

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS MATERIAIS-PPGEMM

Crescimento e Caracterização de Monocristais do  
Semicondutor GaSb pela Técnica do Líquido  
Encapsulante no Método Czochralski

por  
Ricardo Rüther  
Engenheiro Metalúrgico

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia do Departamento de Engenharia  
Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM

Porto Alegre

1991

Crescimento e Caracterização de Monocristais do Semicondutor  
GaSb pela Técnica do Líquido Encapsulante no Método Czochralski

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte  
dos requisitos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: METALURGIA DE TRANSFORMAÇÃO

por

Ricardo Rüther

Engenheiro Metalúrgico

1991

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração: Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela banca examinadora do curso de pós-graduação.

Orientador: Arno Müller  
Doutor em Engenharia  
PPGEMM - UFRGS

Banca Examinadora: Arno Krenzinger  
Doutor em Engenharia  
PROMEC - UFRGS

Iduvirges Lourdes Müller  
Doutor em Engenharia  
PPGEMM - UFRGS

Valentino C. Mirica  
Diretor de P & D  
Heliodinâmica S.A - S.P.

Coordenador do PPGEMM: Ildon G. Borchardt  
Doutor em Engenharia

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer publicamente a todas as pessoas e instituições que de uma forma ou de outra contribuíram para que este trabalho tomasse a forma presente.

Em especial agradeço ao meu orientador, o professor Arno Müller; aos professores , Francisco J. Kiss, Lavinel G. Ionescu e Paulo Pureur; ao professor João Schmidt, aos colegas Eleani M. Costa, Berenice A. Dedavid, Alexandre Weindorfer, Adriano A.L. Franz, Mauro R.V. Schaan e Daniel Scuoteguazza.

Agradeço também à empresa Heliodinâmica S.A. na pessoa de Valentino C. Mirica e à empresa Nitroquímica S.A..

Por fim cabem agradecimentos especiais também ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

## RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidas algumas das etapas de um processo que culmina com a obtenção e caracterização de monocristais do semiconductor GaSb crescidos pela técnica de Czochralski com o uso de um líquido encapsulante. O trabalho constou basicamente de quatro etapas. Na primeira etapa, de obtenção das matérias-primas, procedeu-se à purificação do elemento antimônio (Sb) por fusão zonal horizontal e obteve-se o encapsulante óxido bórico ( $B_2O_3$ ) por desidratação do ácido bórico ( $H_3BO_3$ ). A segunda etapa compreendeu a síntese estequiométrica do composto GaSb. A terceira etapa constou no crescimento dos cristais propriamente, em equipamento Czochralski construído no laboratório e na etapa final os cristais obtidos foram caracterizados por análises metalográficas, de composição química (Absorção Atômica e Retroespalhamento Rutherford), de propriedades elétricas (resistividade e efeito Hall) e por difração de raios-X (método de Laue). Os resultados do crescimento de sete cristais a partir de sementes policristalinas são apresentados. Estes cristais foram crescidos sob condições diversas: com o uso de dois encapsulantes distintos ( $B_2O_3$  e NaCl-KCl) sob fluxo de  $N_2$  e sem o uso de encapsulante sob fluxo de  $H_2$ . As velocidades de rotação e puxamento utilizadas foram da ordem de 30 RPM e 20 mm/h respectivamente e os cristais que tiveram sua orientação determinada cresceram na direção  $\langle 111 \rangle$ . As propriedades elétricas dos cristais são comparáveis às encontradas na literatura, sendo a sua densidade de discordâncias, no entanto, bastante elevada.

## ABSTRACT

In this work some of the stages of a process which leads to the production of GaSb semiconductor single crystals grown by the Czochralski technique utilizing a liquid encapsulant were developed (the process is called LEC - Liquid Encapsulated Czochralski).

The work consisted of four stages. In the first one, where the source materials were obtained, antimony (Sb) was purified by horizontal zone melting and the encapsulant, boric oxide ( $B_2O_3$ ), was obtained by dehydration of boric acid ( $H_3BO_3$ ). The second stage comprised the stoichiometric synthesis of the compound GaSb. The third stage consisted in the GaSb crystal growth (encapsulated and unencapsulated) in a "home-made" Czochralski growth apparatus, and in the final stage the obtained crystals were characterized by metallographic and chemical composition (Atomic Absorption Spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy) analyses, as well as by X-ray diffraction (Laue's method) and electrical properties (electrical resistivity and Hall effect).

Results were presented for seven crystals grown from polycrystalline seeds. Those crystals were grown under diverse conditions: with the use of two distinct encapsulants ( $B_2O_3$  and the eutectic mixture NaCl-KCl) under  $N_2$  atmosphere, and at an unencapsulated growth under  $H_2$  atmosphere. Rotation and pulling rates were around 30 RPM and 20 mm/h respectively, and the crystals whose orientation was determined grew in the  $\langle 111 \rangle$  direction. Electrical properties of the crystals obtained were found to be in good agreement with results of other works, but the dislocation density was found to be excessively high.

## SUMARIO

	página
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - SEMICONDUTORES COMPOSTOS.....	3
2.1.1 - DEFININDO O SEMICONDUTOR.....	3
2.1.2 - CLASSIFICAÇÃO PELA POSIÇÃO NA TABELA PERIÓDICA E ESTRUTURA CRISTALINA.....	4
2.1.3 - NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA.....	7
2.1.4 - DESVIOS DA ESTEQUIOMETRIA.....	8
2.1.5 - PROPRIEDADES DOS SEMICONDUTORES COMPOSTOS III-V.....	8
2.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE SEMICONDUTORES III-V.....	10
2.3 - O ELEMENTO GÁLIO (Ga).....	11
2.4 - O ELEMENTO ANTIMÔNIO (Sb).....	12
2.5 - O COMPOSTO ANTIMONETO DE GÁLIO (GaSb).....	13
2.6 - OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE GaSb.....	20
2.6.1 - PURIFICAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (ELEMENTOS Ga e Sb).....	20
2.6.2 - SÍNTESE DO COMPOSTO GaSb.....	23
2.6.3 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	23
2.6.3.1 - A TÉCNICA DO PUXAMENTO DE CRISTAIS ("CRYSTAL PULLING").....	25
2.6.3.2 - ESCOLHA DE MATERIAIS E PARAMETROS DE CONTROLE.....	28
2.6.3.3 - A TÉCNICA DO LÍQUIDO ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO DE CRISTAIS.....	32
2.6.3.3.1 - O ÓXIDO $B_2O_3$ COMO ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaSb.....	35
2.7 - DEFEITOS EM CRISTAIS.....	37

	página
2.7.1 - DEFEITOS PUNTUAIS.....	37
2.7.2 - DEFEITOS DE LINHA OU DISCORDÂNCIAS.....	38
2.7.3 - FALHAS DE EMPILHAMENTO.....	40
2.7.4 - "TWINS" OU MACLAS.....	41
2.7.5 - GRÃOS E CONTORNOS DE GRÃO.....	42
2.7.6 - INCLUSÕES.....	42
2.8 - CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES.....	42
2.8.1 - TÉCNICAS METALGRÁFICAS.....	43
2.8.1.1 - MACROGRAFIA.....	43
2.8.1.2 - MICROGRAFIA.....	43
2.8.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA.....	44
2.8.2.1 - RESISTIVIDADE.....	44
2.8.2.2 - EFEITO HALL.....	47
2.8.3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA.....	48
2.8.3.1 - TÉCNICAS ELÉTRICAS.....	48
2.8.3.2 - ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA.....	49
2.8.3.3 - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NUCLEAR.....	49
2.8.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	49
2.8.3.5 - TÉCNICAS DE FEIXE.....	50
2.8.3.6 - MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS.....	50
2.8.3.7 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	50
2.8.4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRAFICA.....	51
2.8.4.1 - MÉTODO DE REFLEXÃO DE LAUE.....	51
3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	53
3.1 - MATERIAL.....	53

3.1.1 - EQUIPAMENTOS.....	53
3.1.2 - MATÉRIAS-PRIMAS, GASES PROTETORES E REAGENTES.....	58
3.2 - MÉTODOS.....	59
3.2.1 - PURIFICAÇÃO DE Sb.....	59
3.2.2 - SÍNTESE DO COMPOSTO GaSb.....	60
3.2.3 - OBTENÇÃO DO ENCAPSULANTE $B_2O_3 + 3,2\% \text{ mol. Na}_3\text{AlF}_6$ .....	62
3.2.4 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaSb.....	62
3.2.4.1 - SEM O USO DE ENCAPSULANTE LÍQUIDO.....	62
3.2.4.2 - COM O USO DE $B_2O_3 + 3,2\% \text{ mol. Na}_3\text{AlF}_6$ COMO ENCAPSULANTE....	64
3.2.4.3 - COM O USO DA MISTURA EUTÉTICA NaCl-KCl COMO ENCAPSULANTE...	67
3.2.5 - CORTE DOS CRISTAIS E PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS.....	68
3.2.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS.....	69
3.2.6.1 - MACROGRAFIA E MICROGRAFIA.....	69
3.2.6.2 - CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA.....	70
3.2.6.3 - ANÁLISE QUÍMICA.....	73
3.2.6.4 - CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	73
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1 - PURIFICAÇÃO DE Sb.....	74
4.2 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS: COMPARATIVO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	75
4.3 - ESTEQUIOMETRIA DO COMPOSTO GaSb.....	78
4.4 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS CRISTAIS OBTIDOS.....	78
4.4.1 - MACROGRAFIA E MICROGRAFIA.....	79
4.4.2 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	96
4.4.2.1 - RESISTIVIDADE.....	96
4.4.2.2 - EFEITO HALL.....	99

	página
4.4.3 - ORIENTAÇÃO CRISTALOGRAFICA.....	101
5 - CONCLUSÕES.....	102
6 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	105
7 - ANEXOS.....	107
7.1 - ANEXO I - TABELA PERIÓDICA DETALHADA.....	107
7.2 - ANEXO II - OBTENÇÃO DO ÓXIDO $B_2O_3$ PARA UTILIZAÇÃO COMO ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO CZOCHRALSKI DE MONOCRISTAIS DO SEMICONDUTOR GaSb.....	110
8 - BIBLIOGRAFIA CITADA.....	115

## ÍNDICE DE FIGURAS

	página
Figura 1: A estrutura zincoblenda.....	13
Figura 2: Diagrama de equilíbrio Ga-Sb.....	15
Figura 3: Diagramas de fases de alguns compostos III-V.....	16
Figura 4: Densidade X Temperatura para alguns compostos III-V.....	17
Figura 5: Condutividade elétrica do GaSb sólido e líquido em função da temperatura.....	18
Figura 6: Esquema da técnica de Fusão Zonal Horizontal.....	22
Figura 7: Esquema de um puxador de cristais.....	25
Figura 8: Esquema básico da técnica "LEC".....	33
Figuras 9a e 9b: Exemplos de "etch pits" marcando discordâncias em cristais de Si [66].....	39
Figuras 10a e 10b: Exemplos de falhas de empilhamento em cristais de Si [66].....	40
Figura 11: "Twins" lamelares em cristal de GaSb .....	41
Figura 12: Esquema do arranjo dos contatos para medida de resistividade pelo método de Van der Pauw.....	46
Figura 13: Geometria do efeito Hall.....	47
Figura 14: Arranjo experimental para a obtenção de um diagrama de Laue.....	52
Figura 15: Forno a vácuo utilizado para a etapa inicial de purificação do antimônio.....	54
Figura 16: Forno a indução utilizado na etapa de purificação por fusão zonal do antimônio.....	55
Figura 17: Equipamento Czochralski do LAMEP .....	56

Figura 18: Esquema do equipamento Czochralski mostrando a câmara do reator e o forno resistivo.....	57
Figura 19: Cristal de InSb crescido por DEDAVID et alii [23] utilizando como semente um tubo de quartzo contendo pequenos pedaços de InSb.....	63
Figura 20: CRISTAL 5 e "boule" cortados em lâminas de 1 mm de espessura.....	69
Figura 21a: Medidor de resistividade e efeito Hall do LAMEP.....	71
Figura 21b: Equipamento de medida de resistividade a baixas temperaturas do Laboratório de Resistividade.....	72
Figura 21c: Equipamento de medida de efeito Hall e resistividade do Laboratório de Magnetismo.....	72
Figura 22: Lingote de antimônio purificado por fusão zonal.....	75
Figura 23a: "Boule" de GaSb sólido.....	79
Figura 23b: CRISTAL 1 e CRISTAL 2.....	79
Figura 23c: CRISTAL 3.....	80
Figura 23d: CRISTAL 4.....	80
Figura 23e: CRISTAL 5.....	81
Figura 23f: CRISTAL 6.....	81
Figura 23g: CRISTAL 7.....	82
Figura 24a: Lâmina do "boule".....	83
Figuras 24b até 24v: Micrografias dos diversos cristais.....	84
Figuras 25a até 25d: Curvas de Resistividade X Temperatura para alguns cristais.....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

	página
Tabela I: Elementos e compostos semicondutores.....	6
Tabela II: Sumário das propriedades dos Compostos III-V.....	9
Tabela III: Resultados da Absorção Atômica em ppm para as principais impurezas do Sb.....	74
Tabela IVa: Resistividade (em $\Omega$ .cm) de alguns cristais de GaSb.....	97
Tabela IVb: Resistividade (em $\mu$ .cm) de monocristais de GaSb (dados da literatura).....	97
Tabela Va: Tipo de Condutividade, Concentração de Portadores e Mobilidade Hall de alguns monocristais de GaSb.....	100
Tabela Vb: Tipo de Condutividade, Concentração de Portadores e Mobilidade Hall de monocristais de GaSb (dados da literatura).....	100

## 1 - INTRODUÇÃO

Desde os primeiros trabalhos de WELKER [82,83,84] na década de 1950 os semicondutores denominados compostos III-V se revestiram de grande importância na pesquisa nesta área por apresentarem propriedades às vezes mais interessantes para certas aplicações do que as dos já conhecidos silício e germânio.

Hoje os cristais III-V são já bastante utilizados e pesquisados como substratos para estruturas epitaxiais, sendo materiais básicos de dispositivos óticos e detectores de microondas. Cristais livres de defeitos e com distribuição uniforme de impurezas são indispensáveis à pesquisa em eletrônica e física do estado sólido.

Monocristais de GaSb são de particular interesse como substrato, pois o parâmetro de rede deste composto é equivalente ao de soluções sólidas de outros materiais usados como fotodetectores do infravermelho e diodos laser heteroepitaxiais, cujas estruturas ativas são montadas sobre substratos de GaSb [32].

Esforços recentes na redução das perdas de propagação em aplicações de comunicação por fibra ótica resultaram em comprimentos de onda em torno de 1,3 e 1,55  $\mu\text{m}$  para a atenuação teórica de menos de 0,5 e 0,2 dB/km respectivamente. Estes comprimentos de onda são bastante atrativos para sistemas de transmissão por fibras óticas. Desta forma, cristais de InP e GaSb aparecem como candidatos para material de substrato na fabricação de diodos laser que emitem nestes comprimentos de onda [52].

O trabalho da presente dissertação, realizado no Laboratório de Metais Puros do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAMEP - C.T. - UFRGS), se refere ao crescimento e caracterização inicial

de monocristais de GaSb, crescidos com o uso da técnica do líquido encapsulante ( LEC - "Liquid Encapsulated Czochralski" ) em um equipamento Czochralski "standard" projetado e construído neste mesmo laboratório. Não existem ainda no país comercialmente os equipamentos necessários para o desenvolvimento desta tecnologia, razão pela qual a maioria deles é projetada e construída por seus próprios usuários, atendendo especificamente às suas necessidades.

Em linhas gerais, o trabalho consistiu primeiramente na obtenção de certas matérias primas necessárias à preparação dos cristais e que não são disponíveis no mercado nacional, o que representou um empecilho mas que também teve seu aspecto positivo se for considerado que os esforços dirigidos à sua obtenção levaram ao conhecimento e desenvolvimento de outras técnicas paralelamente à realização do trabalho em si. Numa segunda e terceira etapas o composto GaSb estequiométrico foi sintetizado e cristais foram crescidos pelo uso de diferentes técnicas e na etapa final estes cristais foram caracterizados.

Anteriormente à realização do trabalho uma bibliografia considerável sobre o assunto, listada no final da dissertação e na qual constam trabalhos desde o início do século ( como o trabalho de CZOCHRALSKI [20] de 1918 ) até trabalhos recentes, foi consultada constituindo-se no suporte teórico e cultural/histórico de sua realização.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - SEMICONDUTORES COMPOSTOS

Nos últimos 40 anos ocorreram importantes avanços na área dos semicondutores. A pesquisa tem se dedicado muito a este campo, impulsionada por necessidades tecnológicas. Em 1952 vários pesquisadores voltaram sua atenção para outros semicondutores que não os já largamente utilizados silício e germânio, na esperança de conhecê-los melhor e poder avaliar suas possibilidades de uso prático [1,49].

#### 2.1.1 - DEFININDO O SEMICONDUTOR

Os semicondutores se caracterizam por sua estrutura eletrônica em bandas de energia, que resulta no movimento dos elétrons através do cristal com uma energia potencial periódica. Na maioria dos comprimentos de onda das oscilações dos elétrons elas estão fora de fase umas com as outras, mas em certos casos interferem construtivamente e como consequência a energia nestes níveis é ou maior ou menor que o esperado, originando bandas de energia. O espaço entre estas bandas, conhecido como "gap" de energia, é um dos parâmetros mais importantes de um semicondutor e o distingue de um condutor ou de um isolante. Nos condutores os elétrons não preenchem todos os estados possíveis da banda de valência e por isso o estado de condução ocorre na banda de valência. A diferença entre os semicondutores e os isolantes é uma questão de tamanho deste "gap" tão somente; o "gap" em diferentes semicondutores varia de 0,1 a 4 ou 5 eV, sendo um sólido que

possui "gap" de energia maior considerado um isolante. Os elétrons podem ser excitados através do "gap" por excitação térmica ou ótica. Uma vez na banda superior, um elétron pode tomar parte na condução elétrica; a vacância deixada na banda de valência também contribui para a corrente. Este processo determina a condutividade intrínseca. Em muitos casos, no entanto, o semicondutor contém uma quantidade apreciável de impurezas (e.g.  $10^{16}$  por  $\text{cm}^3$ ). Estas impurezas também proporcionam elétrons (ou vacâncias, dependendo do fato de serem do tipo-n ou do tipo-p) para o processo de condução. Como suas energias de ativação são quase sempre muito pequenas (e.g. 0,01 eV), a condutividade a baixas temperaturas é normalmente determinada pela concentração de impurezas.

Um outro parâmetro importante nos semicondutores é a mobilidade, isto é, a velocidade com que os portadores se movem por unidade de campo elétrico. As mobilidades dos elétrons e vacâncias no silício e germânio são da ordem de diversos milhares de centímetros quadrados por volt por segundo; em alguns semicondutores intermetálicos os valores são ainda consideravelmente maiores [27].

#### 2.1.2 - CLASSIFICAÇÃO PELA POSIÇÃO NA TABELA PERIÓDICA E ESTRUTURA CRISTALINA

Os chamados semicondutores compostos recebem esta denominação por serem constituídos de dois ou mais elementos químicos e podem ser classificados em diversos grupos dependendo da localização dos componentes na tabela periódica e da estrutura cristalina do composto (o ANEXO I mostra a tabela periódica em detalhes). A tabela I a seguir lista uma série de compostos binários e ternários e algumas de suas características. Os elementos

semicondutores estão incluídos na tabela para efeito de comparação. O primeiro grupo é constituído pelos elementos dos grupos 3A e 5A da tabela periódica e é por isso conhecido como grupo dos semicondutores III-V. Assim, dos elementos do grupo 3A são importantes o Al, Ga e In, e do grupo 5A o P, As e Sb. As nove combinações AlP, AlAs, AlSb, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb apresentam estrutura do tipo zincoblenda, com grande semelhança à estrutura do diamante e apresentam todas elas características semicondutoras. São também conhecidas como compostos intermetálicos [82].

Os semicondutores compostos, e em especial os chamados compostos III-V, vêm chamando muito a atenção nos últimos anos principalmente por causa do fato de serem mais eficientes do que o germânio e o silício em aplicações particulares e por possibilitarem novos dispositivos, particularmente aqueles compostos com uma elevada mobilidade dos portadores.

Segundo PINCHERLI e RADCLIFFE [63], a chamada "fronteira Zintl" define ainda o que seja um composto semiconductor intermetálico. Esta fronteira é uma linha através da tabela periódica, entre o grupo 3A e o grupo 4A, mas não muito bem definida em algumas regiões da tabela, tal que um composto binário no qual um dos elementos está à esquerda e o outro à direita da fronteira é intermetálico enquanto que compostos com os elementos ambos do lado esquerdo da fronteira são metálicos.

Tabela I - ELEMENTOS E COMPOSTOS SEMICONDUTORES [27]

SEMICONDUTOR	"GAP" DE ENERGIA ( $E_g^0$ e V)	PONTO DE FUSÃO (°C)	ESTRUTURA
C (Diamante)	6-7	-	Diamante
Si	1,2	1414	Diamante
Ge	0,78	958	Diamante
Sn- $\alpha$	0,08	260	Diamante
Se	2,31	220	Hexagonal
Te	0,32	452	Hexagonal
AlP	3,0		Zincoblenda
AlAs	2,2	1600	Zincoblenda
AlSb	1,65	1060	Zincoblenda
GaP	2,4	-	Zincoblenda
GaAs	1,45	1240	Zincoblenda
GaSb	0,77	712	Zincoblenda
InP	1,25	1070	Zincoblenda
InAs	0,47	940	Zincoblenda
InSb	0,23	525	Zincoblenda
CdS	>2	1750	Zincoblenda
CdSe	1,8	1350	Zincoblenda
ZnS	3,7	1850	Zincoblenda
ZnSe		~1000	Zincoblenda
HgSe	~1,0	690	Zincoblenda
HgTe	~0,15	670	Zincoblenda
AgI	>2,8	557	Zincoblenda
Mg <sub>2</sub> Si	0,77	1102	Anti-Fluorita
Mg <sub>2</sub> Ge	0,74	1115	Anti-Fluorita
Mg <sub>2</sub> Sn	0,33	778	Anti-Fluorita
PbS	0,37	1100	Rocksalt
PbSe	0,25	1065	Rocksalt
PbTe	0,31	904	Rocksalt
Mg <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub>	0,82	1228	Complexa
Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	0,6	1228	Complexa
Cs <sub>3</sub> Sb	1,0	-	Hexagonal
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,2	585	Romboédrica
ZnSb	0,6	546	Rômbica
CdSb	0,52	456	Rômbica
CuAlS <sub>2</sub>	~2,5	-	Calcopirita
AgTlTe <sub>2</sub>	~0,1	-	Calcopirita
CuInSe <sub>2</sub>	~0,9	-	Calcopirita

### 2.1.3 NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA

Um dos aspectos mais importantes para o entendimento dos materiais semicondutores como um todo é a natureza da ligação química nestes sólidos. A ligação é predominantemente do tipo covalente nos semicondutores, enquanto que compostos fortemente iônicos são isolantes. Estas tendências podem ser consideradas à luz da tabela periódica, pela posição dos elementos constituintes dos compostos. Os elementos altamente eletropositivos do grupo 1A formam ligações heteropolares com os elementos altamente eletronegativos do grupo 7A, e.g. NaCl. Nestes compostos a transferência de um elétron do átomo do grupo 1A para o átomo do grupo 7A é quase completa e a força da ligação se deve principalmente à atração coulombiana entre os íons. Eles apresentam "gaps" de energia elevados e altas energias de ligação.

Deslocando-se para o centro da tabela periódica, cresce o caráter covalente da ligação: os elementos do grupo 4A são perfeitamente homopolares. Em cristais homopolares a ligação é estabelecida por um par de elétrons compartilhado entre dois vizinhos, e.g. no germânio um átomo compartilha seus quatro elétrons de valência com os quatro vizinhos mais próximos que o cercam de forma tetraédrica. Este tipo de ligação é, em contraste com a ligação iônica, fortemente direcional. É também consideravelmente mais fraca, resultando em "gaps" de energia menores e energias de ligação menores (pontos de fusão mais baixos).

A natureza covalente da ligação é indicada pela pequena diferença de eletronegatividade entre os dois átomos do composto [63].

#### 2.1.4 - DESVIOS DA ESTEQUIOMETRIA

O desvio de estequiometria nos semicondutores compostos é um fator mais ou menos importante na preparação destes materiais. Em alguns binários, como InSb, GaSb e  $Mg_2Sn$ , a composição está em acordo perfeito com a fórmula química. O diagrama de fase não mostra fases de solubilidade, isto é, a solubilidade tanto de A como de B no composto AB é desprezível. A maioria dos outros compostos (PbS, PbTe, ZnO,  $TiO_2$ , etc.), no entanto, pode ser facilmente preparada com um excesso de um ou outro constituinte. A quantidade em excesso pode muitas vezes ser controlada fazendo variar a pressão de vapor de um dos componentes. As vacâncias (ou interstícios) criadas por tais deficiências podem atuar como doadores ou aceptores, produzindo um semicondutor do tipo-p ou do tipo-n.

#### 2.1.5 - PROPRIEDADES DOS SEMICONDUCTORES COMPOSTOS III-V

A princípio pode-se generalizar que os compostos III-V apresentam mobilidades mais elevadas do que os semicondutores do grupo 4A. Todos eles cristalizam com a estrutura zincoblenda, como já foi comentado.

Com relação ao ponto de fusão e ao tamanho do "gap" de energia, se pode dizer que o ponto de fusão do composto é quase sempre mais elevado do que o ponto de fusão de cada um dos elementos que o compõe. Do mesmo modo, o "gap" de energia é maior no composto do que em cada um dos elementos correspondentes, sendo que o aumento do "gap" é relativamente maior do que o aumento do ponto de fusão [82].

Nos compostos III-V as impurezas são aparentemente incorporadas à rede de

forma substitucional, sendo que elementos do grupo 2, tais como o Mg e o Zn atuam como aceptores e elementos do grupo 6, tais como o Se e o Te atuam como doadores. Um átomo de Pb por exemplo deve se comportar como um acceptor em uma posição normalmente ocupada por um átomo do grupo 5A e como um doador na outra posição. Segundo WELKER [82] um átomo grande como o é o Pb, deve substituir o maior íon, ocupando assim preferencialmente posições In no composto InSb, tornando-o do tipo-n, mas ocupando posições Sb no composto GaSb, tornando-o do tipo-p [35,63]. Nestes compostos o "gap" de energia diminui com o aumento da temperatura, como acontece também com o silício e o germânio. A variação do  $E_g$  com a temperatura se deve à combinação de dois efeitos; a modificação do parâmetro de rede e os movimentos vibratórios da rede, que também são dependentes da temperatura. A obtenção de um composto III-V é feita em geral pela fusão conjunta dos dois componentes. Na sua cristalização estes compostos se parecem muito com o germânio e o silício [82].

A tabela II resume algumas das propriedades dos compostos III-V.

Tabela II - SUMARIO DAS PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS III-V [63]

estrutura cristalina : cúbica , ZnS

COMPOSTO	PARÂMETRO DE REDE (A)	PONTO DE FUSÃO (°C)	ÍNDICE DE RE FRAÇÃO	"GAP" DE OK (eV)	ENERGIA DE 290K (eV)	MOBILIDADE ELÉTRONS cm <sup>2</sup> /V.s (290K)	MOBILIDADE VACÂNCIAS cm <sup>2</sup> /V.s (290K)
AlP	5,42	~1050	3,4				
AlAs	5,62	>1600	-	2,40			
AlSb	6,10	1060	-	1,60	1,52	50	150
GaP	5,44	-	-	2,40	2,25	-	-
GaAs	5,63	1280	3,4	1,50	1,35	4000	400
GaSb	6,09	712	3,9	0,78	0,70	5000	1000
InP	5,86	1050	3,3	1,40	1,30	3500	700
InAs	6,06	942*	3,4	0,40	0,33	20000	-
InSb	6,48	523	4,1	0,23	0,17	80000	4000
InBi	Não-cúbico			METÁLICO			

\* SOB PRESSÃO

## 2.2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O CRESCIMENTO DE CRISTAIS DE SEMICONDUTORES III-V

A maior dificuldade no crescimento de cristais de semicondutores compostos III-V é que muitos deles se decompõem no ponto de fusão, liberando o componente volátil. Assim, o crescimento deve ser realizado sob pressão do componente volátil ou com o uso de um encapsulante líquido para preservar a composição estequiométrica no banho. Outra dificuldade é que alguns dos elementos constituintes, tais como Al, As e P, são extremamente reativos, o que torna necessário às vezes o uso de cadinhos especiais. Uma terceira dificuldade é que alguns dos compostos têm alto ponto de fusão, o que por si só não é um problema sério, mas que juntamente com outras restrições pode trazer dificuldades consideráveis. Por fim, estes compostos sofrem expansão volumétrica na solidificação e por isso são bastante tensionados quando contidos em cadinhos, podendo até romper estes últimos.

O crescimento a partir de um banho estequiométrico pode ser dividido em duas categorias, dependendo do fato de o composto ter uma alta ou baixa pressão de dissociação no seu ponto de fusão. Assim tem-se:

-compostos com baixa pressão de dissociação: InSb, GaSb, AlSb.

-compostos com alta pressão de dissociação: GaAs, InAs, InP, GaP.

No crescimento destes cristais deve-se considerar não somente a qualidade cristalina, mas também as propriedades físicas, que são grandemente influenciadas por impurezas e possíveis desvios da estequiometria. O problema é particularmente sério nos semicondutores, já que defeitos em quantidades mesmo abaixo de 1ppm, ou cerca de  $5 \times 10^{16}$  átomos/cm<sup>3</sup>, podem afetar drasticamente as propriedades óticas e elétricas.

Não há até hoje ,como já foi mencionado, evidência de que haja apreciável solubilidade no estado sólido dos elementos componentes nos compostos. Por isso a manutenção da estequiometria precisa no banho não é uma necessidade premente. Grandes desvios da estequiometria irão, no entanto, afetar a cristalinidade, já que qualquer excesso de um dos elementos é rejeitado para o banho fundido durante a solidificação. Isto faz reduzir localmente o ponto de solidificação, causando a nucleação de novos cristais. O excesso pode também ficar retido no lingote solidificado, como uma segunda fase [81]. NAKASHIMA [57] em 1981 cresceu cristais de GaSb pelo método de Bridgman vertical com um excesso de até 10% de Sb obtendo resultados comparáveis aos da literatura.

Segundo os experimentos de VAN DER MEULEN [73] o superesfriamento constitucional e a segregação de uma segunda fase só aparecem nos cristais de GaSb a partir de uma composição do banho de 70% atômico de Sb ou Ga.

