

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

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO COMO
DOPANTE E DO ULTRA-SOM EM CRISTAIS DE
ANTIMONIETO DE GÁLIO CRESCIDOS POR LEC.

por

BERENICE ANINA DEDAVID
BACHAREL EM FÍSICA

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

PORTO ALEGRE
1994

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO ALUMÍNIO COMO
DOPANTE E DO ULTRA-SOM EM CRISTAIS DE
ANTIMONIETO DE GÁLIO CRESCIDOS POR LEC.

TESE

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

DOUTOR EM ENGENHARIA

Área de Concentração: Metalurgia de Transformação.

por

BERENICE ANINA DEDAVID

BACHAREL EM FÍSICA

UFRGS.

1994

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de concentração de Metalurgia de Transformação e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós- Graduação.

Orientador: Dr Arno Müller, PPGEMM- UFRGS

Banca Examinadora:

Dr. Roberto de Toledo Assumpção	-	DEMA/FEM/UNICAMP
Dr. Arno Krenzinger		PROMECC/UFRGS
Dra. Iduvirges Lurdes Müller		PPGEMM/UFRGS
Dr. Ildon Borchardt		PPGEMM/UFRGS
Dr. Arno Müller		PPGEMM/UFRGS

Coordenador do PPGEMM
Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Agradecimentos:

Ao Orientador, **Prof. Dr. Arno Müller**, pela liberdade e confiança.

Ao Carlos e a Ana Carolina pelo carinho, estímulo e paciência.

Ao Dr. Roberto Fornari- MASPEC- CNR / ITÁLIA, pela amizade e pelos ensinamento.

Ao Dr. Lúcio Zanotti, diretor do Instituto MASPEC- CNR / ITÁLIA, pela oportunidade de utilização dos equipamentos e a doação de matérias-primas.

Ao Dr. Y. Hawakawa - RESEARCH INST of ELECTRONICS / JAPÃO pela amizade, pelas contribuições no plano de tese e pelas doações de materiais.

Ao Dr. Y. Wheyer- MASPEC- CNR / ITÁLIA pelos valiosos ensinamentos metalográficos e pela orientação no estudo dos defeitos em semicondutores compostos.

A todos os colegas do LAFUN- UFRGS e em particular a Eleani Costa pelas longas jornadas de discussões sobre crescimento e caracterização de cristais.

Aos bolsistas de iniciação científica do LAMEP-UFRGS que estiveram envolvidos com este trabalho e que contribuíram para seu melhor andamento.

Aos Professores e funcionários do DEMET e do PPGEMM, em particular ao Dr. Telmo R. Strohaecker.

Ao LACOR / UFRGS pela utilização do microscópio.

A ICOTRON S.A. pela doação de materiais e pela assistência no projeto do controle de temperatura do forno.

A COPEsul pela gentileza na utilização da Microsonda e as análises de EDS.

Ao Instituto de Física / UFRGS, particularmente ao Dr. J. de Souza e ao Dr. J. Schmidt pelo empréstimo de equipamentos para as medidas elétricas

Ao Instituto de Ecologia / UFRGS, particularmente ao Prof. Dr. T. Dick e a Eng. M. T. Amzarray pelas análises químicas de G.A.A.S.

Ao Instituto de Geociência / UFRGS pela gentileza na utilização da Microsonda e das análises de EDS.

A FINEP/PADCT, RHAe e CNPq pelo apoio financeiro.

A UFRGS, ao DEMET, ao PPGEMM e ao Grupo LAFUN pela oportunidade de realizar este trabalho.

Resumo

Este trabalho descreve a obtenção e caracterização de cristais do composto semicondutor III-V- GaSb, crescidos a partir da fase líquida pelo método Czochralski e pela técnica do Líquido Encapsulante (LEC).

Na parte experimental, apresenta-se o procedimento utilizado para o crescimento de cristais de GaSb não-dopados e dopados com Alumínio. Faz-se referência ao projeto e a construção de um sistema experimental para a injeção de vibração ultrasônica no banho, através do fundo do cadinho, durante o puxamento dos cristais e dos métodos utilizados na caracterização dos mesmos. Utiliza-se a técnica metalográfica por ataques químicos seletivos para o estudo dos defeitos de crescimento resultantes do método utilizado.

Os resultados indicam que o Al utilizado como dopante em GaSb segrega preferencialmente para o líquido ($k_{ef} > 1$), reduz a densidade de discordância no cristal e o ultra-som injetado no banho tem influência nas estrias rotacionais do mesmo. Dos reagentes químicos testados, nos cristais de GaSb dopados com Al, para a caracterização dos defeitos de crescimento, o que apresentou o melhor desempenho e a maior seletividade foi o reagente $H_2SO_4 + H_2O_2$ diluído ou não, em água deionizada. Os defeitos típicos observados nos cristais crescidos por LEC foram discordâncias, estrias rotacionais e precipitados.

Abstract

This work describe the procedure used in the growth and characterization of GaSb-compound semiconductor III-V with the Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) technique.

In the crystal growth experiments doped and undoped GaSb crystals were obtained. The design and construction of the experimental apparatus to introduction of the ultrasonic vibration into the melt during the crystal growth is described.

The crystals have been characterized by atomic absorption analysis, macrografic and micrografic examinations, microhardness tests, and electrical measurements.

The results show that the effective coefficient distribution of Al in GaSb, is bigger than one ($k_{ef} > 1$). The etch pit densities were lower at the top than at the bottom of as-grown crystals and could be reduced through doping with Al. The ultrasonic vibration on the melt have affected the rotational striations in the crystals. The etching solution of $H_2O_2 + H_2SO_4$ diluted or not in water, has demonstrated the best performance for revealing typical defects in as-grown GaSb crystals.

ÍNDICE:

<i>Lista de tabelas e Figuras:</i>	X
<i>Lista de Símbolos:</i>	XXI
INTRODUÇÃO:	1

I-Revisão Bibliográfica:

<i>1.- Breve Histórico:</i>	2
<i>2.- Compostos Semicondutores III-V:</i>	3
<i>3.-Optoeletrônicos:</i>	5
<i>4.- O substrato:</i>	6
<i>5.- O puxamento de monocristais:</i>	6
<i>6.- O Encapsulante:</i>	8
<i>7.- Monocristais de semicondutores III-V:</i>	9
7.1.- ESTRUTURA CRISTALINA:.....	10
7.2.- DEFEITOS:.....	11
7.2.1.- Defeitos pontuais:.....	11
7.2.2.- Discordâncias:.....	13
7.2.2.1- Origem das discordâncias em monocristais:.....	14
7.2.2.2- Classificação das discordâncias:.....	17
7.2.3.- Defeitos Bidimensionais:.....	17
7.2.4- Defeitos Tridimensionais:.....	19
7.3.- DOPAGEM:.....	21
<i>8.- Novas Técnicas:</i>	22
8.1.- GRADIENTES DINÂMICOS:.....	23
8.2.- CAMPOS MAGNÉTICOS:.....	23
8.3.- O ULTRA-SOM:.....	24

II - A Metodologia Experimental:

<i>1.- Os Materiais:</i>	26
1.1.- O SEMICONDUTOR:.....	26
1.2.- O ENCAPSULANTE :.....	27
1.3.- O DOPANTE:.....	28

2.- O Sistema Experimental:	29
2.1- PROJETO DE UM CONJUNTO OSCILADOR:.....	33
3.- O Método:	40
4.- Os Cristais:	43
5.- Técnicas de Avaliação:	44
5.1- MEDIDAS ELÉTRICAS:.....	45
5.2- ANÁLISES QUÍMICAS:.....	47
5.3- ANÁLISES MECÂNICAS:.....	50
5.4- ANÁLISES METALOGRÁFICAS:.....	51
III.- Resultados e discussão:	
1.- Estudo da Influência do Al como dopante na Densidade de Discordâncias em Cristais de GaSb crescidos por LEC	56
1.1.- ESTUDO DO COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO DO Al EM GaSb:.....	56
1.2.- COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS EM CRISTAIS DE GaSb DOPADOS COM Al:.....	67
1.3.- ENDURECIMENTO DA REDE CRISTALINA:.....	75
2.- Papel do Ultra-som na Redução de Estriações em Cristais Puxados por LEC	79
3.- Defeitos observados em cristais de GaSb tipo-p crescido por LEC	86
3.1.- ESCOLHA DO REAGENTE ADEQUADO PARA REVELAR DEFEITOS EM GaSb tipo-p.....	86
3.2.- DEFEITOS REVELADOS POR ATAQUES QUÍMICOS EM CRISTAIS DE GaSb CRESCIDOS POR LEC.....	95
3.2.1.- Figuras Relacionadas com Discordâncias.....	95
3.2.2.- Figuras Relacionadas com Segregação.....	103
4.- Conclusão	111

5.- Sugestões para futuros trabalhos.....	113
6.- Bibliografia.....	114
7.- Apêndices:.....	123

Lista de tabelas e figuras.

- 1- Tabela I-1-** Comparação entre algumas propriedades do Silício e do Antimoniato de Gálio.
- 2- Figura I-1-** Interligação entre os compostos semicondutores III-V levando em conta a largura da banda a constante de rede e mostrando as opções para deposição em substratos de GaSb.
- 3- Figura I-2-** Esquema do puxamento de cristais pelo método Czochralski com a técnica de Líquido Encapsulante, (LEC).
- 4-Figura I-3--** Estrutura cristalina Zincoblenda. a) rede cúbica. b) rede cúbica cortada pelo plano [111].
- 5- Figura I-4-** Esquema de defeitos pontuais em compostos III-V.
- 6-Figura I-5-** Empilhamento {111} característico da estrutura Zincoblenda com as camadas atômicas A (grupo III) e B (grupo V). Por convenção, o sentido positivo da direção [111] é a do átomo A para o átomo B imediatamente vizinho. Note a dupla equidistância entre as sequências de átomos.
- 7-Figura I-6-** Perfil da densidade de discordâncias encontradas em cristais de GaAs, nos planos (111) e (100), obtidos por LEC.
- 8-Tabela I-2-** Valores mínimos do limite de cisalhamento CRSS, em N.mm^2 , de semicondutores compostos III-V.
- 9-Figura I-7-** Esquema de uma discordância gerada pela coalescência de vacâncias. a) vacâncias reunidas. b) discordâncias geradas.
- 10-Figura I-8-** Representação de uma macla. A linha tt' representa o traço de separação

entre dois planos.

11-Tabela I-4-Valores da Energia de Falha de Empilhamento (Stacking Faults- E_{sf}) para os principais semicondutores III-V.

12-Figura I-9- Representação esquemática da condição de assimetria térmica devido à rotação da semente em um cristal puxado pelo método Cz: a) representa a posição da interface após uma rotação de π rad; as setas representam a zona de refusão na interface (para baixo) e a zona de crescimento (para cima); b) esquema mostrando as consequências térmicas da diferença entre o eixo térmico e o eixo rotacional.

13- Tabela I-5- Características principais do GaSb dopado com Te e Zn crescidos pelo método Cz: resistividade- ρ ($\Omega.cm$), mobilidade- μ (cm^2/Vs), concentração de portadores de carga- c (cm^{-3}).

14- Figura II-1- Forno A: foto de parte do sistema experimental construído para o crescimento de GaSb com e sem vibração Ultrasônica. Observa-se parte da câmara de Quartzo, o elemento resistivo de aquecimento e no centro dentro da câmara o eixo onde é fixada a semente.

15-Figura II-2- Forno B: Vista parcial do sistema experimental - Cz para o crescimento de cristais sob pressões de até 36 atm. Observa-se no centro, a câmara principal de aço, ao lado o sistema de vídeo (fora da posição de funcionamento), e sobre a câmara principal, três câmaras menores onde estão localizados, o eixo onde é fixa a semente, os sistemas de puxamento e rotação, e os controles de peso e temperatura. Abaixo da câmara principal, se encontram os sistemas de válvulas para entrada e saída de gases, um sistema” Roots “para evacuação rápida de vapores tóxicos, o sistema de vácuo e o sistema de refrigeração.

16-Figura II-3 - Forno C: A foto mostra parte do sistema - Cz para crescimento de cristais semicondutores sob até 15 atm de pressão, com aquecimento por RF.

Observa-se a câmara de aço com dois visores laterais, na parte superior o sistema de puxamento controle de peso do cristal e temperatura. Na parte inferior, observa-se o sistema de válvulas para o controle da pressão, vácuo e refrigeração.

17- Figura II-4 a- Concentrador e guia de onda. **b-** Irradiador e porta cadinho.

18- Figura II-5 - Sistema de vedação e acoplamento que permite a passagem da vibração ultrasônica para dentro da câmara de crescimento. O conjunto faz parte do sistema de crescimento Cz, denominado de FORNO A.

19- Figura II-6 - Desenho esquemático mostrando o conjunto oscilador completo, com o cadinho e o transdutor de ultra-som refrigerado a água.

20- Figura II-7- Foto do transdutor refrigerado a água, junto com o conjunto oscilador e o porta cadinho. Na parte central, isto é, no guia de onda, é mostrada o sistema de vedação com a arruela cônica de PTFE que encaixa na parte superior da flange, um anel de borracha sobre o sistema de fixação e aperto da arruela.

21- Figura II-8-Cristal de GaSb dopado com Al, puxado por Cz-LEC no Forno A, com facetas na parte superior (antes do pescoço) sugerindo como plano de crescimento o (111). O encapsulante, antes de ser retirado, envolve parcialmente o cristal. Observam-se, algumas faixa ao longo do cristal, sugerindo variações periódicas do diâmetro entre 10 e 11,5 mm da régua da foto. Neste intervalo foi injetada, de dez em dez minutos, vibração ultrasônica no banho durante o crescimento do cristal. Na parte final, observa-se um afunilamento do cristal provocado propositalmente, pelo aumento da temperatura e da velocidade de puxamento.

22-Tabela II-1- Resumo das condições gerais de crescimento dos Cristais de GaSb.

- 23-Figura II-9-** Esquema dos cortes realizados na maioria dos cristais de GaSb, utilizados neste trabalho. a) o primeiro corte. b), c) e d) tipos de cortes utilizados . Onde L_0 é o comprimento total do cristal. (Nas figuras do esquema não foram levadas em consideração as inclinações dos cortes realizados).
- 24- Figura II-10-** Esquema arranjo dos contatos, em uma lâmina, para medidas elétricas pelo método de Van der Pauw. Onde A, B, C e D são os contatos.
- 25-Figura II-11-** Esquema mostrando o cálculo da fração crescida g em uma lâmina longitudinal de um cristal adequadamente dividido em n troncos de cone.
- 26- Tabela II-2-**Valores de microdureza onde n = número de penetrações, d^* = diagonal média, F = faixa, S = desvio padrão e V = variância para as penetrações feitas com um microdurômetro, em uma amostra de GaSb, no plano (111)Sb, com cargas de 15, 25 e 50 gf em 15s.
- 27- Figura II-12-** Fotomicrografia de uma lâmina de GaSb não dopado, no plano (111)Ga. Polimento: Alumina até $0.25\mu\text{m}$. Ataque: CP4- 0.5min [87]. Aumento $\sim 53x$. Notam-se "pits" (pontos pretos), riscos de polimento e manchas de ataque.
- 28- Figura II-13-** Superfícies não atacadas, de GaSb polidas com o composto Sílica Coloidal + Hipoclorito de Sódio + Água. (a) sem polimento final. (b) com polimento final com H_2O_2 pH 7. (Na foto a a parte mais clara é um precipitado, provavelmente do eutético GaSb).
- 29-TABELA III-I-** Relação entre o Alumínio encontrado nos cristais de GaSb e as condições de crescimento.
- 30- Figura III-1- a), b), c), d) e e)-** Variação da concentração do Al em relação a fração crescida- $g = V/V_0$, em cristais de GaSb crescidos pela técnica LEC, onde

V é o volume crescido a partir da semente até o ponto analisado e V_0 o volume total do cristal. A concentração do Al foi obtida com análises de GAAS.

31- Figura III-2- a), b), c), d) e e)- Curvas teóricas calculadas pela equação de Pfann ⁷⁷:

$C_s = C_0 \text{kef} (1 - g)^{(\text{kef} \cdot 1)}$, para os valores de kef que mais se aproximam aos pontos experimentais.

32-Figura III-3- Relação entre as velocidades de puxamento e rotação com o coeficiente de segregação efetivo de Al para cristais de GaSb obtidos por LEC (velocidade de puxamento é dada em m/s e a de rotação em rad/s).

33- Figura III-4- Fotomicrografias Normanski de estrias rotacionais reveladas pelo reagente $D_{1/4} S_{1/5}$ utilizando-se as técnicas metalográficas descritas na Parte II-5.4: a) cristal CU-2, puxado com velocidade de 25mm/h (6.95×10^{-6} m/s) e b) cristal CI-2, puxado com 2.5mm/h (6.95×10^{-7} m/s),

34- Figura III-5- Comportamento da densidade de discordâncias, ao longo dos cristais de GaSb, dopados com Al, crescidos por LEC: a) Plano (111), com concentração média de Al de 6×10^{17} átomos/cm³; b) Plano (112), com concentração média de Al de 3×10^{18} átomos/cm³.

35- Figura III-6- Macrografias (| 3,9mm |) e micrografias Normanski (| 100µm |), do pescoço e do cone de um cristal de GaSb dopado com Al ($\approx 3 \times 10^{18}$ átomos/cm³), ataque com $H_2O_2 + H_2SO_4$ [1:5], por 5 min. Observa-se bem no topo do cristal, junto à semente, aglomerados com grande densidade de discordâncias, provocados provavelmente pelo contato semente (fria)-banho (quente). Observa-se um microprecipitado que impede a evolução das discordâncias em uma parte do cristal. O aglomerado de discordâncias que surge após o pescoço diminui com o avanço do crescimento do cristal. A tendência da linha de discordância central de se deslocar para a periferia do cristal.

- 36- **Figura III-7-** Comportamento das discordâncias no sentido radial para os cristais: a) CU-2 plano (112) e b) CI-2 plano (111). Ficam evidentes os efeitos das Tensões Térmicas geradas durante o crescimento. A curva 1 do gráfico a), representa o comportamento das discordâncias referentes ao início do corpo do cristal da FIGURA III-6, onde o número alto do EPD na periferia do cristal é devido ao deslocamento da linha de discordâncias formada após o pescoço.
- 37- **TABELA III-2-** Medidas de resistividade ρ em $\Omega.cm$, da mobilidade dos portadores de carga em $\Omega.cm$ e da concentração de portadores de carga c (cm^{-3}) em lâminas dos cristais de GaSb dopados com Al obtidas pelo método de Van der Pauw, a temperatura ambiente.
- 38- **Figura III-8-** Comportamento da resistividade elétrica A) e da concentração de portadores B), ao longo de um cristal de GaSb dopado com Al, obtido por LEC. As medidas foram realizadas no sentido da semente para o fundo do cristal, pelo método das quatro pontas. A seta na figura indica o sentido do crescimento do cristal e ponto "0" equivale a $L = 30$ mm.
- 39- **TABELA III-3-** Microdureza Vickers, para carga de 25 gf, em cristais de GaSb não-dopados, no plano (111), onde d^* é a média das diagonais.
- 40- **TABELA III-4-** Microdureza Vickers, para carga de 25 gf, em cristais de GaSb dopados com Al no plano (111), onde d^* é a média das diagonais.
- 41- **Figura III-9-** Fotomicrografias de estrias em cristais de GaSb crescidos por LEC, dopados com Al, puxados com velocidades e rotações diferentes. Ataque $D_{1/4} S_{1/5}$ em 2 min.
- 42- **Figura III-10-** Esquema mostrando a distribuição de impurezas. a) no estado estacionário. b) quando ocorre a refusão. c) quando o cristal volta a crescer formando uma estrias

- 43- Figura III-11-** Projção do perfil de um cristal onde se observa o efeito do ultra-som aplicado 3 vezes durante 10min em intervalos de 10min.
- 44- Figura III-12-** a) e b) mostram detalhes da superfície do cristal (após o crescimento) nas partes indicadas pelos pontos A e E da FIGURA III- 11a). [Foto a) aumento de 73x, foto b) aumento 183x].
- 45-Figura III-13-** Fotomicrografias de partes de um cristal onde as estriações foram reduzidas pelo efeito da injeção do ultra-som no banho.
a) para velocidade de crescimento = 17 mm/h e rotação 10 rpm, (o tempo de redução das estrias corresponde a 20s. b) para velocidade de crescimento =24 mm/h rotação 10 rpm, estrias reduzidas durante 102s.
- 46-Figura III-14-** Fotomicrografia do comportamento das estrias durante a aplicação do ultra-som, no mesmo cristal da FIGURA III-13. Observa-se que no estreitamento do cristal, as estrias começam a enfraquecer até desaparecerem. Os pontos alinhados que aparecem sobre as estrias são marcas das medidas de microdureza realizadas na superfície antes do ataque químico. O sinal escuro, no centro da foto, indica o início da redução do diâmetro do cristal e o início da atenuação das estrias.
- 47- Figura III-15-** Fotomicrografia de estriações e "pits" reveladas pelo ataque duplo: HF + $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KMnO}_4$ (0.05 M) [1:1:1] ¹⁰³ durante 2s e em seguida CP4-modificado⁵ mais 2s. Polimento descrito em PARTE II-5.4. Plano examinado foi (110). Observa-se que a superfície não ficou muito clara, com manchas de ataque. Os pontos mais escuros são discordâncias, estrias irregulares no cone e estrias regulares no corpo do cristal. O intervalo (| |) corresponde a 800 μm .
- 48- Figura III-16-** Detalhe dos "pits" encontrados na FIGURA III-15. Observa-se que os mesmos possuem um formato de cone inclinado, revelando que a superfície está também inclinada em relação ao plano (110). O intervalo (| |)

corresponde a 100 μm .

49- Figura III-17- Fotomicrografia mostrando "pits" revelados por CP-4 por 10s, relacionados com linhas de discordâncias, no plano (111)Ga, para GaSb tipo-p. A diferença entre o tamanho dos "pits", provavelmente esteja relacionada com a origem das discordâncias. Os intervalos (| |) correspondem a : a) 800 μm e b) 400 μm .

50- Figura III-18 - Fotomicrografia mostrando maclas e precipitados revelados por CP-4 por 10s, no plano (111) Sb para GaSb tipo-p.

51-Figura III-19- Fotomicrografia mostrando "pits" achatados revelados por Bromo-metanol (0.5% de Bromo em Metanol), por 20s, relacionados com linhas de discordâncias, no plano (111)Ga para GaSb tipo-p. A diferença entre o tamanho dos "pits", provavelmente esteja relacionada com a origem das discordâncias. Observa-se que neste ataque a superfície da amostra apresenta-se plana e clara. O intervalo (|--|) corresponde a 70 μm .

52- TABELA III-5- Defeitos observados nas amostras de GaSb tipo-p, quando atacadas com o reagente à base de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$.

53- Figura III-20- Fotomicrografia de estrias rotacionais e "pits" relacionados com discordâncias tipo endógeno- "grown-in", para o plano (110) em uma lâmina de GaSb dopado Al. Atacada durante 2 min com $\text{D}_{1/4} \text{S}_{1/5}$.

54- Figura III-21- Representação esquemática da assimetria de figuras de ataque representando "pits" de discordâncias com diferentes inclinações em relação à superfície atacada [45].

55- Figura III-22- Fotomicrografias de um cristal de GaSb tipo-p, mostrando zonas com : a) alto EPD e b) com baixo EPD. Ataque $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [5:1] por 2 min. Plano (112)

- 56- Figura III-23-** Representação esquemática dos principais “etch pits”: a) formados a partir da intersecção de uma discordância com a superfície, b) preferencial ou cristalográfico; e, c) não- preferencial ou devido a impurezas[95].
- 57- Figura III-24-** Fotomicrografias feitas com SEM, de dois “etch hillocks”, em GaSb dopado com Al, no plano (111)Ga, ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1], 5 min; a) preferencial ou cristalográfico; e, b) não- preferencial de origem constitucional.
- 58- Figura III-25-** Observações de estriações e discordâncias do tipo- G ou “grown-in” (de origem constitucional); a) e b) para o plano (110); e, c) para o plano $(\bar{1}\bar{1}0)$. Atacadas com $D_{1/4} S_{1/5}$ durante 2 min.
- 59- Figura III-26-** Observa-se estriações e “etch hillocks” relacionados com discordâncias do tipo-G e do tipo-S (de origem cristalográfica devido a tensões) formando figuras distintas para cada um dos defeitos. a) plano (111) Ga, b) plano (110). Atacados com $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min.
- 60- Figura III-27-** Fotomicrografias mostrando figuras achatadas ou incompletas a) para o plano (111) Ga e para o plano (110) em uma zona do cristal onde pode ser observadas algumas inclusões ou precipitados. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min.
- 61- Figura III-28-** Fotomicrografia feita por SEM mostrando uma estrutura semelhante a degraus nos “etch hillocks” no plano (111)Ga. Ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min.
- 62- Figura III- 29-** Fotomicrografias do cone de um cristal de GaSb dopado com Al, no plano (110), mostrando estriações e pequenos precipitados ou inclusões. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ [5:1:1] por 1min. Observam-se as flutuações da interface sólido- líquido durante a formação do cone do cristal. A linha de refusão estendida a toda a interface, separando o cone do corpo do cristal. Foto b) e c) detalhe da foto a).

- 63- **Figura III-30** - Esquema explicativo do surgimento e da eliminação de uma faceta no cone do cristal: (1) corresponde ao alargamento do cone com uma interface plana; (2) refusão local, com o surgimento de um facetamento na periferia do cristal, provavelmente devido assimetria entre o eixo térmico e o rotacional; (3) acúmulo de Al em frente a interface, devido ao processo de refusão, ocasionando um desvio nas estriações; (4) refusão, porém em toda a interface sólido líquido (que pode ser devido aos ajustes de temperatura ou velocidades feitos propositalmente para ajustar o diâmetro do cristal); (5) o crescimento normal do corpo do cristal.
- 64- **Figura III-31**- Fotomicrografia de precipitados encontrados em alguns cristais de GaSb, no plano (111) Ga: a) sem ataque; b) com ataque de bromo-metanol; e, c) ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ [5:1:1].
- 65- **Figura III-32**- Imagem do Raio -X do SEM para Sb e Ga nos precipitados encontrados em cristais de GaSb.
- 66- **Figura III-33**- Fotomicrografias de defeitos encontrados no pescoço de alguns cristais de GaSb dopados com Al. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5min. Plano (111)Ga: a) e b) Normanski e c) imagem SEM.
- 67- **Figura III-34**- Perfil dos gradientes de temperatura em frente a uma interface sólido-líquido mostrando a quantidade de SRC, dado pela intersecção entre a temperatura real (T_{real}) com a temperatura do banho a partir da interface, devido a variação do soluto na mesma (T_{CL}). T_o é o ponto de fusão.
- 68- **Figura III- 35**- Discordâncias decorando alguns precipitados (em forma de linhas) em GaSb dopado com Al, plano (110), ataque $D_{1/4} S_{1/5}$, por 2min. Fotomicrografia retirada da parte final de um cristal dopado Al.
- 69- **Figura A1-1**- a) Diagrama pseudo-binário GaSb - AlSb; b) Diagrama terciário Ga-Sb-Al [93].

70- **Figura A1-2-** Influência do excesso de Sb na temperatura sólidos para diferentes valores de Q. O ponto estequiométrico equivale a Sb = 0. Os melhores valores experimentais foram obtidos para $Q = 1.06 \text{ eV}$. [5]

71- **Figura A1-3-** Diagrama de fases para GaSb.

72- **Figura- A1-5- A1-6-** Alguns exemplos do espectro de EDS: a) para GaSb não dopado; e, b) para uma lâmina do banho de GaSb dopado com Al, após o crescimento do cristal.

73- **Figura A1-7-** Esquema mostrando as principais direções e planos em um monocristal de estrutura diamante (ou zincoblenda), calculados para auxiliar na orientação dos cortes das lâminas para as análises.

74- **Fig. A2-1-** Esquema de solidificação unidirecional num lingote cilíndrico com diâmetro constante. g , é a fração solidificada, L , o comprimento do lingote, L' , o comprimento solidificado.

75 - **Fig. A2-2-** Esquema de um diagrama Temperatura X Composição de um sistema binário para $k_0 > 1$, C_S é a composição de soluto no sólido e C_L a composição de soluto no líquido.

76- **A Fig. A2-3-** Esquema definindo a camada limite de difusão δ para $k < 1$

Lista de Símbolos:

- A**- área da superfície radiante.
- APD**- Avalanche photodetectors Diode.
- C_L**-concentração de soluto no líquido.
- C₀**- concentração inicial de soluto.
- C_s**- concentração de soluto no sólido.
- c**- velocidade do som
- CRSS**- Critical Resolved Shear Stress
- CVD**- Chemical vapor Deposition
- C-V plot** - Medidas de capacitância x Tensão Aplicada.
- CZ**- Czochralski
- D**- diâmetro
- D**- coeficiente de difusão do soluto.
- DLTS** (Deep Level Transient Spectroscopy)-serve para medir entre outros, a largura da banda, o nível de Fermi e o deep level.
- EL2**- defeito cristalográfico intrínseco, do tipo Deep Level, do GaAs, responsável pelo caracter semi -isolante.
- EPD** (Etch Pit Density)- densidade de discordâncias reveladas por pontos de ataque preferencial da superfície
- E_{st}**-energia mínima necessária para produzir uma falha de empilhamento
- f**- frequência
- f**- velocidade de crescimento
- g**- fração crescida.
- GAAS**- Graphit Atomic Absorsion Spetography
- I**- intensidade de energia
- K**- coeficiente de amplificação de pressão.
- k₀**- coeficiente de distribuição, ou coeficiente de segregação ou coeficiente de partição no equilíbrio, ou seja, no estado estacionário.
- k_{ef}**- coeficiente efetivo de segregação, ou coeficiente de segregação no estado de não equilíbrio.

l -comprimento

L - fração do comprimento de um cristal da semente até o ponto analisado.

L_0 - comprimento total do cristal

LED-Ligth Emission Diode

LD-Ligth Diode

LPE- Liquid Phase Epitaxie

LEC- Líquid Encapsulante Czochralski

MBE- Molecular Beam Epitaxie

MOCVD- Molecular Chímical Vapor Deposition

N - noves de um material ,isto é, $3N =$ tres noves.

N_D - número de portadores de cargas negativas.

N_A - número de portadores de cargas positivas.

p - pressão

p-n- junção positiva- negativa

ppm-Partes por milhão

RF- radio frequência

S- secção reta

SRC-superresfriamento constitucional

T_0 -Temperatura de Fusão

T_{CL} -Temperatura do líquido longe da interface

T_{real} - o mesmo que T_L

T_E -Temperatura de Equilíbrio

T_L -Temperatura real na interface

tipo-p- condutividade elétrica positiva

tipo-n-condutividade elétrica negativa

v -velocidade

V - fração do volume de um cristal a partir da semente até o ponto analisado.

V_d - velocidade de dissolução na linha da discordância.

V_0 - volume total do cristal.

V_s - velocidade de dissolução das camadas horizontais.

V_p - velocidade de dissolução da camada livre de defeitos.

w - velocidade de rotação do cristal.

w - velocidade de rotação do cristal.

α - coeficiente de atenuação da geratriz

α^* -coeficiente de expansão térmica

λ -comprimento de onda

ν - viscosidade cinética.

κ -difusividade térmica

δ - camada limite de difusão

Introdução

Nas últimas décadas houve um desenvolvimento acentuado na área de materiais para a Eletrônica do Estado Sólido. Este desenvolvimento se deve, principalmente, as descobertas de novos efeitos físicos e ao avanço no desenvolvimento de novas técnicas experimentais de obtenção e análise dos mesmos.

Entre as novas descobertas cabe destacar os Compostos Semicondutores do Grupo III-V que, desde 1952¹, vem sendo alvo de muitos pesquisadores. A maioria deste compostos são Optoeletrônicos, isto é, tem a propriedade de processar a luz e a eletricidade simultaneamente.

Juntamente com o avanço das pesquisas na área, deu-se o avanço da industrialização dos componentes eletrônicos, crescendo as exigências com a pureza e homogeneidade estrutural dos materiais, que estão ligadas intimamente a eficiência, confiança e durabilidade dos dispositivos eletrônicos.

Na década de 80, muitos institutos de pesquisa trocaram o Silício e o Germânio pelo estudo dos Compostos Semicondutores. Os olhos dos pesquisadores estavam voltados especialmente ao GaAs e atualmente ao InP, pois estes optoeletrônicos possuem banda de energia bastante alta, propriedades semi-isolantes em determinadas circunstâncias e respondem aos tratamentos térmicos² com mudanças estruturais e elétricas, tornando-se um “prato cheio” para novas descobertas e aplicações.

O GaSb é um Composto Semicondutor III-V, Optoeletrônico (pois possui banda direta) e com as características necessárias a um bom substrato para a construção de dispositivos eletro-óticos.

Escolheu-se estudar o crescimento de cristais de GaSb pelo método Czochralski utilizando-se a técnica do Líquido Encapsulante (LEC), pelo baixo ponto de fusão, pela baixa toxicidade e pela baixa pressão de vapor deste material e de seus constituintes, quando comparados com o GaAs e InP.

Optou-se pelo estudo da atuação do Alumínio como dopante nos defeitos estruturais em cristais GaSb e pela atuação da vibração ultrasônica durante o crescimento LEC, como o objetivo de obter-se maiores informações sobre estes temas.

I-Revisão Bibliográfica

1.- BREVE HISTÓRICO.¹

Os semicondutores são convencionalmente definidos como um material com resistividade entre a do metal 10^{-6} a $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ e a do isolante 10^{10} a $10^{22}\Omega\cdot\text{cm}$. A diferença fundamental entre as classes dos metais, semicondutores e isolantes é muito bem descrita pela teoria de bandas. Entretanto, deve-se ressaltar o comportamento distinto dos semicondutores de aumentar a condutividade elétrica com o aumento da temperatura que, associado com efeito de fotocondução, são conhecidos desde o século passado em materiais como o selênio e o sulfeto de prata.

Os receptores dos primeiros rádios eram um cristal, a chamada "Galena". Somente em 1925, os receptores cristalinos foram substituídos pelos econômicos tubos termoiônicos (válvulas). Porém, os tubos, no campo de microondas, eram um fracasso; produziam muito ruído que aumentava com o aumento da frequência. Então, como para algumas aplicações os cristais semicondutores se mostravam superiores aos tubos termoiônicos, as pesquisas no campo dos novos materiais cristalinos, para comunicações, não foram abandonadas de todo. E, em 1940 a British-Thomson-Houston Co. Ltd., lança as primeiras unidades comerciais do retificador de silício, utilizando um cristal de Si com pureza comercial de 98%. Um ano depois, em 1941, a General Electric Co. Ltd., lança o chamado cristal "red dot" com Si mais puro, contendo pequenas quantidades de alumínio e Berílio. Os dispositivos, fabricados com os cristais "red dot", podiam suportar cargas elétricas mais altas sem se decomporem além de possuírem vida mais longa.

Em 1943, Theuerer, descobre que adicionando uma pequena quantidade de Boro (cerca de 10 ppm) ao Si, resultava em um "mixer" (um diodo que convertia sinais de altas frequências em baixas frequências, por exemplo, microondas em radiofrequência). Com a importância dos radares em tempos de guerra, a descoberta de Theuerer propulsiona as pesquisas em relação ao Si e outros materiais alternativos.

Em 30 de junho de 1948, premiando os esforços do grupo de pesquisadores do Bell Telephone Laboratories, chefiados por Shockley, é inventado o *Transistor*. Em 1949

Shockley, publica um completo tratamento teórico sobre a junção p-n, para o transistor p-n-p. A atuação destes transistores dependia, principalmente, das propriedades do material como um todo ao invés dos efeitos de superfície como nos primeiros cristais do rádio. Por isso seu desenvolvimento prático deveu-se, e muito, a Teal e Little com a preparação de materiais *monocristalinos de alta pureza*.

Naqueles tempos, a construção de um transistor ainda era bastante dificultada pois exigia um controle rigoroso e complicado dos níveis de impurezas. Porém, em 1954, Pfann desenvolve uma nova técnica para purificação e controle dos dopantes a "*zone refining*" (fusão zonal). Esta técnica de purificação, bastante simples, que permitiu a obtenção de vários materiais de alta pureza e melhorou o controle dos níveis de dopagem, foi logo adotada para a industrialização de vários dispositivos comerciais.

No meio desta corrida vertiginosa dos cristais semicondutores e dispositivos elétricos, em 1952, Welker aponta pela primeira vez, que os compostos III-V (combinações entre os Elementos dos Grupos III e V da Tabela Periódica dos Elementos) também eram semicondutores. Entretanto, somente no final da década de 70 os compostos III-V começaram a minar o reinado do Silício e do Germânio.

Hoje ainda existem muitos problemas tecnológicos que desafiam as pesquisas sobre os compostos semicondutores. As soluções dependem de esforços interdisciplinares da Física, Química e Metalurgia, ou melhor das Ciências dos Materiais, principalmente na área de caracterização desses materiais.

2.- COMPOSTOS SEMICONDUTORES III-V ^{3,4}.

Seis dos dez elementos que formam o grupo III e V da tabela periódica são utilizados, hoje, para fabricação de compostos semicondutores : o Alumínio (Al), o Gálio (Ga), o Índio (In), do grupo III e o Fósforo (P), o Arsênio (As), o Antimônio (Sb), do grupo V. O tipo atômico destes elementos permite variada combinação entre eles, formando vários tipos de compostos. O restante, quatro elementos dos dez do Grupo III e do Grupo V, não são muito usados pois os raios atômicos ou são muito pequenos (caso: Boro (B) e Nitrogênio (N)) ou muito grandes (caso: Bismuto (Bi) e Tálcio (Tl)).

As propriedades intrínsecas, óticas e elétricas, destes semicondutores compostos III-V, geralmente bem superiores as do Silício, são a base de seu interesse e desenvolvimento científico- tecnológico. Suas áreas de domínio, quanto a utilização, são a micro e a optoeletrônica. Na TABELA I-1, são apresentadas as principais características do Si em comparação com o semicondutor composto III-V GaSb.

TABELA I-1

Comparação entre algumas propriedades do Silício e do Antimoniato de Gálio.

Característica	Silício	GaSb	Importância
Parâmetro de rede(nm)	0.357	0.353	-----
Estrutura cristalina	diamante	zincoblenda	-----
Condutividade térm.(W/cmK)	1,412	0,33	intregr/ crescimento
Coef. de dilat. térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$2,33 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-6}$	crescimento
Densidade(g/cm^3)	2.329	5.613	-----
Ponto de fusão($^{\circ}\text{C}$)	1410	720	crescimento
Pressão de vapor em atm. naTf	10^{-7}	10^{-6}	crescimento
Estrutura de Banda	indireta	direta	propr. óticas
Largura da banda(eV)	1.412	0.7	“
Resistividade intrínseca($\Omega \cdot \text{cm}$) na temp. ambiente	2.3×10^5	6×10^{-2}	propr. elétricas
Concentração intrínseca de portadores de carga(cm^{-3})	1.5×10^{10}	$1-2 \times 10^{17}$	“
Mobilidade e^{-} (cm^2/Vs) na temp. ambiente	1900	200-7000	Rapidez
Mobilidade e^{+} (cm^2/Vs) na temp. ambiente	425	700-850	“
Plano de clivagem	(111) difícil	(110) fácil	Tecnológica
Óxido nativo a 25°C	sim	não	“
Resistência a radiação	mal	boa	Espacial

* dados obtidos das ref.[5] e [6]

3.- OPTOELETRÔNICOS.

Todos os compostos semicondutores III-V possuem banda direta, com exceção de GaP, AlSb e AlAs, que se traduz em uma grande eficiência quântica tanto na emissão quanto na recepção, fazendo destes materiais uma excelente escolha para optoeletrônica. O Antimoniato de Gálio (GaSb) é utilizado como substrato para deposição dos materiais semicondutores binários, ternários e quaternários na fabricação de dispositivos de alta rapidez ou optoeletrônicos. Tendo a vantagem de ter uma rede compatível com a maioria dos compostos III-V, como indica a FIGURA I-1. Os AlGaSb, InGaAsSb e InGaSb, que são utilizados como fotodetectores e Lasers Heteroepitaxiais, formam estruturas ativas nos substratos de GaSb^{6,7,8}. Além do que, o GaSb com condutividade elétrica negativa (tipo-n) possui uma propriedade distinta dos outros semicondutores III-V, de variar linearmente sua resistividade quando aplicada uma pressão hidrostática. Portanto o GaSb também pode ser usado para a fabricação de sensores de pressão⁹.

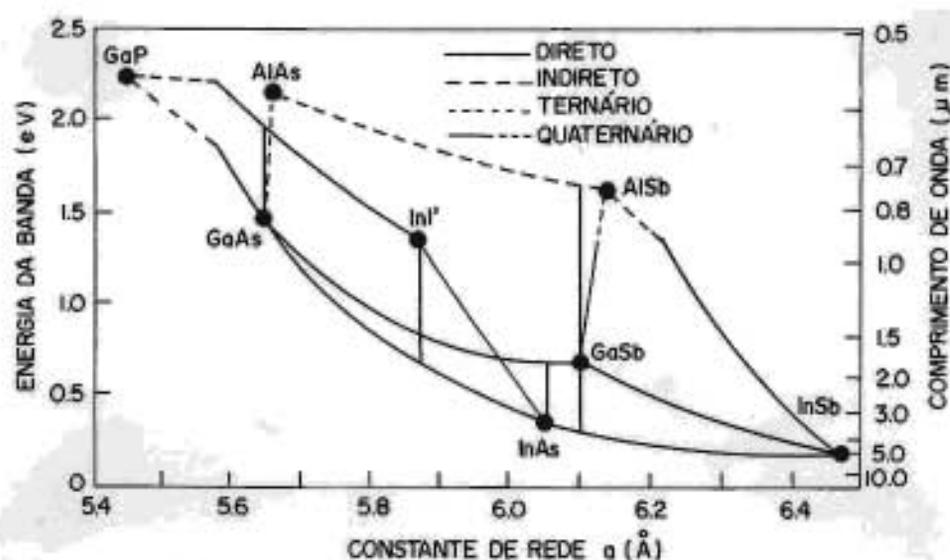


Fig.I-1.- Interligação entre os compostos semicondutores III-V levando em conta a largura da banda e a constante de rede, mostrando as opções para deposição em substratos de GaSb [10].

Os dispositivos como os "Gunn oscillators" de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, os APDs de baixo ruído de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, para a banda de $1,3\mu\text{m}$, os LEDs e LDs de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}_{1-y}\text{Sb}_y$ para a banda de

1.7 μm , a super-rede AlSb /GaSb para novos tipos de LDs e a super-rede InAs/GaSb para "High speed electronic devices", são construídos sobre substratos ativos ou não de Antimoniato de Gálio. As opções para a deposição de materiais semicondutores em substratos de GaSb podem ser observadas na FIGURA I-1¹⁰.

4.- O SUBSTRATO:

O material de partida para a fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos são monocristais, elaborados a partir de matérias primas com grau de pureza elevadas e homogeneidade estequiométrica (no caso de compostos). Os substratos são lâminas cortadas de monocristais, que hoje, podem ser obtidos por diversas técnicas, cada qual com suas vantagens e desvantagens.

O crescimento de monocristais de semicondutores III-V teve um grande desenvolvimento nas últimas décadas, passando do estado experimental para o industrial. Hoje, os métodos mais utilizados na indústria para a fabricação dos monocristais de semicondutores III-V, podem ser divididos, em duas categorias : *crescimento a partir da fase líquida* e *crescimento a partir da fase vapor*. Os monocristais de GaSb em "bulk" podem ser crescidos a partir do líquido pelos métodos **BRIDGMAN** ou **CZOCHRALSKI**.

Já, sobre os substratos são "depositados", crescidos, os compostos semicondutores binários, ternários e/ou quaternários, também obrigatoriamente monocristalinos, com técnicas como **LPE** (*Epitaxia da Fase Líquida*) ou **CVD** (*Deposição Química de Vapor*) destacando-se o **MOCVD** (*Deposição Metal-orgânica de Vapor*) e **MBE** (*Epitaxia por Feixes Moleculares*.)

5.- O PUXAMENTO DE MONOCRISTAIS:

O método Czochralski (Cz)¹², é umas das técnicas de crescimento de monocristais mais utilizadas industrialmente para semicondutores III-V, pois tem a vantagem de permitir o controle do diâmetro do cristal durante o crescimento. É uma técnica relativamente simples,

onde uma semente monocristalina posta em contato com o banho e após o devido molhamento com a formação do menisco, é puxada lentamente, fazendo surgir o cristal. Por esta razão, o método Czochralski é chamado, também, de *método de puxamento de cristais* (crystal pulling) e os cristais crescidos são ditos *puxados*. Os principais requisitos para um bom crescimento por esse método são; o controle dos gradientes térmicos envolvidos, velocidades de puxamento bastante lentas e a pureza dos materiais. O diâmetro dos cristais são dependentes da temperatura do banho e da velocidade de puxamento. Assim, com o sincronismo adequado entre as temperaturas e as velocidades, pode-se puxar cristais com o diâmetro desejado.

Atualmente existem muitas variantes para o método Cz, destacando-se a técnica do **Líquido Encapsulante (LEC)**, utilizada para o crescimento dos cristais de materiais com altas pressões de vapor, como é o caso da maioria dos compostos binários semicondutores III-V, que são formados por um elemento com baixa pressão de vapor e outro com alta pressão de vapor.

O LEC foi utilizado primeiramente para a síntese e o crescimento sob pressão dos compostos como GaP¹³ onde a pressão de vapor do Fósforo é bastante elevada em comparação com a do Gálio, depois para o crescimento de GaAs¹⁴. Atualmente, o LEC, é utilizado para o crescimento da maioria dos fosfetos e arsenietos do grupo dos III-V, na indústria de semicondutores. A FIGURA I-2 mostra um esquema do puxamento de cristais por LEC¹⁵.

