

A INFLUÊNCIA DO TELÚRIO NO COMPORTAMENTO SEGREGACIONAL DO ÍNDIO EM COMPOSTOS SEMICONDUTORES $Ga_{1-x}In_xSb$ CRESCIDOS PELO MÉTODO BRIDGMAN VERTICAL

Klein, C. C. *(1); Oliveira, G. B. V. de(2); Dedavid, B. A.(2); Heck, N. C.(1)
* Av. Bento Gonçalves, 9500 / Cx.P. 15.021 CEP 91501-970 - Porto Alegre -
RS/Brasil candidaklein@gmail.com
(1)UFRGS; (2) PUCRS

RESUMO

O objetivo do trabalho foi estudar a influência do telúrio como dopante no crescimento de cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ pelo método Bridgman convencional. O trabalho se justifica pela importância dos compostos semicondutores ternários $Ga_{1-x}In_xSb$ devido à flexibilidade das suas propriedades óticas, elétricas e estruturais, fazendo destes materiais apropriados para detectores, sensores e dispositivos termofotovoltaicos, que operam na região do infravermelho. Utilizou-se um equipamento de Bridgman vertical para sintetizar e crescer cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ dopados e não dopados e avaliar a influência do telúrio na segregação do índio. Os cristais crescidos foram caracterizados por microscopia eletrônica e por espectroscopia por dispersão de energia. Os resultados experimentais indicam que o telúrio modifica o comportamento segregacional do índio e melhora a qualidade estrutural do cristal.

Palavras – chave: crescimento, segregação, semicondutores III - V, dopantes.

INTRODUÇÃO

Compostos semicondutores baseados em antimônio, em especial InSb e GaSb, possuem banda proibida estreita quando comparados a outros compostos III-V, por isso, são utilizados em dispositivos micro e optoeletrônicos que atuam no médio infravermelho. Dispositivos baseados em semicondutores III-V são arranjos de camadas epitaxiais, crescidas sobre um substrato monocristalino^(1,2). A eficiência destes dispositivos depende da qualidade do substrato e da capacidade da rede cristalina em se ajustar à rede da camada que será crescida sobre ele ^(1,3). A inclusão do índio (In), como terceiro elemento para formar a liga $Ga_xIn_{1-x}Sb$, altera a constante de rede que pode variar de 6,1 a 6,48 Å. Além disso, gera intervalos de banda proibida (E_g) de 0,17 a 0,73 eV e vasta gama espectral, que varia de 1,7 a 7 μm ⁽⁴⁾. Estas propriedades tornam o $Ga_{1-x}In_xSb$ um material interessante para o desenvolvimento de moduladores ópticos e lasers operando na faixa de

infravermelho médio e transistores de efeito de campo^(4,5). A resposta de infravermelho deste semiconductor também é de grande interesse para multijunção de células solares e no uso em células termofotovoltaicas, uma vez que a energia de banda proibida pode variar com o ajuste da composição do x ⁽⁶⁾. Assim, o material $Ga_xIn_{1-x}Sb$ tem um futuro brilhante, mas, para todas estas aplicações, são necessários cristais homogêneos, livres de defeitos e de alta qualidade ótica^(5,6). A técnica Bridgman é um dos métodos de solidificação unidirecional utilizado para tal fim⁽⁷⁾.

No método Bridgman, o material é fundido numa espécie de ampola cilíndrica, de base cônica, que serve como substrato para a nucleação. Após a estabilização da temperatura, a ampola é deslocada lentamente através de um gradiente térmico. A solidificação se dá sobre a ponta cônica da ampola que garante a nucleação seletiva durante a solidificação direcional subsequente^(8,9).

Entretanto, crescer monocristais de $Ga_{1-x}In_xSb$, partir da fase líquida com boa qualidade estrutural é extremamente difícil^(6,10). A questão fundamental é a mudança contínua de composição do sólido ao longo da direção de solidificação, caracterizada como segregação⁽¹¹⁾. A segregação é consequência da diferença acentuada entre a solubilidade do GaSb e InSb no intervalo de solidificação, isto é, entre a linha *liquidus* e *solidus*. Vários autores, entre eles Dutta, Streicher, Fernandes e colaboradores, relatam a segregação do índio para a fase líquida durante a solidificação, sendo o coeficiente de partição entre $k= 0,22-0,24$ devido largo intervalo de solidificação da liga^(11,12,13).