### 2.3 - O ELEMENTO GALIO (Ga)

O metal gálio (Ga), foi descoberto em 1875 por Lecoq de Boisbaudran, quando estudava uma blenda de zinco proveniente dos pirineus [50]. Já em 1871 Mendeleiev previu sua existência, chamando-o de "eka-alumínio". Seu peso atômico é 69,72 e o número atômico 31. Com uma pureza de 99,999% o gálio apresenta densidade 5,9 e ponto de fusão 29,78 °C e elevada tendência ao superesfriamento. Sua cristalização é acompanhada de uma expansão volumétrica de cerca de 3%. O gálio é relativamente abundante na natureza, mas se encontra bastante disperso. A galita ( $\text{CuGaS}_2$ ), descoberta em 1958, contém até 35% de gálio. Este metal está muitas vezes associado ao alumínio na bauxita e outros minérios.

A produção de gálio 6N ou 7N (99,9999% ou 99,99999%.) é feita aproveitando o fato de o metal apresentar superesfriamento térmico elevado. Na solução superesfriada é imersa uma pequena semente cristalina de gálio metálico que inicia o rápido crescimento de um cristal, que rechaça as impurezas para o gálio líquido, elevando assim o seu grau de pureza. Desta maneira se pode produzir gálio de qualquer grau de pureza pela repetição do processo tantas vezes quanto necessário [4,36].

#### 2.4 - O ELEMENTO ANTIMÔNIO (Sb)

O conhecimento e a utilização do antimônio remontam da antigüidade. Desde os tempos bíblicos o sulfeto de antimônio (estibnita) é conhecido, tendo sido utilizado pelas mulheres orientais como remédio e como artigo de tocador [6,50]. Os romanos sabiam como extrair o elemento do sulfeto natural, mas não o utilizavam. Mais tarde, os alquimistas o utilizaram correntemente e Berthelot assinala que um tratado do tempo das cruzadas indica a sua utilização na purificação de ouro. Em 1700 Nicolas Lemery publicou um tratado científico sobre o antimônio [6]. Seu peso atômico é 121,75 e o número atômico é 51; apresenta densidade 6,62 e ponto de fusão 630,5°C. Da mesma forma que o gálio o antimônio sofre dilatação volumétrica na solidificação.

O antimônio existe livre em pequenas quantidades. Encontra-se quase sempre acompanhado por um pouco de arsênio e ferro. Existe também combinado com o oxigênio ( $Sb_2O_3$  e  $Sb_2O_4$ ) e com o enxofre ( $Sb_2S_3$  - principal fonte de antimônio e  $Sb_2S_2$ ). O antimônio é muito quebradiço e pode ser facilmente pulverizado. Do mesmo modo que os não-metais, é mau condutor de calor. Possui intenso brilho metálico e outros caracteres metálicos intensos [50].

Os métodos químicos de purificação são mais eficientes que o refino eletrolítico para o antimônio e para atingir a pureza de 6N o processo de fusão zonal com diversas passadas é utilizado.

## 2.5 - O COMPOSTO ANTIMONETO DE GÁLIO (GaSb)

O antimoneto de gálio é obtido pela fusão conjunta de quantidades atômicamente equivalentes dos elementos que o compõe a uma temperatura ao redor dos  $800^{\circ}\text{C}$  [36]. Para uma composição atômica de 50% de cada elemento a composição em peso é de 36,5% Ga e 63,5% Sb devido à grande diferença entre os pesos atômicos do Ga e Sb. O composto se apresenta sob a forma de um sólido de aspecto metálico, frágil e facilmente clivável. Cristaliza no sistema cúbico com a estrutura da zincoblenda. A figura 1 descreve esta estrutura. O parâmetro de rede é  $a = 6,093 + \text{ou} - 0,006 \text{ \AA}$  e a menor distância entre átomos de gálio e antimônio é de  $2,638 \text{ \AA}$ .

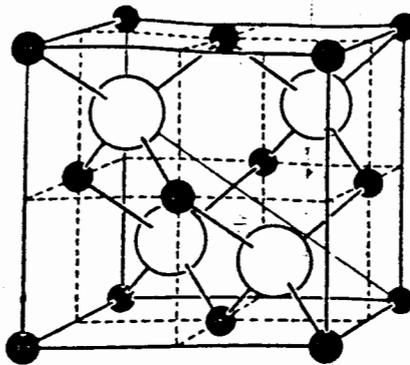


Figura 1: A estrutura zincoblenda:  
esferas escuras, Ge, Sb ou Zn ;  
esferas claras, Ge, Ga ou S [27]

Esta estrutura pode ser obtida se inicialmente se fizer a superposição de duas estruturas cúbicas de face centrada (CFC) e então se deslocar uma delas um quarto da distância (parâmetro de rede) ao longo da diagonal do cubo. Se os átomos das duas estruturas CFC são idênticos resulta a estrutura do diamante (e.g. Si). Se eles forem, como no caso do GaSb, diferentes resulta a estrutura zincoblenda. Os átomos de Ga se posicionam todos em uma das sub-estruturas CFC enquanto que os átomos de Sb se posicionam todos na outra. Como consequência aparecem certas assimetrias que não estão presentes em estruturas CFC e diamante, o que faz com que sejam observadas propriedades anisotrópicas nos cristais, tais como efeito piezoelétrico, fratura unidirecional, introdução de discordâncias em uma direção preferencial e reatividades químicas diferentes nas faces  $(hkl)$  e  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ . Também, dependendo de como é visto, um plano  $\{111\}$  é composto só de átomos Ga ou só de átomos Sb. Assim, planos tais como  $(111)$  e  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  não são equivalentes. A superfície que termina com átomos Ga é designada como  $(111)$  ou superfície A, enquanto que a que termina com átomos Sb é chamada  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  ou superfície B. Estas faces diferem física e quimicamente [17,58,59,73].

A polaridade cristalográfica do cristal-semente é reconhecida como de grande influência na formação de "twins" nos compostos III-V crescidos pelo método Czochralski [39]. A operação de "twinning" ocorre pela rotação de  $180^\circ$  do eixo  $\langle 111 \rangle$  e tanto o "cristal pai" como o "twin" estão num plano normal a este eixo de rotação. O "twinning" envolve pequenas distorções atômicas [17]. No crescimento a partir de uma semente de orientação  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ , quando um plano  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  Sb está em contato com o banho, se obtém facilmente um monocristal. Em particular, quando o cristal é aumentado de diâmetro com um ângulo do cone menor do que  $19,5^\circ$  invariavelmente se obtém um monocristal. A taxa de crescimento de um plano  $(111)$  Ga é maior do que a de

um plano ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Sb [39].

Na escala Mohs a dureza do composto é de 4,5. seu ponto de fusão varia de acordo com o autor, desde  $703^{\circ}\text{C}$  até  $713^{\circ}\text{C}$  [36,38,52,71] e suas propriedades semicondutoras têm sido estudadas por diversos autores.

A constituição do sistema Ga-Sb foi estabelecida por GREENFIELD et alii e KOESTER et alii [31,70] através de análises térmicas, microscópicas e de raios-X. Os resultados destes investigadores estão em acordo, dando subsídios para a construção do diagrama de equilíbrio Ga-Sb mostrado na figura 2 a seguir.

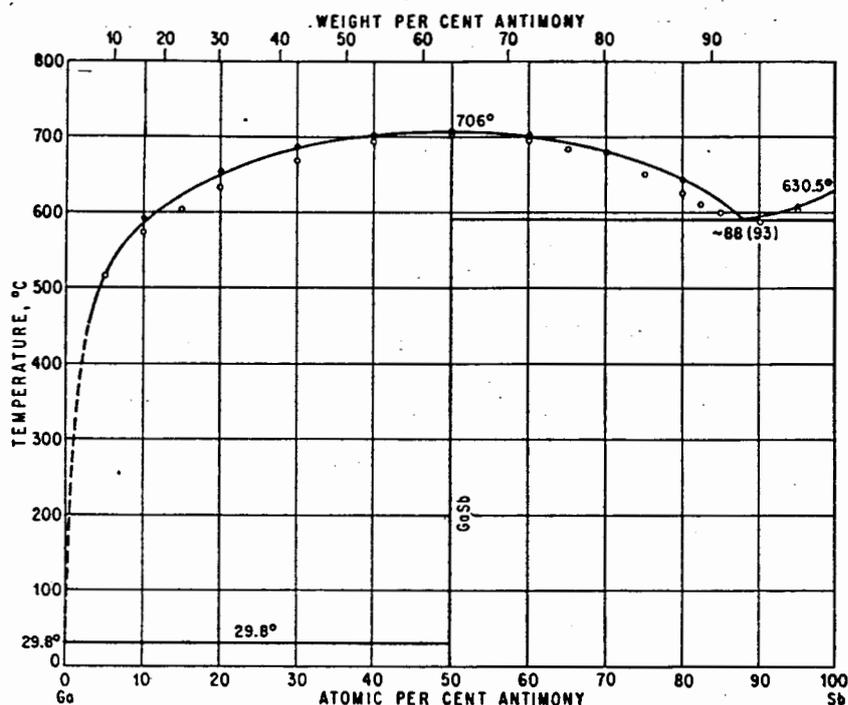


Figura 2: Diagrama de equilíbrio Ga-Sb [31]

Este diagrama de fases representa o equilíbrio do composto GaSb com um líquido de composição  $\text{Ga}_x\text{Sb}_{1-x}$  em função da temperatura. O composto sólido não assume exatamente a composição ideal de 50% de átomos de Ga e 50% de átomos de Sb no ponto de fusão congruente. Existe um campo unifásico em

torno da composição 50% onde o composto sólido contém pequenas quantidades (<0,1%) de vacâncias e interstícios, levando a desvios da estequiometria [37]. O composto apresenta dois pontos eutéticos, um quase na composição de gálio puro, a 29,8°C; e outro na composição de aproximadamente 88% atômico de antimônio, a 589,8°C. Nesta referência [31] o ponto de fusão congruente do GaSb se encontra nos 706°C.

A figura 3 a seguir mostra os diagramas de equilíbrio para diversos compostos III-V em comparação com o do GaSb. Em todos os casos, à excessão do InSb, o ponto de fusão do composto é mais alto do que os dos elementos que o compõe.

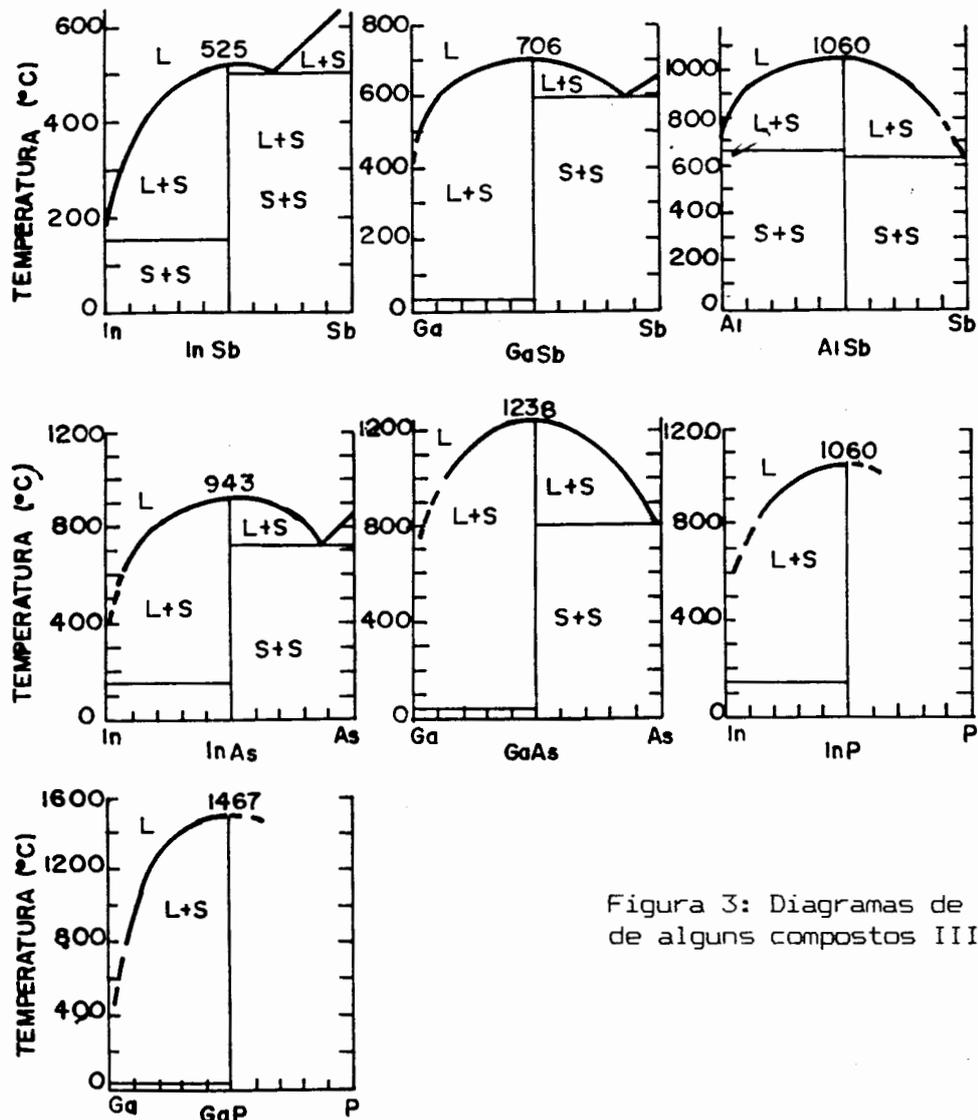


Figura 3: Diagramas de fases de alguns compostos III-V [81]

Como características termodinâmicas, segundo McAFEE et alii [48], o GaSb líquido apresenta uma entalpia de formação de  $-9,99$  kcal/mol e uma entropia de  $49,32$  cal/mol.K. A diferença  $H - H^{\circ}$  é de  $24,718$  kcal/mol e a energia livre de Gibbs a  $1000K$  é de  $-0,346 \times 10^2$  kcal/mol. Sua capacidade térmica molar é de  $11,79$  cal/mol.K [37], o calor latente de fusão é de  $15,8$  kcal/mol e o calor específico à pressão constante é dado em função da temperatura por  $C_p = 11,34 + 2,6 \times 10^{-3}T$  [9].

No ponto de fusão é notado um grande aumento de densidade e também de condutividade elétrica. A figura 4 mostra a variação da densidade com a temperatura para o GaSb e outros compostos III-V para os quais se nota a mesma tendência.

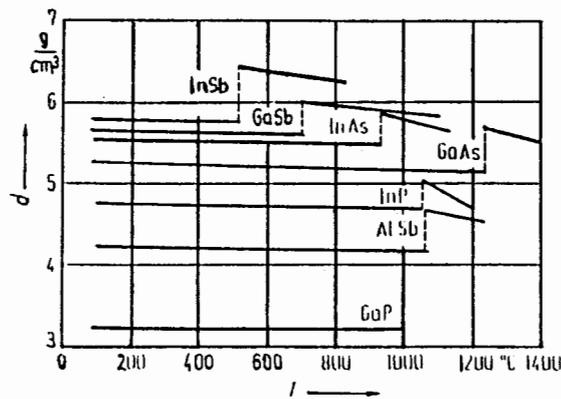


Figura 4: Densidade x Temperatura para alguns compostos III-V [37].

A contração que o GaSb sofre ao fundir-se é da ordem de 10% em volume. A figura 5 mostra a condutividade elétrica do GaSb sólido e líquido em função da temperatura. Quando sólido, a sua condutividade elétrica ( $\sigma_s$ ) é de  $280 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  e quando líquido ( $\sigma_l$ ) é de  $10600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . O valor da pressão de vapor à temperatura de fusão do GaSb é de  $10^{-6}$  bar, o que faz

com que o composto se dissocie em temperaturas próximas à temperatura de fusão, impondo uma dificuldade tecnológica nova em relação ao crescimento de cristais de InSb (pressão de vapor de  $4 \times 10^{-8}$  bar). Na temperatura de 300K a condutividade térmica do GaSb é de 0,33 W/cm.K.

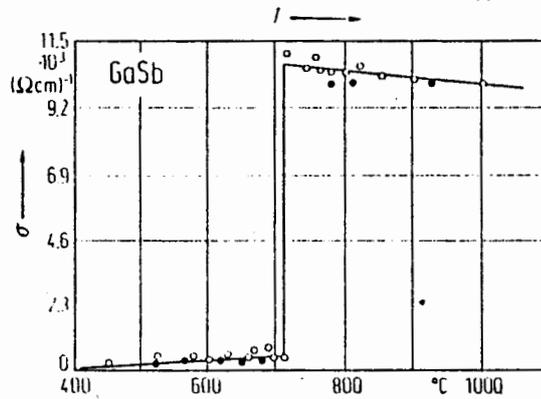


Figura 5: Condutividade elétrica do GaSb sólido e líquido em função da Temperatura [37]

O GaSb é muito estável e ao ser sintetizado é sempre do tipo-p, podendo tornar-se do tipo-n por dopagem com Te por exemplo. Esta condução tipo-p é explicada como sendo devida à presença de aceptores residuais, originários dos defeitos nativos [57]. Depois do InSb é o de mais fácil preparação. Algumas das precauções necessárias na preparação do InSb não são necessárias no caso do GaSb no que se refere à manutenção da mais alta pureza, pois apesar de extensivo processo de fusão zonal para obter cristais de elevada pureza nunca se conseguiu concentrações de portadores menores do que cerca de  $10^{17}$  vacâncias por  $\text{cm}^3$  à temperatura ambiente. Esta mesma concentração de portadores é obtida em cristais recém-crescidos sem prévio refino por fusão zonal [63,81]. Assim, o refino por fusão zonal não é um passo essencial (ou

efetivo) na obtenção de GaSb de alta pureza, como o é para o InSb.

Experimentos de fotoluminescência conduzidos por NAKASHIMA [57] evidenciaram pela primeira vez que o acceptor residual está indubitavelmente ligado a uma vacância Sb. Isto, no entanto, não significa necessariamente que o acceptor residual seja a própria lacuna Sb. Modelos prováveis foram sugeridos para o defeito, e consistem de um átomo na sub-rede Sb ( $Ga_{Sb}$ ) ou um complexo de uma vacância Ga com  $Ga_{Sb}$  [57].

VAN DER MEULEN [73], através de resultados do efeito Hall a baixas temperaturas, já havia concluído que as vacâncias no GaSb são causadas por uma cristalização não-estequiométrica do composto. Assim, o acceptor deve estar relacionado ou a um excesso de Ga ou a uma carência de Sb ; o acceptor deve também estar relacionado a uma vacância.

Como em qualquer composto semiconductor as propriedades elétricas do GaSb dependem da temperatura, concentração e espécie das impurezas presentes. A pureza elétrica do GaSb é normalmente estimada pela medida da constante Hall (RH) a partir da qual se determinam o número de portadores por  $cm^3$  e o tipo de condutividade [17]. Sendo um semiconductor do tipo-p o GaSb apresenta concentração de portadores na ordem de  $10^{17}/cm^3$  a 300K e da ordem de  $10^{16}/cm^3$  a 77K. Sua resistividade é da ordem de  $10^{-2} \Omega \cdot cm$  a 300K e  $10^{-1} \Omega \cdot cm$  a 77K e a mobilidade Hall é de cerca de  $1000 cm^2/V \cdot s$  a 300K e  $3000 cm^2/V \cdot s$  a 77K [5,14,38,52,57,60,71].

Monocristais de compostos III-V são usados como substrato para a deposição de ligas semiconductoras ternárias e quaternárias na fabricação de diodos laser e detectores infra-vermelho. O monocristal de GaSb é de particular interesse como substrato de dispositivos optoeletrônicos porque seu parâmetro de rede se aproxima muito ao de soluções sólidas de compostos III-V cujas bandas de energia correspondem a comprimentos de onda maiores

do que  $1,5 \mu\text{m}$  (AlGaSb, InGaAsSb e AlGaAsSb que são usados para fotodetectores e lasers heteroepitaxiais constituindo a estrutura ativa sobre substratos de GaSb) [14,32,40,71]. Isto é importante porque para aplicações em comunicação por fibra ótica as perdas previstas para fibras não-silicosas são de uma a duas ordens de grandeza menores do que as que hoje se tem para fibras de sílica. Além do mais o GaSb proporciona melhores relações sinal-ruído para comprimentos de onda maiores do que  $1,3 \mu\text{m}$  em fotodetectores de (GaAl)Sb sobre ele crescidos. Por isso o monocristal de GaSb tem um papel importante como substrato para estes dispositivos que operam nos comprimentos de onda maiores [71].

Para a fabricação de dispositivos de GaSb são exigidos alguns requisitos fundamentais na preparação do material. A matéria prima deve ser de alta pureza e os cristais, além de serem monocristalinos devem apresentar alta uniformidade. Assim, há algumas etapas a serem cumpridas até que se chegue às lâminas monocristalinas de GaSb.

## 2.6 - OBTENÇÃO DE MONOCRISTAIS DE GaSb

### 2.6.1 - PURIFICAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA (ELEMENTOS Ga e Sb)

Esta etapa consiste em remover as impurezas dos elementos para posterior síntese de maneira que se possa ter pelo menos um nível de pureza de 3N (99,9%) para o puxamento de cristais. Na purificação é utilizada a técnica de fusão zonal, princípio desenvolvido por PFANN [62] em 1952 e que rapidamente tomou importância na purificação de germânio para uso em transistores. O uso da técnica se alastrou em seguida para qualquer substância que pudesse ser fundida com segurança e que exibisse uma

diferença na solubilidade das impurezas entre o sólido e o líquido, tomando grande importância comercial no campo dos semicondutores.

O termo genérico fusão zonal designa uma família de métodos para o controle da distribuição de impurezas (solutos) em materiais cristalinos. Em todos os casos uma pequena zona líquida é criada por uma pequena porção de material de uma carga ou lingote relativamente maior. Esta zona é então deslocada lentamente através de toda a carga ou lingote. As técnicas de fusão zonal possibilitam basicamente que se manipule a distribuição de solutos no sólido, de modo que uma das muitas aplicações da técnica é a remoção das impurezas deste sólido, conhecida como purificação ou refino.

Matematicamente a fusão zonal pode ser expressa em termos de dois tipos de parâmetros: parâmetros do equipamento (comprimento da zona, comprimento do lingote, número de passadas) e um parâmetro do material, qual seja, o chamado coeficiente de partição ou coeficiente de distribuição  $k$ , definido como o quociente entre a concentração de soluto no sólido e no líquido. O valor de  $k$  será maior ou menor do que a unidade dependendo de se o soluto aumenta ou diminui, respectivamente, o ponto de fusão do solvente. O entendimento do papel desempenhado por  $k$  é fundamental para a utilização inteligente da fusão zonal [59,62].

No refino o processo se dá basicamente pela passagem da zona fundida repetidamente num mesmo sentido ao longo do lingote do material a purificar, que se encontra em um cadinho (também chamado de barqueta) de material adequado (grafite, quartzo ou nitreto de boro). A figura 6 a seguir esquematiza o processo.

As impurezas se deslocam no mesmo sentido ou em sentido contrário ao deslocamento da zona, dependendo de se diminuem ou aumentam o ponto de fusão da substância da carga respectivamente. Elas ficam concentradas em uma ou na

outra ponta do lingote, ficando o restante do material purificado. O grau de separação aumenta com o número de passadas e tende a um limite quando este tende ao infinito. À medida em que o número de passadas aumenta a eficiência por passada diminui.

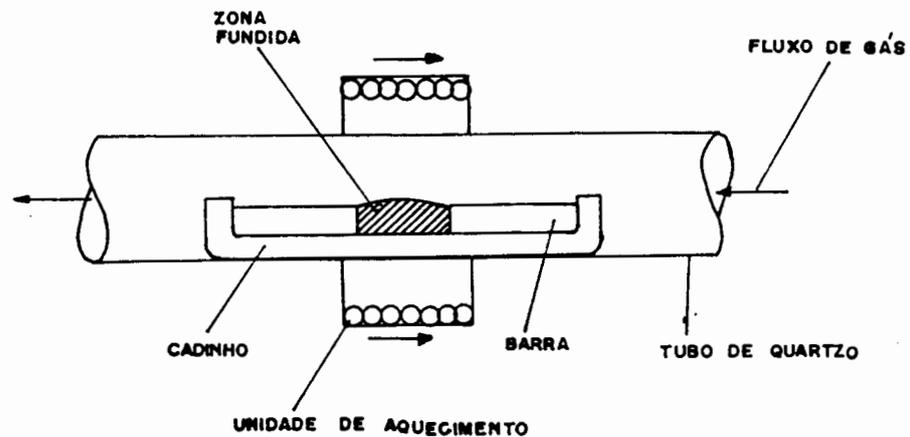


Figura 6: Esquema da técnica de fusão zonal horizontal [17]

Apesar de se poder obter elevados índices de remoção de impurezas, o tempo e o custo para se chegar ao limite de separação (estado estacionário) são quase sempre proibitivos. Outra limitação é o grau de manuseio envolvido em carregar e descarregar material e na separação de frações puras e impuras, e o fato de que impurezas cujos  $k$  sejam muito próximos da unidade dificilmente são removidas por fusão zonal [11,17,22,62].

Assim, para o caso do elemento antimônio se pode facilmente utilizar a técnica, como mostra o trabalho de BARCELOS [3] que obteve muito bons resultados. Partindo de uma matéria prima de pureza 99,65% chegou a uma

pureza estimada de 99,99% e partindo de matéria prima com pureza inicial 99,8% chegou a 99,999%.

No caso do elemento Ga, por seu superesfriamento térmico elevado e por seu baixo ponto de fusão (29,8°C) o processo de fusão zonal não é utilizado e a purificação do metal é feita por crescimento de cristais como referido no item 2.3 deste trabalho.

#### 2.6.2 - SÍNTESE DO COMPOSTO GaSb

O composto GaSb é sintetizado pela reação dos elementos Ga e Sb na proporção estequiométrica de 50% atômico ou com um excesso de Sb da ordem de 1 a 5% (chegando até a 10% dependendo do autor [57]) para compensar a volatilização deste elemento durante a síntese. A síntese é realizada por fusão direta dos elementos em cadinho de quartzo, grafite ou nitreto de boro, sob atmosfera redutora de  $H_2$  ou neutra de  $N_2$  (fluxo contínuo) a uma temperatura de 750 a 800°C por 5 a 10 horas [48]. Sob fluxo de  $H_2$  resulta, após a solidificação do composto, uma massa com brilho metálico semelhante ao silício e que está pronta para ser usada na etapa posterior de crescimento de cristais. Sob fluxo de  $N_2$  resulta uma massa recoberta por uma película de óxido de gálio ( $Ga_2O_3$ ) de alguns décimos de angstrom que deve ser removida por ataque químico para então poder ser utilizada na etapa seguinte.

#### 2.6.3 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Grandes esforços têm sido desenvolvidos no aperfeiçoamento das técnicas de crescimento de cristais já que a maioria dos dispositivos semicondutores requerem material monocristalino. No que se refere à fisico-química do

crescimento de cristais, sabe-se que se o cristal está em equilíbrio dinâmico com a fase que o está originando (seja ela qual for das muitas possibilidades) a energia livre está a um mínimo e não irá ocorrer crescimento. Para que ocorra crescimento este equilíbrio deve ser perturbado de alguma maneira. O sistema pode então liberar energia para a sua vizinhança para compensar a diminuição de entropia causada pelo ordenamento dos átomos no cristal que está se formando e pela evolução do calor de cristalização. Assim, o crescimento de cristais é um processo que acontece em condições de não-equilíbrio, mas que deve ser mantido tão próximo do equilíbrio e tão próximo do estado estacionário quanto possível para se obter sucesso. Por isso o controle das variáveis e o conhecimento da cinética de crescimento tanto a nível macroscópico como atômico são de importância fundamental [59].

Quanto às técnicas de crescimento, o crescimento a partir do banho parece ser o melhor método para crescer monocristais grandes, com grande perfeição e relativa rapidez.

Para o crescimento de monocristais de GaSb a técnica de puxamento de cristais ("crystal pulling") se mostrou apropriada motivo pelo qual, a despeito de todas as técnicas de crescimento a partir do banho existentes, somente a esta técnica far-se-á menção neste trabalho.

O crescimento de cristais a partir do banho requer o estabelecimento de gradientes de temperatura nas vizinhanças da interface de solidificação para controlar a sua posição, forma e morfologia local, bem como para prevenir nucleação indesejada em outras posições [12]. A técnica de "crystal pulling" utiliza um cristal semente para iniciar o crescimento; a semente serve de substrato para um crescimento tipo epitaxial (por camadas sucessivas), podendo sofrer fusão ela mesma. A etapa inicial do processo é de nucleação,

passando a seguir para a de crescimento.

### 2.6.3.1 - A TÉCNICA DO PUXAMENTO DE CRISTAIS ("CRYSTAL PULLING")

Esta técnica teve origem no trabalho de CZOCHRALSKI [20], que em 1916 estudou a velocidade de cristalização de alguns metais. Sua importância prática, no entanto, só apareceu nos anos 50 quando Teal & Little desenvolveram o método voltados para a produção de cristais puros e dopados de germânio e silício e o crescimento de junções p-n [65].

A figura 7 mostra em detalhes uma vista de um "típico" puxador de cristais.

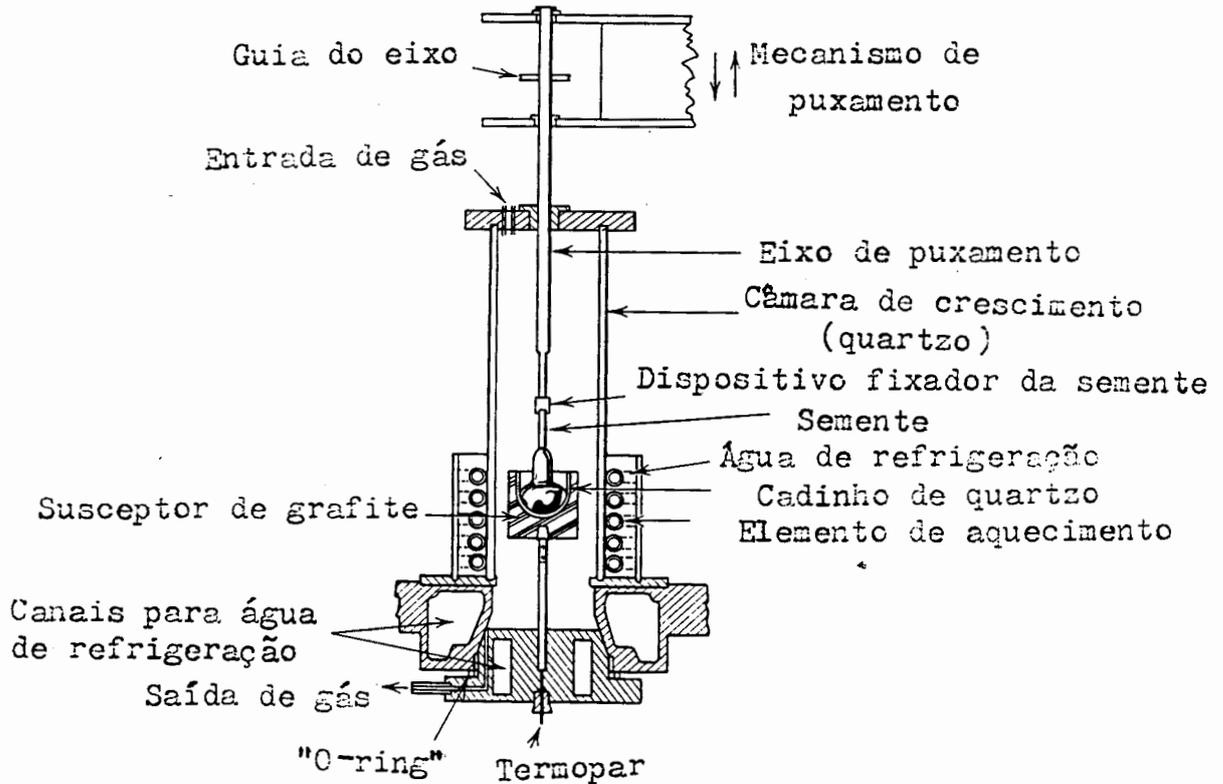


Figura 7: Esquema de um puxador de cristais [65].

