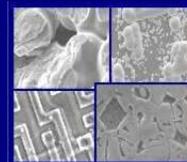




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE GaSb E
GaInSb OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CZOCHRALSKI COM
LÍQUIDO ENCAPSULANTE**

MORGANA STREICHER

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

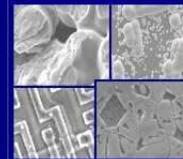
Janeiro, 2011



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CRISTAIS DE GaSb E GaInSb OBTIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO CZOCHRALSKI COM LÍQUIDO ENCAPSULANTE

MORGANA STREICHER

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). BERENICE ANINA DEDAVID

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JAIME ÁLVARES SPIM

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Trabalho vinculado ao projeto Pro Engenharias Caracterização e Desenvolvimento de Materiais e Estudos de sua Integridade UFRGS-PUCRS-CAPES; Subprojeto: Caracterização Estrutural e Elétrica de Materiais de Aplicação Fotovoltaica.

**Porto Alegre
Janeiro, 2011**

“O nível de desenvolvimento de um povo está diretamente relacionado à sua habilidade em produzir e manipular os materiais.”

Jacobus W. Swart

Dedico este trabalho ao meu noivo Roberto por sua paciência e compreensão, por seus conselhos, por seu amor incondicional e pelo seu companheirismo tornando esta caminhada mais agradável.

AGRADECIMENTOS

À professora Berenice, a quem admiro e tenho profundo carinho, agradeço sua orientação, dedicação e incentivo que foram indispensáveis nessa caminhada.

A minha família por estar sempre me apoiando e me incentivado a seguir em frente e por entender minha ausência.

As minhas amigas e colegas Fernanda Velho, Nicole Pelissoli, Raquel Thomaz pelas manhãs, tardes e noites de estudos. A Juliane Marcolino pelo socorro quando tudo parecia não fazer sentido. Adoro vocês.

A todos do CEMM, Miriam, Eduardo, Maurício, por terem me acolhido com carinho. Aos bolsistas Nathália e Guilherme e a mestranda Kendra por estarem sempre dedicados e dispostos a me ajudar.

A estagiária Jênnifer pelos cafezinhos, quando o sono persistia em atrapalhar.

A amiga Fabiana de Araujo Ribeiro pelas tardes de domingo.

Ao André do laboratório GEPSI.

Ao Matheus e ao professor Henri da UFRGS por estarem sempre de portas abertas.

Aos técnicos Sérgio e Mozart pela constante ajuda.

Aos amigos que ficaram no Laboratório de Química Industrial, eu jamais esquecerei vocês.

A CAPES pela bolsa de estudos.

A PUCRS e ao PGTEMA pela acolhida e pelo complemento da bolsa.

Ao professor Dick e ao professor Spim pelo projeto de pesquisa.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigada

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivos Específicos	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Semicondutores	21
3.1.1 Antimoneto de Gálio	24
3.1.2 Defeitos	27
3.1.3 Dopagem	30
3.2 Crescimento do cristal	33
3.2.1 Método Czochralski com Líquido Encapsulante (LEC)	35
3.2.1.1 Transferência de Calor no Método Czochralski	39
3.2.1.2 Interface Sólido – Líquido	41
3.3 Crescimento Czochralski de GaInSb	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 O sistema de Crescimento	47
4.2 Preparação da Carga	50
4.3 Crescimentos dos Cristais	51
4.4 Preparação das Amostras e Caracterização	53
4.4.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia	54
4.4.2 Fluorescência de Raio-X	55
4.4.3 Medidas elétricas pelo Método Van de Pauw	55

4.4.4 Microscopia Óptica	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Cristal 1 (GaSb)	57
5.2 Cristal 2 (GaSb)	63
5.3 Cristal 3 ($\text{Ga}_{0,996}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$)	68
5.4 Cristal 4 ($\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$)	73
5.5 Cristal 5 ($\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$)	78
5.6 Considerações Finais	83
6 CONCLUSÕES.....	86
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Estrutura simplificada das bandas de energia a 0K, representando os estados de energia para metais, isolantes e materiais semicondutores (Wichert et al, 2001).....22
- Figura 3.2. Silício dopado com fósforo, apresentando os elétrons extras.....22
- Figura 3.3. Semicondutor do tipo p mostrando as possíveis lacunas para movimentação dos elétrons na rede.23
- Figura 3.4. Band-gap de energia em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias (Bett, 2003).....24
- Figura 3.5. Esquema ilustrando uma banda de energia (a) indireta, (b) direta e a banda de energia do GaSb de $E_g=0,726$ eV. Adaptado de Dutta, et al,1997.26
- Figura 3.6. Banda de energia versus parâmetro de rede, mostrando a evolução dos transistores. (Bennett, 2005)27
- Figura 3.7. Distorções da rede cristalina. (1) Vacância; (2) defeito de anti-sítio; (3) impureza de raio atômico muito maior do que o hospedeiro; (4) impureza de raio atômico menor do que o do hospedeiro; (5) átomo intersticial e (6) impureza intersticial (Adaptado de Fistul, 2004).....32
- Figura 3.8. Energia da banda proibida do GaSb em função da densidade de portadores de carga positiva. (Vul' A.Ya.,1996)32
- Figura 3.9. (a) Esquema de um equipamento para crescimento de cristais pelo método Czochralski e (b) Equipamento Czochralski do IKZ, Berlim.37
- Figura 3.10. (a) Esquema identificando partes de um cristal Czochralski típico. (b) Imagem de um cristal crescendo a partir do banho no método Czochralski do IKZ, Berlim.37
- Figura 3.11. Padrões do fluxo convectivo do banho para diferentes velocidades de rotação da semente e do banho (Adaptado de Backovets, 1998).38
- Figura 3.12. Esquema representando a dinâmica térmica do processo Czochralski com líquido encapsulante (LEC) (Adaptado de Gevelber, M.; 1987).40
- Figura 3.13. Esquema representando a dinâmica térmica do processo Czochralski com líquido encapsulante (LEC).41

Figura 3.14. Modelo para análise com interface S – L próxima da plana (Adaptado de Arizumi, T.; 1969).....	42
Figura 3.15. (a) Interface sem perdas por convecção e (b) com perdas de calor por convecção par um cristal de germânio, tendo $R=10\text{mm}$, $l=50\text{mm}$, $R_c=25\text{mm}$ e $l_c=50\text{mm}$ e $T_c=947^\circ\text{C}$ (Van Den Bogaert et al.,1997).....	42
Figura 3.16. Relação do comprimento do cristal sobre a interface sólido-líquido (Van Den Bogaert et al.,1997)	43
Figura 3.17. Relação do raio do cristal sobre a interface sólido-líquido (sem perdas para o meio ambiente), $R_c=25\text{mm}$, $l_c=50\text{mm}$ e $T_c=943^\circ\text{C}$. (Van Den Bogaert et al.,1997).....	44
Figura 3.18. Formato da interface sólido-líquido em relação à temperatura do cadinho. (sem perdas para o meio), $R_c=25\text{ mm}$, $l_c=5\text{ mm}$ (Van Den Bogaert et al.,1997).....	44
Figura 3.19. Diagrama de fases (a) GaSb e em (b) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (Steiner, 2004).....	45
Figura 3.20. (a) Rede cristalina do GaSb (zincoblenda). (b) planos cristalográficos de primeira ordem do GaSb.....	46
Figura 4.1. (a) Esquema do sistema Czochralski utilizado nos experimentos. (b) Sistema Czochralski do LAM-FENG-PUCRS.....	47
Figura 4.2. Cadinho de quartzo com a carga de GaSb mais o líquido encapsulante, pronto para ir para a câmara de crescimento.	49
Figura 4.3. Semente presa no porta amostra.....	49
Figura 4.4. Esquema mostrando a competição entre grãos na formação do pescoço <i>Necking</i>	52
Figura 4.5. Equipamento de corte utilizado para retirada de amostras dos cristais obtidos marca Logitech modelo AXL1- Annular Saw.	53
Figura 4.6. (a) Representação do método Van der pauw. (b) Amostra pronta para realizar as medidas.	56
Figura 5.1. (a) Cristal 1 destacando a parte analisada. (b) Representação esquemática do cristal, identificando a parte analisada (Parte3).	58
Figura 5.2. Distribuição dos dopantes ao longo da parte analisada no cristal 1.	60

