

ESTUDOS COMPARATIVOS UTILIZANDO MÉTODOS BRIDGMAN VERTICAL NORMAL E INVERSO EM LIGAS DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

Marcio Tury de Carvalho, Sandro Aparecido Baldacim, Francisco C. L. Melo e Carlos de Moura Neto
ITA/CTA, São José dos Campos, SP.

Palavras-chave: Bridgman, redistribuição de soluto, monocristal.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar a redistribuição de soluto através da solidificação unidirecional utilizando os métodos Bridgman vertical, normal e inverso, visando obter cristais com melhor homogeneidade. A liga $Pb_{1-x}Sn_xTe$ possui grande utilização na fabricação de detectores fotovoltaicos, operando na região do infravermelho termal (8-14 μm) e seu desenvolvimento é de grande interesse na indústria aeroespacial. Porém, um dos principais problemas associado à produção de cristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$, adequados para detectores, é a homogeneidade do material, onde as variações nas composições axial e radial levam a variação na resposta do detector. Tendo em vista que o processo de solidificação é governado, basicamente, por dois parâmetros, isto é, velocidade de solidificação e gradiente de temperaturas, foi estabelecido um gradiente térmico para cada método utilizado, variando somente a velocidade de solidificação, visando estudar a redistribuição de soluto (SnTe) na fase líquida. Através dos resultados obtidos por análise por espectrometria por dispersão de energia (EDS), com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), permitiu-se concluir que o método Bridgman vertical inverso foi o mais satisfatório.

1 - INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de semicondutores de bandas de energia proibida estreitas foi largamente estimulado por sua aplicação da detecção de radiação infravermelha como sensores de radiação térmica e como detectores de banda larga para comunicações por laser e radares a laser. Mais recentemente, surgiram outros interesses devidos às experiências em espectroscopia de alta resolução, particularmente nas técnicas de separação de isótopos de urânio e no controle de poluição do ar pela utilização de lasers semicondutores, apresentando o aspecto dual dessa tecnologia infravermelha: aplicações civis e militares [1].

Além das numerosas aplicações civis e aeroespaciais, também é aplicada a tudo o que se refere à vigilância e ao controle não-destrutivo dos processos industriais.

Uma outra aplicação do infravermelho, que chegará além do ano 2.000, é o setor automobilístico para os sistemas de condução em condições precárias de visibilidade. Nesse caso existe a necessidade de ver à distância de algumas centenas de metros por meio de detectores que deverão funcionar sem serem refrigerados, a fim de obter-se preços compatíveis com as grandes séries [2].

O crescimento de monocristais de semicondutores de bandas estreitas, como a liga pseudo binária $Pb_{1-x}Sn_xTe$, é amplamente estimulada na fabricação de detectores de radiação infravermelha e sensores para comunicação por laser, além da utilização em espectroscopia de alta resolução, controle de poluição e monitorização de atitude de satélites [3]. O semicondutor $Pb_{1-x}Sn_xTe$ possui a largura de banda de energia proibida do tipo direto e pode ser modulado para um dado comprimento de onda de corte através da variação da concentração de estanho (X) na liga: $6 \mu m \leq \lambda_{corte} \leq 30 \mu m$, para $0 \leq X \leq 0.3$, na temperatura de operação de 77 K. A performance dos dispositivos fabricados depende da qualidade dos substratos obtidos a partir do cristal semicondutor, sendo desejável a presença de alta homogeneidade de sua composição e baixa densidade de defeitos estruturais [4].

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho procurou estudar a redistribuição de soluto através da solidificação unidirecional usando o método Bridgman vertical, normal e inverso.

Nesses métodos, em geral, a composição da liga utilizada é preparada estequiometricamente e colocada em um cadinho de quartzo e então selada. Em seguida, posiciona-se o cadinho dentro do forno acima da temperatura de fusão, sendo resfriada gradualmente deslocando-se o cadinho, com uma certa velocidade, ao longo do perfil térmico do forno de acordo com um determinado gradiente de temperaturas obtido na região de solidificação [5]. A figura 1 mostra o forno vertical e suas unidades. A figura 2 mostra o forno horizontal e o controlador de velocidade acoplado ao motor/redutor, utilizados neste trabalho.

