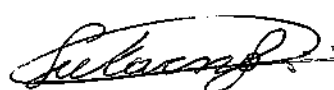
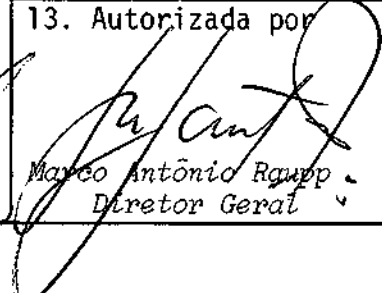
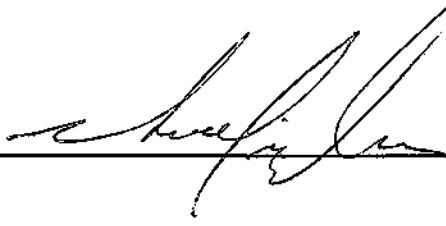


Imprimir

Fechar

Referência Completa

Tipo da Referência Conference Proceedings
Repositório sid.inpe.br/iris@1905/2005/07.27.03.04
Metadados sid.inpe.br/iris@1905/2005/07.27.03.04.38
Site mtc-m05.sid.inpe.br
Rótulo 5523
Chave Secundária INPE-4112
Chave de Citação ChenRappFranBand:1986:CrCaMo
Autor 1 Chen, Y. A.
 2 Rappl, Paulo Henrique de Oliveira
 3 Franzan, A. H.
 4 Bandeira, Irajá Newton
Grupo 1 LAS-INPE-BR
Título Crescimento e caracterizacao de monocristais de pbte 
Nome do Evento Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da
 Ciência, 38.
Ano 1986
Data 9-16 jul. 1986
Localização do Evento Curitiba
Páginas 23
Tipo Secundário PRE CN
Area FISMAT
Projeto 620009
Última Atualização dos Metadados 2015:04.17.14.42.10 sid.inpe.br/bibdigital@80/2006/04.07.15.50
 administrator
Estágio do Documento concluído
e-Mail (login) marciana
Grupo de Usuários administrator
Visibilidade shown
Transferível 1
Tipo do Conteúdo External Contribution
Unidade Imediatamente Superior 8JMKD3MGPCW/3ESR3H2
Conteúdo da Pasta source não têm arquivos
Conteúdo da Pasta agreement não têm arquivos
Histórico 2015-04-17 14:42:10 :: administrator -> marciana :: 1986
Campos Vazios abstract accessionnumber affiliation archivingpolicy archivist
 booktitle callnumber copyholder copyright creatorhistory
 descriptionlevel dissemination documentstage doi e-mailaddress
 edition editor electronicmailaddress format isbn issn keywords
 language lineage mark mirrorrepository nextedition notes
 numberoffiles numberofvolumes organization parameterlist
 parentrepositories previousedition progress publisher
 publisheraddress readergroup readergroup readpermission resumeid
 rightsholder secondarydate secondarymark serieseditor session
 shorttitle size sponsor subject targetfile tertiarymark
 tertiarytype type url versiontype volume

1. Publicação nº <i>INPE-4112-PRE/1037</i>	2. Versão	3. Data <i>Fev., 1987</i>	5. Distribuição ☐ Interna ☒ Externa ☐ Restrita
4. Origem <i>LAS</i>	Programa <i>MATSEM/DIVER</i>		
6. Palavras chaves - selecionadas pelo(s) autor(es) <i>CRESCIMENTO DE CRISTAIS</i> <i>SEMICONDUTOR</i> <i>PbTe</i>			
7. C.D.U.: 539.2			
8. Título <i>INPE-4112-PRE/1037</i> <i>CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO</i> <i>DE MONOCRISTAIS DE PbTe</i>		10. Páginas: 23	
		11. Última página: 16	
		12. Revisada por  Sukarno O. Ferreira	
9. Autoria <i>Chen Ying An</i> <i>Paulo H. de Oliveira Rappl</i> <i>Antônio Horácio Franzan</i> <i>Irajá Newton Bandeira</i>		13. Autorizada por  Marco Antônio Rappl Diretor Geral	
Assinatura responsável 			
14. Resumo/Notas <i>Monocristais de PbTe com 30 mm de comprimento e 13 mm de diâmetro são crescidos pela técnica de Bridgman vertical. Após a orientação na direção [100], os monocristais são cortados em fatias com 1 mm de espessura para caracterização de defeitos tais como deslocamentos, subestruturas celulares e inclusões. Os valores típicos de concentração de portadores, resistividade elétrica e mobilidade Hall medidos a 77K são, respectivamente, $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (tipo P), $\rho = 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e $\mu = 12.300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.</i>			
15. Observações <i>Apresentado na 38ª Reunião Anual da SBPC, 9-16 de julho, 1986, Curitiba, PR, Brasil.</i>			

ABSTRACT

PbTe single crystals of 30 mm length and 13 mm diameter are grown by vertical Bridgman technique. After orientation in the [100] direction, the single crystals are sliced into 1 mm thickness in order to characterize the presence of defects such as dislocations, cellular substructure and inclusions. The typical values of carrier concentration, electric resistivity and Hall mobility at 77K are $C_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (P-type), $\rho = 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $\mu = 12.300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.



SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	v
1. <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2. <u>CRESCIMENTO DE CRISTAIS</u>	
2.1 - PREPARAÇÃO DA CARGA E DA AMPOLA (CADINHO) DE QUARTZO) ...	2
2.2 - CRESCIMENTO PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN	3
3. <u>DISCUSSÕES</u>	9
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	15

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1 - Variação da largura de banda de energia proibida do $Pb_{1-x}Sn_xTe$ em função da composição	1
2 - Diagrama de fase do sistema PbTe	3
3 - Diagrama esquemático do crescimento de Bridgman	4
4 - Monocristal de PbTe crescido pelo método de Bridgman	4
5 - Localização, nos monocristais, das fatias mostradas nas Figuras 6 a 12	5
6 - Subestrutura celular e figuras de corrosão ("etch pits"), com uma densidade de deslocamentos de $\sim 4,10^3 \text{ cm}^{-2}$	6
7 - Cavidades ("voids") em forma de L, situadas na região cônica do cristal	6
8 - Cavidade de forma irregular, próxima da parte final do cristal.	7
9 - Inclusões irregulares, situadas na região central do cristal ..	7
10 - Inclusão em forma circular, em pequenos pontos, na região cônica	8
11 - Subestrutura celular próxima da parte final do cristal	8
12 - Figuras de corrosão, subestrutura celular e cavidades com uma densidade de deslocamentos de $\sim 3,10^4 \text{ cm}^{-2}$, próximas da região cônica	9
13 - Ampliação do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica	10
14 - a) Distribuição da relação Pb/Te (C) nas fases sólida e líquida, e na interface; b) Variação da temperatura de resfriamento de equilíbrio	11
15 - Diagrama de fase de $Pb_{1-x}Sn_xTe$	13
16 - Distribuição axial de Sn em $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$	13

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de semicondutores de bandas de energia proibida estreitas (MeIngalis e Calawa, 1966), particularmente os da família de sais de chumbo, é largamente estimulado por sua aplicação na detecção de radiação infravermelha como sensores de radiação térmica (Figura 1) e como sensores para comunicações por laser. Mais recentemente surgiram outras aplicações, como em espectroscopia de alta resolução e controle de poluição do ar pela utilização de lasers semicondutores fabricados com essas ligas.

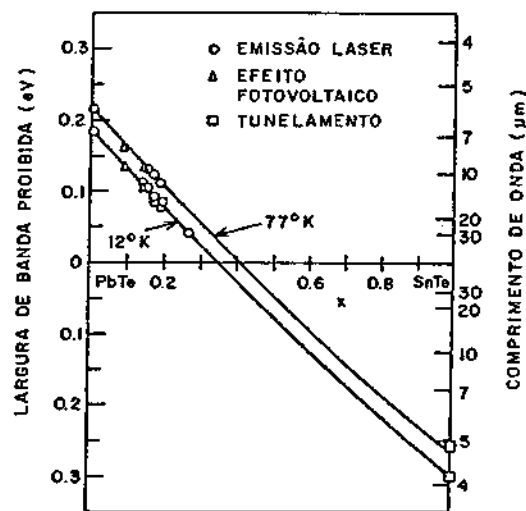


Fig. 1 - Variação da largura de banda de energia proibida do $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ em função da composição.

FONTE: MeIngalis e Harman (1970).

A performance destes dispositivos depende da qualidade dos substratos, sendo indesejável a presença de defeitos estruturais e dos provenientes da formação de uma fase secundária durante o crescimento do monocristal. Neste trabalho apresentam-se os resultados preliminares referentes à identificação dos defeitos e de algumas propriedades dos monocristais de PbTe crescidos pela técnica de Bridgman.

2. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

2.1 - PREPARAÇÃO DA CARGA E DA AMPOLA (CADINHO) DE QUARTZO

Os elementos químicos de Pb e Te, com pureza nominal de 99,9999% (Cominco Electronic Materials), são pesados de acordo com o ba lanceamento estequiométrico para a liga PbTe, com a massa da carga usa da para cada crescimento de aproximadamente 20g. Em virtude de oxidação, antes das pesagens, o chumbo é atacado com uma solução (1:1) de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio, e posteriormente enxaguado no metanol e isopropanol, respectivamente (produtos com grau Para Análise - PA).

A seguir a carga é homogeneizada a uma temperatura de $\sim 980^{\circ}\text{C}$ e destilada dentro de um tubo de quartzo, selado com uma pressão de $5 \cdot 10^{-6}$ mmHg. Após a destilação, a carga é resfriada bruscamente na água, transferida para a ampola de crescimento de quartzo e selada com a mesma pressão.

Na limpeza das ampolas de quartzo é feita inicialmente uma lavagem com detergente neutro e água deionizada. Impurezas inorgânicas e resíduos de detergente são removidos através de uma solução com 30% de HF e 70% de HNO_3 ; a seguir a ampola é enxaguada repetidas vezes com água deionizada. Os vestígios de água são removidos com acetona e metanol.

Todas as etapas de limpeza são mantidas em contínua agitação através de um aparelho de ultra-som, e os produtos químicos são de grau PA.

Finalmente a ampola é evacuada (sem carga) e aquecida com a chama de maçarico para remover os traços dos solventes orgânicos.