- Figura 5.3. Amostras retiradas da parte 3 do cristal 1. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 50x apresentando maclas. (b) Amostra retirada do meio do cristal 1 com aumento de 50x apresentando maclas e imperfeições. (c) Amostra retirada do final do cristal 1 apresentando maclas, contorno de grão e imperfeições ao fundo.62
- Figura 5.4. (a) Imagem do cristal 2. (b) Representação esquemática do cristal destacando em verde as lâminas retidas para medidas Hall. c) Imagem da superfície no meio do cristal 2, no detalhe as estrias rotacionais.63
- Figura 5.5. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 2.....66
- Figura 5.6. Amostras retiradas do cristal 2 para medidas Hall. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 50x apresentando maclas e contorno de grão. (b) Amostra retirada do meio do cristal com aumento de 100x apresentando maclas. (c) Amostra retirada do final do cristal com aumento de 50x apresentando aglomerado de pits.68
- Figura 5.7. (a) Imagem do cristal 3 (b) Representação esquemática do cristal. Destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall. (c) Imagem da superfície no início do cristal 3 detalhando as estrias rotacionais.....69
- Figura 5.8. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 3.....71
- Figura 5.9. Amostras retiradas do cristal 3. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 100x apresentando pits. (b) Amostra retirada do meio do cristal 3 com aumento de 100x apresentando maclas. (c) Amostra retirada do final do cristal 3 apresentando maclas e imperfeições ao fundo.73
- Figura 5.10. (a) Imagem do cristal 4. (b) Representação esquemática destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall.74
- Figura 5.11. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 4.....76
- Figura 5.12. Cristal 4. (a) Macla, contorno de grão e imperfeições no início do cristal com aumento de 100x. (b) Maclas e pit no meio do cristal com aumento de 50x. (c) Maclas no final do cristal com aumento de 50x.....78
- Figura 5.13. (a) Imagem do cristal ainda preso na semente. (b) Representação esquemática do cristal, destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall.79
- Figura 5.14. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 5.....80

Figura 5.15. Cristal 5. (a) Macla, contorno de grão e imperfeições no início do cristal 5 com aumento de 100x. (b) Macla e precipitados de antimônio no meio do cristal 5 com aumento de 100x. (c) Maclas e segregações no final do cristal 5 com aumento de 50x.82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Propriedades do Antimoneto de Gálio (GaSb). (Dedavid, 1994)	25
Tabela 3.2. Elementos formadores dos compostos semicondutores: grupo, símbolo, nome, número atômico a esquerda em cima e raio atômico direita embaixo (Fistul, 2004).....	31
Tabela 3.3. Coeficiente de segregação de impurezas e dopantes do GaSb. (Sestakova, 1999)	35
Tabela 4.1. Resumo dos cinco cristais obtidos.	53
Tabela 5.1. Composição da carga % em massa e os dopantes em at/cm^3 , utilizados para a obtenção do cristal 1.	58
Tabela 5.2. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 1, determinada por EDS.....	58
Tabela 5.3. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 1 na parte.....	61
Tabela 5.4. Distância média entre as estrias ao longo do cristal 2 e a velocidade média de puxamento.....	64
Tabela 5.5. Composição da carga utilizada para obtenção do cristal 2.	65
Tabela 5.6. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 2, determinada por EDS.....	65
Tabela 5.7. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 2.	66
Tabela 5.8. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 2.....	67
Tabela 5.9. Distância média entre as estrias ao longo do cristal 3.	69
Tabela 5.10. Composição da carga utilizada para a obtenção do cristal 3.	70
Tabela 5.11. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 3, determinada por EDS.....	70
Tabela 5.12. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 3.	71

Tabela 5.13. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 3.....	72
Tabela 5.14. Composição da carga utilizada para obtenção do cristal 4.	74
Tabela 5.15. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 4, determinada por EDS.....	75
Tabela 5.16. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 4.	76
Tabela 5.17. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 4.....	77
Tabela 5.18. Composição da carga utilizada para a obtenção do cristal 5.....	79
Tabela 5.19. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 5, determinada por EDS.....	79
Tabela 5.20. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 5.	81
Tabela 5.21. Resultado do XRF para a sobra da carga residual do cristal 5.	81
Tabela 5.22. Relação dos dopantes com as medidas elétricas para os cinco cristais obtidos.....	84

LISTA DE SÍMBOLOS

HEMT	<i>High Electron Mobility Transistor</i> - Transistor de Alta Mobilidade Eletrônica	
RTD	<i>Resonant Tunneling Diode</i> - Diodo de Tunelamento Ressonante	
HBT	<i>Heterojunction Bipolar Transistor</i> - Transistor bipolar de heterojunções	
MOCVD	<i>Metallo-Organic Chemical Vapor Deposition</i> – Deposição Metalorgânica física de Vapor	
PECVD	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition</i> – Deposição Química de Vapor por Plasma	
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i> - Epitaxia de Feixe Molecular	
LPE	Epitaxia de Fase Líquida	
MOVPE	Epitaxia Metalorganica da Fase Vapor	
A	Área	m ²
C _a	Concentração de átomos na superfície do substrato	m ⁻³
T _f	Temperatura de fusão	°C
E _g	Banda de energia – banda proibida – intervalo entre a banda de valência e banda de condução	
n	Portadores de cargas negativos; N _d	cm ⁻³
p	Portadores de cargas positivos; N _a	cm ⁻³
n _i	Concentração intrínseca de elétrons	
K _b	Constante de Boltzmann	
T	Temperatura	K
q	Carga do elétron	
μ _d	Mobilidade dos portadores de cargas negativas	
μ _a	Mobilidade dos portadores de cargas positivas	
k ₀	Coeficiente efetivo de segregação	
C _L	Concentração de soluto no líquido	
C _S	Concentração de soluto no sólido	
g	Fração crescida ou solidificada	

RESUMO

STREICHER, Morgana. **Crescimento e Caracterização de Cristais de GaSb e GaInSb Crescidos por Czochralski com Líquido Encapsulante**. Porto Alegre. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Este trabalho descreve a obtenção e caracterização de cristais compostos semicondutores III-V GaSb e GaInSb, levemente dopados com alumínio (Al), cádmio (Cd) e telúrio (Te). O Antimoneto de Gálio é um composto semiconductor da família III-V, com característica optoeletrônica e termofotovoltaica, de aplicação preferencial para uma nova geração de dispositivos de baixo consumo de energia e alto desempenho. A metodologia apresenta a descrição do processo de crescimento dos cristais através do método Czochralski com Líquido Encapsulante. A distribuição dos dopantes e do índio, analisada por Espectroscopia por Dispersão de Energia, foi comparada com a resistividade, densidade de portadores e mobilidade ao longo dos cristais. A condutividade tipo-n encontrada em algum dos cristais sugere que defeitos complexos como $V_{Ga}Ga_{Sb}$ e mais provavelmente gálio no sítio do Sb (Ga_{Sb}) possam estar presentes. A distribuição não uniforme do alumínio e do telúrio nas amostras analisadas provavelmente esteja vinculada a não uniformidade da distribuição radial dos dopantes em função da presença de defeitos como maclas, contornos de grão e pits encontrados nos cristais.

Palavras-Chaves: semicondutores III-V, Czochralski com Líquido Encapsulante, GaSb, GaInSb, distribuição de dopantes.

ABSTRACT

STREICHER, Morgana. **Growth and characterization of GaSb and GaInSb crystals grown by Czochralski with encapsulated liquid.** Porto Alegre. 2011. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

This work describes the growth and characterization of GaSb and GaInSb crystals, lightly doped with aluminum (Al), cadmium (Cd) and tellurium (Te). Gallium antimonite is a semiconductor compound of the family III-V, with thermalphotovoltaic and optoelectronics characteristics. This is a preferential candidate on the new generation of low-power, low-consumption and high performance electronic devices. The methodology presents the description of the crystal growth process through Liquid Encapsulated Czochralski Method. The distribution of dopants and Indium, analyzed by Energy Dispersive Spectroscopy, was compared to resistivity, carrier density and mobility throughout the crystals. The n-type conductivity found in some of the crystals suggests that defects like $\text{Sb}_{\text{Ga}}\text{Sb}$ and more likely $\text{V}_{\text{Ga}}\text{Sb}$ could be present. The uneven distribution of aluminum and tellurium in the analyzed samples are probably linked to a non-uniformity of the radial distribution of dopants due to defects as twins and facets found in the crystals.