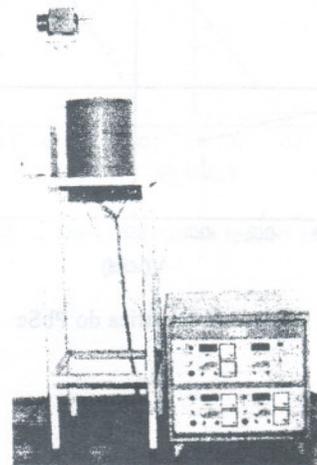


Figura 1 - Fotografia do forno vertical e suas unidades.

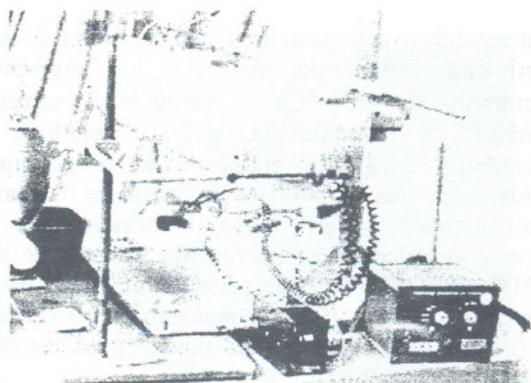


Figura 2 - Conjunto que compõe o forno horizontal.

Como essa liga tem grande utilização na fabricação de detectores fotovoltaicos, operando na região do infravermelho termal (8 - 14 μm), utilizou-se para este trabalho o valor de $x = 0,20$, correspondente a um comprimento de onda de corte de 10 μm , ou a uma largura de banda proibida de 0,1 eV [6].

De acordo com os cálculos estequiométricos, os materiais chumbo, telúrio, e estanho, de alta pureza, foram extraídos de barras nas quantidades desejadas para a preparação da liga. Essas barras foram submetidas a um ataque químico, do tipo de imersão, para retirada de óxidos superficiais. Foi estipulado para base de cálculo a quantidade de telúrio em (35 gramas). Assim, calcularam-se as quantidades de chumbo e estanho: 45,46 e 6,51 gramas, respectivamente. Os materiais foram pesados em balança eletrônica de alta precisão, nessas quantidades calculadas, e inserida em um tubo de quartzo e selado em vácuo à $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr), e colocada em forno para sua homogeneização. Terminada esta operação, a carga de $\text{Pb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}\text{Te}$ homogeneizada foi transferida para os cadinhos. Em seguida, inseriu-se a liga dentro de tubos de quartzo (cadinhos de crescimento), selando-os com pressão de $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (10^{-5} Torr) e submetendo-os a um perfil de temperaturas típicos para o seu crescimento [6].

Como foi citado anteriormente, a velocidade de crescimento, ou a velocidade de solidificação, é determinada em função do gradiente de temperaturas obtido através do perfil térmico do forno. Através da equação (1), a velocidade de solidificação está intimamente ligada ao gradiente de temperaturas, da seguinte maneira [7]:

$$G/V > [(m C_0)/D] [(1-k_0)/k_0] \quad (1)$$

onde:

- G = gradiente de temperaturas ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$);
- V = velocidade de solidificação (cm/h);
- m = inclinação da linha liquidus, dada pelo diagrama de fases [8];
- C_0 = composição inicial de soluto;
- D = difusividade (cm^2/s); e
- k_0 = coeficiente de distribuição no equilíbrio, dada pelo diagrama de fases [8].

Então, para um dado gradiente de temperaturas, tem-se uma velocidade máxima de solidificação (crescimento),

para que a equação seja satisfeita. A utilização de uma velocidade superior a essa (calculada e estabelecida) gera um super-resfriamento constitucional, ocasionando o surgimento de defeitos que possam a vir interferir na solidificação [9].