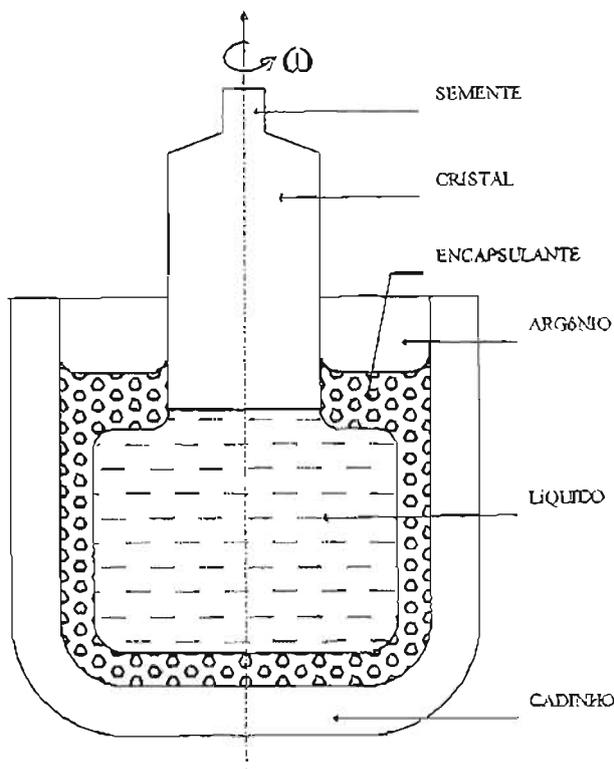


Fig.I-2- Esquema do puxamento de cristais pelo método Czochralski com a técnica de Líquido Encapsulante,(LEC)[15].

6.- O ENCAPSULANTE:

Um dos maiores problemas no crescimento a partir do líquido dos semicondutores III-V, é o de manter a estequiometria do banho durante todo o tempo do processo, sendo que na maioria dos casos os elementos em questão possuem pressões de vapor diferentes e o processo de crescimento se desenvolve lentamente. O Líquido Encapsulante tem a finalidade de envolver o banho não permitindo a perda do constituinte volátil e/ou a oxidação da superfície do banho. Com a utilização do Líquido Encapsulante pode ser dispensada a atmosfera redutora dentro da câmara de crescimento

Para o crescimento de cristais um encapsulante ideal deve possuir as seguintes propriedades¹⁹:

- 1- Ser menos denso que o banho,
- 2- Não deve reagir com o banho,

- 3- Não deve reagir com o cadinho,
- 4- Deve ser imissível no banho,
- 5- Deve ser transparente quando fundido,
- 6- Deve ter ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do banho,
- 7- Deve ter pressão de vapor bastante baixa na temperatura de trabalho,
- 8- Deve ser fácil de ser obtido com altos graus de pureza.
- 9- Deve possuir viscosidade relativamente baixa, na temperatura de trabalho, para permitir o movimento de rotação da semente e do cristal.

Em 1980, A. Katsui et al.¹⁶ utiliza o LEC, para o crescimento de GaSb e usa como líquido encapsulante uma mistura de B_2O_3 com 3,2 mol 1% de Na_3AlF_6 (*fluorita*), em substituição a atmosfera redutora (H_2)¹⁷. A fluorita Na_3AlF_6 foi escolhido entre uma série de fluoretos (NaF , KF , Na_3AlF_6) e óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O , Cs_2O) para diminuir a viscosidade do B_2O_3 na temperatura de fusão do GaSb¹⁸. Outro encapsulante conhecido para GaSb é a mistura eutética de $NaCl-KCl$ ¹⁹.

O óxido bórico, B_2O_3 , foi eleito como encapsulante para a maioria dos compostos III-V (principalmente aqueles que são puxados sobre pressão, como InP, GaP e GaAs), por preencher grande parte dos requisitos necessários a um bom encapsulante^{20,21}.

7.- MONOCRISTAIS DE SEMICONDUTORES III-V:

Os monocristais crescidos por LEC, distingue-se do modelo ideal de cristal, pois apresentam uma série de falhas na periodicidade dos átomos na rede cristalina traduzidas como *defeitos estruturais*, que de uma forma ou de outra podem interferirem nas propriedades elétricas e óticas dos substratos e por conseguinte, na eficiência e durabilidade dos dispositivos eletrônicos e principalmente dos optoeletrônicos. Descreve-se, nesta parte, a estrutura cristalina do GaSb e os principais defeitos estruturais encontrados nos monocristais de semicondutores III-V crescido por LEC.

7.1- ESTRUTURA CRISTALINA:

A estrutura cristalina da maior parte dos compostos semicondutores III-V, como o GaSb, é a *Zincoblenda* formada por duas redes cúbicas de face centrada entrelaçadas, ou melhor, deslocadas de um ponto a outro de um quarto da diagonal do cubo. Sobre uma das arestas da redes cúbicas de face centrada se encontram os átomos de Ga e sobre a outra os átomos de Sb²³. Em torno de qualquer um dos átomos que formam a rede cristalina do GaSb, encontram-se quatro átomos de espécie diferente, equidistantes e dispostos formando um tetraedro.

A estrutura Zincoblenda possui um eixo polar na direção $[111]$. Os planos atômicos da mesma espécie de átomos são alternados perpendicularmente na direção $[111]$, assim, dos oitos planos da família $\{111\}$ quatro são $(111)A$ formados só por átomos de Ga e quatro são $(111)B$ formados com os átomos de Sb. A família dos planos $\{111\}$ é a mais importante para materiais com estrutura zincoblenda como o GaSb pois, as duas camadas sucessivas de átomos diferentes nos planos $\{111\}$, estão mais fortemente ligadas do que as duas camadas de átomos dos planos $\{110\}$.

Os planos $\{111\}$ são planos de clivagem, planos de deslizamento das discordâncias e os planos polares (A e B) apresentam comportamentos diversos frente a certas solicitações físicas ou químicas como polimento, ataque, etc. A FIGURA I-3 exemplifica o que foi descrito acima, mostra a estrutura Zincoblenda, a rede cúbica e o plano (111) .

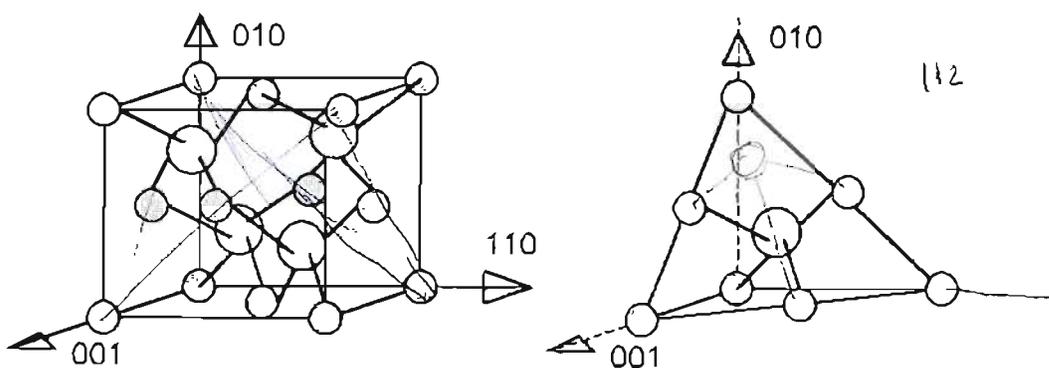


Fig.I-3- Estrutura cristalina Zincoblenda. a) rede cúbica. b) rede cúbica cortada pelo plano $[111]$. [22]

7.2.- DEFEITOS:

Muitas das propriedades dos materiais cristalinos, tais como resistência mecânica, dureza, condutividade elétrica, cinética das transformações de fase e outras, são fortemente afetadas pelos defeitos e pela concentração destes, em um cristal. Com os cristais semicondutores ocorre o mesmo. Defeitos podem ser conceituados como imperfeições na rede cristalina e serão classificados aqui, levando em consideração os compostos semicondutor III-V, em:²³

- A) Defeitos Pontuais.**
- B) Discordâncias(lineares).**
- C) Defeitos bidimensionais(planares).**
- D) Defeitos tridimensionais(volumétricos).**

7.2.1.- Defeitos pontuais:

Defeitos pontuais podem ser divididos em defeitos nativos ou impurezas. Entende-se aqui, como defeitos nativos; vazios (ou vacâncias), átomos intersticiais e átomos ocupando lugar de outros nos sítios da rede como mostra o esquema da FIGURA I-4. As impurezas ou átomos estranhos são defeitos que podem ocupar algum sítio na rede (impureza substitucional) e/ou algum interstício da rede (impureza intersticial). Todos estes defeitos podem ocorrer simultaneamente num mesmo cristal. Os defeitos podem ser representados por símbolos²⁴, átomos por seus símbolos químicos e vacâncias por V . O subscrito representará o sítio na rede normalmente ocupado pelo átomo, isso é, V_A = vacância no sítio do átomo A. As posições intersticiais serão representadas pelo subscrito i, isso é, A_i = átomo A em posição intersticial na rede. Elétrons serão representados por e e prótons por h . Defeitos pontuais também podem ter carga, atuando como aceitadores (acceptors) símbolo a ou como doadores de cargas(donors) símbolo d .

Os defeitos pontuais nos semicondutores III-V, desempenham um papel muito importante como no caso do GaSb. Sabe-se que condutividade intrínseca tipo-p do GaSb, está relacionada

com defeitos pontuais como: vacâncias dos átomos de Sb^{25} ou o complexo $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}^{26}$, com suas consequências na rede cristalina.

Outro exemplo é o caso do GaAs com condutividade intrínseca tipo-n, porém com caracter semi-isolante (resistividade $\geq 10^7 \Omega\text{cm}$). O que define o caracter semi-isolante do GaAs, é a densidade de um defeito pontual intrínseco denominado de EL2, no cristal. O EL2 (deep level) é provavelmente um defeito intrínseco complexo do tipo $(\text{As}_{\text{Ga}} + \text{As}_i)$.

As impurezas, assim como os dopantes, ocupam lugares nas rede cristalina. No caso do GaSb com os dopantes do grupo VIA (exemplo Te) e do grupo IIA (exemplo Cd), obedecendo os princípios de conservação de carga e massa, podem ser equacionadas as seguintes possibilidades de colocação dentro da rede cristalina.

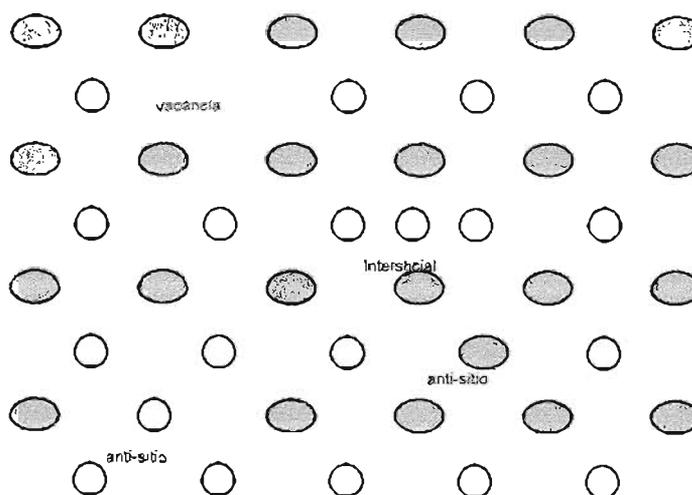
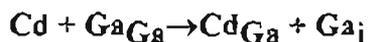
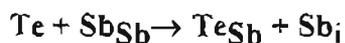


Fig.I-4- Esquema de defeitos pontuais em compostos III-V.

Defeitos podem combinarem-se ou aglomerarem-se formando precipitados, microdefeitos e/ou discordâncias.

7.2.2.- Discordâncias:

Defeitos em linhas ou discordâncias, podem ser considerados como uma linha divisória entre duas partes de um cristal, deslocadas uma diante da outra. As discordâncias são caracterizadas por dois parâmetros: o vetor de Burger que corresponde a distância sobre a qual o deslocamento é efetuado e, a linha que é o limite entre as duas partes deslocadas.

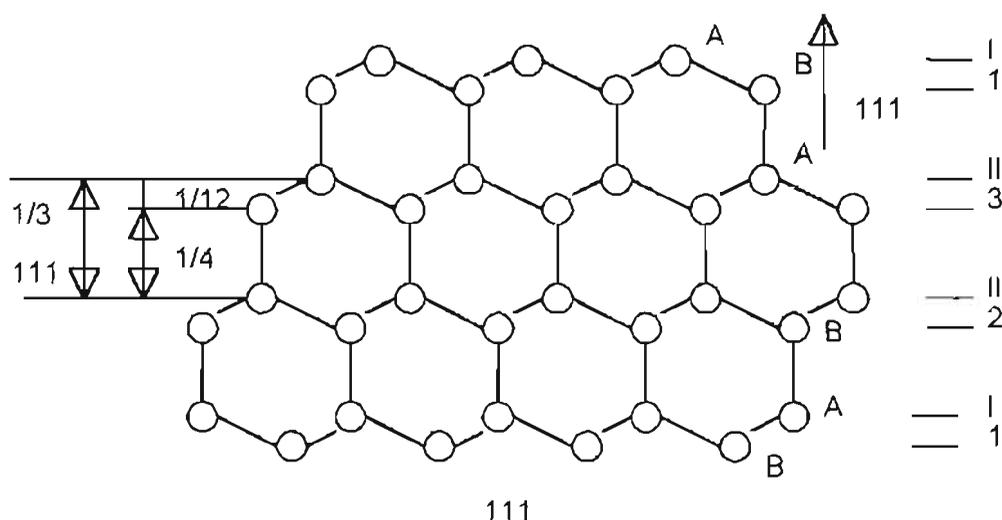


Fig.I-5- Empilhamento $\{111\}$ da estrutura Zinco-blenda com as camadas atômicas A (grupo III) e B (grupo V). Por convenção, o sentido positivo da direção $[111]$ é a do átomo A para o átomo B imediatamente vizinho. Nota-se a dupla equidistância entre as sequências de átomos.[27]

A estrutura real das discordâncias existentes nos cristais são bastante complexas, mas podem ser descritas a partir de estruturas simples, tais como as discordâncias puras em cunha e em hélice.

No caso da estrutura Zinco-blenda, mostrada na FIGURA I-5, os planos de deslizamento são do tipo $\{111\}$ ²⁷. Isso devido a contribuição iônica da ligação entre os elementos do grupo III e do grupo V no composto, os vetores de Burgers são do tipo $1/2\langle 110 \rangle$ para as discordâncias simples²⁸. A dupla equidistância entre as sequências do empilhamento atômico

dos planos {111} permite definir dois modos de deslizamento: o "glide" e o "shuffle". "Glide" quando o cisalhamento ocorre entre as duas camadas do tipo I1, e, "shuffle" entre as duas camadas do tipo I2, na FIGURA I-5.

7.2.2.1.- Origem das discordâncias nos monocristais:

Hoje se admite que a densidade de discordâncias de um cristal depende das condições de crescimento, porém sua origem ainda está sujeita às controversias dos "modelos". Entretanto, é de consenso que duas condições devem estar reunidas para criar uma discordância: a presença das fontes de discordâncias (superfícies livres, defeitos pontuais) e a presença de uma tensão de origem térmica ou mecânica, que é a força motriz para a ativação destas fontes, e que permite a criação e a multiplicação desta discordância ^{28, 29, 30,31}.

Nas temperaturas próximas à temperatura de fusão do material, pequenas tensões, menores ou iguais a 1MN/m^2 ²⁸ em GaAs, são suficientes para deformar plasticamente o cristal. Tais tensões, de diferentes origens, provavelmente estão presentes durante o crescimento do cristal e assim as discordâncias são geradas.

De maneira prática, distingui-se quatro processos responsáveis pela existência de discordâncias no corpo de um cristal puxado, são eles: *propagação das discordâncias da semente com sua eventual multiplicação, tensões térmicas vinculadas ao processo de crescimento, flutuações na composição e a saturação das vacâncias* ³².

Propagação de discordâncias da semente para o cristal- A incorporação de um átomo novo sobre uma superfície cristalina perfeita (isto é, sem imperfeições reticulares de espécie alguma), é um processo que ocorre com a diminuição de energia do sistema. O mecanismo de incorporação é tanto mais favorecido quanto maior o número de ligações que o novo átomo deve formar para se inserir no retículo cristalino. Os mecanismos que regulam a cinética do crescimento são dependentes do tipo de interface. O crescimento em uma superfície perfeita e plana é bastante difícil, pois a densidade de ligações livres, para o átomo que irá se incorporar ao retículo, é mínima. A presença de imperfeições reticulares, como discordâncias, que afloram na superfície da interface vem facilitar o processo de crescimento. Estas imperfeições reticulares, geralmente são copiadas e se propagam para o interior do cristal que está

crescendo. Para diminuir a densidade de discordâncias que vem da semente, deve-se utilizar sementes livres de discordâncias, ou a técnica do empescoamento de Dash³⁹.

As tensões térmicas são devido aos gradientes de temperatura a que está sujeito o cristal durante o processo de crescimento e resfriamento. Se as tensões térmicas excederem o valor da Tensão Crítica de Deslizamento do material, CRSS (Critical Resolved Shear Stress) e existirem as fontes de discordâncias, então, estas serão geradas³². Esta hipótese é comprovada por vários fatos experimentais: o primeiro, e mais importante, é a relação existente entre o perfil dos gradientes térmicos e a distribuição das discordâncias no cristal; a variação da densidade de discordâncias com o diâmetro do cristal, que ocorre devido aos gradientes térmicos envolvidos que aumentam com o aumento do diâmetro do cristal, mostrado na FIGURA I-6 para um cristal de GaAs crescido por LEC²⁸. Na TABELA I-2 estão selecionados os valores mínimos para CRSS a 0,65 da temperatura de fusão de alguns III-V.

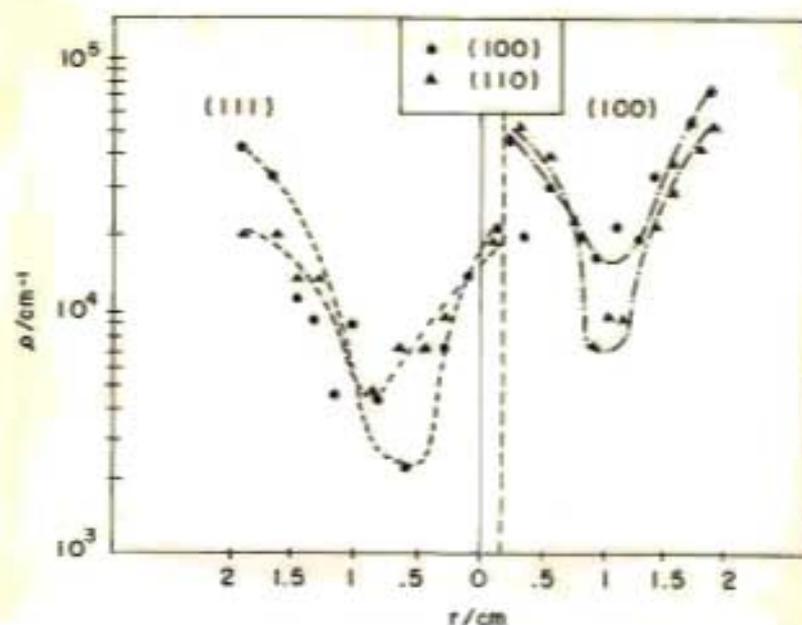


Fig.I-6- Perfil da densidade de discordâncias encontradas em cristais de GaAs, nos plano (100) e (110), obtidos por LEC [28].

TABELA I-2

Valores mínimos do limite de cisalhamento CRSS, em $N.mm^2$, de semicondutores compostos III-V.⁵

GaAs	GaP	GaSb	InAs	InP	InSb
1.9	4.0	1.6	0.8	1.8	5.0

Flutuações na composição - As tensões a que estão sujeitas o cristal durante o processo de crescimento são principalmente de natureza termoelásticas como foi exemplificado acima, mas podem ser também de natureza composicional. As discordâncias podem ser geradas devido ao coalescimento de impurezas no material (ex: "loops" intersticiais), ou excesso de algum dos componentes microsegregados. Em outras palavras a densidade de discordâncias é fortemente influenciada pelo SRC - Super Resfriamento Constitucional e pela curvatura da interface.

A *super saturação das vacâncias* ocorre durante o resfriamento do cristal. Na temperatura de fusão do material, as vacâncias em equilíbrio térmico vão decrescendo exponencialmente com a solidificação e o resfriamento do cristal. Se as vacâncias em excesso não forem eliminadas rapidamente ou encontrarem um "poço" que possa absorve-las (uma discordância, uma interface, etc.) elas podem coalescer e formar uma discordâncias como mostra a FIGURA I-7

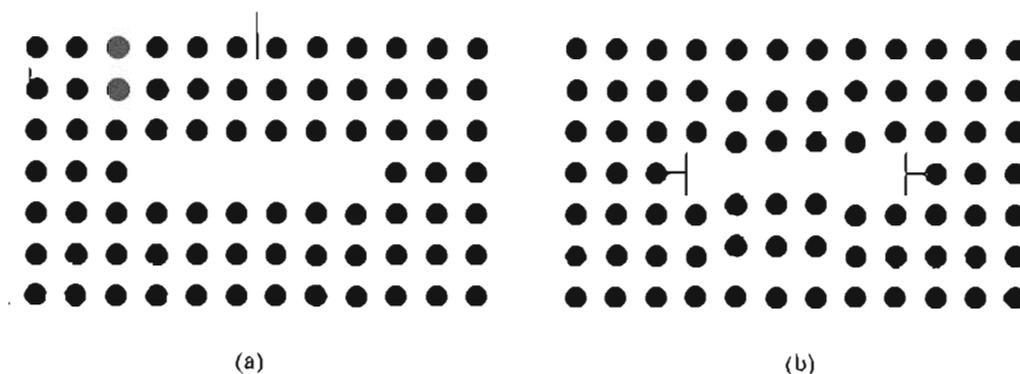


Fig.I-7- Esquema de uma discordância gerada pela coalescência de vacâncias.
a) vacâncias reunidas. b) discordância gerada.

Um resfriamento bastante lento do cristal diminuirá a possibilidade de ocorrer discordâncias formadas da maneira descrita acima. Também a inclusão de certos dopantes

pode diminuir o número de vacâncias na rede e, como consequência, a densidade de discordâncias geradas deste modo.

7.2.2.2.- Classificação das discordância:

Como foi descrito no item 7.2.2.1, as discordâncias em compostos semicondutores III-V, puxados por LEC, podem ter origens variadas. Distinguir estas discordâncias através de técnicas metalográficas ("Etch Pit"), ainda hoje é assunto de grande importância científica. Para o GaAs, um dos optoeletrônicos mais estudados, Weyher ²⁹ distingue 3 tipos de discordâncias a saber:

1. Discordância-**G**- endógena ("grown-in"): discordâncias cuja origem está relacionada com as impurezas; formam-se à altas temperaturas, quando as impurezas possuem mobilidade suficiente para comporem a chamada atmosfera de Cottrell que envolve este tipo de discordância.

2. Discordâncias-**G-S**:- são discordâncias do tipo "grown-in" que deslizam em planos cristalográficos específicos sob a ação das tensões termoelásticas deixando um rastro da atmosfera de Cottrell, e que se formam à temperaturas mais baixas do que as anteriores. Eventualmente, se a temperatura for suficientemente alta podem ser novamente abastecidas pela atmosfera de Cottrell, no ponto em que pararam.

3. Discordâncias-**S**- (induzidas pelas tensões termoelásticas): São formadas a baixa temperatura, podendo ser consideradas discordâncias puras (sem atmosfera de Cottrell) e aparecem normalmente alinhadas.

7.2.3.- Defeitos Bidimensionais:

Os defeitos em duas dimensões nos compostos semicondutores são as falhas de empilhamento (staging faults) e as maclas. As falhas de empilhamento são alterações na

seqüência de átomos da rede cristalina. As maclas (twins) são dois ou mais planos gêmeos de um mesmo cristal, com orientações relativas diferentes, conforme mostra a FIGURA I-8.

Se a energia envolvida na formação das falhas de empilhamento, E_{sf} (*Energia de stacking faults*), de um determinado material cristalino for baixa, maior a probabilidade de se obter maclas no cristal durante o crescimento Cz, e portanto mais difícil de se puxar monocristais. A TABELA I-4 abaixo reúne alguns valores de E_{sf} para os principais compostos III-V.

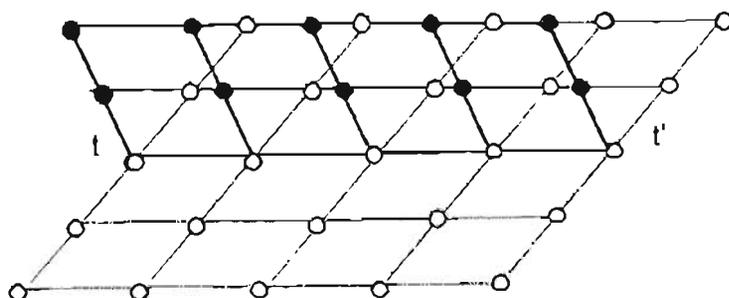


Fig.I-8- Representação de uma macla. A linha tt' representa o traço de separação entre dois planos.

TABELA I-4*

Valores de Energia de Falha de Empilhamento (Stacking Faults) para os principais semicondutores III-V.

Composto	GaP	InP	GaAs	InSb	GaSb
E_{sf} (mJ m ⁻²)	41	18	55	38	53

*os valores foram retirados da referência[5]

Impurezas em concentrações específicas podem aumentar o valor de E_{sf} do material, portanto diminuir a tendência da formação das falhas de empilhamento e por consequência outros defeitos. O GaSb possui a segunda mais alta E_{sf} da TABELA I-4 perdendo só para o GaAs. Como consequência, é mais difícil puxar cristais de GaSb sem maclas ou outros defeitos relacionados, do que cristais de GaAs. Cuidados com as flutuações térmicas no banho, desvio da estequiometria do composto, variação brusca na velocidade de puxamento, formato do cone do cristal e outros, devem ser observados com mais rigor para crescer GaSb do que para GaAs.

7.2.4.- Defeitos Tridimensionais:

Os defeitos tridimensionais em compostos III-V são representados por: inclusões, precipitados, microdefeitos como micro-precipitados, estriações, etc, os quais são causados, freqüentemente, quando: a concentração de dopantes exceder ao limite de solubilidade, pelo desvio da estequiometria do banho, pela umidade do encapsulante no caso LEC (provocando a oxidação da superfície do banho) e outras causas específicas.

A segregação dos constituintes do banho, de maneira não homogênea, durante o processo de crescimento, é a causa principal da maioria dos defeitos tridimensionais como os precipitados e as estriações.

Inclusões

As inclusões geralmente ocorrem pela incorporação de óxidos, da superfície do banho, no cristal. Também, no caso do crescimento LEC, antes da semente ser mergulhada e estar sob a proteção do encapsulante, ela funciona como um substrato, "ponto frio", para deposição de material, vindo do cadinho, antes da fusão do banho e o completo encapsulamento da carga (geralmente é o constituinte de mais alta pressão de vapor que se deposita na semente). Quando a semente mergulha no banho leva consigo aquele acúmulo de material que pode penetrar no banho ou ficar flutuando sobre o encapsulante. Neste último caso, estas pequenas partículas são difundidas na atmosfera da câmara de crescimento, acumulando-se nas paredes da mesma. Porém, as partículas que penetram no banho, muitas vezes são incorporadas no cristal que inicia seu crescimento antes mesmo delas se dissolverem por completo no banho.

Precipitados

Precipitados são diferentes aglomerados de partículas que podem ser observados no material, geralmente com composição química diferente da matriz. As precipitações se localizam geralmente ao longo das discordâncias como uma decoração³³. Pela natureza química pode-se distinguir dois tipos de precipitados: *precipitados relacionados com o dopante* e o *precipitado relacionado com os constituintes do banho*. A origem deste precipitados está vinculada a dois fenômenos:

a) *Super resfriamento constitucional-SRC*,^{34,35} relacionado à existência de uma interceptação da temperatura real (T_L) na interface com a temperatura de equilíbrio (T_E). Este sistema termodinamicamente instável rejeita os excessos sob forma de precipitados, com eventuais formações de discordâncias.

b) *Limite de solubilização do soluto na matriz*. A densidade soluto incorporado pela matriz na temperatura de puxamento do cristal, pode ser superior ao limite de solubilização do soluto em temperaturas mais baixas (após o resfriamento), conduzindo assim à precipitação dos excessos no seio do cristal.

Estriações

Estriações são variações periódicas da concentração do soluto (impurezas ou dopante) ao longo do eixo do crescimento do cristal.

A segregação do soluto no caso do crescimento Cz se traduz, principalmente, pelas condições térmicas do processo que propiciam as flutuações da taxa de crescimento do cristal³⁶. O comportamento destas flutuações, pelas observações experimentais, é consequência: *da instabilidade convectiva do banho e da rotação*, geralmente utilizada em crescimentos Cz. A FIGURA I-9 mostra uma esquemática representação da condição de assimetria térmica de um puxamento com rotação da semente.

A relação entre os processos térmicos envolvidos no puxamento de cristais e as estriações, ou a micro-distribuição de soluto, foram estabelecidas pela primeira vez em 1977 por Witt et al.³⁷. Já, o tratamento matemático do comportamento da distribuição do soluto nos cristais crescidos a partir do banho (do processo de transporte da impureza na interface sólido-líquido), eram bem estabelecidas já em 1953, com a publicação do conhecido modelo B.P.S.³⁸.

A determinação dos defeitos estruturais nos cristais são de vital importância tanto para os consumidores como para os produtores de substratos. Defeitos nos semicondutores podem comprometerem seriamente a desempenho de um dispositivo eletrônico e principalmente optoeletrônico. Pesquisadores e produtores de dispositivos necessitam conhecer o grau de imperfeições de um cristal e suas implicações na construção e no processo de produção dos dispositivos cristalinos. Os "crescedores de cristais", por sua vez, necessitam conhecer a natureza e os mecanismos de distribuição desses defeitos estruturais nos cristais, para

aprimorar os métodos de obtenção e a perfeição dos substratos. Um exemplo que cabe citar, foi o caso de Dash, que em 1958, pela observação das discordâncias em cristais de Si, desenvolveu o método do "pescoço"³⁹, crescendo grandes cristais de Si e Ge livres de discordâncias.

Muitos estudos foram e estão sendo realizados para compreender melhor os mecanismos de incorporação destes defeitos nos cristais. Técnicas com a dopagem⁴⁰, gradientes dinâmicos⁴¹, campos magnéticos⁴² e ultra-som⁴³ para eliminar as heterogeneidades no cristal, são hoje comprovadamente eficientes para o crescimento LEC.

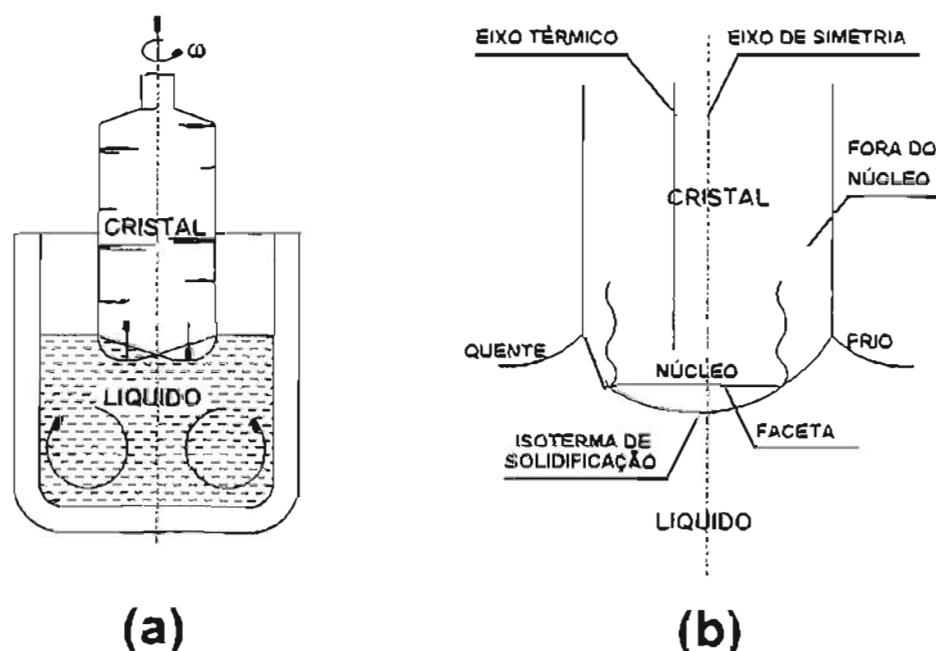


Fig.I-9- Representação esquemática da condição de assimetria térmica devido a rotação da semente em um cristal puxado pelo método Cz. a) representa a posição da interface após uma rotação de π rad; as setas representam a zona de refusão na interface (para baixo) e a zona de crescimento (para cima); b) esquema mostrando as consequências térmicas da diferença entre o eixo de rotação e o eixo térmico.

7.3- DOPAGEM:

Inicialmente, o dopante era utilizado somente para modificar as características elétricas do semicondutor, isto é, a condutividade intrínseca do GaSb é do tipo-p (positiva),

mas quando dopado com Telúrio a condutividade resulta tipo-n(negativa). Assim também, modificava-se a largura da banda de energia, a mobilidade e número de portadores de carga. Hoje é consenso de que a dopagem adequada pode intervir na densidade de discordâncias de maneira benéfica. No caso dos semicondutores do grupo III-V os dopantes mais utilizados são os do grupo IIA e os do grupo VIA da tabela periódica dos elementos, porém isso não é uma regra. Por exemplo, InP dopado com Fe ^{44,45} um elemento de transição, possui características semi-isolantes e portanto é muito estudado para aplicações em dispositivos de altas frequências. Outro é o GaAs dopado com In ^{30,46} do grupo III, o mesmo do Ga. O Índio, neste caso, é o que se chama de dopante isoelétrico, isto é, não modifica as características elétricas do semiconductor atuando só como redutor da densidade de discordâncias. Os dopantes do grupo IVA são considerados anfóteros para os compostos III-V, isto é, podem ocupar tanto um sítio-p quanto um sítio-n na rede cristalina. Estudos realizados ^{47,48}, mais recentemente, comprovam a eficiência da co-dopagem; isto é, dois dopantes ao mesmo tempo no banho com diferentes comportamentos elétricos e segregacionais, como redutor de defeitos.

Os dopantes mais estudados para o GaSb são Te, Cd e Zn . A TABELA I-5 apresenta algumas características elétricas do GaSb não-dopado¹⁷, do GaSb dopado com Te e Zn ⁴⁹ , crescidos pelo método Cz.

TABELA I-5

Características elétricas do GaSb não dopado, dopado com Te e Zn, crescidos pelo método Cz.: resistividade- ρ (Ω .cm), mobilidade - μ (cm²/Vs) e concentração de portadores de carga -c(cm⁻³).

GaSb	resistividade	mobilidade	concent. de port.
não- dopado [17]	0,07- 0,09	400 - 800	$\sim 1,5 \times 10^{17}$
Te [48]	0,04-0,004	2000 - 3000	$2-5 \times 10^{17}$
Zn [48]	0,06-0,001	200 - 600	$2 \times 10^{17} - 2 \times 10^{19}$

8- NOVAS TÉCNICAS:

Como foi descrito nas secções anteriores, o método de crescimento Czochralski é o mais utilizado para obter-se cristais grandes e largos de compostos semicondutores III-V.

As novas técnicas de crescimento de cristais, baseadas no método Czochralski, foram desenvolvidas para tentar minimizar os efeitos nocivos dos gradientes térmicos e das correntes convectivas do banho nos cristais. Descreve-se aqui, brevemente, algumas das técnicas mencionadas anteriormente.

8.1.- Gradientes dinâmicos^{50,51}:

Mediante o estudo da transferência de calor do sistema de crescimento⁵², associado com os modernos cálculos de simulação⁵³, pode-se traçar o perfil térmico que estará ou está sujeito o cristal desde o contato da semente com o banho até o final do seu resfriamento. Com a decomposição da fonte de aquecimento em várias partes independentes, controladas separadamente, pode-se ajustá-las de modo que, o líquido (banho), a interface, o sólido (cristal), o encapsulante e a atmosfera da câmara, estejam o mais aproximados possível, das condições térmicas ideais de crescimento. Assim, diminuindo os efeitos dos gradientes térmicos sobre o cristal, diminui-se os defeitos gerados devido as tensões térmicas.

8.2.-Campos Magnéticos^{41,54,55}:

Os semicondutores III-V possuem uma condutividade elétrica que é sensível as forças eletromagnéticas de Lorentz. A aplicação de um *campo magnético* de orientação e intensidade adequados permite bloquear as correntes convectivas aliadas às flutuações térmicas no banho e com isso, promovem uma maior homogeneização do cristal em escala microscópica.

Os campos magnéticos no crescimento de cristais foram utilizados, primeiramente com a finalidade de homogeneizar a composição do banho. Após algumas tentativas mal sucedidas, em crescimentos de cristais, o campo magnético foi deixado de lado.

Nos anos 80, conhecia-se a influência do campo magnético sobre a distribuição do oxigênio em cristais de Si. A partir daí, vários trabalhos foram realizados em semicondutores do grupo III-V, cabe destacar Fukuda e colaboradores⁵⁴, sendo eles os primeiros a aplicarem

campo magnético no crescimento LEC de monocristais de compostos III-V. Estes cientistas adaptaram, a uma máquina de puxamento tipo "Cambridge Instruments", um gerador transversal de 3000 Gauss. Eles mostraram que as flutuações de temperatura, dentro do banho do GaAs, reduziam-se de 18°C para 0,1°C quando o campo aumentava de 0 para 1250 Gauss. Além disso, observaram atenuações nas estrias de crescimento e que o GaAs variava sua resistividade quando aplicado um campo de aproximadamente 1300 Gauss modificando seu caracter semi-isolante ($\rho \approx 10^8 \Omega \text{cm}$) para semicondutor ($\rho \approx 10 \Omega \text{cm}$). E, estudando as concentrações dos defeitos nativos "deep level" (EL2), que controlam o comportamento elétrico do GaAs, observaram que o afastamento do caracter semi-isolante aumentava com a diminuição da concentração dos EL2 no cristal.

Hoje a utilização de campos magnéticos no crescimento de cristais, ainda é um tema atrativo que envolve muitos institutos de pesquisa.

A utilização de campos magnéticos e gradientes dinâmicos são um exemplo da evolução da técnica LEC para crescimento de cristais e devido a seu bom desempenho, são utilizados na indústria, para a produção de monocristais de semicondutores.

Outras possibilidades de homogeneização dos cristais, obtidos pelo método Cz, são através da utilização de vibrações mecânicas⁵⁶, rotações alternadas da semente⁵⁷ e vibrações no banho como ultra-som.⁵⁸

8.3.-O Ultra-som⁵⁸⁻⁶³:

Os efeitos das vibrações mecânicas no crescimento de monocristais e suas implicações na morfologia dos mesmos, são alvo de estudos desde 1965⁵⁹. Em 1983 um grupo de pesquisadores do Research Institute of Electronics do Japão, Chefiados pelo Prof. Kumagawa iniciou a investigação do comportamento das vibrações ultra-sônicas no crescimento de cristais do grupo III-V.

Inicialmente trabalhando com InSb dopado com Te,⁶⁰ aplicando a vibração ultrasônica no banho através do fundo do cadinho, observaram⁶¹ que a interface de crescimento, durante a aplicação do ultra-som, muda de convexa para côncava em relação ao banho. Além disso, a diferença entre a distribuição de soluto dentro e fora das facetas é bem menor nas regiões sob a influência das vibrações ultra-sônicas do que em outras regiões, o que melhora a homogeneização do cristal no sentido transversal. Concluíram que o ultra-som, no banho,

promove a perturbação das correntes convectivas⁶² diminuindo o super-resfriamento constitucional na interface cristal-banho, aumentando a homogeneização térmica do líquido (quando empurra as partes frias do banho para cima, perturbando os fluxos convectivos térmicos normais). Já em 1987, Kumagawa⁶³ utilizava as vibrações ultra-sônicas para o crescimento de "mixed crystal" ternários como $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ monocristalinos, até então impossíveis de serem crescidos pelo método Czochralski.

II- Metodologia Experimental.

1.- OS MATERIAIS

1.1.- O SEMICONDUTOR

Escolheu-se estudar o Antimoniato de Gálio por ser um importante material para a eletrônica e as comunicações óticas. O GaSb é interessante para a fabricação de substratos pois seu parâmetro de rede é compatível com a maioria dos outros compostos semicondutores III-V ternários e quaternários.

Apesar disso, a obtenção de cristais e a caracterização do Antimoniato de Gálio receberam até agora menos atenção dos pesquisadores que outros importantes semicondutores do grupo III-V²⁶. Isso, provavelmente, devido a baixa dureza do material e ao grande número de defeitos pontuais intrínsecos, tais como altas concentrações de vacâncias e defeitos de antecírio que dificultam o crescimento de camadas epitaxiais sobre os substratos de GaSb.

A baixa dureza do GaSb em relação aos outros optoeletrônicos, dificulta o corte, a lapidação e principalmente o polimento dos “wafers”, tornando a preparação dos substratos, para deposição e para as análises de defeitos estruturais, pelas técnicas convencionais, bastante complicada, o que explica a pouca literatura existente sobre o assunto em comparação ao InSb e o GaAs. Além do que, alguns autores atribuem aos defeitos pontuais do tipo (V_{Sb})^{25, 63} ou (V_{Ga} GaSb)^{26, 64, 65} a responsabilidade pela condutividade intrínseca tipo-p do GaSb. Estes defeitos não deixam de ser uma ruptura na periodicidade da estrutura do cristal e quando aglomerados, podem gerar defeitos mais complexos como as indesejáveis discordâncias.

Entretanto, o crescimento de cristais de GaSb pela técnica Czochralski de Líquido Encapsulante (LEC), é bastante gratificante se comparada com outros semicondutores III-V.

A pressão de vapor relativamente baixa dos constituintes ($Sb = 3 \times 10^{-6}$ Torr e $Ga = 10^{-9}$ Torr), o ponto de fusão de 712°C⁶⁶, a baixa toxicidade, a alta $E_{sf} = 53 \text{ mJm}^{-2}$ ⁵ e o alto CRSS = 1.6 N.mm²⁵, fazem do GaSb um material, relativamente, mais adequado para o crescimento Czochralski do que, os outros compostos como, GaAs, GaP, InP, AlSb.

Como matéria prima para a síntese do composto GaSb foram utilizados:

- -Para os primeiros testes Ga 4N (Hek GmbH) e o Sb purificado por fusão zonal no LAMEP especialmente para este fim.
- -Para os outros cristais Ga 7N (da Rhône- Poulenc Chemie) e Sb 5N e 6N (da Aldrich Chemic Company).

Para obtenção do composto, optou-se pela síntese direta sob líquido encapsulante.^{7,16,56, 64}

1.2-O ENCAPSULANTE

O líquido encapsulante, em crescimentos Cz de monocristais, tem a função de envolver a carga líquida protegendo-a da provável oxidação, da contaminação por contato com o cadinho e da fuga da estequiometria pela perda do constituinte mais volátil no banho. A síntese do composto GaSb, assim como os crescimentos dos cristais, neste trabalho, foram realizados todos sob a proteção de um líquido encapsulante e sob atmosfera protetora de Nitrogênio ou Argônio. Preferiu-se, a utilização de um encapsulante ao invés da atmosfera de H₂ pela praticidade e custo do primeiro em relação ao segundo.

Como líquido encapsulante foram utilizados:

- Para os primeiros testes, o Óxido Bórico com 3,2 mol % de Na₃AlF₆ obtido a partir do Ácido Bórico no LAMEP⁶⁷.
- Alguns crescimentos foram realizados utilizando-se como líquido encapsulante o eutético NaCl-KCl, obtido pela mistura em peso do NaCl p.a (Merck) mais KCl p.a (Merck).
- Para o restante dos cristais utilizou-se o B₂O₃ -HP com o máximo de 200+/-20 ppm de H₂O (da JM, Materials Technology) mais os 3,2 mol % de criolita (Na₃AlF₆) de 4N (da Aldrich Chem. Company).

O encapsulante utilizado nos primeiros testes, de síntese e crescimento (B₂O₃ mais a criolita obtidos no LAMEP) sendo muito hidrocópico e estando sob a forma de gotas sólidas (como consequência do método utilizado na sua obtenção), trouxe algumas dificuldades para seu armazenamento. Após alguns meses de armazenamento, o B₂O₃ tinha retido água suficiente para provocar uma camada escura, provavelmente GaO₃⁶⁸, sobre o banho de GaSb

durante o crescimento, a qual se incorporava ao cristal promovendo a policristalização do mesmo.

Pelas razões expostas acima, optou-se em testar um outro tipo de encapsulante, no caso, o eutético NaCl-KCl¹⁹. Porém, todos os crescimentos realizados com NaCl-KCl neste trabalho resultaram em policristais. A própria literatura referencia ^{17,64} a dificuldade de se obter monocristais de GaSb utilizando como líquido encapsulante o NaCl-KCl.

Finalmente, o restante dos cristais foram crescidos com o Óxido Bórico cristalino, de alta pureza, especialmente adquirido para este fim

1.3.-O DOPANTE:

Lawrence Suchow⁶⁹, em 1982, fez uma compilação dos dados relatados na literatura sobre os aspectos da redução da densidade de discordâncias em crescimento de cristais semicondutores III-V, principalmente GaAs e InP, por Cz, através da dopagem com várias impurezas, destacando-se as discussões sobre os experimentos realizados por Seki et al em GaAs com Al.

Para Suchow, as barreiras para a propagação ou a criação de uma discordância do tipo “grown-in” são as diferenças entre os raios atômicos das impurezas e os raios dos átomos hospedeiros. Impurezas com raios atômicos menores do que o raio do átomo hospedeiro causariam maiores redução na densidade de “etch pit” (EPD- Echt Pits Density) do que as impurezas com raios atômicos maiores. Apesar das impurezas com raios atômicos maiores do que o hospedeiro também provocam um efeito benéfico na redução do EPD, segundo Suchow, porém com menor intensidade.

No caso do Alumínio, relata Seki et al.^{70,71}, que substitui o Ga em GaAs, a diferença entre o raio do átomo hospedeiro e da impureza é zero, pelo “Raio de Pauling”, então não teria nenhum efeito na redução de discordância. Porém, os autores encontram que o Al tem um efeito positivo na redução do EPD em aproximadamente $10^3/\text{cm}^2$ para GaAs. E, explicam esta redução através da interação entre as energias de ligação da impureza com os seus vizinhos na rede utilizando como referência a “single-bond energy”. Esta interação energética, sendo mais forte entre o átomo da impureza com os seus vizinhos na rede do que entre o átomo hospedeiro e os seus vizinhos, provocaria uma perturbação na periodicidade da mesma

acarretando num ponto onde pudesse ocorrer uma diminuição da velocidade de propagação de uma discordância, ou até mesmo, a imobilização desta.

Suchow não concorda com as suposições de Seki et al. e recorre aos cálculos para o raio de Pauling feitos para 4- figuras de redes ao em vez de três, calculadas para GaP e GaAs com Al, supondo os raios de As e P constantes, encontra que o raio do Al é 0,4% maior do que o raio de Ga. Assim, conclui que a pequena diferença entre os raios do Al e do Ga deve ser suficiente para redução do EPD.