Key-words: III-V semiconductors, Czochralski method, GaSb, GaInSb, dopants distributions.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores são a chave para produtos inovadores e estão na base das indústrias modernas. Os semicondutores vão muito além da eletrônica de consumo e da informática, encontram-se em inúmeras atividades, como telecomunicações, controles industriais, indústria aeroespacial, saúde, agropecuária e aplicações militares (Dutta, 1997). Este segmento cresce acima da expansão da economia nacional e é motivo de políticas agressivas de diversos países no sentido da atração de investimento. Nos últimos anos, a indústria de semicondutores teve um crescimento anual médio de 14,8%. (Livro Azul, 2010)

No Brasil, segundo relato do professor Jacobus W. Swart, do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer – CTI/MCT, na Sessão Temática – Áreas Estratégicas – MICROELETRÔNICA em Brasília, 28 de maio de 2010, a situação atual brasileira é bastante desafiadora para o governo e para os centros de pesquisa, uma vez que quase a totalidade dos circuitos integrados é importada. A importação de componentes e produtos pela indústria nacional requer muitas vezes licenças dos países produtores para a exportação dos produtos brasileiros produzidos com estes. Restrições e dificuldades também são encontradas para a importação de componentes semicondutores destinados à programas estratégicos, como o desenvolvimento de satélites, programa nuclear, exploração de petróleo, processamento de alto desempenho e outros, o que afeta diretamente a autonomia tecnológica e industrial brasileira (Livro Azul, 2010). Ou seja, o cenário nacional e internacional é extremamente desafiador para o desenvolvimento da pesquisa em materiais semicondutores.

Pesquisas relacionadas com a transmissão cada vez mais rápida de dados aceleraram a partir da década de 90, assim como o interesse por uma classe

superior de materiais com características semicondutoras, formados a partir da composição de dois ou mais elementos.

O Antimoneto de Gálio é um composto semicondutor da família III-V, com característica optoeletrônica e termofotovoltaica, de aplicação preferencial para uma nova geração de dispositivos de baixo consumo de energia e alto desempenho. Entre eles cabe destacar: os transistores de alta mobilidade HEMTs, diodos RTDs, transistores HBTs, além de fotodetectores e sensores que operam próximo ao IR (com comprimento próximo de $\lambda=1,8 \mu\text{m}$) (Briki, 2009).

Por outro lado, a tendência em direção ao baixo consumo de energia e alta velocidade de processamento cresce diretamente com o parâmetro de rede do semicondutor utilizado (Yuan et al., 1999; Corregidor et al., 2005). Assim, para adequar a rede cristalina às necessidades do dispositivo, muitas vezes tornam-se necessárias várias camadas, sobrepostas, com pequenas variações composicionais para ajustar o parâmetro de rede do substrato com a camada ativa e garantir a monocristalinidade de cada uma delas. Para minimizar a complexidade, o custo e o número de camadas necessárias para o desempenho desejado de um dispositivo, seja ele aplicado com memória ou sensor, vários grupos de pesquisa Europeus, Americanos e principalmente os Japoneses que desde 1991 vem pesquisando formas de obtenção de grandes cristais de ligas de semicondutores III-V, com qualidade estrutural e viabilidade comercial (Hayakawa et al., 1991).

Em 1999, Yuan e colaboradores desenvolveram o primeiro dispositivo comercial com lâminas da liga GaInSb obtidas pela técnica Bridgman, na empresa americana EG&G Optoelectronics em Montgomeryville, de reduzida complexidade estrutural na arquitetura das camadas.

As aplicações da liga ternária $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ incluem sistemas analógicos e digitais velozes utilizados em equipamentos portáteis tais como *handheld* e até satélites, cuja principal exigência é o baixo consumo para uma boa autonomia de energia (Bennett, 2005). As aplicações da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ estão vinculadas a possibilidade do ajuste da constante de rede com a variação de x, que pode passar

de 6,09 a 6,48 Å, o correspondente a uma variação de operação para comprimentos de onda de 1,7µm, para $x = 0$ a 6,8 µm, para x próximo de um. Entretanto, crescer cristais grandes de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ a partir da fase líquida é muito difícil, pois requer o controle da segregação do terceiro elemento, no caso o acúmulo de índio, na interface sólido líquido e suas conseqüências (Dutta, 1997).

As lâminas obtidas dos cristais e utilizadas como substratos para o desenvolvimento dos dispositivos eletrônicos devem possuir estrutura cristalina livre de defeitos cristalográficos, pelo menos os defeitos do tipo volumétrico. Para tal, é necessário controlar a solidificação do cristal de forma a garantir a monocristalinidade e o baixo número de discordâncias nas lâminas. Existem algumas técnicas para obtenção de cristais grandes de materiais semicondutores, porém, a mais utilizada é o puxamento do cristal pelo método Czochralski. O desenvolvimento da técnica de crescimento de cristais pelo método Czochralski foi considerado um dos facilitadores da evolução da microeletrônica (Gelveber, 2001).

A segregação, conseqüência do processo de solidificação unidirecional ao qual são submetidos cristais obtidos pelo método Czochralski, depende do formato da interface sólido-líquido e da relação entre a taxa de crescimento e o coeficiente de segregação dos elementos envolvidos (Tsaur, 2007). A distribuição não homogênea dos componentes ao longo do cristal ocasiona a formação de defeitos microestruturais, e também a descontinuidade das propriedades elétrica e óptica na extensão do mesmo (Hosokowa, 2009).

Para obter informações sobre o comportamento da segregação frente aos parâmetros do processo, monocristais ternários de Antimoneto de Gálio (GaInSb), com diferentes concentrações de Índio (In), foram crescidos em um equipamento Czochralski utilizando líquido encapsulante e caracterizados.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como finalidade principal a obtenção e a caracterização de cristais de materiais semicondutores III-V binários e ternários a partir da fase líquida pelo método Czochralski com Líquido Encapsulante.

2.1 Objetivos Específicos

- Estudar a segregação em cristais de GaSb e $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ crescidos a partir da fase líquida pelo método Czochralski com Líquido Encapsulante, frente aos parâmetros do processo, através da caracterização elétrica e microestrutural.
- Relacionar a variação do número de portadores de carga, na direção de crescimento, com o coeficiente de distribuição dos elementos no cristal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Semicondutores

Um material é classificado como semicondutor quando apresenta resistividade elétrica à temperatura ambiente na faixa de 10^{-2} a $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, que varia acentuadamente com a temperatura (Kittel, 2006). Além disso, a resistividade elétrica dos semicondutores tem comportamento inverso ao dos metais. Enquanto, que para os metais a resistividade elétrica aumenta com o aumento de temperatura, para os semicondutores ela diminui com o aumento da temperatura (Swart, 2003). Esta e outras propriedades dos materiais semicondutores podem ser explicadas pelo modelo de bandas de energia.

A Figura 3.1, mostra as várias estruturas de bandas eletrônicas possíveis de serem encontradas em sólidos a temperatura de 0K. Em (a) representa-se a estrutura de alguns materiais metálicos, em particular aqueles que possuem um único elétron de valência s , por exemplo, o cobre. Nessa representação existem estados eletrônicos disponíveis acima e adjacentes aos estados preenchidos, na mesma banda, ou seja, a banda de valência esta representada pelos estados preenchidos e estados vazios; (b) também representa materiais metálicos, como magnésio (Mg). Cada átomo de Mg isolado possui dois elétrons $3s$. Contudo, quando um sólido é formado, as bandas $3s$ e $3p$ se superpõem. Dessa forma na representação observa-se a superposição entre a banda mais externa preenchida e a banda vazia; (c) representa banda eletrônica característica de materiais isolantes, na qual a banda de valência preenchida esta separada da banda de condução por meio de um grande espaçamento de energia entre as bandas ($>2\text{eV}$), sendo este espaçamento chamado de banda proibida e (d) apresenta a estrutura para materiais semicondutores, que é a mesma exibida pelos materiais isolantes, exceto pelo fato

de que, nesse caso, o espaçamento entre a banda de valência preenchida e a banda de condução é relativamente estreito ($<2\text{eV}$) (Callister, 2006).

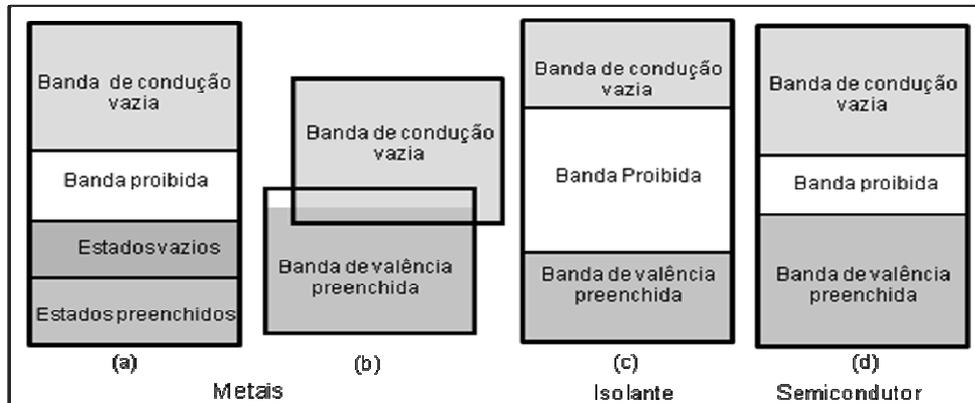


Figura 3.1. Estrutura simplificada das bandas de energia a 0K, representando os estados de energia para metais, isolantes e materiais semicondutores (Wichert et al, 2001)

A condutividade elétrica de um semicondutor depende da excitação de uns poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução, portanto a quantidade de energia necessária para transferir um elétron entre elas determinará o valor da banda proibida (espaçamento entre a banda de valência e banda de condução).