Existem inúmeras modificações de detalhes mecânicos, "tão numerosas quanto a quantidade de pesquisadores envolvidos na área" [65], mas todas elas incorporam uma maneira de controlar com precisão a temperatura no cadinho de fusão e de puxar suavemente o cristal de dentro do banho. Além disso, a maioria dos modelos possibilita a rotação do cristal durante seu crescimento (puxamento) e outros podem fazer também a rotação do cadinho. Assim, o operador de um equipamento de puxamento de cristais tem ao seu dispor durante a operação de crescimento as possibilidades de modificar a temperatura do banho, a agitação do banho (pela velocidade de rotação da semente e/ou cadinho) e a taxa de puxamento do cristal.

O material a ser crescido é fundido em um cadinho apropriado. A temperatura do banho fundido é ajustada de modo que o centro do banho esteja no seu ponto de solidificação. Um cristal semente é baixado no banho e depois que o molhamento é observado ele é lentamente puxado. A semente é presa a um eixo que gira para promover a simetria térmica no banho e homogeneizar as impurezas e é parcialmente fundida quando imersa no banho. Existem inúmeras variações para dispositivos e técnicas de prender a semente ao eixo. SCHMIDT [68] descreve uma semente e um porta-sementes reutilizáveis de baixo custo e fácil preparação. Outros autores [30,33] apresentam outras variações. Após a homogeneização da temperatura e o molhamento (condições para a formação de um pescoço cilíndrico fino) o puxamento é iniciado. A diminuição da temperatura do banho resulta no aumento do diâmetro do cristal e está associada a um aumento na taxa de crescimento que, a uma taxa de puxamento constante, acomoda a frente de solidificação mais para dentro do banho. Ao contrário, o aumento da temperatura do banho promove a diminuição da taxa de solidificação (ou até uma refusão - "back-melting") e por isso uma elevação da interface sólido-líquido (cristal-banho) [85].

Para o crescimento de monocristais com uma orientação específica a semente deve ter a orientação desejada, pois o cristal copia a estrutura da semente. Para aumentar a probabilidade de se obter um monocristal deve-se procurar estrangular o pescoço do cristal ao máximo, técnica esta chamada de "empescoçamento" ("necking") e desenvolvida por DASH [21], para que por competição entre os grãos resulte um monocristal. Para tanto se deve aumentar a temperatura do banho e/ou a velocidade de puxamento [17]. De acordo com DRAPER [24] uma das vantagens do puxamento de cristais em relação a outras técnicas de crescimento de cristais é que muitos dos defeitos do cristal semente não se propagam no cristal que está crescendo. A semente ideal para o puxamento de cristais é uma livre de defeitos, monocristalina orientada e do mesmo material do qual se vai puxar o cristal. No entanto isto nem sempre é possível por diversas razões, sendo então também utilizadas sementes policristalinas do mesmo material, monocristalinas de outros materiais, um tubo ou um fio de outro material [24].

Quando se utiliza semente policristalina deve-se tomar providências para que qualquer defeito macroscópico seja eliminado antes de se usar a semente. Uma vez montada a semente no puxador, ela deve ser baixada lentamente em direção ao banho para evitar choques térmicos. O banho deve estar com a temperatura alta o suficiente para refundir uma porção da semente para assegurar uma epitaxia uniforme.

A escolha da orientação pode ser um fator importante. No caso de um material polar por exemplo, como é o caso do GaSb, uma face (111) pode expor átomos de Ga ou átomos de Sb ao banho e isto afeta o crescimento.

Quanto à atmosfera reinante no sistema, a câmara de crescimento pode estar evacuada ou ocupada por um gás. O vácuo talvez fosse o meio mais eficiente

de evitar qualquer contaminação, mas o material a ser crescido deve então ser estável a baixas pressões. O uso de pressão de gás (geralmente inerte e de alta pureza) pode ajudar no controle da perda por evaporação. Os gases hidrogênio, nitrogênio, argônio e hélio são os mais comumente utilizados [24].

O parâmetro de controle no crescimento a partir do banho é o fluxo de calor associado à dissipação do calor latente liberado na interface de crescimento. A direção do fluxo de calor depende de se o calor é removido através do banho ou através do cristal que está crescendo, ou ambos. O fluxo de calor fornece condições de "crescimento forçado" nas quais a supersaturação na interface é auto-reguladora e promove uma taxa de crescimento imposta externamente [45].

#### 2.6.3.2 - ESCOLHA DE MATERIAIS E PARÂMETROS DE CONTROLE

(os fundamentos descritos a seguir foram extraídos da obra de BRANDLE [8])

Na utilização da técnica de puxamento de cristais há várias restrições quanto aos materiais que podem ser usados ou crescidos. Devem ser consideradas as seguintes questões:

(1) O material a ser crescido é compatível com as restrições impostas sobre ele pela técnica de puxamento? Isto quer dizer que o material deve apresentar ponto de fusão congruente (não deve se decompor antes de ou durante a fusão); relativamente baixa pressão de vapor; não deve apresentar transições de fase de nenhum tipo; deve existir um material para a confecção do cadinho que não reaja com o material do cristal acima do seu ponto de fusão; deve haver uma atmosfera compatível com as características do banho e cadinho para a câmara do equipamento de puxamento.

(2) Existe um material para a confecção do cadinho que atenda às exigências

impostas pelo método? Ou seja, o material do cadinho deve ser compatível com o banho; seu ponto de fusão deve ser mais elevado do que o do composto; deve ser compatível com o tipo de aquecimento (resistivo, indutivo); deve ser quimicamente estável; deve apresentar certas características de resistência mecânica.

Para os compostos III-V o material mais comumente empregado como cadinho é o quartzo, por apresentar as melhores características acima mencionadas. Cadinhos de grafite, nitreto de boro e outros materiais também são às vezes utilizados [34,72].

Outro fator a considerar aqui é o tamanho do cristal que pode ser crescido de um cadinho de dadas dimensões. Uma regra prática é que a razão diâmetro do cristal/diâmetro do cadinho nunca deve exceder o valor 0,5 - 0,6. Quando este valor é ultrapassado o crescimento se torna mais difícil porque pequenas irregularidades no diâmetro do cadinho produzem grandes modificações na taxa de crescimento e o cristal ao girar tem uma maior influência no fluxo do fluido, originando grandes oscilações na temperatura. Como BRANDLE demonstrou em outro trabalho [7], a relação altura/diâmetro do cadinho deve ser próxima da unidade.

(3) Existe uma fonte de aquecimento disponível compatível com o cadinho escolhido e com o ambiente de crescimento? Hoje são duas as fontes de calor comumente usadas no crescimento de cristais, que são o aquecimento por resistência e o aquecimento por indução. Fornos de aquecimento resistivo são normalmente utilizados para o crescimento de cristais semicondutores de materiais com mais baixos pontos de fusão, já que o limite prático de temperatura para fornos a resistência fica ao redor dos 1200 a 1500°C. Fornos de aquecimento indutivo (rádio-frequência) são geralmente usados para os compostos de mais alto ponto de fusão (óxidos como a safira -  $Al_2O_3$ ). Uma

vantagem do aquecimento resistivo sobre o de RF é que apresentam uma maior eficiência elétrica e por isso custos operacionais menores. Além disso a potência entregue ao forno e conseqüentemente o controle de temperatura pode ser facilmente efetuado sem a necessidade de equipamento de controle sofisticado.

A "arte" de crescer cristais pela técnica do puxamento é a manipulação dos parâmetros velocidade de puxamento, velocidade de rotação, geometria térmica e atmosfera, para minimizar as imperfeições no cristal. É importante salientar que a velocidade de puxamento, ou seja, a velocidade com que a semente é retirada do banho, não é a velocidade de crescimento do cristal, sendo o comprimento total (a diâmetro cte.) do cristal crescido ( $h$ ) a soma da velocidade de puxamento ( $p$ ) e da queda do nível do líquido ( $l$ ). Assim:  $h=p+l$  .

Uma vez que tenham sido definidos a fonte de aquecimento e o material do cadinho, o posicionamento do cadinho na "zona quente" do forno pode ser decisivo para o sucesso de toda a operação. Um dos pré-requisitos para o efetivo controle da operação de crescimento é um gradiente térmico adequado. A rotação tanto do cristal quanto do cadinho objetiva suavizar os perfis de temperatura assimétricos presentes no forno durante o processo de puxamento do cristal. O não-alinhamento do eixo de simetria térmico com o eixo de simetria mecânico se evidencia no líquido. A rotação do cristal que está crescendo tende a agitar o líquido forçando então os dois eixos a se aproximarem (o eixo de simetria térmico e o eixo de simetria mecânico). Uma das preocupações num sistema de puxamento de cristais são os gradientes térmicos. Como resultado direto dos gradientes térmicos no líquido são gerados gradientes de densidade que resultam em fluxo do fluido contido no cadinho (convecção natural, promovida pelos gradientes de densidade criados

pelos gradientes de temperatura). Outra causa do movimento do líquido é a convecção forçada causada por origem mecânica e associada à rotação do cristal e/ou cadinho. Como resultado deste fluxo líquido e das variações de temperatura a ele associados, a interface do cristal que está crescendo está sujeita a uma constante mudança de temperatura, que resulta em variações na velocidade de crescimento, que se manifestam no cristal sob forma de estrias e são devidas a variações locais na composição química. As estrias de crescimento têm duas fontes. A primeira é uma distribuição assimétrica de temperatura em torno do eixo rotativo. Ao girar, o cristal "ve" diferentes temperaturas experimentando assim diferentes velocidades de crescimento. Em alguns casos onde há assimetria térmica considerável pode ocorrer refusão de áreas da interface de crescimento. Uma segunda fonte para o crescimento de estrias pode ser as variações senoidais de temperatura associadas à convecção térmica instável [8].

Imperfeições cristalinas tais como discordâncias têm sido controladas e eliminadas pelo uso da técnica desenvolvida por DASH [21] e que consiste na redução do diâmetro da semente seguida pelo puxamento do cristal com um diâmetro reduzido antes de aumentá-lo para o diâmetro final. Segundo os experimentos desenvolvidos por DASH em 1959 "a perfeição do cristal depende essencialmente da maneira como são conduzidos os estágios iniciais do crescimento. Quando a semente é mergulhada no banho deve-se prover o sistema de suficiente tempo e temperatura para assegurar a completa fusão da superfície molhada e conseqüentemente a remoção de possíveis contaminantes que possam gerar discordâncias. O diâmetro do cristal durante o crescimento inicial deve ser mantido tão pequeno quanto possível para oferecer o máximo de oportunidade para as discordâncias migrarem do cristal para fora. Isto significa que a temperatura do banho deve ser mantida relativamente alta no

início. O crescimento da porção inicial de diâmetro mínimo é mantido por uma distância igual a várias vezes o seu diâmetro. A seguir a temperatura do banho pode ser diminuída para aumentar o diâmetro do cristal. Quando os estágios iniciais são conduzidos propriamente a perfeição do cristal é insensível às flutuações no diâmetro ou a outros detalhes da seqüência de crescimento".

### 2.6.3.3 - A TÉCNICA DO LÍQUIDO ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Esta técnica, originariamente denominada técnica "LEC" ("Liquid Encapsulated Czochralski") foi desenvolvida por METZ et alii [51] em 1962 nos Westinghouse Research Laboratories com o intuito de possibilitar o crescimento, em equipamentos de puxamento "standard", de cristais de compostos voláteis como PbTe e PbSe. Foi um avanço tecnológico de grande importância pois permitiu a superação de uma das maiores limitações do puxamento de cristais, qual seja, a de que o material a ser crescido deveria ser relativamente pouco volátil.

A técnica Czochralski normal de puxamento de monocristais só é útil para compostos com pressão de vapor relativamente baixa. Alternativamente, se no composto só um dos componentes é volátil (como o As no GaAs ou o Sb no GaSb) pode-se crescer cristais em equipamento Czochralski especialmente construído para suportar altas pressões, onde uma contrapressão de um gás inerte ou redutor é imposta sobre o banho líquido para evitar a vaporização do componente volátil do composto. Diversos autores adotaram esta técnica obtendo bons resultados [14,34,43,71].

Na técnica do líquido encapsulante, que doravante será denominada "LEC", o cristal é puxado da mesma maneira que na técnica Czochralski convencional, com a diferença que na técnica "LEC" há ainda por sobre o banho líquido um

líquido transparente e incolor que atua como selo para evitar perdas do componente volátil, figura 8. Esta técnica apresenta ainda a vantagem de que a contrapressão externa pode ser produzida por um gás inerte tal como o  $N_2$  e que as paredes da câmara de puxamento podem ser mantidas a temperaturas baixas sem o inconveniente da condensação de vapores.

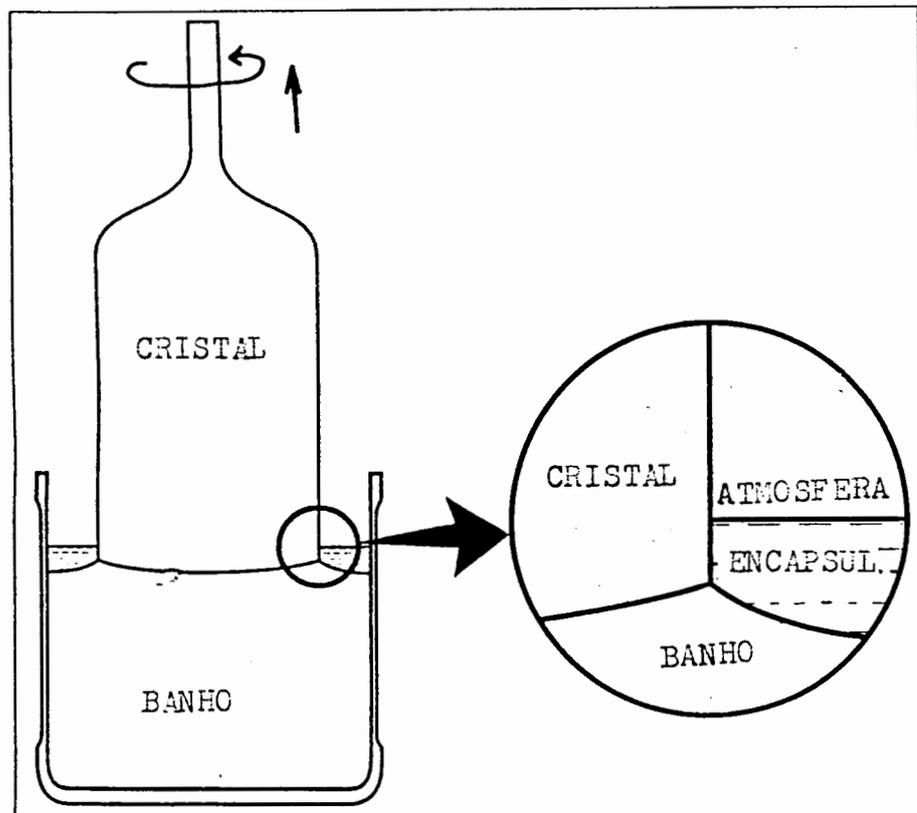


Figura 8: Esquema básico da técnica "LEC". O cristal emerge através da fina camada de encapsulante líquido que protege o banho. A ampliação mostra as interfaces entre cristal/atmosfera/encapsulante/banho [78].

A maior fonte de problemas aqui é a adição de uma segunda camada de líquido por sobre a primeira. Se a camada de encapsulante é muito espessa ela age como uma barreira térmica dificultando assim o crescimento. Se é muito fina ela pode não conseguir conter o componente volátil, criando assim problemas de estequiometria no banho. A espessura do encapsulante é, portanto, importante já que funciona como um parâmetro de ajuste que pode ser usado para controlar a temperatura na qual o cristal emerge sobre o nível do encapsulante no banho [56]. Além disso, como o cristal deve ser puxado através da camada de encapsulante, há o perigo de o encapsulante não escoar devidamente do cristal causando então um tensionamento que pode levar ao trincamento do cristal durante o resfriamento [8].

A principal característica física do sistema é que a pressão do gás inerte sobre a superfície do encapsulante líquido deve ser maior do que a pressão de dissociação do composto fundido. O encapsulante pode então atuar como um selo líquido evitando perdas por vaporização [56].

São características que o encapsulante deve ter:

- (1) Sua temperatura de fusão deve ser inferior à do composto do qual se quer crescer cristais e, de preferência, deve apresentar alta viscosidade e baixa condutividade térmica quando fundido.
- (2) Não deve contaminar nem reagir com o composto do qual se quer crescer monocristais.
- (3) Deve ser transparente e incolor quando fundido.
- (4) Não deve ser volátil acima de sua temperatura de fusão.
- (5) Deve molhar o material do qual se quer crescer monocristais.
- (6) Deve ser menos denso do que o material do qual se quer crescer monocristais.

A característica (1) proporciona uma melhor distribuição de temperatura na

interface cristal-banho resultando em tensões térmicas menores no cristal. A característica (2) é das mais importantes no que diz respeito à contaminação do banho e do monocristal. As características (3) e (4) são necessárias para facilitar o puxamento do cristal. A característica (5) contribui para suprimir a difusão para o exterior do componente volátil e para evitar a oxidação da superfície do cristal. A característica (6) assegura que o banho esteja completamente recoberto pelo encapsulante [52].

Em seu trabalho de 1982 KONDO & MIYAZAWA [40] observaram que o choque térmico devido ao contato da semente com o banho no início do processo de crescimento contribui para a geração de discordâncias no cristal e que, pela refusão de uma porção da semente após o contato ("back-melting") cristais com baixas densidades de discordâncias podem ser crescidos. Além disso, o relativamente baixo gradiente térmico devido à camada de encapsulante sobre a superfície do banho, permite o crescimento de monocristais de GaSb com baixa densidade de discordâncias. A presença de uma camada sobre a superfície do banho proporciona condições térmicas diferentes no crescimento de cristais se comparada à técnica Czochralski usual [37].

Monocristais de compostos como GaSb, GaAs, InP, PbTe e outros têm sido crescidos por diversos autores [26,34,38,39,40,51,52,55,64,71,77,80] desde 1962 pela técnica "LEC" com o uso de basicamente dois encapsulantes; a mistura eutética dos sais NaCl-KCl e o óxido  $B_2O_3$ .

#### 2.6.3.3.1 - O ÓXIDO $B_2O_3$ COMO ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaSb

O óxido bórico tem emprego bastante difundido como encapsulante na técnica

"LEC" de crescimento de monocristais de semicondutores tais como GaAs, GaSb, InP e outros compostos III-V. Quanto às características anteriormente mencionadas para que um encapsulante seja apropriado para o crescimento de monocristais de GaSb, o óxido bórico se destaca por suas propriedades altamente adequadas.

O  $B_2O_3$  é um vidro com ponto de amolecimento ao redor dos  $450^\circ C$ , enquanto que o GaSb funde acima dos  $700^\circ C$ ; ele também não reage com Ga, Sb ou GaSb nem os contamina, sendo transparente e incolor quando líquido. Sua pressão de vapor é desprezível abaixo dos  $1150^\circ C$  e apresenta alta molhabilidade para com o GaSb. A densidade do  $B_2O_3$  é de 1,5 a  $800^\circ C$  e a do GaSb 6,1 a esta temperatura, o que assegura que o encapsulante recubra o banho completamente [13,19,44,67].

METZ et alii [51] foram os primeiros a propor o uso do óxido bórico como encapsulante, salientando sua utilidade na faixa de temperatura de 800 a  $1150^\circ C$ . Abaixo dos  $800^\circ C$  o  $B_2O_3$  é um vidro muito viscoso, o que acarreta muitos problemas no puxamento do cristal (distúrbios na superfície do banho, causados pela rotação da semente dentro do líquido muito viscoso), tornando inviável o seu uso no estado puro no crescimento de GaSb. Estudos sobre a viscosidade do óxido [46,69] e do efeito da adição de solutos sobre as propriedades e estrutura do  $B_2O_3$  líquido [41] levaram KATSUI & UEMURA [38] em 1980 a propor a composição  $B_2O_3 + Na_3AlF_6$  3,2% mol. como a apropriada para reduzir a viscosidade do encapsulante a valores ótimos para sua utilização no crescimento "LEC" de monocristais de GaSb.

Evidências experimentais [29,38] levam a crer ainda que o  $B_2O_3$  apresenta a propriedade de coletar certas impurezas, purificando assim o cristal no momento do puxamento.

No crescimento não-encapsulado de monocristais de GaSb uma dificuldade séria

é a formação de uma fina película de óxido, analisada como sendo  $Ga_2O_3$  por [48], que dificulta a obtenção de um monocristal por oferecer inúmeras possibilidades de nucleação de novos grãos no momento do crescimento do cristal. KUMAGAWA, ASABA & YAMADA [43] cresceram monocristais de GaSb usando uma técnica em que um segundo cadinho é utilizado ("double-crucible technique") para impedir a contaminação do cristal que está crescendo pelo óxido que sobrenada no banho, contornando assim este problema. A técnica, no entanto, não pode ser utilizada em equipamento Czochralski "standard" de puxamento de cristais e envolve uma série de dificuldades operacionais relacionadas ao segundo cadinho.

## 2.7 - DEFEITOS EM CRISTAIS

Há uma série de defeitos cristalográficos que podem ocorrer durante o crescimento e posterior processamento de cristais semicondutores. Muitos deles são absolutamente indesejáveis, outros são de utilidade quando presentes em quantidades moderadas e outros ainda, tais como átomos dopantes, são até necessários [66].

Dentre estes, os mais importantes são os destacados a seguir.

### 2.7.1 - DEFEITOS PUNTUAIS

Se caracterizam por sua ocorrência localizada e pelo fato de que a região imperfeita pode ser removida e substituída por outra perfeita sem distorção da rede cristalina. O mais simples dos defeitos pontuais é a vacância (defeito Schottky) no qual um único átomo está faltando na rede cristalina. Em compostos III-V pode haver dois tipos de vacâncias, uma para

cada componente. Como são termodinamicamente estáveis estão presentes em todos os cristais. Outro defeito puntual é o intersticial que se constitui num átomo extra a ocupar o espaço entre as posições normais da rede cristalina. No caso da ocorrência de uma vacância e um intersticial próximos um do outro o par é denominado de defeito de Frenkel. Há ainda a possibilidade de um átomo estranho ao composto estar presente ocupando a posição de um dos átomos do composto. O defeito é denominado de impureza substitucional [66].

### 2.7.2 - DEFEITOS DE LINHA OU DISCORDÂNCIAS

A discordância é o defeito de linha mais comum no interior de um cristal. Há basicamente dois tipos. A discordância em cunha ("edge dislocation") pode ser descrita como a aresta de um plano atômico extra na estrutura cristalina. Uma discordância em cunha é acompanhada por zonas de compressão e de tração de modo que há um aumento de energia ao longo dela. A distância de deslocamento dos átomos ao redor da discordância é chamada vetor de Burgers, que é perpendicular à linha da discordância. A discordância helicoidal é o outro tipo de discordância em linha e tem seu deslocamento, ou vetor de Burgers, paralelo ao defeito de linha. Aos átomos adjacentes estão associadas tensões de cisalhamento, ocorrendo também neste caso um aumento de energia [76]. As discordâncias podem ser introduzidas no cristal quase que em qualquer estágio do processamento, desde o início do crescimento do cristal (a partir da semente) até após o cristal crescido. Estas últimas estão todas associadas a tensões mecânicas excessivas impostas ao cristal.

As discordâncias podem ser detectadas pela formação de "etch pits". A região

próxima a uma linha de discordância normalmente é atacada mais rapidamente do que o restante do cristal, desenvolvendo assim as formas denominadas "etch pits". Este é um método simples para a determinação da quantidade de discordâncias que interceptam a superfície ( $\text{discordâncias/cm}^2$ ) e é largamente utilizado, tanto que a densidade de "etch pits" e a densidade de discordâncias são freqüentemente usadas como sinônimos [66].

Outros métodos como decoração, raio-X e microscopia eletrônica são também utilizados na detecção de discordâncias. As figuras 9a e 9b mostram como se manifestam discordâncias.

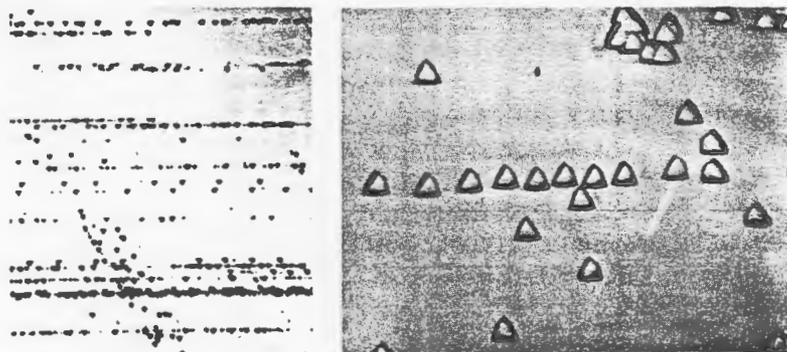


Figura 9a: "Etch pits" marcando discordâncias ao longo de planos de escorregamento no Si [66].

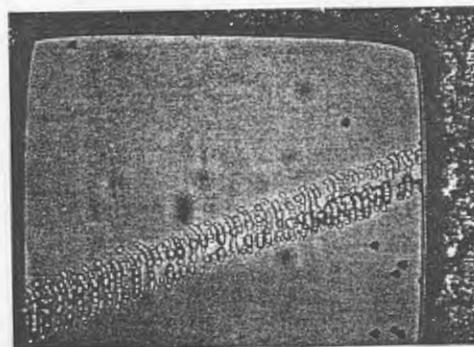


Figura 9b: "Etch pits" devidos a discordâncias e a um risco no cristal. Os "pits" pretos se devem a discordâncias nesta amostra de Si [66].

### 2.7.3 - FALHAS DE EMPILHAMENTO

Como o próprio nome indica as falhas de empilhamento se devem a um erro no empilhamento das camadas e só podem acontecer quando as camadas que se sucedem são diferentes (como nos compostos III-V). Elas ocorrem normalmente no crescimento epitaxial de semicondutores compostos e ocasionalmente são observadas também em cristais crescidos a partir do banho [66], figuras 10a e 10b.

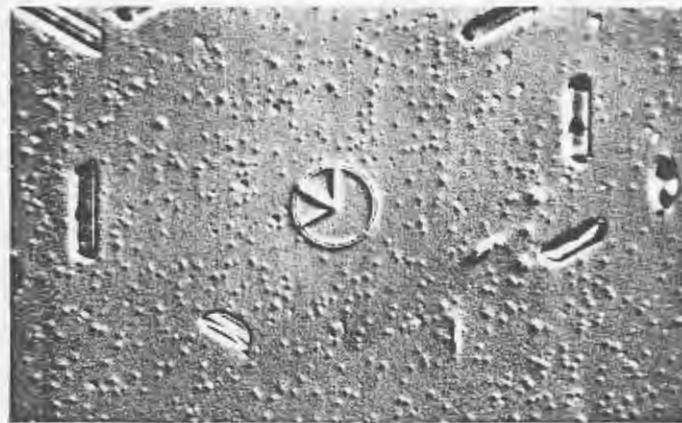


Figura 10a: Falha de empilhamento circular no Si. A superfície é (111). O cristal foi recozido a 1200 graus Celsius por 4h [66].

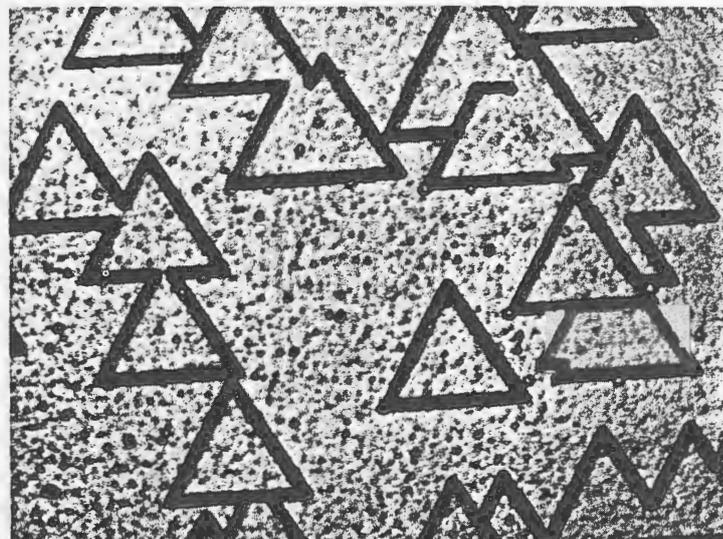


Figura 10b: Padrões compostos produzidos por múltiplas falhas de empilhamento crescendo juntas no Si em camada epitaxial espessa [66].

#### 2.7.4 - "TWINS" OU MACLAS

A ocorrência de "twins" ou maclas se dá quando duas regiões em contato são de orientações distintas sendo no entanto orientadas de tal modo que na interface cada porção compartilha do mesmo plano cristalográfico. A interface recebe o nome de plano de macla ("twin plane"). Normalmente os "twins" se desenvolvem em semicondutores durante o crescimento, como resultado de flutuações de temperatura (superesfriamento do banho) e desvios da estequiometria. Nas estruturas cúbicas e zincoblenda, nas direções (111) são experimentalmente observados planos de "twins" [66].

A figura a seguir mostra "twins" lamelares em um cristal de GaSb crescido pela técnica "LEC".



Figura 11: "Twins" lamelares e contornos de grão em cristal de GaSb.  
aumento: 130X - ataque: CP4 - luz polarizada

### 2.7.5 - GRÃOS E CONTORNOS DE GRÃO

Contornos de grão ocorrem sempre que regiões com acentuada diferença de orientação se encontrarem. Estas várias orientações podem surgir quando regiões de nucleação qualquer crescem juntas ou quando regiões se encontram novamente após várias operações de "twinning". Por causa destas grandes diferenças de orientação haverá grande densidade de discordâncias. Assim, se a superfície é atacada por um reagente que revele discordâncias, os contornos de grão serão também revelados, como mostra também a figura 11.

