

CRECIMIENTO DE GRANO POR TENSION INDUCIDA EN TCM

H. Cánepa (CITEFA) y N. E. Walsøe de Reca (CITEFA-CONICET)
PRINSO (Programa de Investigaciones en Sólidos) CONICET-CITEFA
Centro de Investigaciones Técnicas de las Fuerzas Armadas,
Zufriátegui 4280 , 1063 Villa Martelli, Buenos Aires

Se ha observado en lingotes del semiconductor $\text{TeCd}_x\text{Hg}_{1-x}$ con $x=0,2$ (crecidos por el método de Bridgman) el fenómeno de crecimiento y migración de granos por tensión inducida (SIBM). Las protuberancias crecidas en un cristal han sido caracterizadas por microscopía óptica (luz polarizada) y por microscopía electrónica de barrido. Se analizan las causas del fenómeno en función del modelo de Beck y Sperry.

I - INTRODUCCION

Se generan tensiones importantes durante el enfriamiento de monocristales crecidos por el método de Bridgman y existe, en general una distribución radial de la temperatura en el cristal¹ (Fig. 1). Las tensiones durante el enfriamiento lento del lingote se generan por la coexistencia de zonas externas solidificadas y de un núcleo central, líquido y plástico. La contracción térmica causa que la zona externa ejerza una tensión compresiva sobre el núcleo, mientras que éste, que a su vez está en tensión, genera una tensión residual (σ). Cuando $\sigma > \sigma_y$ (donde σ_y es la tensión de ruptura del material), se produce un flujo plástico para disminuir el desajuste existente entre las dos zonas del lingote. Por otra parte, σ (kg mm^{-2}) sale de la expresión:

$$\sigma = \alpha.E.\Delta T \quad (1)$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica, E es el módulo de Young (kg mm^{-2}), ΔT : diferencia radial de temperatura en el lingote. Aplicando (1) al TCM resulta $\alpha=6,32 \cdot 10^{-4} (\text{°C})$, ΔT es usualmente 50°C para un radio de 5 mm y $E=70 \text{ GPa}$ ($4742,51 \text{ kg mm}^{-2}$), de donde resulta $\sigma=14,9817 \text{ kg.mm}^{-2}$. Como consecuencia de este hecho aparece una cantidad de tensión proporcional ϵ (donde $\epsilon=\sigma/E$) que tiene dos contribuciones σ_e : elástica y σ_p :plástica [$\sigma=(\sigma_e+\sigma_p)$] y la contribución de cada una depende de la tensión σ_y del material, y de la densidad de dislocaciones por cm^{-2} (ρ) introducidas; resulta:

$$\rho \cong \epsilon_p b \quad (2)$$

donde b es el vector de Burger de la dislocación. Resulta para el TCM: $\rho=1,45 \cdot 10^3 \text{ disloc. cm}^{-2}$.

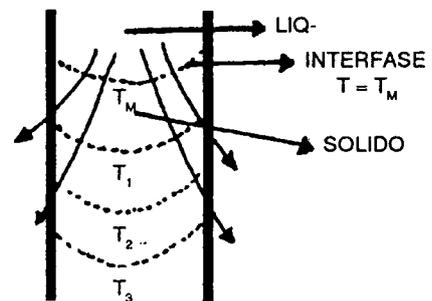


Figura 1: Isotermas probables en un monocristal durante su enfriamiento y solidificación.

Es necesario recordar, por otra parte, que se ha comprobado², que el TCM sufre deformación plástica a temperatura ambiente y aplicando bajas tensiones. Además, las tensiones térmicas mencionadas coexisten con tensiones mecánicas y químicas derivadas de las impurezas que son barridas por las dendritas que crecen durante el enfriamiento del lingote en estado estacionario.

PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó la técnica usual de Bridgman para crecer los monocristales de $\text{TeCd}_x\text{Hg}_{1-x}$ (TCM) con $x=0,2$; con gradiente de temperatura de 50°C.cm^{-1} y una velocidad de crecimiento de 96 cm día^{-1} . Los lingotes de $\cong 0,5 \text{ cm}$ de diámetro y de $\cong 5 \text{ cm}$ de longitud fueron recocidos 10 días a $(615 \pm 2)\text{°C}$ en la misma ampolla. Los lingotes fueron orientados por difracción de rayos X, resultando $[111]//$ dirección de crecimiento. Se cortaron "wafers" perpendicularmente a $[111]$ ($\cong 0,2 \text{ cm}$ de altura) son sierra de hilo y se pulieron mecánica y químicamente. Se los atacó con solución Polisar²³. Se los observó por microscopía óptica (MO) con luz polarizada y con microscopía electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS

En la Fig. 2 se observa el aspecto de un "wafer" TCM por MEB, donde se han señalado los cristales I y II. Se han recuadrado dos zonas donde aparecen cristales crecidos debidos al fenómeno de SIBM sobre los límites ab y cd. Una cuidadosa observación del límite ab con MO y luz polarizada permitió comprobar que todos los nuevos granos (NG) o protuberancias tienen igual orientación y que su tamaño es considerablemente mayor que las celdas o subgranos del cristal o grano I (predador), lo cual coincide con el modelo de Beck y Sperry⁴. Los subgranos o celdas de I fueron revelados por ataque químico con Polisar 2. Los NG resultaron alargados



Fig. 2: Micrografía MEB (A=700X). Modo de electrones secundarios. Pot. acelerador: 15 kV.

en forma de "lenguas" (como podía esperarse del modelo mencionado) presentando una longitud promedio de 25 μm . Un análisis similar podría hacerse sobre el límite cd. La estructura de los NG, en ambos casos parece más perfecta que la de los granos que los generaron, lo cual también concuerda con el modelo de Beck y Sperry⁴

DISCUSION

Como resultado de efectos combinados: térmicos, mecánicos y químicos, se generan dislocaciones durante el enfriamiento lento del lingote. Las temperaturas son, sin embargo suficientemente altas como para permitir el movimiento no conservativo de las dislocaciones (ascenso). Las dislocaciones móviles se frenan en barreras (bordes de subgranos o superficies libres) generando zonas muy tensionadas aunque ca-

paces de relajar tensiones reordenando dislocaciones o formando celdas.

Se produce entonces un complejo tipo de poligonización y resultan celdas hexagonales formadas por límites de inclinación y/o por combinaciones de límites de dislocaciones de borde y de hélice. Esto está relacionado, a su vez, con la energía de falla de apilamiento del material (la que gobierna la forma de dislocación de las dislocaciones y su posibilidad de "climb"). Evidentemente, la formación de celdas es más factible en materiales con mayor cantidad de planos de "deslizamiento fácil", con dislocaciones de distinto vector de Bruger \mathbf{b} y con diferente capacidad "getter" (efectos de polaridad)⁵. Los clásicos modelos de poligonización fueron mejorados por Cahn⁶ e involucran conceptos que pueden resumirse mejor en diagramas (Fig. 3a y 3b).

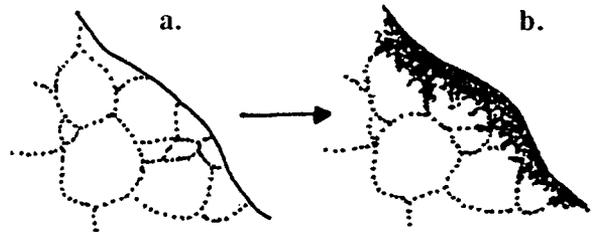


Fig. 3a y 3b: Esquema según Cahn de la formación del modelo de celdas.

Existe una zona pequeña de alta densidad de dislocaciones (3a) que determina un elevado gradiente de tensiones y una desorientación local importante, lo cual lleva a través del reordenamiento y ascenso de las dislocaciones a una red de celdas libres de tensiones (3b). La σ_y puede ser relacionada con el diámetro final de las celdas (R) de acuerdo con⁷:

$$\sigma_y = kR^{-1/2} \quad \text{donde } k=14,3 \text{ kg.mm}^{-5/2} \quad (3)$$

Estos datos han permitido establecer valores de $20 \mu\text{m} < R < 50 \mu\text{m}$ en concordancia con un trabajo anterior. Por otra parte, las celdas resultan más móviles que los bordes de grano ordinario ya que la morfología de la celda puede reordenarse rápidamente durante un recocido corto⁸. Primero, hay un drenaje de dislocaciones de la parte central de las celdas hacia los bordes (como lo revelaron las figuras de corrosión) y luego se produce el crecimiento de algunas celdas a expensas de otras, con una velocidad, limitada por la velocidad de "climb". Finalmente,

las tensiones plásticas generan vacancias, las que contribuyen a acelerar la autodifusión necesaria para el ascenso. La razón por la que los NG crecen debe encontrarse en que las dislocaciones "barridas" tienen una energía total menor cuando son capturadas en el borde de subgrano (SG) que cuando son dislocaciones aisladas o cuando constituyen límites de SG de bajo ángulo que se están consumiendo. En la teoría clásica de la nucleación la energía interfacial es constante y un núcleo que se expande gana energía libre de volumen (la cual es proporcional a la matriz de volumen absorbida). En este caso, la periferia de un SG que crece adquiere una densidad mayor de dislocaciones y, en consecuencia, una energía específica creciente y, en lugar de destruir las dislocaciones en el volumen, las absorbe o las "barre" (algunas son aniquiladas al reaccionar con otras dislocaciones de SG que avanza). Bordes de subgrano de los lingotes que limitan las celdas y que han almacenado tensiones debido a diferentes factores externos pueden recrystalizar sin formar núcleos durante el enfriamiento lento del lingote.