Pode-se mudar a condutividade de um semicondutor puro, ou dos compostos, agregando outros elementos, denominados dopantes. A Figura 3.2 mostra o elétron extra, existente em uma dopagem de silício puro com fósforo. Neste caso a condutividade do semicondutor torna-se tipo n (negativa).

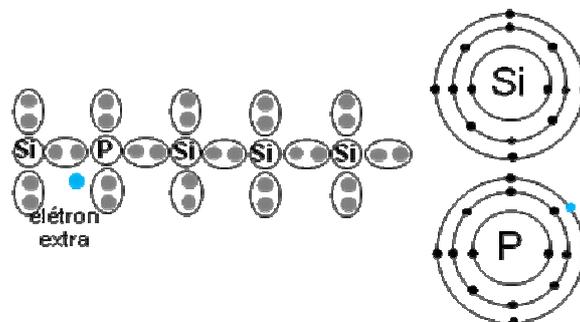


Figura 3.2. Silício dopado com fósforo, apresentando os elétrons extras

A condutividade tipo p (positiva) ocorre quando o dopante possui elétrons a menos no último orbital e ao se ligar aos átomos da rede aumenta o número de

cargas positivas. A Figura 3.3 mostra a lacunas em um semiconductor formado por silício dopado com Boro.

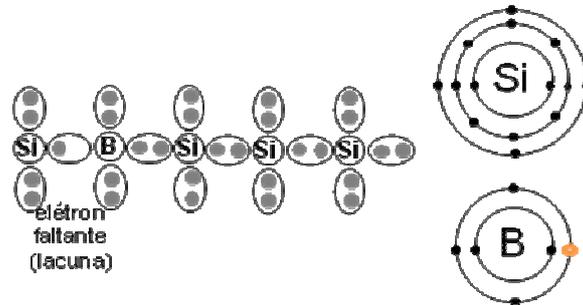


Figura 3.3. Semiconductor do tipo p mostrando as possíveis lacunas para movimentação dos elétrons na rede.

Em um material semiconductor ideal pode-se considerar que o número de elétrons (n) é igual ao número de lacunas (p) (Equação 3.1). E o produto dos elétrons pelas lacunas é dado pela Equação 3.2.

$$n=p \quad (3.1)$$

$$n \times p = n_i^2 = KT^2 e^{\frac{-E_g}{K_b T}} \quad (3.2)$$

Onde n_i é a concentração intrínseca de elétrons (do material sem dopantes) e K é uma constante do material, E_g é a largura de banda proibida, K_b a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Sendo n_i^2 dependente da temperatura ao quadrado, ao introduzir impurezas doadoras e/ou receptoras no cristal, pode se alterar diferencialmente a concentração de elétrons e lacunas, ou seja, o número de portadores de carga, mas não de ambos ao mesmo tempo. (Wichert et al.,2001). Portanto, a presença de impurezas na estrutura de um semiconductor pode alterar a sua condutividade (σ) e consequentemente a sua resistividade (ρ): $\rho= 1/\sigma$. Os compostos semicondutores possuem comportamento semelhante aos materiais semicondutores puros como o silício e o germânio, quanto aos dopantes.

3.1.1 Antimoneto de Gálio

Os semicondutores de fórmula química AB, onde A é um elemento trivalente e B é um elemento pentavalente, são chamados de compostos III-V (três - cinco) (Kittel, 2006). Os semicondutores III-V são considerados materiais indicados para a transmissão e recepção de dados pela luz, e por isso, tem sido extensivamente estudados nas últimas três décadas. A maioria destes estudos têm sido dedicado aos compostos GaAs, InP, InSb e GaSb que demonstram grande aptidão para a produção de dispositivos optoeletrônicos e mais recentemente para aplicações fotovoltaicas (Briki, 2009). Em 2009, grupos de pesquisa elegeram o GaSb como o melhor substrato, devido a seu adequado parâmetro de rede, compatível com a maioria dos compostos, como compostos ternários (adição de In) e quaternários (adição de In e As) como indica a Figura 3.4. (Lioutas, 2009; Bett, 2003).

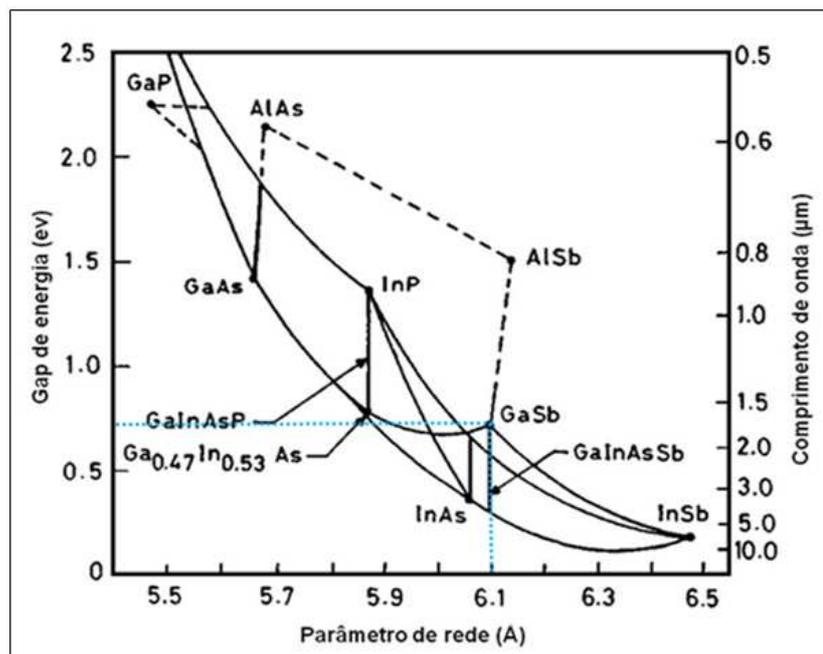


Figura 3.4. Band-gap de energia em função da constante de rede para compostos III-V e ligas ternárias e quaternárias (Bett, 2003)

Entre os semicondutores III-V, o antimoneto de gálio (GaSb) é um material interessante por ser o único que possui condutividade tipo-p quando não dopado independentemente da técnica e das condições de crescimento utilizadas. Algumas

propriedades importantes do GaSb não dopado, estão listadas na Tabela 3.1. (Dutta et al 1997; Ebnalwaled, 2010).

Tabela 3.1. Propriedades do Antimoneto de Gálio (GaSb). (Dedavid, 1994)

Características	GaSb	Importância
Parâmetro de rede (Å)	6,0959 *	-----
Estrutura cristalina	zincoblenda	-----
Condutividade térmica (W/cmK)	0,33	Crescimento
Coefficiente de dilatação térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	$6,7 \times 10^{-6}$ ***	Crescimento
Densidade (g/cm^3)	5,6137*	-----
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	709	Crescimento
Pressão de vapor em atm na T_f	10^{-6}	Crescimento
Estrutura de Banda	direta	Propriedades óticas
Largura da banda a 300K (eV)	0,725*	Propriedades óticas
Resistividade intrínseca ($\Omega \cdot \text{cm}$) na temperatura ambiente	6×10^{-2}	Propriedades elétricas
Concentração intrínseca de portadores de carga (cm^{-3})	$1-2 \times 10^{-2}$	Propriedades elétricas
Mobilidade e^- (cm^2/Vs) na temperatura ambiente	200-7000	Rapidez
Mobilidade de e^+ (cm^2/Vs) na temperatura ambiente	700-850	Rapidez
Plano de clivagem	(110)	Tecnologia
Óxido nativo a 25°C	Não	Tecnologia
Resistência a radiação	Boa	Espacial

*(Dutta, 1997); ** (Wang, 2008) e *** (Bett, 2003)

A condutividade tipo-p do GaSb é atribuída a defeitos de anti-sítio e defeitos complexos, que são abordados no próximo item. Dutta e colaboradores (1997) encontraram camadas de GaSb crescidas por epitaxia de fase líquida e epitaxia de feixe molecular, com excesso de antimônio, reduziram substancialmente o nível de aceptores naturais e aumentaram a mobilidade das lacunas. Então, para crescimento a partir da fase líquida, para minimizar os defeitos de anti-sítio, recomenda-se adicionar antimônio em excesso ao banho.