Os materiais semicondutores podem ser intrínsecos (não dopados) ou extrínsecos (dopados). O GaSb intrínseco possui condutividade elétrica tipo -p (positiva), porém, quando dopado adequadamente com telúrio (Te) a condutividade torna-se tipo-n (negativa). Por outro lado, o InSb intrínseco é tipo-n e a dopagem com Te não altera sua condutividade. Assim, o $Ga_xIn_{1-x}Sb$ para $x<0,5$ possui condutividade tipo-p e para $x>0,5$ torna-se tipo-n. No entanto o dopante não tem apenas função de alterar parâmetros elétricos, mas sendo um átomo substitucional, pode diminuir defeitos pontuais e alterar o comportamento segregacional do índio no $Ga_xIn_{1-x}Sb$ ^(14,15).

Por conseguinte, neste trabalho, identifica-se o comportamento segregacional do índio em função de dopagem com 10^{20} átomos/cm³ de telúrio em cristais $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$, obtidos através do método Bridgman.

MATERIAIS E MÉTODOS

Cristais ternários de antimoneto de gálio e índio ($\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$), um dopado (1) e outro não dopado (2) com telúrio foram crescidos em um equipamento Bridgman vertical convencional, com velocidade controlada de 2 mm/h. A Fig. 1 mostra o esquema do crescimento dos cristais, o perfil térmico do forno e gradiente de 63°C , entre as linhas *liquidus* e *solidus*.

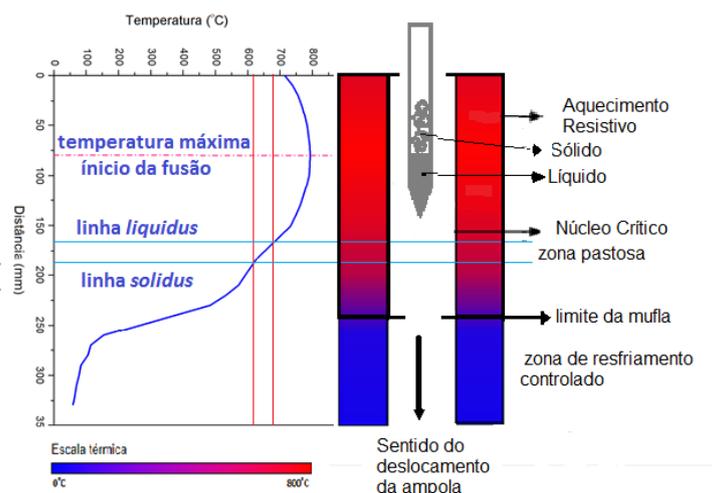


Figura 1. Esquema de crescimento dos cristais por Bridgman vertical, perfil térmico do forno e gradiente de 63°C , entre as linhas *liquidus* e *solidus*.

Ampolas de quartzo foram preparadas com uma solução de HF 48 - 51%, por 2 h, para texturizar a superfície interna. Logo após, foram lavadas com água deionizada e álcool e secas em estufa. A carga foi formada com partes sólidas de GaSb, InSb em proporções adequadas para a composição $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$, perfazendo um volume de $4,846\text{ cm}^3$ por ampola, além de 10^{20} átomos de telúrio/ cm^3 . A ampola carregada foi evacuada e selada sob argônio.

Durante a síntese da carga a ampola foi agitada manualmente, durante 6 h, a cada 15 min. A carga sintetizada foi quebrada, lavada com HCl 50%, enxaguada com água deionizada e seca ao ar quente e, então, acondicionada em nova ampola selada com argônio. Após crescimento, os cristais foram embutidos em resina epóxi, e cortados, conforme mostra a Fig. 2. As porções A foram lixadas e polidas com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio. Em seguida foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para análise qualitativa da composição longitudinal, utilizando um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL-30, do LabCEMM-

Laboratório de Microscopia Eletrônica da PUCRS, com um detector Oxford X-act acoplado para a microanálise por EDS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os cristais obtidos neste trabalho apresentam grãos, isto é, são policristalinos, porém, verifica-se um número reduzido de grãos no cristal dopado, em comparação ao não dopado, como mostra a Fig. 2. A Fig. 2 apresenta o esquema de cortes realizado nos cristais e imagens obtidas com uma câmera CCD da ponta (parte I e II) dos dois cristais analisados neste trabalho: Cristal (1) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ não dopado e Cristal (2) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ dopado.