2.2 - CRESCIMENTO PELA TÉCNICA DE BRIDGMAN

A ampola selada é colocada no forno com a ponta cônica a alguns centímetros acima do ponto de fusão do PbTe (Figura 2), e o crescimento é efetuado com uma velocidade de abaixamento da ampola de ~7mm/dia e com um gradiente de temperatura de 15°C/cm (Figura 3). O tempo de duração do crescimento e do resfriamento do forno é de aproximadamente 20 dias; as dimensões dos monocristais obtidos são da ordem de ~30mm de comprimento, com um diâmetro de 13mm (Figura 4). A seguir, são orientados na direção [100], cortados em fatias de 1mm de espessura e polidos. Os valores típicos de concentração de portadores, resistividade elétrica e mobilidade Hall medidos a 77°K são, respectivamente, $C_0 = 2,10^{18} \text{cm}^{-3}$ (do tipo P), $\rho = 3,10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ e $\mu = 12300 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

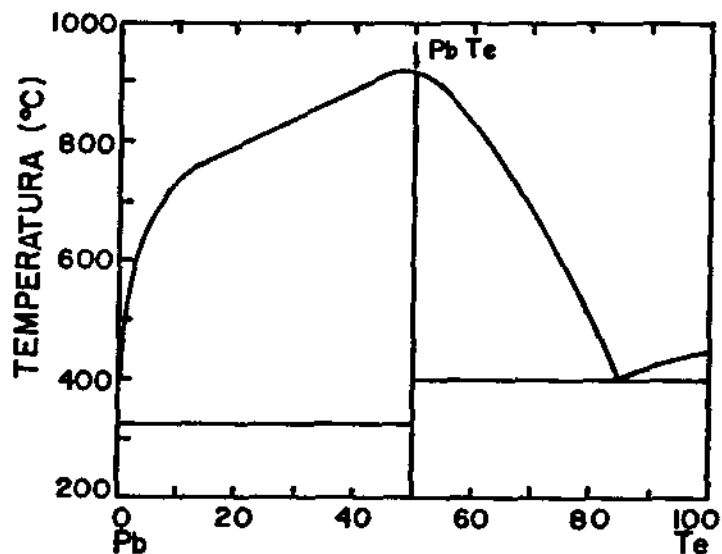


Fig. 2 - Diagrama de fase do sistema PbTe.

FONTE: Melngailis e Harman (1970).

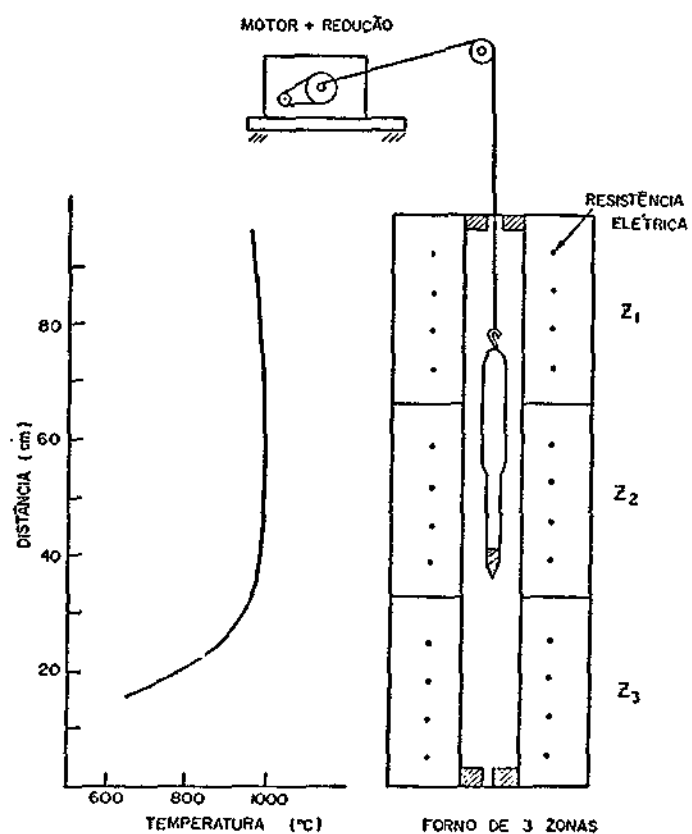


Fig. 3 - Diagrama esquemático do crescimento de Bridgman.



Fig. 4 - Monocristal de PbTe crescido pelo método de Bridgman.

A análise metalográfica das fatias é feita após um ataque eletrolítico sob agitação com uma solução de 10g de KOH, 23ml de H₂O, 17ml de glicerol e 10ml de etanol (Norr, 1962). Defeitos como deslocamentos e subestruturas celulares (Figuras 5 a 12) são revelados com uma densidade de corrente de 0,05 A/cm², enquanto as inclusões metálicas são reveladas com uma densidade de 0,5 A/cm².