Do ponto de vista do dispositivo, estruturas de base GaSb têm mostrado a potencialidade para aplicações em diodos laser e fotodetectores com elevada eficiência quântica relacionada a transição direta entre a banda de valência e a banda de condução, conforme indica o esquema da Figura 3.5.

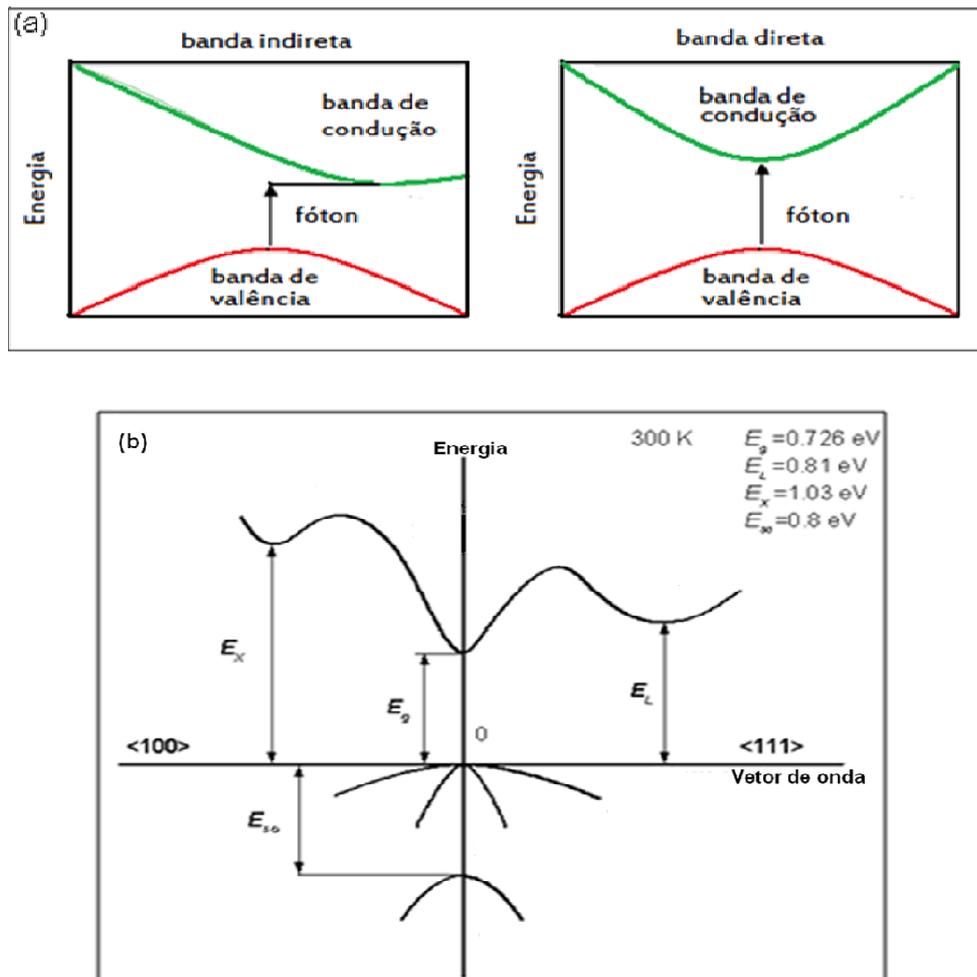


Figura 3.5. Esquema ilustrando uma banda de energia (a) indireta, (b) direta e a banda de energia do GaSb de $E_g=0,726$ eV. Adaptado de Dutta, et al,1997.

Dispositivos de base GaSb são utilizados como sensores de infravermelho, detectores de incêndios e no monitoramento da poluição ambiental. Comprimentos de onda de absorção de vários gases industriais e vapor de água se encontram na faixa de IR para os quais ligas de base GaSb são adequados (Dutta, 1997).

Um dispositivo termofotovoltaico (TPV) converte a radiação infravermelha térmica em energia eletrônica. A temperatura de funcionamento desses dispositivos está na faixa de 1000-1500°C o que implica em uma célula TPV com um gap entre 0,4 e 0,7 eV, de modo que o GaSb com $E_g=0,7$ eV é ideal para a tecnologia dessas células (Corregidor, 2005). A eficiência de um dispositivo de TPV depende da qualidade do substrato e da compatibilidade entre as redes do substrato e das camadas (heterojunções). O GaSb é um material frequentemente utilizado como substrato devido a compatibilidade de sua rede com várias ligas ternárias e

quaternárias (Figura 3.4). Uma alternativa para o GaSb é $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$, na qual a vantagem deste material está no controle composicional da liga variando a composição de x (Mitric, 2005).

Desenvolvimentos futuros de transistores baseados em Sb podem fornecer a tecnologia necessária para uso em amplificadores de baixo nível de ruído e alta frequência, circuitos digitais e circuitos de sinais. A Figura 3.6 apresenta a tendência em dispositivos de alta frequência e menor consumo de energia com o aumento da constante de rede (Bennett, 2005).

Progresso considerável tem sido feito em HEMTs (High electron mobility transistors) e HBTs (Heterojunction bipolar transistors) compostos de materiais com constante de rede maior que $6,0 \text{ \AA}$ (Bennett, 2005)

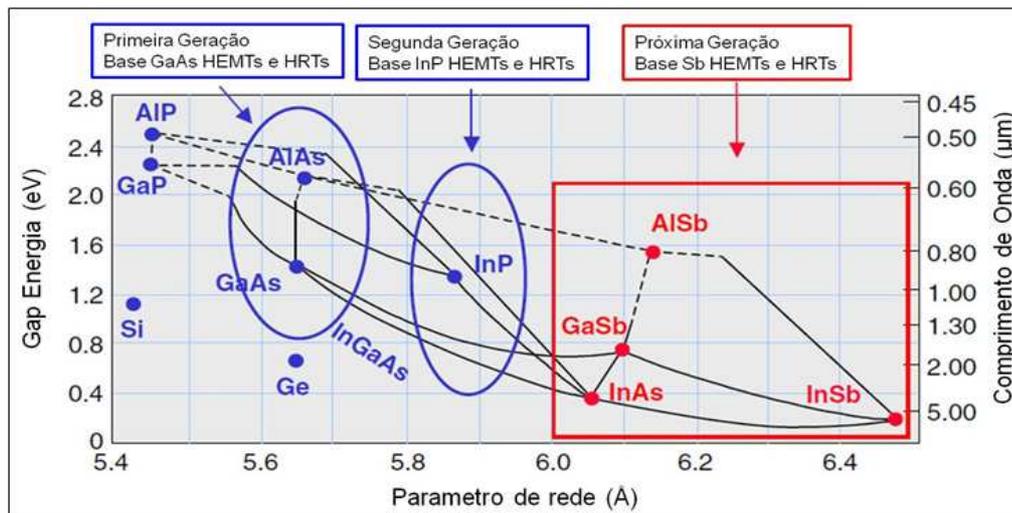


Figura 3.6. Banda de energia versus parâmetro de rede, mostrando a evolução dos transistores.

(Bennett, 2005)

3.1.2 Defeitos

Uma razão pela qual os semicondutores são tão úteis para aplicações de dispositivo é que suas propriedades elétricas podem ser alteradas significativamente com a incorporação de pequenas quantidades de impurezas ou com algum tipo de defeito. No entanto, enquanto um tipo de defeito pode fazer um semiconductor útil para a fabricação de um dispositivo, outro tipo pode ter efeitos indesejáveis, que tornam o aparelho inútil. (Yu, 2005)

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 (Kittel, 2006). Com os materiais semicondutores ocorre o mesmo, os defeitos podem ser pontuais como imperfeições na rede cristalina e serão classificados aqui, levando em consideração os compostos semicondutores III-V.

a) Defeitos Pontuais

Defeitos pontuais nos semicondutores III-V, desempenham um papel muito importante no caso do GaSb. Sabe-se que a condutividade intrínseca tipo-p do GaSb, está relacionada com defeitos pontuais como vacâncias dos átomos de Sb ou o complexo $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$, com suas consequências na rede cristalina. Os defeitos podem ser representados por símbolos, os átomos por seus símbolos químicos e as vacâncias por V. O subscrito representará o sítio na rede normalmente ocupado pelo átomo, isso é, V_{Ga} = vacância no sítio do átomo de Ga. As posições intersticiais serão representadas pelo subscrito i, assim, Ga_i = átomo Ga em posição intersticial na rede. As impurezas assim como os dopantes ocupam lugares nas redes cristalinas (Vlasov, 2010).