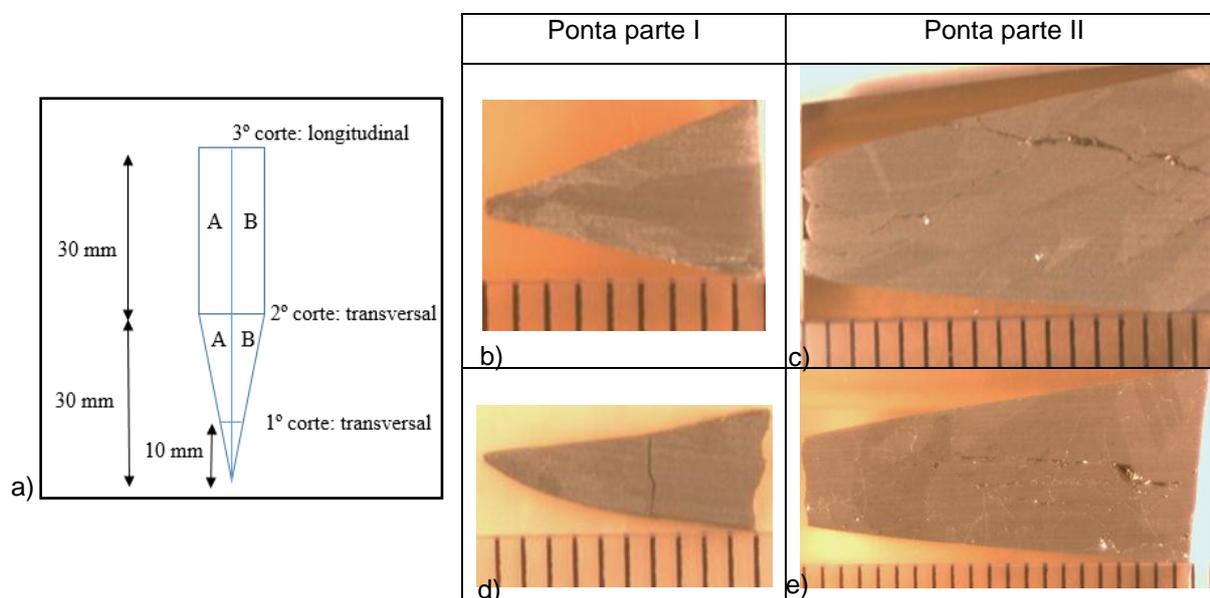


Figura 2. a) Esquema dos cortes realizados nos cristais (1) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ e (2) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ obtidos pelo método Bridgman para as análises e b) e c) imagens da ponta (parte I e II) do cristal 1 e d) e e) do cristal 2. Escala em mm.

A Fig. 3 mostra imagens do corpo dos cristais 1 e 2 com a indicação das regiões de onde foram realizadas as análises por microscopia eletrônica de varredura. Verifica-se que o cristal dopado (2) apresenta fissuras devido à variação composicional na porção final do cristal, enquanto que o cristal não dopado (1) exibe estas fissuras, em grande quantidade, desde a porção central. Isto pode ter ocorrido devido à maior homogeneidade na distribuição do índio, influenciada pela incorporação do dopante telúrio à liga.

