

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE $Pb_{1-x}Sn_xTe$ PELO MÉTODO DE BRIDGMAN INVERSO

Chen Y. An, A.H. Franzan

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
C.P. 515 - 12201-970 - São José dos Campos - SP, Brasil

S. Eleutério Filho, M.R. Slomka

Centro Tecnológico de Informática - CTI
C.P. 6162 - 13093 - Campinas, SP, Brasil

RESUMO:

A rejeição do soluto de menor densidade para a fase líquida, durante o crescimento de cristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ pelo método de Bridgman vertical usual, tem como consequência a existência de fluxos convectivos, que resultam em uma solidificação onde a distribuição do soluto obedece a equação de Scheil.

Pelo método de Bridgman inverso permite-se a formação de uma configuração estável do soluto no líquido, possibilitando a obtenção de cristais com maior grau de homogeneidade longitudinal como resultado do mecanismo de transporte parcialmente difusivo.

1. INTRODUÇÃO

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, sendo amplamente utilizado na fabricação de detectores e lasers para operação na faixa do infravermelho termal.

A performance dos dispositivos depende da qualidade dos substratos obtidos a partir do cristal, sendo desejável a presença de alta homogeneidade na composição e baixa densidade de defeitos estruturais.

Uma das técnicas de crescimento destes cristais mais utilizadas é o de Bridgman, na qual a fase líquida normalmente permanece sobre a fase sólida em formação. O crescimento com a configuração oposta, no entanto, ainda apresenta poucos resultados conclusivos [1-3] apesar dos mecanismos da dinâmica dos fluidos para esta configuração já terem sido estudados com frequência [4-7]. O objetivo deste trabalho é a obtenção dos parâmetros de crescimento para minimizar os fluxos convectivos provenientes da configuração térmica instável, possibilitando a predominância do transporte de soluto por difusão. Tendo em vista que o soluto $SnTe$ possui a menor densidade do que o solvente $PbTe$, a rejeição do soluto para a fase líquida durante a solidificação no crescimento inverso irá estabelecer uma configuração de soluto estável, o que não acontece no Bridgman tradicional.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: CRESCIMENTO BRIDGMAN

A liga utilizada é preparada com os elementos Pb , Sn , Te com pureza nominal de 69 (Cominco American Inc.), e através do balanceamento estequiométrico foram calculados os pesos correspondentes para a liga $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$. Os elementos são colocados em um tubo de quartzo, com parede de 1mm de espessura, selado a $5.10^{-6} mmHg$, e homogeneizados em um forno a $950^{\circ}C$ durante 24 horas. Após este período a ampola é resfriada bruscamente na água, e a carga transferida para as ampolas de crescimento.

Para fins de comparação, foi também crescido um cristal, com 38mm de comprimento e 8 mm de diâmetro, através da técnica de Bridgman usual [8]. A liga depois de fundida dentro da ampola de crescimento, $\approx 50^{\circ}C$ acima da temperatura líquida, é resfriada gradualmente deslocando-se a ampola com uma certa velocidade em um perfil térmico, com um determinado gradiente de temperatura na região de solidificação. Através do diagrama de fases (Fig. 1) do sistema $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [9], pode-se observar que o soluto $SnTe$ é rejeitado a partir da interface sólido/líquida na solidificação, formando uma camada enriquecida de soluto. Devido à presença de gravidade, o soluto acumulado na interface tende a se distribuir uniformemente na fase líquida através da convecção, uma vez que o $SnTe$ é menos denso que o $PbTe$. Como resultado, a distribuição final do soluto no cristal tende a ser acumulativa, aproximando-se da equação de Scheil.

No crescimento de Bridgman inverso (Fig. 2) realizado neste trabalho, a ampola apresenta um estrangulamento (com diâmetro interno de aproximadamente 3mm) para permitir a seleção de um grão cristalino, que fará o papel de uma semente para a obtenção de um monocristal.