A condutividade tipo-p do GaSb é atribuída a defeitos de anti-sítio como vacâncias de Sb (V_{Sb}), complexos $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ (vacância de gálio e gálio no sítio do antimônio) e mais provavelmente gálio no sítio do Sb (Ga_{Sb}). O que resulta em um número maior de aceitadores (cargas positivas) do que doadores (cargas negativas) em uma concentração de 10^{17} cm^{-3} . Para o GaSb os dopantes do grupo VIA (como Te) e do grupo IIA (como o Cd), obedecendo os princípios de conservação de carga e massa, defeitos podem combinar-se formando aglomerados, microdefeitos ou discordâncias. (Dutta et al., 1997; Vlasov et al, 2010; Ebnalwaled, 2010).

A forma mais simples de defeito é uma vacância, envolve a falta de um átomo e são formados durante a solidificação do material cristalino ou como resultado das vibrações atômicas (os átomos deslocam-se de suas posições normais). Todos os sólidos cristalinos apresentam este defeito e, na realidade, não é possível criar um

material que esteja isento desse tipo de defeito. O número de vacâncias aumenta exponencialmente com a temperatura, como pode ser observado na equação (3.4).

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right) \quad (3.8)$$

Nessa expressão, N_v representa o número de vacâncias, N representa o número total de sítios atômicos, Q_v é a energia exigida para a formação de uma vacância, T é a temperatura em kelvin e k é a constante de Boltzman.

Os defeitos intersticiais envolvem um átomo extra no interstício (do próprio cristal) e produz uma distorção no reticulado, já que o átomo geralmente é maior que o espaço do interstício. A formação de um defeito intersticial implica na criação de uma vacância, por isso este defeito é menos provável que uma vacância (Callister, 2006). A Figura 3.7 apresenta uma ilustração de vacâncias, defeitos intersticiais.

b) Defeitos lineares

Defeitos lineares como discordâncias estão associados a cristalização, a deformação mecânica e térmica, e a supersaturação de defeitos pontuais (como vacâncias e átomos intersticiais). As discordâncias geram vacâncias e influem no processo de difusão. As impurezas tendem a difundir-se e concentrar-se em torno das discordâncias formando uma atmosfera de impurezas (Callister, 2006).

c) Defeitos interfaciais

Os defeitos interfaciais envolvem fronteiras (defeitos em duas dimensões) e normalmente separam regiões dos materiais de diferentes estruturas cristalinas ou orientações cristalográficas. Essas imperfeições incluem fronteiras entre fases, defeitos de empilhamento, contornos de grãos e maclas. As maclas e os contornos de grãos são os defeitos interfaciais mais encontrados em compostos III-V (Moravece, 1993).

O contorno de grão favorece a nucleação de novas fases (segregação). A difusão funciona como uma barreira para a continuação do movimento das discordâncias devido as diferentes orientações presentes e também devido às inúmeras descontinuidades presentes no contorno de grão (May, 2004).

Macla é um tipo especial de contorno de grão, os átomos de um lado do contorno são imagens especulares dos átomos do outro lado do contorno, seu surgimento esta relacionado a tensões térmicas e mecânicas ocorrendo em um plano definido e numa direção específica, dependendo da estrutura cristalina (Callister, 2006).

3.1.3 Dopagem

Os materiais utilizados para microeletrônica e fotovoltaica devem possuir alta pureza, entre seis ou mais novezes (99,999999+%) de pureza, até quatro novezes (99,99%) como é tolerado para células solares. A pureza é um requisito que possui implicações durante todo o processo de fabricação de um dispositivo, é condição necessária para manter a cristalinidade dos lingotes, o baixo número de defeitos (pontuais e discordâncias), e as propriedades ópticas e eletrônicas do material. Os dopantes e as impurezas presentes na rede cristalina afetam o número e a mobilidade dos portadores de carga do material e também a energia da banda proibida e outras propriedades importantes com implicações tecnológicas como a resistividade.

Os principais dopantes do GaSb são os do grupo IIA: Zn e o Cd que fornecem cargas positivas (aceitadores de carga); os do grupo IVA: S, Se e o Te que fornecessem cargas negativas (doadores de carga), conforme Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Elementos formadores dos compostos semicondutores: grupo, símbolo, nome, número atômico a esquerda em cima e raio atômico direita embaixo (Fistul, 2004).

II B (12)	III A (13)	IV A (14)	V A (15)	VI A (16)
	5 B Boro 85	6 C Carbono 70	7 N Nitrogênio 65	8 O Oxigênio 60
	13 Al Alumínio 125	14 Si Silício 110	15 P Fósforo 100	16 S Enxofre 100
30 Zn Zinco 135	31 Ga Gálio 130	32 Ge Germânio 125	33 As Arsênio 115	34 Se Selênio 115
48 Cd Cádmio 155	49 In Índio 155	50 Sn Estanho 145	51 Sb Antimônio 145	52 Te Telúrio 140
80 Hg Mercúrio 150	81 Tl Tálio 190	82 Pb Chumbo 180	83 Bi Bismuto 160	84 Po Polônio 190

Além dos dopantes do grupo II e VI, elementos como o Al e o As também costumam ser utilizados, principalmente para ajustar e manter a qualidade estrutural e diminuir defeitos nativos de anti-sítio relatados na secção 3.11. Elementos de transição como o Fe e o Mg estão sendo adicionados para acentuar as características magnéticas do GaSb, para utilização em dispositivos Spintrônicos (Zutic', Fabian, Das Sarma, 2004). A Figura 3.7 mostra uma representação do comportamento dos dopantes na rede em função do raio atômico.

Dopantes com raio atômico semelhante ao do hospedeiro são utilizados com a função de minimizar defeitos tipo vacâncias e átomos intersticiais da rede, como o Al em GaSb (Costa 1997). A influência do dopante na banda é ilustrada na Figura 3.8, a qual mostra que o aumento do número de aceitadores faz aumentar a largura da banda proibida, Eg.

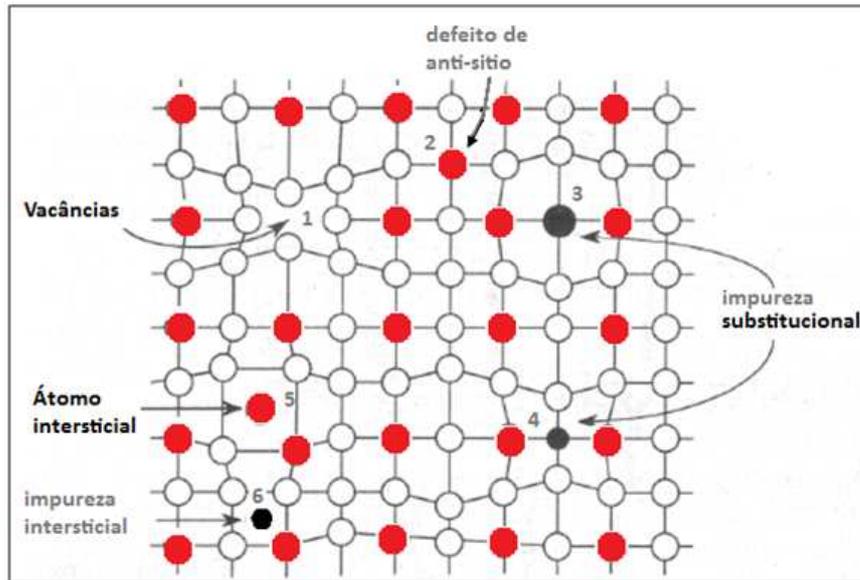


Figura 3.7. Distorções da rede cristalina. (1) Vacância; (2) defeito de anti-sítio; (3) impureza de raio atômico muito maior do que o hospedeiro; (4) impureza de raio atômico menor do que o do hospedeiro; (5) átomo intersticial e (6) impureza intersticial (Adaptado de Fistul, 2004).