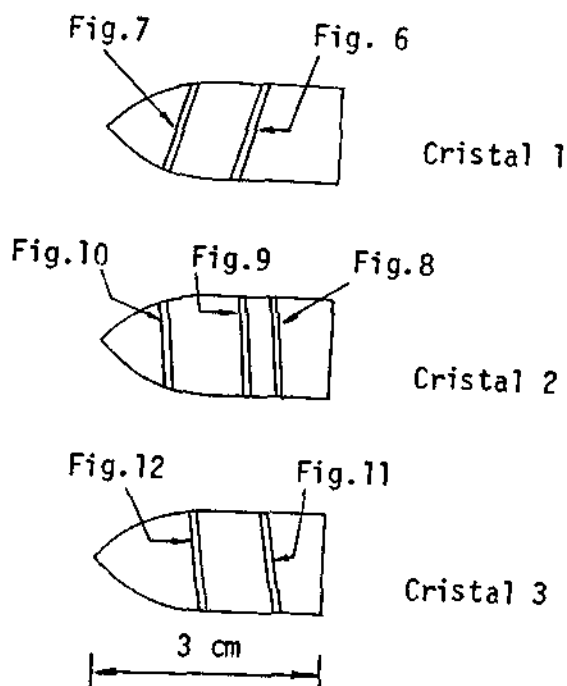


Fig. 5 - Localização, nos monocristais, das fatias mostradas nas Figuras 6 a 12.

- Os defeitos foram evidenciados após ataque eletrolítico. A direção do corte é [100].

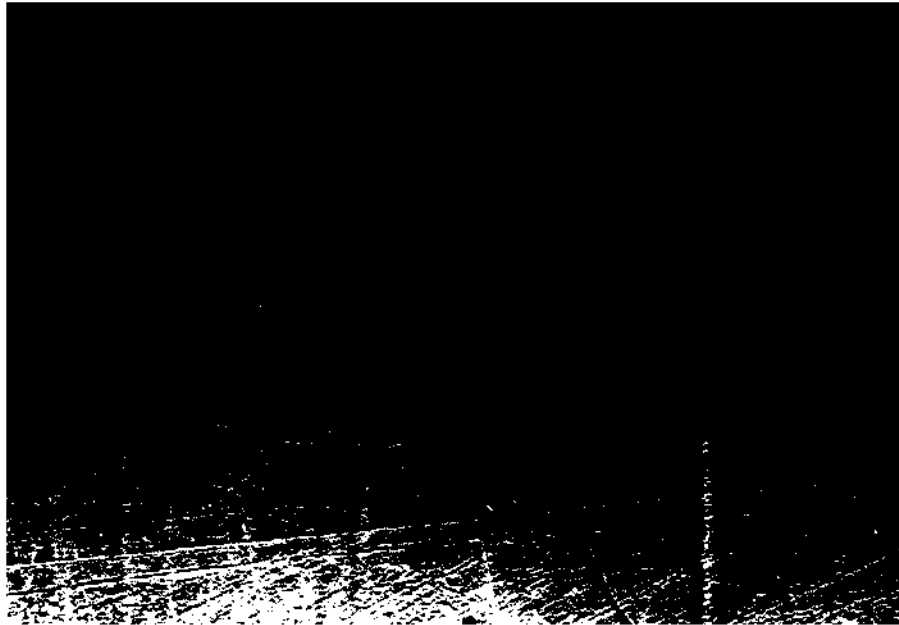


Fig. 6 - Subestrutura celular e figuras de corrosão ("etch pits"), com uma densidade de deslocamentos de $\sim 4,10^3 \text{ cm}^{-2}$.

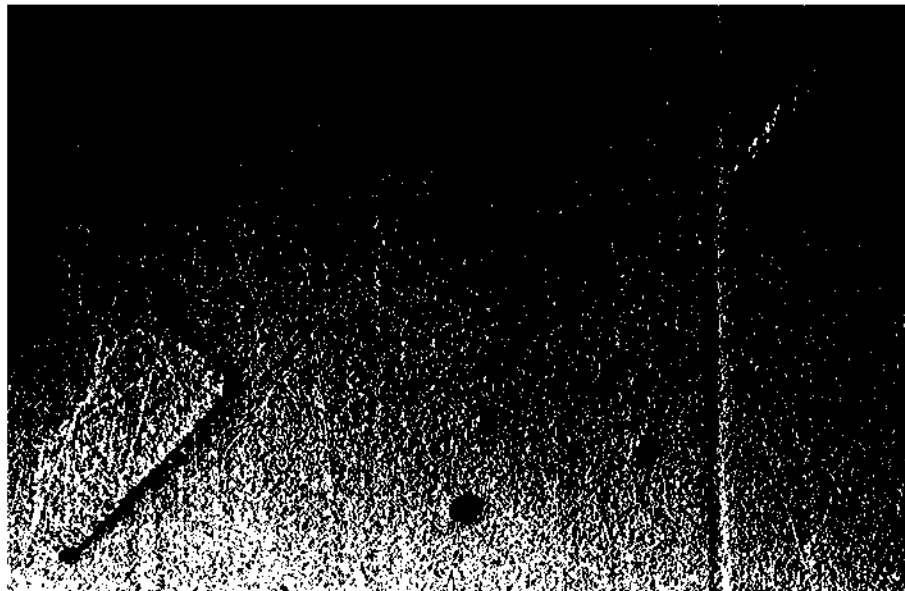


Fig. 7 - Cavidades ("voids") em forma de L, situadas na região cônica do cristal.



Fig. 8 - Cavidade de forma irregular, próxima da parte final do cristal.



Fig. 9 - Inclusões irregulares, situadas na região central do cristal.