Muitos experimentos tem sido relatados sobre o efeito dos dopantes na redução das discordâncias e no movimento destas, porém as interpretações dos resultados as vezes são divergentes e contraditórias. Hoje sabe-se que a interação das discordâncias com os átomos das impurezas na rede de um cristal é muito mais complexa do que supunham Seki et al. e Suchow.

Pode-se atribuir a redução do EPD em um cristal pela dopagem, ao endurecimento da rede cristalina (Hardenig effect) e/ou a diminuição dos defeitos pontuais.

O endurecimento da rede em cristais de compostos III-V está relacionado com o tamanho do átomo hospedeiro (o modelo de Suchow), com a energia de ligação do átomo da impureza com os seus vizinhos na rede do cristal (o modelo de Seki et al.) e ainda outros.

A diminuição de defeitos pontuais na rede do cristal ocorre pela substituição das vacâncias pelos átomos do dopante e/ou pela redução de átomos intersticiais na rede cristalina,⁷² diminuindo assim, a probabilidade de coalescência destes defeitos e por conseguinte, a formação de discordâncias.(ver item 7.2.2.1 da I Parte).

Optou-se pela escolha do Alumínio com o dopante para os cristais de GaSb pela pouca literatura sobre a atuação deste em cristais semicondutores III-V e, também pela inexistência de referências sobre a distribuição e o comportamento do Alumínio como dopante em cristais de GaSb crescidos pela técnica LEC.

- O Alumínio utilizado foi fornecido pela Demetron GmbH, com 6N, em forma de fios.

2.-O SISTEMA EXPERIMENTAL:

Para a obtenção (crescimento e síntese) dos cristais de GaSb analisados neste trabalho foram utilizados três tipos de fornos a saber:

FORNO A:

- experimental, projetado e construído no LAMEP, com:
controles manuais de velocidades e semi-automático de temperatura;
forno resistivo (com resistência metálica);
câmara de quartzo para fluxo de gás inerte,
com opção para utilização de vibração ultrasônica no banho através de um conjunto oscilador acoplado ao suporte do cadinho cujo projeto está descrito detalhadamente na secção 2.1;
capacidade para cargas de até 300 g. FIG. II-1.

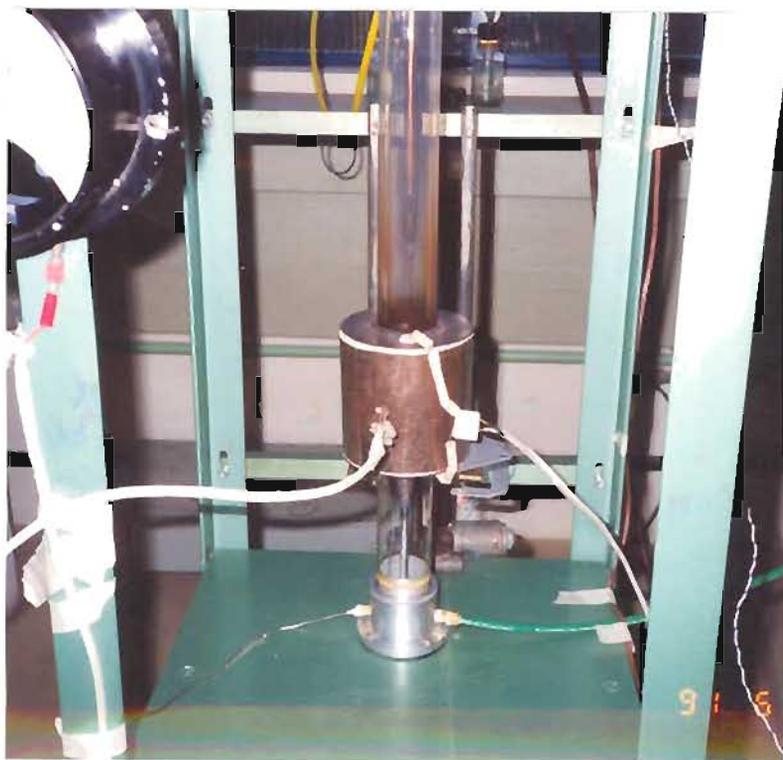


Fig.II-1- Forno A: Foto de parte do sistema experimental construído para o crescimento de GaSb com e sem vibração Ultrasônica. Observa-se parte da câmara de Quartzo o elemento resistivo de aquecimento e no centro dentro da câmara o eixo onde é fixa a semente.

FORNO B:

- industrial, com controle automático de velocidades e temperaturas, com:
 - forno resistivo (com resistência de grafite);
 - câmara em aço inox, para pressões de até 36 atm;
 - capacidade para cargas de até 3 kg. FIG. II-2.



Fig.II-2- Forno B: Vista parcial do sistema experimental- Cz para crescimento de cristais sob pressões de até 36 atm. Observa-se no centro, a câmara principal de aço fechada por grandes parafusos, ao lado o sistema de vídeo (fora da posição de funcionamento), e sobre a câmara principal, três câmaras menores onde estão localizados o eixo onde é fixa a semente, os sistemas de puxamento e rotação, e os controles de peso e temperatura. Abaixo da câmara principal, se encontram os sistemas de válvulas para entrada e saída de gases, um sistema "root" para evacuação rápida de vapores tóxicos, o sistema de vácuo e o sistema de refrigeração.

FORNO C:

- semi- industrial, com:
 - controle automático de velocidades e temperaturas;
 - aquecimento por Rádio Frequência (RF);
- câmara de aço inox para pressões até 15 atm e, capacidade para cargas de até 1 kg. FIG. II-3.

Alguns cristais de GaSb foram crescidos sob pressão de Argônio:

- 2-4 atm- para garantir uma viscosidade apropriada do LEC, na temperatura de fusão do GaSb sem utilizar Na_3AlF_6 misturado ao B_2O_3 .
- 4-10 atm- para garantir uma quantidade maior de Sb no banho, obtendo-se assim, um cristal com excesso de Antimônio.



Fig. II-3- Forno C: A foto mostra parte do sistema- Cz para crescimento de cristais semicondutores até 15 atm de pressão, o aquecimento é feito por RF. Observa-se a câmara de aço com dois visores laterais. Na parte superior o sistema de puxamento controle de peso do cristal e temperatura. Na parte inferior observa-se o sistema de válvulas para o controle da pressão, vácuo e refrigeração do sistema.

2.1- PROJETO DE UM CONJUNTO OSCILADOR:

Projeto de um conjunto oscilador para injeção de ultrassom no banho em um equipamento Czochralski

Para crescer cristais de GaSb com vibração ultrasônica no banho foi necessário modificar o sistema de crescimento Cz construído anteriormente (Forno A), adaptando-se neste um conjunto oscilador para levar a vibração até o cadinho.

O principal problema foi: -Como injetar uma efetiva quantidade de energia vibratória no banho (com aproximadamente 720°C de temperatura), proteger o *transdutor* do vibrador ultrasônico dos efeitos nocivos do aquecimento e não alterar substancialmente a geometria do sistema Cz já existente?

A literatura^{57,58} recomenda para crescimento de monocristais sob vibração ultrasônica interpor entre o transdutor e o cadinho de secção circular um *concentrador cônico*. Este concentrador tem a função de aumentar a densidade de energia vibratória e assim transportá-la de um ponto a outro, no caso do transdutor de ultrassom ao banho. Porém, para que as condições ótimas de distribuição de energia vibracional no banho sejam atingidas, as dimensões do conjunto oscilador devem ser tais que a sua frequência de ressonância natural seja igual a frequência de vibração a ser transportada.

Com o propósito de se criar as condições favoráveis para a passagem da energia acústica, do transdutor ultrasônico para a o banho, de GaSb no sistema Cz, optou-se por construir um *concentrador cônico do tipo exponencial* (por ser mais eficiente que um do tipo normal¹⁰⁷) acoplado em série a um *transmissor(guia de onda)* e a um *irradiador cônico do tipo exponencial*, como mostra a FIGURA II-4-a) e b).

O conjunto projetado, concentrador-transmissor-irradiador, tem a finalidade de transmitir a onda acústica de um transdutor magnetostrictivo de secção efetiva circular com 80 mm de diâmetro, com 40.000 Hz de frequência e 50W de potência para dentro da câmara do forno A.

O projeto deste conjunto oscilador foi baseado nos métodos práticos citados na literatura^{107,108} para a construção de equipamentos industriais, utilizados em fundição.

cálculo do concentrador cônico exponencial duplo de meia onda:

Sabe-se que o comprimento l de um sistema oscilador deve ser múltiplo de $1/2$ comprimento de onda λ , isto é: $l=(n'/2)\lambda$, com $n'=1,2,\dots$

Um concentrador do tipo exponencial é um corpo sólido cuja secção reta varia ao longo do eixo x de acordo com a seguinte lei:

$$S = S_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

Onde S é área da secção em relação ao eixo x , S_0 a área da secção inicial (mais larga) e α indica a forma da exponencial ao longo do eixo x .

Para que um cone exponencial atue como um concentrador de energia sonora e transmita as oscilações da base larga S_0 para a base mais estreita S_i , a frequência das oscilações a serem transmitidas devem excederem a um valor crítico de frequência f_k :

$$f_k = \alpha c / 4\pi \quad (2)$$

Onde, c é a velocidade do som do material do cone.

A intensidade de energia sonora I , aumenta de um fator igual a razão entre a área de entrada e a de saída, isto é:

$$I_i = I_0 S_0 / S_i$$

Onde, I_0 é a intensidade de energia sonora na base do cone.

A amplitude da pressão sonora p é dada por:

$$p_i = p_0 (S_0 / S_i)^{1/2} \quad (3)$$

Onde p_0 é a amplitude da pressão sonora na base do cone.

Quando se projeta um concentrador, na prática, depara-se, geralmente, com o seguinte problema: Dados a frequência f , as áreas das secções S_0 e S_i , deseja-se saber o comprimento geométrico l do cone.

A partir da equação (4) calcula-se o coeficiente de amplificação de pressão K , onde :

$$K = p_i / p_0 = (S_0 / S_i)^{1/2} \quad (4)$$

Substituindo l pela coordenada x em (1) encontra-se o valor de α :

$$\alpha = 2 \ln K / l \quad (5)$$

Outro ponto importante a considerar no cálculo de l é o fato da velocidade do som v no cone, ser diferente da velocidade do som c em uma haste do material.

$$v = c [1 - (f_k / f)^2]^{-1/2} \quad (6)$$

Substituindo em (6) as equações (2), (5), sabendo-se que $\lambda = c / f$ e $n' = 2n$ obtém-se:

$$l = n (c / f) [1 + (\ln K / 2\pi n)^2]^{1/2} \quad (7).$$

Por uma questão prática, para o projeto de um concentrador exponencial duplo de meia onda, pode-se fazer as seguintes considerações:

$$S_0 \equiv D_0$$

$$S \equiv D$$

$$\beta = \alpha / 2 \quad , \text{ onde } D_0 \text{ é o diâmetro da base e } D \text{ o diâmetro}$$

final para o comprimento l .

Portanto, a equação (1) pode ser reescrita como:

$$D = D_0 e^{-\beta x} \quad (8)$$

Então, para um transdutor ultrasônico de aço inox-310, diâmetro $D_0 = 50$ mm, frequência $f = 40.000$ Hz, diâmetro da parte menor $D_l = 10$ mm, a equação (8) é:

$$D = 53 \exp(-0,1109 x) \quad (\text{para } l = 150,3 \text{ mm e } n = 1)$$

cálculo do transmissor duplo de meia onda:

Um transmissor ou guia de onda pode ser considerado como uma haste onde as onda são transmitida, o que ocorre se $f_k \gg f$. Considerando que, neste caso, $K = 1$ para a equação (5), a f_k será igual a zero.

Portanto, para o cálculo do comprimento geométrico l do transmissor ou guia de onda duplo de meia onda ($n = 1$), tem-se que:

$$l = c / f = 145.25 \text{ mm}$$

Nesta parte do conjunto oscilador, ou seja no guia de onda, foi colocado o sistema de vedação da câmara do forno Cz, que pode ser visto na FIGURA II-5.

cálculo do irradiador exponencial de meia onda.

A eficiência de um irradiador para um meio líquido, é governada pelo grau de aproximação da forma da onda transmitida com a de uma onda plana. Por considerações teóricas¹⁰⁸, no projeto de um irradiador exponencial em equipamentos industriais, para se obter ondas planas transmitidas ao líquido, duas condições deverão ser satisfeitas, isto é:

$$A' = A / \lambda \leq 0,50 \quad (9)$$

e

$$l' = l / \lambda \geq 0,1 \quad (10)$$

Onde, A é a área da superfície radiante, l a altura ou comprimento do irradiador e λ é o comprimento de onda longitudinal do material do irradiador na frequência de trabalho.

Satisfeitas as condições (9) e (10), e utilizando-se as equações (7) e (8) obtém-se:

$$D = 10 \exp(-0,1972 x), \quad (\text{para } n = 1/2, \quad l = 81,6 \text{ mm e } A = 50 \text{ mm})$$

O cadinho de quartzo com o GaSb é colocado sobre a superfície irradiante A , onde foi usinado a partir do tarugo original, uma parede de 3 mm de espessura com a função de proteger o cadinho de possíveis quedas durante o fechamento da câmara Cz e melhorar a homogeneidade térmica durante o crescimento como mostra a FIGURA II-4-b.

Optou-se por interpor entre o concentrador e o irradiador, o guia de onda para facilitar a vedação da câmara através de um sistema apropriado de flangeamento que pode ser visto esquematicamente na FIGURA II-5.

Era necessário uma superfície plana, com secção uniforme, para fixar as partes da flange no sistema oscilador e na câmara. A peça responsável por esta vedação, a única a entrar em contato direto com a superfície do guia de onda, é uma arruela de PTFE ("teflon") cujas propriedades acústicas são adequadas para este fim.

Na FIGURA II-6, pode-se observar o Transdutor refrigerado a água junto com o Conjunto Oscilador. Na foto da FIGURA II-7 observa-se o conjunto completo. Na parte central, isto é, no guia de onda, é mostrado parte do sistema de vedação, a arruela cônica de "teflon" que encaixa na parte superior da flange e um anel de borracha sobre o sistema de fixação e aperto da arruela.

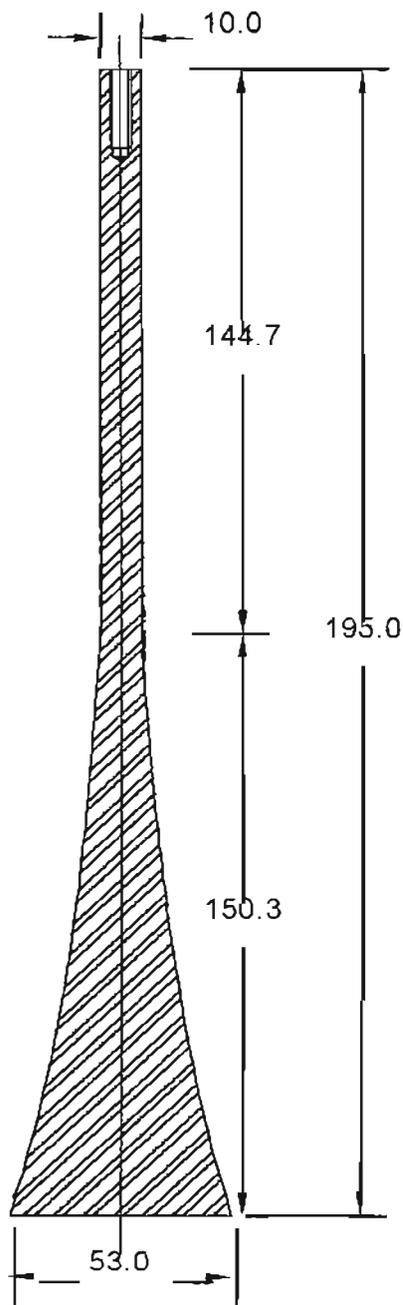


Fig. II-4-a Concentrador e guia de onda.
(Medidas em mm)

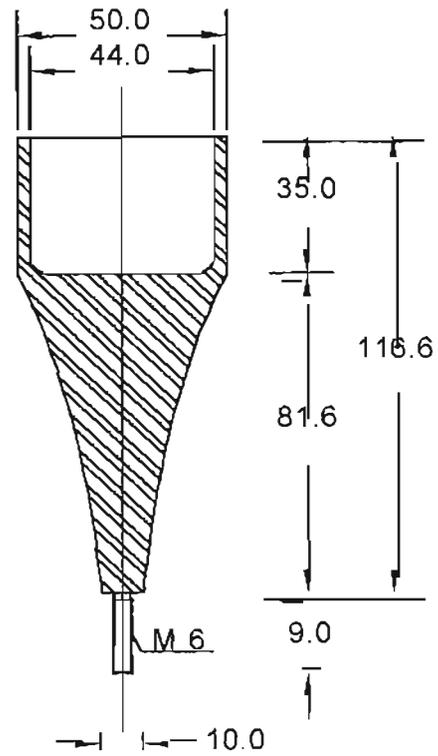


Fig.II-4-b Irradiador e porta
cadinho

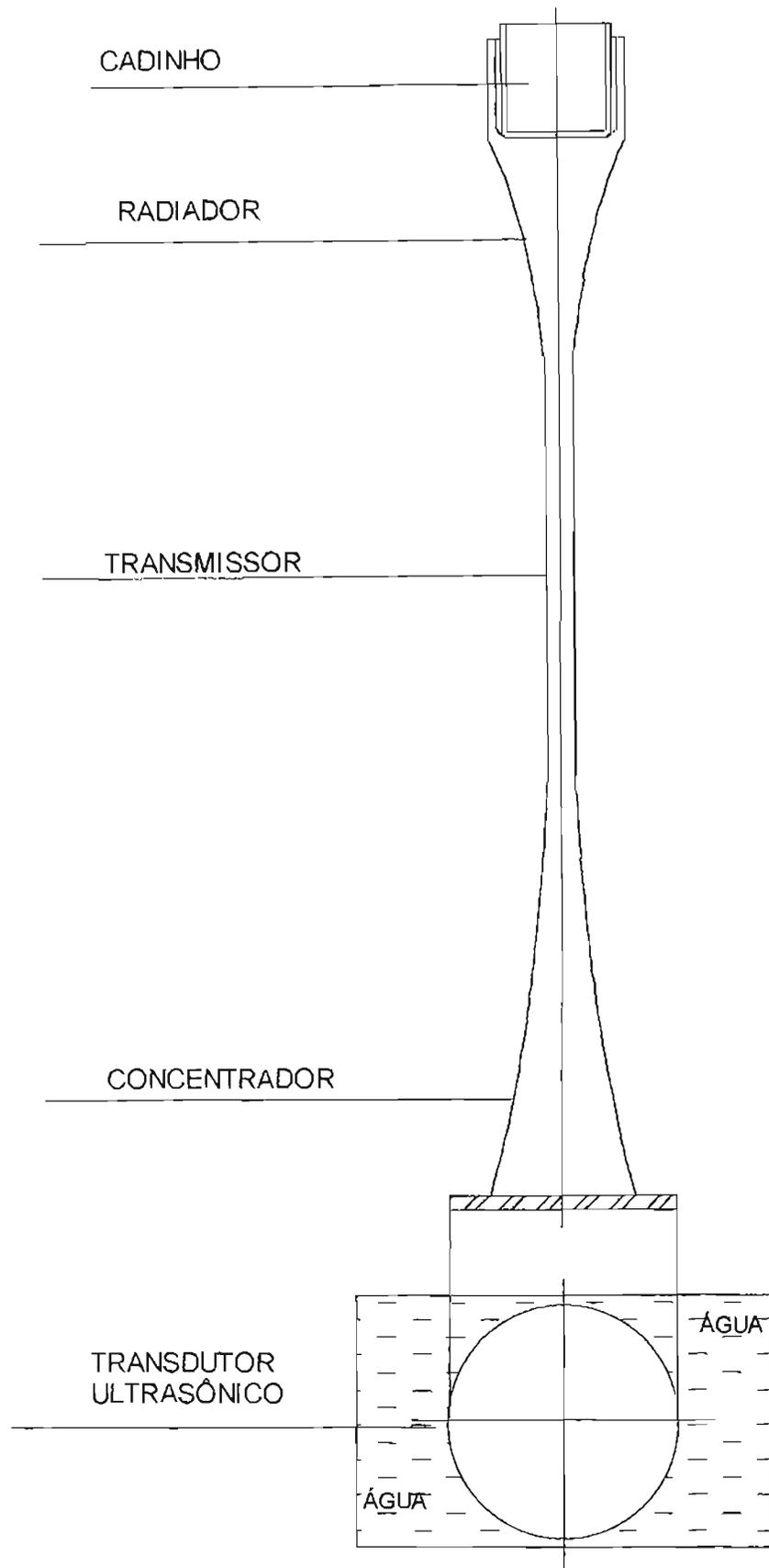


Fig. II-6- Desenho esquemático mostrando o conjunto oscilador completo com o cadinho e o transdutor de ultra-som refrigerado a água.

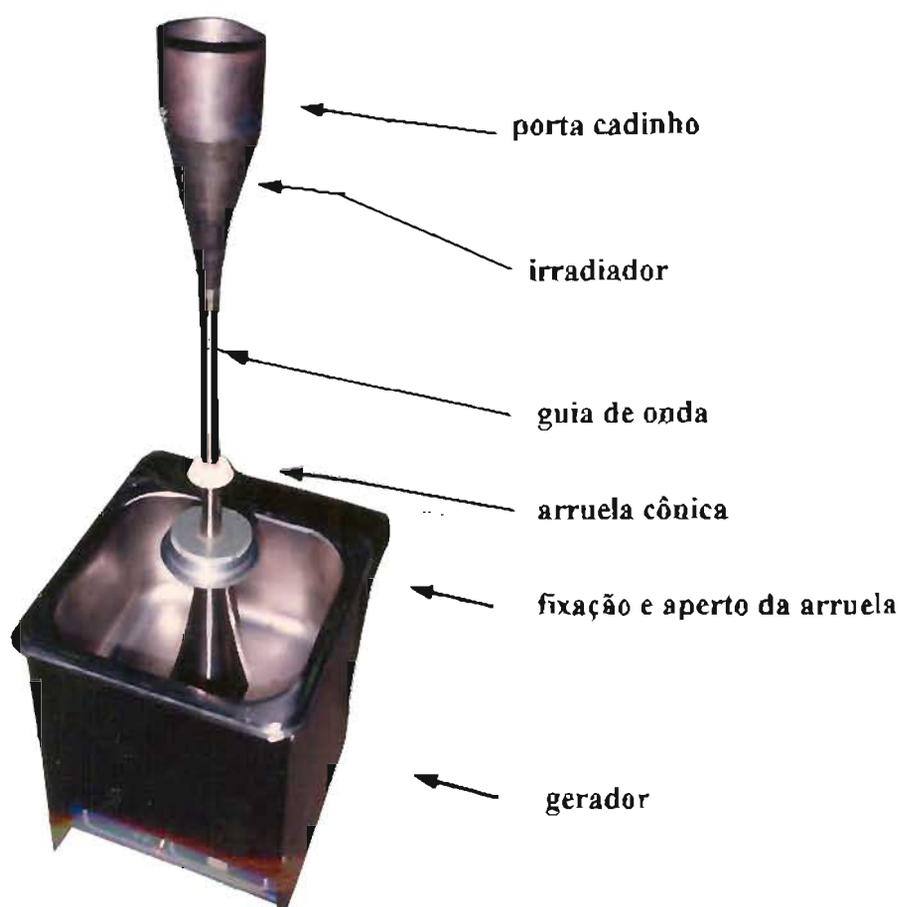


Fig. II-7- Foto do transdutor refrigerado a água, junto com o conjunto oscilador e o porta cadinho. Na parte central, isto é, no guia de onda, é mostrado o sistema de vedação, com a arruela cônica de PTFE, que encaixa na parte superior da flange, um anel de borracha sobre o sistema de fixação e aperto da arruela.

3.- O MÉTODO:

O método escolhido para o crescimento dos cristais de GaSb foi o CZOCHRALSKI (Cz) e a técnica chamada de CZOCHRALSKI COM LÍQUIDO ENCAPSULANTE (LEC) O procedimento adotado para os experimentos de crescimento foi o seguinte:

- Síntese direta;
- Puxamento do cristal;
- Injeção de ultrassom.

Síntese direta:

Na síntese do composto, as cargas selecionadas de Ga + Sb foram fundidas durante 6 a 10 horas, protegidas pelo Líquido Encapsulante e pela atmosfera gasosa (Argônio ou Nitrogênio).

Após a fusão da carga e a formação do composto, o forno era resfriado lentamente para evitar a quebra do cadinho antes de carga solidificar por completo. O composto GaSb obtido, era retirado da câmara, limpo com água destilada para retirada do encapsulante e preparado para o puxamento.

Para a síntese e o puxamento dos cristais foram utilizados cadinhos de quartzo que, anteriormente foram limpos em Tricloroetileno durante 10 min, após em Metanol durante 10 min, e por último em uma solução de HF + H₂O + H₂O₂ [1:3:1] durante 20 min, enxaguados em água e secos ao ar quente.

Puxamento do cristal:

Para a limpeza da carga de GaSb, antes de ser colocada no cadinho de quartzo, esta era mergulhada por alguns minutos, em acetona para a eliminação de gorduras, em seguida em uma solução de H₂O₂ + CH₃COOH + HF [1:1:1] para a eliminação de óxidos, por último em água destilada e seca ao ar quente. O dopante foi adicionado sempre, na forma elementar, no centro da carga.

Até a fusão do encapsulante ($\approx 450^{\circ}\text{C}$) o forno foi sempre aquecido lentamente e rapidamente daí até a fusão do GaSb ($\approx 720^{\circ}\text{C}$). Com a carga fundida (quando a temperatura encontrava-se no ponto ideal), a ponta da semente era mergulhada no banho. Esperava-se a formação do menisco positivo e iniciava-se o puxamento do pescoço.

Durante o puxamento do pescoço e a formação do cone do cristal, eram realizados os ajustes de temperatura e velocidades, nos Fornos A, B e C, necessários para a definição do diâmetro do cristal em crescimento.

Enquanto o cristal cresce, o banho diminui, portanto tornam-se necessários ajustes de temperatura ou das velocidades, durante o puxamento para manter o diâmetro escolhido. Nos fornos B e C os ajustes são automáticos devido a um dispositivo com termo-balança acoplado na haste de puxamento e um computador. No Forno A, o controle dos diâmetros dos cristais deve ser realizado visualmente e os ajustes de temperatura e velocidades manualmente.

Para finalizar o puxamento, a temperatura do banho e a velocidade de puxamento foram elevadas de maneira a produzir uma diminuição gradativa do diâmetro do cristal até o desprendimento deste do líquido. O forno era, então, resfriado suavemente para evitar a ocorrência de choques térmicos violentos no cristal. Depois de retirado da câmara de puxamento, o cristal era lavado com água destilada para a extração dos resíduos do encapsulante.

Injeção do Ultra-som:

O Ultra-som, sempre, foi injetado no banho após o diâmetro do cristal estar bastante estável. A energia sonora transmitida ao banho, durante a atuação da vibração se traduz como um aumento de temperatura do mesmo e por consequência por uma diminuição do diâmetro do cristal ^{43,58}.



Fig.II-8- Cristal de GaSb dopado com Al, puxado por LEC no Forno A, com facetas na parte superior (antes do pescoço), sugerindo como plano de crescimento o (111). O encapsulante, antes de ser retirado, envolve parcialmente o cristal. Observam-se, algumas faixas radiais, mostrando variações periódicas do diâmetro entre 10 e 11,5 mm da régua da foto. Neste intervalo foi injetada vibração ultrasônica no banho, em intervalos iguais de 10 min cada. Na parte final, observa-se um afinilamento do diâmetro provocado intencionalmente, pelo aumento da temperatura e da velocidade de puxamento.

Como o sistema utilizado para os experimentos com ultrassom foi o Forno A (cujos controles de temperatura e velocidades são manuais), os efeitos da injeção da vibração ultrasônica no banho podem ser notados nitidamente na superfície do cristal. Estas variações no diâmetro, muitas vezes foram utilizadas como um demarcador para a orientação das análises metalográficas neste trabalho.

A FIGURA II-8 ilustra o que foi descrito acima, mostrando um cristal de GaSb dopado com Al, crescido com semente orientada no plano (111)Sb, com encapsulante $B_2O_3 + 3,2\%$ mol de Na_3AlF_6 , no Forno A e sob vibração ultrasônica em intervalos de dez em dez min na parte superior. O cristal pode ser dividido em quatro partes em relação a escala da figura, entre 7,3 e 9 mm tem-se o pescoço, 9 e 10 mm o cone, 10 e 12,5 mm o corpo ou "bulk" e entre 12,5 e 13,3 mm o final. Observa-se no corpo do cristal os efeitos de variação do diâmetro entre 10 e 11,5 da escala da foto.

4.- OS CRISTAIS:

Os experimentos preliminares de crescimento com GaSb, serviram para ajustar o Forno A, o equipamento de ultra-som e para testar os encapsulantes como NaCl-KCl e o Óxido Bórico obtido através do Ácido Bórico.

Os cristais puxados nestas primeiras experiências foram utilizados para:

- testar métodos e materiais de polimento para as análises metalográficas;
- aperfeiçoar o método de ataque químico e testar reagentes de uso em outros semicondutores do grupo III-V; e
- para algumas análises por Absorção Atômica.

O resumo dos parâmetros de puxamento, para a maioria dos cristais de GaSb utilizados neste trabalho, estão reunidos na TABELA II-1.

TABELA II-1

Resumo das condições gerais de crescimento dos Cristais de GaSb.

Carga g	100-300	200-400	100-300
dopante átoms/cm ³	$1 \times 10^{18} - 1 \times 10^{20}$	$\sim 10^{18}$	$\sim 10^{18}$
Gás	Nitrogênio- Argônio	Argônio	Nitrogênio- Argônio
Forno	A	B	C
Velocidade de puxamento (mm/h)	5-80	2.5	1.2-3
Rotação (rpm)	10-25	5-10	5-10
Semente plano	(111)Sb	(111)Sb	(111)Sb
Ultra-som	em algumas partes do cristal	-----	-----
Pressão (atm)	fluxo de gás	2-4	4-10

5.- TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO:

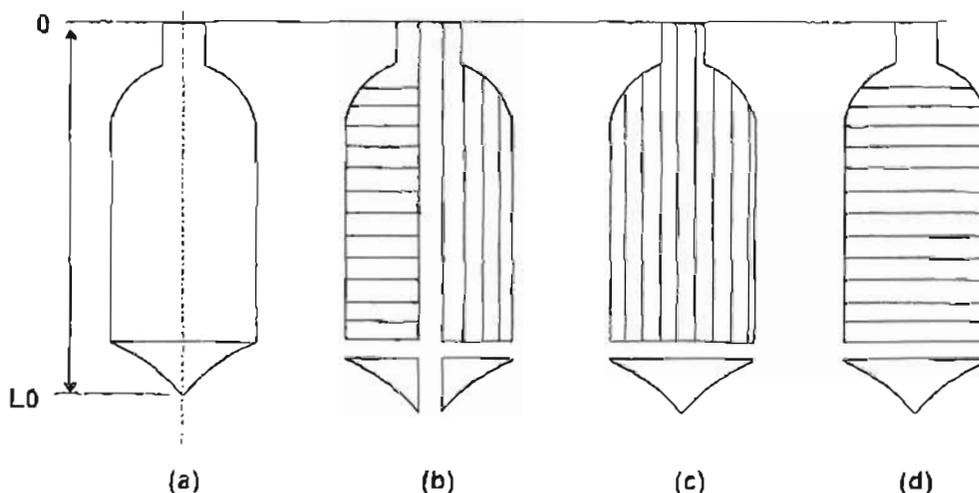


Fig. II-9. Esquema dos cortes realizados na maioria dos cristais de GaSb, utilizados neste trabalho. a) o primeiro corte. b), c) e d) tipos de cortes utilizados. Onde L_0 é o comprimento total do cristal. (Nas figuras do esquema não foram levados em conta a inclinação do corte para a obtenção das lâminas no plano desejado)

Após a limpeza, os cristais foram cortados e em alguns casos, foram orientados por Raio-X para o corte no plano desejado. Os planos escolhidos para as avaliações foram as famílias $\{111\}$, $\{211\}$ e $\{110\}$. A orientação por Raio-X foi realizada da seguinte forma:

- Após o corte da primeira lâmina, esta foi analisada por Raio-X;

- Calculada a diferença de orientação entre o plano da lâmina e o plano desejado (APÊNDICE I- FIGURA A1-7) foi cortada uma segunda lâmina, quando necessário com a inclinação corrigida.
- A segunda lâmina obtida foi analisada por Raio-X, e se necessário a inclinação do corte novamente corrigida. Assim sucessivamente até obter-se lâminas com a orientação desejada.

Nos cristais do esquema apresentado na FIGURA II-9, as inclinações dos cortes realizados não estão representadas, pois estas variaram para cada cristal.

Para os cristais que não foram orientados por Raio-X, procurou-se fazer os cortes seguindo as orientações das facetas e do eixo de crescimento^{98, 109, 110}.

5.1.- MEDIDAS ELÉTRICAS:

Utilizou-se as medidas de resistividade e efeito Hall^{73,74} para avaliar as propriedades elétricas dos cristais como: a resistividade (ρ), a mobilidade dos portadores de carga (μ) e a concentração dos portadores de carga “ c ”. As medidas foram realizadas na temperatura ambiente e os métodos utilizados foram:

- O método de Van der Pauw -(ASTM F76-75)¹;
- O método das Quatro Pontas-(ASTM F43-78)¹.

Antes dos testes as amostras foram mergulhadas em uma solução de: HCl + H₂O [1:1] para eliminação da oxidação (provavelmente óxidos de Sb⁷⁵), enxaguadas com água destilada, acetona e secadas ao ar.

Para garantir a “ohmicidade” dos contatos entre a amostra (lâmina) e o equipamento nas medidas de resistividade e efeito Hall pelo método de Van der Pauw, foi utilizada uma solda fria. Esta solda, feita com amalgama de Ga-70 % e In- 30% em peso, que permanece líquida à temperatura ambiente, permite medidas com muito boa reprodutibilidade e confiabilidade.

As amostras utilizadas como referência para os testes foram: - GaSb cedidas pelo Dr. Y. HAYAKAWA do Researcher Institute of Electronics, Japan.- GaAs e InP cedidas pelo Dr. R. FORNARI do MASPEC-CNR, Itália. As medidas de resistividade e efeito Hall pelo método

de Van der Pauw nas amostras de GaSb foram realizadas no Instituto MASPEC-CNR e no Laboratório de Microeletrônica do IF / UFRGS. As medidas de resistividade e efeito Hall pelo método das quatro pontas foram realizadas na Universität Erlangen-Nürnberg, Alemanha.

O Método de Van der Pauw:

O método de Van der Pauw, possibilita medidas de resistividade, concentração de portadores de carga e mobilidade, em lâminas e discos independente do formato das amostras. Desde que a espessura das mesmas seja conhecida, as distorções devido a não uniformidade das amostras podem ser corrigida pelo Fator de Van der Pauw,^{74,75}.

Para as medidas, o método faz uso de quatro contatos (dois que fazem passar a corrente pela amostra e dois que onde é gerada uma diferença de potencial), que podem estar dispostos em qualquer posição no perímetro da lâmina como mostra o esquema da FIGURA II-10.

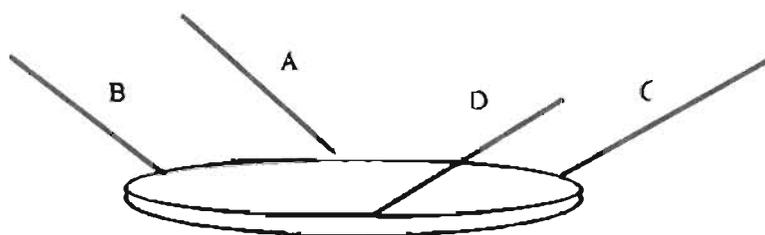


Fig. II-10- Esquema arranjo dos contatos, em uma lâmina, para medidas elétricas pelo método de Van der Pauw. Onde A, B, C e D são os contatos.

Para se medir a resistividade por esse método, usa-se os quatro contactos sobre a lâmina, um resistor padrão de resistência R^* , aplica-se uma corrente conhecida i (por exemplo em A e B) e mede-se a diferença de potencial (entre os contactos C e D), primeiramente no sentido horário e após no sentido ante-horário. Com a média das diferenças de potencial medidas, a resistividade pode ser calculada, segundo a planília da Norma ASTM F76-75.

Aplicando-se um campo Magnético no sentido normal a superfície da lâmina e medindo-se, novamente, a diferença de potencial entre os contatos no dois sentidos, obtém -se a mobilidade (μ) e a concentração dos portadores de carga (c).

O método das Quatro Pontas:

O método das Quatro Pontas, que utiliza quatro ponteiros (contatos) igualmente espaçadas, que são colinearmente pressionadas contra a superfície do cristal, supostamente semi-infinito, não utiliza a solda entre os contatos e o cristal. Aplicando-se uma corrente (i) entre duas das pontas aparece uma tensão (V) entre as outras duas restantes. Se o espaçamento entre as pontas (a) for constante, então a resistividade (ρ) pode ser obtida através da relação:

$$\rho = 2\pi a V / i,$$

Neste método, a resistividade pode ser medida em vários pontos das amostras. Nos aparelhos comerciais as pontas geralmente são bastante pequenas, permitindo que sejam feitas várias medidas em uma mesma lâmina. A concentração de portadores (c), pode ser estimada com razoável precisão, conhecendo-se a mobilidade média da amostra (μ) (medida por um outro método) , ou seja :

$$c = 3 \mu \rho / \pi e , \text{ onde } e \text{ é a carga do elétron.}$$

A grande vantagem do método das Quatro Pontas é que permite que se faça uma varredura ao longo das lâminas dos cristais, obtendo-se assim, a resistividade e concentração dos portadores entre pequenas distâncias , desde que as dimensões do cristal sejam pelo menos 10 vezes o espaçamento entre as pontas.

5.2.- ANÁLISE QUÍMICA:

O coeficiente de segregação, no caso de dopantes convencionais, pode ser estimado com bastante precisão através do conhecimento da distribuição do número de portadores de carga “ c ”, em relação à fração solidificada “ g ”⁷⁷. Já, para os isoeletrônicos este método não se aplica. Como consequência, é difícil encontrar na literatura os coeficientes de segregação dos isoeletrônicos nos cristais de semicondutores do grupo III-V. Um exemplo, é o caso do Al em GaAs cujo coeficiente de segregação efetivo- k_{ef} (para LEC) aparece citado na literatura ⁵

com os valores experimentais de: 3, 0.2 e 1, que são bastante contraditórios. Pois, $k_{ef} > 1$ significa que o dopante segrega para o cristal, $k_{ef} < 1$ o contrário e $k_{ef} = 1$ significa que não há segregação (tanto o líquido como o sólido possuem a mesma quantidade de Al).

Pode-se destacar na literatura alguns métodos utilizados para a avaliação do coeficiente de segregação de dopantes isoeletrônicos em compostos semicondutores do grupo III-V, como:

- O método de fotoluminescência⁴⁶ (em semicondutores com bandas de energias largas como é o caso do GaAs = 1.42 eV e do InP = 1.34 eV)¹¹;
- O EBMA (Electron Beam Mass Spectroscopy) utilizado para detectar o Al em “mixcristais” de GaAlSb⁷⁸ (com sensibilidade para concentrações acima de 10^{18} átomos/cm³);
- Raio-X Microprobe Analysis com a sensibilidade para 1% ou mais do elemento analisado⁷⁹;
- A Espectroscopia de Absorção Atômica^{5,45, 80,81}.

Para as avaliações da distribuição do Alumínio nos cristais de GaSb dopados com Alumínio escolheu-se o método de Espectroscopia de Absorção Atômica em forno de grafite-GAAS (Graphite Atomic Absorption Spectroscopy). O EDS (Energy Dispersion Spectography) da Microsonda e a imagem de Raio-X do SEM (Scanning Electronic Microscopy), foram utilizados para uma análise qualitativa em precipitados encontrados em alguns cristais.

As amostras para as análises de GAAS foram escolhidas aleatoriamente entre as lâminas de alguns cristais obtidos. Para os cristais cortados transversalmente na direção do crescimento (FIGURA II-9-d), a fração crescida g foi calculada a partir da massa total do cristal antes do corte M_0 , a massa total do cristal depois do corte M' , e a massa correspondente a fração do cristal do topo até a lâmina analisada mais a quantidade perdida durante os cortes M .

Para o cálculo de g supões-se que:

- A densidade ρ , do material seja constante do topo até o fim do cristal, isto é:

$$V = M / \rho \quad \text{e} \quad V_0 = M_0 / \rho$$

- E que a perda de material, devido ao corte, foi a mesma para todas as lâminas, daí:

$$g = V/V_0 \quad (1)$$

Para as lâminas cortadas na direção do crescimento,⁴⁵ FIGURA II-9-c, g foi calculado supondo ζ constante para todo o cristal.

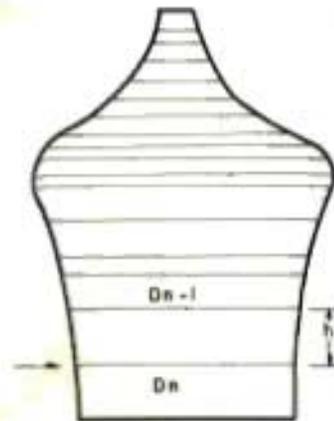


Fig. II-10- Esquema mostrando o cálculo da fração crescida g em uma lâmina longitudinal de um cristal adequadamente dividido em n troncos de cone.

Escolheu-se sempre a lâmina central, esta foi dividida em partes na direção transversal ao eixo de crescimento e estas partes foram utilizadas para as análises. Neste caso, para o cálculo do volume V , supôs-se o cristal adequadamente dividido em n pequenos troncos de cone circular reto, com mostra a FIGURA II-10, cujo volume é dado por:

$$v = 1/3\pi h(a^2 + ab + b^2) \quad (2)$$

Sendo:

- h , a altura do cone ou a distância de entre b e a , sendo b o raio de uma das superfícies e a o raio de outra respectivamente;
- $D'_{n-1} = 2b$ e $D'_n = 2a$, os diâmetros medidos, relativos a um tronco de cone do cristal no ponto analisado, sendo a e b os raios. Substituindo D'_{n-1} e D'_n em (2) obtém-se o volume v'_n .
- V_0 , o volume total do cristal, foi calculado somando-se os n volumes v para n troncos de cone.
- V , o volume crescido, foi calculado pelo somatório dos volumes v_n desde o topo do cristal até o ponto analisado.

- g , a fração crescida, foi calculada como a equação (1).

5.3.- ANÁLISE MECÂNICA:

Foram realizadas medidas de microdureza nas lâminas de Antimonieto de Gálio com o propósito de se avaliar o endurecimento da rede cristalina^{5, 70, 82, 83} nos planos cristalinos {111}. Para tanto, foi utilizado um microdurômetro com penetrador Vickers. As medidas foram realizadas em lâminas planas e polidas com espessura bastante superior às exigidas para este tipo de teste⁸⁴. O polimento utilizado para os testes de microdureza foi o mesmo utilizado para as análises metalográficas e será descrito detalhadamente na secção 5.4. As medidas foram realizadas segundo a norma ASTM E 384-89⁸³.

Para a escolha da carga que melhor se adaptasse ao material, foram realizados uma série de testes onde foram avaliada a dispersão entre os resultados como a faixa, o desvio padrão e a variância, para as cargas de 15, 25, 50 gf. A TABELA II-2 estão apresentados os valores lidos para as diagonais em uma amostra de GaSb dopado com Al, no plano (111) para as cargas de 15, 25 e 50 gf e também os parâmetros de dispersão. A diferença entre as diagonais lidas e a média das diagonais foram sempre inferiores a 4%.

Onde:

- a faixa $F = d_{max} - d_{min}$ (a diferença entre a maior e a menor diagonal lida);
- o desvio padrão $S = \sqrt{\sum (d - d^*)^2 / n - 1}$ (onde n é o número de medidas feitas, d a diagonal lida e d^* a média das diagonais);
- a variância $V = S / d^*$.

As penetrações realizadas com cargas menores que 50gf apresentaram, às vezes, trincas que saem das arestas do losângo (píte) formado pelo penetrador. Este tipo de trinca é observado em materiais frágeis, como carbetos de silício e vidros^{84, 85}. As trincas podem ser utilizadas para o cálculo do coeficiente de ruptura do material, Kc , inclusive para materiais semicondutores⁸⁶. Para cargas maiores de 50 gf observou-se que os losângos formados pelo penetrador apresentavam-se distorcidos e, muitas vezes, as trincas eram tão profundas que provocavam lascas na superfície. Portanto, as medidas feitas com cargas superiores a 50 gf

foram desprezadas. Na TABELA II-2, a carga que apresentou menor dispersão nas medidas entre as diagonais foi a de 25 gf com $F = 0,3\mu\text{m}$ e $S = 0.16\mu\text{m}$, apesar das outras estarem dentro do limite estipulado pela Norma.

Para garantir a exatidão das medidas de dureza no GaSb, foram realizadas um mínimo de 5 penetrações, conforme estabelece a norma ASTM E 384-89⁸³.

TABELA II-2

Valores de n = número de penetrações, d* = diagonal média, F = faixa, S = desvio padrão e V = variância para as penetrações feitas com um microdurômetro, em uma amostra de GaSb, no plano (111)Sb, com cargas de 15, 25 e 50 gf em 15s.

carga	tempo	n	d*	HV	F	S	V
15 gf	15s	5	8.7 μm	367.5	0.5 μm	0.25 μm	2.9%
25 gf	15s	6	11.3 μm	363.1	0.3 μm	0.16 μm	1.4%
50 gf	15s	6	16.8 μm	328.5	0.5 μm	0.22 μm	1.3%

5.4- ANÁLISE METALOGRÁFICAS:

As análises metalográficas foram realizadas por Microscopia Ótica, Microscopia por Contraste de Interferência (Normanski) e SEM (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Para as análises metalográficas as amostras foram polidas e atacadas com reagentes químicos adequados, segundo os procedimentos descritos a seguir:

Preparação para o Ataque químico:

As amostras selecionadas para as análises metalográficas foram, para as primeiras experiências, lapidadas com lixas d'água de Carbetto de Silício, segundo as seguintes granulometrias: 400 - 600 - 1000 mesh. Após a lapidação, as amostras foram polidas com Alumina-nacional em suspensão com tamanhos de grão de 1.0 μm e 0.25 μm respectivamente.