A carga deve ser moída para poder preencher desde o compartimento inferior até uma parte do superior de modo que após a fusão o nível da camada líquida total esteja aproximadamente 5mm acima da garganta. O tarugo de quartzo serve como um êmbolo para impedir a evaporação da carga para a região superior fria da ampola. Há a possibilidade de se usar um tarugo de BaF_2 orientado

que também servirá como uma semente de crescimento, uma vez que este apresenta a mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede próximo ao do $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$. Como no caso anterior, a ampola é deslocada ao longo do perfil térmico, com velocidade e gradiente próximos do Bridgman usual. O diâmetro interior da ampola de quartzo usada nos dois crescimentos foi de 8mm, com parede de 1mm. Os parâmetros usados no Bridgman usual foram: velocidade da ampola de 1.5 mm/h e gradiente térmico de $15^{\circ}C/cm$, enquanto que no caso inverso foram de 1.2 mm/h e $17^{\circ}C/cm$ respectivamente.

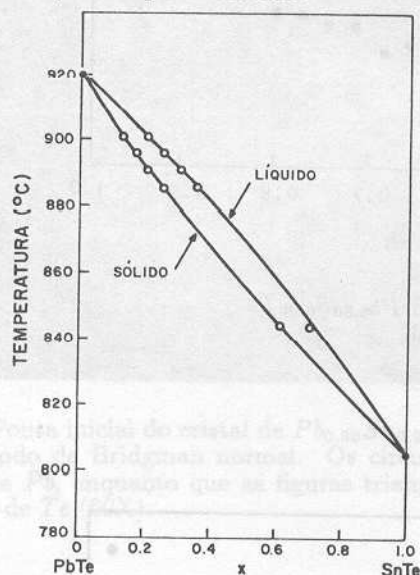


Fig. 1 - Diagrama de fases de $Pb_{1-x}Sn_xTe$.

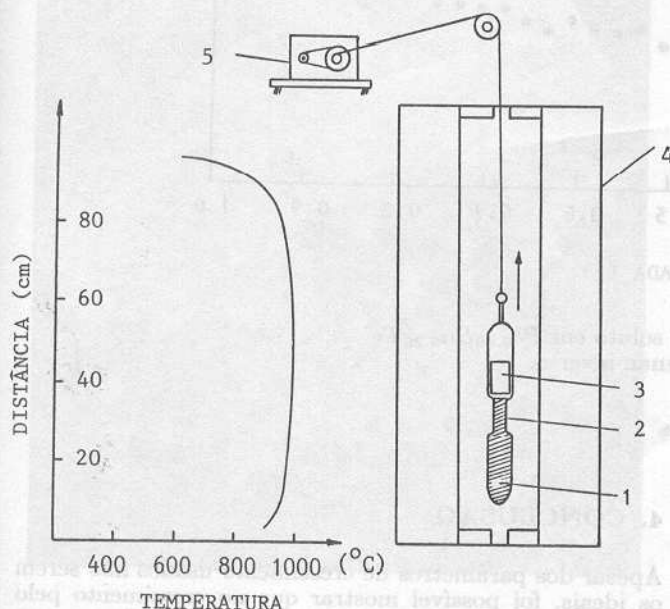


Fig. 2 - Diagrama esquemático do crescimento Bridgman inverso. 1 - Material fundido; 2 - Ampola de quartzo com garganta; 3 - Tarugo de quartzo; 4 - Forno elétrico; 5 - Motor com sistema de redução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra o cristal de $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$ crescido pelo método inverso, com 48mm de comprimento e 8mm de diâmetro.