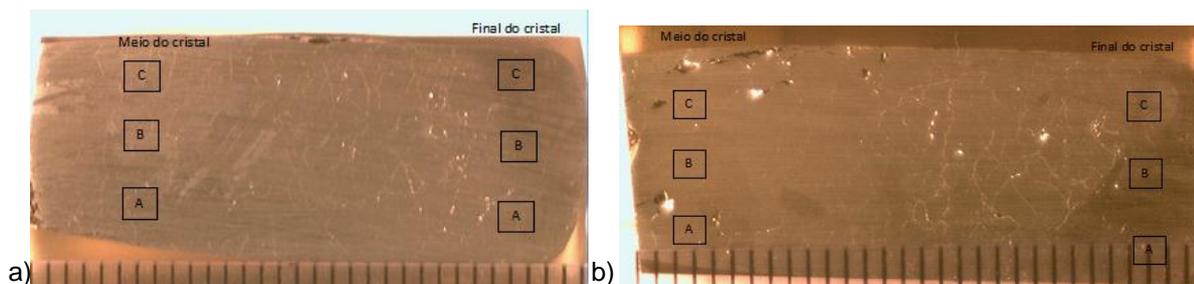


Figura 3. Imagens a) do corpo do cristal (1) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ e b) do corpo do cristal (2) $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ com a indicação das regiões das quais foram analisados os precipitados encontrados ao longo do cristal. Escala em mm.

A Fig. 4 apresenta a variação da composição de índio, ao longo da direção de crescimento do cristal 1, não dopado, e do cristal 2, dopado, obtidos por microanálise por EDS. O modelo teórico apresentado considera a distribuição de soluto quando o crescimento ocorre a partir da mistura parcial de soluto no líquido somente por difusão, utilizando $k_{\text{ef}} = 0,18$ e $0,2$ na equação de Scheil⁽¹¹⁾, respectivamente, calculados a partir dos dados obtidos por microanálise.

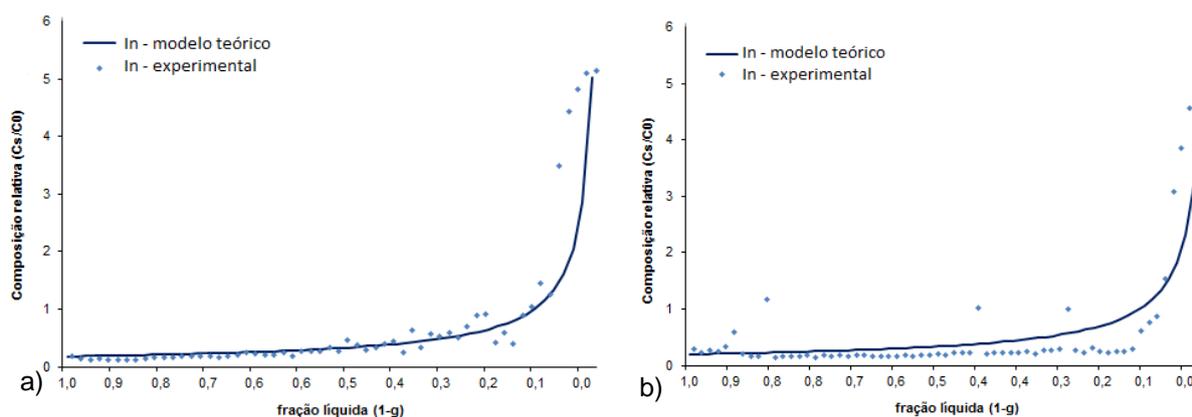


Figura 4. Gráficos da composição relativa de índio no sólido do a) cristal 1 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$ e b) do cristal 2 - $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}:\text{Te}$ ao longo da direção de crescimento.

A Fig. 5 apresenta as micrografias obtidas na região C, indicadas na Fig. 3, do meio e do final do corpo dos cristais 1 e 2, evidenciando a formação de diferentes fases dentro do cristal, com regiões de composição variada. As regiões mais claras indicam um teor maior de índio, enquanto que as mais escuras indicam maior teor de gálio, conforme os resultados obtidos por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). As linhas e pontos pretos indicam fissuras e buracos, respectivamente. Ao final do cristal 2, não se identifica uma formação de fases tão diversificada quanto no caso do cristal 1, indicando portanto uma maior homogeneidade do cristal dopado.