### 2.7.6 - INCLUSÕES

As inclusões são pequenos volumes de uma fase separada incluídos na matriz. Elas podem ser tanto uma fase separada de composição idêntica à matriz (SiC cúbico em SiC hexagonal) como de composição diferente à da matriz (SiP em Si) [66].

## 2.8 - CARACTERIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES

Nesta etapa é que os cristais obtidos têm suas características avaliadas. Diversos tipos de medidas e observações são necessários para que se obtenha a informação sobre as diferentes propriedades do cristal. As técnicas instrumentais de caracterização de semicondutores podem ser assim divididas:

- técnicas metalográficas
- técnicas de caracterização eletrônica
- técnicas de análise química
- técnicas de caracterização cristalográfica

## 2.8.1 TÉCNICAS METALOGRAFICAS

As técnicas metalográficas, largamente utilizadas na caracterização dos materiais metálicos, são muito úteis também na avaliação de alguns aspectos dos materiais semicondutores. Estas técnicas se dividem basicamente em dois tipos, a macrografia e a micrografia.

### 2.8.1.1 - MACROGRAFIA

A macrografia consiste na observação macroscópica ("vista desarmada") do aspecto do cristal quanto à presença de "twins", contornos de grão, segundas fases ou outros defeitos que o cristal possa apresentar, tanto na superfície externa quanto na superfície de uma lâmina dele retirada. Para revelar tais defeitos muitas vezes são utilizados reagentes seletivos de características específicas.

### 2.8.1.2 - MICROGRAFIA

A micrografia é o exame microscópico das características ou defeitos do cristal ("twins", discordâncias, "etch pits", inclusões, segundas fases, etc.). Pode ser realizada em microscópio ótico (com aumentos máximos de 1000X) ou eletrônico (com aumentos de até mais de 20000X) [61] e requer uma preparação prévia da amostra. Para a observação micrográfica a amostra deve ter uma superfície plana e polida e para a revelação de diferentes aspectos vários reagentes seletivos são utilizados. Estes reagentes (quase sempre soluções de misturas de ácidos) provocam o ataque diferenciado das diferentes estruturas que a superfície possa ter, tornando visível o detalhe

desejado. As referências [10,42,66] apresentam uma série de reagentes específicos para a revelação de diferentes defeitos.

## 2.8.2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA

A caracterização eletrônica se constitui na mais importante e comum técnica para a verificação das propriedades do cristal semicondutor, pois a eficiência do dispositivo no qual será empregado depende fundamentalmente de suas propriedades elétricas. Assim, diversos tipos de medidas são realizados, incluindo a resistividade, o tipo de condutividade, a mobilidade, o efeito Hall e a concentração de portadores. "A resistividade está diretamente relacionada com a dosagem de impurezas e a mobilidade dos portadores. É uma técnica de avaliação bastante poderosa, pois os métodos físico-químicos tradicionais não têm resolução suficiente para a identificação de impurezas nos níveis rotineiramente presentes no cristal, que são da ordem de apenas algumas partes por bilhão (ppb). As medidas do efeito Hall, mobilidade e concentração de portadores fornecem informações importantes sobre a quantidade de impurezas eletricamente ativas e o número de defeitos presentes" [2].

As propriedades elétricas dos compostos III-V dependem fortemente da temperatura, concentração e identidade das impurezas presentes [16].

### 2.8.2.1 - RESISTIVIDADE

A resistividade elétrica é uma das características fundamentais de um semicondutor. Através de medidas de resistividade se infere a pureza do cristal, já que a primeira é dependente da concentração de impurezas e

defeitos estruturais. Medidas de resistividade podem ser realizadas por diversos métodos, que levam em conta a geometria da amostra e a dificuldade de estabelecer contatos com baixa resistência. Assim, os métodos são basicamente três [2]:

**Método das quatro pontas**, que utiliza quatro pontas igualmente espaçadas que são colinearmente pressionadas contra a superfície de um semiconductor semi-infinito. Aplicando-se uma corrente entre duas pontas (as duas externas por exemplo), aparece uma tensão entre as duas outras pontas, devido à distribuição das linhas de força. Assim a resistividade da amostra pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\rho = 2\pi s \cdot V/I \quad \mu \cdot \text{cm} \quad (1)$$

onde  $s$  é o espaçamento entre as pontas. Esta equação pode ser usada com razoável precisão mesmo para amostras finitas, desde que suas dimensões sejam de pelo menos 10 vezes o espaçamento entre as pontas ( $s$ ). Como quase sempre as amostras não atendem a estas condições deve se utilizar um fator de correção dependente da forma geométrica da amostra, disponível na literatura [2].

**Método de Van der Pauw:** Em 1958 Van der Pauw apresentou dois trabalhos [74,75] que possibilitaram medidas de resistividade em lâminas e discos de forma arbitrária sem a necessidade de correções devido à forma geométrica da superfície. O método também faz uso de quatro contatos (dois que fazem passar uma corrente pela amostra e dois onde é gerada uma diferença de potencial), só que eles estão dispostos em qualquer posição do perímetro da lâmina, como indica a figura 12.

A resistividade é então calculada pela seguinte expressão:

$$\rho = \pi \cdot t \cdot V / 2 \ln 2 \cdot I \cdot \rho \cdot \text{cm} \quad (2)$$

onde  $t$  é a espessura da amostra em cm [15].

**Métodos sem contatos:** são métodos alternativos que foram desenvolvidos para solucionar o problema de possíveis danos ou contaminações que podem provir das pontas e do posicionamento da amostra. Se destacam aí os métodos fotônicos que empregam fótons com energia bem abaixo da faixa proibida e os métodos de radio-freqüência que avaliam a resistividade através da interação de campos de RF com o cristal [2].

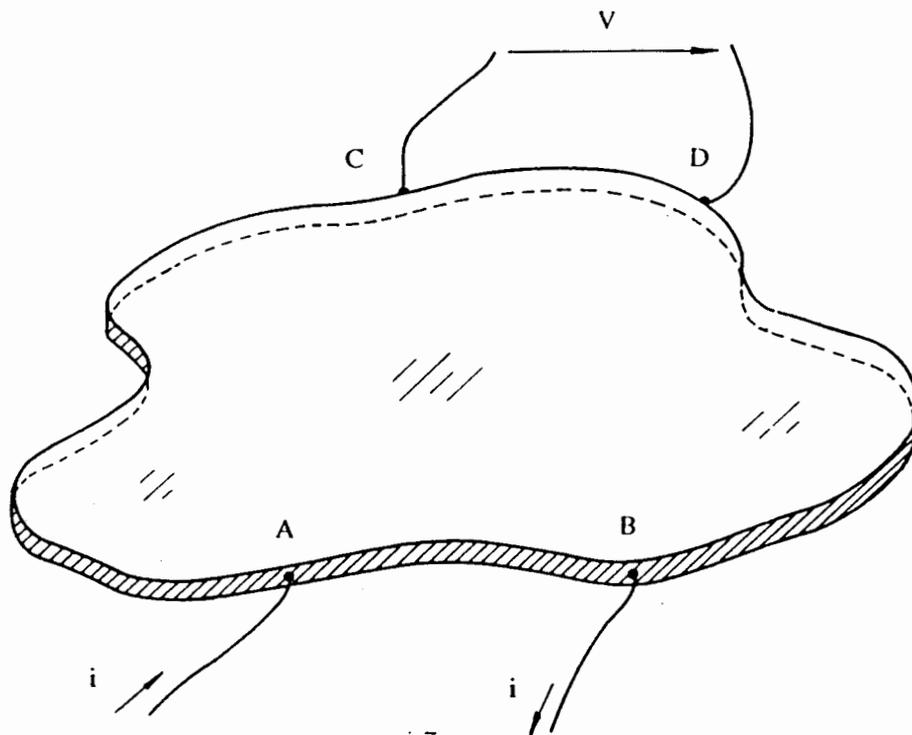


Figura 12: Esquema do arranjo dos contatos para medição de resistividade pelo método de Van der Pauw [2].

### 2.8.2.2 - EFEITO HALL

Medidas Hall também são largamente utilizadas na caracterização inicial de semicondutores para medir a concentração de portadores, a mobilidade dos portadores e o tipo de condutividade. Conhecido há mais de 100 anos o efeito Hall pode ser assim descrito: quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente ao fluxo de corrente na amostra, um campo elétrico que é mutuamente perpendicular à corrente e ao campo magnético é gerado. A figura 13 mostra esquematicamente a geometria do efeito Hall.

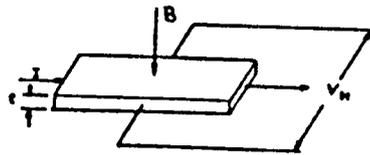


Figura 13: Geometria do efeito Hall [15].

Os trabalhos de Van der Pauw anteriormente citados também possibilitaram a medida do efeito Hall em discos e lâminas de forma arbitrária, levando à seguinte expressão aproximada para o cálculo da constante Hall ( $R_H$ ) para um semicondutor intrínseco:

$$R_H = 3\pi/B.n.e \quad \text{ou} \quad R_H = 3\pi/B.p.e \quad (3)$$

onde  $n$  ou  $p$  são a concentração de portadores/cm<sup>3</sup> (doadores ou aceptores dependendo do tipo de condutividade do material) e  $e$  é a carga elementar do elétron. Alternativamente o coeficiente Hall pode ser assim calculado, quando não se conhecer ainda a concentração de portadores:

$$RH = [(\Delta V/I) \cdot t \cdot 10^9] / B \quad (4)$$

em que  $\Delta V$  é a diferença da voltagem lida com e sem campo magnético aplicado (V),  $I$  é a corrente aplicada (A),  $B$  é o campo magnético (Gauss) e  $t$  é a espessura da amostra (cm). O sinal da tensão Hall gerada é uma indicação direta do tipo de condutividade do cristal e a mobilidade Hall pode ser calculada como segue:

$$\mu_H = 0,85 \cdot RH / \rho \quad \text{cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s} \quad (5)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica anteriormente calculada [2,15,17,65,66].

### 2.8.3 - TÉCNICAS DE ANÁLISE QUÍMICA

O nível de impurezas presente em um semiconductor é um parâmetro crítico na sua utilização em dispositivos. A quantidade de impurezas (tanto de dopantes como de impurezas indesejadas) normalmente utilizada é da ordem de partes por milhão (ppm) e às vezes até de partes por bilhão (ppb), sendo muitas vezes menor do que o limite de sensibilidade dos métodos químicos tradicionais. Por isso foram desenvolvidas especialmente para a análise química de semicondutores técnicas de análise instrumental extremamente sofisticadas que serão a seguir brevemente comentadas.

#### 2.8.3.1 - TÉCNICAS ELÉTRICAS

Como vimos anteriormente as medidas de resistividade elétrica e efeito Hall são altamente sensíveis à presença de impurezas eletricamente ativas, sendo

por isso também empregadas na avaliação primária do nível de pureza dos cristais. Estas técnicas são, no entanto, não-específicas pois não permitem uma identificação qualitativa das impurezas presentes e são insensíveis às impurezas eletricamente neutras no cristal [2].

#### 2.8.3.2 - ESPECTROMETRIA INFRAVERMELHA

A espectrometria infravermelha se utiliza do fato de que os semicondutores apresentam uma absorção no infravermelho basicamente em função dos portadores livres na temperatura ambiente. A técnica é quantitativa mas não qualitativa.

#### 2.8.3.3 - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NUCLEAR

Esta técnica consiste no bombardeamento da amostra por partículas altamente energéticas que transmutam as impurezas em radioisótopos.

#### 2.8.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Neste método a amostra deve ser dissolvida em solução líquida. A fonte de radiação é uma lâmpada de cátodo ôco e as radiações emitidas consistem de linhas discretas do metal do cátodo mais as do gás de preenchimento da lâmpada [17].

#### 2.8.3.5 - TÉCNICAS DE FEIXE

Estas técnicas consistem basicamente na excitação da amostra sob vácuo com uma "ponta de prova" de elétrons, íons ou fótons, provocando a emissão pelo próprio material de elétrons, íons fótons ou partículas neutras. Estas técnicas compreendem a **Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X**, a **Espectroscopia de Elétrons Auger**, a **Espectroscopia de Massa de Íons Secundários**, a **Espectroscopia de Massa por Ionização de Laser** e a **Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)**, descritas no trabalho de BARANAUKAS [2] de 1989. No caso da Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford, incidindo-se um feixe de íons sobre uma amostra, inevitavelmente ocorrerão choques elásticos, com a perda de energia e retroespalhamento das partículas incidentes. Isto permite obter informação tanto sobre a massa dos átomos quanto sobre a distribuição destes átomos em profundidade na amostra.

#### 2.8.3.6 - MICROSCOPIA DE TUNELAMENTO DE ELÉTRONS

Esta técnica "utiliza as funções de onda dos elétrons da própria superfície de análise, dispensando o uso de feixes, lentes colimadoras, espectrômetros, etc. A informação é obtida através da varredura de uma fina agulha de tungstênio bem próxima da superfície" [2].

#### 2.8.3.7 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica consiste na medição de uma propriedade física de uma substância medida em função da temperatura, mantendo a amostra sob um

regime programado de temperatura em função do tempo. Na **Análise Térmica Diferencial -DTA** (Differential Thermal Analysis) pode-se determinar o ponto de fusão da amostra pela ocorrência de picos endo ou exotérmicos (relativos respectivamente ao aquecimento e resfriamento da amostra) registrados pelo analisador térmico em função da variação da temperatura. Transformações de fases metaestáveis também são desta forma detectáveis.

#### 2.8.4 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRAFICA

Nas estruturas cúbicas e do tipo zincoblenda propriedades como resistividade, mobilidade, efeito Hall, coeficientes de difusão e outras são independentes da orientação cristalográfica. No entanto, para etapas de fabricação de dispositivos semicondutores como ataque químico seletivo, implantação de impurezas dopantes por bombardeamento iônico, clivagem para separação e outros a orientação cristalográfica é um parâmetro importante. Os principais métodos de determinação da orientação de cristais semicondutores são vários e incluem a análise de aspectos visuais do cristal, de defeitos macroscópicos, de planos de clivagem e métodos de raios-X [2,18,47,66,79]. Dentre os métodos de raios-X destaca-se o método de reflexão de LAUE.

##### 2.8.4.1 - MÉTODO DE REFLEXÃO DE LAUE

No método de Laue para análise de raios-X é utilizado um espectro contínuo de raios-X. Através de um filme fotográfico mede-se a distribuição espacial dos raios-X refletidos pela superfície do cristal, irradiada com o feixe

policromático de incidência normal. Os feixes que incidem no filme formam um padrão de manchas que depende da orientação do cristal [2,17,25,66]. A figura 14 mostra o arranjo experimental utilizado na obtenção do diagrama de Laue. A partir do diagrama de Laue obtido se pode construir ponto a ponto a projeção estereográfica das direções cristalinas. O método é normalmente empregado quando não se tem idéia nenhuma sobre a orientação do cristal, sendo sua precisão da ordem de mais ou menos  $2^\circ$  [2].

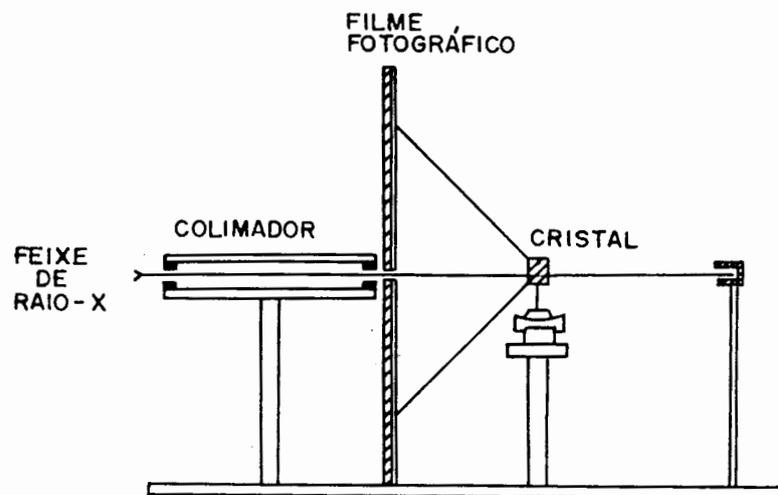


Figura 14: Arranjo experimental para a obtenção de um diagrama de Laue [17].

### 3 - MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 - MATERIAL

##### 3.1.1 - EQUIPAMENTOS

Os experimentos de crescimento de cristais foram todos realizados em equipamento do LAMEP, Laboratório de Metais Puros do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Todo o equipamento descrito a seguir foi construído no LAMEP. Para a purificação de Sb utilizou-se um forno a vácuo de aquecimento resistivo cuja câmara consiste num tubo de quartzo leitoso de diâmetro interno 40 mm. A figura 15 mostra o forno a vácuo.

Numa segunda etapa da purificação do Sb foi usado um forno de aquecimento indutivo e atmosfera inerte. Este forno consiste de um gerador de radio-freqüência com uma bobina de indução de uma única espira fixa. A freqüência da fonte de RF é de 2,27 MHz e a potência é de 10 KW. A câmara do forno é um tubo de quartzo transparente que permite a visibilidade da zona fundida. A figura 16 mostra o forno e o gerador de RF utilizados para a fusão zonal do antimônio.

Para a síntese do composto GaSb e o crescimento de monocristais deste material foi utilizado o equipamento Czochralski da figura 17 a seguir. Este equipamento consiste de um cadinho de quartzo de diâmetro interno 40 mm e altura 40 mm que está contido em um cadinho de grafite de diâmetro interno 45 mm e altura 30 mm de modo a permitir a instalação de um termopar tipo-k (cromel-alumel) entre as paredes destes dois cadinhos. O reator consiste de

um tubo de quartzo transparente de 60 mm de diâmetro e 700 mm de altura ,  
fechado nas extremidades por flanges de alumínio, que permite a completa  
visualização do sistema no momento do puxamento. Na flange inferior é fixado  
o suporte do cadinho de grafite; o eixo rotativo da semente passa através da  
flange superior. Junto às flanges há uma bobina de cobre por onde circula a  
água de refrigeração dos "O-rings".

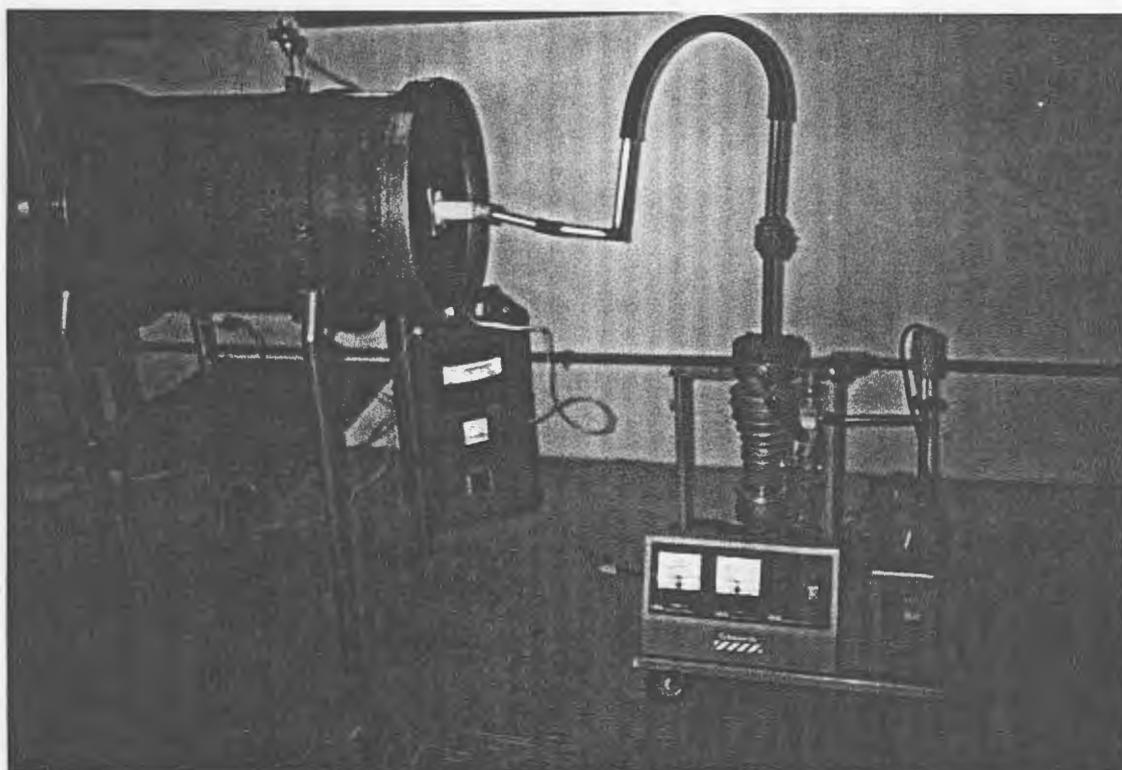


Figura 15: Forno a vácuo utilizado  
para a etapa inicial de purificação  
do antimônio.

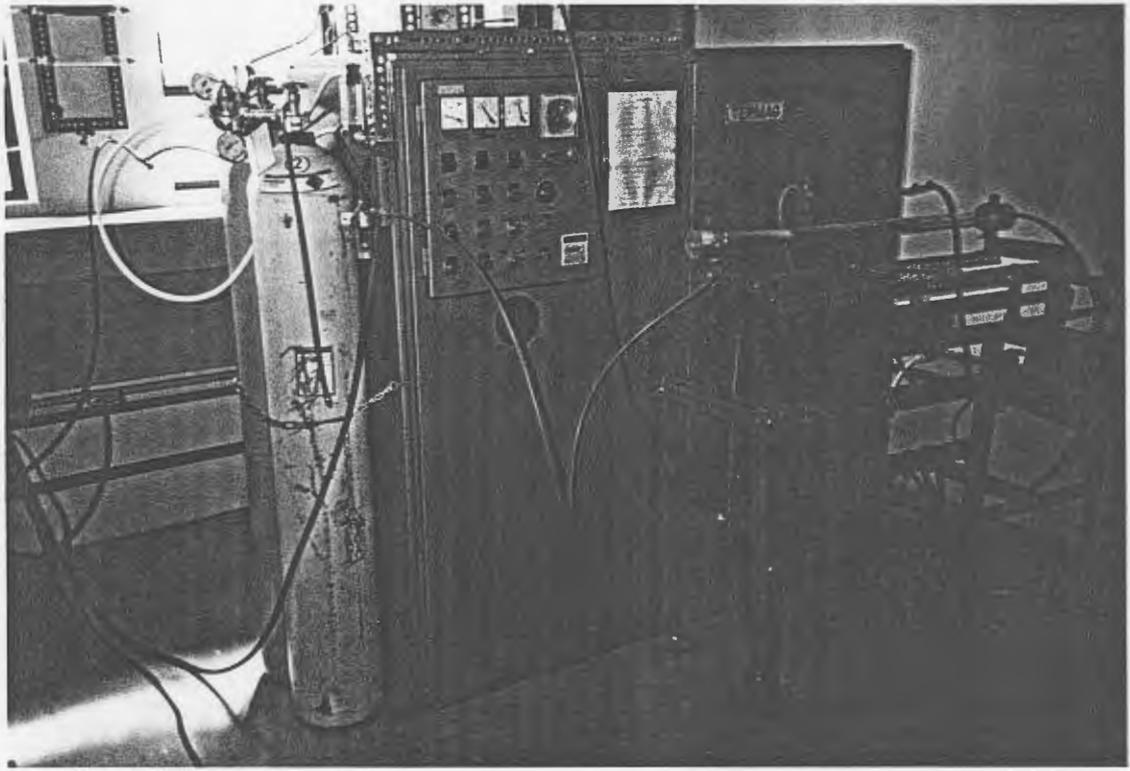


Figura 16: Forno a indução utilizado na etapa de purificação por fusão zonal do antimônio.

O aquecimento é feito por forno de resistência elétrica de 1 KW de potência, com controle de temperatura realizado por um MCTT (Módulo de Controle Tiristorizado de Temperatura) especialmente construído no LAMEP para este fim [53]. Este equipamento foi concebido para possibilitar um melhor controle da temperatura do banho que, como já foi visto, é um fator crítico no crescimento de cristais. Em trabalho anterior realizado por COSTA [17] neste mesmo laboratório em 1989 com cristais de InSb constatou-se que

controladores de temperatura tipo relé "on-off" não cumprem as exigências para um controle de temperatura adequado levando ao crescimento de cristais com diâmetro muito irregular. A principal característica do MCTT é que entrega ao forno sempre a potência necessária à manutenção da temperatura desejada.

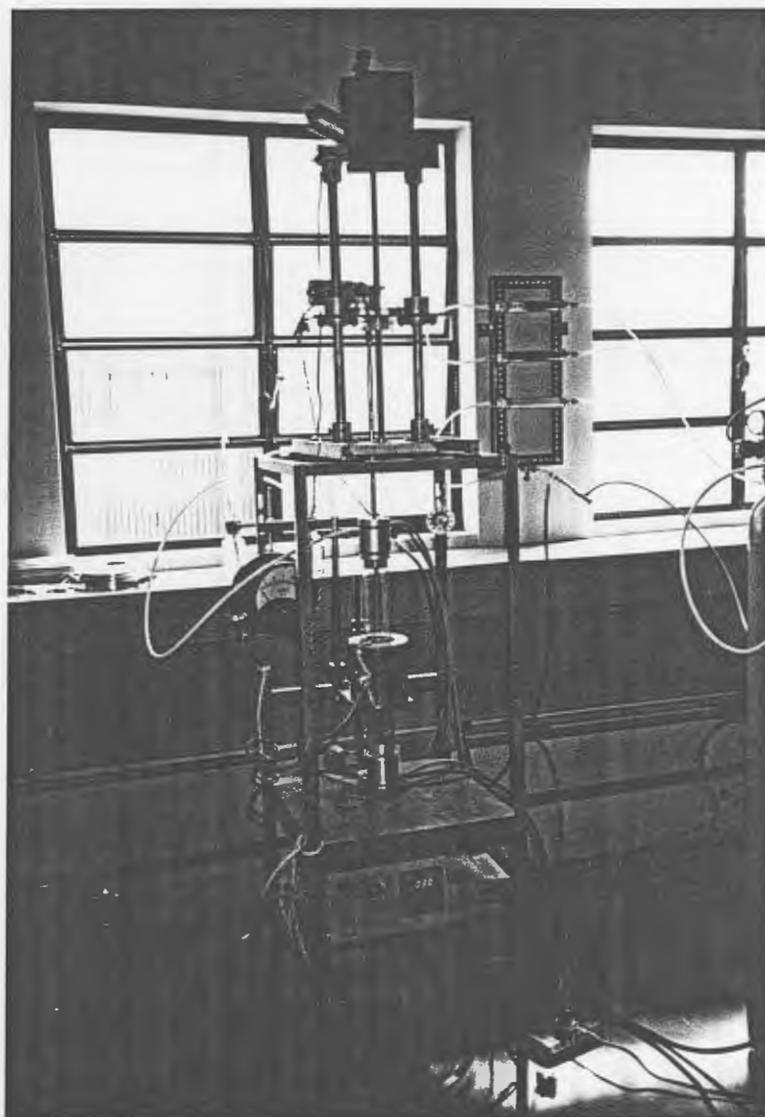


Figura 17: Equipamento Czochochalski do LAMEP onde a liga GaSb foi sintetizada e monocristais do mesmo material foram crescidos.

A figura 18 a seguir mostra esquematicamente a parte principal do equipamento Czochralski do LAMEP. Este equipamento permite o uso de atmosferas inertes como  $N_2$ ,  $H_2$  ou argônio que ao fluírem para o reator de quartzo passam primeiramente por um sistema de filtros constituídos na seqüência por cloreto de cálcio, sílica gel e peneira molecular, que minimizam os já baixos teores de água e oxigênio dos gases utilizados.

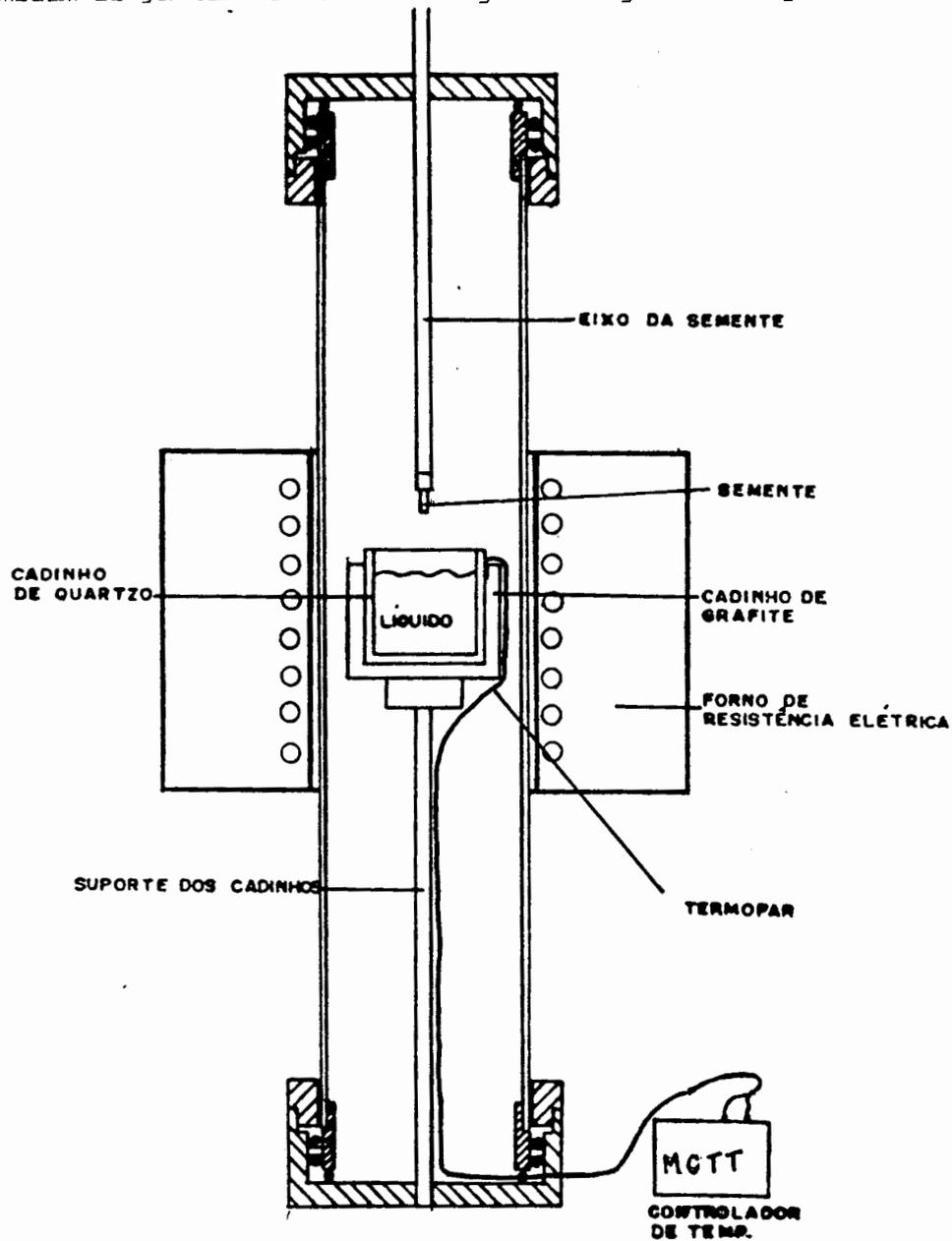


Figura 18: Esquema do equipamento Czochralski mostrando a câmara do reator e o forno resistivo [17].