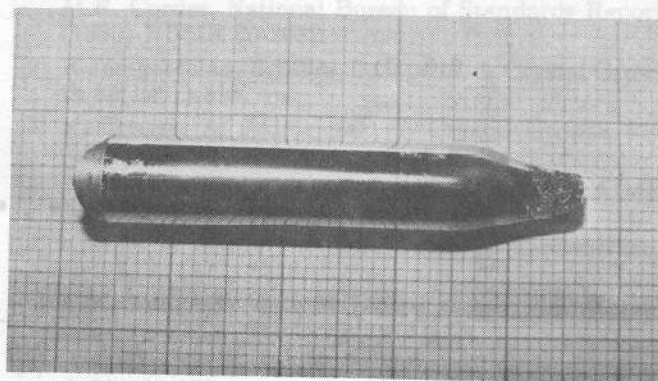


Fig. 3 - Cristal de $Pb_{0.8}Sn_{0.20}Te$ obtido pelo método de Bridgman inverso.

Para as análises micrográficas, o cristal é colado no goniômetro com cêra de abelha, e cortado com serra de fio diamantado na direção axial.

Após o corte, o cristal é lixado e polido usando-se pó de alumina de 9, 6 e 2 microns sucessivamente, até o polimento final em uma solução de Iodo e Metanol. Para a revelação de inclusões, discordâncias e contornos de grão é feito um ataque eletrolítico adequado para esta liga [10]. Durante o crescimento Bridgman usual, com a configuração de soluto instável, o número adimensional de Rayleigh, para uma coluna líquida de 4 cm é da ordem de $N_{Ra}^S \approx 10^{10}$ [11-12], sendo bem superior ao valor crítico de $\approx 10^6$ (para a relação altura/diâmetro = 5).

Para o crescimento inverso onde a instabilidade térmica prevalece, o número adimensional é $N_{Ra}^T \approx 10^7$. Comparando-se estes números adimensionais, pode-se concluir que no caso inverso ocorre um crescimento com diminuição dos fluxos convectivos. Como durante o crescimento a altura da coluna líquida decresce gradualmente, o mecanismo de convecção passa basicamente por três regimes distintos: convecção turbulenta, fluxo laminar e finalmente a ausência de movimento [3]. Os perfis de composição longitudinal (Fig. 4), obtidos através de análises das energias dispersivas de raio-x (EDS), mostram uma diferença na ordem de aproximadamente 0.05 na fração molar de $SnTe$ logo após o transiente inicial ($g \approx 0.1$), indicando maior predominância da convecção no crescimento Bridgman usual (Fig. 4a).

Esta distribuição longitudinal do soluto é descrita pela equação de Scheil [8], onde a fase líquida apresenta uma mistura completa em virtude dos fluxos convectivos. No caso ideal de crescimento onde há mecanismo de difusão do soluto na fase líquida, após o transiente inicial, o perfil atinge o valor nominal (no caso 0.20), mantendo-se constante até o início do transiente final [8]. No crescimento Bridgman inverso (Fig. 4b) verifica-se uma maior aproximação do valor nominal após o transiente inicial, mas ainda longe do perfil ideal difusivo, mostrando que os parâmetros de crescimento (velocidade, gradiente térmico, diâmetro) usados não foram suficientes para eliminar totalmente a convecção.