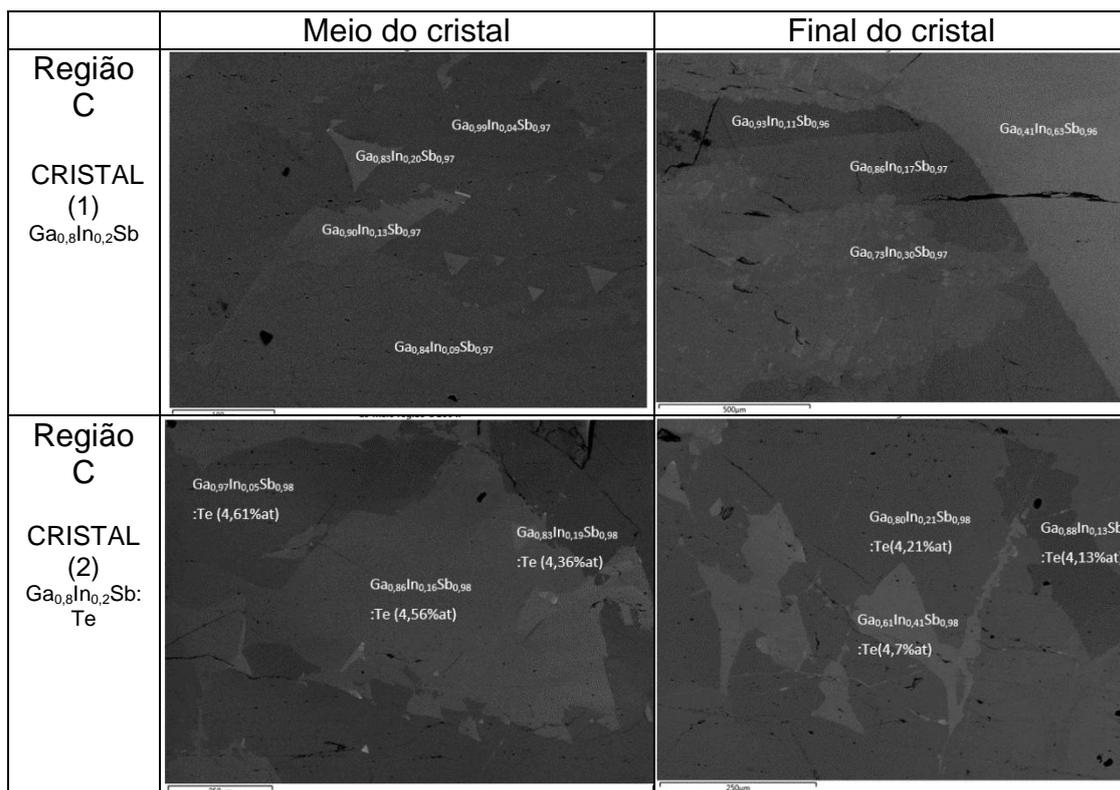


Figura 5. Imagens dos cristais a)(1) e b)(2), da região C do meio e do final do corpo dos cristais.

Observa-se que a composição dos precipitados tem um maior teor de índio na região final do cristal, e isto torna-se mais evidente no cristal não dopado, reforçando a sua falta de homogeneidade.

CONCLUSÕES

Nas condições de realização do presente trabalho conclui-se que:

Os cristais $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb$ e $Ga_{0,8}In_{0,2}Sb:Te$ crescidos por Bridgman vertical são policristalinos e apresentam fissuras devido à variação composicional na direção de crescimento, evidenciadas pelas imagens obtidas. O cristal dopado apresenta menor densidade de fissuras, principalmente na região central.

Os dados experimentais para a composição de índio no sólido, ao longo da direção de crescimento, obtidos por EDS, apresentam concordância com o modelo teórico de distribuição de soluto em um crescimento a partir da mistura parcial de soluto no líquido somente por difusão, utilizando $k_{ef} = 0,18 - 0,2$. O índio segregou em direção final do cristal, conforme era esperado pois $k < 1$, porém esta segregação apresentou-se menos intensa no cristal dopado com telúrio.

Há evidências de que, como o telúrio apresenta coeficiente de segregação $k = 0,4^{(16)}$, ele também segrega para o final do cristal, interferindo e reduzindo a segregação do índio e homogeneizando o cristal, o que contribui com a menor densidade de fissuras e maior qualidade cristalina do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq – Projeto Casadinho – PUCRS/UFRGS.