O resultado deste procedimento, pode ser visto na fotomicrografia da FIGURA II- 11 que não é nada satisfatório. A superfície apresenta riscos, que depois do ataque químico se tornam mais salientes, manchas e os poucos pits (pontos pretos) que são observados se confundem com outros defeitos de polimento e ataque.

Outro tratamento para a superfície das amostras, foi realizado com uma seqüência de polimentos com pasta de diamante de : 60.- 4.0 - 1.5 -1.0 e 0.4 μm respectivamente. Porém o resultado, neste caso, ainda não foi satisfatório.

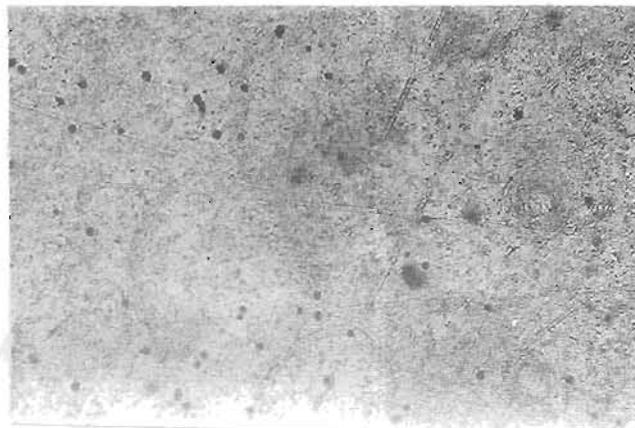


Fig. II-11- Fotomicrografia de uma lâmina de GaSb não dopado, no plano (111)Ga. Polimento com Alumina até 0.25 μm . Ataque CP4 - 0.5 min [87]. Aumento ~ 53x. Notam-se Pits (pontos pretos), riscos de polimento e manchas de ataque.

Melhores resultados, na preparação das superfícies, para as observações metalográficas obteve-se com uma composição de *Silica coloidal, Hipoclorito de Sódio e Água*. A sílica coloidal faz papel do abrasivo e promove a abrasão mecânica, com a conseqüente retirada da camada oxidada da superfície da amostra pela ação do Hipoclorito de Sódio. O Hipoclorito de Sódio, serve também, para gelificar a sílica durante a operação de polimento. Observa-se que a sílica gelificada mantém os resíduos do polimento (partículas retiradas das amostras) em suspensão, fazendo com que estas não fiquem presas ao pano de polir e como conseqüência diminui a probabilidade destes resíduos provocarem riscos na superfície das amostras.

A Silica Coloidal recomendada para o polimento⁸⁸ de lâminas de semicondutores, possui 50% em peso de Silica (SiO_2), com um diâmetro médio da partícula de 22 nm e pH igual a 9.1 a (25°C).

Após o corte dos cristais de GaSb, com disco de diamante, as lâminas obtidas foram polidas com a mistura a base de Silica Coloidal sem a necessidade de serem lapidadas com lixas. Completada a operação de polimento, as amostras ainda necessitavam um acabamento final para eliminar os resíduos da abrasão das partículas de Silica. O tratamento final recomendado pelo Weyer^{89,90}, para o caso do GaSb foi um polimento mecânico com H_2O_2 com pH- 7 (corrigido com algumas gotas de NH_4OH). O resultado deste procedimento para a preparação da superfície das amostras com a Silica Coloidal (a), mais o tratamento final (b), pode ser observado na FIGURA II-12.

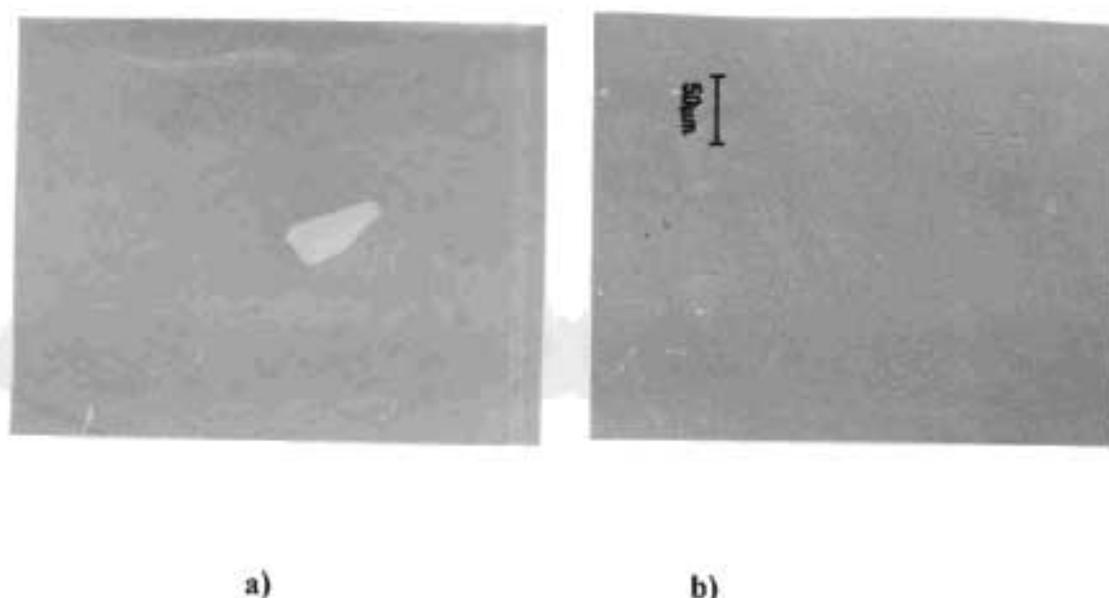


Fig. II-12- Superfícies não atacadas, de GaSb polidas com o composto Silica Coloidal + hipoclorito de Sódio + Água. (a) sem polimento final. (b) com polimento final com H_2O_2 - pH 7 (na foto (a) a parte mais clara é um precipitado, provavelmente do eutético GaSb).

Uma outra forma de preparar a superfície de GaSb para a revelação de defeitos por ataque químico, foi testada no LAMEP. Utilizou-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, porém substituiu-se a Silica Coloidal recomendada para polimentos-(1) pela Silica Coloidal recomendada para a fabricação de cascas cerâmicas-(2) em "Investment

Casting". A Sílica- (2) possui características (tamanho da partícula 7 nm, pH 10 a 25°C e 30% em peso de SiO₂) que diferem da Sílica-(1)⁸⁷.

As amostras de GaSb polidas com a Sílica-(2) dispensaram o tratamento final com H₂O₂-pH 7 e com isso, o tempo de preparação das superfícies diminui.

Provavelmente, os resultados positivos encontrados com a Sílica-(2) foram devidos: -à baixa dureza do GaSb em relação ao Si, GaAs e InP para os quais são recomendados o polimento com Sílica Coloidal(1); - ao menor tamanho da partícula; e, - à menor porcentagem de SiO₂ da Sílica-(2) em relação a Sílica-(1).

Após o polimento, as amostras foram limpas com detergente neutro, jatos de água e secas sob jatos de nitrogênio. Tudo isso, para evitar que resíduos de gordura, Sílica ou água manchem a superfície durante o ataque químico.

Ataque químico:

O ataque químico é a técnica mais utilizada para o estudo das estruturas cristalinas dos materiais. Para materiais semicondutores, o ataque químico é utilizado para preparação das superfícies para crescimentos epitaxiais, eliminação de rugosidades superficiais (polimento) e para revelação dos defeitos estruturais. Com o desenvolvimento crescente de novos materiais semicondutores e a inclusão de novos dopantes, novos ou modificados reagentes químicos estão sendo desenvolvidos. Um bom atacante químico, para revelação de defeitos estruturais, deve possuir como características:

- ser reprodutível nas revelações;
- remover material da superfície com uma taxa relativamente constante exceto nos pontos onde se encontram os defeitos; e
- ser o mais seletivo possível, isto é, variar a cinética de ataque para cada tipo de defeito.

Para a revelação dos defeitos nas lâminas de GaSb não dopadas e dopadas com Al, foram testados vários reagentes. Para melhorar a performance do reagente-revelador, as amostras foram mergulhadas, primeiramente, em uma solução de HCl + H₂O [1:1] por 2 min⁷⁵, lavadas com jatos de água e secas com jato de nitrogênio. Este procedimento evitou que a oxidação da superfície interferisse na ação do reagente-revelador, provocando manchas e desníveis de

ataque na superfície das amostras. Após o ataque com o reagente-revelador as amostras foram mergulhadas em água e secas com jato de nitrogênio. Os resultados obtidos com os diferentes tipos de ataque serão mostrados e discutidos na Parte III-3.

III - Resultados e discussão:

1. Estudo da Influência do Al como dopante na Densidade de Discordâncias em Cristais de GaSb crescidos por LEC.

1.1- ESTUDO DO COEFICIENTE DE SEGREGAÇÃO DO Al EM GaSb.

O estudo do comportamento dos dopantes isoeletrônicos nos semicondutores compostos III-V, se torna importante a medida que estes não interferem nas características elétricas intrínsecas do material como os outros tipos de dopantes. Com isso, proporcionando aos fabricantes mais uma alternativa para o projeto de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

Os dopantes isoeletrônicos estudados, mais recentemente, em GaSb foram o N e In ⁹¹. O Alumínio é um dopante interessante para o GaSb, isso é, além de ser isoeletrônico a inclusão de pequenas quantidades do Al no GaSb, em princípio, não acarreta em uma distorção substancial na rede, pois a diferença entre o raio do átomo hospedeiro (Ga) e o da impureza (Al) é praticamente nula. Apesar disso, o Al pode intervir na *Densidade de Discordâncias*, através dos mecanismos que citaremos a seguir, o que seria de grande utilidade para a construção de estrutura por deposição nos substratos deste semicondutor.

A redução da densidade de discordâncias pela inclusão de um dopante na rede cristalina é um fenômeno bastante complexo que envolve as interações da rede e seus defeitos com os átomos do dopante. Ainda não existe um modelo, único e consistente, para explicar tais interações, pode-se admitir que a redução do número de discordâncias está ligada ao endurecimento da rede cristalina e/ou a diminuição de defeitos pontuais intrínsecos pelos átomos do dopante.

O Al por ser um elemento do grupo-III da Tabela Periódica dos Elementos, em princípio, substitui preferencialmente o Ga na rede cristalina do GaSb. A diferença entre raio atômico do Al e do Ga no GaSb é quase zero ^{71,72} (o Al é 0,4% maior do que o raio do Ga para um cálculo feito a partir de 4- figuras de rede ⁷⁰). Já a energia de ligação do Al-Sb ⁷⁸ é maior do que a energia de ligação entre Ga-Sb. Então é de se esperar que a diferença tão pequena, quase nula, nos raios atômicos entre o Al e o átomo hospedeiro não sejam a causa do

fenômeno de endurecimento da rede, “hardening effect” e sim a intensidade da ligação entre o Al e seus vizinhos (Sb) na rede do GaSb. Já as interações entre os defeitos intrínsecos do cristal e o dopante seria esperado que ocorresse:

- *Pela substituição do Al nas vacância de Ga.*- Diminuindo o número de vacâncias na rede, diminuiria a probabilidade do fenômeno de coalescência de vacâncias, uma das causas possíveis de formação de discordância em semicondutores compostos III-V.
- *Pela diminuição do Sb intersticial com a inclusão do Al na rede.*- Diminuindo o número de defeitos pontuais do tipo átomos intersticiais, também considerado como uma fonte de discordâncias, uma vez que estes átomos podem coalescerem formando pequenos aglomerados. Sendo a energia de ligação do Al-Sb⁷⁸ mais forte do que a energia de ligação entre Ga-Sb, a probabilidade da ligação do Al com o Sb intersticial é bastante favorável.

Então, os defeitos complexos tipo $V_{Ga}GaSb$ aos quais se atribuiu condutividade intrínseca tipo-p do GaSb²⁶, supondo um composto perfeitamente estequiométrico, pelo balanço de massa, com a inclusão do Al na rede cristalina, poderia ser alterado para:

- $V_{Ga}GaSb + Al = Al_{Ga}GaSb$, o que não implica na mudança da condução elétrica do material.

Para cada defeito complexo, do tipo $V_{Ga}GaSb$ tem-se um Sb intersticial que poderia se ligar ao Al, se incorporando a rede, ou seja:



Para entender melhor os efeitos do Al na rede cristalina, primeiramente resolveu-se estudar o comportamento segregacional do Al no cristais de GaSb obtidos por LEC. Então, foram realizadas análises de GAAS (Graphite Atomic Absorption Spectroscopy) em diversos pontos (lâminas), em cinco cristais escolhidos aleatoriamente. A FIGURA III-I, indica a variação da concentração do Alumínio com a fração crescida-g, em cinco cristais de GaSb dopados com Al. Onde $g = V / V_0$, V é o volume crescido a partir da semente até o ponto analisado e V_0 o volume total do cristal, como foram definidos na Parte II -5.

Observou-se, em todos os cristais analisados a tendência do Alumínio segregar para o sólido, ou seja o Coeficiente de Segregação Efetivo do Al em GaSb é maior do que a unidade.

O $k_{ef} > 1$ corresponde, pela equação de BPS³⁷ (APÊNDICE II), a um coeficiente de segregação no equilíbrio também maior que a unidade, $k_o > 1$.

Também, pelo diagrama pseudo-binário^{92, 93} GaSb-AlSb da FIGURA A1-1 do APÊNDICE-I, observa-se, pela inclinação das curvas liquidus e solidus, que para AlSb em GaSb, $k_o > 1$.

A FIGURA III-2 apresenta as curvas teóricas para valores do coeficiente de segregação efetivo- k_{ef} , que mais se aproximam aos pontos experimentais. Os k_{efs} foram calculados pela equação de Pfann⁷⁷ $C_s = C_o k_{ef} (1-g)^{(k_{ef}-1)}$ utilizada na literatura^{26,45,46,47,76} para o cálculo do coeficiente de segregação efetivo para vários semicondutores obtidos por Cz. Onde, C_s é a concentração do Alumínio obtido por GAAS, C_o a concentração inicial de Al e k_{ef} é definido pela equações de BPS³⁷.

A TABELA III-I- mostra as quantidades de Alumínio, encontradas no início e no final dos cristais de GaSb, relacionadas com a média das concentrações para todos os pontos do gráfico da FIGURA III-1 e com as condições de crescimento dos cristais analisados.

A diferença na média do Alumínio encontrado nos cristais deve-se às diferentes concentrações iniciais do dopante que foram introduzidas no banho. A diferença entre os coeficientes de segregação efetivos- k_{ef} está, provavelmente, relacionada com as condições de crescimento de cada cristal analisado. Observa-se na TABELA III-I que quanto menor a velocidade de puxamento, para uma mesma velocidade de rotação, maior o k_{ef} , o que significa uma maior incorporação do soluto no topo do cristal ou, uma maior incorporação do Al em GaSb.

A velocidade de crescimento- f (que por sua vez é função da velocidade de puxamento) e a velocidade de rotação w , estão relacionadas com o coeficiente de segregação efetivo pela fórmula de BPS, isto é:

$$k_{ef} = \frac{k_o}{k_o + (k_o - 1)e^{-\Delta}} \quad (1)$$

Onde $k_o = C_s / C_L$, é o coeficiente de segregação no equilíbrio e Δ pode ser considerado como:

$$\Delta = 1.6 D^{-2/3} v^{1/6} w^{-1/2} f \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto, v a viscosidade cinética do banho, w a velocidade de rotação da semente e f a velocidade de crescimento do cristal.

Analisando-se, rapidamente a equação (1), tem-se:

$$\text{Para } \Delta \rightarrow \infty, \quad kef \Rightarrow 1 \quad (3)$$

$$\text{Para } \Delta \rightarrow 0, \quad kef \Rightarrow ko \quad (4)$$

$$\text{Portanto para } ko > 1, \text{ tem-se } 1 < kef > ko. \quad (5)$$

TABELA III-I

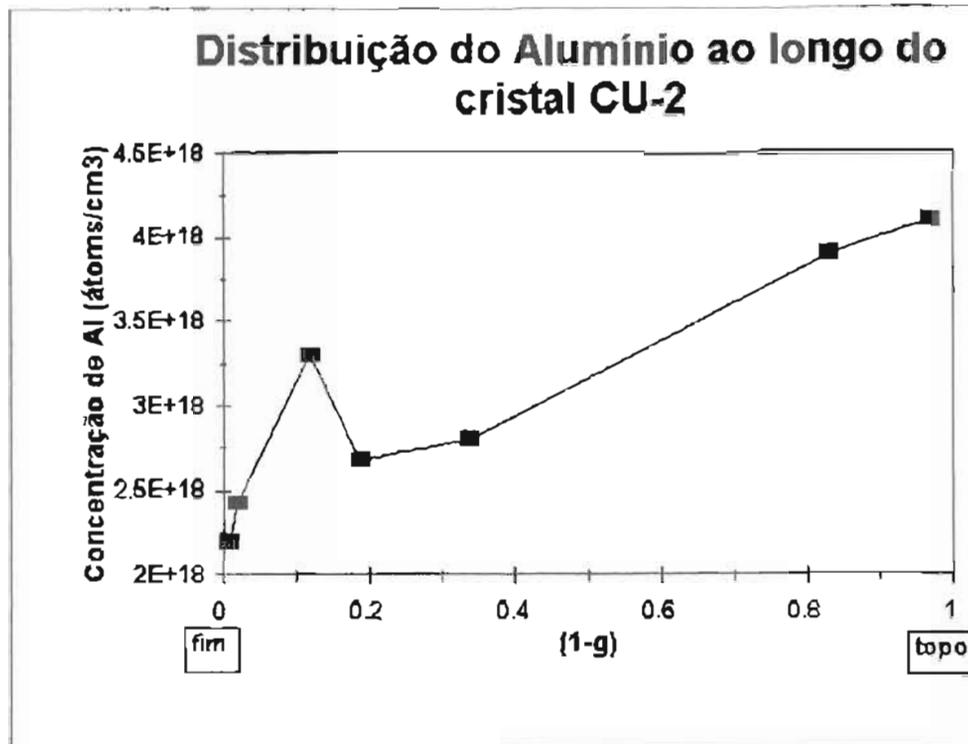
Relação entre o Alumínio encontrado nos cristais de GaSb a partir das análises de

GAAS e as condições de crescimento.

CRISTAL	CU-2 <i>COM ULTRASSOM</i>	CB-2	CI-1	CI-2	CB-4
Al- no topo do cristal: (átoms/cm ³)	4.1x10 ¹⁸	1.3x10 ¹⁹	7.6x10 ¹⁷	9.3x10 ¹⁷	1.3x10 ¹⁸
Al-no final: "	2.2x10 ¹⁸	1.2x10 ¹⁹	4.5x10 ¹⁷	4.8x10 ¹⁷	4.2x10 ¹⁷
Al-Médio: "	3.1x10 ¹⁸	1.2x10 ¹⁹	5.3x10 ¹⁷	6x10 ¹⁷	7.6x10 ¹⁷
v-velocidade de puxamento: (mm/h)	25	80	1.2	2.5	5
veloc. de rotação da semente : (rpm)	24	24	10	5	16
veloc. de rotação do cadinho: (rpm)	—	—	—	5	—
Equipamento Cz:	Forno A <i>VERGS</i>	Forno A <i>VERGS</i>	Forno C	Forno B <i>M. BRCC</i>	Forno A
kef. aproximado:	1.12	1.05	1.59	1.40	1.42
erro de kef:	± 0.03	± 0.06	± 0.45	± 0.19	± 0.15

obs: a média foi calculada com os pontos do gráfico da FIGURA III-1.

a)



b)

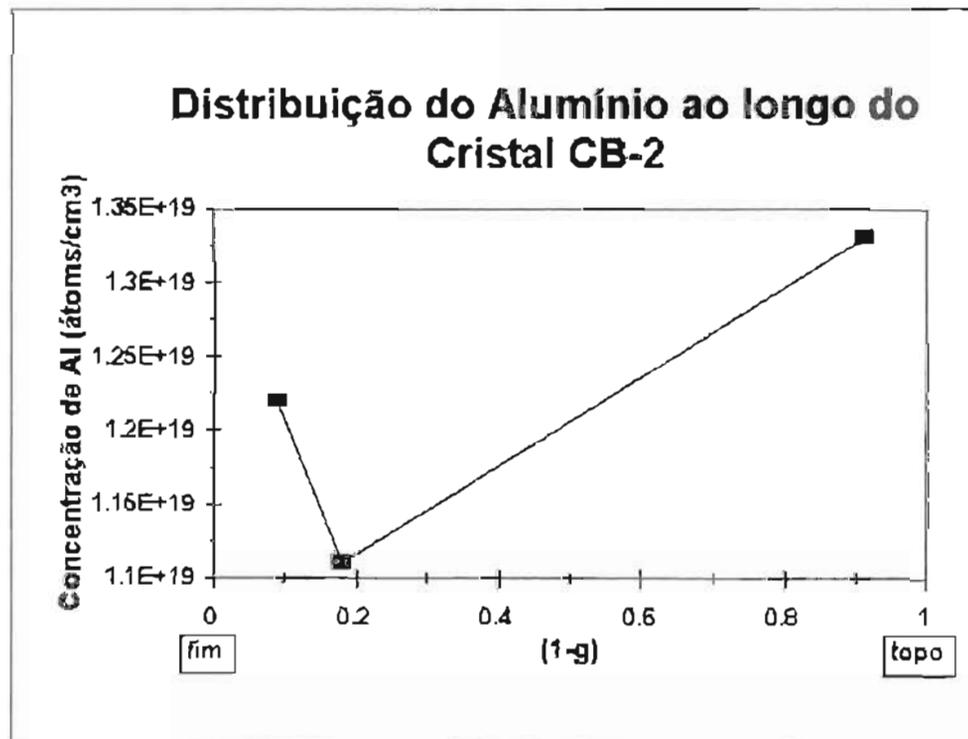
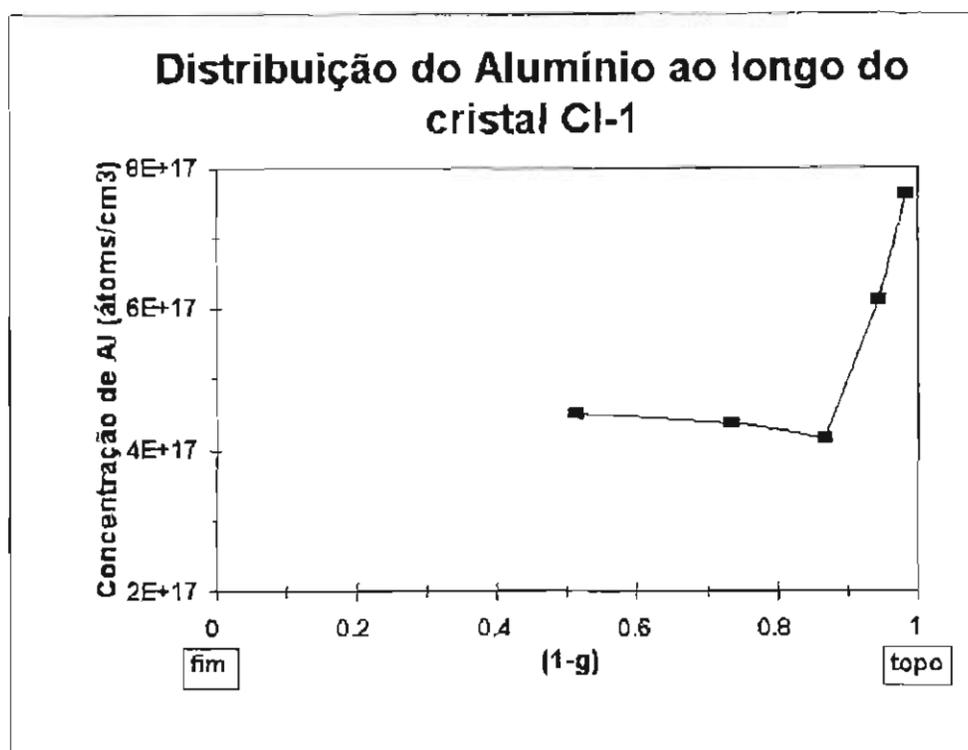


Fig.III-1 a) e b)- Variação da concentração de Al em relação a fração crescida g.

c)



d)

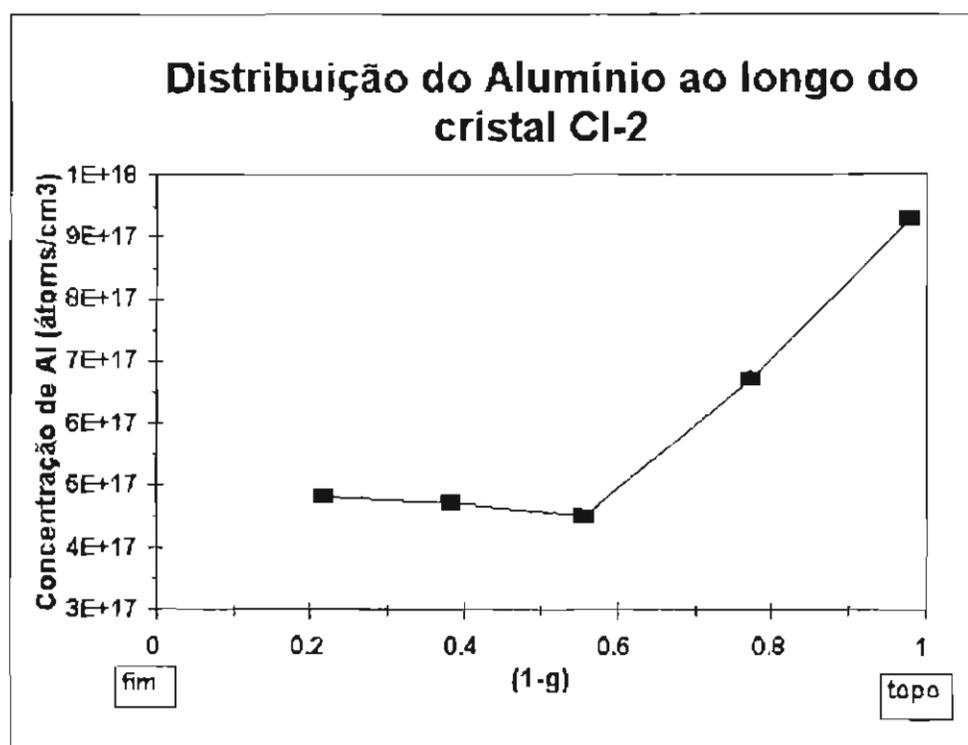


Fig. III-1 c) e d) - Variação da concentração em relação a fração crescida g .

e)

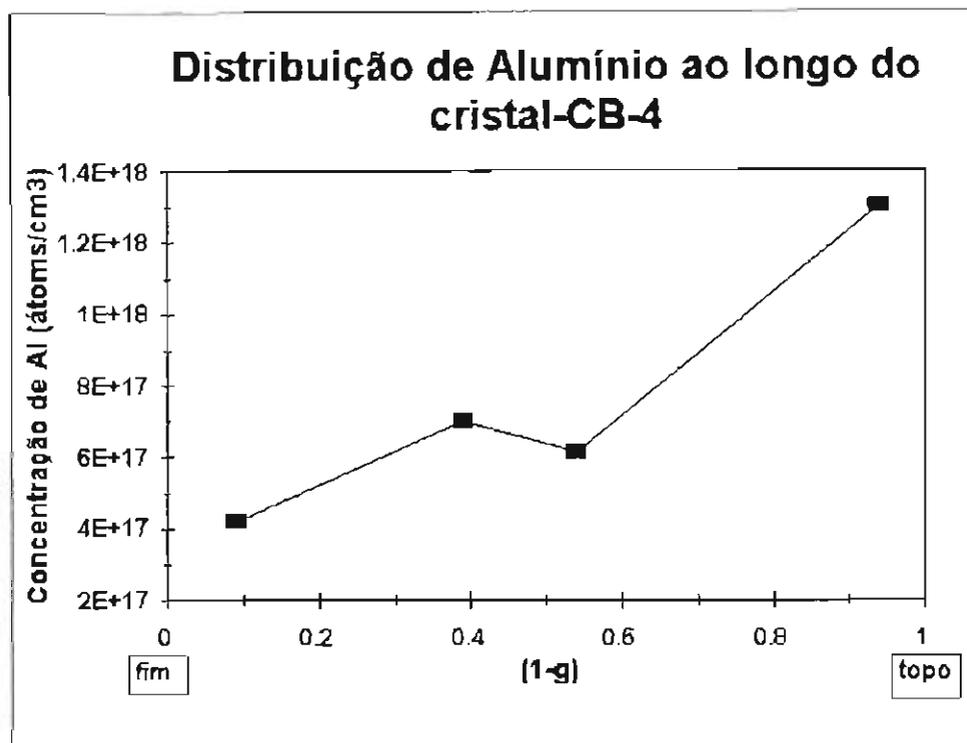
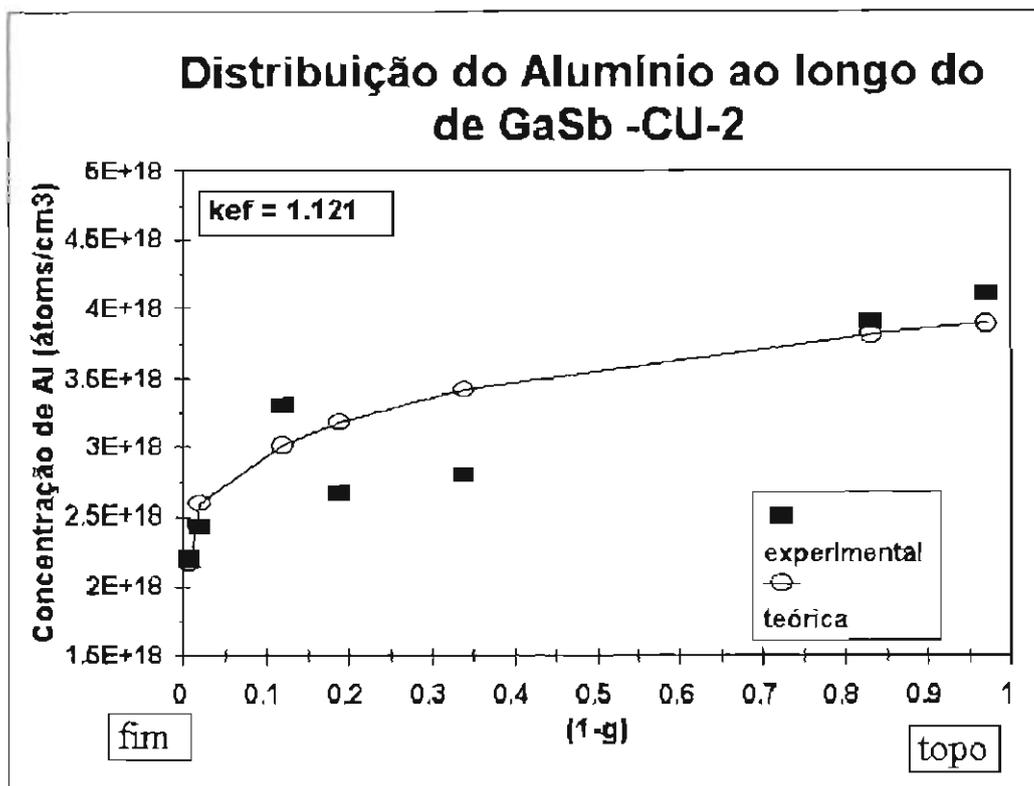


Fig.III-1- a), b), c), d) e e) - Variação da concentração do Al em relação a fração crescida- $g = V/V_0$, em cristais de GaSb crescidos pela técnica LEC, onde V é o volume crescido a partir da semente até o ponto analisado e V_0 o volume total do cristal. A concentração do Al foi obtida com análises de GAAS.

Observa-se na TABELA III-I, que para rotações maiores o kef é menor, o que segundo as equações (1) e (2) deveria ser o inverso. Porém, a velocidade de crescimento tem uma contribuição bastante mais significativa que a velocidade de rotação do cristal como mostra a equação (2). Supondo a velocidade de puxamento- v diretamente proporcional à velocidade de crescimento- f , o produto $vw^{-1/2}$ deve apresentar um comportamento condizente com a equação (1). A FIGURA III-3 mostra kef em relação a $vw^{-1/2}$ para os cristais relacionados na TABELA III-I e a tendência de kef aumentar com a diminuição do produto $vw^{-1/2}$.

a)



b)

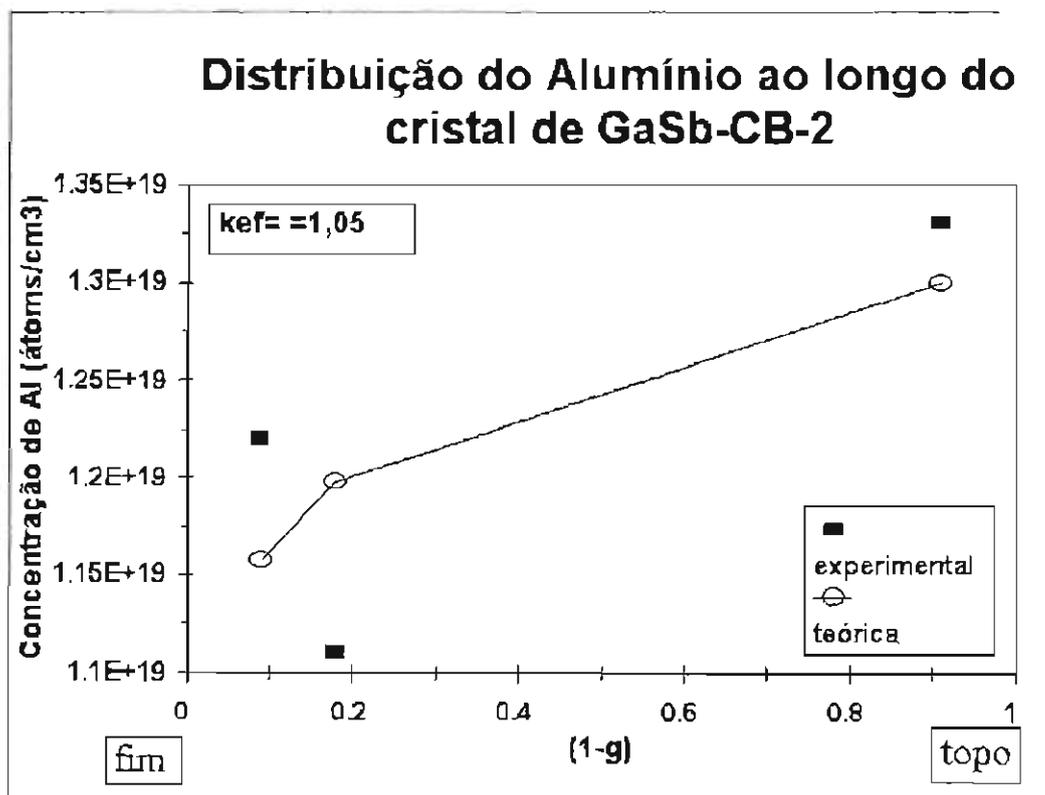
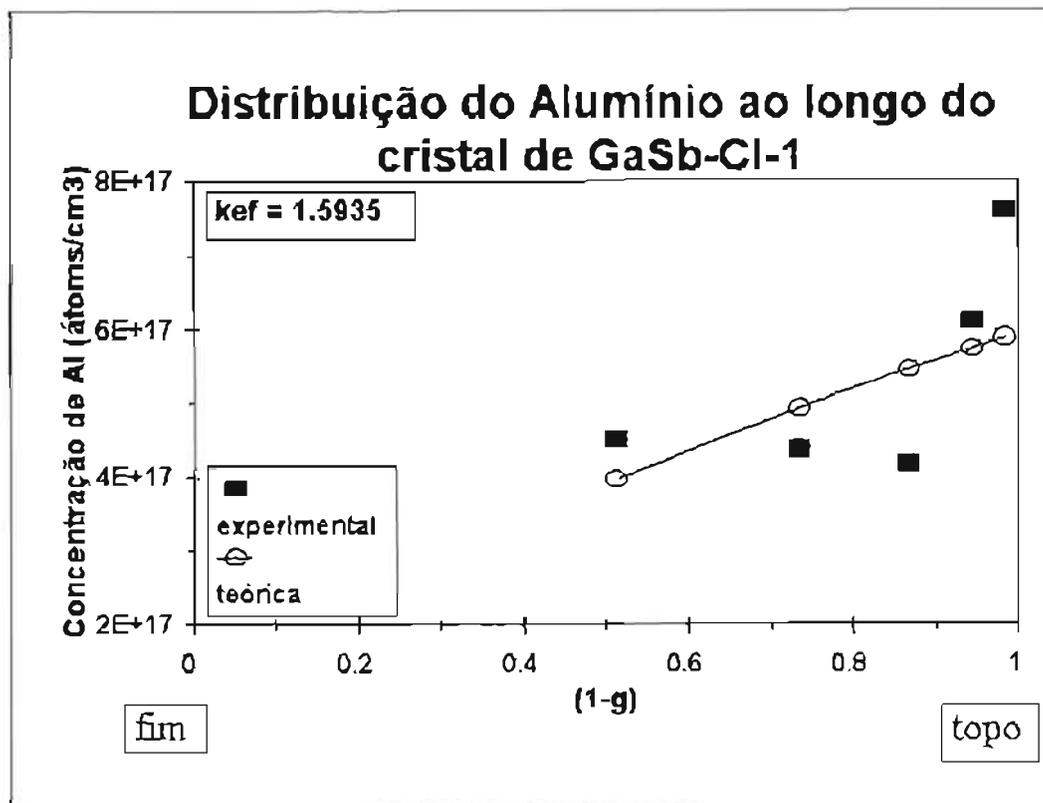


Fig.III-2- a) e b) - Curvas teóricas da concentração de Al em relação a fração crescida.

c)



d)

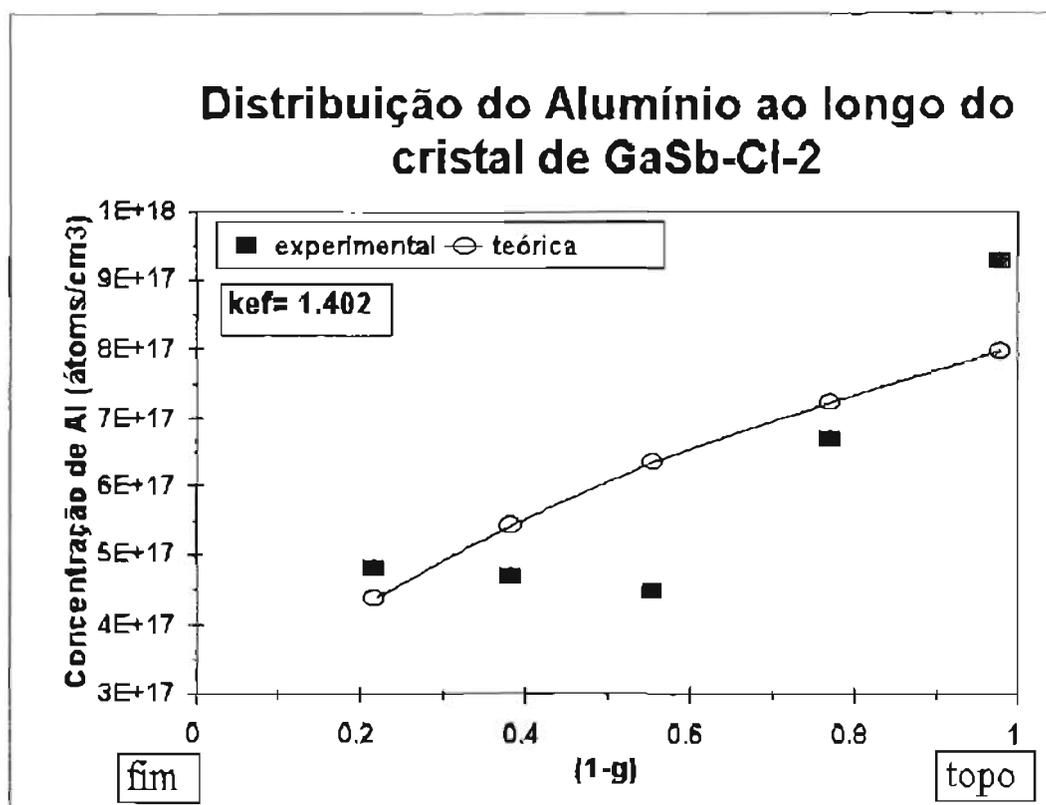


Fig. III-2- c) e d)- Curvas teóricas da concentração de Al em relação a fração crescida.

e)

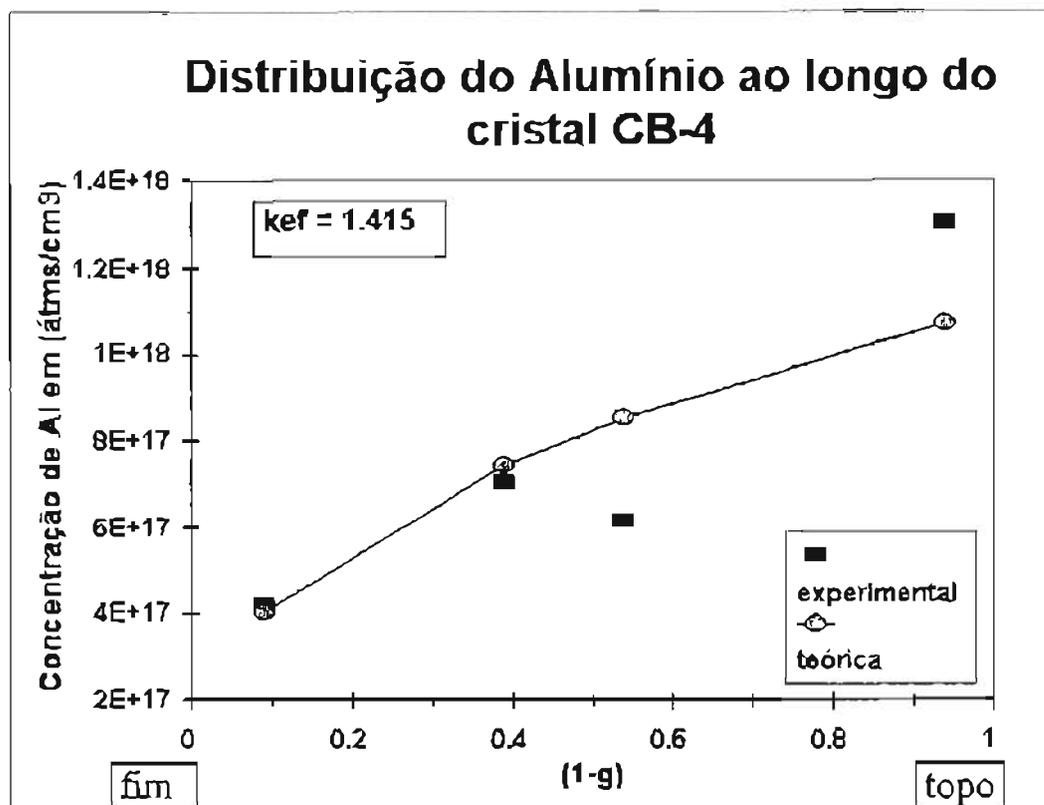


Fig.III-1- a), b), c), d) e e) - Variação da concentração do Al em relação a fração crescida- $g = V/V_0$, em cristais de GaSb crescidos pela técnica LEC, onde V é o volume crescido a partir da semente até o ponto analisado e V_0 o volume total do cristal.

Um dos métodos para calcular a velocidade de crescimento é medir a distância entre as estrias rotacionais do cristal^{35, 36, 94} e relacioná-las com ω , isto é, a distância entre duas estrias é o correspondente a uma volta completa do cristal durante o puxamento sob rotação, ou seja, a uma rotação de 2π rad. Portanto, a velocidade de crescimento- f pode ser calculada conhecendo-se a velocidade de rotação e um reagente adequado para revelar as estriações rotacionais nos cristais. A FIGURA III-4 mostra duas fotomicrografias de estrias rotacionais dos cristais CU-2 e CI-2 da TABELA III-I, revelados pelo reagente $D_{1/4}S_{1/5}$ ^{95, 96} e obtidas num microscópio Normanski.

Encontrou-se a velocidade de crescimento $f \approx 9.2 \times 10^{-6}$ m/s (≈ 33 mm/h) para a velocidade de puxamento $v = 6.95 \times 10^{-6}$ m/s (25 mm/h) para o cristal CU-2 e a velocidade de

crescimento $f \approx 3.4 \times 10^{-6}$ m/s (≈ 12.2 mm/h) para a velocidade de puxamento de $v = 6.95 \times 10^{-7}$ m/s (2.5 mm/h) para o cristal CI-2. As diferenças entre as velocidades de puxamento e as velocidades de crescimento estão dentro do encontrado e comentado na literatura^{35,36}.

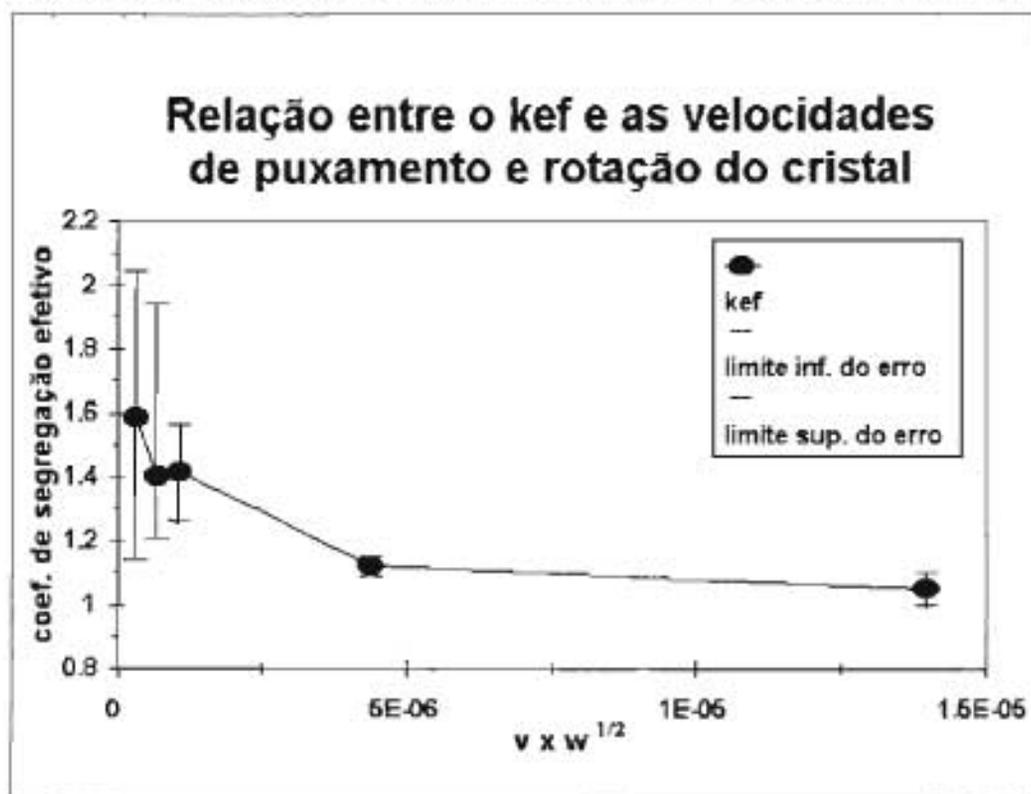


Fig.III-3- Relação entre as velocidades de puxamento e rotação com o coeficiente de segregação efetivo do Al para cristais de GaSb obtidos por LEC. Onde a velocidade de puxamento é dada em m/s e a velocidade de rotação em rad/s.