Foram realizados quatro experimentos, onde se procurou trabalhar com os dois principais parâmetros de solidificação, isto é, velocidade de solidificação e gradiente de temperaturas.

Na tabela 1 são mostrados o gradiente de temperaturas (G) obtido pelo forno na região de solidificação, a velocidade de solidificação calculada e utilizada (V) e a velocidade de solidificação máxima permitida (V_m).

Tabela 1 - Dados utilizados na realização do trabalho.

Experimentos realizados	G ($^{\circ}\text{C}/\text{cm}$)	V (cm/hora)	V_m (cm/hora)
primeiro	35	0,2	< 0,6
segundo	35	0,6	< 0,6
terceiro	21	1,0	< 0,38
quarto	21	0,2	< 0,38

Após a solidificação, os cristais foram retirados dos cadinhos de quartzo, de maneira lenta e cuidadosa, por se tratar de materiais extremamente frágeis. Para as análises micrográficas, os cristais foram colados no goniômetro com cera de abelha, e cortados com serra de fio diamantado na direção axial. Em seguida, os cristais foram lixados e polidos, usando-se pó de alumina de 9, 5 e 2 micra, respectivamente, até o polimento final, com alumina, em feltro especial.

Para revelações de inclusão e contorno de grão foi realizado um ataque eletrolítico, usando solução com a seguinte composição [10]:

- 20 g de hidróxido de potássio (KOH);
- 45 ml de água deionizada;
- 35 ml de glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$); e
- 20 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Utilizou-se uma densidade de corrente de $0,05 \text{ A}/\text{cm}^2$ para a revelação de contorno de grão e de discordâncias, e densidade de corrente de $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$, para a revelação de precipitados e inclusões.

3 - ANALISE DE RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a solidificação da liga $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ pelo método Bridgman vertical normal, onde a fase líquida permanece sobre a fase sólida em formação, há o estabelecimento de uma configuração estável no aspecto térmico e instável na distribuição do soluto na fase líquida.

Na primeira experiência, utilizou-se uma velocidade de solidificação de 0,2 cm/hora, em relação ao gradiente de temperaturas ($35 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$), obtido pelo perfil térmico do forno, na região de solidificação. Através de análise por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), pôde-se verificar e comprovar, de acordo com a figura 3, que a redistribuição de soluto ocorreu de acordo com a

Equação de Scheil, apresentando pequenas diferenças entre as curvas teórica e experimental.

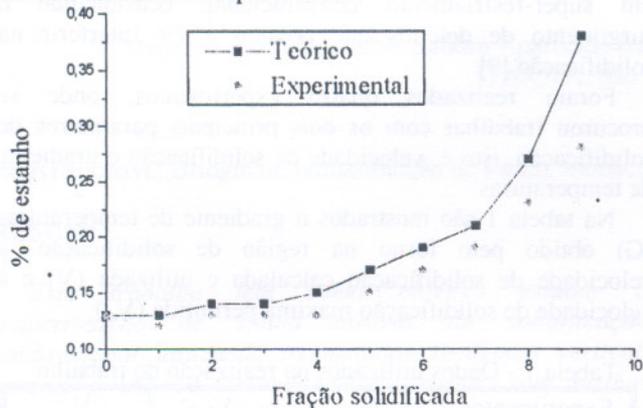


Figura 3 - Distribuição axial de estanho. Comparação entre o teórico e o experimental.

A figura 4 apresenta o perfil de distribuição de soluto (SnTe) radialmente, cada análise por EDS foi feita de 7 em 7 mm a partir da ponta do lingote, onde se procurou dividi-lo em pontos à direita (+) e à esquerda (-) do lingote, apresentando um grau de homogeneidade com uma variação máxima na distribuição de soluto de $\Delta \% \approx 32$.