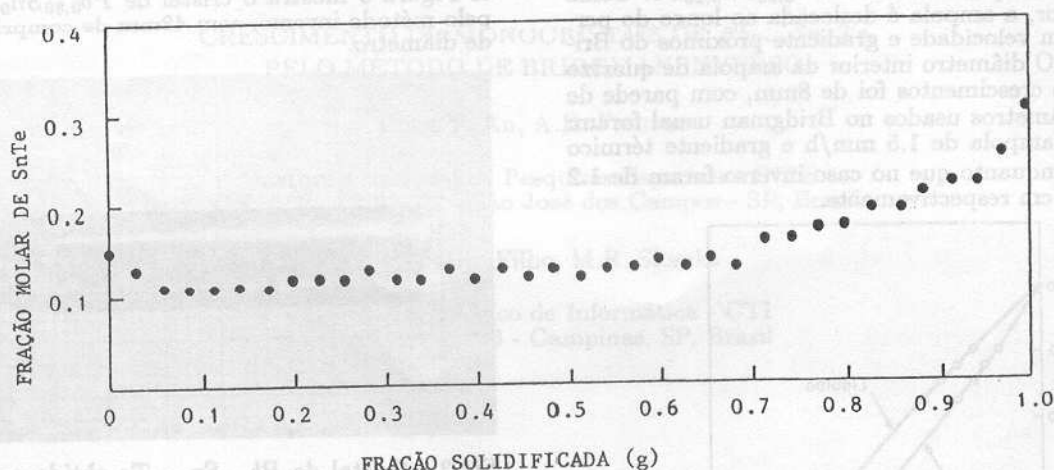


Fig. 4a - Distribuição axial do soluto em $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$ crescido pelo método de Bridgman normal.

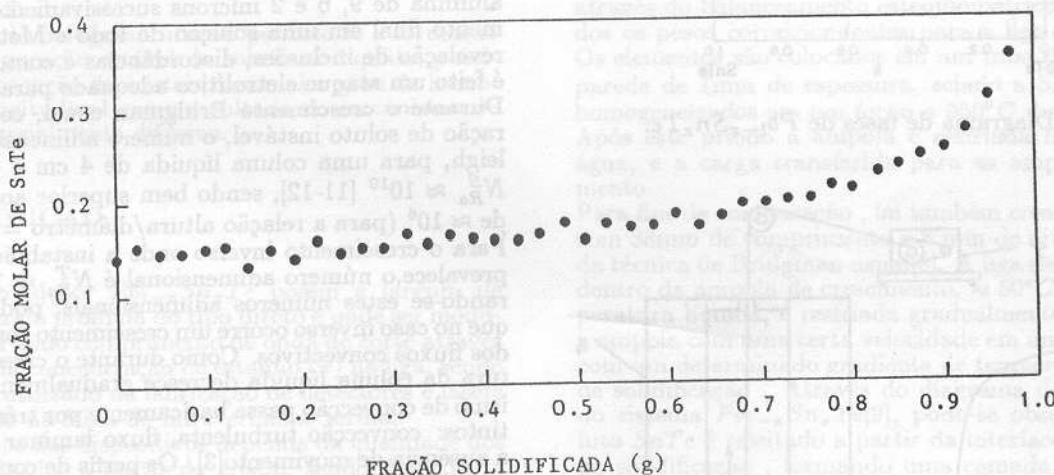


Fig. 4b - Distribuição axial do soluto em $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$ crescido pelo método de Bridgman inverso.

Através da análise metalográfica com auxílio de EDS, verifica-se uma maior concentração de defeitos (inclusões e cavidades) na ponta inicial, com decréscimo gradual até o final do cristal. No início do cristal crescido pelo método Bridgman normal (Fig. 5) há maior presença de inclusões de chumbo e de telúrio (em menor grau), enquanto que no início do cristal crescido pelo processo inverso (Fig. 6) há predominância de cavidades, que provavelmente podem ser causadas pela contenção de gases durante a solidificação.

4. CONCLUSÃO

Apesar dos parâmetros de crescimento usados não serem os ideais, foi possível mostrar que no crescimento pelo método de Bridgman inverso há redução dos fluxos convectivos, permitindo estabelecer um crescimento com mecanismo de transporte do soluto parcialmente difusivo na fase líquida.