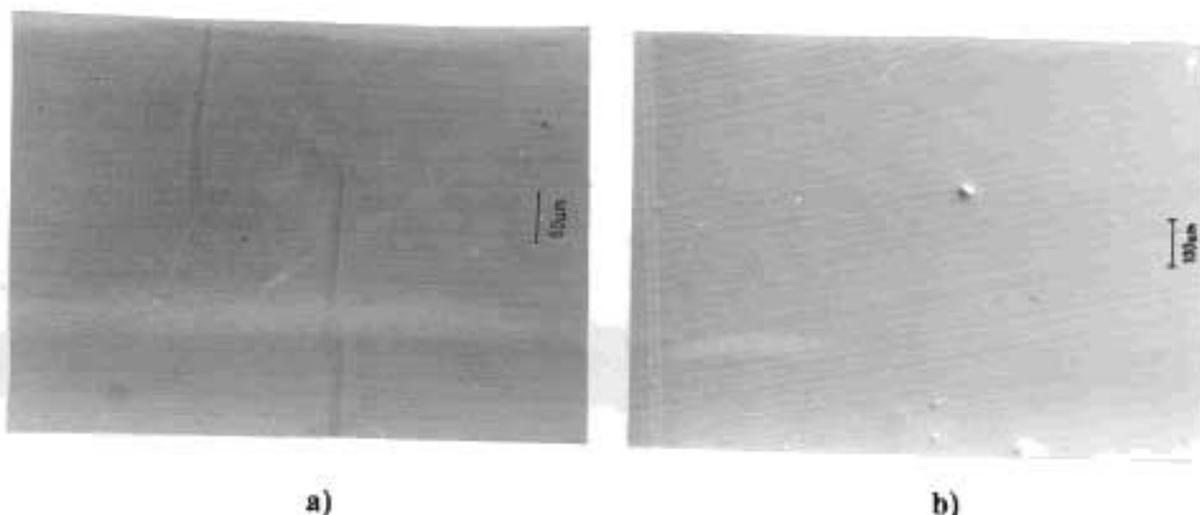


Fig.III-4- Fotomicrografias Normanski de estrias rotacionais reveladas pelo reagente $D_{1/4} S_{1/5}$; a) cristal CU-2, puxado com velocidade de 25 mm/h (6.95×10^{-6} m/s) e b) cristal CI-2, puxado com 2.5 mm/h (6.95×10^{-7} m/s), utilizando-se as técnicas metalográficas descritas na Parte II-5.4.

Os cálculos experimentais de f para o cristal CU-2 e CI-2 concordam com a suposição feita anteriormente, para a construção do gráfico da FIGURA III-3. O produto $vw^{-1/2}$ tem um comportamento semelhante ao produto $fw^{-1/2}$ isso é, a velocidade de crescimento é diretamente proporcional a velocidade de puxamento.

Das observações feitas sobre o comportamento segregacional do Al nos cristais analisados, pode-se concluir que o Al segrega preferencialmente para o sólido, em cristais de GaSb obtidos por LEC e, que os valores do coeficiente efetivo de segregação para os diversos parâmetros de crescimento utilizados variaram entre 1.05 -1.59.

Para se obter dados sobre a influência do Alumínio nos defeitos característicos de cristais de GaSb crescidos por LEC, resolveu-se analisar o comportamento das discordâncias nestes cristais.

1.2- COMPORTAMENTO DA DENSIDADE DE DISCORDÂNCIAS EM CRISTAIS DE GaSb DOPADOS COM Al.

O comportamento típico da densidade de discordâncias - EPD (Etch Pit Density), nos cristais de GaSb dopados com Al, crescidos por LEC, mostra que o número de discordâncias cresce no sentido do crescimento do cristal. Na parte superior do cristal foram encontradas as menores densidades de discordâncias, com zonas completamente livres (Dislocations Free), como era de se esperar de um dopante com $k_{ef} > 1$.

Na FIGURA III-5 estão graficados a densidade de discordâncias encontradas, no centro, ao longo do comprimento, em pits/cm², para 2 cristais de GaSb dopados com Al:

- A) analisado no plano (111), ataque: 2 min em H₂O₂ + H₂SO₄[1:5]^{5,89,90} com uma concentração média de Al de 6×10^{17} átomos/cm³;
- B) analisado no plano (112), ataque: idem ao A), com uma concentração média de Al de 3×10^{18} átomos/cm³, utilizando-se em ambos os casos o procedimento metalográfico descrito na Parte II- 5.4.

A FIGURA III-5 ilustra o fato de que o número de EPDs diminui com o aumento da concentração do Al na rede cristalina do GaSb. Observa-se também, que o cristal com maior concentração de Al, de modo geral, apresenta um menor EPD do que o outro.

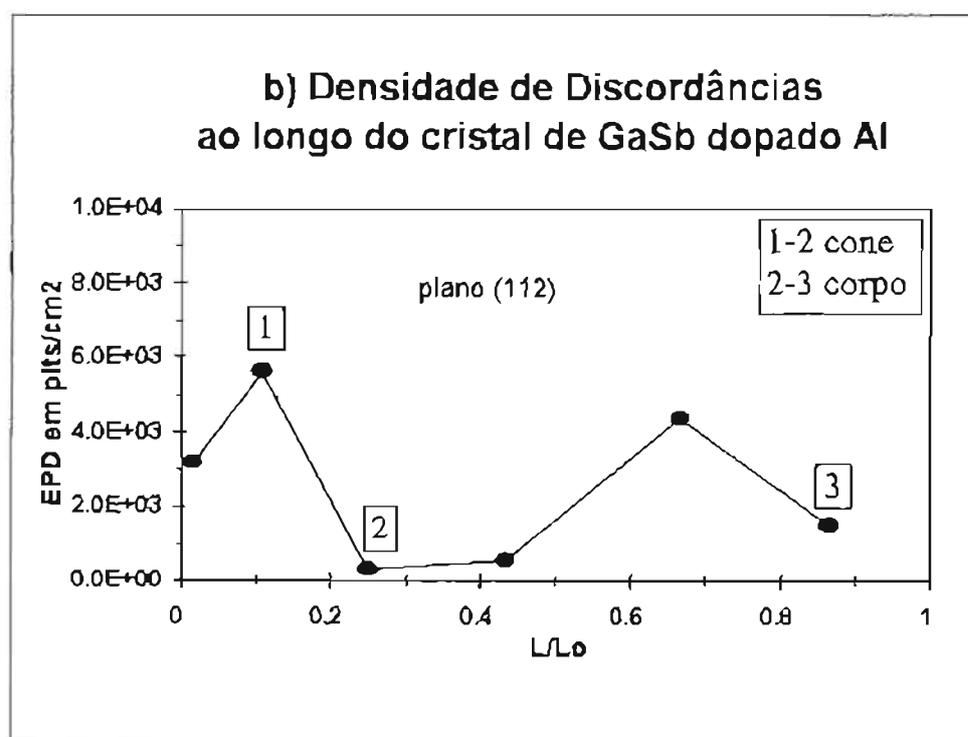
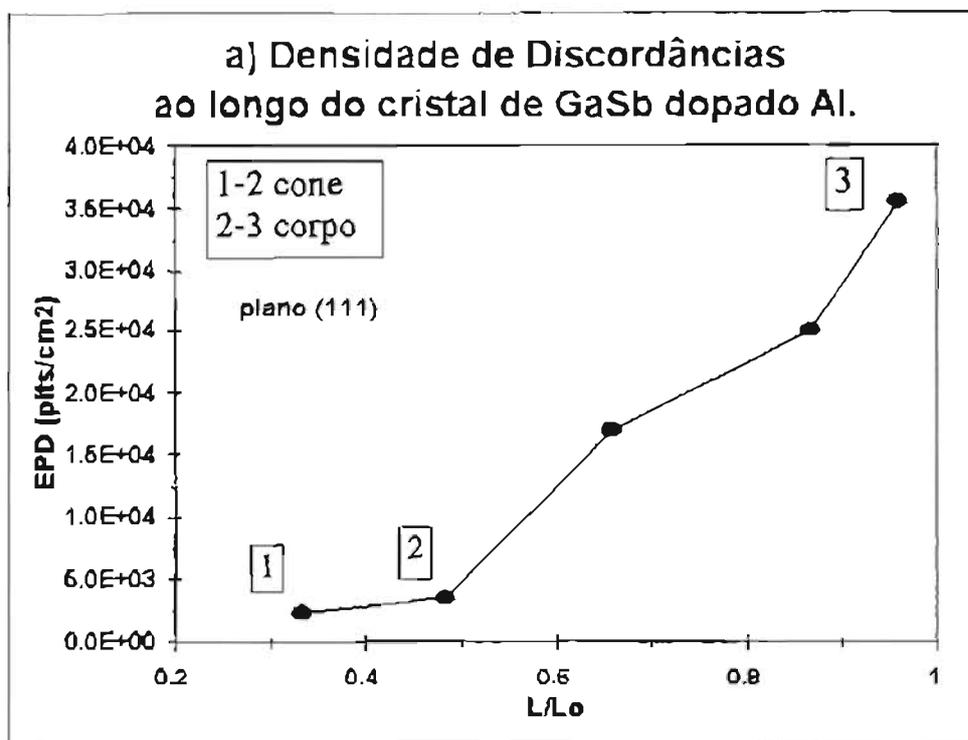


Fig. M-5- Comportamento da densidade de discordâncias, ao longo dos cristais de GaSb, dopados com Al crescidos por LEC. a) Plano (111), com concentração média de Al de 6×10^{17} átomos/cm³. b) Plano (112), com concentração média de Al de 3×10^{18} átomos/cm³. Ataque: 2 min em H₂O₂ + H₂SO₄[1:5].

Para os cristais não dopados de GaSb observou-se, um comportamento semelhante aos cristais dopados com Al obtidos nas mesmas condições experimentais, ou seja, que o número de discordâncias também aumentou com o comprimento do cristal. Porém, para os cristais não dopados, o número de EPD crescem a partir do pescoço com o aumento do diâmetro do cristal para a formação do cone, o que é perfeitamente aceitável, uma vez que, com o aumento do diâmetro, é de se esperar um aumento das tensões térmicas^{64, 70, 97}, gerando as discordância que se propagaram para o centro do cristal.

Para os cristais dopados com Al o número de EPD tende a diminuir com o alargamento do cone evitando assim, que as discordâncias geradas ali se propaguem para o centro do corpo do cristal. A FIGURA III-6 mostra uma montagem de macrofotografias da parte superior do cristal B (pescoço e cone) da FIGURA III-5 , com arranjos de luz diferentes, para focalizar melhor os Pits revelados pelo $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ [1;5]^{5, 89, 90} com 5 min de ataque. Na mesma figura são apresentadas fotomicrografias Normanski, obtidas com o mesmo reagente e o mesmo tempo de ataque.

Observando a FIGURA III-6, nota-se, bem no topo do cristal, junto à semente, aglomerados com grande densidade de discordâncias, provavelmente devido ao contato semente (fria)-banho (quente). Um pouco mais abaixo, encontra-se um microprecipitado de $\approx 100\mu\text{m}$ de comprimento (provavelmente o eutético GaSb) que pode ser sido incorporado ao cristal pela semente. Na foto o microprecipitado impede o avanço de um dos aglomerados de discordâncias.

Após o pescoço, quando o cristal começa a se alargar, vê-se discordâncias que acompanham o alinhamento do formato da interface e que vão sendo eliminadas gradativamente com o avanço do crescimento do cristal. As discordâncias próximas da periferia, provavelmente do tipo-S (geradas por tensões térmicas), também vão diminuindo em número com o avanço do crescimento.

Observa-se também, que a linha central de discordâncias, desloca-se para um dos lados com o aumento do diâmetro do cristal. Este fato também foi observado por Seki et al⁷⁰ e por Roksnoer et al⁹⁷ para cristais de InP e GaP respectivamente, e é provavelmente devido ao tipo de plano da semente utilizada. Em todos os cristais obtidos foram utilizadas sementes no plano (111) lado Sb, identificado por ataque químico⁹⁸.

A FIGURA III-7 mostra o comportamento das discordâncias no sentido radial para os cristais de GaSb dopados com Al nos planos (111) e (112). O comportamento típico, do número de discordâncias encontradas no corpo dos cristais, mostra uma EPD menor no centro do que na periferia dos cristais. Ficam evidentes, então, os efeitos das tensões térmicas geradas pelos gradientes de temperatura envolvidos durante o processo de crescimento.

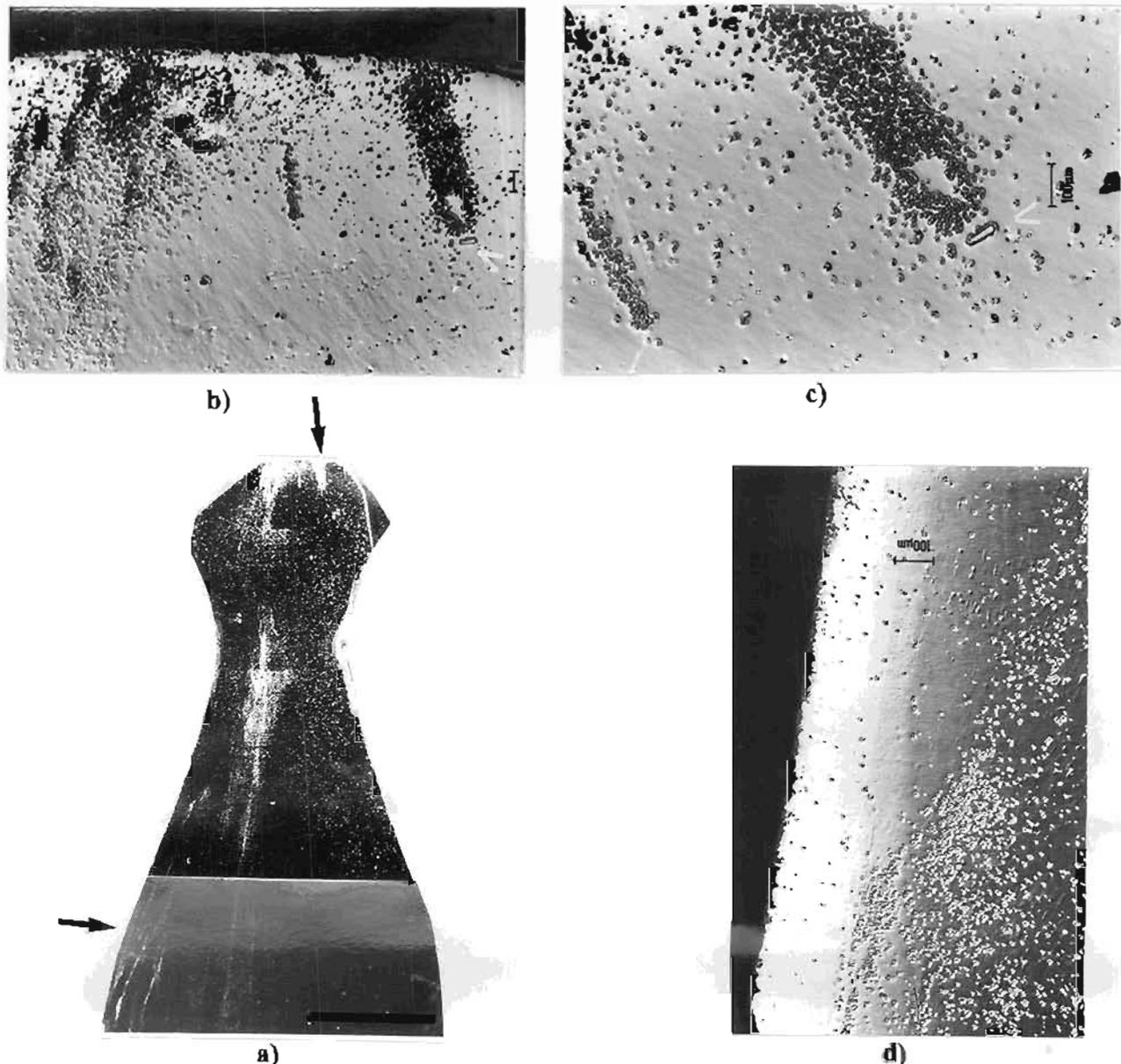
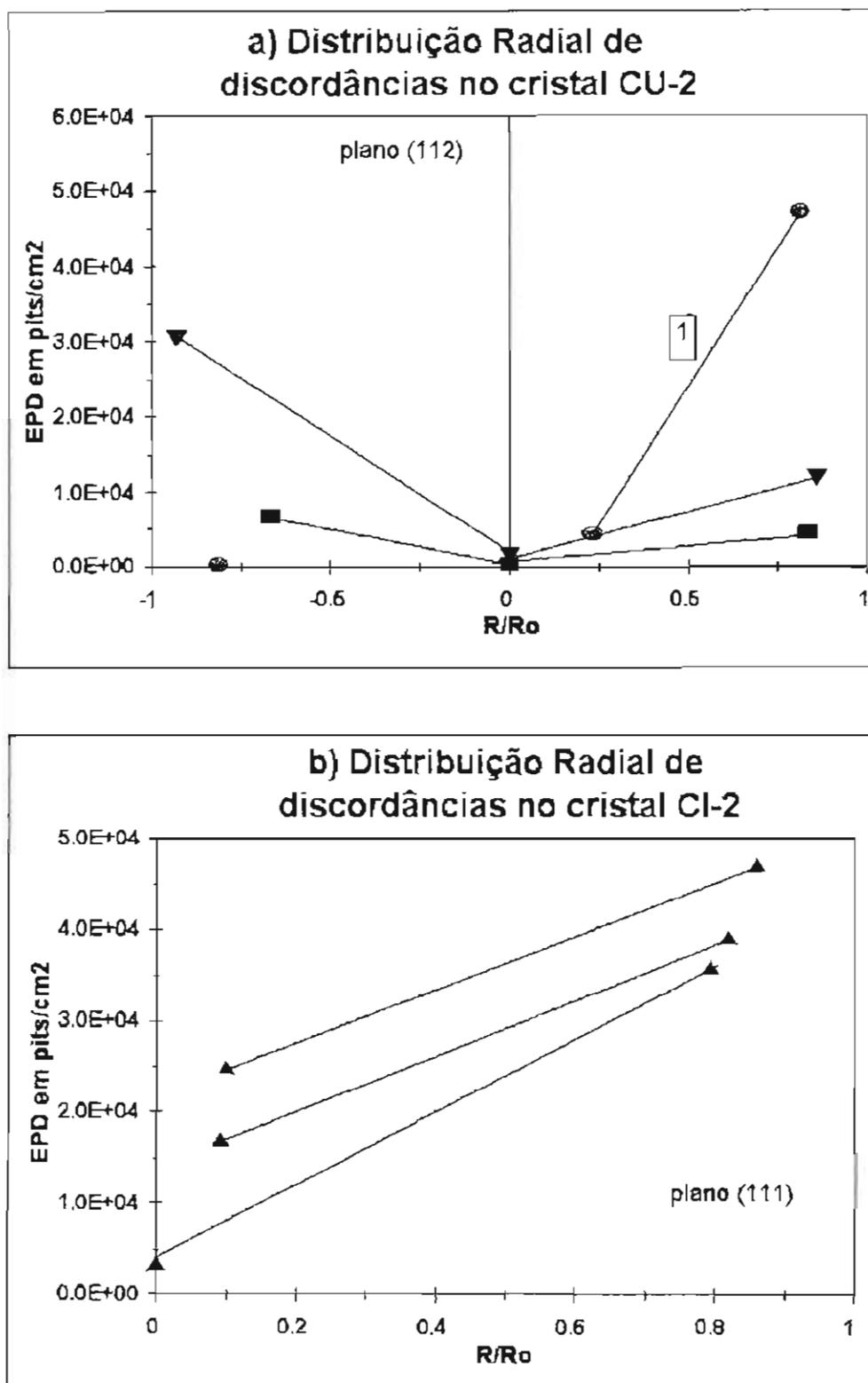


Fig. III-6- a) Macrografias (| 3,9 mm |) e b), c), d) micrografias Normanski (| 100 μm |), do pescoço e do cone de um cristal de GaSb dopado com Al ($\approx 3 \times 10^{18}$ átomos/cm³), ataque com H₂O₂ + H₂SO₄ [1:5] por 5 min. Observa-se bem no topo do cristal, junto a semente, aglomerados com grande densidade de discordâncias, provocados provavelmente pelo contato semente (fria)-banho (quente), e um precipitado (~100 μm) que impede a evolução das discordâncias em uma parte do cristal. O aglomerado de discordâncias que surge após o pescoço diminui com o avanço do crescimento do cristal. A tendência da linha de discordâncias central é de se deslocar para a periferia.



Em cristais de GaSb o número de portadores de carga- (c) diminui com o aumento da quantidade de Sb no material^{5,6,64}. Isto é, ocorre um aumento no número de “donors” (N_D), com o aumento dos átomos de Sb, e a diferença $N_A - N_D = c$ diminui. (onde N_A é o número de “acceptors”). Como o Al é um dopante isoeletrônico as quantidades N_A e N_D dependem das quantidades de Ga e de Sb no material.

Porém existe um limite de solubilização do Sb em GaSb que deve ser respeitado. No APÊNDICE-I a FIGURA AI-2 mostra o comportamento do excesso de Sb no composto Ga_1Sb_1 para várias temperaturas. Quando a quantidade de Sb ultrapassa o limite de solubilização ocorre a precipitação. Em todos os cristais onde foram encontrados precipitados, estes tinham a composição aproximada do eutético Ga-Sb. (FIGURA AI-2 e AI-3 do APÊNDICE -I). Os precipitados serão estudados mais detalhadamente no secção 2.

Alguns autores^{5,64,111} atribuem ao excesso de Sb a capacidade de diminuir o número de discordâncias em GaSb. O excesso de Sb no GaSb tem a tendência de segregar para o líquido no crescimento Cz, além de ser o constituinte com maior pressão de vapor.

Para se obter dados sobre a fuga da estequiometria em relação ao Sb ao longo dos cristais, e compará-los com o comportamento da densidade de discordâncias, foram realizadas medidas de resistividade ρ , mobilidade μ , e concentração de portadores de carga c , pelo método de Van der Pauw, sempre à temperatura ambiente. E, como amostras escolheu-se:

- O cristal CI-1 que foi crescido com excesso de Sb ($\approx 1\%$ em peso), em LEC e sob uma pressão de 4-10 atm. de Argônio. No cristal CI-1 foram encontrados precipitados do eutético GaSb desde topo até o final do cristal. Os testes elétricos foram realizados na parte monocristalina livre de precipitados.
- O cristal CI-2 crescido sem excessos de Sb, com LEC e sob pressão de Argônio de 2 atm. Neste cristal não foram observados precipitados.
- O cristal CU-1 crescido de um banho com excesso de 1% em peso de Sb, em LEC e fluxo de Argônio. Também não foram observados precipitados.
- O Cristal CR-1 crescido com excesso de 1% em peso de Sb no banho, com LEC e fluxo de Nitrogênio. Não foram encontrados precipitados.

Na TABELA II-2, tem-se resultados contraditórios, isto é: nem sempre uma menor concentração de portadores medidos corresponde aos menores números de discordâncias observadas.

O cristal CI-1 é o que apresentou a menor concentração de portadores de carga dos cristais analisados, provavelmente devido a quantidade inicial de Sb e à pressão utilizada na câmara de crescimento que permitiu uma maior incorporação de antimônio neste cristal.

TABELA II-2

Medidas de resistividade ρ em $\Omega.cm$, da mobilidade dos portadores de carga em $\Omega.cm$ e da concentração de portadores de carga c (cm^{-3}) em lâminas dos cristais de GaSb dopados com Al obtidas pelo método de Van der Pauw à temperatura ambiente.

Cristal CU-1	ρ ($\Omega.cm$)	μ (cm^2/Vs)	c (cm^{-3})	EPD(pits/ cm^2) parte central
topo-(wafer-3)	0.067	630	1.5×10^{17}	5×10^2
Cristal CI-1				
topo- (wafer-1)	0.087	627	1.2×10^{17}	3×10^2
meio -(wafer-7)	0.083	555	1.4×10^{17}	4.7×10^4
Cristal CI-2				
topo-(wafer-3)	0.063	623	1.6×10^{17}	3.5×10^3
meio -(wafer-5)	0.061	605	1.7×10^{17}	1.7×10^4
final-(wafer-7)	0.059	831	1.3×10^{17}	2.5×10^4
Cristal CR-1 não dopado				
topo (W-5.3)	0.066	530	1.7×10^{17}	5.3×10^5

Para o cristal CI-2 , crescido sob pressão, sem excessos de Sb, observa-se que a concentração de portadores de carga é menor no final do cristal do que no topo, indicando que houve uma segregação de Sb para o banho.

Supõe-se que a diversidade dos valores da concentração de portadores c , descritos pela literatura seja devida às condições de crescimento e às quantidades de Sb colocadas em excesso na carga para balancear as perdas durante o processo de crescimento dos cristais, isto é:

- $c = 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - GaSb não-dopado com quantidades de Sb em excesso na carga inicial - obtido por Cz com pressão de H_2 - onde a concentração de portadores varia $\pm 10\%$ do topo até o final do cristal [64].
- $c = 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ - GaSb não dopado - obtido por VGF sob encapsulante LiCl-KCl - as concentrações de portadores foram obtidas em vários cristais [65].
- $c = 1.45 - 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - GaSb rico em Ga- obtido por Cz com fluxo de H_2 - onde a concentração de portadores foi obtida de vários cristais [93].
- $c = 0.86 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - GaSb rico em Sb - obtido por Cz com H_2 - onde a concentração de portadores foi medida em vários cristais [93].
- $c = 1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - GaSb não-dopado com excesso de Sb colocado na carga inicial - obtido por LEC - onde a concentração de portadores foi medida em vários cristais [16].

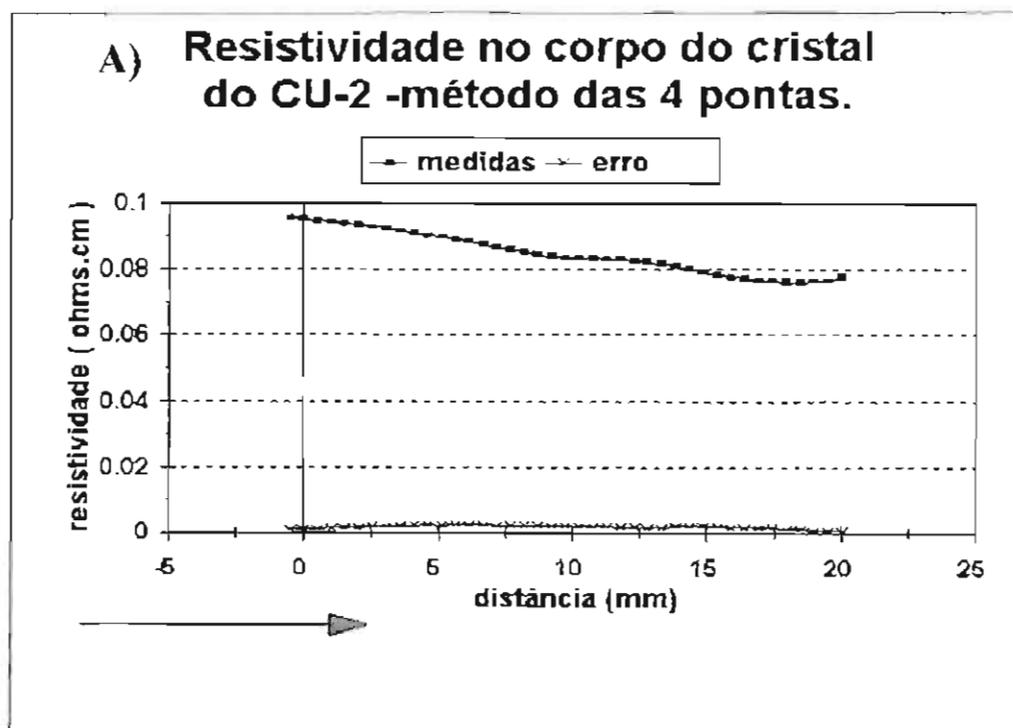


Fig.III-8-A- Comportamento da resistividade elétrica ao longo de um cristal de GaSb dopado com Al.

A FIGURA III-8 mostra os valores típicos das variações de resistividade e concentração de portadores de carga ao longo de uma parte do corpo de um cristal de GaSb dopado com Al, obtido por LEC.

Os valores de resistividade foram obtidos pelo método das quatro pontas, e a mobilidade média $\bar{\mu} \approx 520 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, utilizada para os cálculos da concentração de portadores foi obtida pelo método de Van der Pauw. As medidas foram realizadas no sentido da semente para o fundo do cristal, pelo método das quatro pontas. A seta da figura indica o sentido do crescimento do cristal e ponto "0" equivale a $L = 30 \text{ mm}$.

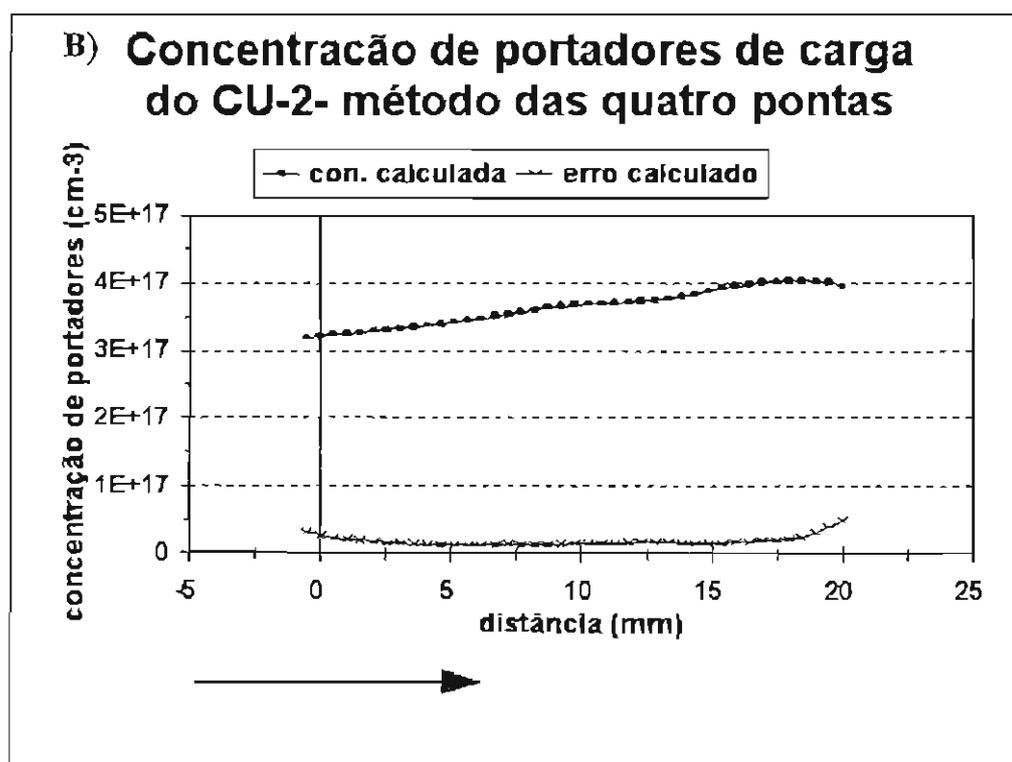


Fig.III-8- B-Comportamento da concentração de portadores ao longo de um cristal de GaSb dopado com Al, obtido por LEC . As medidas foram realizadas no sentido da semente para o fundo do cristal, pelo método das quatro pontas. A seta da figura indica o sentido do crescimento do cristal e ponto "0" equivale a $L = 30 \text{ mm}$.

1.3. ENDURECIMENTO DA REDE CRISTALINA:

Em semicondutores, como GaAs⁶⁹ e InP^{82,86}, medidas de microdureza foram utilizadas para avaliar o endurecimento da rede cristalina com a inclusão de dopantes. Portanto resolveu-se fazer o mesmo com GaSb.

Encontrou-se, na literatura^{5,6}, para GaSb o valor de HK = 4390 N.mm² ou 448 (27) kg.mm² para microdureza Knoop, porém sem qualquer referência ao plano medido. O mesmo autor, nas medidas de microdureza realizadas em InP nos planos (100), (111) e (110) em direções diferentes, encontra valores distintos para cada um dos planos. Na mesma referência^{5,6}, os valores de microdureza em InP no plano (111) são praticamente independentes da direção medida, o mesmo não ocorrendo nos planos (100) e (110).

Foram realizadas uma série de medidas de microdureza em cristais de GaSb nos planos (111)Sb, (111)Ga, para se observar o efeito do Al na rede cristalina. Escolheu-se o plano

TABELA III-3

Microdureza Vickers, para carga de 25 gf, em cristais de GaSb não-dopados, no plano (111), onde d^* é a média das diagonais.

Cristal	plano	HV ₂₅	d^* (μm)	$d_{\text{max}}-d_{\text{min}}$ (μm)	n número de medidas	s-desvio padrão (μm)	variança %
CB-5	(111)Ga	420.5	10.5	0.7	20	0.24	2.26
CJ-2	(111)Ga	412.6	10.6	0.6	20	0.16	1.5
CR-1	(111)Ga	420.5	10.5	0.4	10	0.10	1.0
CB-5	(111)Sb	344.5	11.6	0.6	10	0.16	1.5
CJ-2	(111)Sb	356.7	11.4	0.7	13	0.22	1.9
CR-1	(111)Sb	356.7	11.4	0.6	10	0.23	2.0

TABELA III-4

Microdureza Vickers, para carga de 25 gf, em cristais de GaSb dopados com Al no plano (111), onde d^* é a média das diagonais.

Cristal	plano	HV ₂₅	d^* (μm)	$d_{\text{max}}-d_{\text{min}}$ (μm)	n número de medidas	s-desvio padrão (μm)	variança %
CI-2 w-2	(111)Ga	404.9	10.7	0.5	12	0.22	2.1
CI-2 w-10	(111)Ga	412.6	10.6	0.4	10	0.11	1.1
CU-2 w-9	(111)Ga	412.6	10.5	0.5	15	0.15	1.5
CU-2 w-4	(111)Ga	412.6	10.6	0.3	20	0.11	1.1
CU-2 w-4	(111)Sb	363.1	11.3	0.6	9	0.24	2.1
CI-2 w-7	(111)Sb	369.6	11.2	0.5	20	0.20	1.7
CI-2 w-4	(111)Sb	356.7	11.4	0.6	10	0.29	2.5
CI-2 w-10	(111)Sb	363.1	11.3	0.6	10	0.24	2.1

(111) devido à homogeneidade atômica deste plano, em comparação aos outros planos da estrutura Zincoblada. Para tanto, utilizou-se o procedimento descrito na Parte II-5.3.

Observou-se, que tanto para os cristais não dopados como para os cristais dopados com Al, o lado (111)Ga tem maior dureza que o lado (111)Sb como mostram as TABELAS III-3 e III-4, fato este, que não é referenciado na literatura^{5,6} consultada. Analisando a TABELA III-3 e III-4 e calculando a média das diagonais médias encontradas tem-se que;

- Para cristais não dopados, no lado **Ga**, o valor da média das diagonais é $\approx 10.5\mu\text{m}$ correspondendo a uma dureza de $\text{HV}_{25} = 420.5$.
- Para cristais não dopados, no lado **Sb**, o valor da média das diagonais é $\approx 11.5\mu\text{m}$ correspondendo a dureza de $\text{HV}_{25} = 350.5$.
- Para cristais dopados com **Al**, no lado **Ga**, o valor da média das diagonais é $\approx 10.6\mu\text{m}$ correspondendo a $\text{HV}_{25} = 412.6$.
- Para os cristais dopados com **Al**, no lado **Sb**, o valor da média das diagonais é $\approx 11.3\mu\text{m}$ correspondendo a $\text{HV}_{25} = 363.1$.

- A diferença entre as médias das diagonais referentes aos lados **Ga** e **Sb** é de **1 μ m** para os cristais não dopados e de **0.7 μ m** para os dopados com Al.

Não foram observadas diferenças nas medidas realizadas, em uma mesma lâmina nos planos $(\bar{1}\bar{1}0)$ e (110) , para alguns cristais de GaSb dopados com Al.

A diferença entre a dureza do lado Ga e do lado Sb no plano (111), para os cristais não dopados, pode ser atribuída à polaridade atômica do plano e/ou aos defeitos pontuais intrínsecos do GaSb. No caso dos cristais dopados com Al esta diferença diminui provavelmente devido à inclusão de Al na rede do GaSb.

Apesar de pequena, a diferença entre a dureza em cristais não dopados e dopados com Al, no lado Sb é mais significativa do que no lado Ga. O endurecimento do lado Sb pode ser explicado pela diferença entre as energias de ligação entre Ga-Sb e Al-Sb. Isto é, a energia de ligação entre o Alumínio e o Antimônio sendo maior do que entre o Gálio e o Antimônio provocaria uma pequena distorção na rede, se o Al entrar no lugar do Ga. Os quatro átomos de Sb vizinhos ao Al no plano (111), (FIGURA I-5) estariam mais fortemente ligados do que os quatro Sb vizinhos ao Ga, o explicaria o endurecimento do lado Sb no plano (111). Já a pequena diferença entre as durezas encontradas, para o lado Ga, nos cristais dopados e não dopados, pode ser atribuída a diferença, quase nula, entre os raios do Ga e do Al.

2. Papel do Ultra-som na Redução de Estriações em Cristais Puxados por LEC.

O método Czochralski é o mais utilizado industrialmente para produção de monocristais de compostos semicondutores III-V, porque tem a vantagem sobre os outros métodos de crescimento a partir da fase líquida de permitir o controle do diâmetro dos cristais através da escolha dos parâmetros de puxamento, além de produzir “wafers” circulares¹⁵.

Porém, cristais obtidos por este método apresentam um tipo de defeito constitucional conhecido como estriações^{36,94}. Estas estriações, que se localizam ao longo dos cristais, são variações periódicas de concentração de soluto (impurezas e/ou dopantes) devido as variações na velocidade ou taxa de crescimento durante o puxamento sob rotação^{99,100,101}, provocando ao longo dos “wafers” variações nas características elétricas dos mesmos^{36,57,59}. Na FIGURA III-9 podem ser observadas estriações em cristais de GaSb dopados com Al obtidos por LEC, puxados com diferentes velocidades. Ataque $D_{1/4} S_{1/5}$ em 2 min^{95,96}.

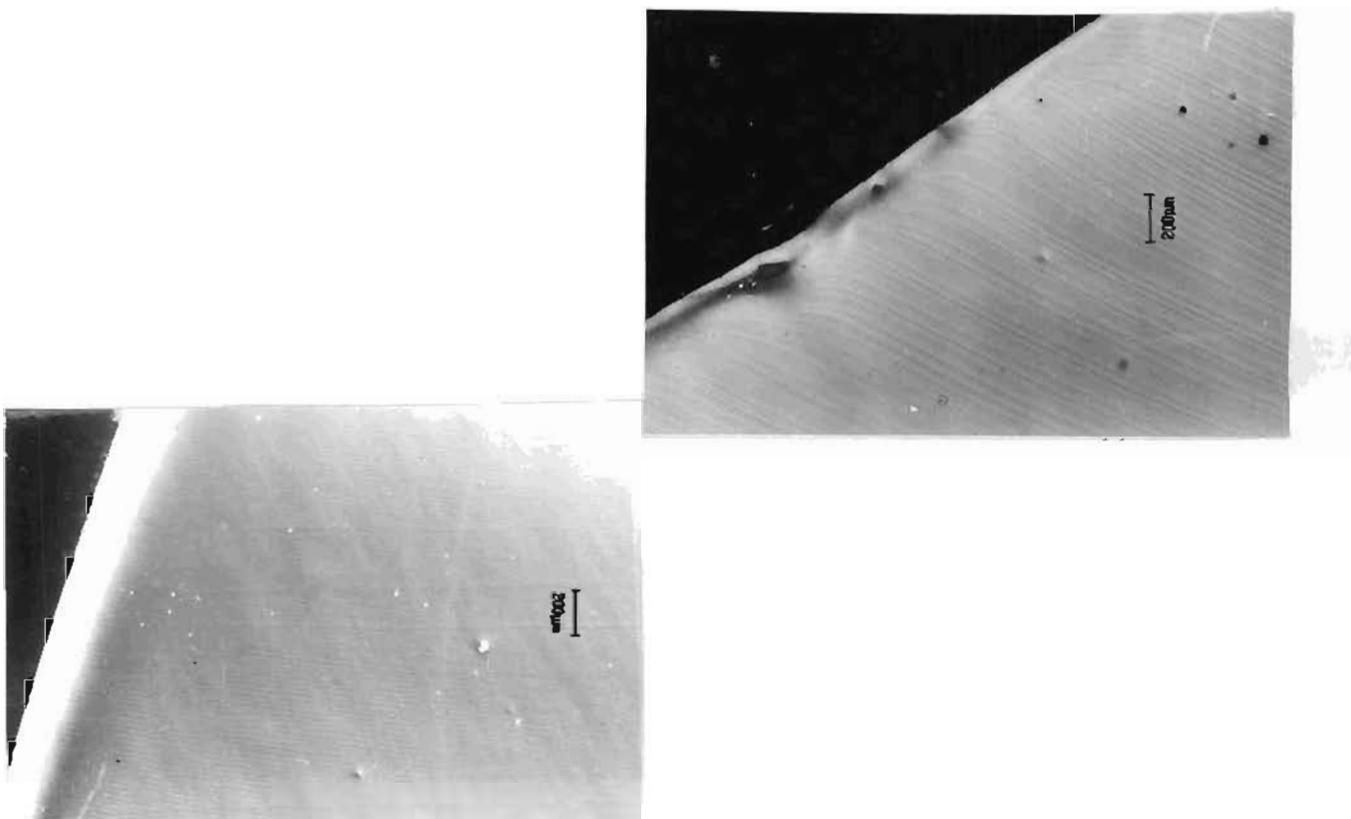


Fig. III-9- Fotomicrografias mostrando estriações em cristais de GaSb crescidos por LEC, dopados com Al, puxados com velocidades e rotações diferentes. Ataque $D_{1/4} S_{1/5}$ em 2 min.

Como é muito difícil puxar cristais com simetria radial sem rotação da semente no método Cz, vários estudos foram publicados sobre as estriações. Nestas, se considera que as variações na velocidade de crescimento, nos cristais puxados a partir do líquido, estão ligadas a dois tipos de flutuações de temperaturas, a saber:

- Oscilações na temperatura resultante da instabilidade convectiva do banho; e
- Modulações de temperatura devido a rotação do cristal

*Oscilações de temperatura resultante da instabilidade convectiva do banho*¹⁰² - O crescimento de cristais a partir do líquido, requer que se estabeleça um gradiente de temperatura nas vizinhanças da interface sólido-líquido. Este gradiente tem como função controlar a posição da interface (promover a solidificação), o formato da mesma e prevenir uma nucleação desordenada. Os gradientes de temperatura, por sua vez, sempre promovem fluxos convectivos no banho. Estes fluxos são considerados estacionários para pequenos gradientes de temperatura ou baixos números de Rayleigh (**Ra**) e são considerados turbulentos, quando os gradientes de temperatura são grandes, isto é, **Ra** alto.

No crescimento de cristais por Cz, os fluxos convectivos dependem também da rotação do cristal. Portanto, equacionar as condições precisas nas quais ocorre a instabilidade convectiva térmica do banho, é bastante complexo para o crescimento Cz. As variações térmicas, associadas aos fluxos convectivos, na frente da interface sólido-líquido, alteram o valor da velocidade de crescimento -*f* e da camada limite de difusão- δ , pois δ depende do grau de agitação do líquido e *f* é sensível as variações de temperatura^{99,100,101}. Por sua vez, as variações de *f* e δ geram variações na segregação do dopante, ou das impurezas ou ainda do excesso de algum dos constituintes do banho, com mostra a equação de **BPS**:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (k_0 - 1)e^{-\Delta}}, \text{ onde } \Delta = f \delta / D \quad (1)$$

k_{ef} = const. e^Δ

Sendo *k_{ef}* o coeficiente de segregação efetivo, *k₀* o coeficiente de segregação no equilíbrio, *f*, a velocidade de crescimento do cristal, δ a camada limite de difusão (definida no APÊNDICE II) e *D* o coeficiente de difusão.

O tipo de convecção e a sua dimensão são estabelecidos por um conjunto de parâmetros definidos como o Número de Rayleigh⁵⁰:

$$Ra = \alpha g \Delta T D^3 / \nu \kappa \quad (6)$$

Onde α é o coeficiente de expansão térmica, g a aceleração da gravidade, ΔT o gradiente térmico vertical, D a altura do banho, κ a difusividade térmica e ν a viscosidade cinética do banho. A equação (6) estabelece uma relação direta entre a turbulência natural no banho, as dimensões do cadinho, e o gradiente de temperatura. Portanto, para cristais largos onde se torna necessário uma grande quantidade de carga para o crescimento, as correntes convectivas do banho exercem uma grande influência na taxa de microsegregação dos constituintes no cristal

Modulações de temperatura devido a rotação em crescimento Cz- Na prática fica muito difícil conciliar o eixo térmico com o eixo de rotação do cristal crescendo, isto é, é muito difícil obter-se uma simetria radial de temperatura na interface durante o crescimento.