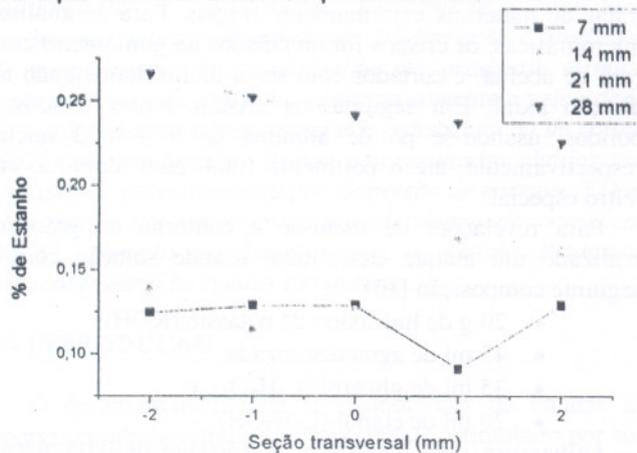


Figura 4 - Distribuição radial de estanho.

Por outro lado, obedecendo à expressão que relaciona os parâmetros de solidificação, através da análise obtida por MEV, de acordo com a figura 5, verificou-se a ausência de contorno de grão, evidenciando o material monocristalino.



Figura 5 - Fotomicrografia obtida pelo MEV, verificando a ausência de contorno de grão.

Na segunda experiência, usou-se o mesmo perfil térmico da primeira experiência, ou seja, um gradiente de temperaturas de $35 \text{ }^\circ\text{C/cm}$, variando-se somente a velocidade de solidificação de $0,2 \text{ cm/hora}$ para $0,6 \text{ cm/hora}$. Para este gradiente de temperaturas, a velocidade máxima permitida é da ordem de $0,6 \text{ cm/hora}$. Como consequência, verificou-se, uma discrepância maior entre as curvas teórica e experimental, através de análise por EDS, devido à alta presença de fluxos convectivos, conforme a figura 6. Com o aumento da velocidade de solidificação, não houve grande mudança na distribuição axial de soluto, conforme a figura 7.

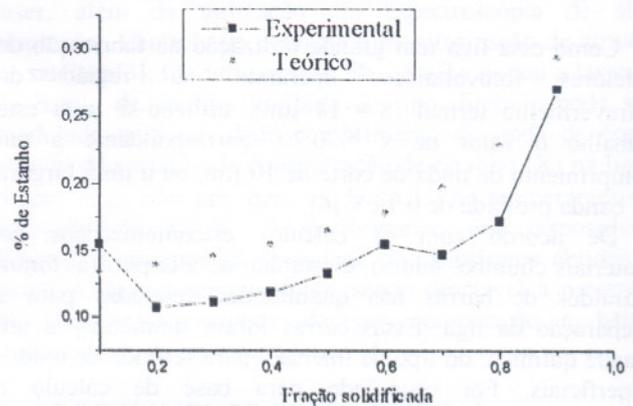


Figura 6 - Distribuição axial de estanho. Comparação entre o teórico e o experimental.

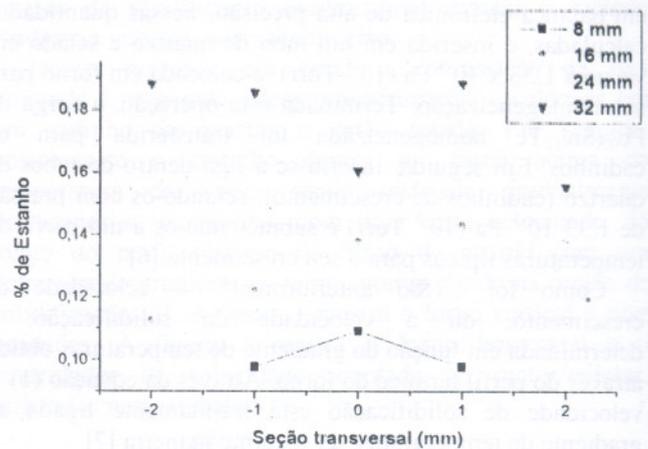


Figura 7 - Distribuição radial de estanho.

Verificou-se também, no segundo experimento, através do MEV, mostrado na figura 8, que o resultado obtido foi um policristal, onde se observa o surgimento de fase dendrítica, no final da amostra solidificada, devido ao super-resfriamento constitucional.