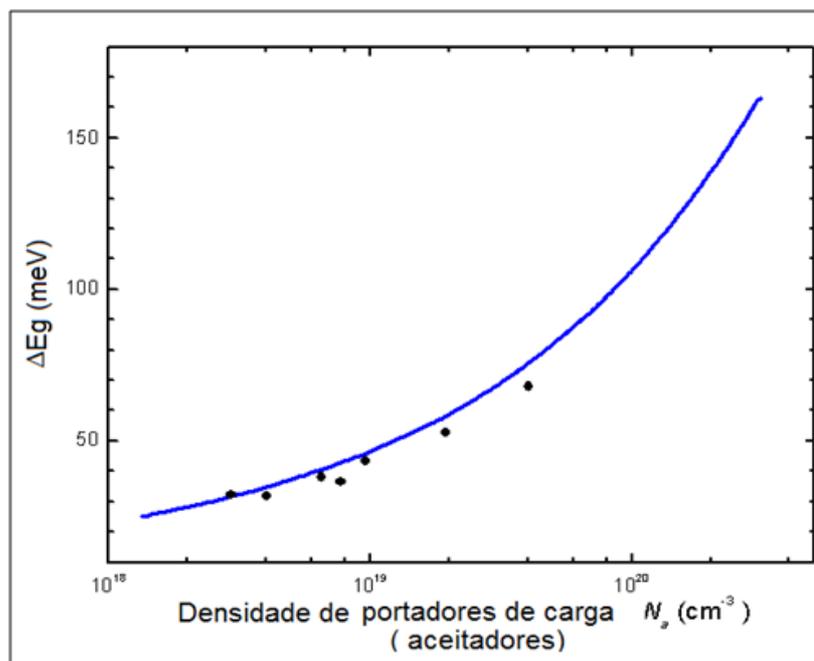


Figura 3.8. Energia da banda proibida do GaSb em função da densidade de portadores de carga positiva. (Vul' A.Ya., 1996)

Para GaSb tipo-n, dopado com elementos do grupo VI, N_d , a energia do gap pode ser calculada pela Equação (3.3) e para GaSb tipo-p, dopado com elementos do grupo II (N_a), pela Equação (3.4).

$$E_g = 13.6 \cdot 10^{-9} \cdot N_d^{1/3} + 1.66 \cdot 10^{-7} \cdot N_d^{1/4} + 119 \cdot 10^{-12} \cdot N_d^{1/2} \text{ (eV)} \quad (3.3)$$

$$E_g = 8.07 \cdot 10^{-9} \cdot N_a^{1/3} + 2.80 \cdot 10^{-7} \cdot N_a^{1/4} + 4.12 \cdot 10^{-12} \cdot N_a^{1/2} \text{ (eV)} \quad (3.4)$$

A resistividade (ρ) varia com a densidade dos portadores de carga positivas $p=N_a$ e negativas $n=N_d$ segundo a Equação (3.5), onde μ_n é a mobilidade dos portadores negativos, μ_p dos portadores positivos e q é a carga do elétron.

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (3.5)$$

O número de portadores de carga do GaSb - não dopado, que é tipo-p, é de aproximadamente 10^{17} cm^{-3} , por isso a quantidade de dopante necessária para modificar a condutividade do material deve ser maior. (Yu, 2005)

Quando um elemento adicional em quantidades muito mais elevada do que 10^{17} átomos é acrescentado em um composto binário e distribuído aleatoriamente na rede cristalina, compostos ternários ou ligas ternárias podem ser formados e são do tipo $\text{III}_{1-x}\text{III}_x\text{V}$ ou $\text{III}\text{V}_y\text{V}_{1-y}$, onde x e y podem variar entre 0 e 1 (Amariei, 2005).

3.2 Crescimento do cristal

A obtenção de cristais grandes de materiais semicondutores pela técnica de puxamento Czochralski já está consolidada industrialmente para semicondutores como Silício, Germânio, compostos binários como GaAs, InP, GaSb, InSb, óxidos e nitretos (Raufeisen, 2009). Porém, semicondutores ternários como GaInSb e/ou fortemente dopados necessitam de controle da distribuição do terceiro elemento, de dopantes, de impurezas, que são parâmetros críticos para garantir a qualidade estrutural do cristal, e assim, o avanço da tecnologia, ou seja, ainda são fonte de pesquisa (Tirado-Mejía, 2008).

O crescimento de cristais pode ser realizado por diferentes técnicas, que utilizam campo magnético, agitação, cadinhos duplos e alimentação constante do banho (Rosemberger, 1979).

No crescimento de cristais pelo método Czochralski o dopante é adicionado na carga. A concentração dos dopantes incorporada ao cristal (sólido) é geralmente diferente da concentração de dopantes no banho (líquido). A relação entre estas duas concentrações, na interface sólido-líquido, é definida como coeficiente de segregação k_0 representado pela Equação (3.6)

$$k_0 = \frac{C_s}{C_l} \quad (3.6)$$

Onde C_s e C_l são respectivamente as concentrações de equilíbrio de dopantes no sólido e no líquido perto da interface. Quando o cristal está crescendo, os dopantes ou as impurezas estão constantemente sendo rejeitados para a parte líquida (para $k_0 > 1$) ou incorporadas pelo sólido (para $k_0 < 1$). Se a taxa de rejeição é maior que a taxa na qual o dopante pode ser transportado por difusão ou agitação, um gradiente de segregação irá desenvolver-se na interface sólido-líquido (May, 2004). Na Tabela 1.3 são apresentados os coeficientes de segregação k_0 para algumas impurezas (Dutta et al., 1997).

A distribuição de uma impureza ao longo do comprimento de uma barra pode ser obtida a partir de um balanço de massa; a equação da distribuição da concentração de um soluto, dada por G.W. Pfann para Czochralski a partir da equação de Scheuer e Scheil Equação (3.7). Onde g é o comprimento do cristal crescido, C_s concentração das impurezas no sólido na interface sólido-líquido e C_0 a concentração da carga inicial.

$$C_s = k_0 C_0 (1-g)^{(k_0-1)} \quad (3.7)$$

Tabela 3.3. Coeficiente de segregação de impurezas e dopantes do GaSb. (Sestakova, 1999)

Dopante	Coeficiente de segregação (k_0)
Zn	0,3
Cd	0,02
In	1
Al	1,05-1,59*
Si	1
Sn	0,32
As	0,001
S	2-4
Se	0,4
Te	0,4

O fluxo e a transferência de calor no estado líquido é influenciado pela rotação, convecção e radiação térmica e pelo processo de cristalização. Os gradientes térmicos envolvidos afetam fortemente a posição e a forma da interface entre a fase líquida e o cristal, que é essencial para a qualidade do cristal, em termos de homogeneidade e estrutura cristalina (Raufeisen, 2009). O processo Czochralski é amplamente utilizado para a produção de grandes monocristais de materiais semicondutores. Este é o mais importante método para o crescimento de cristais semicondutores, o que representa entre 80 e 90% de todos os produtos de cristais de silício para a indústria de semicondutores (Yu, 2005), (Steiner, 2004).

3.2.1 Método Czochralski com Líquido Encapsulante (LEC)

No crescimento de cristais de compostos semicondutores III-V, ocorre à perda dos elementos do grupo V, pois estes possuem maior pressão de vapor. A pressão de vapor, segundo Mullin (2008), é provavelmente o parâmetro mais importante que determina a necessidade de uma tecnologia para manter a composição do cristal sem perda de nenhum constituinte, assim, o Método Czochralski com Líquido Encapsulante (LEC) teve um impacto decisivo sobre a tecnologia de crescimento de todos os cristais III-V (Mullin, 2008).

O líquido encapsulante tem como finalidade envolver o banho para evitar a perda dos constituintes voláteis e a oxidação do banho. Com a utilização do líquido encapsulante pode ser dispensada a atmosfera redutora dentro da câmara de crescimento. O encapsulante deve ser menos denso que o banho, para

permanecer sobre o banho; não deve reagir com o banho para não contaminar o cristal; não deve reagir com o cadinho para não degradá-lo, evitando fissuras que levem ao vazamento do semiconductor líquido; deve ser transparente quando fundido para possibilitar a visualização do banho e a formação do menisco (como mostrado na Figura 3.10 (a)); ter ponto de fusão abaixo do ponto de fusão do banho para recobrir a carga antes da fusão e evitar a oxidação; ter baixa pressão de vapor na temperatura de trabalho e possuir viscosidade relativamente baixa na temperatura de trabalho para não interferir no movimento de rotação do cristal e evitar tensões (Dedavid, 1994).

O crescimento de cristais ocorre a partir do processo de solidificação gradual do material no estado líquido em contato com um monocristal (semente), e pela retirada contínua de calor. No método Czochralski o cristal é puxado lentamente do banho, cuja temperatura deve estar muito próxima a temperatura de solidificação para evitar a formação de elevados gradientes na interface sólido-líquido, tanto no sentido radial como na direção do crescimento. O processo geralmente é realizado em uma câmara fechada com atmosfera controlada ou vácuo, dependendo das características do material (Gelveber, 1987).

A carga com o semiconductor no estado sólido é colocada em um cadinho dentro de um sistema de aquecimento, que pode ser indutivo ou resistivo dependendo da temperatura de fusão do cristal. Na Figura 3.9 (a) é apresentado um exemplo de um sistema para crescimento de cristais e em (b) uma foto de um sistema comercial típico.

