 1978.
- STERNBERG, Y.; YELLIN, N. Solvent inclusions in LPE grown PbSnTe layers. Journal of Crystals Growth, 53:535, 1981.
- STERNBERG, Y.; YELLIN, N.; BEN-DOR, L. Improved morphology of epilayers grown by LPE from supercooled growth solutions. Journal of Crystals Growth, 58:486, 1982.
- LPE growth of PbTe on PbSnTe through stripe openings in CaF_2 coating. Journal of Crystals Growth, 54:375, 1981b.
- TAMARI, N.; SHTRIKMAN, H. Dislocation etch pits in LPE-grown $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (LTT) heterostructures. Journal of Applied Physics, 50(9):5736, 1979.
- Experimentally determined solid-liquid lines of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Journal of Crystals Growth; 43:653, 1978.
- Improved nucleation and a planar interface in LPE-grown $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ heterostructures. Journal of Crystals Growth, 47:463, 1979.
- LPE growth of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ layers on metal-etched substrates. Journal of Crystals Growth, 48:383, 1979.
- TOMASETTA, L.R. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ laser heterostructure grown by liquid-phase epitaxy. Ph.D. Thesis, MIT, Cambridge, MA, USA, 1974.
- WANG, C.C.; KIM, M.E. Long-wavelength $\text{PbSnTe}/\text{PbTe}$ inverted heterostructure mosaics. Journal of Applied Physics, 50(5):3733, 1979.

YOSHIKAWA, M.; ITO, M.; SHINOHARA, K.; UEDA, R. °Heteroin-
terface morphology of $Pb_{1-x}Sn_xTe/Pb_{1-y}Sn_yTe$ ($x, y \in [0,3]$)
double heterostructure (DH) grown by LPE. Journal of
Crystals Growth, 49:213, 1980.

—— Misfit dislocations in PbTe-PbSnTe heterojunction.
Journal of Crystals Growth, 47:230, 1979.

ZEMEL, A.; TAMARI, N.; EGER, D.; YANIV, O. Carrier concen-
tration and mobility of PbTe and $Pb_{1-x}Sn_xTe$ LPE layers.
Journal of Applied Physics, 50(8):5549, 1979.

ZEMEL, A.; EGER, D.; SHTRIKMAN, H.; TAMARI, N. Electrical
properties of indium-doped LPE layers of $Pb_{1-x}Sn_xTe$
Journal of Electronic Materials, 10(20):301, 1981.