A rotação do cristal leva a períodos de baixa e alta velocidade de crescimento. Isto é, devido a assimetria térmica, tem-se que um lado do banho é mais quente que o outro. Como o cristal gira sobre seu eixo de rotação, quando um ponto do mesmo estiver no lado frio do banho a taxa de crescimento aumenta, porém, uma parte desta taxa crescida será refundida quando o ponto chegar no lado quente do banho. E, assim, sucessivamente teremos períodos de crescimentos e refusão relacionados com a rotação do cristal.

Variando-se a velocidade de crescimento, segundo a equação (1) varia-se o kef , ou seja, a incorporação do soluto pelo sólido. Estas variações na incorporação do soluto pelo sólido formam ao longo do cristais as estriações, como mostra o esquema da FIGURA III-10 para $ko < 1$.

Com a introdução do ultra-som no banho, através de um conjunto oscilador, detalhado na secção 2.1 da PARTE II, onde as ondas sonoras são transmitidas ao banho através do fundo do cadinho, espera-se que:

- A agitação do banho, provocada pelo ultra-som, seja suficiente para diminuir os gradientes radiais de temperatura na interface, responsáveis pelas taxas diferenciadas de crescimento e pela refusão, e ou

- A agitação do banho seja suficiente para retirar, de frente da interface, o excesso de soluto adquirido durante o processo de refusão, anulando as estriações.

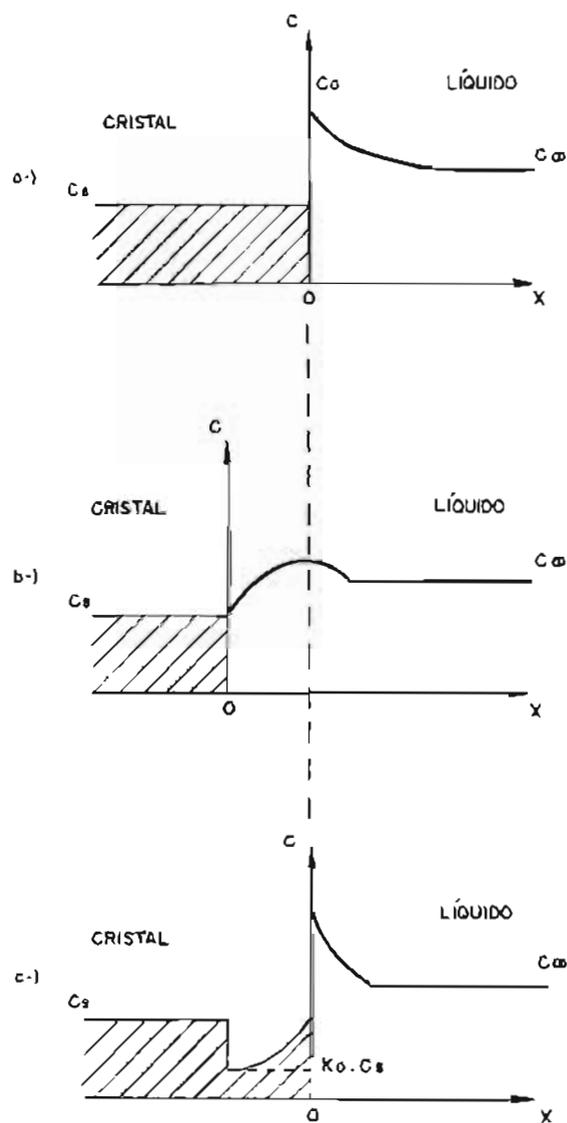


Fig.III-10- Esquema mostrando a distribuição de impurezas no caso de $k_0 < 1$. a) no estado estacionário. b) quando ocorre a refusão. c) quando o cristal volta a crescer formando uma estria.[57].

Nos cristais de GaSb dopados com Al, obtidos pela técnica LEC, quando da aplicação do ultra-som, foram observados dois tipos de efeitos, a saber:

- O diâmetro do cristal começou a diminuir quando o ultra-som foi aplicado e aumentou quando o ultra-som foi desligado, retomado ao tamanho inicial. Este efeito foi também observado por Y. Hayakawa em cristais de InSb dopados com Te^{57,59,60}. A FIGURA III-11 mostra os efeitos no corpo de um cristal onde o ultra-som foi aplicado 3 vezes, em intervalos de 10 min, com a duração de 10 min cada aplicação. O diâmetro do cristal diminuiu ≈ 0.4 mm durante a aplicação do ultra-som por 10 min. As menores variações no diâmetro, proporcionalmente foram observadas em cristais mais largos.
- O segundo efeito observado nos cristais, devido a aplicação do ultra-som, foi o enfraquecimento das estrias segregacionais, com a total eliminação destas em alguns casos e em algumas partes ao longo dos cristais como mostram as fotos das FIGURA III-12 a) e b) para a superfície do cristal da FIGURA III-11, (após o crescimento nas partes indicadas pelas letras A e E) e nas fotos da FIGURA III-13 a) e b) para a parte interna de um cristal.

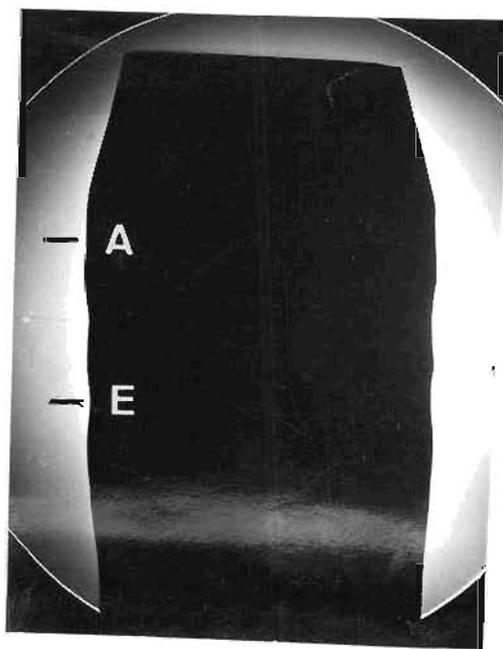
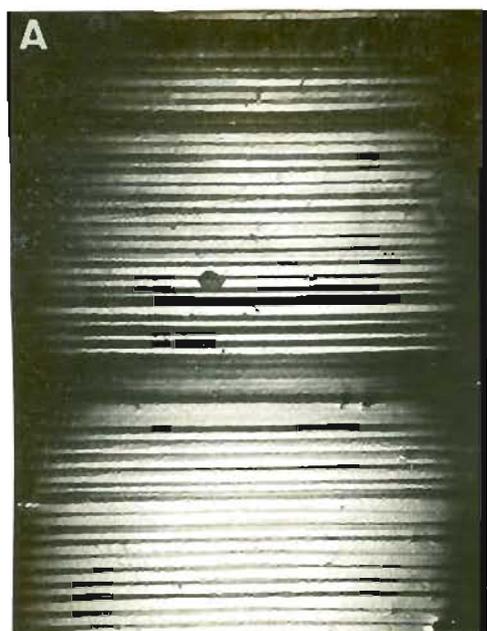


Fig. III-11- Projeção do perfil do corpo de um cristal onde observa-se o efeito do ultra-som, aplicado 3 vezes, em intervalos de 10 min, com a duração de 10 min cada aplicação. (a distância A-E é de ≈ 7 mm).

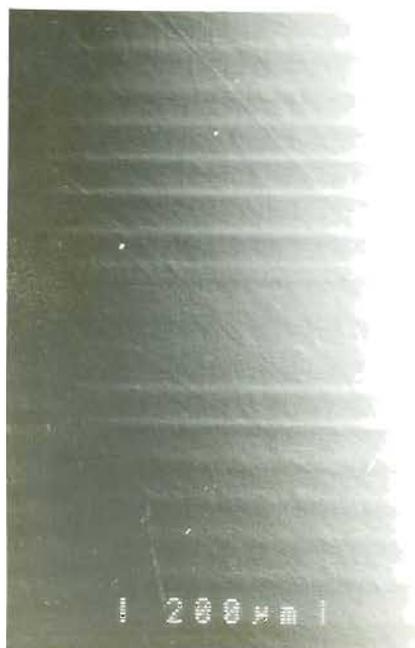


a)



b)

Fig.III-12 a) e b) mostram detalhes da superfície do cristal (após o crescimento) nas partes indicadas pelos pontos A e E da FIGURA III-11. [foto a) aumento 73x e foto b) aumento de 183x].



a)



b)

Fig.III-13- Fotomicrografias de partes de um cristal onde as estriações foram reduzidas pelo efeito da injeção do ultra-som no banho: a) para velocidade de crescimento = 17 mm/h e rotação 10 rpm, tempo de redução das estrias corresponde a 20s; b) para velocidade de crescimento =24 mm/h e rotação 10 rpm, estrias reduzidas durante 102s.

Nas FIGURAS III-12 e 13 a eliminação das estriações ocorreu apenas em pequenas regiões do cristal, algum tempo depois de ser injetado o ultrassom, e tendo retornado antes do mesmo ser desligado. Um efeito semelhante foi observado, na literatura consultada, para as facetas em cristais de InSb crescidos sob vibração ultrasônica com potência de 30 e 60 W^{57, 58, 60}. Porém, os autores citados não obtiveram a redução total das estrias como no cristal como mostram as fotomicrografias da FIGURA III-13.

As reduções observadas nos diâmetros, estão relacionadas com o aumento da temperatura do banho pela introdução da energia do ultra-som no mesmo^{60, 61}. Como os cristais de GaSb, para este trabalho, foram obtidos por LEC e na maioria das vezes, o encapsulante permaneceu aderido na superfície dos mesmos, provocando pequenas escamações ao ser retirado, não foi possível obter-se uma relação percentual exata entre os diâmetros dos cristais e a extensão das variações sofridas devido a aplicação do ultrassom.

Observou-se que a diferença entre o número de estrias reduzidas pelo ultra-som, está relacionada, também, com o diâmetro do cristal e não com a quantidade de Al colocada inicialmente na carga. O diâmetro do cristal da FIGURA III-11 é praticamente 3 vezes maior do que o cristal da FIGURA III-13. Isto é, quanto maior o diâmetro do cristal menor foi o número de estrias reduzidas observadas, chegando até não se observar nenhuma redução.

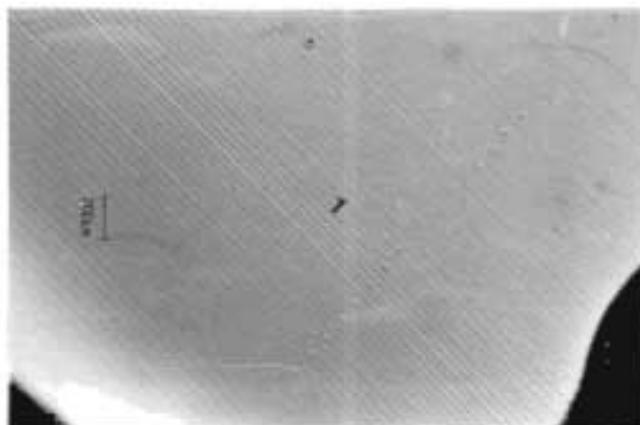


Fig. III-14- Fotomicrografia do comportamento das estrias durante a aplicação do ultra-som, no mesmo cristal da FIGURA III-13. Observa-se que no estreitamento do cristal as estrias começam a enfraquecer até desaparecer. Os pontos alinhados que aparecem sobre as estrias são marcas das medidas de microdureza realizadas na superfície antes do ataque químico. O sinal escuro, no centro da foto, indica o início da redução do diâmetro e o início da atenuação das estrias.

A FIGURA III-14, mostra para o cristal da FIGURA III-13 o comportamento das estrias durante a aplicação do ultra-som em uma parte cujo diâmetro é bastante pequeno (no final do cristal). Observa-se que no estreitamento do cristal as estrias começam a enfraquecer até desaparecer. Os pontos alinhados que aparecem sobre as estrias são marcas das medidas de microdureza realizadas na superfície antes do ataque químico. Através das observações descritas anteriormente, pode-se supor que a redução das estrias rotacionais estão relacionadas diretamente com a “quantidade de energia sonora” injetada no banho. Isto é, quando a quantidade de vibração não foi suficiente para promover uma perturbação adequada das correntes convectivas do banho (associadas com os gradientes de temperatura e a rotação do cadinho para o sistema experimental utilizado) não ocorreram as atenuações das estrias.

Hayakawa^{42,57,59} obteve seus melhores resultados para potências maiores de ultra-som (150W), utilizando um transdutor com frequência fixa de 10 kHz e potências de 30, 60, 90 e 150 W. Ele mesmo⁵⁷ utilizou a técnica do duplo- cadinho e injeta o ultra-som através do fundo do cadinho externo para crescer cristais. No caso, deste trabalho, utilizou-se para injetar ultra-som no banho um transdutor com frequência de 40 kHz e potência de 50W.

Como para cristais onde as estrias foram atenuadas, o ultra-som injetado no banho foi eficiente durante um determinado tempo, pode-se supor :

- que melhores resultados seriam alcançados com um transdutor de maior potência. -

Segundo a literatura a redução do diâmetro dos cristais devido ao ultra-som é diretamente proporcional a potência do transdutor utilizado⁶⁰ e os melhores resultados alcançados neste trabalho, quanto a atenuação das estriações, foram observados nas partes onde a redução do diâmetro foi mais acentuada. Apesar da adesão do encapsulante nos cristais, observou-se que as reduções dos diâmetros foram maiores, proporcionalmente, nos cristais com diâmetros médios menores.

3. Defeitos observados em cristais de GaSb tipo-p crescido por LEC.

3.1- ESCOLHA DO REAGENTE ADEQUADO PARA REVELAR DEFEITOS EM GaSb

TIPO-P.

Os cristais de GaSb, crescidos para este trabalho, possuíam condutividade elétrica positiva, isto é, cristais dopados ou não dopados, foram do tipo-p.

A grande dificuldade encontrada, no estudo dos defeitos em cristais de GaSb com condutividade elétrica positiva, foi o de selecionar ataques químicos que mais se adaptassem ao material em questão. O tipo de condutividade elétrica do material intervém no ataque utilizado para revelação de defeitos nos semicondutores. Sendo o GaSb o único dos compostos semicondutores III-V com condutividade intrínseca tipo-p, a maioria dos reagentes, relatados na literatura, foram desenvolvidos e apresentam melhores resultados para os semicondutores tipo-n.

Os reagentes mais tradicionais, para compostos semicondutores III-V, Si e Ge, como o CP4 e o Bromo-metanol, não diferenciam os vários tipos de defeitos que podem ser encontrados em cristais de GaSb crescidos por Cz. No caso de estriações, os únicos citados na literatura consultada, para revelar estes defeitos em GaSb não dopado, foram o HCL + H₂O + HNO₃[6:6:1]⁶⁴ e o modificado HCl + H₂O₂(30%) [2:1]⁷⁵. Para revelar estrias em GaSb tipo-n encontrou-se, além dos indicados para o tipo-p, a solução com permanganato de magnésio: HF + CH₃COOH + KMnO₄(0,05M) [1:1:1]¹⁰³.

Na revelação de discordâncias em cristais de GaSb, observa-se na literatura mais recente^{65,91} a tendência da utilização de ataques duplos e triplos, isto é, ataques simultâneos com dois ou três tipos de reagentes diferentes. Porém, esta técnica de múltiplos ataques deve ser utilizada com muito cuidado, para que um dos reagentes não mascare as revelações feitas pelo outro.

Inicialmente resolveu-se testar, nos cristais obtidos, os seguintes reagentes aconselhados pela literatura consultada:

- N° 1 - HCL + H₂O + HNO₃ [6:6:1]⁶⁴ - com tempos de ataque variados nos plano (111) lado Ga e Sb - observou-se apenas contornos de maclas. A superfície apresentou-se escurecida. Testou-se, também, ataques com o reagente diluindo em várias concentrações de H₂O e com HCL + HNO₃ [6:1] . Os resultados não foram satisfatórios.
- N°2- HCl + H₂O₂(30%) [2:1]⁷⁵ puro ou diluído em água. Utilizando-se tempos variados de ataques, nos planos (111), (110) e (112) - observaram-se estrias leves, porém muitas marcas de bolhas (provavelmente resultantes do H₂O₂(30%) utilizada), a superfície muito escura (com aparência de oxidação que aumentava com a quantidade água utilizada para a diluição do reagente).

N°3- HF + CH₃COOH + KMnO₄ (0.05 M) [1:1:1]¹⁰³ - Com tempos de ataque variando de 2s até 10 min.- não foram observadas estrias nos cristais de GaSb tipo-p. Tentou-se, então, um ataque duplo: mergulhando-se a amostra no reagente N°3 e em seguida no CP4- modificado⁵ = (NHO₃ + CH₃COOOH + HF [2:1:1], durante 2s no primeiro reagente e 2s no segundo. Foram observadas estrias e "pits" . A superfície não ficou muito clara, apareceram manchas (provavelmente óxidos) com pode ser visto nas fotomicrografias da FIGURA III- 15 e 16 para

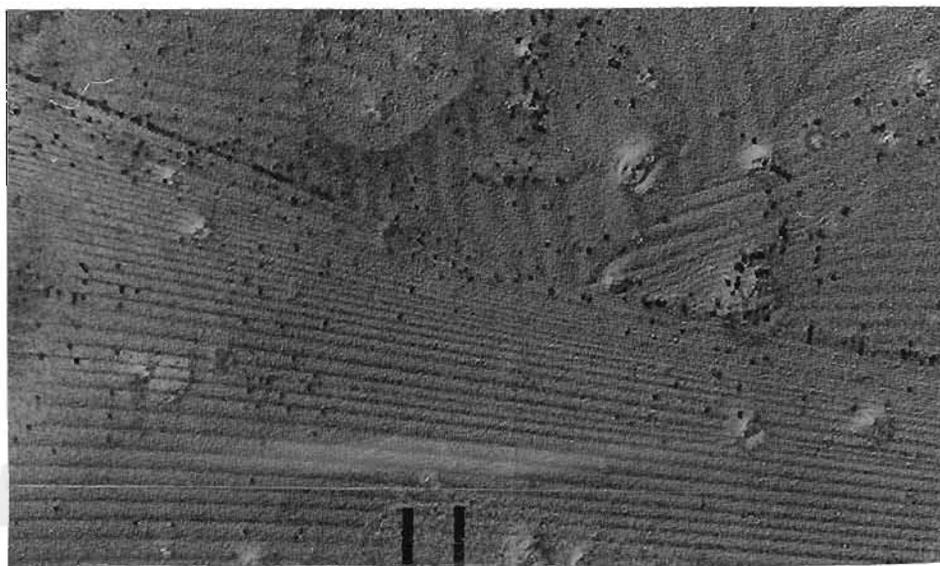


Fig. III-15- Fotomicrografia de estriações e "pits" reveladas pelo ataque duplo: HF + CH₃COOH + KMnO₄ (0.05 M) [1:1:1]¹⁰³ durante 2s e em seguida CP4- modificado⁵ mais 2s. Polimento descrito em PARTE II-5.4. Plano examinado (110). Observa-se que a superfície não ficou muito clara, com manchas de ataque. Os pontos mais escuros são discordâncias, estrias irregulares no cone e estrias regulares no corpo do cristal. O intervalo (| |) corresponde a 800 μm .

⁵ A palavra "Pits" é utilizada aqui como figuras reveladas por ataques químicos relacionadas com discordâncias. Mais adiante, far-se a distinção entre "etch "pits" e "etch hillocks".

o cristal CU-1, plano (110), mostrando o final do cone e o início do corpo. Observa-se bem a faixa onde termina o cone do cristal e inicia o corpo com estriações mais regulares.

O maior problema deste procedimento, com dois reagentes, foi a dificuldade de reprodução do ataque.

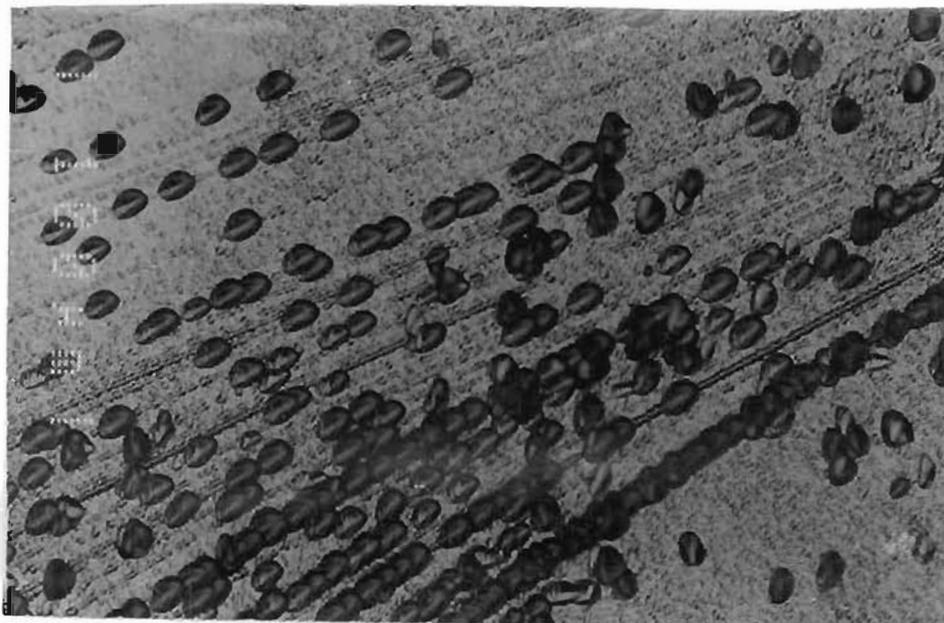
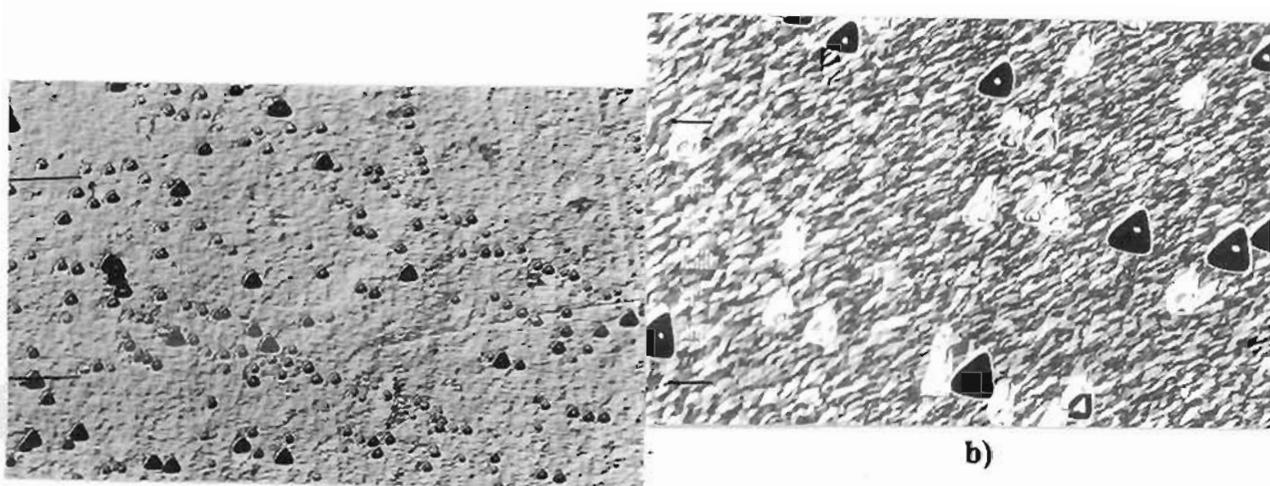


Fig. III-16- Detalhe dos "pits" encontrados na FIGURA III-15. Observa-se que os mesmos possuem um formato de cone inclinado, revelando que a superfície está também, inclinada em relação ao plano (110). O intervalo (| |) corresponde a 100 μm .



a)

b)

Fig. III-17- Fotomicrografias mostrando "pits" revelados por CP-4 por 10s, relacionados com linhas de discordâncias, no plano (111)Ga para GaSb tipo-p. A diferença entre o tamanho dos "pits", provavelmente esteja relacionada com a origem das discordâncias. Os intervalos (| |) correspondem a: a) 800 μm e b) 400 μm .

Nº 4- CP-4 utilizado por Witt^{36,94} para revelar estriações e pits em Ga dopado com Sn e InSb dopado Te e recomendado para discordâncias em GaSb⁵ na composição: HNO₃ + HF + 3CH₃COOH [2:1:1]. Quando utilizado em GaSb tipo-p, pode-se observar, apenas no plano (111)Ga, "pits" triangulares sobre uma superfície rugosa, com mostra a FIGURA III-17.

Distingue-se nas fotos da FIGURA III-17, dois tipos de "pits" alinhados, uns maiores e outros menores, provavelmente relacionados com discordâncias de origens diferentes (tipo S e tipo G). Tempo de ataque utilizado: 10s. No plano (111) Sb, com o mesmo tempo de ataque com CP-4, foram observados maclas e precipitados, não foram observados "pits" com mostra a FIGURA III-18.

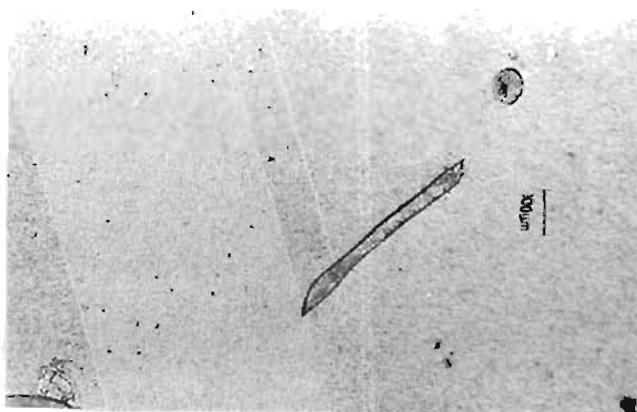


Fig. III-18- Fotomicrografia mostrando maclas e precipitados revelados por CP-4 por 10s, no plano (111)Sb para GaSb tipo-p dopado com Al.

Nº 5- Bromo-metanol^{5,26,91} - é um dos reagentes mais utilizados para semicondutores. É utilizado no polimento para a preparação das amostras para ataques químicos e também, para a preparação de substratos para deposição. - Utilizou-se, para os ataques, a solução de 0.5 % de bromo em metanol, e as mesmas amostras utilizadas para testar o reagente Nº 4. As amostras, depois de polidas, foram mergulhadas durante 20s na solução.

Depois do ataque puderam ser observados "pits" e maclas bastante acentuadas no lado (111)Ga, porém, nada foi observado do lado Sb. Na FIGURA III-19, observa-se que a superfície das amostras ficaram mais claras que a da FIGURA III-17. Observa-se, também, dois tipos de "pits" como na FIGURA III-17. Os "pits" achatados são característicos de

semicondutores III-V e representam o final de uma discordância ocasionada provavelmente por um microdefeito (microprecipitados ou micro-inclusões). Muitas vezes estes microdefeitos são diluídos ou arrancados pelo ataque. Em técnicas mais sensíveis, de análise de discordâncias, como a "Panchromatic Cathodoluminescence" (PCL) e o TEM (Transmission Electron Microscopy) os microdefeitos podem ser observados¹⁰⁴.

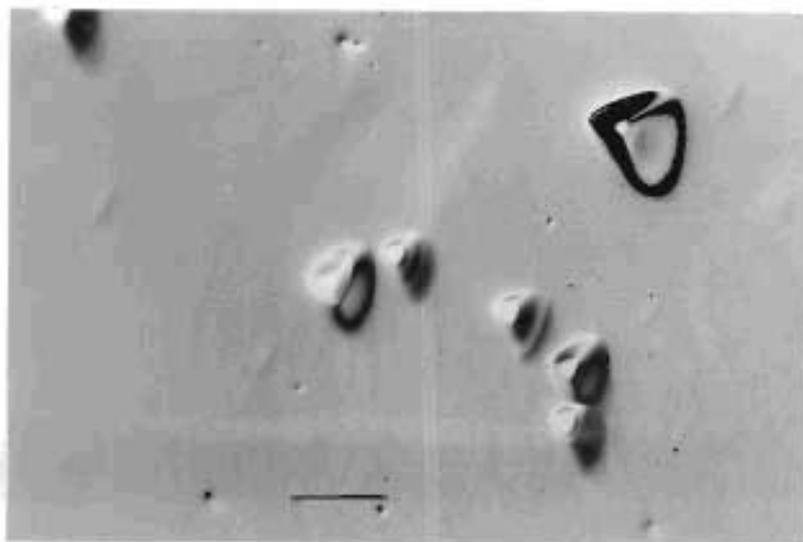


Fig.III-19- Fotomicrografia mostrando "pits" achatados revelados por Bromo-metanol (0.5% de Bromo em Metanol), por 20s, relacionados com linhas de discordâncias, no plano (111)Ga para GaSb tipo-p. A diferença entre o tamanho dos "pits", provavelmente esteja relacionada com a origem das discordâncias. Observa-se que neste ataque a superfície da amostra apresenta-se plana e clara. O intervalo (|—|) corresponde a 70 μm .

Pelos resultados não muito satisfatórios obtidos, com os ataques químicos recomendados pela literatura consultada, para o GaSb tipo-p, resolveu-se testar os reagentes utilizados para outros compostos semicondutores III-V. Escolheu-se, entre os reagentes recomendados para GaAs, que apresentavam o maior desempenho e seletividade na revelação de defeitos. O GaAs possui a mesma estrutura cristalina do GaSb e no plano (111) um lado Ga, portanto esperava-se que o comportamento fosse semelhante frente a certos ataques químicos.

Optou-se por testar os "foto-ataques" a base de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ ^{5,45,90} e HF-CrO_3 ^{71,95,96} em GaSb tipo-p, pois são os que apresentam maior seletividade, de todos os ataques químicos, em

GaAs^{5,89,90,95,96}. Foto-atacantes são reagentes químicos específicos cujo processo de ataque pode ser controlado por iluminação intensa. Os defeitos revelados pelos foto-atacantes estão associados com as variações locais das propriedades elétricas nas superfícies⁵. Estas variações são devidas a não homogeneidade cristalográficas (discordância, maclas, etc.) ou constitucionais (estrias, microprecipitados, etc.) das superfícies. A iluminação não tem influência no desempenho do ataque quando utilizada para GaAs tipo-p^{89,95} e o mesmo foi observado para GaSb tipo-p.

Nº 6- H₂SO₄ + H₂O₂- O reagente diluído ou não em H₂O, é um atacante do tipo *redox*, como a maioria dos reagentes testados anteriormente, onde o H₂O₂ é o oxidante e o H₂SO₄ desempenha o papel de regulador da reação. O reagente na seguinte composição: H₂SO₄(98%) + H₂O₂(30%) + H₂O [6:2:2], é chamado de “Cunnei-Edmond-Hardin-Ecth” que também é utilizado no polimento de substratos de GaAs, para a deposição e construção dos dispositivos^{5,90} eletro-óticos.

Os melhores resultados foram alcançados, nas amostras de GaSb, com as seguintes concentrações:

- H₂SO₄(98%) + H₂O₂(30%) + H₂O(deionizada) [5:1:1]⁸⁹; e
- a solução modificada :H₂SO₄(98%) + H₂O₂(30%) [5:1].

As marcas das bolhas que aparecem na superfície das amostras, quando da utilização de um reagentes a base de H₂O₂, diminuem na proporção que diminui a concentração de água no mesmo⁷⁵. Porém, a eliminação completa das marcas das bolhas, foi resolvida quando o reagente Nº6, diluído ou não em água deionizada, foi resfriado (abaixo de 20° C), para o ataque. O reagente resfriado torna-se mais viscoso e dispensa a agitação da amostra durante o ataque. O tempo de ataque necessário para um bom desempenho dos reagentes resfriados, é maior (0.5 a 1 min.) que o tempo de ataque utilizado na temperatura ambiente .

Para observações macroscópicas em amostras de GaSb tipo-p, para o reagente resfriado, foram necessários mais de 4 min de ataque. Para as observações micrográficas foram suficientes apenas 2 min. Na TABELA III-5 são apresentados os resultados obtidos com o reagente Nº6 nas lâminas de GaSb tipo-p.

Nº7 - HF-CrO₃^{72,95,96} em solução aquosa - Tem sido usado com sucesso para revelar defeitos em GaAs crescidos epitaxialmente e em "bulk". Este ataque pode ser usado no escuro (iluminação natural) e com luz (iluminação forçada - geralmente com lâmpadas halogêneas). Ataques feitos no escuro são chamados de método DS (Diluted Sirtl-like solution) e com luz DSL (Diluted Sirtl-like solution with the use of Light). Para o GaAs^{95,96} tipo-p e para GaSb tipo-p a iluminação forçada não tem influência sobre o ataque.

TABELA III-5

Defeitos observados nas amostras de GaSb tipo-p, quando atacadas com o reagente a base de H₂SO₄ + H₂O₂.

REAGENTE	PLANO	REVELAÇÕES
H ₂ SO ₄ (98%) + H ₂ O ₂ (30%) + H ₂ O(deionizada) [5:1:1] ⁸⁹	(1 1 0)	Estrias ,maclas e microdefeitos (precipitados, inclusões)
“	(1 1 2)	“
“	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	"pits" e microdefeitos (precipitados, inclusões)
“	(1 1 1)Ga	"pits"
“	(1 1 1)Sb	estrias
H ₂ SO ₄ (98%) + H ₂ O ₂ (30%) [5:1]	(1 1 0)	Estrias e microdefeitos (precipitados, inclusões)
“	($\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)	"pits" e microdefeitos (precipitados, inclusões)
“	(1 1 2)	“
“	(1 1 1) Ga	Estrias, maclas , "pits" diferenciados e microdefeitos (precipitados, inclusões)
“	(1 1 1)Sb	"pits"

Resolveu-se testar o reagente $D_{1/4} S_{1/5}$, pois é um dos mais indicados para revelar defeitos, de natureza química ou cristalográfica, em GaAs com diversos tipos de dopantes.

A solução aquosa de HF-CrO₃ denominada $D_{1/4} S_{1/5}$ é obtida através de uma solução base: CrO₃ + H₂O[1:2]. Com a solução base prepara-se o $S_{1/5}$, diluindo 1 parte de HF em 5 partes da solução base (CrO₃ + H₂O[1:2]). Por último, dilui-se 1 parte de $S_{1/5}$ em 4 partes de H₂O.

Nas amostras de GaSb dopadas com Al e não dopadas, o ataque com o $D_{1/4} S_{1/5}$, mostrou-se eficiente para revelar defeitos de carácter constitucional, isto é, estriações, inclusões, precipitados e discordâncias relacionadas com microprecipitados (tipo endógena) nos planos (110), (112) e no plano (111)Ga. A FIGURA III-20 mostra uma fotomicrografia com estrias rotacionais e “pits” relacionados com discordâncias tipo “grown-in”, para o plano (110) em uma lâmina de GaSb dopado Al.

Apesar da grande eficiência do $D_{1/4} S_{1/5}$ para revelar defeitos estruturais em GaAs^{95,96,105,106}, para o GaSb tipo-p, o reagente que apresentou o melhor desempenho e seletividade na revelação dos defeitos foi o reagente N°6, a base de H₂SO₄ + H₂O₂.



Fig.III-20- Fotomicrografia de estrias rotacionais e “pits” relacionados com discordâncias tipo “grown-in”, para o plano (110) em uma lâmina de GaSb dopado Al. Atacada durante 2 min com $D_{1/4} S_{1/5}$.

3.2- DEFEITOS REVELADOS POR ATAQUES QUÍMICOS EM CRISTAIS DE GaSb CRESCIDOS POR LEC.

Em compostos semicondutores o número de defeitos possíveis é bem maior do que nos semicondutores elementares como o Silício, devido ao maior número de defeitos nativos que podem ocorrer nos primeiros. Os principais defeitos, constitucionais e cristalográficos em materiais semicondutores, ocorre durante o crescimento dos cristais, portanto é importante ter-se um método seguro e eficiente para caracteriza-los. Os ataques químicos seletivos combinados com as técnicas de microscopia são amplamente utilizados⁹⁵. Técnicas convencionais de ataques químicos já se tornaram rotineiras para avaliar a densidade de defeitos em “wafers”, e são utilizadas como padrão para a especificação comercial de substratos (o custo de um substrato depende fortemente da densidade de discordâncias existente no mesmo)⁴⁸. Um método ou um ataque errado pode mascarar os defeitos do material. Por isso, à medida que aumenta a demanda para substratos com vários tipos de dopantes, com alta perfeição estrutural e composicional, tornam-se necessários novos métodos e novos atacantes.

3.2.1- Figuras Relacionadas com Discordâncias.

Morfologicamente, distingue-se dois tipos de comportamento de uma discordância que surge na superfície de uma lâmina frente a um ataque químico adequado. Estes comportamentos levam a dois tipos de figuras de ataque que são chamadas de “etch pits” e “etch hillocks”. Neste trabalho chamar-se-á de “pits” as figuras de ataque podendo ser “etch pits” ou “etch hillocks”. Tanto o formato, quanto a “conexidade” de um “pit” dependem da orientação cristalográfica, da inclinação do defeito linear (da discordância) em relação a superfície e do comportamento químico da superfície frente ao ataque⁹⁴. Na FIGURA III-21 estão representados esquematicamente a assimetria das figuras de ataque representando “etch pits” de discordâncias com diferentes inclinações em relação a superfície atacada.

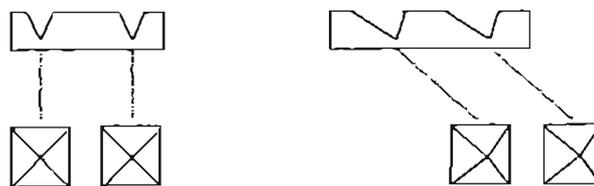
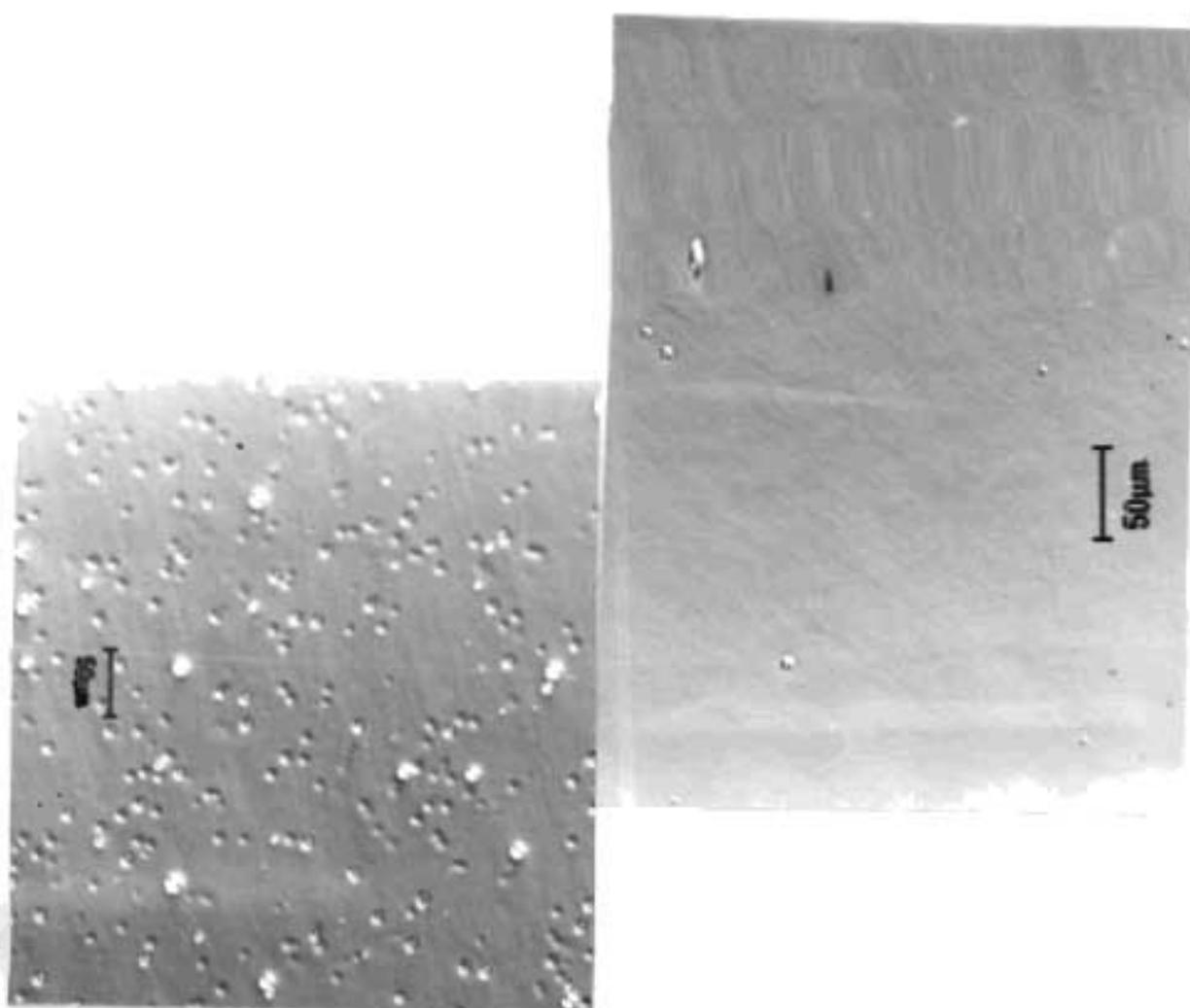


Fig.III-21- Representação esquemática da assimetria de figuras de ataque representando "pits" de discordâncias com diferentes inclinações em relação a superfície atacada [45].

"etch pits"(P).

Existem duas condições para a formação dos "etch pits"^{105,165}. A primeira está relacionado com a termodinâmica do sistema cristal- reagente químico. Deve existir uma diferença de potencial (energia de Gibbs) suficiente entre os sítios defeituosos e os perfeitos da rede cristalina do material, para criar a nucleação de "pits". Discordâncias estão relacionadas com campos de tensão e/ou com impurezas e dopantes (atmosfera de Cottrell) que são as razões para o aumento local do potencial químico que, por sua vez, é a " força motriz" para a nucleação de um "pit". Assim que, núcleos estáveis são formados, estes crescem em camadas no sentido horizontal. E, dependendo da perfeição atômicas destas camadas, desenvolvem-se "pits" cristalográficos (também chamados de preferenciais) ou "pits" devido a impurezas (chamados de não- preferenciais). A FIGURA III-22 mostra para um cristal de GaSb tipo-p, zonas com a) alto EPD e b)com baixo EPD. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 2 min, plano (112). Observa-se na foto a) da FIGURA III-22 "pits" de dois tamanhos correspondendo, provavelmente, a figuras não-preferenciais e preferenciais. A segunda condição necessária para a formação de "pits", a partir de uma discordância, é a diferença entre a cinética de dissolução nas áreas perfeitas da superfície em relação as áreas defeituosas.



a)

b)

Fig. III-22- Fotomicrografias de um cristal de GaSb tipo-p, mostrado zonas com a) alto EPD e b) com baixo EPD. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 2 min, plano (112).

Um "etch pit" bem desenvolvido é formado quando a velocidade de dissolução na discordância (V_d) é maior do que a velocidade de dissolução da superfície perfeita (V_p), e a velocidade de dissolução das camadas horizontais (V_s) for menor ou igual a dez vezes a velocidade de dissolução na discordância, isto é, $V_s / V_d \leq 10$ ^{95,96}. O tamanho de "etch pit" depende da relação V_s / V_d como mostra a FIGURA III- 23.

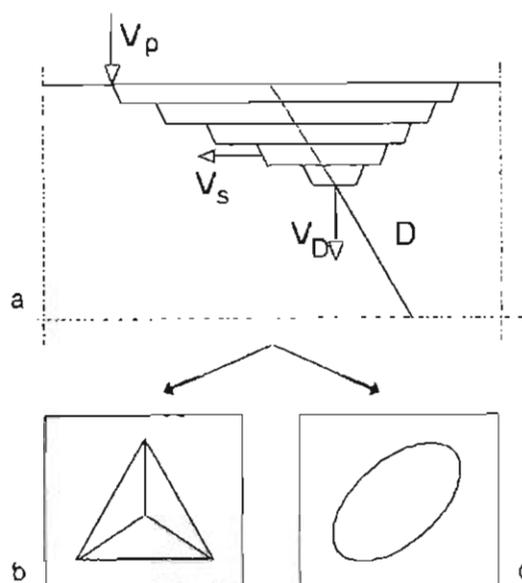


Fig. III-23- Representação esquemática de um “etch pit”. a) formado a partir da intersecção de uma discordância com a superfície; b) representa um “etch pit” preferencial ou cristalográfico; e, c) representa um “etch pit” não-preferencial ou devido a impurezas[95].

A forma dos “etch Pits” servem para indicar a orientação cristalográfica da superfície e portanto da direção de crescimento do cristal, por exemplo “etch pits” cristalográficos com três arestas ou múltiplas de três indicam a família de planos $\{111\}$.

Qualquer descontinuidade atômica ao longo de uma discordância influencia na velocidade de dissolução das camadas horizontais- V_s e assim na morfologia dos “etch pits”. No caso em que uma discordância termina ou é nucleada em um microdefeito localizado, uma parte das camadas horizontais são perturbadas, podendo ser eliminadas do material, interferindo no formato do “pit” de maneira a formar os chamados “etch pits” tipo-s (shallow’s “pits”) ou “pits” achatados.

“echt hillocks”(H)

Alguns sistemas de ataques químicos, para revelar seletivamente defeitos em compostos semicondutores III-V, principalmente os do tipo Redox em GaAs, entram em ação retirando camadas passivamente. A espessura destas camadas θ , diminui localmente com os defeitos dependendo do grau de deformação da rede. Nos sítios de discordâncias o campo de tensões

ou a atmosfera de Cottrell de impurezas influenciam o valor de θ . o decréscimo de θ resulta no decréscimo local da taxa de ataque, levando a formação dos "hillocks". Uma das principais vantagens de se ter figuras de ataque do tipo "hillocks" é que os defeitos muitas vezes são preservados no material mesmo depois de atacado. Assim, quando se utiliza técnicas novas de ataque ou um novo reagente químico, para estudar defeitos, em um material e/ou testar a eficiência do ataque, é desejável obter-se figuras do tipo "hillocks", para relacioná-las com os defeitos.