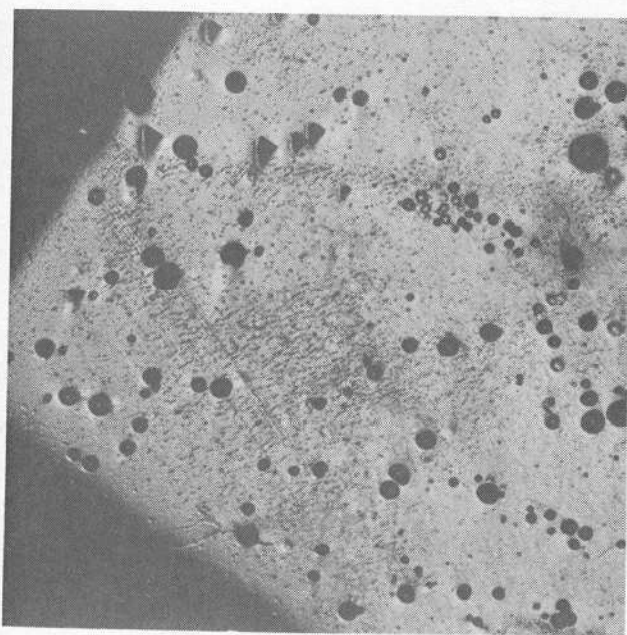


Fig. 5 - Ponta inicial do cristal de $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$ obtido pelo método de Bridgman normal. Os círculos são inclusões de Pb , enquanto que as figuras triangulares são inclusões de Te (60X).

5. REFERÊNCIAS

- [1] W.J. Boettinger, S.R. Corriell, F.S. Biancaniello and M.R. Cordes, National Bureau of Standards Report (1980) NBSIR 80-2082.
- [2] H. Jamgotchian, B. Billia, L. Capella, J. Crystal Growth 85(1987) 318.
- [3] K. Grasza, A. Jedrzejczak, J. Crystal Growth 110 (1991) 867.
- [4] J.D. Verhoeven, Trans. Metallurgical Soc. AIME 242 (1968) 1937.
- [5] K.M. Kim, A.F. Witt, H.C. Gatos, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 1218.
- [6] K.M. Kim, A.F. Witt, M. Lichtensteiger, H.C. Gatos, J. Electrochem. Soc. 125 (1975) 475.
- [7] G. Muller, G. Neumann, W. Weber, J. Crystal Growth 70(1984) 78.
- [8] C.Y. An, P.H. Rappl, A.H. Franzan, I.N. Bandeira, Rev. Bras. Aplicações de Vácuo 9(2), 1990, 123.
- [9] I. Melngailis, T.C. Harman, Semiconductors and Semimetals V.5, N.York, Academic Press, 1970.
- [10] M.K. Norr, J. Electrochem. Soc. 109(1962) 433.
- [11] R.K. Crouch, A.L. Fripp, W.J. Debnam, I.O. Clark, NASA Technical Memorandum Nr. 85698 (1983).
- [12] J.R. Carruthers, J. Crystal Growth 32(1976) 13.

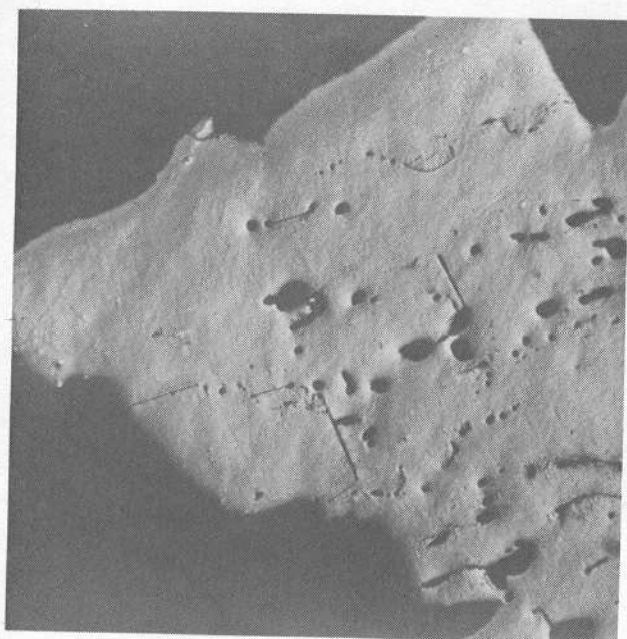


Fig. 6 - Ponta inicial do cristal de $Pb_{0.80}Sn_{0.20}Te$ obtido pelo método de Bridgman inverso, mostrando presença de cavidades (60X).