Fig. 10 - Inclusão em forma circular, em pequenos pontos, na região cônica.

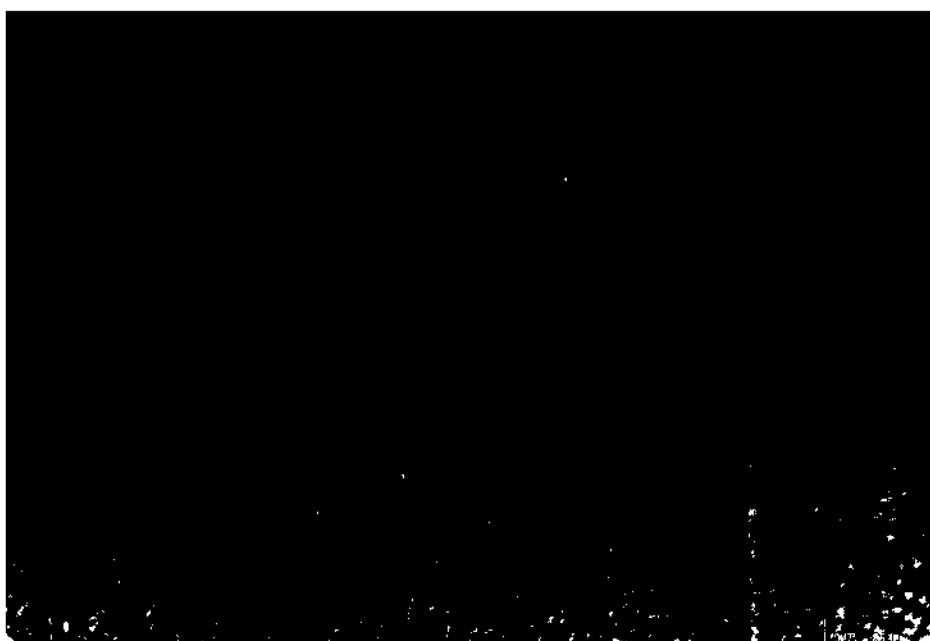


Fig. 11 - Subestrutura celular próxima da parte final do cristal.

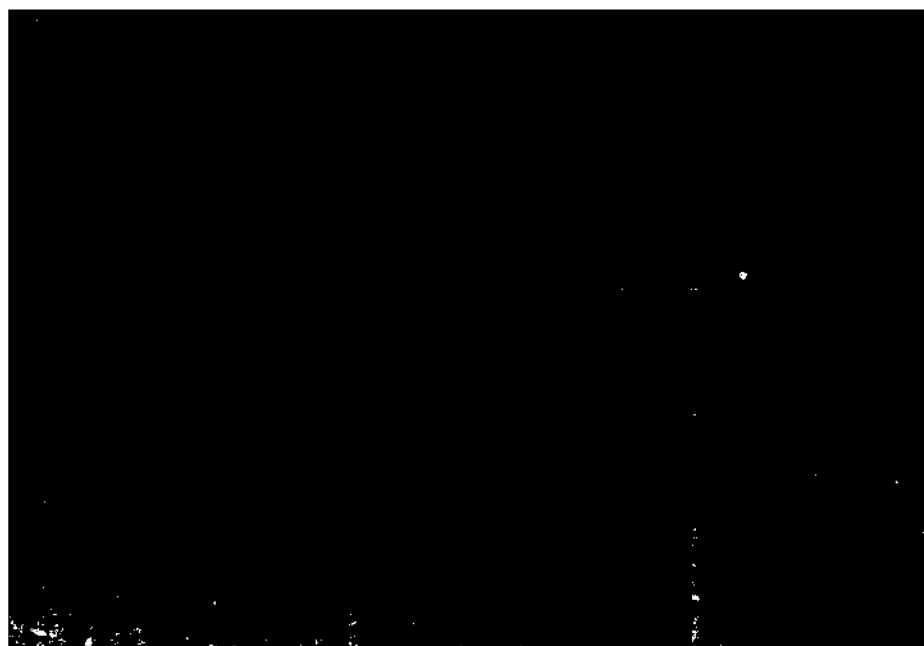


Fig. 12 - Figuras de corrosão, subestrutura celular e cavidades com uma densidade de deslocções de $\sim 3,10^4 \text{ cm}^{-2}$, próximas da região cônica.

3. DISCUSSÕES

A existência de inclusões (Figuras 9 e 10) e de subestruturas celulares (Figuras 6, 11 e 12) no interior de monocristais crescidos pelo método de Bridgman pode ser explicada pela ocorrência do fenômeno de super-resfriamento constitucional durante a solidificação (Chalmers, 1964; Buttler e Harman, 1969). A Figura 13 mostra o diagrama de fases de PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica (Brebrick e Allgaier, 1960), onde se pode verificar que o ponto máximo da temperatura de fusão está situado no lado enriquecido do telúrio. Desse modo, o sólido inicial formado a partir da liga estequiométrica terá menos chumbo, o que dará origem a um gradiente de concentração ao longo da direção de crescimento.