O eixo que contém a semente está acoplado a dois grupos motor-redutor que lhe possibilitam rotação de até 60 RPM e translação de até 22 mm/h.

As operações posteriores ao crescimento dos cristais foram quase todas realizadas em outros laboratórios e instituições, razão pela qual os equipamentos utilizados para tanto serão mencionados na seção métodos a seguir.

### 3.1.2 - MATÉRIAS-PRIMAS, GASES PROTETORES E REAGENTES

Como matérias-primas para o crescimento de cristais de GaSb foram utilizados os elementos Ga e Sb, bem como os compostos  $B_2O_3$ ,  $Na_3AlF_6$ , NaCl, KCl e  $CCl_4$ . O elemento Ga foi adquirido da companhia HEK GmbH (Lübeck -RFA) com pureza de 99,99%. O elemento Sb foi adquirido no mercado nacional com pureza inicial de 99,65% e purificado no LAMEP até a pureza estimada de 99,99%. O composto  $B_2O_3 + Na_3AlF_6$  3,2% mol. foi obtido no LAMEP a partir de  $H_3BO_3$  p.a. adquirido no mercado nacional e  $Na_3AlF_6$  doado pela empresa Nitroquímica S.A.. Os compostos NaCl, KCl e  $CCl_4$  foram adquiridos no mercado nacional, sendo todos compostos p.a..

Os gases utilizados como atmosfera nos equipamentos Czochralski e de fusão zonal horizontal foram  $N_2$  e  $H_2$  ambos da classificação "ultra-puro" da companhia White-Martins S.A..

Os reagentes utilizados para a limpeza dos cristais e das lâminas e para a preparação de soluções de ataque seletivo para micrografia foram os seguintes, todos eles do tipo p.a. adquiridos no mercado nacional:

HCl 38%, HF 49%,  $H_2O_2$  30%,  $HNO_3$  70%,  $CH_3COOH$  99,5% (glacial), além de acetona (butanona), tricloroetileno, metanol e etanol comercial.

Na preparação das lâminas foram utilizadas lixas de carbeto de silício de

grão 300, 400, 500, 600, 1000 bem como suspensão de alumina (de granulometria  $1\mu\text{m}$ ) em água e pasta de diamante de  $1/4\ \mu\text{m}$ .

### 3.2 - MÉTODOS

#### 3.2.1 - PURIFICAÇÃO DE Sb

O antimônio utilizado na síntese e crescimento de cristais de GaSb foi purificado no LAMEP pelo método de fusão zonal horizontal a partir de matéria-prima com pureza de 99,65% adquirida no mercado nacional.

Inicialmente o antimônio foi fundido ao ar em forno poço de aquecimento resistivo e vazado em barqueta de grafite para a obtenção dos lingotes com a forma desejada para a etapa posterior de fusão zonal. A seguir os lingotes foram decapados em solução de água-régia ( $\text{HCl}+\text{HNO}_3$  3:1) e lavados com acetona, para então serem acondicionados, um por vez, na barqueta de grafite e submetidos a um aquecimento a vácuo de  $10^{-3}$  Torr por 3 horas a  $400^\circ\text{C}$  para a retirada de impurezas voláteis. Encerrado este procedimento inicial a barqueta contendo o lingote de Sb foi transferida diretamente para o equipamento de fusão zonal horizontal para o prosseguimento do refino. Procedeu-se então o refino de cada uma das cinco barras de antimônio. Cada barra recebeu quinze passadas com uma velocidade de deslocamento da zona fundida de 9 cm/h sob fluxo contínuo de  $\text{N}_2$ . As barras tinham um comprimento de 27 cm e uma massa de 230g de antimônio em média.

Depois de refinadas as três primeiras barras tomou-se a primeira terça parte de cada uma delas e constituiu-se um novo lingote que recebeu mais oito passadas de fusão zonal. Deste lingote pesou-se 97,07g para a posterior síntese do GaSb. Os dois outros lingotes de antimônio foram guardados para

uso futuro.

### 3.2.2 - SÍNTESE DO COMPOSTO GaSb

A síntese do composto GaSb foi realizada no equipamento Czochralski resistivo já descrito. Como materiais de partida foram então usados o antimônio de pureza estimada 99,99% purificado no LAMEP e gálio 99,99% importado. O antimônio foi quebrado manualmente a partir do lingote purificado, lavado em acetona e acondicionado no cadinho de quartzo. A massa de antimônio utilizada nesta primeira síntese foi de 97,07g.

Todos os cadinhos de quartzo utilizados nos experimentos tanto de síntese do composto GaSb como de crescimento de cristais tiveram sua superfície interna polida quimicamente, para evitar a aderência do composto às suas paredes, de acordo com o procedimento descrito a seguir [17]:

- imersão em tricloroetileno por 10 min.
- imersão em metanol por 10 min.
- imersão em solução de HF (20 ml), H<sub>2</sub>O destilada (80 ml), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (20 ml) por 15 min.
- lavagem com H<sub>2</sub>O destilada
- secagem

O gálio, que veio acondicionado em um recipiente plástico e que se constituía de um corpo único e sólido de 1000 g de massa e que tomou a forma do recipiente que o continha, foi pesado da seguinte maneira, utilizando-se o fato de o metal apresentar baixo ponto de fusão e elevado superesfriamento térmico: o recipiente contendo o gálio foi aquecido em banho-maria até que todo o metal tivesse fundido. A seguir, com o auxílio de uma seringa plástica descartável de 20 ml, retirou-se do recipiente um volume aproximado

de 9 ml de gálio líquido. O cadinho de quartzo contendo o antimônio já estava convenientemente instalado sobre o prato de uma balança eletrônica e o gálio líquido contido na seringa foi então transferido para este cadinho até ser obtida uma massa de 52,94 g, com o que seriam a seguir sintetizados 150 g do composto GaSb.

As massas de Ga e Sb utilizadas proporcionaram uma estequiometria de 100:105 átomos respectivamente, como recomenda a literatura [32,38,71]. A adição desta quantidade extra de átomos de Sb garante a manutenção da estequiometria durante a síntese. A seguir, o cadinho contendo os dois elementos foi posicionado no interior da câmara do equipamento Czochralski e o forno ajustado para uma temperatura de 760°C sob fluxo de N<sub>2</sub> (2,4 l/min). O sistema foi mantido nestas condições por 5 horas para possibilitar uma completa homogeneização, após o que o forno foi elevado em relação ao cadinho para promover um resfriamento e solidificação unidirecional [54], evitando assim a quebra do cadinho de quartzo, já que o composto GaSb sofre um aumento de volume considerável na solidificação.

O GaSb assim obtido estava recoberto por uma fina película de óxido que foi posteriormente removida pelo ataque com uma mistura 2:1:1 de HNO<sub>3</sub>:HF:CH<sub>3</sub>COOH, revelando assim o brilho metálico característico dos materiais semicondutores III-V.

Numa segunda síntese foram pesados 54,16 g de Ga e 98,56 g de Sb, constituindo uma carga total de 153 g aproximadamente. O procedimento foi o mesmo descrito para a primeira síntese com uma única diferença quanto à atmosfera utilizada, que neste caso foi de H<sub>2</sub>, a um fluxo contínuo de 2,7 l/min. O resfriamento nesta segunda síntese foi realizado mais lentamente pois o cadinho se rompera no experimento anterior. Com a síntese sob hidrogênio o "boule" de GaSb obtido apresentou desde o início o brilho

metálico característico, com uma ocorrência mínima de película de óxido.

### 3.2.3 - OBTENÇÃO DO ENCAPSULANTE $B_2O_3 + Na_3AlF_6$ 3,2% mol.

A obtenção deste encapsulante constituiu um trabalho realizado no LAMEP [67] (o ANEXO II fornece uma cópia do referido trabalho) que se tornou necessário devido à impossibilidade de se adquirir óxido bórico no Brasil, mesmo em praças importantes como São Paulo.

### 3.2.4 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaSb

#### 3.2.4.1 - SEM O USO DE ENCAPSULANTE LÍQUIDO

Os dois primeiros cristais de GaSb crescidos, foram obtidos através da técnica Czochralski convencional de puxamento de cristais, sem a utilização de encapsulante e sob fluxo contínuo de  $H_2$ . Como não havia a disponibilidade de uma semente do mesmo material para realizar o puxamento, a opção adotada foi o uso de um tubo de quartzo de 5 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento estrangulado em uma das pontas, no qual foram inseridos pequenos pedaços irregulares de GaSb anteriormente sintetizado. Este tubo foi fixado no mandril existente na ponta do eixo que faz a rotação e translação da semente. DEDAVID et alii [23] aparentemente foram os primeiros a utilizar esta técnica no Brasil, obtendo sucesso no crescimento de cristais de InSb, fig. 19.

A carga de 150 g de GaSb contida em um cadinho de quartzo foi posicionada no interior do tubo de quartzo do reator, que foi então fechado e lavado com fluxo de  $N_2$  por 10 min para minimizar o  $O_2$  presente no sistema e verificar

possíveis vazamentos de gás. Em seguida iniciou-se o fluxo de  $H_2$  a uma vazão de 3 l/min e o forno foi ligado e ajustado para uma temperatura de  $750^\circ C$ . Após a fusão do GaSb a temperatura do banho (na verdade a temperatura na região próxima ao banho, pois o termopar do controlador foi posicionado entre os cadinhos de quartzo e grafite) foi ajustada em  $720^\circ C$  (ao redor da temperatura de fusão do composto) e a semente já em rotação foi baixada até tocar o banho. Como esta semente era constituída de uma série de pequenos pedaços de GaSb contidos num tubo transparente ocorreu a fusão do primeiro destes (a temperatura do banho estava muito elevada), posicionando um novo pedaço na ponta do tubo. Assim procedeu-se o ajuste fino da temperatura até que um menisco positivo foi observado na interface semente/banho permitindo que se desse início ao puxamento.



Figura 19: Cristal de InSb crescido por DEDAVID et alii [23] utilizando como semente um tubo de quartzo contendo pequenos pedaços de InSb.

A velocidade de rotação da semente foi ajustada para 40 RPM e a de translação para 8 mm/h inicialmente, passando depois para 13 mm/h e finalmente 20 mm/h. Assim foi crescido o CRISTAL 1 que não passou de um

pescoço cilíndrico fino. Após o encerramento da operação de puxamento, procedeu-se à solidificação unidirecional do banho para evitar a quebra do cadinho, como já descrito anteriormente.

No puxamento do CRISTAL 2 a configuração do tubo contendo pequenos pedaços de GaSb foi abandonada e a semente utilizada foi uma lixada manualmente, presa diretamente ao mandril do eixo de rotação. O procedimento foi basicamente o mesmo adotado no puxamento do CRISTAL 1, dando-se especial atenção ao estabelecimento de um fino pescoço que possibilitasse a obtenção de um monocristal. O controle do diâmetro foi realizado basicamente pelo controle de temperatura já que o Módulo de Controle Tiristorizado de Temperatura (MCTT) possibilita ao operador alterar em 1°C a temperatura do banho. A faixa de variação na velocidade de translação deste sistema não permitiu que se controlasse o diâmetro do cristal por este parâmetro.

#### 3.2.4.2 - COM O USO DE $B_2O_3$ + $Na_3AlF_6$ 3,2% mol. COMO ENCAPSULANTE

Os cristais denominados CRISTAL 3, CRISTAL 4 e CRISTAL 5 foram crescidos com o uso da mistura óxido bórico + 3,2% mol. de criolita como encapsulante. A adição de criolita ao óxido bórico reduz a viscosidade deste último, possibilitando o seu uso na faixa de temperatura de crescimento do GaSb. Com o crescimento encapsulado a atmosfera do sistema foi trocada para  $N_2$ , de mais fácil manuseio e não-inflamável. Sobre a carga de GaSb no cadinho de quartzo (de 100 g em média) foram adicionados 8 g de encapsulante e o conjunto foi então levado ao reator de quartzo tubular, que foi então fechado e um fluxo de 3 l/min de  $N_2$  estabelecido. Após 10 min. o forno foi então ligado e ajustado para uma temperatura de 730°C.

A partir de uma temperatura de aproximadamente 200°C o encapsulante, que

estava um pouco opaco devido à reidratação causada pela sua exposição ao ambiente (o óxido bórico é muito higroscópico), tornou-se mais e mais transparente e quando o termopar situado entre o cadinho de quartzo e o de grafite registrou  $500^{\circ}\text{C}$  o encapsulante começou a fundir (ou amolecer já que se trata de um vidro) e a desprender pequenas bolhas. A temperatura foi então mantida a  $730^{\circ}\text{C}$  por duas horas; passado este tempo o encapsulante estava completamente límpido e livre de bolhas recobrando completamente o banho de GaSb líquido, estando assim o sistema pronto para o início do puxamento. A camada de encapsulante sobre o banho tinha uma espessura entre 4 e 5 mm.

A semente policristalina de seção quadrangular foi posta a girar a 25 RPM e aproximada da superfície do encapsulante, onde foi mantida por 10 min. para se diminuir ao máximo o choque térmico no momento do contato desta com o banho líquido. O próximo passo foi mergulhar a semente através do encapsulante até que ela tocasse o banho de GaSb fundido e um menisco positivo se formasse. Após a formação do menisco, que foi detectado por visualização direta através do encapsulante, foi acionado o motor que permite a translação da semente, puxando o futuro cristal com uma velocidade de 8 mm/h. Quando a semente é mergulhada no banho deve-se prover ao sistema um tempo suficiente e uma temperatura do banho alta o bastante para assegurar a completa fusão da superfície molhada e com isso a remoção dos possíveis contaminantes que possam gerar discordâncias. Para refundir a porção inicial do cristal que contém a região da interface semente/cristal e com isso eliminar as discordâncias geradas pelo choque térmico ocorrido no momento do contato e formação do menisco o mecanismo de translação foi revertido e os primeiros 6 mm do novo cristal foram fundidos novamente ("back-melting technique"). Após esta operação começou efetivamente o

puxamento do cristal e, durante o estágio inicial, seu diâmetro foi mantido tão fino quanto possível (2 mm de diâmetro aproximadamente) para promover ao máximo a remoção das discordâncias restantes. Isto fez necessário que a temperatura do banho fosse mantida relativamente elevada no início. Assim o crescimento deste pescoço foi mantido por um comprimento várias vezes o seu diâmetro ("necking technique"). A velocidade de puxamento foi a seguir aumentada gradualmente até atingir 20 mm/h, a temperatura do banho foi diminuída para aumentar o diâmetro do cristal e então estabilizada quando se atingiu um diâmetro considerado satisfatório. Notou-se que uma variação de 1°C na temperatura do banho influenciou de forma muito mais acentuada na modificação do diâmetro do cristal do que uma variação de 10 mm/h na velocidade de puxamento. À medida em que o cristal emergia através do encapsulante líquido uma fina camada deste último ficava aderida a ele. Depois de crescido o cristal iniciou-se a rotina de solidificação unidirecional do banho de GaSb para evitar o rompimento do cadinho e o fluxo de N<sub>2</sub> foi interrompido. Quando o sistema atingiu a temperatura ambiente procedeu-se a desmontagem do mesmo para a retirada do cristal, que posteriormente foi lavado em água fervente para a retirada do encapsulante a ele aderido.

O cristal assim crescido foi denominado CRISTAL 3. No crescimento do CRISTAL 4 a temperatura inicial foi muito baixa e o cristal teve seu diâmetro aumentado muito rapidamente, não ocorrendo a formação de um pescoço. Por esta razão optou-se por puxá-lo mesmo com o risco iminente de se obter um policristal, pois a semente era policristalina e sem um "empescoçamento" dificilmente um monocristal resultaria.

O CRISTAL 5 foi crescido com um pescoço de 19 mm que depois foi estrangulado ao máximo para então se iniciar o crescimento do cristal propriamente. O

procedimento neste caso foi semelhante ao anteriormente descrito.

#### 3.2.4.3 - COM O USO DA MISTURA EUTÉTICA NaCl-KCl COMO ENCAPSULANTE

Os cristais denominados de CRISTAL 6 e CRISTAL 7 foram crescidos com o uso da mistura eutética dos sais NaCl-KCl como encapsulante. A mistura foi obtida pesando-se quantidades equivalentes a 1:1 mólis dos dois compostos (os compostos NaCl e KCl são disponíveis comercialmente com alto grau de pureza). No crescimento de cristais com este encapsulante a atmosfera utilizada no reator foi também de  $N_2$ .

O procedimento no puxamento de cristais neste caso foi semelhante ao adotado quando do uso do óxido bórico como encapsulante, com algumas variações a seguir descritas. A carga de encapsulante usada foi de 15 g. A mistura NaCl-KCl funde a uma temperatura de  $650^{\circ}C$  aproximadamente, bastante próxima à temperatura de fusão do GaSb e este encapsulante depois de liquefeito é muito menos viscoso do que o óxido bórico. Por outro lado, sua capacidade de isolamento térmico é bastante menor do que a do óxido bórico, tornando mais difícil o ajuste da temperatura ideal de crescimento dos cristais, pois ao se diminuir a temperatura do banho após a operação de "empescoamento" para aumentar o diâmetro do cristal, o banho tendia a solidificar. A visibilidade do banho líquido proporcionada por este encapsulante também foi ótima. Após o encerramento do experimento o sistema foi desmontado e o cristal lavado em água corrente para dissolver a camada de encapsulante que ficara aderida.

### 3.2.5 - CORTE DOS CRISTAIS E PREPARAÇÃO DAS LÂMINAS

Para o corte dos cristais em finas lâminas ("wafers"), pois os dispositivos nos quais são utilizados semicondutores III-V assim o requerem, foi necessário recorrer à empresa Heliodinâmica S.A. que cresce monocristais de silício e possui serras apropriadas para o corte de lâminas de até 300  $\mu\text{m}$  de espessura. Os cristais foram primeiramente colados com Araldite ultra-rápido a bases de grafite de seção retangular 33 X 8 mm que foram levadas à mesa da máquina de corte ("slicer"). O corte nestas máquinas é feito por meio de um disco diamantado de corte interno, com espessura de 400  $\mu\text{m}$ . Desta forma todos os cristais crescidos e também o banho de GaSb solidificado ("boule") foram cortados transversalmente em lâminas de 1 mm de espessura. A figura 20 mostra o CRISTAL 5 e o "boule" já cortados. Após o corte as bases de grafite contendo as lâminas foram mergulhadas em água e posteriormente as lâminas foram descoladas das mesmas e identificadas. Para a etapa posterior de caracterização dos cristais algumas das lâminas foram lixadas e polidas manualmente. A superfície das lâminas após o corte com disco diamantado não apresenta qualidade boa o suficiente para a posterior fabricação de dispositivos. Assim, ela deve ser processada para que se obtenha uma rugosidade mínima e a eliminação da camada danificada por encruamento no corte.

No lixamento utilizou-se a série de lixas de carvão de silício na seguinte seqüência: lixas 300, 400, 500, 600 e 1000 fazendo uma rotação da amostra de 90° a cada troca de lixa. O polimento foi realizado inicialmente com alumina de granulometria 1  $\mu\text{m}$  e após com pasta de diamante de granulometria 1/4  $\mu\text{m}$ .

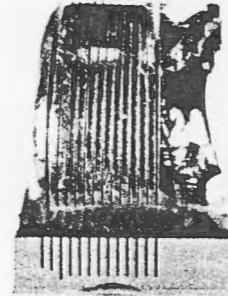
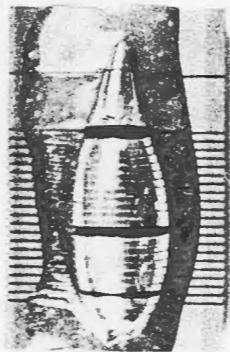


Figura 20: CRISTAL 5 e "boule" cortados em lâminas de espessura 1 mm  
Escala 1:0,85 e 1:1 respectivamente.

### 3.2.6 - CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

Dentre as técnicas de caracterização anteriormente citadas algumas foram empregadas para caracterizar os cristais obtidos nos experimentos.

#### 3.2.6.1 - MACROGRAFIA E MICROGRAFIA

A análise macrográfica foi realizada por inspeção visual da superfície dos cristais obtidos, para a verificação de suas características e defeitos externos tais como facetas, estrias e monocristalinidade. Foram feitas

também fotografias de cada um dos cristais (seção 4.4.1).

A micrografia foi realizada em microscópio ótico (com e sem o uso de luz polarizada) e também em microscópio eletrônico de varredura, sobre amostras polidas, e para a revelação de defeitos microestruturais se utilizou três diferentes reagentes seletivos: o primeiro, conhecido como CP4, consiste na mistura dos ácidos fluorídrico, nítrico e acético glacial nas proporções 1:2:2 e o tempo de ataque varia de 1 a 4 segundos; o segundo reagente, doravante denominado de reagente 2, foi preparado misturando-se ácido fluorídrico, ácido nítrico e água nas proporções 1:3:6 sendo indicado para a revelação de "twins" nos cristais, com tempo de ataque de 10 a 30 segundos; o terceiro reagente, que chamaremos de reagente 3, foi preparado pela mistura de ácido clorídrico, água e peróxido de hidrogênio nas proporções 1:2:1, com tempo de ataque de 30 a 90 segundos.

#### 3.2.6.2 - CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA

Para determinar as características elétricas dos cristais realizou-se medidas de resistividade e efeito Hall. As medidas de resistividade foram realizadas no Laboratório de Resistividade do Instituto de Física IF-UFRGS pelo método das quatro pontas DC e também no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física IF-UFRGS e no LAMEP pelo método de Van der Pauw AC. As medidas de efeito Hall foram realizadas no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física IF-UFRGS. Em todas as medidas a corrente aplicada à amostra foi de 10 mA e o campo magnético utilizado de 1500 Gauss.

As fotografias a seguir mostram alguns dos equipamentos utilizados nestas medições.



Figura 21a: Medidor de Resistividade e Efeito Hall do LAMEP.

Assim foram determinadas várias características dos cristais crescidos, tais como pureza, concentração de portadores de carga, tipo de condutividade, mobilidade dos portadores de carga e resistividade elétrica.

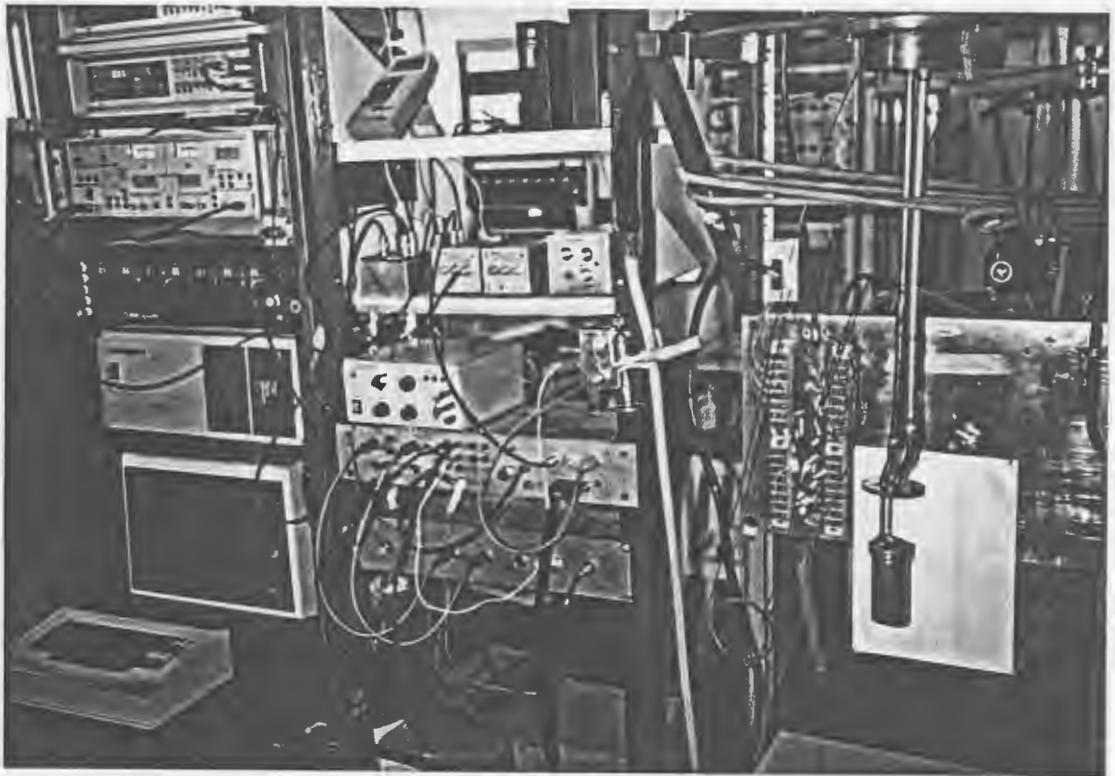


Figura 21b: Equipamento de medida de Resistividade a baixas temperaturas do Laboratório de Resistividade do IF-UFRGS.



Figura 21c: Equipamento de medida de Efeito Hall e Resistividade do Laboratório de Magnetismo IF-UFRGS.

#### 3.2.6.3 - ANÁLISE QUÍMICA

Um dos métodos de análise química consistiu na Espectroscopia de Absorção Atômica para o antimônio purificado por fusão zonal somente, pois para as possíveis contaminações nos cristais crescidos (por Si, B, Na) não havia a disponibilidade de análise no equipamento utilizado. Estas análises foram conduzidas no Instituto de Ecologia - UFRGS.

Para a avaliação da estequiometria do GaSb sintetizado e dos cristais crescidos utilizou-se a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) realizadas respectivamente no Departamento de Metalurgia - UFRGS e no Instituto de Física IF-UFRGS.

#### 3.2.6.4 - CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA

Para determinar a orientação cristalográfica dos cristais, submeteu-se os mesmos à análise de raios-X pelo método de reflexão de Laue, com uma distância de 30 mm entre filme e amostra e tempo de exposição da amostra à radiação de 24 a 96 horas.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - PURIFICAÇÃO DE Sb

Os resultados da análise por Absorção Atômica das amostras de antimônio purificadas por fusão zonal para as principais impurezas presentes neste elemento foram os seguintes, apresentados na tabela III a seguir.

Tabela III: Resultados da Absorção Atômica em ppm para as principais impurezas do Sb.

Elemento	Amostra A	Amostra B
Pb	4,7	4,2
Ni	0,95	1,2
Cu	0,75	0,31
Al	4,9	3,0
Fe	38,9	31,9

Obs: amostras retiradas da parte inicial do lingote

Estes teores de impurezas são mais baixos do que os obtidos por BARCELOS [3] que realizou quinze passadas em cada lingote e que estimou a pureza final do antimônio como 99,99%. O fato de a parte inicial do lingote de fusão zonal de antimônio ser mais pura se deve ao fato de que os coeficientes de partição das impurezas presentes são menores do que a unidade, fazendo com que as mesmas sejam arrastadas para o final do lingote. Como o material inicial utilizado (antimônio comercial de pureza 99,65%) foi da mesma partida do empregado por BARCELOS em [3] infere-se que a pureza final do antimônio purificado deve ser pelo menos de 99,99%. A figura 22 mostra um

dos lingotes refinados por fusão zonal.



Figura 22: Lingote de antimônio purificado por fusão zonal.

#### 4.2 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS: COMPARATIVO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

No andamento dos experimentos de crescimento de cristais pelas três técnicas anteriormente descritas, uma série de observações foram registradas, mostrando características particulares de cada um dos métodos.

No crescimento encapsulado verificou-se que a formação do menisco que marca o início do puxamento ocorre mais facilmente do que quando o banho não está recoberto por encapsulante, o que parece estar ligado ao fato de a camada de encapsulante proporcionar um gradiente térmico relativamente baixo e também ao fato de a semente estar a uma temperatura mais próxima à do banho líquido devido ao contato prévio com o encapsulante. Dentre os dois encapsulantes utilizados a mistura  $B_2O_3 + Na_3AlF_6$  3.2% mol ofereceu maior facilidade na

formação do menisco (maior facilidade operacional), provavelmente por proporcionar um menor gradiente térmico.

Quanto à transparência e facilidade de visualização do banho líquido e do cristal, ambos os encapsulantes podem ser considerados muito bons desde que se faça um ataque químico prévio do "boule" para a remoção do filme óxido que porventura o esteja recobrando, para que o banho apresente o brilho metálico característico. Se a película de óxido não é eliminada, os óxidos na superfície do banho líquido, além de oferecerem sítios de nucleação de vários grãos no cristal, reagem com o encapsulante fundido e uma camada opaca se forma (no encapsulante óxido bórico), prejudicando a visibilidade. No caso do encapsulante a base de sais de sódio e potássio o que ocorre é a esfoliação do filme óxido quando este entra em contato com o encapsulante, resultando na formação de finos flocos de óxido que flutuam na parte inferior e externa do encapsulante não prejudicando a princípio a formação do menisco, mas podendo se tornar sítios de nucleação de grãos num estágio posterior quando o cristal tem um diâmetro maior.

Uma característica desfavorável ao uso do encapsulante a base de óxido bórico é que devido à sua elevada higroscopicidade (o que obriga a maiores cuidados no seu armazenamento e manipulação) é preciso deixar o sistema banho líquido + encapsulante por algumas horas à temperatura de ao redor dos 730°C antes de iniciar o puxamento para que o encapsulante perca os últimos traços de água, o que ocorre através de um lento borbulhamento. Após a eliminação das últimas bolhas, no entanto, a visibilidade é ótima e o puxamento pode ser realizado com extrema facilidade, sendo a imagem refletida do cristal-semente vista através do encapsulante.

Outra característica deste encapsulante é que o óxido bórico lentamente dissolve o quartzo do cadinho, o que faz com que a cada duas operações de

crescimento o cadinho tenha de ser substituído. Quanto a possíveis contaminações de silício que poderiam daí advir, KATSUI & UEMURA [38] realizaram análises químicas constatando que seus monocristais apresentavam concentrações de impurezas menores do que as presentes no material de partida, atribuindo o fato a um possível efeito do  $B_2O_3$  de coletar algumas impurezas e óxidos.