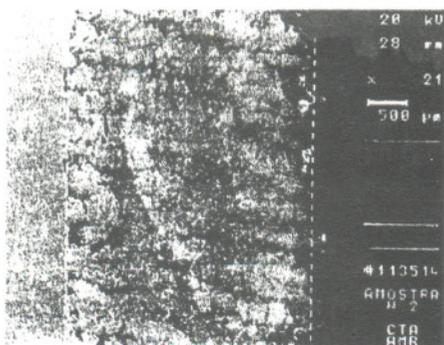


Figura 8 - Fotomicrografia obtida pelo MEV, mostrando a presença da fase dendrítica no final da amostra, devido ao super-resfriamento constitucional.

Na terceira experiência, utilizou-se o método Bridgman vertical inverso, onde se movimentou o cadinho de solidificação da zona quente (zona 3) para a zona fria (zona 1), isto é, houve uma inversão de zona e de direção, com relação ao Bridgman normal. Com um gradiente de temperaturas de 21 °C/cm, e utilizando uma velocidade de solidificação de 1,0 cm/hora, visto que a velocidade máxima permitida é da ordem de 0,38 cm/hora, verificou-se, através do MEV, a formação de segunda fase e grande quantidade de vazios, conforme mostrado nas figuras 9 e 10, impossibilitando, assim, a análise por EDS.

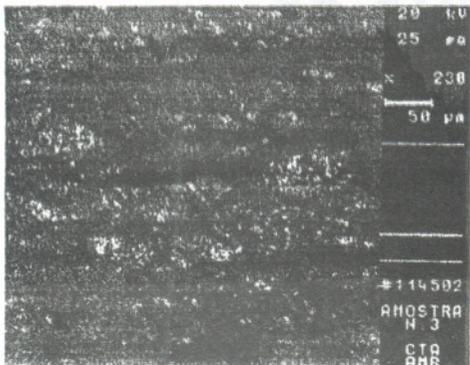


Figura 9 - Fotomicrografia obtida pelo MEV, onde se observa a presença de segunda fase, devido ao super-resfriamento constitucional.



Figura 10 - Fotomicrografia obtida por microscopia óptica, onde se verifica a presença de vazios.

Na quarta experiência, utilizou-se o método Bridgman vertical inverso e o mesmo perfil térmico da terceira experiência, variando-se somente a velocidade de solidificação de 1,0 cm/h para 0,2 cm/hora. Então, verificou-se que o comportamento entre as curvas teórica e experimental foi muito próximo, conforme mostrado na figura 11, e apresentando uma variação radial com maior grau de homogeneidade, $\Delta \approx 25\%$, conforme mostra a figura 12.

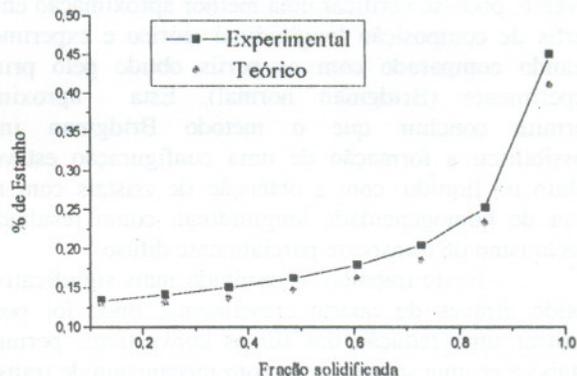


Figura 11 Distribuição axial de estanho. Comparação entre o teórico e o experimental.

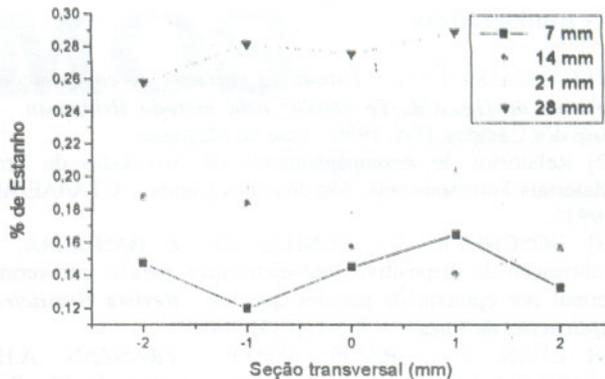


Figura 12 - Distribuição radial de estanho.