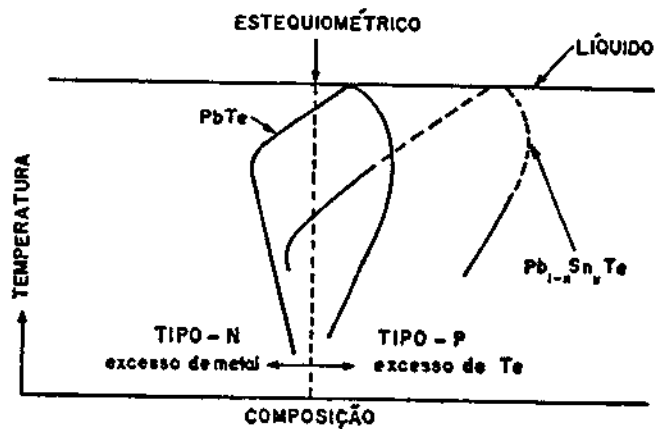


Fig. 13 - Ampliação do diagrama de fase do PbTe nas vizinhanças da composição estequiométrica.

A Figura 14a mostra esquematicamente a distribuição da relação Pb/Te ao longo da interface sólido-líquida do cristal em crescimento. Em consequência, haverá uma variação na temperatura de resfriamento de equilíbrio (Figura 14b), e a condição limite para a ocorrência do super-resfriamento constitucional é quando o gradiente de temperatura imposto tangencia a curva da temperatura de resfriamento de equilíbrio. Para gradientes menos abruptos, onde o líquido à frente da interface está numa temperatura abaixo da de equilíbrio, haverá uma região instável, o que ocasionará o fenômeno de super-resfriamento constitucional.

O resfriamento abrupto provocará o surgimento de nucleações espúrias, o que dará origem a uma solidificação com subestruturas celulares, além da possibilidade de formação de inclusões (como uma fase secundária), uma vez que a fase líquida está enriquecida de metal.

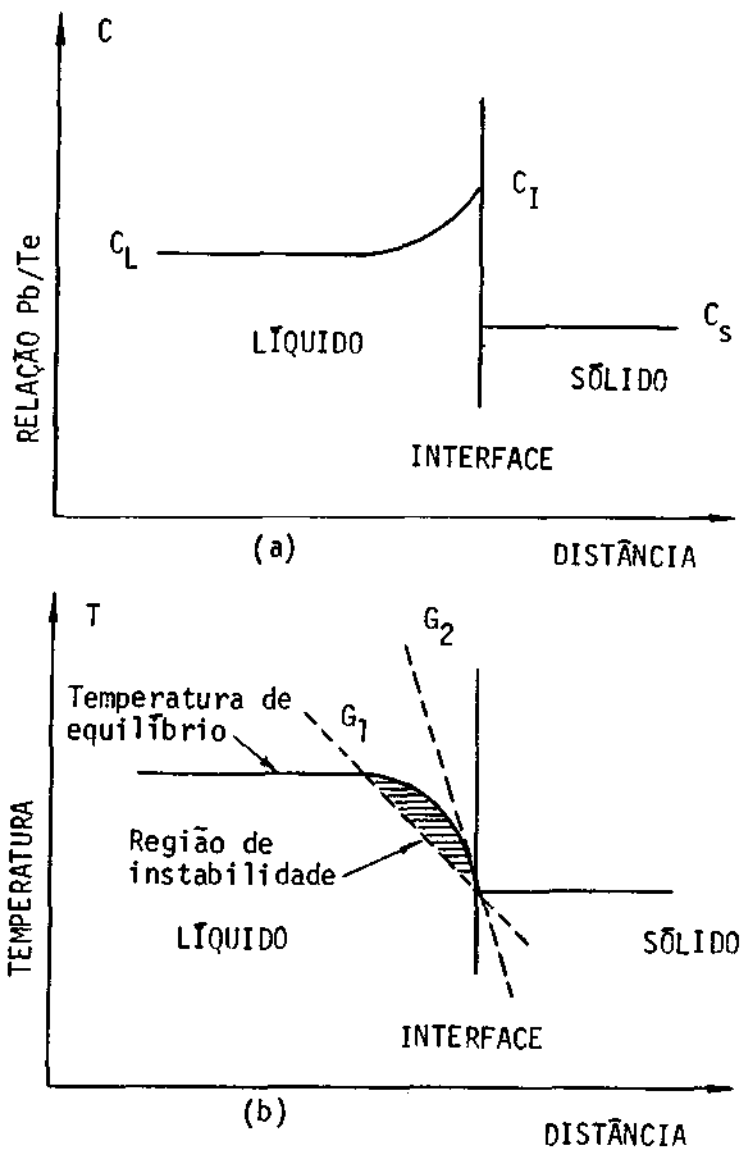


Fig. 14 - a) Distribuição da relação Pb/Te (C) nas fases sólida e líquida, e na interface;
b) Variação da temperatura de resfriamento de equilíbrio.

- Haverá região de instabilidade na presença de baixos gradientes (G_1), e a imposição de gradientes superiores ao do valor limite (G_2) evitará o fenômeno de super-resfriamento constitucional.

As cavidades (Figuras 7, 8 e 12) e as deslocções (Figuras 6 e 12) originam-se de tensões agentes sobre o cristal em crescimento, principalmente as existentes na região cônica da ampola de quartzo, induzidas pela variação da área seccional da interface sólido-líquida (Breschi et alii, 1982). Sabe-se que a forma macroscópica da interface influencia fortemente a geração e a propagação dos defeitos durante a solidificação direcional. Tensões são mínimas para uma interface plana, mas na região cônica, onde ocorre o aumento da área seccional durante o crescimento haverá como consequência, um aumento da curvatura da interface, o que aumenta as tensões (El-Mahallawy e Farag, 1978).