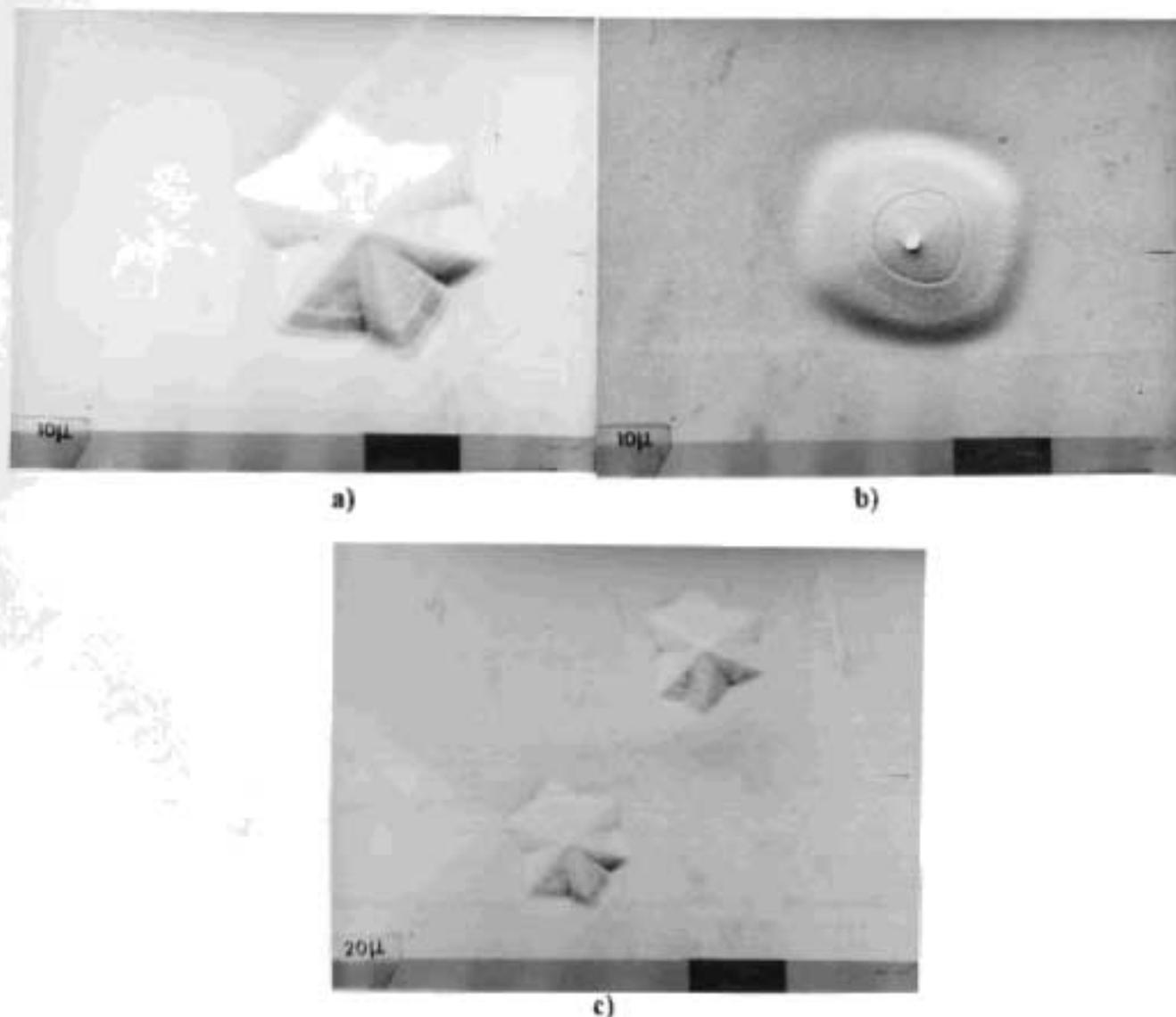


Fig.- III-24- Fotomicrografias feitas com SEM, de dois tipos "etch hillocks", em GaSb dopado com Al, no plano (111)Ga, ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2[5:1]$, 5 min, a) preferenciais ou cristalográficos ; b) não- preferencial de origem constitucional e c) detalhe da foto a).

O formato dos "etch hillocks" permite distinguir a origem das discordâncias para novos atacantes: se são originárias das tensões térmicas (cristalográficas) ou das impurezas no material (constitucionais). A FIGURA III-24 mostra fotomicrografias feitas com SEM, de dois "etch hillocks", em GaSb dopado com Al, no plano (111)Ga, atacado com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2[5:1]$ por 5 min, a) preferencial ou cristalográfico e b) não- preferencial de origem constitucional. Observa-se no "hillock" cristalográfico a) a simetria triangular (6 arestas).

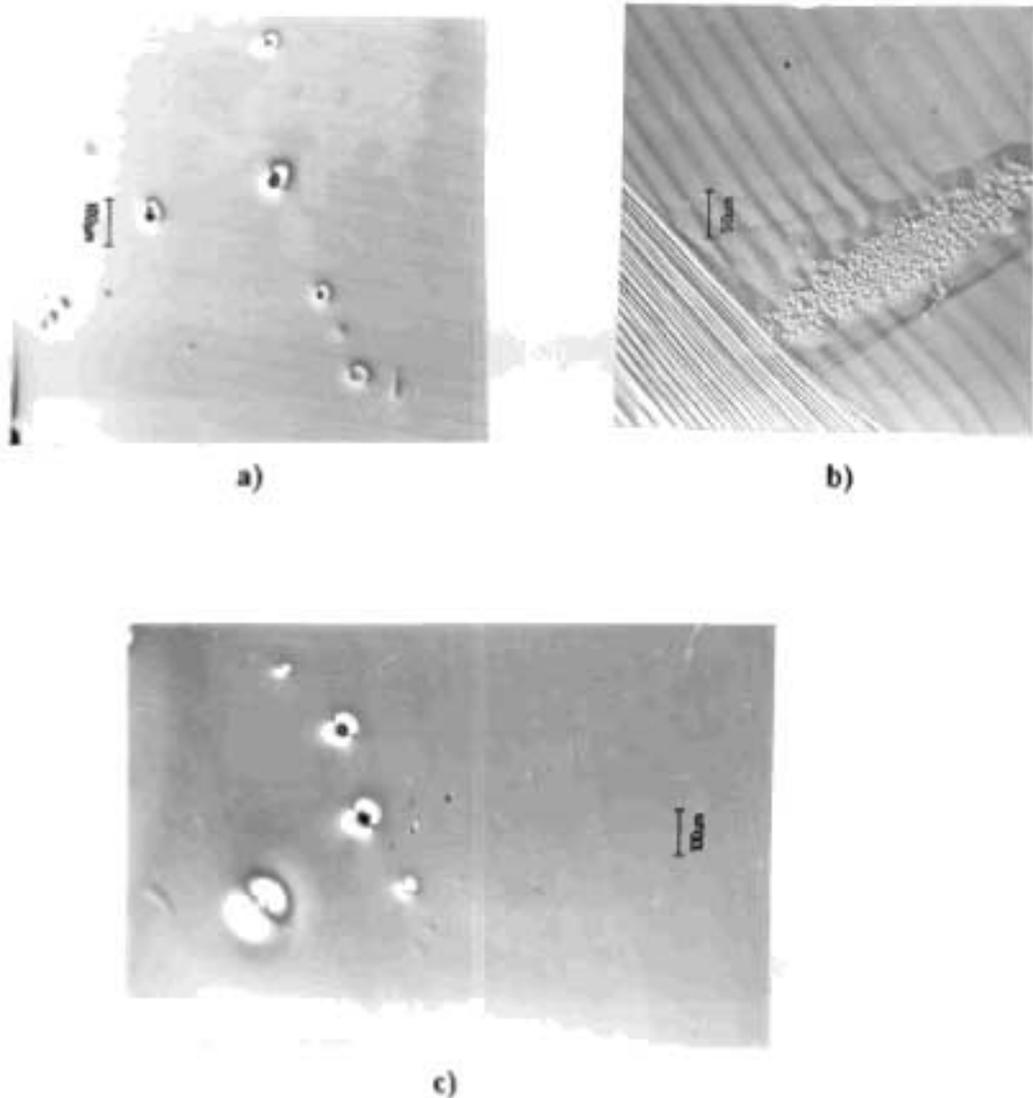


Fig.III-25- Observações de estriações e discordâncias do tipo- G ou "grown-in" (de origem constitucional). a) e b) para o plano (110), c) para o plano $(\bar{1}\bar{1}0)$. Atacadas com $\text{D}_{1/4}\text{S}_{1/5}$ durante 2 min.

Os dois ataques químicos testados por último (o N° 6 e o N° 7) nas amostras de GaSb dopadas com Al produziram "etch hillocks" no plano (111) Ga e no plano (110). Comparando as figuras reveladas pode-se observar que os ataques com reagente N° 7 preferencialmente revelam as descontinuidades constitucionais das superfícies analisadas.

Portanto, o N° 7, é um bom reagente para observações de estriações e discordâncias do tipo-G ou "grown-in" (de origem constitucional) como mostra a FIGURA III-25 a) e b) para o plano (110), c) para o plano ($\bar{1}\bar{1}0$).

Já, com o reagente N° 6 puderam ser observadas distintamente estriações e "etch hillocks" relacionados com discordâncias do tipo-G e do tipo-S (de origem cristalográfica devido a tensões) formando figuras distintas para cada um dos defeitos referidos anteriormente no plano (111) Ga. Na FIGURA III-26 a) plano (111) Ga, b) plano (110) atacados com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2[5:1]$ por 5 min.

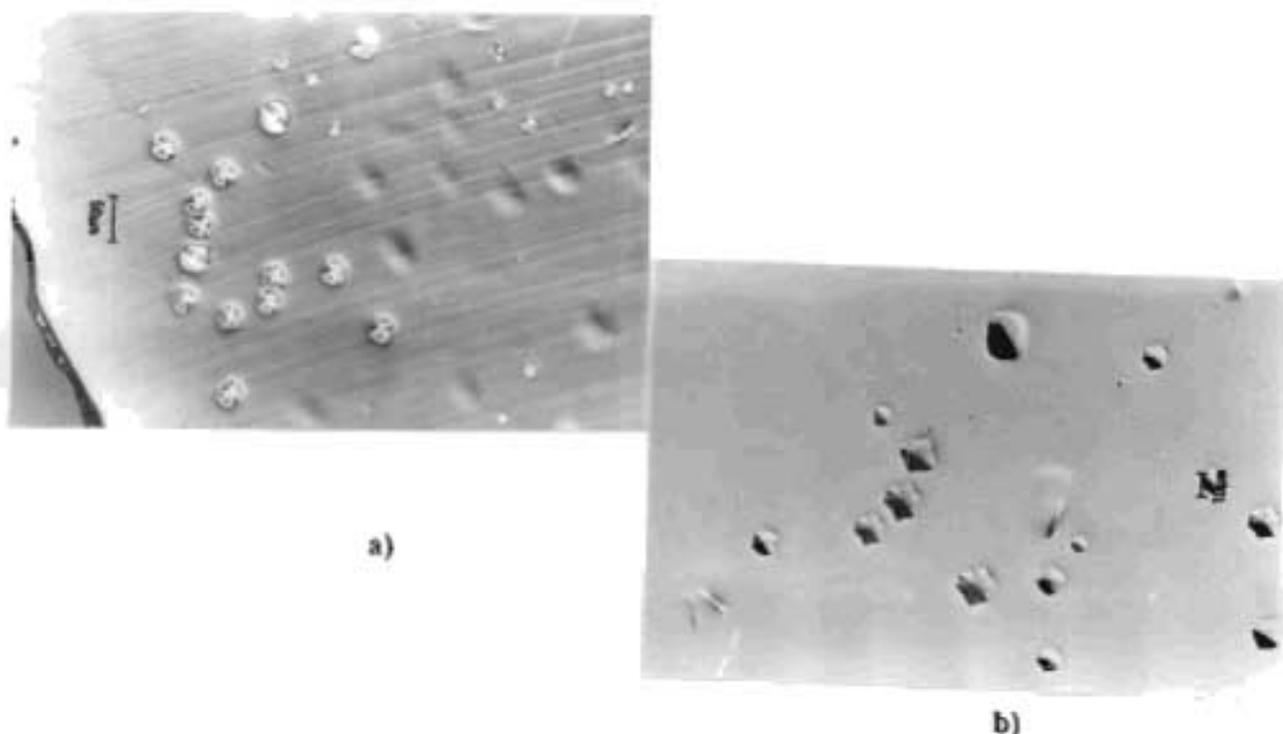


Fig. III-26- Observa-se estriações e "etch hillocks" relacionados com discordâncias do tipo-G e do tipo-S formando figuras distintas. a) plano (111) Ga, b) plano (110) atacados com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2[5:1]$ por 5 min.

Como no caso dos "etch pits", qualquer descontinuidade atômica ao longo de uma discordância também deve influenciar na velocidade de dissolução das camadas para os "etch hillocks", formando figuras achatadas ou incompletas, como são mostradas na FIGURA III-27 a) para o plano (111) Ga e b) para o plano (110) em uma zona do cristal onde pode ser observadas algumas inclusões ou precipitados.

Nos artigos relacionados com figuras de ataque químicos em compostos semicondutores III-V^{95,96,105,106}, na literatura consultada, a formação de camadas horizontais em "etch hillocks" de forma semelhante as encontradas em "etch pits", não foram relatadas.

Porém, observando algumas figuras de "etch hillock" obtidas, encontrou-se os mesmos tipos de degraus observados para as figuras de "etch pits" como mostra a FIGURA III-28.

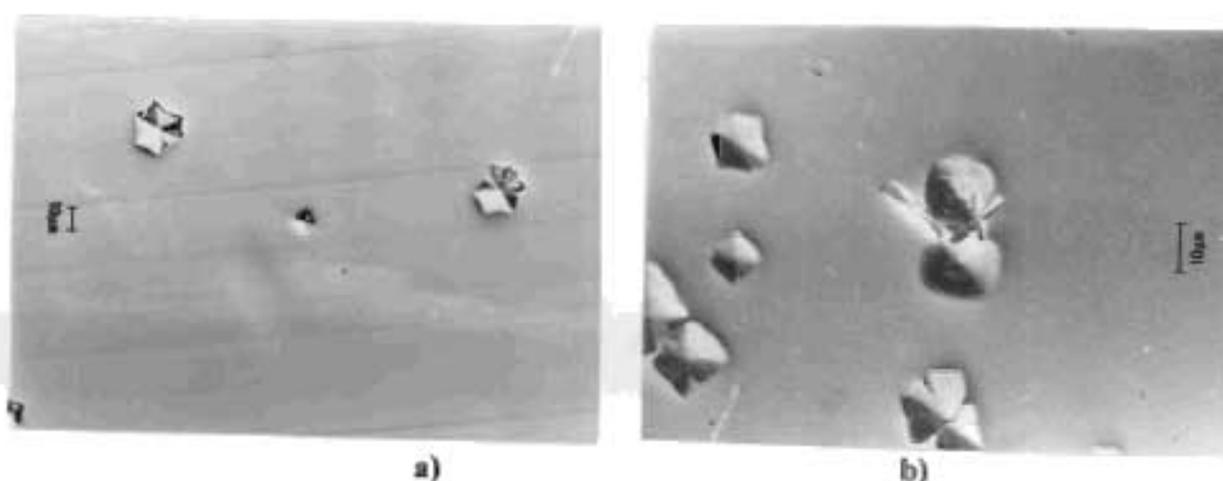


Fig. III-27- Fotomicrografias mostrando figuras achatadas ou incompletas a) para o plano (111) Ga e b) para o plano (110) em uma zona do cristal onde pode ser observadas algumas inclusões ou precipitados. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min.

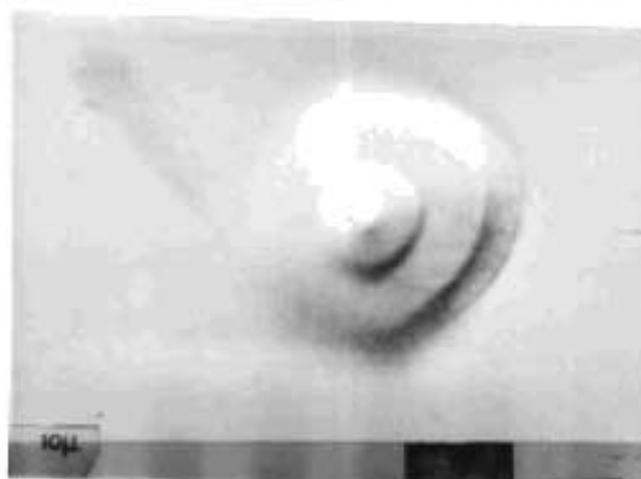


Fig.III-28- Fotomicrografia feita por SEM mostrando uma estrutura semelhante a degraus nos "etch hillocks" no plano (111)Ga. Ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min.

Portanto, é de se supor que os mesmos mecanismos de velocidades de dissolução equacionados para a formação dos "etch pits" podem ser utilizados na explicação para os "etch hillocks". Isto é, invertendo-se a FIGURA III- 23, tem-se que para um "etch hillock", a velocidade de dissolução frente a discordância V_d deve ser bem menor do que a velocidade de dissolução da camada perfeita V_p ($V_d \ll V_p$) e a velocidade de dissolução das camadas horizontais V_s devem ser muito menor do que a velocidade de dissolução V_p , formando assim uma estrutura semelhante a degraus nos "etch hillocks" como mostra a FIGURA III-28.

3.1.2- Figuras relacionadas com segregação.

Dois tipos de desomogeneidades químicas são de interesse para compostos semicondutores III-V: estriações de crescimento (formadas durante a solidificação devido a segregação) e partículas de segunda fase (precipitados) formados logo após a solidificação, durante o resfriamento do cristal, como resultado do decréscimo de solubilidade de um(ou mais) dos constituintes do sólido. Ataques químicos são um dos métodos mais usados para revelar estes defeitos devido a sua alta sensibilidade e a boa resolução espacial quando se utiliza microscopia ótica e uma superfície adequadamente polida. Estriações, reveladas por ataques químicos adequados, tornam-se um método semi-quantitativo para avaliar o nível de flutuação do dopante durante o crescimento e as flutuações da velocidade de crescimento f na interface sólido-líquido. As estriações, são reveladas na superfície das amostras cristalinas pela diferença entre as taxas de dissolução das áreas com diferentes composições. As taxas de dissolução, dependem da estrutura eletrônica das superfícies e do tipo de dopante ou impureza segregados e são diferenciadas para cada tipo de reagente.

Em semicondutores com condutividade tipo-p, as taxas de dissolução variam para as áreas mais positivas p^+ (maior concentração de cargas +) e menos positivas p^- , que pode ser explicada como uma proteção catódica das regiões p^- pelas regiões p^+ ⁹⁶.

Provavelmente um mecanismo semelhante ocorra no caso de inclusões e de precipitados. Os micro-precipitados e as inclusões geralmente constituem sítios de nucleação para a formação de "pits" porque possuem composição química diversa da matriz (material do cristal hospedeiro). Como estes micro- precipitados possuem um tamanho bastante limitado (na ordem de nm), os "pits" relacionados com eles são achatados e crescem somente

horizontalmente frente a um ataque químico adequado. Por isso o tamanho destes "pits" dependem da duração do ataque (tempo de ataque) e são várias ordens de grandeza maior do que os próprios precipitados.

Na FIGURA III 29- são mostradas fotomicrografias, do cone de um cristal de GaSb dopado com Al, no plano (110), mostrando estriações, pequenos precipitados ou inclusões. Ataque $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [5:1:1] por 2 min. Observa-se as flutuações da interface sólido-líquido durante a formação do cone do cristal, a linha de refusão estendida a toda a interface separando o cone do corpo do cristal e no final do cone, o surgimento de uma faceta e a sua posterior eliminação pela refusão estendida a todo o cristal quando a velocidade de crescimento é modificada.

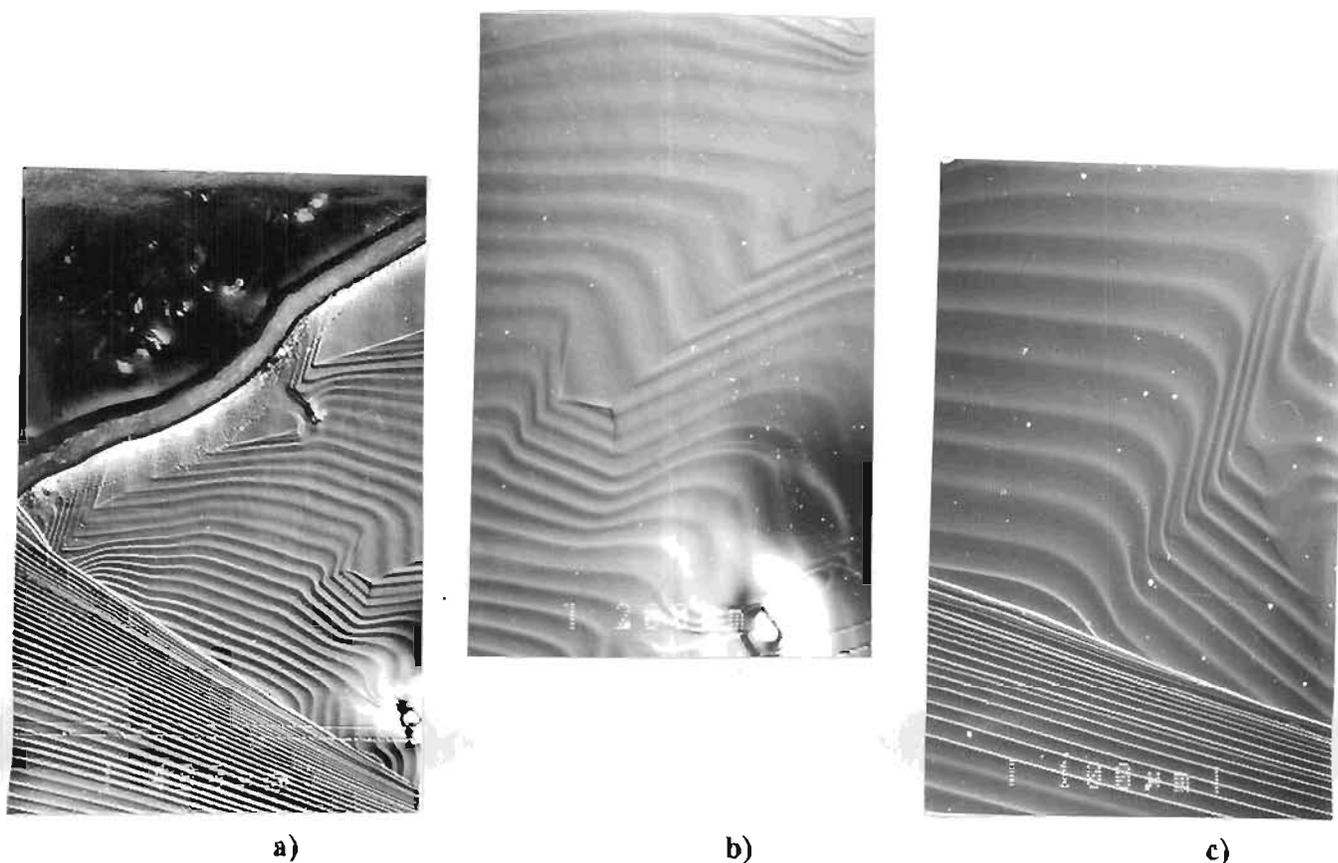


Fig. III- 29- Fotomicrografias do cone de um cristal de GaSb dopado com Al, no plano (110), mostrando estriações e pequenos precipitados ou inclusões. Ataque $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [5:1:1] por 1 min. Observa-se as flutuações da interface sólido- líquido durante a formação do cone do cristal, a linha de refusão estendida a toda a interface separando o cone do corpo do cristal. Foto b) e c) detalhes da foto a).

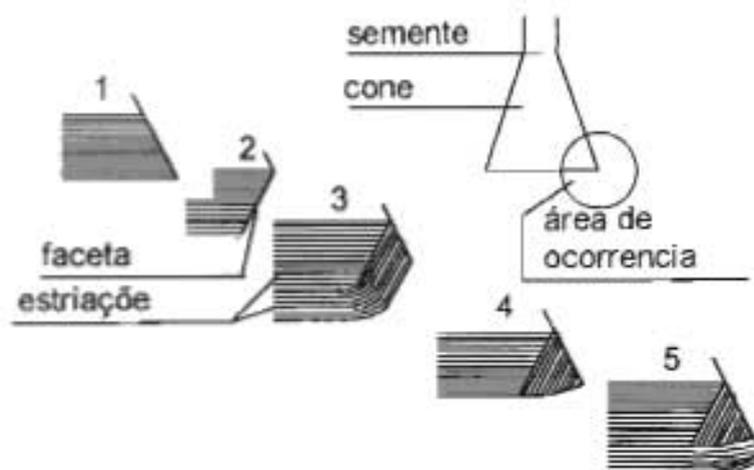


Fig. III-30- Esquema explicativo do surgimento e da eliminação de uma faceta no cone do cristal. Onde (1) interface plana; (2) refusão localizada; (3) solidificação com excesso de soluto; (4) ajuste entre o eixo térmico e o rotacional; (5) interface plana [45].

Na FIGURA III-30, tem-se um esquema explicativo do surgimento e da eliminação de uma faceta no cone do cristal ⁴⁵. Onde (1) corresponde ao alargamento do cone com uma interface plana; (2) corresponde ao processo de refusão local, com o surgimento de um facetamento na periferia do cristal, provavelmente devido a não simetria entre o eixo térmico e o rotacional; (3) nesta etapa o acúmulo de Al em frente a interface, devido ao processo de refusão, causa um desvio nas estriações; (4) novamente ocorre a refusão, porém em toda a interface sólido-líquido (decorrência da melhoria do ajuste entre o eixo térmico e o rotacional); (5) o crescimento do corpo do cristal continua normalmente.

Precipitados

Nos cristais de GaSb obtidos por LEC, quando o cristal foi solidificado com excesso de Antimônio (isto é, excesso de 1% de Sb em peso na carga, crescidos com pressão entre 4 a 10 atm. na câmara de puxamento), foram observados precipitados do tipo mostrado na fotomicrografia da FIGURA III-31, plano (111) Ga, sendo na foto a) sem ataque; na foto b) com ataque de bromo-metanol e na c) ataque com $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$ [5:1:1].

Os precipitados quando analisados por EDS (APÊNDICE I, FIGURA A1-5) e Raio- X na microsonda apresentaram o composição muito próxima a do eutético Ga-Sb (APÊNDICE I). Sendo que, para os precipitados encontrou-se aproximadamente, em porcentagem atômico 86 % de Sb e 13 % de Ga. Para a matriz, aproximadamente, em porcentagem atômico, 50.3 % de

Sb e 49.6 % de Ga. O que demonstra que praticamente todo o Sb em excesso na matriz foi precipitado. A FIGURA III-32 mostra duas fotos a) Ga e b)Sb, obtidas por Raio-X, no SEM, para os precipitado da superfície da amostra da FIGURA III-31 mostrando a predominância do Sb nos precipitados. Na foto b) da FIGURA III-31 b) e c), observa-se que os precipitados localizam-se preferencialmente nas linhas das maclas. Neste caso, os precipitados poderiam ter sido a causa do surgimento das maclas ou estarem impedindo o avanço das mesmas.

Em muitos dos cristais de GaSb, crescidos sob fluxo gás inerte na câmara de puxamento, com excesso de 1% de Sb em peso na carga, foram encontrados o mesmo tipo de precipitado, apresentado na FIGURA III-31, somente no início do pescoço, bem junto a semente.

Provavelmente, a ocorrência destes precipitados esteja vinculada ao excesso de Sb acumulado na semente, que funciona como um ponto frio para a deposição de Sb que se difunde da carga antes da fusão do encapsulante ($\sim 450^{\circ}\text{C}$)⁵ e o completo encapsulamento da mesma.

Como não foram observados estes tipos de precipitados no corpo do cristal pode-se supor que a preparação da composição da carga, para o crescimento de cristais por Cz, deve levar em conta a pressão da atmosfera dentro da câmara de puxamento.

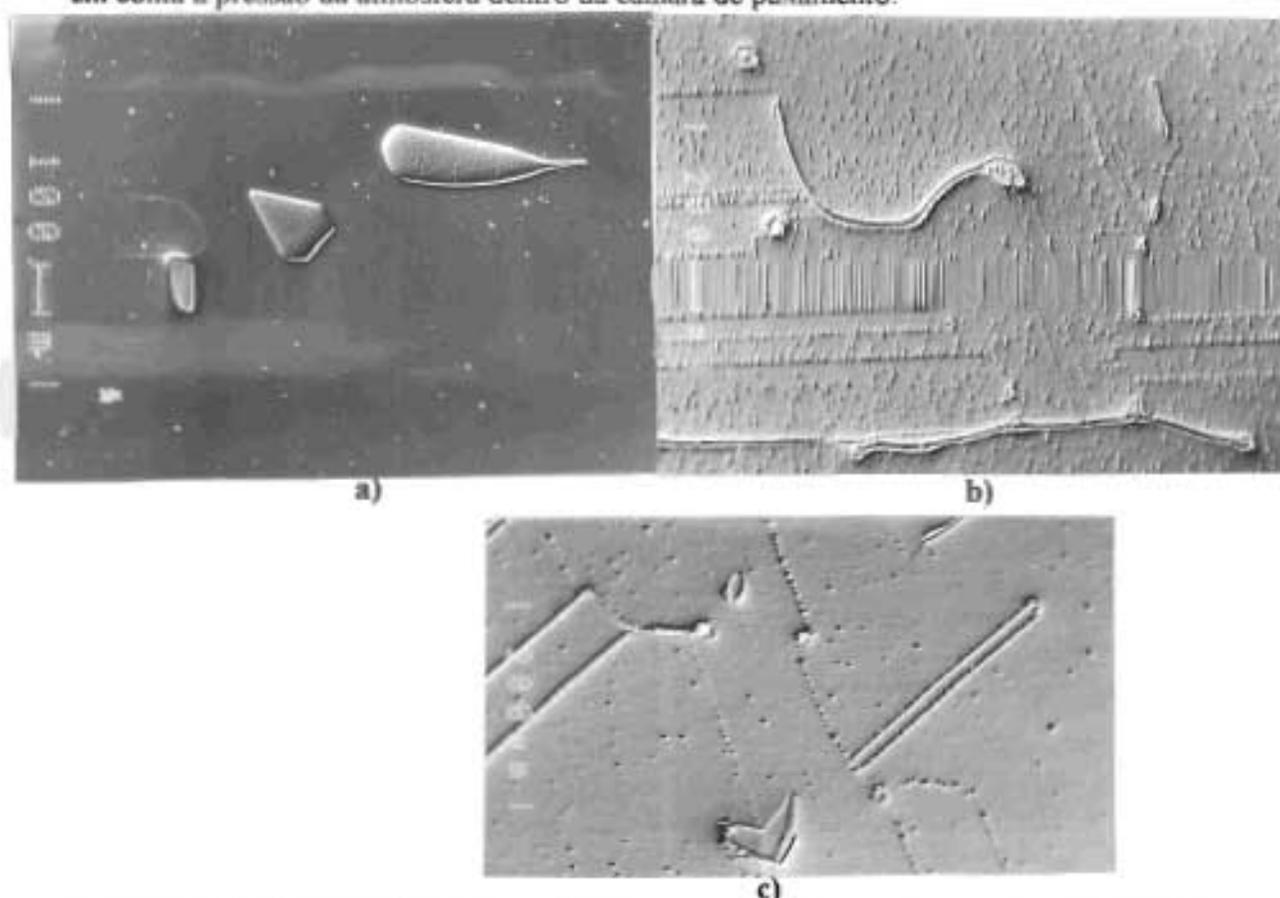


Fig. III-31- Fotomicrografia de precipitados encontrados em alguns cristais de GaSb, no plano (111) Ga, foto a) sem ataque; foto b) com ataque de bromo-metanol e c) ataque com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [5:1:1].

Outros tipos de defeitos, provavelmente de natureza constitucional, foram observados no pescoço de alguns cristais de GaSb dopados com Al, os quais não puderam ser identificados por EDS e pela difração de Raio-X, talvez por possuírem uma composição muito próxima a

da matriz e a técnica utilizada na sua identificação, não ter sido suficientemente sensível. Na FIGURA III-31 podem ser observados estes defeitos. Ataque $H_2SO_4 + H_2O_2$ [5:1] por 5 min. Plano (111)Ga. Foto c) imagem SEM.

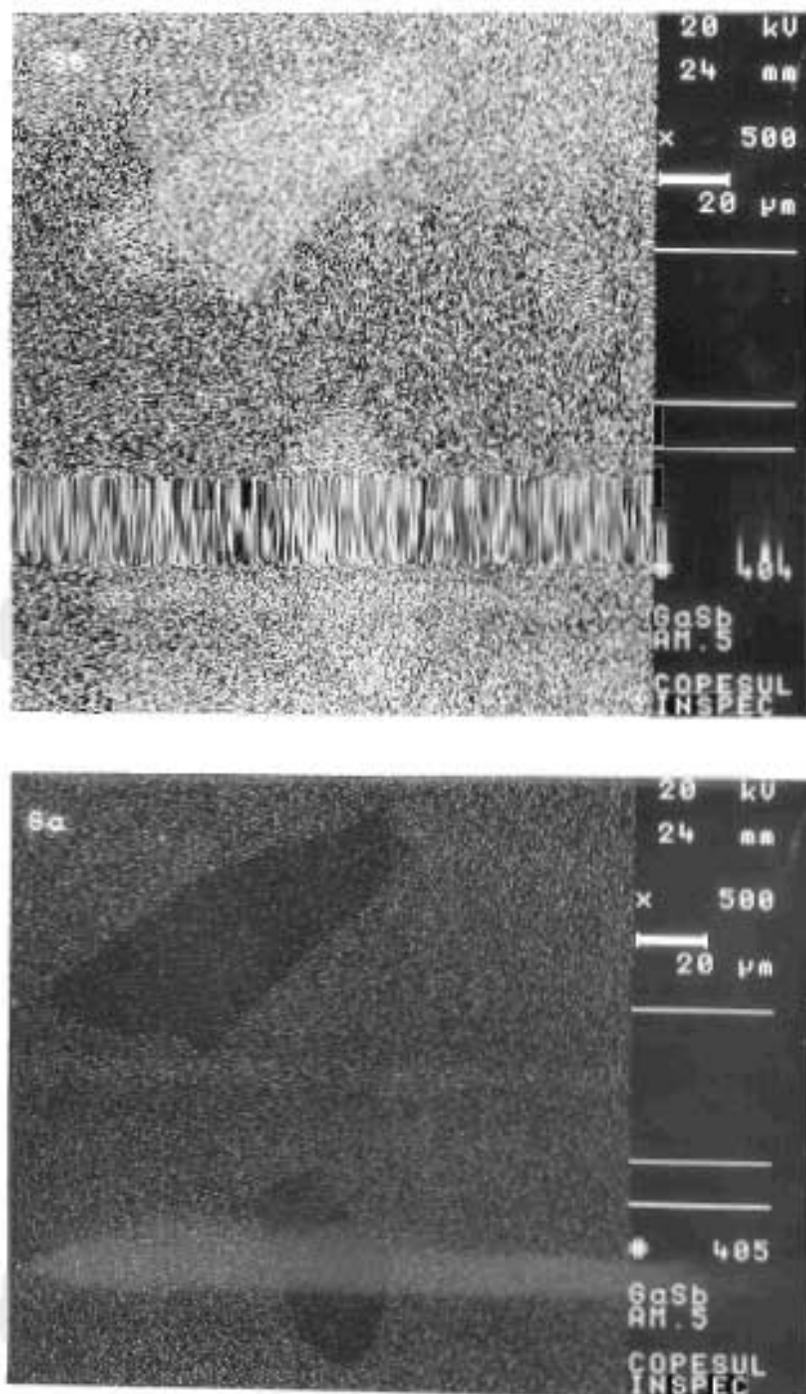
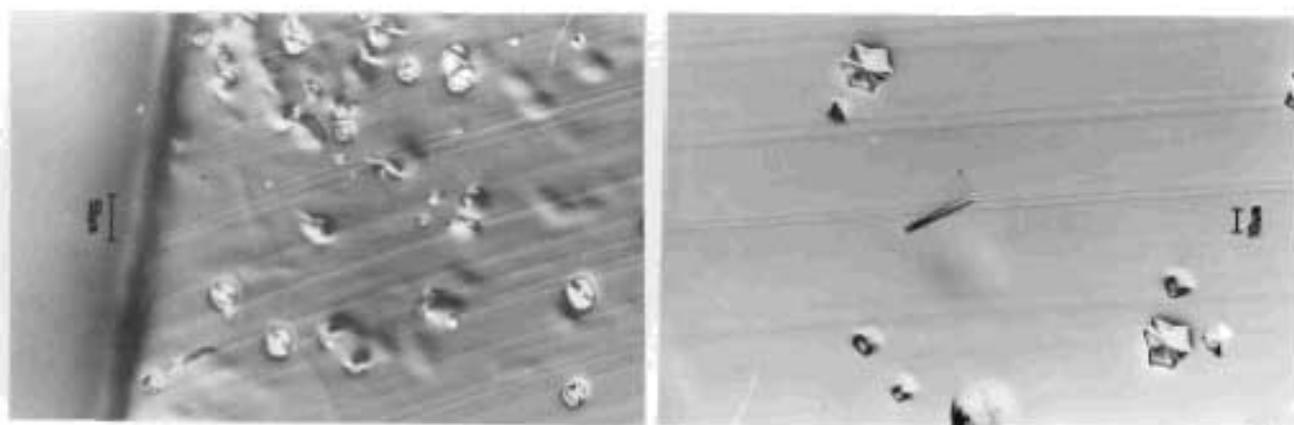
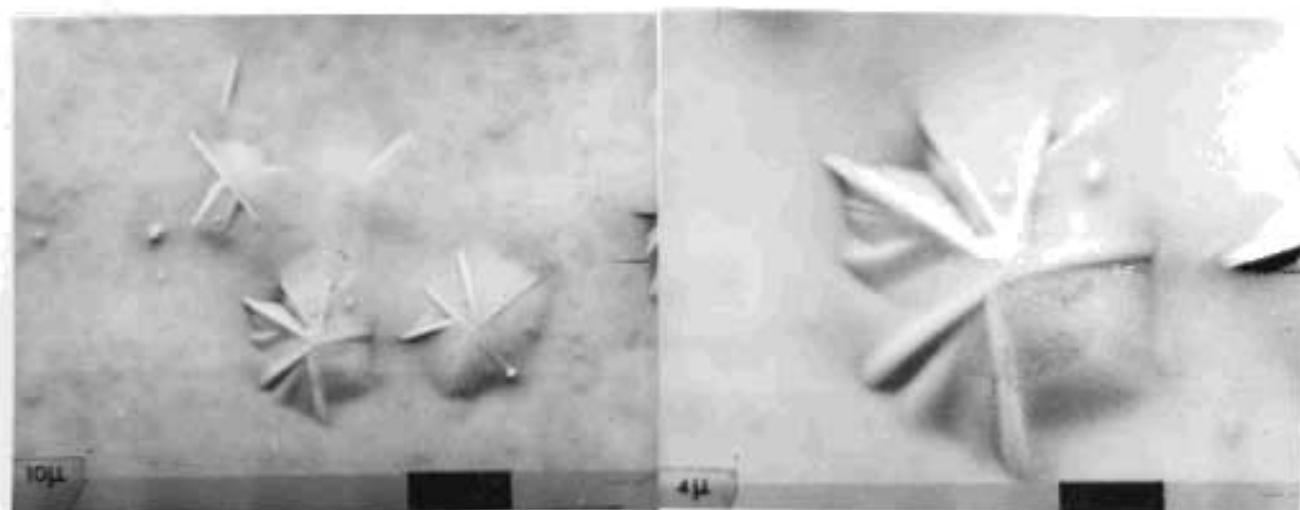


Fig.III-32- Imagem do Raio -X do SEM para Sb e Ga nos precipitados encontrados em cristais de GaSb.



a)

b)



c)

Fig. III-33- Fotomicrografias de defeitos encontrados no pescoço de alguns cristais de GaSb dopados com Al. Ataque $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ [5:1] por 5 min. Plano (111)Ga. Fotos a) b) Normanski e c) imagem SEM.

A formação das discordâncias, em algumas vezes, está relacionada ao *Super Resfriamento Constitucional* (SRC). O grau de SRC em frente a uma interface sólido-líquido depende da relação entre o gradiente de Temperatura real (T_{real}) e a Temperatura do líquido (T_{CL}) como mostra a FIGURA III-34

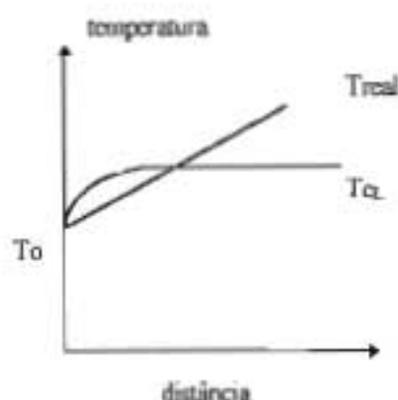


Fig.III-34- Perfil dos gradientes de temperatura em frente a uma interface sólido-líquido, mostrando a quantidade de SRC, dado pela intersecção da temperatura real (T_{real}) com a temperatura do banho a partir da interface devido a variação do soluto na mesma (T_{ca}). Onde T_o é o ponto de fusão.

Quanto maior o SRC maiores os problemas de segregação no cristal. As impurezas, o acúmulo de dopante^{184,195}, ou o excesso de um dos componentes da carga, responsáveis pelo SRC, podem ser incorporados pelo sólido em quantidades suficientes para que ocorra a precipitação. Estes precipitados são geralmente decorados por agrupamentos de discordâncias como pode ser observado na FIGURA III-35 reveladas por $D_{1/4} S_{1/5}$ em 2 min.

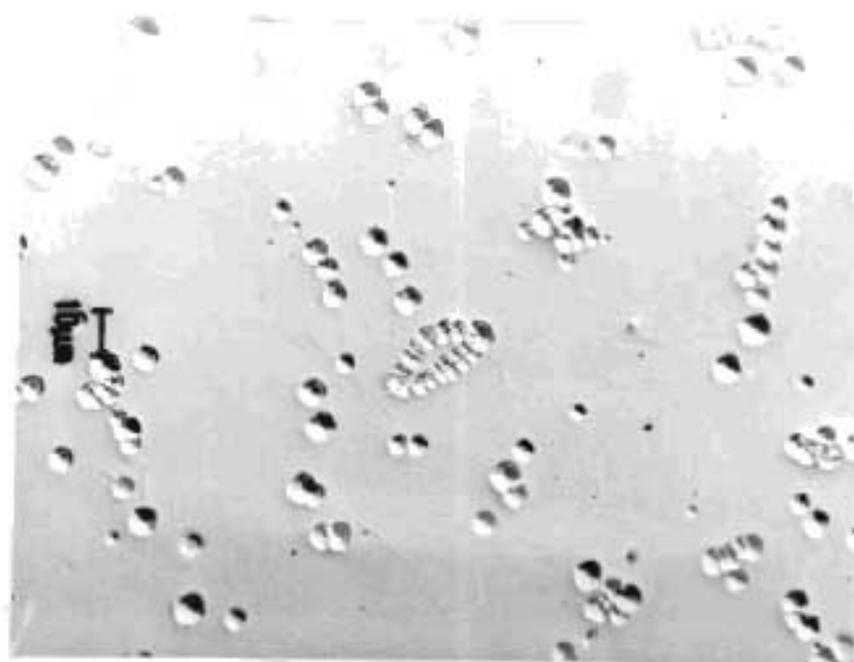


Fig.III-35- Discordâncias decorando algumas precipitações (em forma de linha), GaSb dopado Al, plano (110), ataque $D_{1/4} S_{1/5}$, por 2 min. Fotomicrografia de uma lâmina retirada da parte final de um cristal de GaSb dopado com Al.

As figuras de ataque reveladas pelos reagentes N°6 e N°7, mostraram as condições dos cristais de GaSb tipo-p após o crescimento, quanto aos defeitos típicos dos semicondutores III-V obtidos por LEC. A seletividade destes reagem frente aos defeitos e a praticidade do método de ataque fazem com que eles sejam recomendados para a revelação e contagem do número de discordâncias em substratos de GaSb tipo-p com bastante segurança.

Pode-se destacar ainda, quanto ao reagente N° 7 que permite a distinção de defeitos de natureza constitucional, além da praticidade na utilização de um único ataque a seletividade na revelação de estriações em cristais de GaSb tipo-p.

Conclusões:

Com os experimentos realizados no crescimento de cristais de GaSb, pela técnica LEC e com os métodos de análise utilizados, pode-se concluir que:

- O coeficiente de segregação efetivo, encontrado para o Al em cristais de GaSb, foi de $1.05 \pm 0.06 \leq k_{ef} \leq 1.59 \pm 0.45$, para os diversos parâmetros de crescimento utilizados.
- Esta segregação preferencial para o sólido no Antimonieto de Gálio ($k_{ef} > 1$), promove a diminuição do número de discordâncias, principalmente no cone do cristal, evitando que as mesmas ali geradas se propaguem para o corpo do mesmo.
- O endurecimento mais significativo, no plano(111) do lado Sb, nos cristais de GaSb dopados com Al, observado pelos resultados obtidos com os testes de microdureza, pode estar relacionado com a preferência do dopante pelos sítios do Ga na rede cristalina.
- A vibração ultrasônica, injetada no banho durante o crescimento dos cristais, através do fundo do cadinho, inibe durante certo período de tempo a formação das estrias rotacionais. A energia vibratória, injetada no banho pelo ultra-som, faz com que ocorra um decréscimo no diâmetro dos cristais, provavelmente, como consequência do aumento da temperatura do banho promovida por esta energia.
- Melhores resultados na atenuação das estrias poderiam ser alcançados utilizando-se um transdutor de ultra-som com potência maior que a utilizada (maior que 50W). Isto é, sabe-se que a diminuição do diâmetro do cristal, quando da aplicação do ultra-som, está relacionada com a potência sonora aplicada e que os melhores resultados neste trabalho foram obtidos onde a redução proporcional do diâmetro foi mais acentuada.
- Os defeitos estruturais nos cristais de GaSb tipo-p, crescidos por LEC, podem ser bem caracterizados através de técnicas metalográficas com reagentes químicos adequados. Dos reagentes químicos testados, nas lâminas de GaSb tipo-p, o que apresentou os melhores

resultados quanto a seletividade na revelação de defeitos de natureza cristalográficas e constitucionais, foi o reagente a base de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ na composição [5:1], diluído ou não em 1 volume de H_2O , resfriados a baixo de 20°C .