No que se refere à operação de limpeza dos cristais após o crescimento, a película de óxido bórico que adere à superfície dos cristais é de difícil remoção, devendo-se para tanto lavar os mesmos em água fervente por 30 a 40 minutos (dependendo da espessura do encapsulante aderido), enquanto que com o uso da mistura NaCl-KCl a limpeza é facilmente realizada em água fria corrente (estes sais são bastante solúveis em água), revelando em seguida a superfície de brilho metálico dos cristais, além da vantagem adicional de o cadinho de quartzo não ser atacado por este encapsulante.

No crescimento encapsulado usando a mistura NaCl-KCl notou-se que o tubo de quartzo do reator ia ficando mais e mais opaco, dificultando a visualização do cristal, o que se deveu à evaporação deste eutético (aprox. 35 mg/h) [52].

No crescimento sem encapsulante notou-se que sobre as paredes internas do tubo de quartzo do reator se ia acumulando aos poucos uma "fuligem" escura que se tratava provavelmente do antimônio volatilizado do banho líquido que aí se depositava [38,40,51,52,71] e que aos poucos ia modificando a estequiometria do banho. Em ambos os casos acima descritos o tubo de quartzo do reator Czochralski foi facilmente lavado com CP4 diluído, restaurando-se assim sua superfície transparente para os próximos experimentos, já que um dos requerimentos básicos na utilização das técnicas aqui empregadas é uma boa visualização do andamento do experimento.

#### 4.3 - ESTEQUIOMETRIA DO COMPOSTO GaSb

Os resultados da Análise Térmica Diferencial (DTA) de amostras de GaSb retiradas do CRISTAL 2 e recobertas por  $B_2O_3$ , realizada para verificar a estequiometria do composto GaSb, situam o ponto de fusão destas amostras numa temperatura um pouco acima dos  $700^\circ C$ , observando-se que o GaSb pode realmente estar dentro da composição estequiométrica ou, que se existe afastamento, ele é relativamente pequeno. A sensibilidade deste método, associada às condições impostas pelo diagrama de fases do composto, conferem pouca precisão aos resultados.

Por outro lado, o exame micrográfico realizado em diversas amostras (seção 4.4.1) não revela a existência de segundas fases, sugerindo assim também que o composto apresenta composição estequiométrica.

A Espectrometria de Espalhamento Rutherford forneceu resultados preliminares, para uma estatística de em torno de 600 contagens, que indicam estar o composto na proporção estequiométrica de  $Ga_{50}Sb_{50}$  com variação máxima de 1% em torno deste valor. Para uma avaliação mais precisa serão ainda realizadas análises com uma estatística de 4000 contagens.

#### 4.4 - CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DOS CRISTAIS OBTIDOS

Sete cristais foram crescidos neste trabalho e suas características e propriedades serão a seguir descritas.

#### 4.4.1 - MACROGRAFIA E. MICROGRAFIA

A série de fotografias a seguir mostra o aspecto macrográfico do banho de GaSb solidificado ("boule") e dos cristais crescidos.

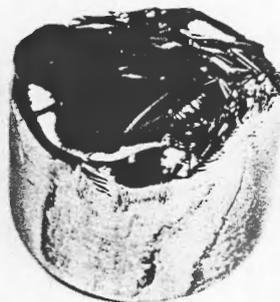


Figura 23a: "Boule" de GaSb sólido  
altura: 3,5 cm (máx), diâmetro: 4 cm  
massa: 145 g.

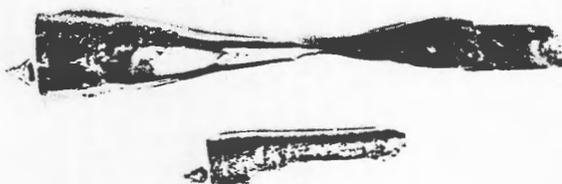


Figura 23b: CRISTAL 1 (menor) com 2,4 cm de altura e 1,7 g; crescido sob hidrogênio. CRISTAL 2 (maior) com 5,7 cm de altura (sem semente) e 4,7 g; diâmetro do pescoço é de 1,3 mm e atmosfera de cresc. hidrogênio.



Figura 23c: CRISTAL 3, com 5,3 cm (incluindo a semente) e 11,3 g. Crescimento encapsulado com óxido bórico e atmosfera de nitrogênio; diâmetro do pescoço: 2,8 mm.



Figura 23d: CRISTAL 4, com 4,8 cm (incluindo semente) e 27,7 g. Crescimento encapsulado com óxido bórico e atmosfera de nitrogênio; evidenciado o policristal desde as primeiras porções do cristal (não há pescoço).

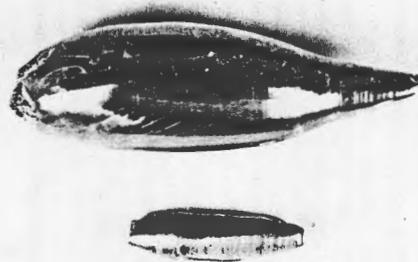


Figura 23e: CRISTAL 5 (pequeno é o pescoço do grande), com 4,4 cm e 22,8 g (sem o pescoço). Crescimento encapsulado com óxido bórico e atm. de nitrogênio; cristal ainda recoberto por encapsulante que rapidamente se reidrata.



Figura 23f: CRISTAL 6, com 3,6 cm (sem semente) e 2,6 g. Crescimento encapsulado com NaCl-KCl e atm. de nitrogênio; somente a segunda porção deste cristal é monocristalina.

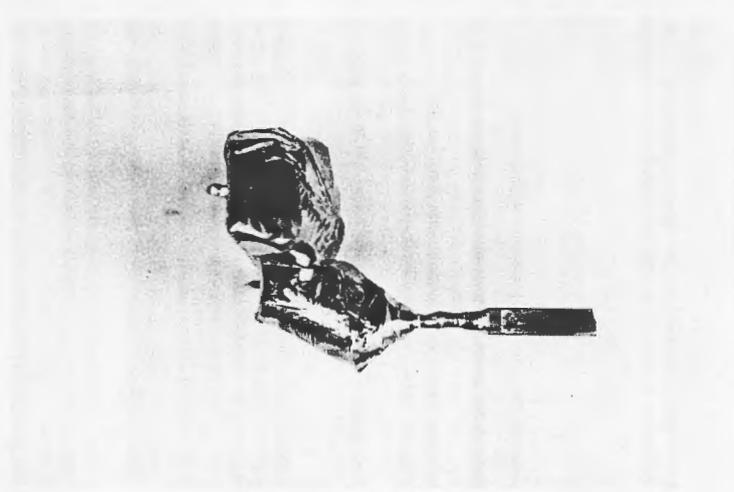


Figura 23g: CRISTAL 7, com 3,8 cm (com semente) e 15,76 g (total). Crescimento encapsulado com NaCl-KCl e atm. de nitrogênio; diâmetro do pescoço: 1,3 mm; solidificação do banho nucleou vários grãos na parte posterior do cristal.

Da análise microscópica realizada foram selecionadas algumas fotomicrografias revelando diferentes detalhes do banho solidificado ("boule") e dos defeitos dos cristais, mostradas na série de figuras 24.

A presença de "twins" se propagando a partir da superfície externa se atribui a um possível superesfriamento do banho durante o crescimento, pois das causas conhecidas para a ocorrência de "twinning" (superesfriamento do banho e desvio de estequiometria), supõe-se que a segunda não tenha ocorrido conforme já se presumiu dos resultados da seção 4.3, considerada a baixa sensibilidade do método. Além disso, em nenhuma das micrografias realizadas se observou a presença de mais de uma fase, como seria de esperar no caso de haver desvios de estequiometria, como já se comentou.



Figura 24a: Lâmina do "boule" atacado com CP4 por 2s. revela grande quantidade de grãos. Diâmetro real: 4 cm.

"Etch pits" foram observados na maioria dos cristais analisados, com exceção de alguns monocristais, e no caso de policristais apareceram somente em alguns grãos. Isto se deve provavelmente às propriedades anisotrópicas observadas na estrutura tipo zincoblenda, que não apresenta centro de simetria como a estrutura tipo diamante, e que levam a diferentes reatividades químicas para diferentes planos atômicos. Sabe-se, por exemplo, que o reativo CP4 produz "pits" nas faces  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  mas não em  $\{111\}$  [17]. Como "pits" marcam discordâncias, verifica-se que estes cristais apresentam altas densidades de discordâncias.

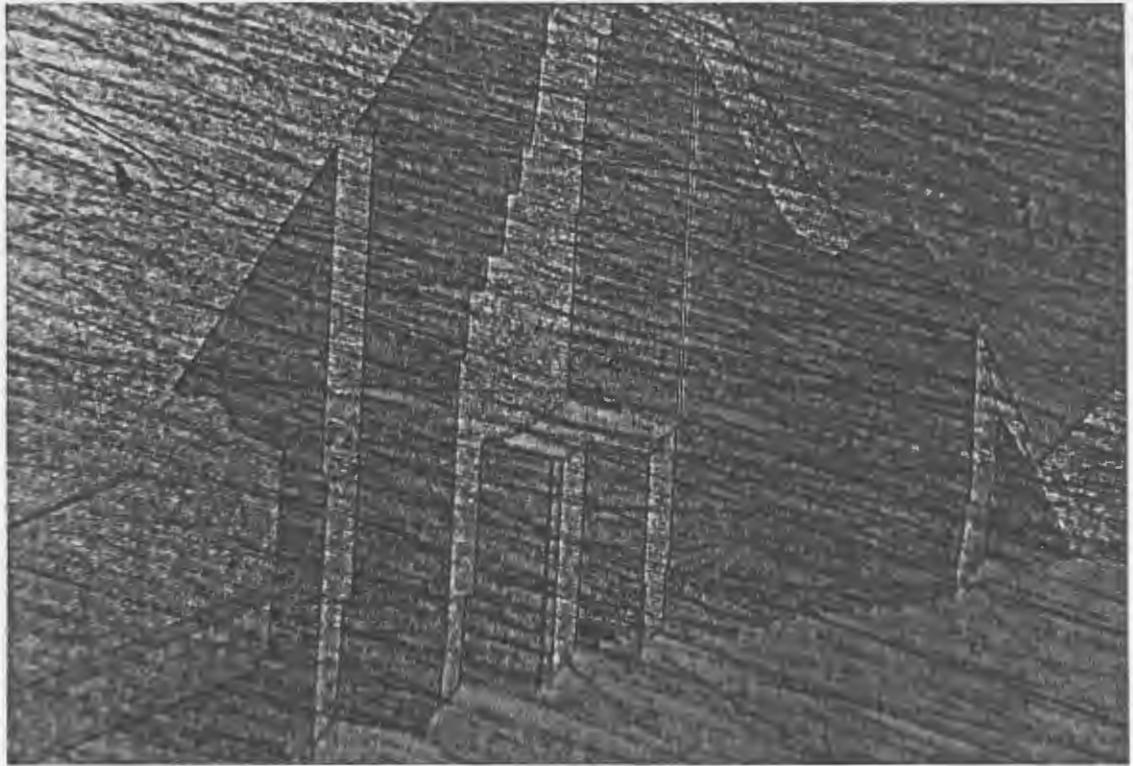


Figura 24b: CRISTAL 4 ; policristal com ocorrência de "twins"; ataque: reagente 3  
ampliação: 140 X - luz polarizada.

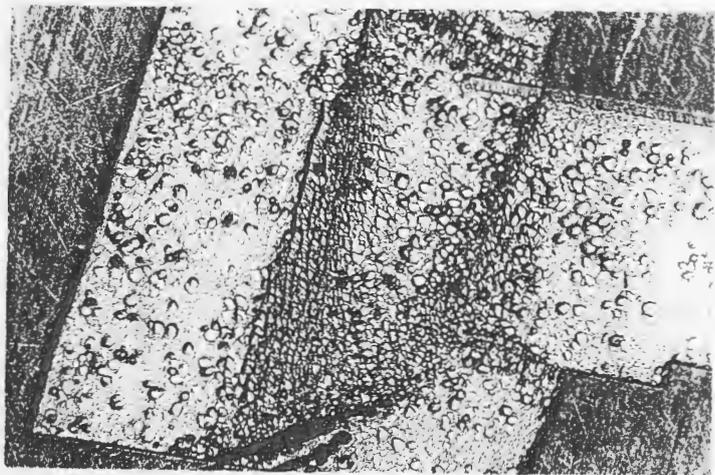


Figura 24c: CRISTAL 4; grão contendo grande quantidade de "etch pits". ataque: CP4  
aumento: 250 X.

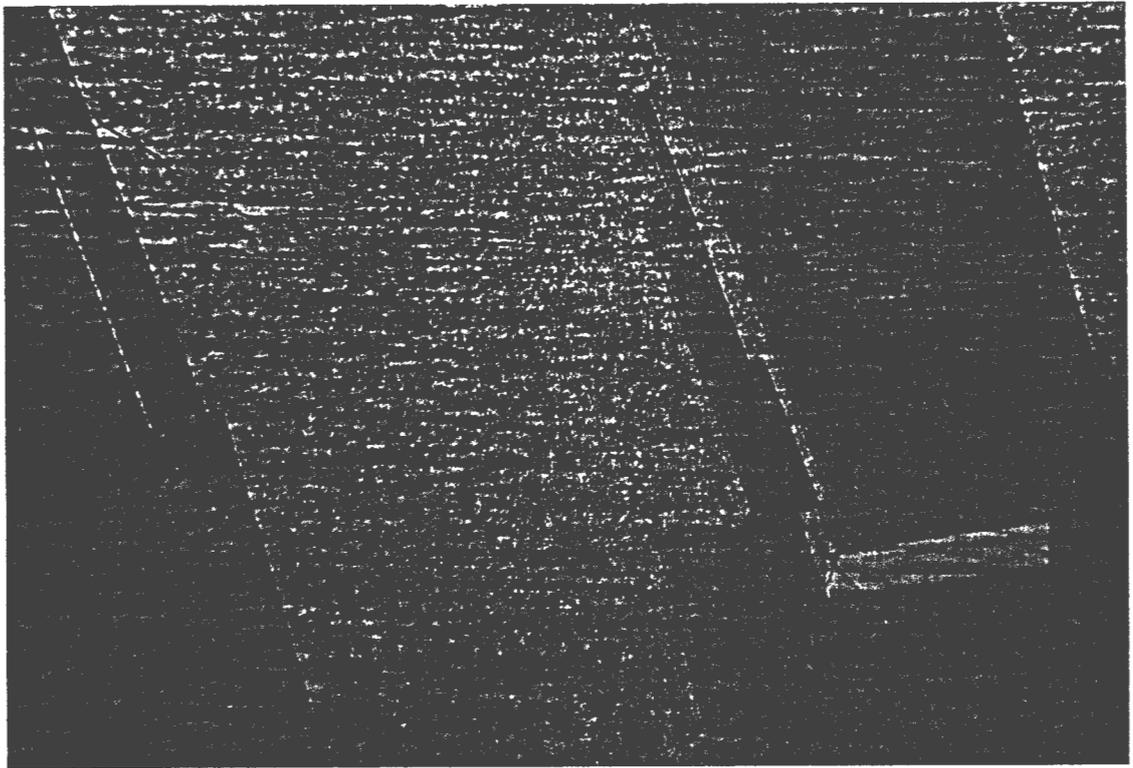


Figura 24d: CRISTAL 4; "twins" lamelares no policristal; ataque: reagente 3  
ampliação: 140 X - luz polarizada.

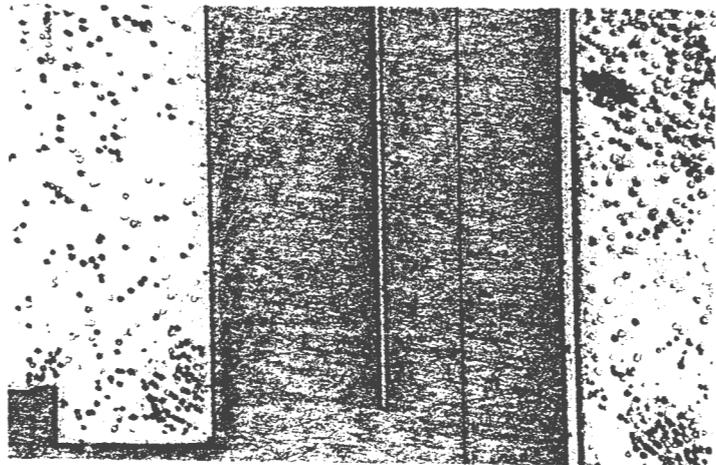


Figura 24e: CRISTAL 4; "twin" cercado de grãos contendo grande quantidade de "pits"  
ataque: CP4 aumento 100 X.

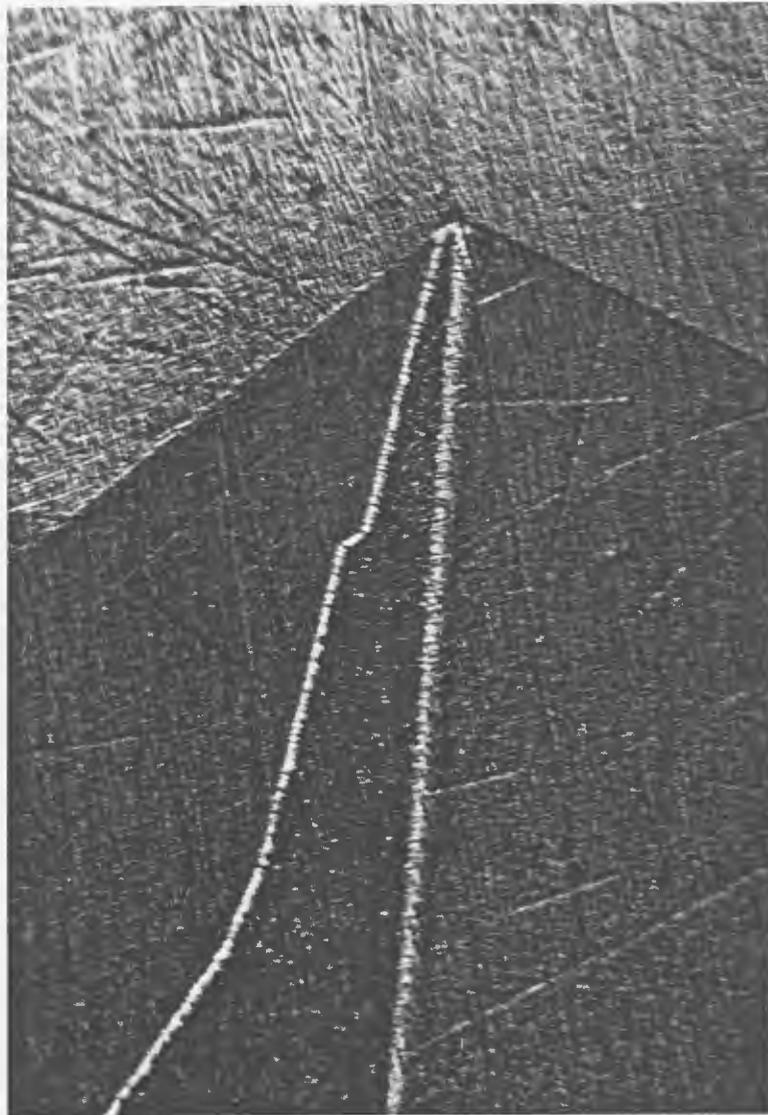


Figura 24f: CRISTAL 7; região policristalina evidenciada pelos diferentes grãos; ataque: CP4  
aumento: 300 X - luz polarizada.

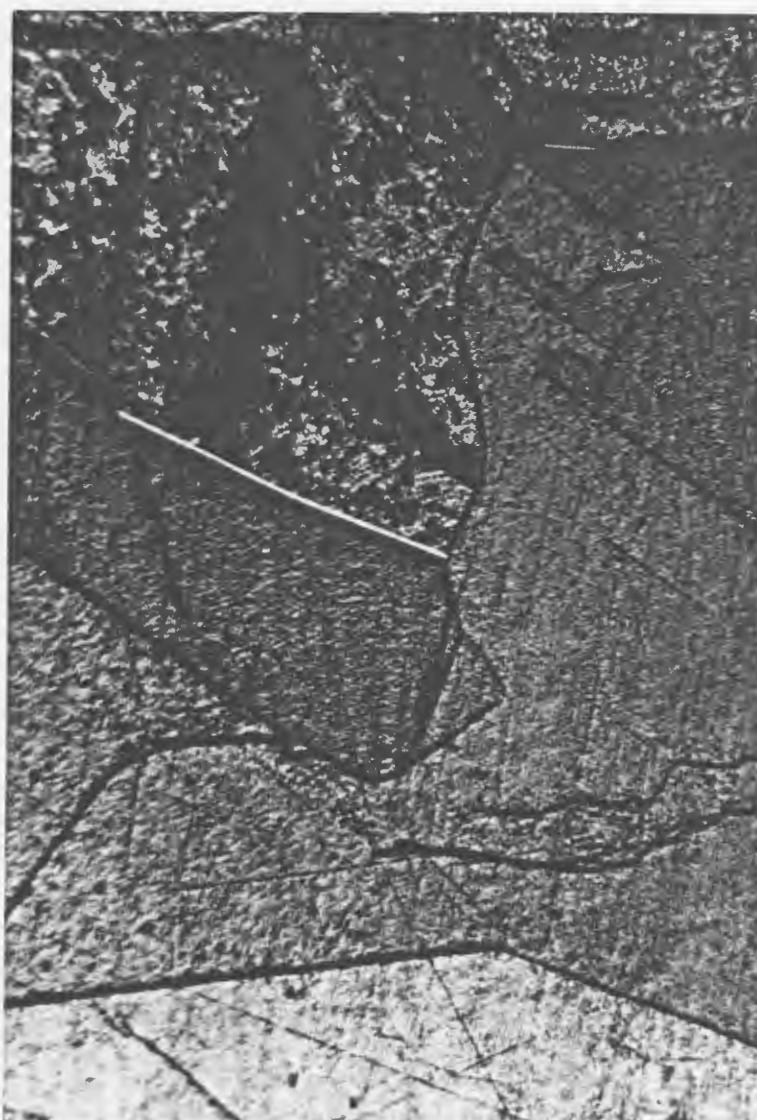


Figura 24g: CRISTAL 4; Nota-se aqui que alguns grãos apresentam "etch pits", enquanto que em outros eles não aparecem, presumivelmente por não serem revelados por este reagente nesta direção.  
ataque: CP4      aumento: 280 X  
luz polarizada.



Figura 24h: Idem anterior (24g) com maior ampliação. aumento: 450 X. luz polarizada.

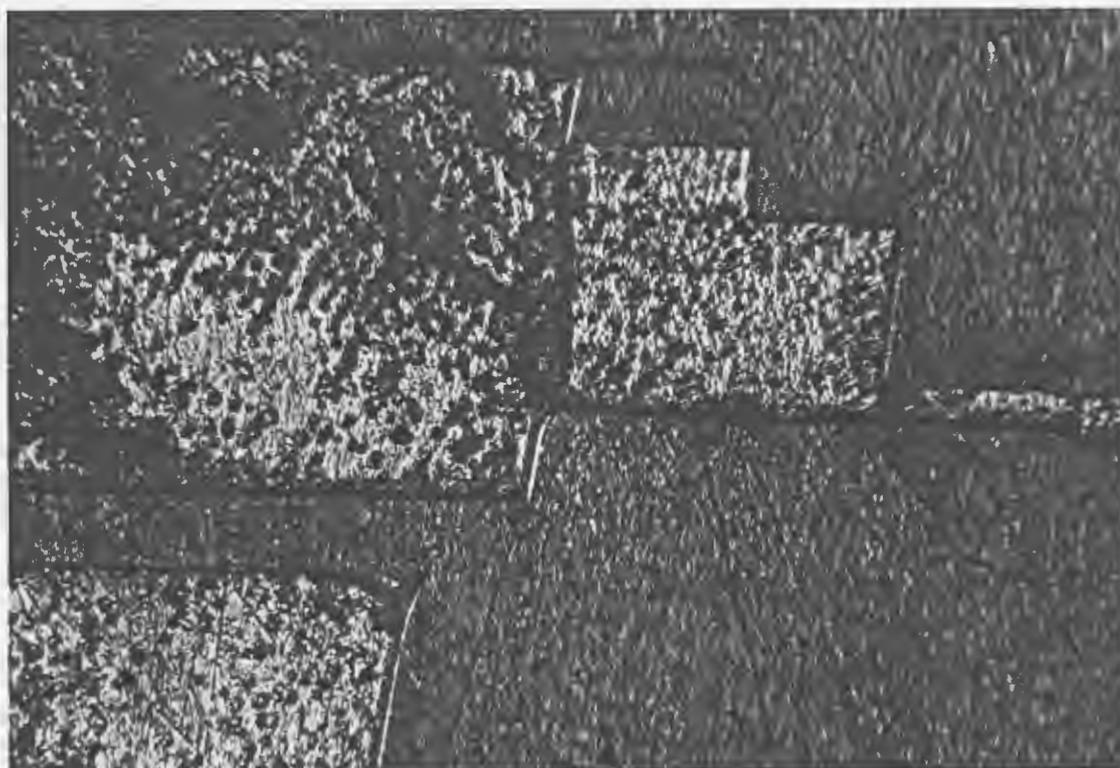


Figura 24i: CRISTAL 4; Novamente ocorrem grãos com e sem "pits". ataque: CP4 aumento: 280 X - luz polarizada.

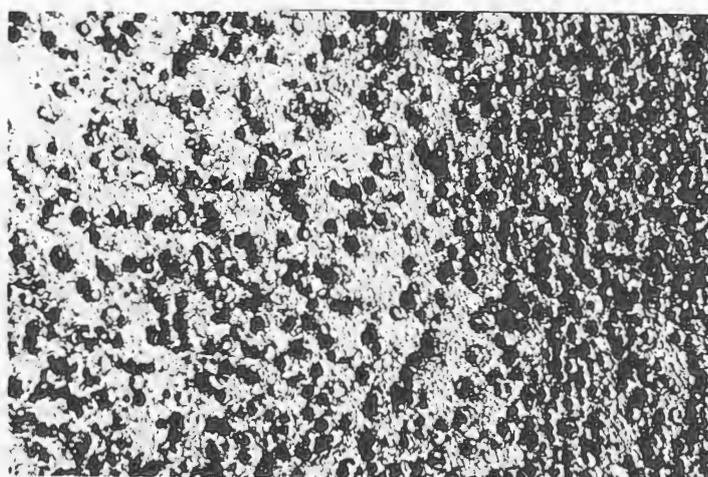


Figura 24j: CRISTAL 4; região contendo grande concentração de "pits", indicando elevada densidade de discordâncias. ataque: CP4 aumento: 250 X.

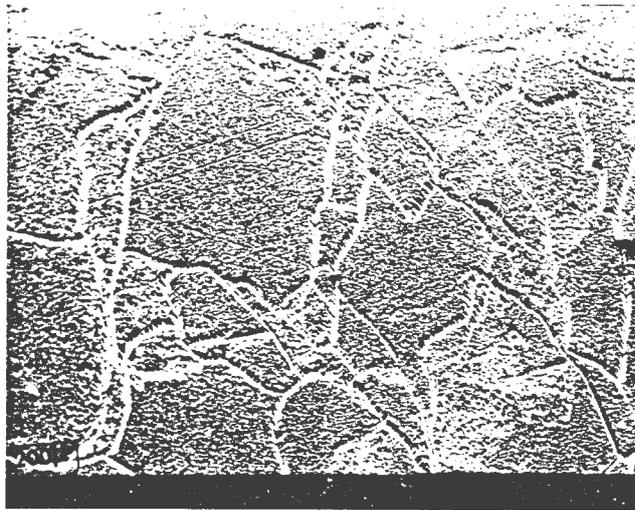


Figura 24k: CRISTAL 5; Linhas irregulares provavelmente são contornos de baixo ângulo, já que se trata de um monocristal. ataque: reagente 2 ampliação: 55 X microscópio eletrônico de varredura.

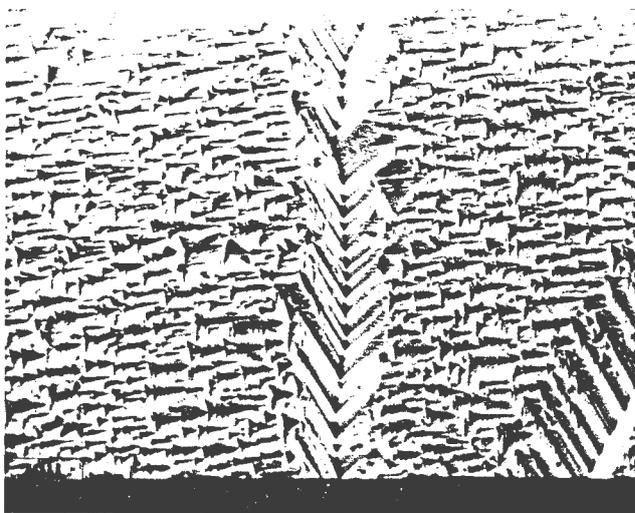


Figura 24l: Ampliação da figura anterior mostrando que a textura é aparentemente a mesma tanto à esquerda como à direita do contorno. ampliação: 550 X microscópio eletrônico de varredura.

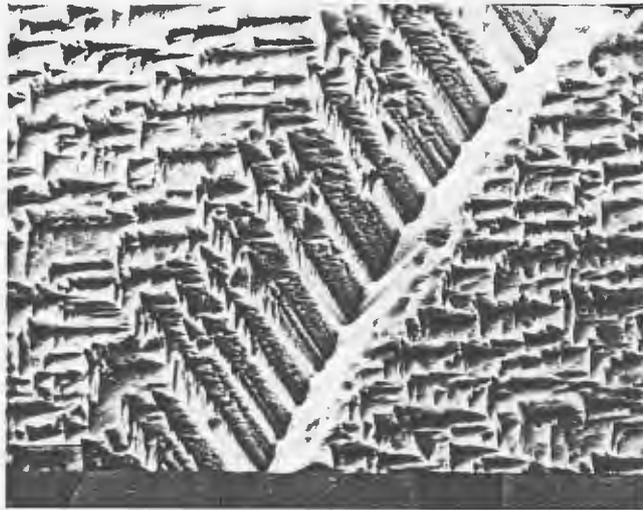


Figura 24m: Mesma região da figura anterior com maior ampliação, mostrando o efeito mais pronunciado do reagente na porção superior do que na inferior do contorno. ampliação: 1100 X - M.E.V.



Figura 24n: Idem anterior com maior aumento, mostrando em detalhe o contorno. aumento: 2750 X microscópio eletrônico de varredura.