O processo de segregação pode ser fortemente verificado nos monocristais do sistema pseudobinário $Pb_{1-x}Sn_xTe$ (Figura 15) crescidos pela técnica de Bridgman. Neste caso, a rejeição de estanho pela fase sólida irá originar uma convecção na fase líquida em consequência das diferenças de densidade existentes no local. A homogeneidade na distribuição do soluto nestes monocristais pode ser melhorada usando a técnica de crescimento denominado VLS (Vapor-Líquido-Sólido) (Mateika, 1971; Konoshita e Miyazawa, 1982; Chen e Bandeira, 1985), onde se obtém uma distribuição de equilíbrio controlado somente por difusão parcial na fase líquida (Tiller et alii, 1953; Smith et alii, 1955). A Figura 16 mostra os perfis de composição axial obtidos pelo processo densimétrico (Chen e Bandeira, 1983) de monocristais de $Pb_{0,8}Sn_{0,2}Te$ crescidos pelos métodos de Bridgman e VLS, juntamente com o perfil teórico do processo VLS (Smith et alii, 1955). A velocidade de abaixamento da ampola nos dois métodos foi de 1,7 cm/dia e o gradiente de temperatura, de 20°C/cm.

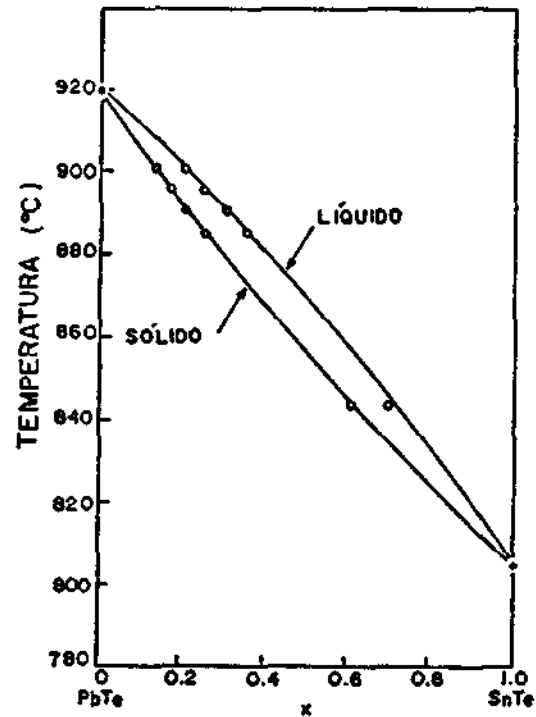


Fig. 15 - Diagrama de fase de $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.

FONTE: Melngailis e Harman (1970).

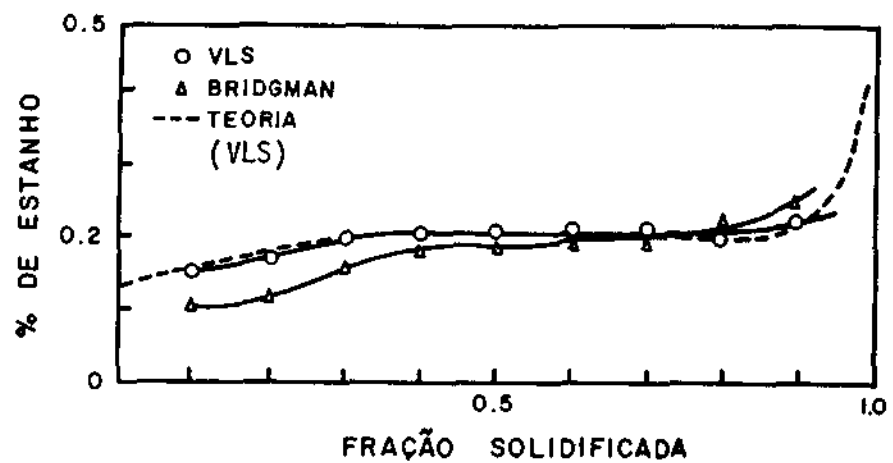


Fig. 16 - Distribuição axial de Sn em $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$.

- Comparação entre a teoria e cristais crescidos pelas técnicas de Bridgman e VLS.

FONTE: Chen e Bandeira (1985).

No caso de PbTe, entretanto, as medidas densimétricas não foram conclusivas com relação à existência de segregação de Pb na direção axial dos cristais, sendo necessária uma análise através da microsondagem para obter resultados confiáveis.

Não há dúvidas de que os microdefeitos, tais como a subestrutura celular e as inclusões metálicas presentes em $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, são originários do super-resfriamento constitucional (Butler e Harman, 1969; Fano, 1981), enquanto no PbTe, devido às suas propriedades, também há ocorrência de outros mecanismos de produção de microdefeitos. Este assunto será tratado posteriormente com mais detalhes.