REFERÊNCIAS

1. LIU, C., LI, Y., ZENG, Y. Progress in Antimonide Based III-V Compound Semiconductors and Devices. **Engineering 2**, p.617-624, 2010.
2. MANASREH, M. O. **Semiconductor heterojunctions and nanostructures**, New York:McGraw-Hill, 2005.
3. LAN, C.W. Recent progress of crystal growth modeling and growth control, **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 1437 – 1457, 2004.
4. DUTTA, P.S.; OSTROGORSKY, A. G.; GUTMANN, R. J. Bulk growth of GaSb and $Ga_{1-x}In_xSb$. **AIP Conference Proceedings 401**, p.157-167, 1997.
5. KRISHAN, B. et al. Growth of $Ga_xIn_{1-x}Sb$ bulk crystals for infrared device applications by vertical Bridgman technique. **Materials Letters**, v. 58, p. 1441-1445, 2004.
6. DUTTA, P.S. III–V ternary bulk substrate growth technology: a review. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p.106 – 112, 2006.
7. HEINEMANN, Carmo. **Crescimento de monocristais de alumínio pelo método Bridgman**. 1995. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.
8. DUTTA, P. S. III–V Ternary bulk substrate growth technology: a review. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 106-112, 2005.
9. TSAUR, S.C.; KOU, S. Growth of $Ga_{(1-x)}In_xSb$ alloys by crystals by conventional Czochralski pulling. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 470-476, 2003.
10. MITRIC, A. et al. Synthesis and characterization of GaSb and GaInSb feed materials. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. e601–e607, 2005.
11. DUTTA, P. S. Bulk Growth of Crystals of III – V Compound Semiconductor. In: Bhattacharya P., Fornari R, and Kamimura H., (eds.), **Comprehensive Semiconductor Science and Technology**.v. 3. Amsterdam: Elsevier, 2011, p. 36 – 80.

12. FERNANDES, K. N. D; DEDAVID, B. A.; STREICHER, M. Comportamento segregacional do índio em cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ obtidos pelo método Bridgman vertical. . In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 20., 2012, Joinville. Anais eletrônicos ..., Joinville: Centro de Convenções Cau Hansen, 2012. Disponível em: <<http://www.cbecimat.com.br/trabalhos-completos-cbecimat.php>>. Acesso em: 01 mar. 2013.
13. STREICHER, M.; SPIM, J.A.; COSTA, E. M. da ; FRANÇA, M.P. ; DEDAVID, B. A. Crescimento e caracterização de cristais de $GaInSb$ obtidos por Czochralski com líquido encapsulante. In: 19° CBECIMAT- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão. **Anais...** Campinas: DEMA/UFSCar, 2010. v. 1. p. 1915-1922.
14. SWART, J. W. **Materiais Elétricos: Fundamentos e Semicondutores.** Campinas, Unicamp, 2003. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee511/index.html>>. Acesso em: 22 mai. 2012
15. KIM, H. J. et al. Influence of native defects on the infrared transmission of undoped $Ga_{1-x}In_xSb$ bulk crystals. **Journal of Electronic Materials**, v. 34, p. 1391-1398, 2005.
16. DUTTA, P. S.; BHAT, H.L; KUMAR, V. The physics and technology of gallium antimonide: An emerging optoelectronic material. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 5821-5870, 1997.

THE INFLUENCE OF TELLURIUM ON INDIUM SEGREGATIONAL BEHAVIOR IN SEMICONDUCTOR COMPOUNDS $Ga_{1-x}In_xSb$ GROWN BY VERTICAL BRIDGMAN METHOD

ABSTRACT

The main objective was studying the influence of tellurium as a dopant on $Ga_{1-x}In_xSb$ crystals growth by Bridgman conventional method. The work is justified by the importance of ternary semiconductor compounds $Ga_{1-x}In_xSb$ due to the flexibility of their optical, electrical and structural properties, making this kind of material appropriate for detectors, sensors and thermal photovoltaic devices that operate on the infrared zone. It was used a Bridgman vertical equipment to synthesize and grow doped and undoped $Ga_{1-x}In_xSb$ crystals to evaluate the influence of tellurium on segregation of indium. The grown crystals were characterized by electronic microscopy and by energy dispersive spectroscopy. The experimental results indicate that tellurium modifies the segregational behavior of indium and improves the crystal structural quality.

Key – words: growth, segregation, semiconductor, tellurium.