4 - CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados, pode-se concluir:

- A velocidade de solidificação está diretamente ligada ao gradiente de temperaturas, ou seja, para um determinado gradiente tem-se uma velocidade máxima permitida. A utilização de uma velocidade superior a esta, calculada e estabelecida, gera um super-resfriamento constitucional, ocasionando vários defeitos que interferem no crescimento de cristais.

- No terceiro experimento, a velocidade de solidificação foi tão alta, que a presença de segunda fase e de vazios, ao longo de todo o material solidificado, impossibilitou a obtenção de análise de redistribuição de soluto por EDS. Já no segundo experimento, a utilização de uma velocidade um pouco superior à estabelecida gerou uma região de fase dendrítica, e mostrou uma discrepância entre as curvas teórica e experimental devido à alta presença de fluxos convectivos.

No primeiro experimento, os perfis de composição longitudinal apresentaram pequenas diferenças entre o teórico e o experimental. Isso ocorreu, também, pela presença de fluxos convectivos, ocasionando uma configuração de soluto instável, pois, devido à gravidade, o soluto acumulado na interface tende-se a redistribuir uniformemente na fase líquida pela convecção, ocasionando um enriquecimento gradual de soluto na fase líquida, no decorrer da solidificação.

- No quarto crescimento, utilizando Bridgman inverso, pôde-se verificar uma melhor aproximação entre os perfis de composição longitudinal teórico e experimental, quando comparado com os perfis obtido pelo primeiro experimento (Bridgman normal). Esta aproximação permite concluir que o método Bridgman inverso possibilitou a formação de uma configuração estável do soluto no líquido, com a obtenção de cristais com maior grau de homogeneidade longitudinal, como resultado do mecanismo de transporte parcialmente difuso.

- Neste trabalho, o resultado mais significativo foi obtido através do quarto crescimento, onde foi possível mostrar uma redução dos fluxos convectivos, permitindo estabelecer uma solidificação com mecanismo de transporte do soluto parcialmente difuso na fase líquida.

5 - Bibliográficas

- [1] SALGADO, E.G.C. *Estudo da variação de composição em cristais de $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ obtidos pelo método Bridgman*. São José dos Campos: ITA, 1996. Tese de Mestrado.
- [2] Relatórios de Acompanhamento de Atividades do Projeto Materiais Fotossensíveis. São José dos Campos: CTA/IAE/AMR, 1993.
- [3] BOSCHETTI, C., CUNHA, S.P. e BANDEIRA, I.N. Fabricação de dispositivos optoeletrônicos para o infravermelho termal por epitaxia de paredes quentes. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.5, n.1, p.331. 1985.
- [4] CHEN, Y.A., RAPPL, P.H.O., FRANZAN, A.H. e BANDEIRA, I.N. Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.9, n.2, p.123. 1990.
- [5] CAMPOS FILHO, M.P. e DAVIES, G.J. *Solidificação de Metais e suas Ligas*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- [6] CHEN, Y.A. *Fabricação de detectores fotovoltaicos de $Pb_{1-x}Sn_xTe$* . São José dos Campos: INPE, 1984. Tese de Mestrado.
- [7] TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTTER, J.W. and CHALMERS, B. The Redistribution of Solute Atoms During The Solidification of Metals. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 428, 1953.
- [8] CHEN, Y.A. e FRANZAN, A.H. Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ pelo método de Bridgman Inverso. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.11, n.1, p.66, 1992.
- [9] CHALMERS, B. *Principles of Solidification*. New York : John Wiley & Sons. 1964.
- [10] NORR, M.K. An electrolytic polish and etch for lead telluride. *Journal of the Electrochemical Society*, v.109, p.433. 1962.