Este fenómeno es conocido como migración de borde inducida por tensión (stress induced boundary migration-SIBM) y fue descubierto por Beck y Sperry⁴ en muestras de Al ligeramente deformadas. Como se observó en nuestro TCM, algunos granos tensionados actuaban como núcleos para granos (de orientación cercana) libres de tensiones, los cuales crecían a expensas de sus vecinos tensionados (requiriéndose también un período de incubación). Esto está de acuerdo con que las "lenguas" presenten mayor perfección que el grano sobre el cual crecen, lo que se señala como una estructura de celdas más pequeña en el esquema de crecimiento según el modelo de Beck y Sperry⁴ (Fig. 4a y 4b):

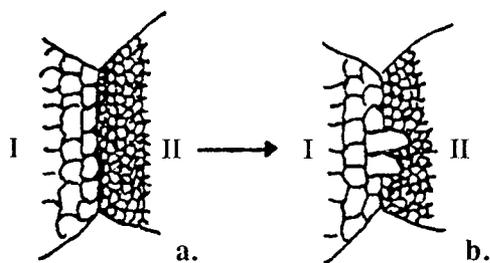


Fig. 4a y 4b: Esquemas inicial y de crecimiento por SIBM de acuerdo con el modelo de Beck y Sperry⁴

Cabe preguntarse, sin embargo, porqué migran los NG. Si bien no existe una recrystalización clásica, Bailey y Hirsch³ emplearon el conocido cálculo de

Volmer y Becker para hallar el radio de núcleo crítico de acuerdo con la Fig. 5 y con:

$$\Delta g/V = (3\gamma \text{sen } \theta)L \quad (4)$$

donde $\Delta g/V$ es la energía almacenada en el borde de grano (BG) por unidad de volumen, θ es el ángulo y L el diámetro del núcleo y γ la energía interfacial específica del BG. De (4) resulta que si el NG crece en condiciones de equilibrio, $\Delta g/V$ resultará positiva para todos los valores de θ . $\Delta g/V$ debería considerarse más apropiadamente como la diferencia entre la energía del grano II y la de la primera parte del NG que avanza.

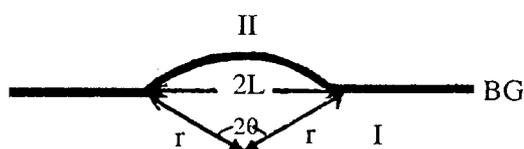


Fig. 5: Formación de un núcleo crítico de acuerdo con Bailey y Hirsch³.

El NG tendrá un tamaño mínimo que dependerá de la diferencia de energía de tensión por unidad de volumen a través del límite, en tanto que (4) determina que L debe exceder un valor mínimo para que el NG crezca. Desde el punto de vista energético, la energía se reducirá cuando se consuma una cantidad pequeña del grano II, porque el área total de los SG que se destruyen en él, es mayor que la nuevas áreas creadas en el NG.

Conviene señalar algunos aspectos particulares de este fenómeno en relación con lo observado en el TCM: se encontró SIBM en Al recocido, el cual presenta un comportamiento plástico análogo al del TCM y el tamaño promedio de los NG fue de 25 μm en TMC y de 20 μm en Al⁴.

Por otra parte, la presencia de una alta densidad de dislocaciones cerca de los BG en el TCM implica una mayor difusión de Hg a través de sus núcleos ($D_{\text{dis}} = 10^6 D_{\text{vol}}$), hecho comprobado por análisis con microsonda electrónica Edax del MEB Philips 505.

REFERENCIAS

- 1 W. A. Tiller. The Art and Science of Growing Crystals (John Wiley and Sons. N. Y. 1982). Cap. 15
- 2 S. Cole, A. F. N. Willoughby y M. Brown. J.

- Cryst. Growth 59, 370 (1982).
- ³ E. Polisar, N. Boinikh, G. Indenbaum, A. Vanyuher y V. Schasthiori, Izv. U. V. 2 Fizik 6. 81 (1968).
- ⁴ P. A. Beck y P. R. Sperry. J. Appl. Phys. 21, 150 (1950).
- ⁵ J. Friedel. Dislocations (Pergamon Press, NY, 1964) pag. 281.
- ⁶ R. W. Cahn. Proceed. Phys. Soc, London 63A, 323 (1950).
- ⁷ C. J. Ball. Phil. Mag. 7, 1011 (1957).
- ⁸ P. Lacombe y L. Beaujard. J. Inst. of Metals, 74,1 (1947).
- ⁹ J. E. Bailey P. B. Hirsch, Proceed. Royal Soc. 267 A, 11 (1962).