- O reagente $\text{D}_{1/4} \text{S}_{1/5}$ mostrou-se eficiente na revelação de defeitos de natureza constitucional, principalmente no caso de estriações em cristais de GaSb tipo-p..
- Entre os defeitos observados, como discordâncias (de origem constitucional e as originadas pelas tensões térmicas), estriações e precipitados, cabe destacar estes últimos. Nas áreas onde foram observadas grandes quantidades de precipitados, a matriz apresentou uma composição quase estequiométrica (Ga ~ 50% atômico e Sb ~50% atômico) e os precipitados uma composição próxima a do eutético Ga-Sb. Isto leva a supor que a tendência do excesso de Sb em cristais de GaSb é de precipitar na composição eutética.

Sugestões para Futuros Trabalhos.

- Estudar os efeitos da adição de quantidades maiores de Alumínio na densidade de discordâncias em cristais de GaSb.
- Estudar os efeitos da vibração ultrasônica nas estrias rotacionais em cristais de GaSb, utilizando transdutores com potências maiores que 50W.
- Estudar a origem dos micros-defeitos que geram as discordâncias do tipo grown-in em GaSb dopado Al, reveladas pelos reagentes químicos, por técnicas mais sensíveis tais como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia por Catodoluminescência ou Fotoluminescência.
- Estudar a obtenção de "mixed crystals" de GaAlSb utilizando-se vibração ultrasônica.

Bibliografia:

- 1- KANE, P.F., LARRABEE, G.B. **Characterization of Semiconductor Materials**.
Mc Graw- Hill Book company, 1-211.
- 2-FORNARI, R., DEDAVID, B., SENTIRI, A. & CURTI, M. **Reproducible Thermal Annealing for The Preparation of Semi-insulating Undoped InP**, a ser presentato: 8th Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Jun 6-10, Warsaw, Poland, 1994.
- 3-WEISBER, L.R. Group III-V Compounds em: GILMAN, J.J. **The Art and Science of Growing Crystals**, New York, John-Wiley & Sons, 381-387, 1963.
- 4-RUNYAN, W.R. **Semiconductor Measurement and Instrumentation**, New York, MacGraw-Hill Book Company, 21-152, 1975.
- 5- SCHULZ, M. & WEISS, H. **Semiconductors: Tecnology of III-V, II-IV and non-tertahedrally bonder compounds**, New Series, III/ 17d, Springer Verlag, 1984.
- 6- LANDOLT & BÖRNSTEIN **Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds**, New Series III/17a, Springer Verlag, 1984.
- 7-HÄRSY, M., et al. *Direct Synthesis and Crystallization of GaSb*. **J. of Crystal Growth**, 53, 234-238, 1981.
- 8-PESSETTO, J.R. & STRINGFELLOW, G.B. $Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$ **PHASE DIAGRAM**, **J. Crystal Growth**, 62, 1-6, 1983.
- 9-BURNS, J.W. *Epitaxial Growth of GaSb from the Liquid Phase*. **Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME**, 242, 432-436, 1968.
- 10- FRANCHI, S. **Epitassie da Fase Vapore ed Epitassia da Fasci Molecolari**, em *Nucleazione e Crescita Monocristallina nella Preparazione di Materiali Tecnologicamente Avanzati*. S Carrà & c. Paorici ed., 50, 1985.
- 11-PLAMPLIN, B.R. **Crystal Growth Methods**. Oxford, Pergamon Press, 1980.
- 12-CZOCHRALSKI, J. *Ein Neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. **J. Z. Phys. Chem.**, 92, 219, 1918.
- 13-MULLIN, J.B. et al. *Liquid Encapsulation Crystal Pulling at Higt Pressure*. **J. of Crystals Growth**, 3(4), 281-285, 1968.
- 14-MIYAZAWA, S. et al. *Process for Manufacturing Boron-Doped Gallium Arsenide Single Crystal*, **United States Patent**, n°4, **528, 061**, jul.(1985).
- 15-MAGNANINI, R. & ZANOTTI, L. *Monocristalli di Arseniuro di Gallio*. **Fisica e**

- Tecnologia**,13, (3),123-148,1990.
- 16-KATSUI, A.&UEMURA, C. *LEC Growth of GaSb Single Crystals Using Boric Oxide. Jpn. J. of Appl. Phys.*, 19(6),318-320,1980.
- 17-COCKAYANE,B. et al. *The Czochralski Growth of Gallium Antimonide Single Crystals under Reduting Conditions. J. of Crystals Growth*, 58,267-272, 1982.
- 18-KRUH, R. & STERN, K.H. *The Effect of Solutes Proprieties and Structure of Liquid Boric Oxide. J. Americ Chim.Soc.*,78,278-281,1956.
- 19-MIYAZAWA, S.; KONDO,S. & NAGANUMA, M. *A Novel Encapsulant Material for LEC Growth of GaSb. J. Crystal Growth*, 49,670-674, 1968.
- 20--LI, P-C., GHOSE,A.C., and SU,G.J. *Viscosity Determination of Boran Oxide and Binary Borates. J.of The American Ceramic Soc.*,45, (2), 82-88,(1962).
- 21-WEINER,M.E., LASSOTA, D.T.,and SCHATZ, B. *Liquid Encapsulated Czochralski Growth of GaAs. J.Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 118,(2), 301-306, 1971.
- 22- FORNARI, R. Tesi di Laurea: **Crescita L.E.C. e Caratterizzazione di Monocristalli di Arseniuro di Gallio**. Facoltà di Scienze Mat. Fisiche e Nat.- Università degli Studi di Parma,Itália,1979.
- 23-SWALIN, R.A. **Thermodynamics of Solids**. N.York, John Wiley, 2°ed.,1962
- 24-KRÖGER,F.A. *Defect Chemistry in Cristalline Solids. R. Mater. Sci*,7, 449-475, 1977.
- 25- ALIEV, M.J.,SAFARALIEV, G.I. & ABDINOVA,S.G., *About the Role of Minority Carries in the Impurity Conduction of GaSb. Phys.Stat.Sol.*,22,741-745,1967.
- 26-MORAVEC, F. *Growth and Characterization of GaSb Single Crystals. J. of Crystal Growth*, 128, 457-461,1993.
- 27-HENDERSON,B. **Defects in Crystalline Solids**.Edward Arnold, 1972, 105-135.
- 28-LAISTER,D & JENKINS,G.M. *Defomation of single Crystals of Gallium Arsenide, J. of Materials Science*,8, (1218-1348),1973.
- 29-ONO, H. *Axial Dislocations in LEC-Grown In-Doped GaAs Crystals. J.of Crystal Growth*,102, 949-956, 1990.
- 30-CARTER,C.B., ROBERTS, J.S. & WOOD, C.E.C. *Glide of Dislocations in III-V Componds. Appl. Phys. Letters*, 38,(10), 805-807,1981.
- 31-DUSEAUX, M. & JACOB, G. *Formation of dislocations during liquid encapsulated*

- Czochralski growth of GaAs single crystals. Appl. Phys. Lett.*, **40**,(9) 790-793, 1982.
- 32-COCKAYNE, B., BROWN, G.T. & MacEWAN, W.R. *Dislocations Clusters in Czochralski grown single Crystals. J. of Crystal Growth*, **51**, 461-469, 1981.
- 33-CHALMERS, B. **Principles of solidification.**, J. Wiley & Sons, N.Y., 1964.
- 34-MÜLLER, A. Tese de Dr: **Solidificación de Metales Bajo Presion.** CNEA, Dep. de Metalurgia-B. Aires, Ar., 1974.
- 35-ROSENBERGER, F., **Fundamentals of Crystal Growth I.** Springer-Verlag, Germany, 1979.
- 36-WITT, A.F., LICHTENSTEIGER, M., GATOS, H.C. *Experimental Approach to the Quantitative Determination of Dopant Segregation During Crystal Growth on a Microscale: Ga doped Ge. J. Electrochem. Soc.* **120**, 11-19, 1973.
- 37-BURTON, J.A., PRIM, R.C., SLICHTER, W.P. *The Distribution of Solute in Crystal Growth of the Meltin. J. of Chim. Phys.*, **21**,(11), 1953.
- 38-DASH, W.C. *Growth of Silicon Crystals Free from dislocations. J. Appl. Phys.*, **30**(40), 459-474, 1959.
- 39-FORNARI, R., PAURUCI, C., ZANOTTI, L., ZUCCALLI, G. *Dislocation- Free Silicon Dopped Gallium Arsenide Grown by LEC Procedure. J. of Crystals Growth*, **63**, 415-418, 1983.
- 40- SCHVZOV, C.E., SAMARASEKERA, I.V. & WEINBERG, F. *The effect of Crystal Radius Fluctuations on the stress field in LEC Gallium Arsenide. J. of Crystal Growth*, **85**, 142-147, 1987.
- 41-SERIES, R.W. and HURLE, D.T. J. *The Use of Magnetic fields in semiconductors Crystal Growth. J. of Crystal Growth*, **113**, 305-328, 1991.
- 42-KUMAGAWA, M., OKA, H., QUANG, N.V. & HAYAKAWA, Y. *On the Ultrasonic Wave- Introduced Crystal Pulling Method. Jpn. J. Appl. Phys.* **19**,(4), 753-754, 1980.
- 43-FORNARI, R. *Influence of Iron Content on Eletrical Characteristics and Thermal Stability of LEC Indium Phosphide. J. Elect. Materials*, **20**,(12), 1043-1048, 1991.
- 44-MÜLLER, G. HOFMANN, D., KIPFER, P., MOSEL, F. *The Preparation fo Fe-Doped and Nominally Undoped Semi-Insulating InP.2. Int. Conf. on InP & Related Materials*, Denver, (USA), April, 1990.

- 45-BUNOD, P. These de Doctorat: **Estude des Interactions Defauts Pontuels-Dislocations dans GaAs: Imagerie de Photoluminescence, Revelations Chimique et Recuits Thermique**. Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble-Universitè J.Fourier , Grenoble, France, 1989.
- 46- FORNARI, R., KUMAR, J., CURTI, M. and ZUCCALLI,G. *Growth and Proprieties of Bulk Indium Phosphide Doubly Doped whit Cadmium and Sulphur*. **J. of Crystal Growth**, 96, 795-801, 1989.
- 47-DEDAVID, B.A., FORNARI, R.& MORIGLIONI, M. *Double Doping: A method to Decrease Dislocation Densities in LEC InP Crystals*. **Fifth Intr. Conf.on Indium Phosphide and Related Materials**, Apr.19-22, Paris-France, 644, 1993.
- 48-Catálogo de vendas da MCP Electronic Materials Ltd., 1992.
- 49- ZANOTTI, L. & PAORICI, C. *Fundamental Aspects of Crystal Growth from the Melt*. **Proceedings of Intern.School on Crystal Growth and Characterization of Advanced Materials**, nov.30-dec.10, Habana- Cuba, 3-30, 1987.
- 50-ZANOTTI, L. *Tecniche di Crescita Massiva di Materiali Semiconduttori*, **12° Corso-Seminario Scientifico-Tecnico di Lecce**, Castro Marina-Lecce- Italia, 2-29, 1989.
- 51-CHAMPNESS, C.H. & SHIH, I. *Effect of Thermal Gradients During Czochralski Growth of Tellurium Crystals*. **J. of Crystal Growth**, 51, 195-202, 1981.
- 52- LANGLOIS, W.E. *Digital Simulation of Czochralski Bulk Flow in a Parameter Range Appropriate for Liquid Semicondutors*, **J. Crystal Growth**, 42, 386-399. 1977.
- 53-MIYIARI, H., INADA, T. & FUKUDA, T. *Growth and Proprieties of InP Crystals Grown by The Magnetic Field Applied LEC Method*, **J.of Crystal Growth**, 79, 291-295, 1986.
- 54-MOSEL, F., Tese de doutorado: **Kritallzüchtung von Semiisolierenden Fe-dotierten InP- Kistallen mit dem Czochralski- Verfahren (LEC)**. Universität Erlangen-Nürnberg, Ergangen, Alemanha, 1993.
- 55-QUANG, N.V., HAYAKAWA, Y. & KUMAGAWA, M. *Influence of Mechanical Vibrations on Microscopic Growth Rates in GaSb Pulled Crystals*. **Jpn .J. of Appl.Phys.** ,20 (2), 329-333, 1981.

- 56-HAYAKAWA, Y., NAGURA, M. & KUMAGAWA, M. *Exclusion of Rotational Striations in Pulled Crystals by an Improved Czochralski Method. Semicond. Sci. Technol.*, **3**,372-376, 1988.
- 57-HAYAKAWA, Y. SONE, Y., TATSUMI, K. & KUMAGAWA, M. *Effect of Ultrasonic Vibrations on InSb Pulled Crystals. Jpn. J. of Appl. Phys.*,**21** (9),1273-1277, 1982.
- 58- POLOTSKY, I.G. et al. *Effect of an Ultrasound on the Perfection of Melt-Grown Aluminium Single Crystals. Phys. of Metals and Metallography*, **21**(5), 81-84, 1966.
- 59- HAYAKAWA, Y. & KUMAGAWA, M. *Spreading Resistance of InSb Crystals Pulled under Ultrasonic Vibrations. Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, (6), 1069,1983.
- 60- HAYAKAWA, Y. & KUMAGAWA, M. *Changes of Growth Morfology in InSb Crystals Pulled under the presence of Ultrasonic Vibrations. Crystal Res. & technol.*, **20**,(1), 3-10, 1985.
- 61- HAYAKAWA, Y. SONE, Y., ISHINO, F. & KUMAGAWA, M. *Liquid Flow Patterns under the existence of Ultrasonic Vibrations. Jpn. J. Phys.*,**22**,(1), 206, 1983.
- 62- TSURUTA, T., HAYAKAWA, Y. & KUMAKAWA, M. *Effect of Ultrasonic Vibrations on the Growth of $In_x Ga_{1-x} Sb$ Mixed Crystals. Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, suppl.27-1,47-49, 1988.
- 63- NAKASHIMA, K. *Electrical and Optical Studies in Gallium Antimonide. Jpn. J. Appl. Phys* **20**,(6), 1085-1094,1981.
- 64- SANDER, W.A., et. al. *Growth and Characterization of GaSb. J. of Crystal Growth*, **78**,9-18,1986.
- 65- GARANDET, J.P., DUFFAR, T. and FAVIER, J.J. *Vertical Gradient Freeze Growth and Characterization of High Quality GaSb single Crystals. J. of Crystals Growth*, **96**, 888-898, 1989.
- 66- MERZHANOV, I.A., GEIDERIKH, V.A. & GORYACHEVA, V.I. *Calculation of Self-consistent Thermodynamic Data for Binary Systems. II. The Gallium-Antimony System. Russian J. of Phys. Chem.*, **59**(4), 506-508, 1985.
- 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 CEBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., 774-777, 1990**

- 68- McAFEE, K.B. et al. Thermodynamic Considerations in the Synthesis and Growth of GaSb. *J. of Crystal Growth*, **76**, 263-271, 1986.
- 69- SUCHOW, L. *Effect of Impurity Atom Size on Grown-in Dislocation Density of Crystals of III-V Compounds*. *Mat.Res. Bull.*, **17** (11), 1401-1406, 1982.
- 70- SEKI, Y., WATANABE, H., & MATSUI, J. *Impurity Effect on Growth of dislocations-Free InP single Crystals*. *J. of Appl. Phys.*, **47**(7), 3374-3376, 1976.
- 71- SEKI, Y., WATANABE, H., & MATSUI, J. *Impurity Effect on Grow-in dislocation density of InP and GaAs Crystals*. *J. J. Appl. Phys.*, **49**(2), 822- 1978.
- 72- WEYHER, J.L. et al. *Study of Decoration Microdefects in LEC-Grown Si-Doped GaAs Crystals by Photoetching and Laser Scattering Tomography*. *J. of Crystal Growth*, **106**, 175-180, 1990.
- 73- VAN DER PAUW, L.J. *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of discs of Arbitrary Shape*. *Philips Res. Repts.*, **13** (1), 1-9, 1958.
- 74- VAN DER PAUW, L.J. *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape*. *Philips Tech. Review*, **20** (8), 220-224, 1959.
- 75- BROWN, G.T., et al. *A Defect Etchant for Single Crystal GaSb*. *J. of Mat. Sc. Letters*, **1**, 253-256, 1982.
- 76- VAN MAU, A., AVEROUS, M. & BOUGNOT, G. *Etude du Coefficient de Segregation du Te dans le GaSb*. *Mat. Res. Bull.* **7** (8), 857-864, 1972.
- 77- PFANN, W. *Zone Melting*. J. Wiley & Sons, 1-309, N.Y., 1966.
- 78- HAYAKAWA, Y., OHSAWA, H. & KUMAGAWA, M. *Crystal Growth of AlGaSb Bulk Crystals*. *Report to Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 1-27, 1994.
- 79- BISCHOPINK, G., BENZ, K.W. *Growth of $Al_x Ga_{x-1} Sb$ Bulk Material from metallic solution*. *J. of Crystal Growth*, **108**, 465-472, 1991.
- 80- DEDAVID, B A., MÜLLER, A. *Purificação de Alumínio por Fusão Zonal Horizontal*. *Maquinas & Metais*, 256, 1987.
- 81- MÜLLER, G., PFANNENMÜLLER, J., TOMZIG, E. VÖLKL, J. & KÖHL, F. *Sources of Silicon Contamination in LEC-Grown InP Crystals*. *J. of Crystals Growth*, **64**, 37-39, 1983.
- 82- MAHAJAN, S., CHIN, A. K. *The Status of current understanding of InP and InGaAsP*

- Materials. J. of Crystals Growth*, **54**, 138-149, 1981.
- 83- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Microhardness of Materials*. Designation: E 384 - 89, 722 - 739, 1990.
- 84- SRINIVASAN, M. et al. *Application of Single Edge Notched Beam And Indentation Techniques to determine Fracture Toughness of Alpha Silicon Carbide*. **Fracture Mechanics for Ceramics, Rocks and Concrete. ASTM 745**, S.W. Freiman and E.R. Fuller. Eds., 46-68, 1981.
- 85- SHIMITH, S.S. et al. *Fracture Toughness of Glass Using The Indentation Fracture Technique*. **Fracture Mechanics for Ceramics, Rocks and Concrete. ASTM 745**, S.W. Freiman and E.R. Fuller. Eds., 33-45, 1981.
- 86- ARIVUOLI, D., FORNARI, R. & KUMAR, K. *Microhardness Studies of Doped And Undoped InP Crystals*. **J. of Mats. Scien. Letts.** **10**, 559-561, 1991.
- 87- COSTA, E.M. Dissertação de Mestrado: **Estudo da Obtenção e Caracterização de Monocristais de InSb pelo Método Czochralski**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, porto Alegre, R.S., 1989
- 88- Manual: LUXOL- Du PONT-Colloidal Silica- Properties, Uses, Storage and Handling.
- 89- WEYHER, J.L.- comunicação privada.
- 90- TCHANDJOU, N. these de Doctorat: **Etude des Surfaces Physiques des Semiconducteurs III-V pour L'Elaboration de Circuits IC ou OEIC**. Universite Montpllier, Sciences et Techniques du Languedoc, France, 1991.
- 91- STEPANEK, B. & SESTAKOVA, V. *Indium and Nitrogen Doping of GaSb Single Crystals*. **J. of Crystal Growth**, **123**, 306-308, 1992.
- 92- JOULLIÉ, A., GAUTIER, P., MONTEIL, E. *The Al-Ga-Sb Ternary Phase Diagram and its Application To Solution Growth*. **J. of Crystals Growth**, **47**, 100-108, 1979.
- 93- STRINGFELLOW, G.B. *Calculation of Ternary Phase Diagrams of III- V Systems*. **J. Phys. Chem. Solids.**, **33**, 665- 677, 1972.
- 94- WITT, A. F., GATOS, H. C. *Impurity Distribution in Single Crystals*. **J. of Electrochem. Soc.**, **8**, (113), 808-813, 1966.
- 95- WHEYHER, J.L. & VAN DE VEN, J. *Selective Etching and Photoetching of GaAs in CrO₃-HF Aqueous Solutions III. Interpretation of defect-related etch figures*. **J. of Crystal Growth**, **78**, 191-217, 1986.
- 96- WHEYHER, J. L. **DSL Photoetching: principles and Application to Study Nature of**

Defects in III-V materials. XX International School on Physics of Semiconductors Compounds, 26 May-1 June, Jaszowiec, Poland, 1991.

- 97- ROKSNOER, P.J et al. *Growth of Dislocation-Free Gallium- Phosphide Crystals From a Stoichiometric Melt.* **J. of Crystal Growth**, 40, 6-12, 1977.
- 98- KATSUI, A. & UEMURA, C. *GaSb single Crystal Growth in $\langle 111 \rangle$ Direction.* **Jpn. J. Appl. Phys.** 21, (7), 1106, 1982.
- 99- WILSON, L. O. *A New Look at The Burton, Prim and Slichter Model of Segregation During Crystal Growth from the Melt.* **J. of Crystal growth**, 44, 371-376, 1978.
- 100- WILSON, L. O. *The Effect of Fluctuating Growth rates on Segregation in Crystals Growth from the Melt: no Backmelting.* **J. of Crystal growth**, 48, 435-450, 1980.
- 101- WILSON, L. O. *The Effect of Fluctuating Growth rates on Segregation in Crystals Growth from the Melt: Backmelting.* **J. of Crystal growth**, 48, 451-458, 1980.
- 102- CARRUTHERS, J.R. *Origins of Convective Temperature Oscillations in Crystal Growth Melts.* **J. of Crystal Growth**, 32, 13-26, 1976.
- 103- KUMAGAWA, M., NISHIURA, M., ISHINO, F. & HAYAKAWA, Y. *Sawtoothed Line Patterns Beside The Facet and Non-facet Boundary in pulled GaSb Crystals.* **J. of Crystals Growth**, 63, 222-224, 1983.
- 104- FORNARI, R. et al. **LEC Growth and Structural Characterization of Low- EPD Co-doped Indium Phosphide.** Second International Conference Indium Phosphide and Related Materials., Dever, Colorado, April 23-25, USA, 1990.
- 105- FRIGERI, C. & Weyher, J.L. *Combined Use of EBIC and DSL Photoecting for the Quantitative Assessment of Defect Proprieties in Lec GaAs.* **J. of Crystal Growth**, 103, 268-274, 1990.
- 106- HOLT. D.B., SALVIATI, G. *Twinning and Impurity Segregation in Cr- and Fe- Doped LEC InP.* **J. of Crystal Growth**, 100, 497-507, 1990.
- 107- NOZDREVA, V.F. **Ultrasonnd in Industrial Processing and Control.** Soviet Progress in Applied Ultrasonics, Moscow, 1964.
- 108- ROZENBERG, L.D. **Sources of High-Intensity Ultrasonnd.** Acoustic Institute, Academy of Sciences of USSR, Moscow, 1966.
- 109- HIRAI, I., OBOCADA, T. *Growth of Low Dislocatiopns Density GaSb Single Crystals by*

Czochralski Method. Jpn. J. Appl. Phys, **21**, 6, 956-957, 1982.

110-TOWER, J. P. et al. *Interface Shape and Crystallinity in LEC GaAs. J. of Crystal Growth*,

114, 665-675, 1991.

111- OHMORI, Y., SUGIL, K. *LEC Growth of Te- Doped GaSb Single Crystals with Uniform Carrier concentration distribution. J. of Crystal Growth*, **60**, 79-85, 1982.

APÊNDICES.

Sumário:

Apêndice I: A) Diagramas e propriedades do GaSb.

B) Cálculo para a observação direta do EPD.

Apêndice II: A) Resumo sobre a teoria de BPS.

B) Determinação prática do coeficiente de Segregação Efetivo (k_{ef}).

APÊNDICE 1:

A) Diagramas de fase e propriedades do GaSb.

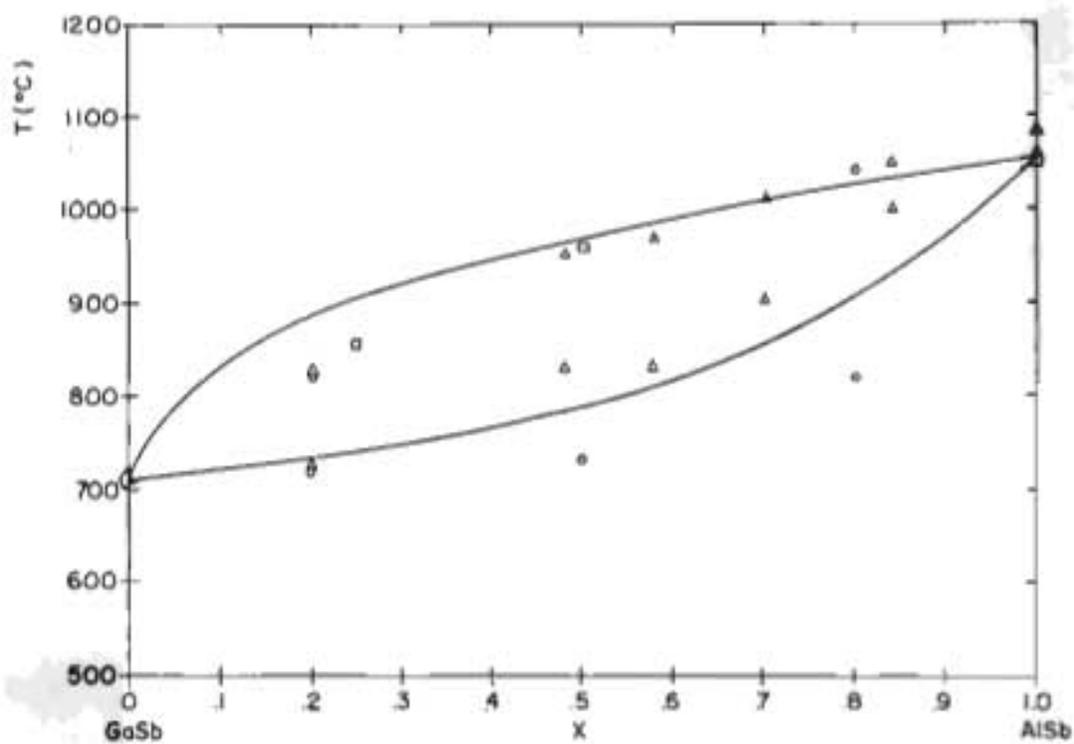


Fig.A1-1- a) Diagrama pseudo-binário GaSb - AlSb.[93].

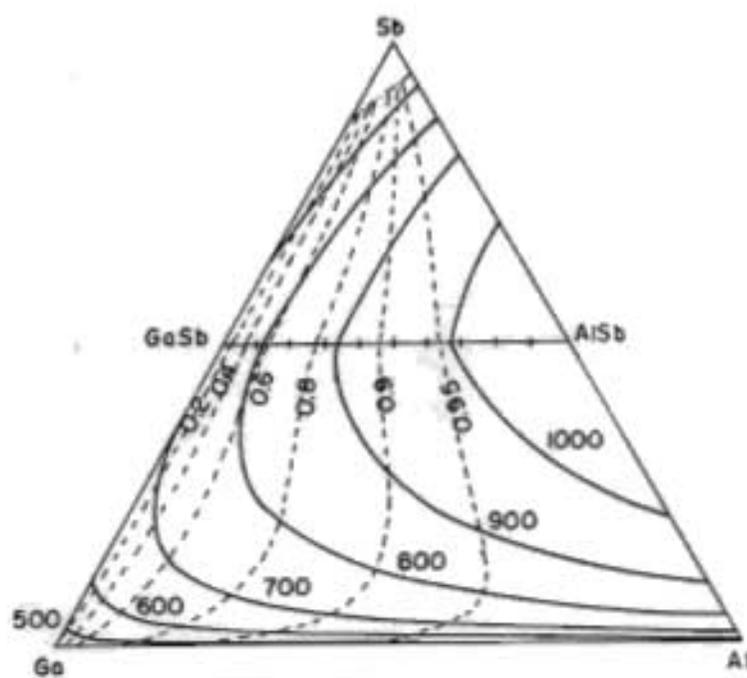


Fig.A1-1-b) Diagrama terciário Ga-Sb-Al [93].

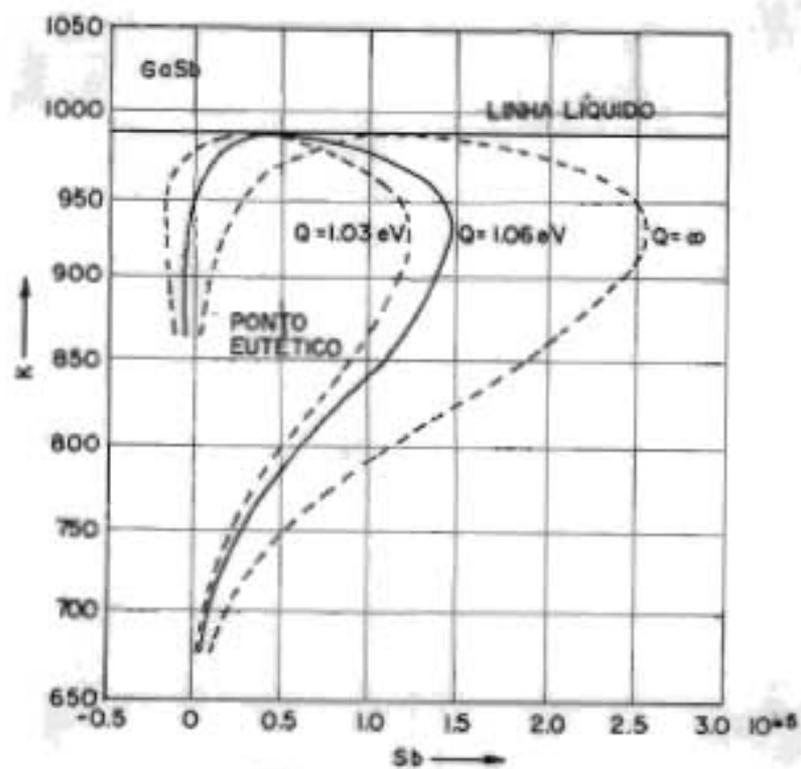


Fig A1-2- Curva solidus de GaSb para diferentes valores de Q . Temperatura X Excesso de Sb. O ponto estequiométrico equivale a $\text{Sb} = 0$. Os melhores valores experimentais foram obtidos para $Q = 1.06 \text{ eV}$ [5].

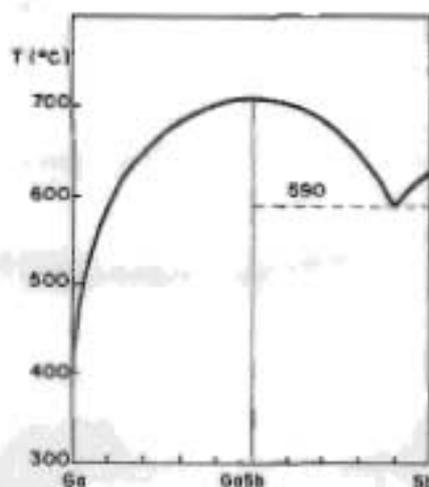


Fig.A1-3- Diagrama de fase para GaSb.

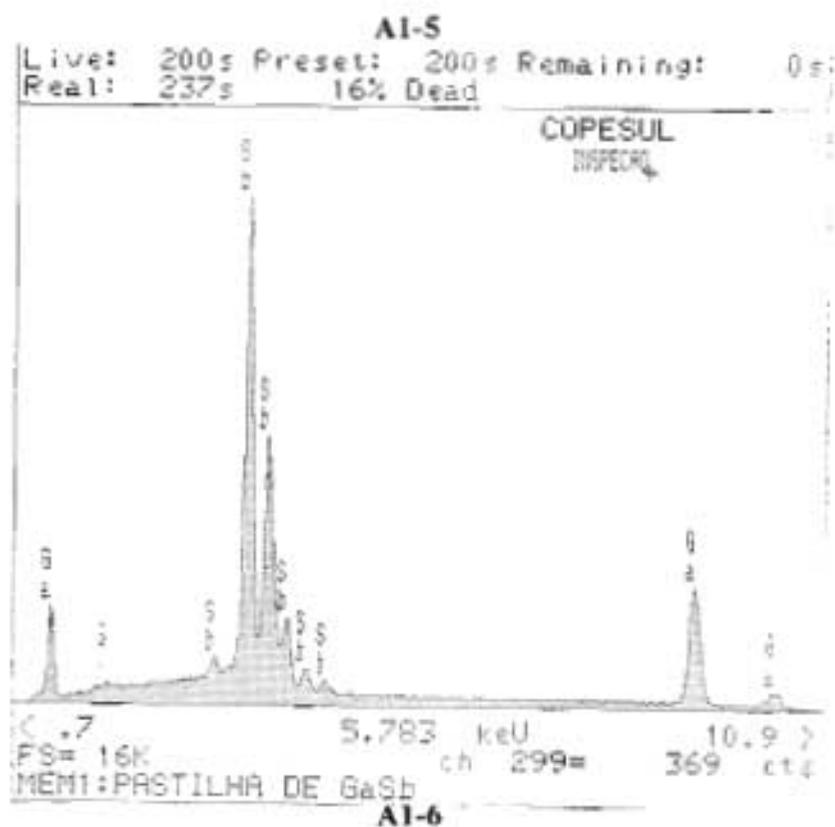
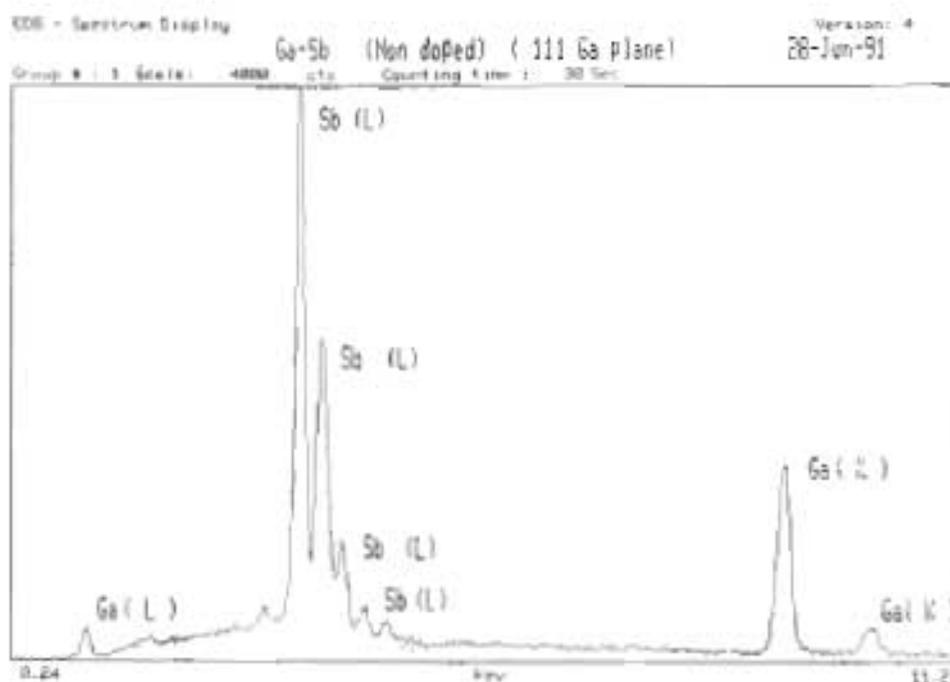


Fig.A1-5 e A1-6- Alguns exemplos do espectro de EDS -a) para GaSb não dopado e b) para uma lâmina do banho de GaSb dopado com Al, após crescimento do cristal.

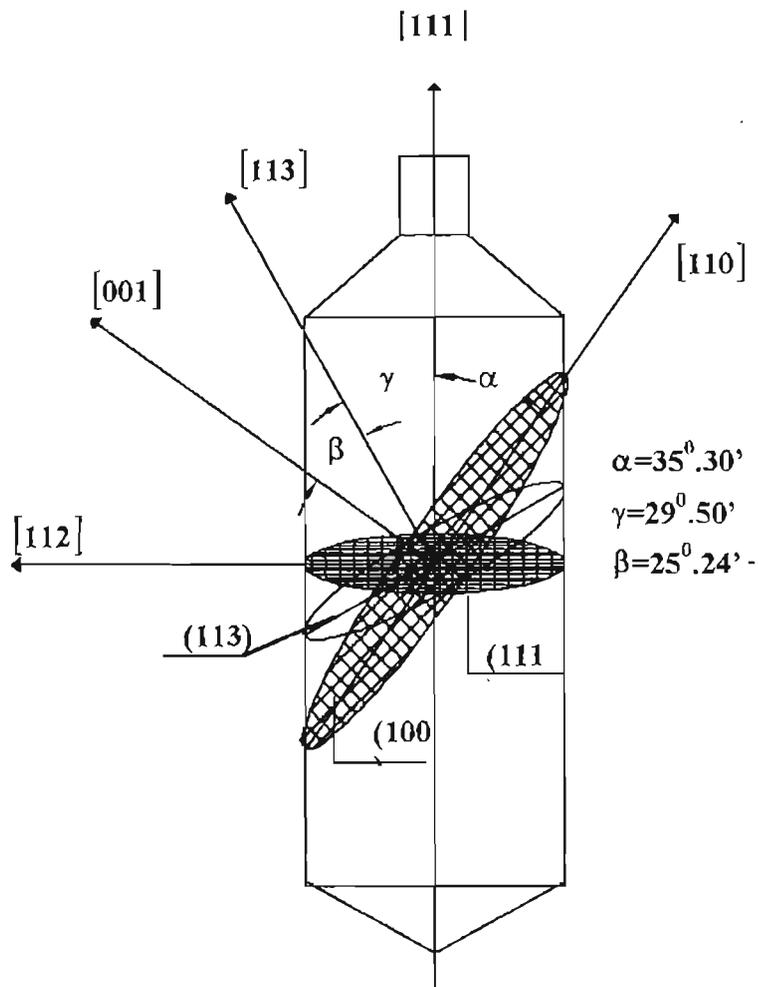


Fig. A1-7- Esquema mostrando as principais direções e planos em um monocristal de estrutura diâmanete (ou zincoblenda), calculados para auxiliar na orientação dos cortes das lâminas para as análises. $[110]$, $[111]$.

B) Cálculo utilizado para contagem direta de “pits” observados um microscópio com ocular de 10X.

Através de uma foto-escala obtêve-se que para o limite, “frame”, das fotografias polaroide cada “pit” contado por observação direta deve ser multiplicado por:

- 38.24 para a objetiva de 5X;
- 152.9 para a objetiva de 10X;
- 611.35 para a objetiva de 20X; e
- 2444.4 para a objetiva de 40X, para se ter a densidade de “etch pits” (EPD) no local da observação.

APÊNDICE 2:

A - BREVE RESUMO DA TEORIA DE BURTON, PRIM and SLICHTER.

No equilíbrio termodinâmico o coeficiente de segregação k_0 , é definido como $k_0 = C_s/C_L$, onde C_s e C_L são as concentrações de soluto no sólido e no líquido respectivamente, supondo a solidificação em um lingote cilíndrico com diâmetro constante com é mostrado na FIGURA A2-1 em um sistema de composição binária, como mostra o esquema da FIGURA A2-2. No método Czochralski, o crescimento do cristal, ou seja a solidificação ocorre em situação fora do equilíbrio, portanto se define um coeficiente de segregação efetivo $k_{ef} = C_s/C_L$.

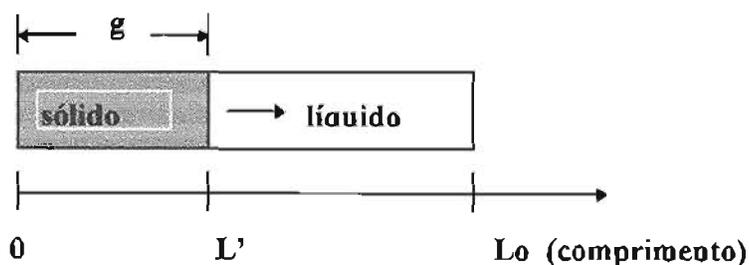


Fig. A2-1- Esquema de solidificação unidirecional num lingote cilíndrico com diâmetro constante. Onde g é a fração solidificada, L o comprimento do lingote, L' o comprimento solidificado.

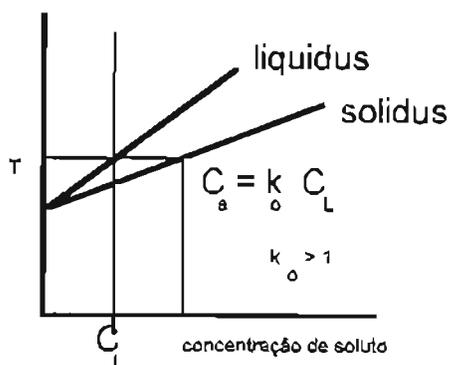


Fig. A2-2- Esquema de um diagrama Temperatura X Composição de um sistema binário para $k_0 > 1$. Onde C_s é a composição de soluto no sólido e C_L a composição de soluto no líquido.

Burton, Prim e Slichter (BPS) ³⁷, estudando as condições de solidificação e de segregação em cristais puxados por Cz, propuseram dois modelos para o cálculo do k_{ef} , que serão resumidos aqui:

No primeiro modelo proposto por BPS, a interface sólido-líquido é considerada um disco de diâmetro infinito em rotação sobre um banho semi-infinito. Através das análises hidrodinâmicas de Cochran³⁷, BPS obtém o campo real de velocidades que está sujeita a interface de crescimento;

$$V_x = -f - 0.51 \cdot w^{3/2} \cdot \nu^{-1/2} \cdot x^2 \quad (1)$$

sendo, V_x = campo de velocidades

f = velocidade de crescimento do cristal

w = velocidade de rotação do cristal

ν = viscosidade cinética do líquido

x = distância da interface.

Resolvendo a equação de difusão:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

para as seguintes condições limites:

$$C(x) = C_L, \quad \text{para } x = \infty \quad (3)$$

$$(1-k_0) f C(x) + D \frac{dC(x)}{dx} = 0, \quad \text{para } x = 0 \quad (4)$$

dx

onde D = o coeficiente de difusão. Obtém-se a seguinte solução:

$$k_{ef} = k_0 / [k_0 + (1-k_0) \exp(-\Delta)] \quad (5)$$

Onde, k_0 é o coeficiente de segregação no equilíbrio ou quando a velocidade de crescimento do cristal é infinitamente lenta.

$$\Delta = \ln \left\{ 1 - \int \exp \left[- (\xi + B \xi^3) \right] d\xi \right\} \quad (6)$$

Quando B é muito grande pode-se fazer a seguinte aproximação analítica para Δ :

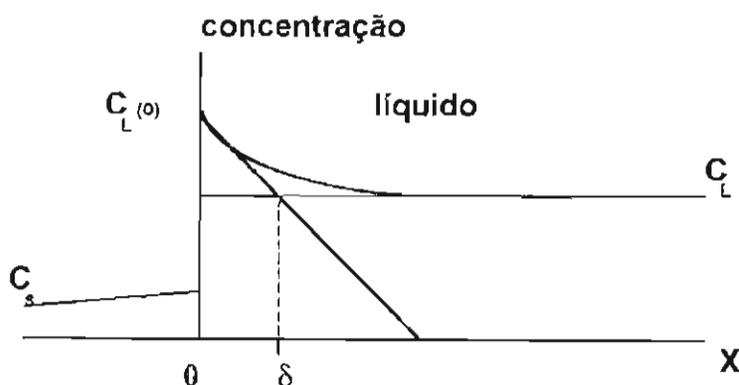
$$\Delta = 1.6 D^{-2/3} v^{1/6} w^{-1/2} f \quad \text{ou} \quad (7)$$

$$\Delta = \delta f / D \quad (8)$$

Assim, Δ permite explicitar os efeitos de v , w e f sobre o coeficiente de segregação efetivo k_{ef} . Apesar de Burton, Prim e Slichter não darem um significado físico explícito sobre a quantidade δ , esta quantidade pode ser associada a camada limite de difusão³³ mostrada na FIGURA A2-3.

Quando a velocidade puxamento é suficientemente lenta (isso é, $B^{-1/3}$ suficientemente pequeno) pode-se exprimir δ , em primeira aproximação, com:

$$\delta \approx 1,6 D^{1/3} v^{1/6} w^{-1/2} \quad (10)$$



A Fig. A2-3- Esquema definindo a camada limite de difusão δ para $k < 1$.

No segundo modelo proposto por BPS, o campo de velocidades no líquido devido a rotação é negligenciado e a equação (1) é reescrita como:

$$V_x = -f \quad (9)$$

Ao mesmo tempo a condição limite (3) é repassada para:

$$C(x) = C_L \quad \text{para } x = \delta \quad (10)$$

Se supõem implicitamente que para $x \geq \delta$ o líquido é homogêneo, $C_L = C^{te}$, portanto, que o campo das velocidades que está sujeito o líquido (que não aparece de maneira explícita neste modelo) seja suficiente para promover uma mistura perfeita no banho. Tudo se passa como se dentro da camada limite (distância entre a interface e δ) ocorresse um processo puramente difusivo como mostra a FIGURA A2-3.

A solução da equação (2) utilizando-se as condições (9), (10) e (4) pode ser escrita como:

$$C = \frac{[k_0 + (1 - k_0)\exp - fx / D]C}{k_0 + (1 - k_0)\exp - f\delta / D} \quad (11)$$

A taxa de crescimento da interface no método Cz, na prática, varia com o tempo, ou seja é função do tempo e varia periodicamente em um crescimento Cz sob rotação. A partir das constatações experimentais de O. Wilson^{99,100,101} recalcula o modelo de segregação de B.P.S. considerando a taxa de crescimento da interface dependente do tempo, isto é:

$$a(t) = a^* (1 + A \sin t)$$

Onde, a é a taxa de crescimento (adimensional), a^* é a taxa de puxamento do cristal (adimensional), A é a amplitude (se $A > 1$ ocorre a refusão durante parte do ciclo de crescimento do cristal) e t é o tempo. Se $A = 0$ o perfil de concentração de soluto no banho segue o as equações do estado-estacionário. Com isso, O.Wilson encontra o significado físico da camada limite de

difusão δ , e um modelo para explicar as flutuações segregacionais que ocorrem durante o crescimento de cristais pelo método Cz.

A.1- DETERMINAÇÃO PRÁTICA DE k_{ef}

Para a determinação prática do coeficiente de segregação efetivo, W. Pfann⁷⁷ propôs a equação: $C_s(g) = C_o k_{ef} (1-g)^{k_{ef}-1}$ onde g é a fração crescida, calculada a partir do volume total do cristal V_o e o volume solidificado V , isto é $g = V/V_o$, C_s é a concentração de soluto ou dopante no cristal e C_o a concentração inicial do soluto ou dopante. Escrevendo a equação logarítmica:

$$\log C_s/C_o = \log k_{ef} + (k_{ef} - 1) \log (1-g)$$

Graficando-se $\log C_s$ em função de $(1-g)$ obtém-se assim o coeficiente de segregação efetivo k_{ef} .