- MELNGAILIS, I.; CALAWA, A.R. Photovoltaic effect in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$.
Applied Physics Letters, 9(8):304-306, Oct. 1966.
- NORR, M.K. An electrolytic polish and etch for lead telluride. *Journal of the Electrochemical Society*, 109:433-434, 1962.
- SMITH, V.G.; TILLER, W.A.; RUTHLER, J.W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. *Canadian Journal of Physics*, 33:723-745, 1955.
- TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTHLER, J.W.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metallurgica*, 1:428-437, July 1953.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BREBRICK, R.F.; ALLGAIER, R.S. Composition limits of stability of PbTe. *Journal of Chemical Physics*, 32(6):1826-1831, June 1960.
- BRESCHI, R.; CAMANZI, A.; FANO, V. Defects in PbTe single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 58:399-408, 1982.
- BUTTLER, J.F.; HARMAN, T.C. Metallic Inclusions and Cellular Substructure in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ Single Crystals. *Journal of Electrochemical Society*, 116(2):260-263, Feb. 1969.
- CHALMERS, B. *Principles of solidification*. New York, NY, John Wiley, 1964.
- CHEN, Y.A.; BANDEIRA, I.N. *Determinação do perfil de composição em ligas binárias isomorfas*. São José dos Campos, INPE, 1983 (INPE-2813-PRE/438).
- CHEN, Y.A.; BANDEIRA, I.N. Crescimento de monocristais de $Pb_{1-x}Sn_xTe$ por transporte de fase vapor, com formação de uma interface de crescimento líquido/sólida. *Revista Brasileira de Física Aplicada e Instrumentação*, 1(1):52-61, 1985.
- EL-MAHALLAWY, N.A.; FARAG, M.M. *Journal of Crystal Growth*, 44:251, 1978.
- FANO, V. Growth and characterization of IV-VI single crystals for IR technology and thermoelectric energy conversion. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 3:287-308, 1981.
- KINOSHITA, K.; MIYAZAWA, S. Large homogeneous $Pb_{1-x}Sn_xTe$ single crystal growth by vapor-melt-solid mechanism. *Journal of Crystal Growth*, 57:141-144, 1982.
- MATEIKA, D. Ein isothermes schmelztropfen-verfahren zur herstellung von grossen, sehr reinen und homogenen bley-zinn-tellurid-einkristallen aus der dampfphase. *Journal of Crystal Growth*, 9:249-254, 1971.
- MELNGAILIS, I.; HARMAN, T.C. Single-crystal lead-tin chalcogeneides. In: WILLARDSON, R.K.; BEER, A.C., ed. *Semiconductors and Semimetals*. New York, NY, Academic Press, 1970. V. 5, p. 111-174.

PROPOSTA PARA PUBLICAÇÃO

DATA
25. agosto. 86

IDENTIFICAÇÃO	TÍTULO	
	Crescimento e caracterização de monocristais de PbTe	
	AUTORIA	PROJETO/PROGRAMA
	Chen Ying An Paulo Henrique de Oliveira Rappl Antonio Horácio Franzan Irajá Newton Bandeira	DIVER/MATSEM DIVISÃO DEPARTAMENTO LAS
DIVULGAÇÃO ☒ EXTERNA ☐ INTERNA MEIO: SBPC (1986)		

REVISÃO TÉCNICA	REVISOR TÉCNICO	APROVADO: ☐ SIM ☐ NÃO ☐ VER VERSO		APROVAÇÕES
	Sukarno O. Ferreira	DATA _____ CHEFE DIVISÃO _____		
	RECEBI EM: 20/08/86 REVISADO EM: 21/08/86	APROVADO: ☒ SIM ☐ NÃO ☐ VER VERSO		
	OBSERVAÇÕES: ☒ NÃO HÁ ☐ VER VERSO DEVOLVI EM: 24/08/86	DATA 4/9/86 CHEFE DEPARTAMENTO		

REVISÃO DE LINGUAGEM	Nº: 368	PRIORIDADE: 1	DATILOGRAFIA
	DATA: 5.9.86		
	REVISADO ☐ COM ☐ SEM POR: <i>Paulo H. Rappl</i> DATA 9.9.86	CORREÇÕES ☐ VER VERSO ASSINATURA <i>Paulo H. Rappl</i>	
	O(S) AUTOR(ES) DEVE(M) MENCIONAR NO VERSO, OU ANEXAR NORMAS E/OU INSTRUÇÕES ESPECIAIS RECEBIDO EM: _____ CONCLUÍDO EM: _____ DATILÓGRAFA: <i>John</i> ASSINATURA		

PARECER	
FAVORÁVEL: ☐ SIM ☐ NÃO	VER VERSO ☐
DATA _____	RESPONSÁVEL/PROGRAMA _____

EM CONDIÇÕES DE PUBLICAÇÃO EM: _____	AUTOR RESPONSÁVEL <i>[Assinatura]</i>
--------------------------------------	---------------------------------------

AUTORIZO A PUBLICAÇÃO: ☐ SIM ☐ NÃO	
DIVULGAÇÃO ☐ INTERNA ☐ EXTERNA	MEIO: _____
OBSERVAÇÕES: _____	
DATA _____	DIRETOR _____

SEC	PUBLICAÇÃO: 414-TRB/1037	PÁGINAS: _____	ÚLTIMA PÁGINA: _____
	CÓPIAS: _____	TIPO: _____	PREÇO: _____