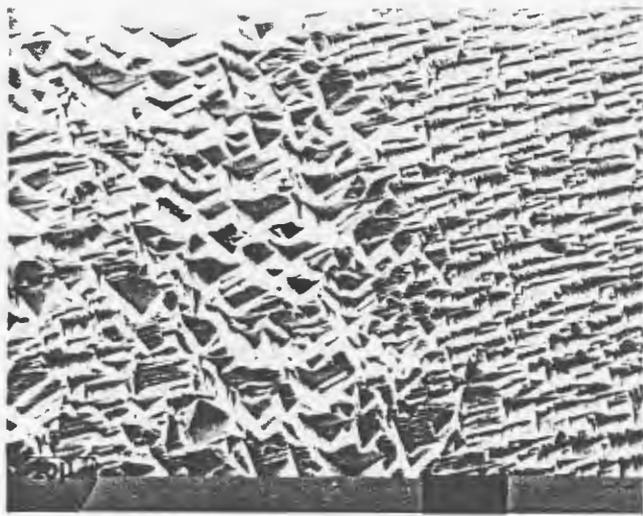


Figura 24o: Outra vista da mesma série anterior. Em toda a série não se nota a presença de "pits", aparentando ser a direção de crescimento deste cristal uma dir. em que os mesmos não se formam, como sugere GATOS [28]. ampl.: 550 X.

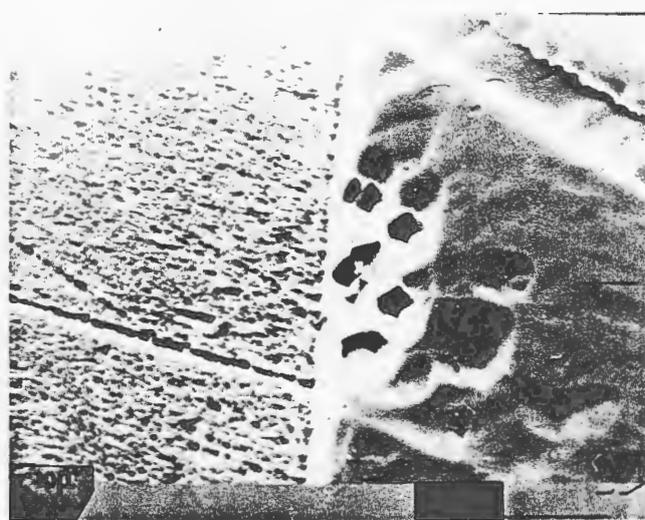


Figura 24p: CRISTAL 3. Região de ocorrência de um "twin". Nota-se a diferença de textura entre os dois lados e o acúmulo de "pits" hexagonais. aumento: 1100 X - M.E.V.

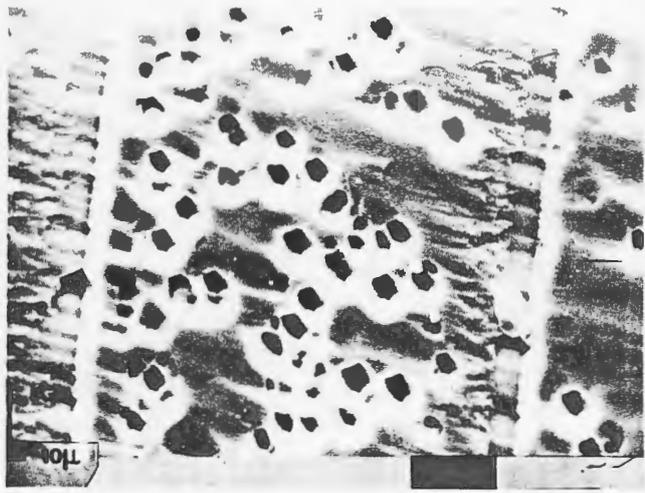


Figura 24q: Idem anterior numa região com maior densidade de "pits" hexagonais, todos sobre o "twin". aumento: 1100 X - M.E.V.

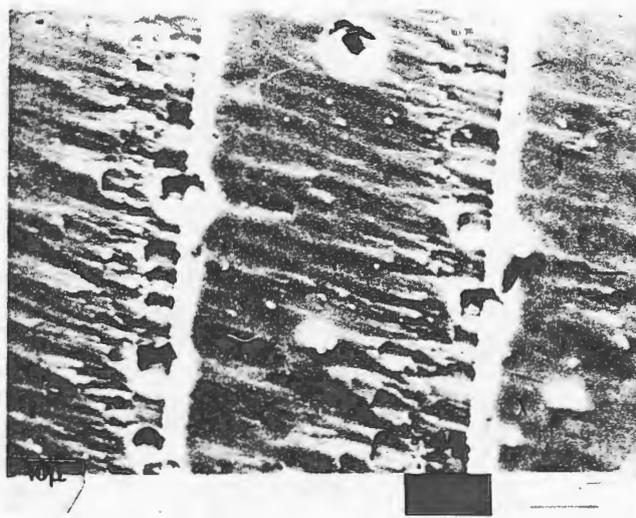


Figura 24r: Idem anterior mostrando a concentração dos "pits" junto aos bordos do "twin". aumento: 1100 X -M.E.V.

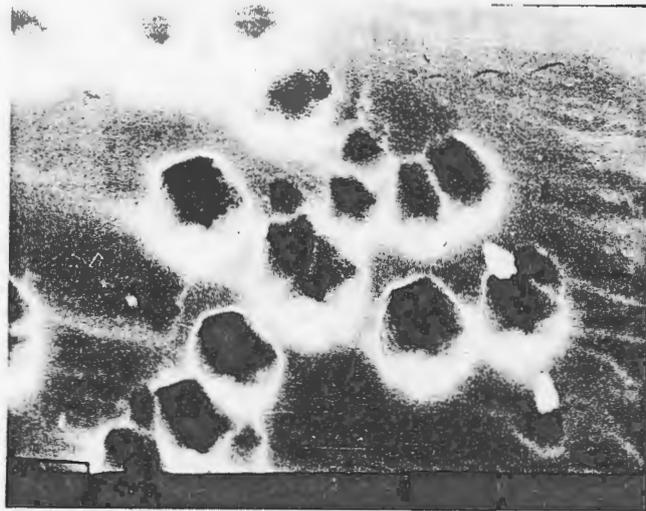


Figura 24s: Vista dos mesmos "pits" de 24p, 24q e 24r com maior ampliação. aumento: 2750 X - M.E.V.

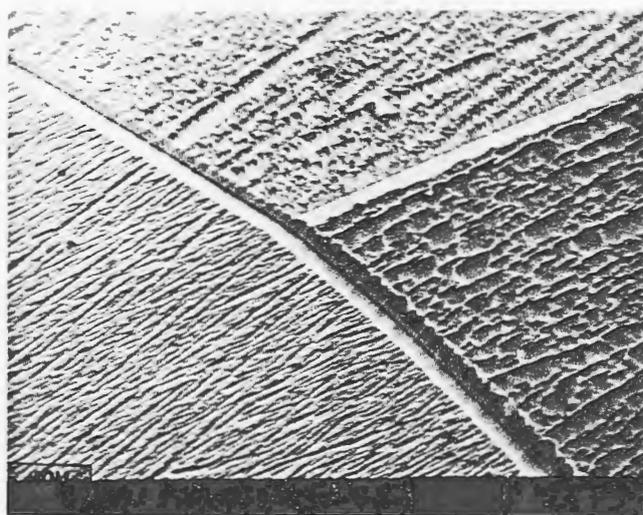


Figura 24t: CRISTAL 4; Contornos de grão, mostrando as diferentes texturas de três grãos distintos no policristal. ataque: CP4 aumento: 1100 X microscópio eletrônico de varredura.

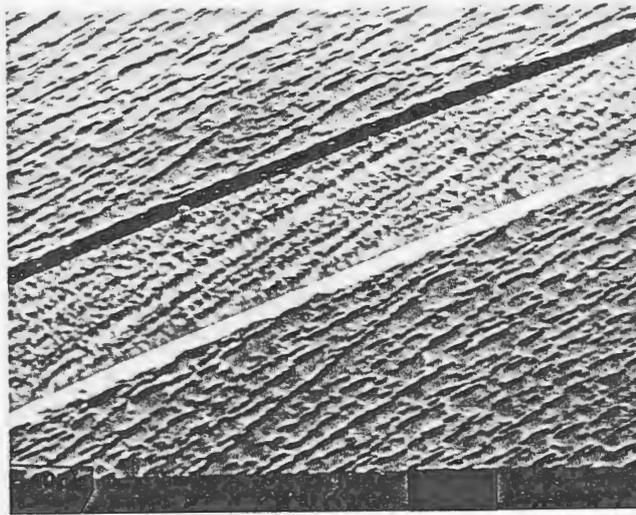


Figura 24u: CRISTAL 4. "twin" lamelar indicando a ligeira diferença de textura na faixa central. ataque: CP4 aumento: 1100 X - M.E.V.

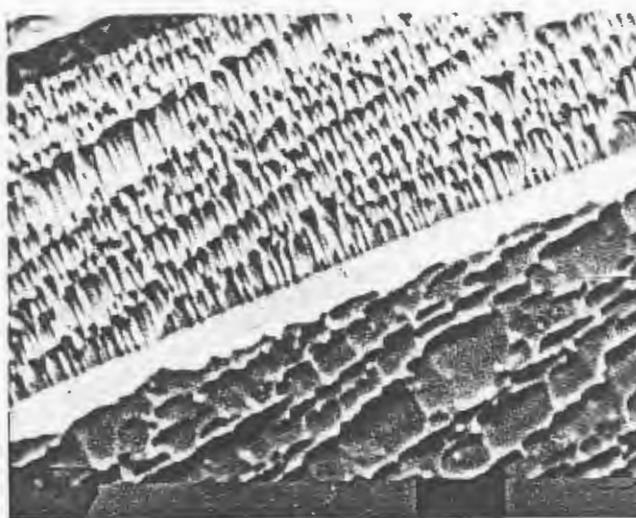


Figura 24v: Idem anterior, com maior magnificação, mostrando o detalhe da textura diferente do "twin". aumento: 2750 X - M.E.V.

Assim, das análises macrográfica e micrográfica observa-se que os CRISTAIS 1, 2 e 5 são monocristalinos em toda a sua extensão a partir do pescoço; o CRISTAL 3 é um monocristal com a ocorrência de "twins" lamelares; o CRISTAL 4 é um policristal com inúmeros grãos e "twins"; o CRISTAL 6 é monocristalino somente a partir do segundo pescoço e o CRISTAL 7 é monocristalino somente na região logo após o pescoço (o mais fino pescoço de todos os cristais crescidos) já que em seguida houve a solidificação do banho ao redor do cristal, nucleando diversos grãos.

#### 4.4.2 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS

##### 4.4.2.1 - RESISTIVIDADE

As tabelas IVa e IVb a seguir mostram os resultados das medidas de resistividade realizadas em algumas amostras, bem como os valores medidos por outros autores para comparação.

Os valores de resistividade medidos por diferentes métodos para as amostras dos cristais crescidos variaram um pouco em torno dos valores encontrados por outros pesquisadores, ficando contudo dentro da mesma ordem de grandeza dos resultados da literatura, como se pode comparar pelo exame das tabelas IVa e IVb.

As figuras 25 a seguir mostram o comportamento da resistividade com a temperatura de quatro amostras monocristalinas. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Resistividade do Instituto de Física IF-UFRGS.

Tabela IVa: Resistividade (em  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) de alguns cristais de GaSb

AMOSTRA	LAMEP	Lab. de Magnetismo	Lab. de Resistividade
CRISTAL 1	0,06 (300K)	0,06 (300K)	0,068 (300K) 0,094 ( 77K)
CRISTAL 2	0,10 (300K)	0,06 (300K)	0,084 (300K) 0,140 ( 77K)
CRISTAL 3	0,11 (300K)	0,15 (300K)	0,101 (300K) 0,139 ( 77K)
CRISTAL 5	0,67 (300K)	0,14 (300K) 0,16 ( 77K)	0,106 (300K) 0,153 ( 77K)

Tabela IVb: Resistividade (em  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) de monocristais de GaSb (dados da literatura)

Referência [52]	0,05 - 0,07 (300K)	0,05 - 0,06 (300K)
Referência [14]	0,07 (300K)	0,13 ( 77K)
	0,09 (300K)	0,12 ( 77K)

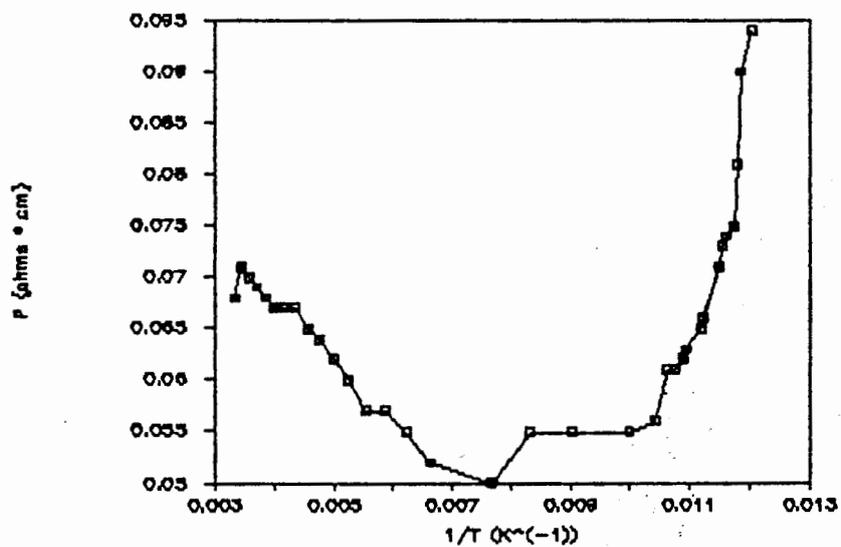


Figura 25a: Curva da Resistividade em função da Temperatura para o CRISTAL 1

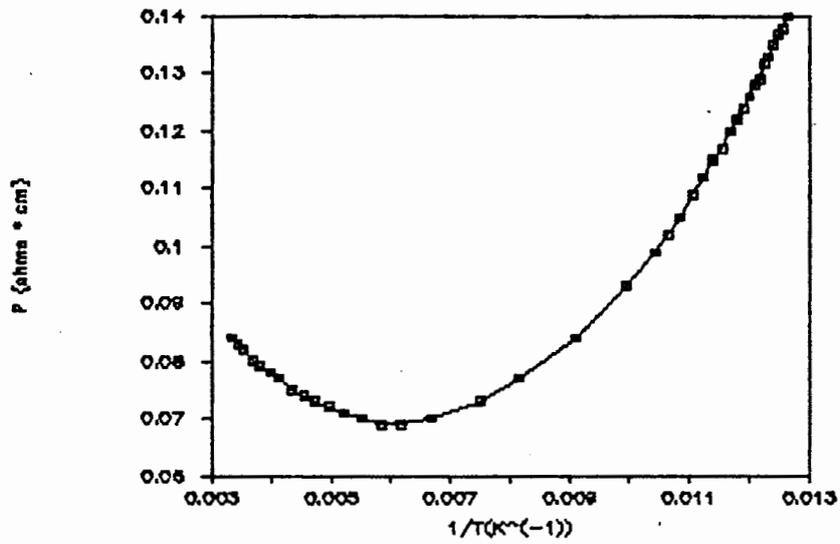


Figura 25b: Curva da Resistividade em função da Temperatura para o CRISTAL 2.

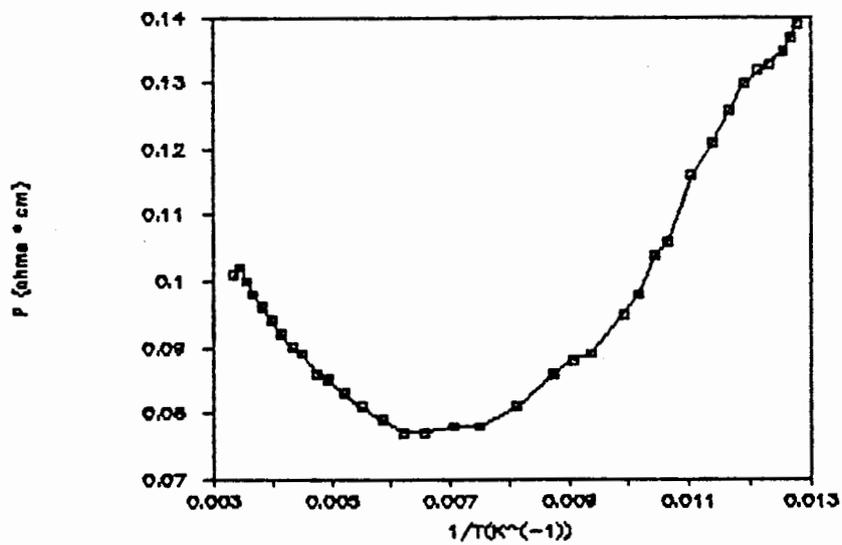


Figura 25c: Curva da Resistividade em função da Temperatura para o CRISTAL 3.

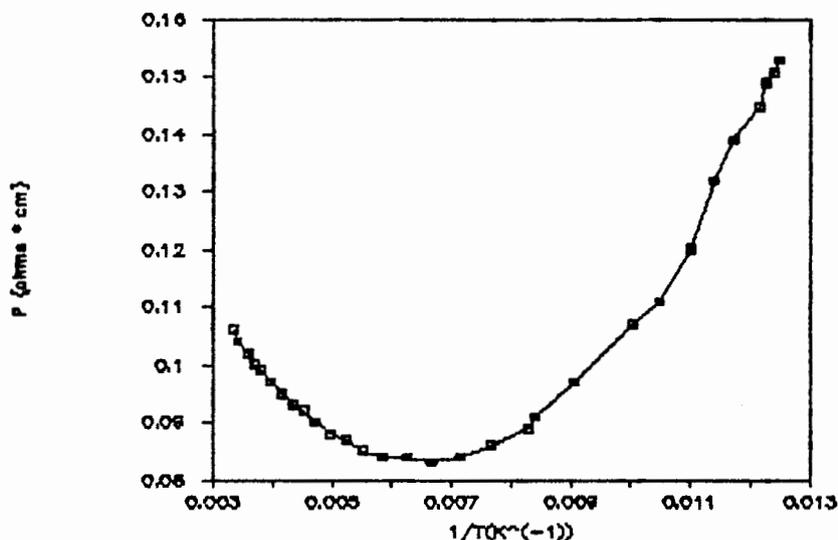


Figura 25d: Curva da Resistividade em função da Temperatura para o CRISTAL 5.

Nota-se que em todos os casos a resistividade das amostras diminuiu um pouco com a queda da temperatura para só depois aumentar, o que pode estar ligado a uma possível ionização de impurezas nestas temperaturas. As leituras para a construção do gráfico do CRISTAL 1 foram prejudicadas por um excessivo ruído na rede de alimentação, razão pela qual o gráfico apresenta pontos tão disformes.

#### 4.4.2.2 - EFEITO HALL

Através do Efeito Hall foram determinadas propriedades dos cristais tais como tipo de condutividade, concentração de portadores e mobilidade. As tabelas Va e Vb a seguir mostram os resultados das medidas realizadas no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física IF-UFRGS bem como os valores obtidos por outros autores para comparação.

Tabela Va - Tipo de Condutividade, Concentração de Portadores e Mobilidade Hall de Alguns Monocristais de GaSb.

AMOSTRA	CONDUTIVIDADE	CONC. DE PORTADORES (por c.c.)	MOBILIDADE HALL (sq.cm/V.s)	CONSTANTE HALL (RH)
CRISTAL 1	tipo-p	9,10.E16	1000	80 (300K)
CRISTAL 2	tipo-p	1,04.E17	718	71 (300K)
CRISTAL 3	tipo-p	1,02.E17	612	72 (300K)
CRISTAL 5	tipo-p	1,07.E17 1,64.E16	553 2488	69 (300K) 448 ( 77K)

Tabela Vb: Tipo de Condutividade, Concentração de Portadores e Mobilidade Hall de Monocristais de GaSb (dados da literatura).

	CONDUTIVIDADE	CONC. DE PORTADORES (por c.c.)	MOBILIDADE HALL (sq.cm/V.s)	CONSTANTE HALL (RH)
Ref.[52]	tipo-p	1,0-1,5.E17	690-740	49 (300K)
		1,3-2,1.E17	675-760	35 (300K)
Ref.[14]	tipo-p	1,22.E17	700	60 (300K)
		1,66.E16	2960	443 ( 77K)
		1,06.E17	790	69 (300K)
		1,67.E16	3028	441 ( 77K)
		1,01.E17	698	73 (300K)
		1,56.E16	3025	471 ( 77K)

Devido à instrumentação utilizada nas medidas de Efeito Hall, os valores

encontrados para o Coeficiente Hall (RH) e por consequência da Concentração de Portadores e da Mobilidade Hall são aproximados; sendo, contudo, bastante próximos dos valores citados pela literatura como se pode comparar pelo exame das Tabelas Va e Vb. A Condução do tipo-p se considera ser devida à presença de aceptores residuais, originários de defeitos intrínsecos [57].

#### 4.4.3 - ORIENTAÇÃO CRISTALOGRAFICA

Dos CRISTAIS 3 e 5 foram obtidos Diagramas de Laue (refractogramas de raios-X) e construídas projeções estereográficas dos pontos destes diagramas para a determinação da direção de crescimento destes cristais de GaSb. Em ambos os casos, a orientação do monocristal obtido é  $\langle 111 \rangle$ , uma direção de fácil crescimento para compostos como o GaSb (quando se parte de uma semente monocristalina orientada esta normalmente é orientada  $\langle 111 \rangle$ ).

## 5 - CONCLUSÕES

No contexto em que este trabalho foi realizado pode-se concluir que:

1) As etapas de purificação da matéria-prima, síntese do composto e crescimento de cristais com ou sem o uso de encapsulantes líquidos foram bastante satisfatórias visto que partindo de materiais "low-grade" do ponto de vista da microeletrônica chegou-se a lâminas monocristalinas com características elétricas próximas às desejadas para o uso deste material em dispositivos eletrônicos. O nível de defeitos presente nos cristais, no entanto, ainda é demasiadamente elevado.

2) O sistema experimental utilizado, um forno Czochralski "standard", projetado e desenvolvido para o crescimento de cristais de InSb sem o uso de encapsulante, se mostrou eficiente no crescimento "LEC" de monocristais de GaSb. As modificações realizadas no equipamento original, principalmente em relação ao controle de temperatura no banho e movimentação do forno, foram fundamentais na melhoria das condições de crescimento de cristais, tornando o sistema mais operacional.

3) O crescimento encapsulado de cristais deste material representa uma técnica eficiente e cômoda em relação às demais técnicas de crescimento de cristais "bulk", principalmente pelo fato de poder ser praticada em equipamento Czochralski comum.

4) A utilização da técnica de DASH [21] é fundamental para a obtenção de monocristais quando se parte de sementes policristalinas, pois sem a formação de um fino pescoço na etapa inicial de crescimento as chances de resultar um monocristal são mínimas, pois o cristal ao crescer copia o hábito da semente. O controle da operação de "empescoamento" ("necking") e

posteriormente do diâmetro do cristal é realizado operacionalmente por dois parâmetros, a velocidade de puxamento da semente e a temperatura do banho. Verificou-se neste trabalho que a variação da velocidade de puxamento da semente, na faixa de variação disponível no equipamento utilizado (de 8 a 20 mm/h), não causou variações no diâmetro do cristal aos níveis necessários para a formação do pescoço; o que se conseguiu, por outro lado, com relativa facilidade pelo controle da temperatura do banho.

5) A prática do operador é um fator da máxima importância, conjugando "arte e ciência" no crescimento de cristais, como sugere o título da obra de GILMAN em [81]: "The Art and Science of Growing Crystals".

6) Cada um dos encapsulantes utilizados apresenta características diferentes e não se pode por isso recomendar qual o melhor. Ambos são bons e cada qual tem seus "defeitos".

7) Quanto à obtenção de cristais monocristalinos, a técnica "LEC" possibilita esta realização com relativa facilidade, sendo o fator preparação da semente, contudo, da máxima importância no sucesso da operação.

8) A produção de óxido bórico + criolita, utilizados como encapsulante na técnica "LEC" e desenvolvida paralelamente a este trabalho, representa uma técnica simples, acessível e de fácil domínio, substituindo a necessidade de importação (um processo demorado em nosso país) de um insumo de alto custo.

9) Quanto à confiabilidade das medições de propriedades elétricas conclui-se que são bastante razoáveis, pois as medidas realizadas em diferentes laboratórios se mantiveram dentro de uma mesma ordem de grandeza (ver tabela IVa) para o caso da medida de resistividade, que foi possível de ser realizada em três laboratórios distintos.

10) No que se refere ao assunto análise química, sente-se ainda uma pronunciada carência de disponibilidades de análise e confiabilidade dos resultados, que pode vir a ser suprida em parte pelo aprofundamento do domínio da técnica de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

## 6 - SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Neste trabalho foram crescidos sete cristais de GaSb, usando três técnicas ou variações, o que fez com que o número de cristais crescidos por cada técnica (ou variação) fosse muito pequeno para se poder comparar por exemplo as características de cristais crescidos com os encapsulantes  $B_2O_3 + Na_3AlF_6$  3,2% mol. ou NaCl-KCl. Este estudo seria então uma sugestão de continuidade a este trabalho; crescer vários cristais variando unicamente o tipo de encapsulante. Para tanto, o Laboratório de Metais Puros já conta com toda a infra-estrutura e matérias-primas, bem como com um considerável volume de bibliografia e registro dos experimentos já conduzidos.

Outra sugestão é a aquisição de sementes monocristalinas orientadas para aumentar a eficiência e reprodutibilidade do método.

Também sugerimos um estudo a respeito da introdução de discordâncias nos cristais a partir da utilização da técnica de refusão ("back-melting") de DASH [21], no sentido de obter cristais com uma densidade de discordâncias menor do que a dos crescidos neste trabalho.

A determinação da orientação cristalográfica dos cristais de GaSb pelo estudo de "etch pits" é também um trabalho que daria continuidade a este, além de ser completamente factível com as disponibilidades que este laboratório apresenta, fator este muito importante no momento da escolha de um tema para trabalho.

A influência de tratamentos térmicos nas características elétricas e no nível de defeitos de lâminas monocristalinas de GaSb é também uma proposta interessante de continuidade.

No que se refere ao controle das condições de crescimento, fazer o controle

via computador seria um avanço importante na automatização do processo. Por fim pode-se sugerir também que sejam estendidos laços com outros pesquisadores, laboratórios e indústrias, quem quer que sejam e onde quer que estejam, pois a comunicação e troca de informação é fundamental e não há muitas pessoas trabalhando no assunto a que este trabalho se refere ao nosso redor. Destacamos aqui o Laboratório de Pesquisa da AT & T Bell Company, que vem desenvolvendo importantes trabalhos com o crescimento de cristais de GaSb e cujo diretor, R.A.Laudise, em mais de uma oportunidade teve a fineza de responder às questões que este autor lhe formulou e de enviar seus trabalhos.

7 - ANEXOS

7.1 - ANEXO I - TABELA PERIÓDICA DETALHADA

# PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

### Table of Radioactive Isotopes

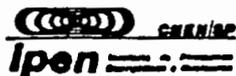
Naturally occurring radioactive isotopes are indicated by a blue mass number. Half lives are in parentheses where s, m, h, d and y stand for seconds, minutes, hours, days and years respectively. The symbols describing the mode of decay and resulting radiation are defined as follows:

α alpha particle L L-electron capture  
β beta particle SF spontaneous fission  
β<sup>+</sup> positron γ gamma ray  
K K-electron capture e<sup>-</sup> internal electron conversion

GROUP IA																		GROUP IIA																		GROUP IIIA																		GROUP IVA																		GROUP VA																		GROUP VIA																		GROUP VIIA																		GROUP VIIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330	1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340	1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350	1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360	1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370	1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380	1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390	1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400	1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410	1411	1412	1413	1414	1415	1416	1417	1418	1419	1420	1421	1422	1423	1424	1425	1426	1427	1428	1429	1430	1431	1432	1433	1434	1435	1436	1437	1438	1439	1440	1441	1442	1443	1444	1445	1446	1447	1448	1449	1450	1451	1452	1453</

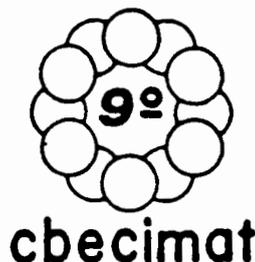


7.2 - ANEXO II - OBTENÇÃO DO ÓXIDO  $B_2O_3$  PARA UTILIZAÇÃO COMO ENCAPSULANTE NO  
CRESCIMENTO CZOCHRALSKI DE MONOCRISTAIS DO SEMICONDUTOR GaSb



OBTENÇÃO DO ÓXIDO  $B_2O_3$  PARA UTILIZAÇÃO COMO  
ENCAPSULANTE NO CRESCIMENTO CZOCHRALSKI DE  
MONOCRISTAIS DO SEMICONDUTOR GaSb

Ricardo Rütger  
Arno Müller  
Centro de Tecnologia - UFRGS



O óxido bórico ( $B_2O_3$ ) tem emprego bastante difundido como encapsulante na técnica LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) de crescimento de monocristais de semicondutores tais como o GaSb e outros compostos III-V. A técnica consiste em um líquido com características apropriadas que recobre o banho líquido protegendo o mesmo de perdas do composto volátil (Sb). A obtenção do  $B_2O_3$ , por desidratação do  $H_2BO_3$ , sob condições apropriadas é proposta. O processo envolve grandes perdas de água além da formação de um composto intermediário. O produto obtido é um vidro de elevada higroscopicidade, que deve ser armazenado sob condições apropriadas.

## INTRODUÇÃO

Este trabalho, tem por objetivo descrever a obtenção de óxido bórico p.a. ( $B_2O_3$ ), a partir do composto ácido ortobórico, para posterior utilização deste óxido como encapsulante no método Czochralski de crescimento de monocristais.

O vidro  $B_2O_3$  tem aplicação bastante definida e freqüente como encapsulante na técnica LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) de crescimento de monocristais semicondutores de GaSb e outros.

A obtenção do referido vidro por desidratação do ácido ortobórico sob condições apropriadas de tempo, temperatura e meio de aquecimento é proposta. O processo se dá com o desprendimento de grandes quantidades de vapor d'água, além da formação de um composto intermediário. O resfriamento para solidificação não pode portanto ser realizado em presença de água, devendo-se para isso utilizar o composto  $CCl_4$ .

O mercado brasileiro não dispõe deste vidro em estoque e a compra no exterior é demorada e burocratizada, além de dispendiosa. Estas razões por si só justificam a prática deste processo relativamente simples e de baixo custo, já que o composto de partida (ácido ortobórico p.a.) é um reagente barato e de fácil aquisição no mercado nacional.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### A Técnica do Líquido Encapsulante no crescimento de monocristais de GaSb pelo método Czochralski.

O método Czochralski de crescimento de monocristais consiste em que seja fundido, em um cadinho apropriado, o material do qual se quer obter um monocristal. Um cristal semente é baixado no banho e, depois que o molhamento é observado, ele é lentamente puxado. As condições de temperatura, atmosfera do forno, velocidade de rotação e puxamento da semente são severamente controladas. A figura 1 mostra um esquema da técnica Czochralski.

A Técnica do Líquido Encapsulante no

método Czochralski consiste no uso de um líquido inerte sobre o banho fundido e que funciona como selo para evitar a perda de componentes voláteis de compostos dissociáveis ou de compostos fundidos (Sb no caso do composto GaSb). É um desenvolvimento tecnológico muito útil e importante, particularmente na solidificação controlada de semicondutores dos compostos III-V.

O encapsulante deve apresentar certas características e propriedades tais como estabilidade física e química com relação ao cadinho de fusão e à atmosfera reinante no sistema, transparência na região espectral visível, densidade inferior à do material fundido e baixo ponto de fusão. Outra propriedade importante do encapsulante é sua habilidade de molhar o cristal, o material fundido e o cadinho. A dependência da viscosidade com a temperatura combinada com as propriedades de molhabilidade do encapsulante é que determinarão a espessura do filme que adere ao cristal recém puxado e evitarão perdas, na forma de vapor, deste sólido.

Alguns autores obtiveram êxito no crescimento de monocristais de GaSb com o uso da mistura eutética NaCl-KCl como encapsulante [1]. O uso de  $B_2O_3$ , foi proposto mais recentemente [2]. A figura 2 mostra um esquema da técnica LEC.

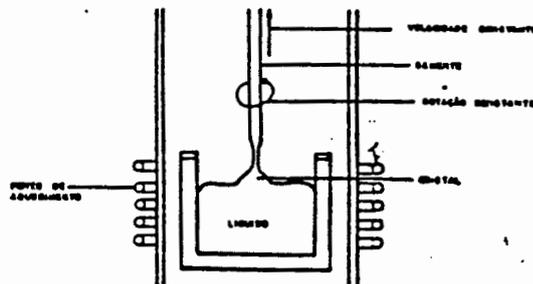


Fig.1: Esquema da Técnica Czochralski

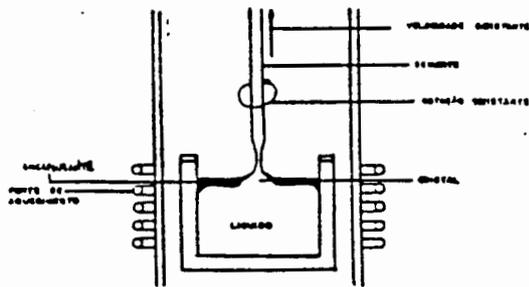


Fig. 2: Esquema da Técnica LEC

O ponto de amolecimento do  $B_2O_3$  é de aproximadamente  $450^\circ C$  e é mais baixo do que o ponto de fusão do GaSb ( $713^\circ C$ ) e sua pressão de vapor é desprezível a temperaturas abaixo de  $1150^\circ C$ . Além disso o GaSb, o Ga e o Sb são insolúveis no  $B_2O_3$  fundido e não reagem com ele. O  $B_2O_3$  fundido é ópticamente transparente, o que permite a observação direta da interface entre o cristal que está crescendo e o banho líquido. Assim o  $B_2O_3$  apresenta muitas vantagens como encapsulante. Sua viscosidade, no entanto, é por demais elevada para que seja aplicado no estado puro ao crescimento de GaSb a partir do banho líquido. Pode-se adicionar ao  $B_2O_3$  um soluto, de modo a diminuir sua viscosidade na faixa de temperatura próxima aos  $713^\circ C$ .

Vários estudos foram realizados considerando os efeitos de solutos diversos na viscosidade do  $B_2O_3$  fundido e alguns óxidos alcalinos ( $Li_2O, Na_2O, Cs_2O$ ) e fluoretos ( $NaF, KF, Na_3AlF_6$ ) foram selecionados como solutos possíveis para diminuir a viscosidade deste óxido. Dentre estes, a composição  $B_2O_3 + 3,2\%$  molar  $Na_3AlF_6$  se mostrou bastante apropriada para o crescimento de cristais de GaSb [2].

#### O composto $B_2O_3$ (óxido bórico ou anidrido bórico)

A variedade dos produtos é um ponto notável na química do boro há já muito tempo. O principal óxido,  $B_2O_3$ , é obtido por fusão do ácido bórico. Normalmente se forma um vidro, que só com muita dificuldade se consegue cristalizar. Ele é ácido, reagindo com a água para originar  $B(OH)_3$  e, quando fundido, dissolve muitos óxidos metálicos originando vidros bóricos [3].

O método usual de preparação consiste em desidratar completamente o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) por ação do calor segundo a reação:



Quando aquecido o ácido bórico perde água em etapas:



A literatura especializada recomenda que o ácido bórico p.a. seja desidratado em cadinho de magnésia, alumina ou outro material com o qual o  $B_2O_3$  não reaja ou se contamine, e seja mantido ao rubro por muitas horas, pois o líquido viscoso assim obtido retém os últimos traços de água justamente por sua elevada viscosidade. Após é vazado sobre uma placa de platina. A massa vítrea e limpa, após solidificação, é colocada imediatamente em recipiente hermético.

A massa obtida por esse procedimento é

muito dura e difícil de cominuir. Outro método consiste em aquecer o material até  $800^\circ C$  e, depois de deixá-lo ao rubro por diversas horas, verter o anidrido líquido em tetracloreto de carbono à temperatura de  $0^\circ C$ . Assim se obtém grãos bastante friáveis. O anidrido bórico preparado por fusão e resfriamento é vítreo, limpo e incolor; brilhante como o vidro, sua densidade é de  $1,825$  a  $21^\circ C$ .

#### O Sistema $B_2O_3 - H_2O$

O diagrama de equilíbrio entre fases sólidas e líquidas é conhecido em todo o domínio das concentrações. Sua obtenção apresentou grandes dificuldades experimentais (tensão de vapor elevada das soluções saturadas; viscosidade das soluções; estabelecimento muito lento dos equilíbrios; ataque ao cadinho de vidro, especialmente pyrex, pelas misturas mais ricas em  $B_2O_3$ ).

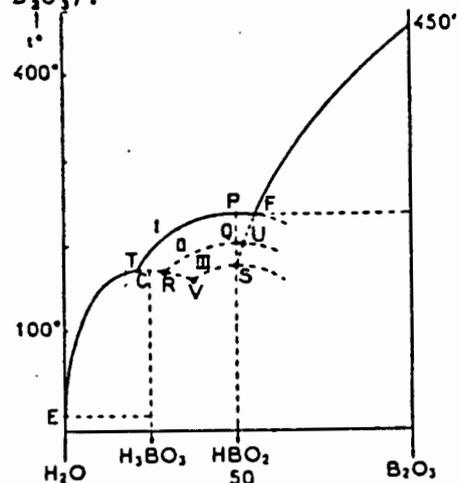


Fig. 3: Diagrama de Equilíbrio.

#### $B_2O_3 - H_2O$ [4]

O sistema apresenta cinco fases sólidas:  $H_3BO_3$ ,  $B_2O_3$ , e três modificações do composto intermediário  $HBO_2$ , duas das quais são metaestáveis.

#### Hidratação

O anidrido bórico é um composto muito higroscópico. Ele fixa a água a  $15^\circ C$  dando origem ao ácido metabórico  $HBO_2$  em uma primeira etapa e depois ao ácido ortobórico  $H_3BO_3$ . Estes dois períodos da hidratação são mostrados na figura 4 a seguir, que relaciona o ganho em peso com o tempo, para uma quantidade conhecida de vidro bórico pulverizado exposto a uma atmosfera saturada de vapor d'água sob temperatura constante.

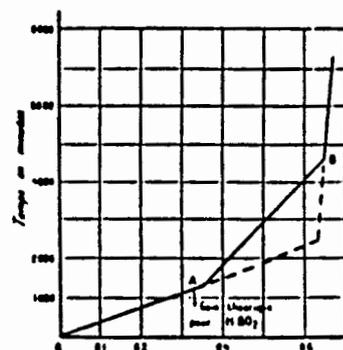


Fig. 4: Etapas da Hidratação do  $B_2O_3$  [4]

A formação do ácido metabórico (segmento OA) é muito mais rápida do que a formação do ácido ortobórico (segmento AB). Contrariamente ao que se admitiu algumas vezes, o anidrido bórico, mesmo pulverizado, não se dissolve em água [3,4,5,6].

Efeito da adição de solutos nas propriedades do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> líquido

O óxido bórico pode ser considerado como um polímero com o tamanho da estrutura unitária diminuindo com o aumento da temperatura, tendo início na mais baixa temperatura na qual o vidro existe. Se não fosse assim, se esperaria que a viscosidade fosse bem menor a baixas temperaturas do que ela realmente é.

O efeito da adição de solutos na viscosidade é similar ao efeito do aumento da temperatura. Assim, quando por exemplo a criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) é adicionada ao óxido bórico, a diminuição inicial da viscosidade pode ser atribuída ao rompimento de ligações B-O-B na rede de triângulos BO<sub>3</sub> (a estrutura do óxido bórico é constituída de uma rede tridimensional de triângulos BO<sub>3</sub>, dispostos ao acaso).

Um aspecto importante deve ser salientado no que se refere à adição de soluto do aumento de temperatura. A adição de criolita promove um decréscimo expressivo no volume molar. Isto é o resultado de um empacotamento ao redor dos íons sódio (Na) de unidades estruturais cujas valências são insaturadas por causa da adição de ânions.

O notável aumento de densidade, acompanhado da diminuição da viscosidade, só parece compatível com o colapso de uma rede grande e aberta em unidades estruturais menores que têm ao mesmo tempo maior mobilidade e empacotamento mais eficiente [5,6,7].

A figura 5 a seguir mostra o comportamento da viscosidade (poise) em função da temperatura para B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro.

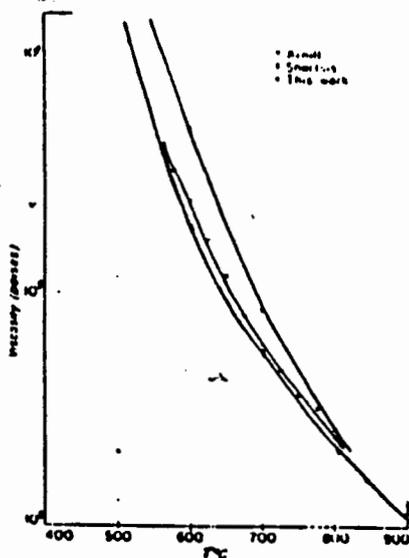


Fig.5: Viscosidade do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em função da Temperatura [5]

A tabela 1 a seguir mostra a viscosidade (poise) do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> para diferentes temperaturas.

Tabela 1: Viscosidade do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com adições de criolita a diferentes temperaturas.

Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	Amolar	600°C	650°C	700°C	750°C
1,6		1080	440	240	140
3,2		480	180	100	72

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A reação de desidratação do H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> envolve uma perda de peso em água da ordem de 43% da massa de ácido adicionada. A reação ocorre com borbulhamento intenso de líquido altamente viscoso. Para evitar o transbordamento o H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> deve ser adicionado em frações até que se complete a massa total desejada.

Neste trabalho utilizou-se um cadinho de alumina para evitar o ataque do mesmo pelo óxido bórico (como ocorre com cadinhos de quartzo) ou a contaminação do banho (como acontece quando se utiliza cadinho de grafite).

Inicialmente o cadinho foi colocado em forno resistivo aberto tipo forno-poço com uma carga inicial de volume não maior do que 1/10 do volume do cadinho, para evitar o transbordamento anteriormente citado. O forno foi então ligado e a temperatura ajustada para 800 °C. À medida em que a carga inicial se vai desidratando é feita a adição de mais H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> até a carga completa.

Completada a carga é feita a adição do soluto Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> para a diminuição da viscosidade do óxido bórico. Neste trabalho se usou a composição com 3,2% molar, que porporciona uma redução de 5,5 vezes no valor da viscosidade para a temperatura de trabalho pretendida no uso final deste vidro (ao redor dos 720 °C).

Em seguida o banho é deixado ao rubro nesta temperatura por 6 horas, depois do que é vazado em tetracloreto de carbono CCl<sub>4</sub> a uma temperatura de 0°C.

O produto obtido após o vazamento é um vidro transparente e límpido, fácil de fragmentar e que deve imediatamente ser armazenado em recipiente hermético (dessecador com sílica-gel) devido à sua elevada higroscopicidade.

CONCLUSÕES

A aplicação do B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtido pelo método descrito, no crescimento de monocristais do semicondutor GaSb na técnica LEC constituiu a verificação experimental deste trabalho. O líquido encapsulante apresentou todas as propriedades desejadas, tais como transparência e viscosidade, permitindo o crescimento de uma série de cristais que comprovaram sua eficiência.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Lavinel G. Ionescu pelas importantes contribuições e apoio à realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

[1] Miyazawa, S., Kondo, S., Naganuma, M., "J. Crystal Growth" 49(1980)670.  
 [2] Katsui, A., Uemura, C., "Japan. J. of Appl. Physics" 19(1980)L318.

- [3] Cotton, A.F., "Advanced Inorganic Chemistry" John Wiley & Sons 229-233.
- [4] Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale" tome VI 1961 Masson et cie, éditeurs - Paris - France.
- [5] Kruh, R., Stern, K.H., "Journal of the American Chemical Society" 78(1956)278-281.
- [6] Pei-ching Li, Ghose, A.C., Gouq-jen Su, "Journal of the American Chemical Society" vol 45 n2(1962)83.
- [7] Shartsis, L., Capps, W., Spinner, S., "Journal of the American Chemical Society" vol 36 n10(1953)319.

#### SUMMARY

Boric oxide ( $B_2O_3$ ) has a widespread use as an encapsulant to the LEC technique (Liquid Encapsulated Czochralski) of single crystal growth of semiconductors such as GaSb and other III-V compounds. The technique consists in having a liquid with suitable viscosity, melting/freezing point and optical transparency to cover the melt surface in order to prevent the loss of the volatile constituent (Sb). No contamination or reaction with the liquid by the encapsulant are also requirements. Obtention of  $B_2O_3$ , (which is a glass with softening point around  $450^\circ C$ ) by dehydration of  $H_2BO_3$ , under appropriate temperature, time and crucible conditions is proposed. The process develops a quite considerable amount of water vapor. Cooling to liquid-solid phase transition is conducted in  $CCl_4$  at a  $0^\circ C$  temperature. The product thus obtained, a vitreous and transparent mass (which indicates its complete dehydration) is then stored in air-proof container to avoid rehydration due to its high hygroscopicity.

## 8.- BIBLIOGRAFIA CITADA

- [1] ARIZUMI, T. & KOBAYASHI, N. The Solid-Liquid Interface Shape During Crystal Growth by the Czochralski Method. Jap. J. of Appl. Phys., 8(9), 1091- 1097, 1969.
- [2] BARANAUSKAS, V. Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores, Campinas, Editora da Unicamp, 1989, 11-94.
- [3] BARCELOS, S.C.; MÜLLER, A. & KISS, F.J. Purificação de Antimônio por Fusão Zonal Horizontal. Anais do 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., 1990, 85-87.
- [4] BAUTISTA, R.G. Gallium Metal Recovery. Journal of Metals, 30-31, 1989.
- [5] BECKER, W.M.; RAMDAS, A.K. & FAN, H.Y. Energy Band Structure of Gallium Antimonide. J. of Appl. Phys., 32(10), 2094-2102, 1961.
- [6] BOTHEREL, P. Antimoine. em: Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Massot et cie, Editeurs, 1961, Tome XI, 495-502.
- [7] BRANDLE, C.D. Growth of 3" Diameter  $Gd_3Ga_5O_{12}$  Crystals. J. of Appl. Phys., 49(3), 1855-1858, 1978.
- [8] BRANDLE, C.D. Crystal Pulling. em: PAMPLIN, B.R. Crystal Growth, Oxford, Pergamon Press, 1980, 275-300.
- [9] BREBRICK, R.F. Quantitative Fits to the Liquidus Line and High Temperature Thermodynamic Data for InSb, GaSb, InAs and GaAs. Metallurgical Transactions, 8A, 403-415, 1977.
- [10] BROWN, G.T.; COCKAYNE, B.; MacEWAN, W.R. & STEWARD, V.W. A Defect Etchant for Single Crystal GaSb. Journal of Materials Science Letters, 1, 253-256, 1982.

- [11] BURTON, J.A.; PRIM, R.C. & SLICHTER, W.P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I & Part II. The Journal of Chemical Physics, 21(11), 1987-1996, 1953.
- [12] CARRUTHERS, J.R. Origins of Convective Temperature Oscillations in Crystal Growth Melts. Journal of Crystal Growth, 32, 13-26, 1976.
- [13] CHRÉTIEN, A. Bore. em: Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Masson et cie, Editeurs, 1961, Tome VI, 137-170.
- [14] COCKAYNE, B.; STEWARD, V.W.; BROWN, G.T.; MacEWAN, W.R. & YOUNG, M.L. The Czochralski Growth of Gallium Antimonide Single Crystals Under Reducing Conditions. Journal of Crystal Growth, 58, 267-272, 1982.
- [15] COSTA, E.M.; BECK, J. & MÜLLER, A. Medidas de Efeito Hall e Resistividade Elétrica em Cristais de InSb Obtidos pelo Método Czochralski. Anais do 9º CBECIMAT, Aguas de São Pedro, S.P., 1990, 239-242.
- [16] COSTA, E.M.; DEDAVID, B.A.; SCHANN, M.R.V.; RÜTHER, R. & MÜLLER, A. Produção de Lâminas Monocristalinas de InSb pelo Método Czochralski. Comunicação Privada, 1990.
- [17] COSTA, E.M. Estudo da Obtenção e Caracterização de Monocristais de InSb pelo Método Czochralski, Porto Alegre, R.S., Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, 1989, 107p. [Dissertação de Mestrado - Metalurgia da Transformação].
- [18] COSTER, D.; KNOL, K.S. & PRINS, J.A. Unterschiede in der Intensitaet der Roentgenstrahlen-Reflexion an den beiden III-Flaechen der Zinkblende. Zeitschrift für Physik, 63, 345-369, 1930.
- [19] COTTON, F.A. & WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text, New York, Interscience Publishers, 1971, 228-233.

- [20] CZOCHRALSKI, J. Ein Neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle. Zeitung für Physikalische Chemie, 92, 219-221, 1918.
- [21] DASH, W.C. Growth of Silicon Crystals Free from Dislocations. J. of Appl. Phys., 30(4), 459-474, 1959.
- [22] DEDAVID, B.A. & MÜLLER, A. Purificação de Alumínio por Fusão Zonal Horizontal. Anais do 7º CBECIMAT, Florianópolis, S.C., UFSC, 1986, 145-148.
- [23] DEDAVID, B.A.; COSTA, E.M.; NOSCHANG, A.B.M. & MÜLLER, A. Avaliação Metalográfica de Cristais de InSb Obtidos por CZ. Anais do 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., 1990, 258-260.
- [24] DRAPER, R.C.J. Crystal Pulling. em: PAMPLIN, B.R. Crystal Growth, Oxford, Pergamon Press, 1975, 497-520.
- [25] DUNLAP Jr., W.C. An Introduction to Semiconductors, John-Wiley & Sons, Inc., 1957, 22-299.
- [26] DUSEAUX, M. & JACOB, G. Formation of Dislocations During Liquid Encapsulated Czochralski Growth of GaAs Single Crystals. Appl. Phys. Lett., 40(9), 790-793. 1982.
- [27] FREDERIKSE, H.P.R. Compound Semiconductors. Journal of Metals, 346-350, 1958.
- [28] GATOS, H.C. & LAVINE, M.C. Characteristics of the {111} Surfaces of the III-V Intermetallic Compounds. J. of Appl. Phys., 107(5), 428-433, 1960.
- [29] GOETZBERGER, A. & SCHOKLEY, W. Melt Precipitates in Silicon p-n Junctions. J. of Appl. Phys., 31(10), 1821-1824, 1960.
- [30] HALL, R.N. Non-Clamping Seedholder for Czochralski Crystal Growth. Journal of Crystal Growth, 22, 65-66, 1974.
- [31] HANSEN, M. Gallium-Antimony. Constitution of Binary Alloys, New York, McGraw-Hill Book Company, 1958, 755-756.

- [32] HARSY, M.; GOERDING, T; LENWAY, E. & KOLTAI, F. Direct Synthesis and Crystallization of GaSb. Journal of Crystal Growth, 53, 234-238, 1981.
- [33] HENKEL, H. & MATTHES, H. Seedholder for Czochralski Growth of High Melting Compounds. Journal of Crystal Growth, 29, 215-216, 1975.
- [34] HIRAI, I. & OBOKATA, T. Growth of Low Dislocation Density GaSb Single Crystals by Czochralski Method. Jap. J. of Appl. Phys., 21(6), 956-957, 1982.
- [35] HOLDEN, A. Conductors and Semiconductors, Bell Telephone Laboratories, 1964, 92-123.
- [36] HUTTER, J.C. Gallium. em: Nouveau Traité de Chimie Minérale, Paris, Masson et cie, Editeurs, 1961, Tome VI, 669-769.
- [37] JACOB, H. & MÜLLER, G. III-V Compounds - Technological Data. em: SCHULZ, M. & WEISS, H. Semiconductors: Technology of III-V, II-IV and Nontetrahedrally Bonded Compounds, Springer Verlag, 1984, 12-67.
- [38] KATSUI, A. & UEMURA, C. LEC Growth of GaSb Single Crystals Using Boric Oxide. Jap. J. of Appl. Phys., 19(6), 318-320, 1980.
- [39] KATSUI, A. & UEMURA, C. GaSb Single Crystal Growth in <111> Direction. Jap. J. of Appl. Phys., 21(7), 1106, 1982.
- [40] KONDO, S. & MIYAZAWA, S. Low Dislocation Density GaSb Single Crystals Grown by LEC Technique. Journal of Crystal Growth, 56, 39-44, 1982.
- [41] KRUIH, R. & STERN, K.H. The Effect of Solutes on the Properties and Structure of Liquid Boric Oxide. J. Americ. Chemical Soc., 78, 278-281, 1956.
- [42] KUMAGAWA, M. Wavy Impurity Patterns Beside the Twin Boundary in Pulled GaSb Crystals. Jap. J. of Appl. Phys., 16(12), 2297-2298, 1977.

- [43] KUMAGAWA, M.; ASABA, Y. & YAMADA, S. Facets in GaSb Crystals Pulled Under Concave Interface Conditions. Journal of Crystal Growth, 41, 245-253, 1977.
- [44] LAPPERT, M.F. Inorganic Chemistry - Main Group Elements - Hydrogen and Groups I-IV, Butterworths, 1978, 202-211.
- [45] LEWIS, B. Nucleation and Growth Theory. em: PAMPLIN, B.R. Crystal Growth, Oxford, Pergamon Press, 1980, 23-64.
- [46] LI, P.C.; GHOSE, A.C. & SU, G.J. Viscosity Determination of Boron Oxide and Binary Borates. J. Americ. Ceram. Soc., 45(2), 83-88, 1962.
- [47] MATHIESEN, S.I.; GERWARD, L. & PEDERSEN, O. Preparing Polished Crystal Slices with High Precision Orientation. Rev. Sci. Instrum, 45(2), 278-279, 1974.
- [48] McAFEE Jr., K.B.; GAY, D.M.; HOZACK, R.S.; LAUDISE, R.A.; SCHWARTZ, G. & SUNDER, W.A. Thermodynamic Considerations in the Synthesis and Crystal Growth of GaSb. Journal of Crystal Growth, 76, 263-271, 1986.
- [49] MEHAL, E.W. Compound Semiconductors for Integrated Circuitry. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242, 452-461, 1968.
- [50] MELLOR, J.W. Química Inorgânica Moderna, Porto Alegre, Editora Globo, 1952, 789-862.
- [51] METZ, E.P.A. ; MILLER, R.C. & MAZELSKI, R. A Technique for Pulling Single Crystals of Volatile Materials. J. of Appl. Phys., 33(6), 2016-2017, 1962.
- [52] MIYAZAWA, S.; KONDO, S. & NAGANUMA, M. A Novel Encapsulant Material for LEC Growth of GaSb. Journal of Crystal Growth, 49, 670-674, 1980.
- [53] MÜLLER, A.; SCHANN, M.R.V. & WEINDORFER, A. Controle de Temperatura do Banho Líquido em Método de Crescimento de Cristais. Anais do 9<sup>o</sup> CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., 1990, 569-571.

- [54] MÜLLER, A. Tecnologia de Fabricação de Compostos III-V (Caso particular InSb). Comunicação Privada, 1987.
- [55] MÜLLER, G.; PFANNENMÜLLER, J.; TOMZIG, E.; VOELKL, J. & KOEHL, F. Sources of Silicon Contamination in LEC-Grown InP Crystals. Journal of Crystal Growth, 64, 37-39, 1983.
- [56] MULLIN, J.B.; HERITAGE, R.J.; HOLLIDAY, C.H. & STRAUGHAN, B.W. Liquid Encapsulation Crystal Pulling at High Pressures. Journal of Crystal Growth, 3(4), 281-285, 1968.
- [57] NAKASHIMA, K. Electrical and Optical Studies in Gallium Antimonide. Jap. J. of Appl. Phys., 20(6), 1085-1094, 1981.
- [58] OLSEN, G.H. & ETTENBERG, M. Growth Effects in the Heteroepitaxy of III-V Compounds. em: GOODMAN, C.H.L. Crystal Growth - Theory and Techniques, New York, Plenum Press, 1978, vol. 2, 1-56.
- [59] PAMPLIN, B.R. Introduction to Crystal Growth Methods. em: PAMPLIN, B.R. Crystal Growth, Oxford, Pergamon Press, 1980, 1-22.
- [60] PAUL, W. Band Structure of the Intermetallic Semiconductors from Pressure Experiments. J. of Appl. Phys., 32(10), 2082-2094, 1961.
- [61] PETROFF, P.M.; LANG, D.V.; STRUDEL, J.L. & LOGAN, R.A. Scanning Transmission Electron Microscopy Techniques for Simultaneous Electronic Analysis and Observation of Defects in Semiconductors. Scanning Electron Microscopy, 1, 325-332, 1978.
- [62] PFANN, W.G. Zone Melting, New York, John-Wiley & Sons, 1966, 1-170.
- [63] PINCHERLE, L. & RADCLIFFE, J.M. Semiconducting Intermetallic Compounds. Advanc. Phys., 5, 271-318, 1956.
- [64] ROKSNOER, P.J.; HUIJBREGTS, J.M.P.L.; VAN DE WIJGERT, W.M. & de KOCK, A.J.R. Growth of Dislocation-Free Gallium-Phosphide Crystals from a Stoichiometric Melt. Journal of Crystal Growth, 40, 6-12, 1977.

- [65] RUNYAN, W.R. Silicon Semiconductor Technology, New York, McGraw-Hill Book Company, 1965, 29-186.
- [66] RUNYAN, W.R. Semiconductor Measurements and Instrumentation, New York, McGraw-Hill Book Company, 1975, 21-152.
- [67] RÜTHER, R. & MÜLLER, A. Obtenção do Óxido  $B_2O_3$  para Utilização como Encapsulante no Crescimento Czochralski de Monocristais do Semicondutor GaSb. Anais do 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., 1990, 774-777.
- [68] SCHMIDT, W. Reusable Seed and Seedholder for Czochralski Growth. Journal of Crystal Growth, 33, 203, 1976.
- [69] SHARTSIS, L.; CAPPS, W. & SPINNER, S. Viscosity and Electrical Resistivity of Molten Alkali Borates. J. Americ. Ceram. Soc., 36(10), 319-326, 1953.
- [70] SHUNK, F.A. Gallium-Antimony. Constitution of Binary Alloys, New York, McGraw-Hill Book Company, 1969, 364-365.
- [71] SUNDER, W.A.; BARNS, R.L.; KOMETANY, T.Y.; PARSEY, J.M. & LAUDISE, R.A. Czochralski Growth and Characterization of GaSb. Journal of Crystal Growth, 78, 9-18, 1986.
- [72] TARJÁN, I. & MÁTRAI, M. Laboratory Manual on Crystal Growth, Budapest, Unesco, 1972, 186-225.
- [73] VAN DER MEULEN, Y.J. Growth Properties of GaSb: The Structure of the Residual Acceptor Centres. J. Phys. Chem. Solids, 28, 25-32, 1967.
- [74] VAN DER PAUW, L.J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. Philips Research Reports, 13(1), 1-9, 1958.
- [75] VAN DER PAUW, L.J. A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. Philips Technical Review, 20, 220-224, 1959.

- [76] VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência dos Materiais, São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 1970, 85-113.
- [77] VON NEIDA, A.R. & JORDAN, A.S. Reducing Dislocations in GaAs and InP. Journal of Metals, 35-40, 1986.
- [78] WADLEY, H.N.G. & ECKHART Jr., W.E. The Intelligent Processing of Materials for Design and Manufacturing. Journal of Metals, 10-16, 1989.
- [79] WAREKOIS, E.P. & METZGER, P.H. X-Ray Method for Differentiation of {111} Surfaces in A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> Semiconducting Compounds. J. of Appl. Phys., 30(7), 960-962, 1959.
- [80] WEINER, M.E.; LASSOTA, D.T. & SCHWARTZ, B. Liquid Encapsulated Czochralski Growth of GaAs. J. Electrochem. Soc., 118(2), 301-306, 1971.
- [81] WEISBERG, L.R. Group III-V Compounds. em: GILMAN, J.J. The Art and Science of Growing Crystals, New York, John-Wiley & Sons, 1963, 381-397.
- [82] WELKER, H. Über Neue Halbleitende Verbindungen. Zeitschrift für Naturforschung, 7a, 744-749, 1952.
- [83] WELKER, H. Semiconducting Intermetallic Compounds. Physica XX, Amsterdam Conference, Semiconductors, 20, 893-909, 1954.
- [84] WELKER, H. & WEISS, H. Group III - Group V Compounds. Solid State Physics, 3(1), 1-78, 1956.
- [85] WITT, A.F. & GATOS, H.C. Impurity Distribution in Single Crystals. J. Electrochem. Soc., 113(8), 808-813, 1966.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL

**ATESTADO**

ATESTAMOS para os devidos fins, que

ENG. RICARDO RUTHER

apresentou à Banca Examinadora, sua Dissertação

de Mestrado intitulada: " Crescimento e  
Caracterização de Monocristais do Semi-  
condutor GaSb pela Técnica do Líquido  
Encapsulante no Método Czochralski "

em 22/03/91, neste Programa de Pós-Graduação  
Engenharia Metalúrgica e dos Materiais,  
obtendo conceito " A ". Area de Concentração:

Metalurgia de Transformação .

Porto Alegre, 22 de abril de 1991 .

Prof. Ildon Borchardt  
Coord. do PPGEMM