Para iniciar o crescimento do cristal, é utilizado outro cristal de menor tamanho e plano cristalográfico conhecido como semente. Quando a carga está fundida, a semente é baixada sob rotação e toca o banho, quando a ponta da semente atinge a temperatura do banho, é formado o menisco positivo (Bardsley et al, 1974) como mostra a Figura 3.10. A semente é mantida em movimento constante de rotação a fim de favorecer a simetria térmica do banho.

Então, a semente é vagarosamente puxada, verticalmente para cima, de maneira que não seja rompido o contato da semente com o líquido. O diâmetro do

crystal depende da velocidade de puxamento, rotação da semente, rotação do cadinho e da temperatura ambiente. Outras variáveis que também influenciam no diâmetro do cristal são vibrações causadas pelo sistema mecânico de puxamento e variação aleatória do fluxo convectivo do banho. (Gelveber, 1987)

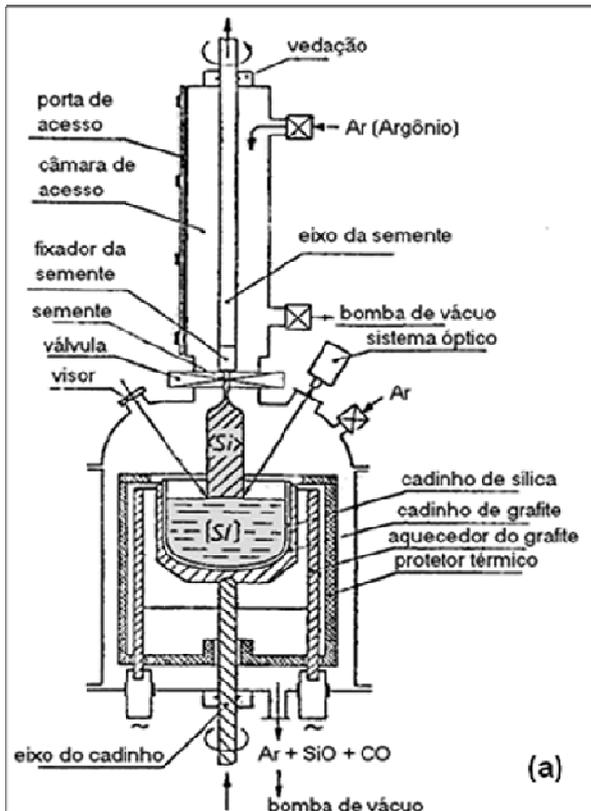


Figura 3.9. (a) Esquema de um equipamento para crescimento de cristais pelo método Czochralski e (b) Equipamento Czochralski do IKZ, Berlim.

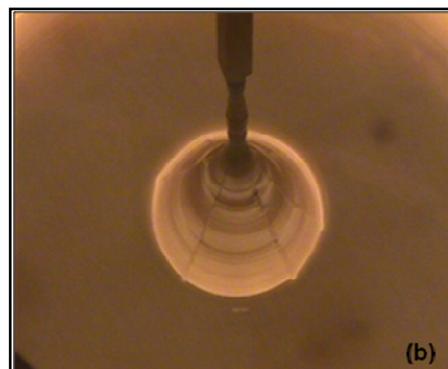
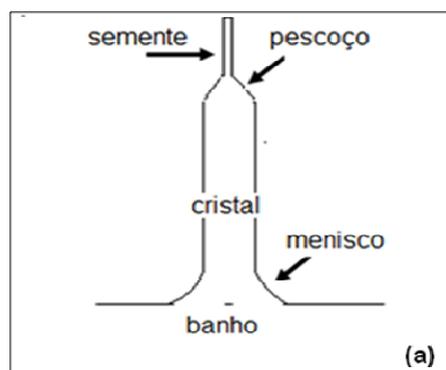


Figura 3.10. (a) Esquema identificando partes de um cristal Czochralski típico. (b) Imagem de um cristal crescendo a partir do banho no método Czochralski do IKZ, Berlim.

A velocidade de puxamento afeta tanto o formato da interface sólido-líquido, como também pode alterar o fluxo convectivo e consequentemente a distribuição da temperatura e das impurezas frente à interface sólido-líquido, como mostra a Figura 3.11.

As velocidades de puxamento e rotação devem ser sincronizadas a fim de garantir uma interface plana, ou a mais plana possível. A escolha da velocidade de crescimento é usualmente definida entre o compromisso de se obter o cristal com o diâmetro e a qualidade estrutural desejada.

O tamanho máximo que se pode crescer um cristal é definido através do volume do líquido, do tamanho do cadinho e da distância em que a haste de puxamento pode se movimentar, ou seja, o tamanho do cristal é limitado apenas pelo equipamento de crescimento.

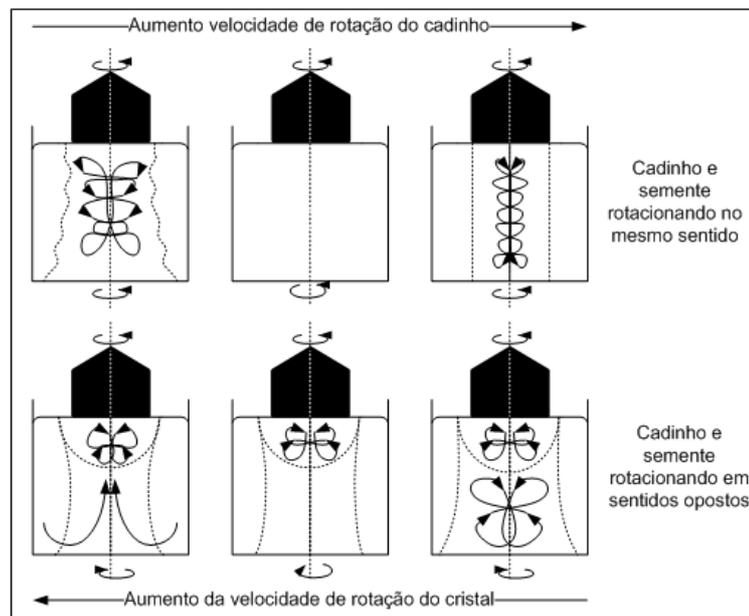


Figura 3.11. Padrões do fluxo convectivo do banho para diferentes velocidades de rotação da semente e do banho (Adaptado de Backovets, 1998).

A transferência de calor por condução ocorre quando existe um contato de uma superfície quente com uma superfície fria, sendo este, um dos fenômenos que ocorre durante a solidificação, na interface sólido-líquido.

Pelo método Czochralski é possível ter o controle da temperatura do banho, a velocidade de puxamento e velocidade de rotação. Dessa forma é possível estabelecer o diâmetro e o tamanho do cristal durante o processo de crescimento. Quando o cristal, que se encontra em constante movimento de rotação, sem alterar a temperatura do banho, for submetido a uma velocidade de rotação alta como 100rpm seu diâmetro será menor do que se ele fosse rotacionado com uma menor velocidade de rotação como 10rpm. (Brice et al.,1968).

3.2.1.1 *Transferência de Calor no Método Czochralski*

O processo de solidificação é um fenômeno no qual, um material no estado líquido passa ao estado sólido em consequência do resfriamento na qual este foi submetido, atingindo as condições termodinâmicas necessárias para a transformação de fases. A diferença de temperatura existe entre o material em questão e o meio que absorve o calor, tal que o calor latente liberado durante a solidificação é removido através de mecanismos de transferência de calor. Analisando o desenho esquemático mostrado na Figura 3.12, pode-se realizar a seguinte análise dos mecanismos de transferência de calor presentes no processo de crescimento Czochralski (Gevelber, M.; 1987).

A transferência de calor na forma de radiação térmica ocorre entre o sistema e o meio, tais como, os elementos resistivos do forno, o cadinho (Q_{co}), a superfície do líquido encapsulante (Q_{so}), a câmara de crescimento (Q_{hc}) e de todos os elementos em contato com o meio.

A condução ocorre nas paredes do cadinho ($Q_{hc} - Q_m$), na interface do banho com o cadinho e entre o banho e o cristal (Q_i), na interface do menisco e o cristal (Q_h), no próprio cristal (Q_x) e entre o cristal e a semente (Q_s); A convecção ocorre no banho (Q_m) e na atmosfera da câmara de crescimento (Q_{so} e Q_{co}).

Os modelos que explicam a formação de facetas envolvem adsorção de soluto na interface sólido-líquido e baseiam-se na diferença entre as cinéticas de crescimento nas regiões facetadas e não-facetadas. Por outro, lado as estrias segregacionais são o resultado da presença de gradientes térmicos (Costa, 1997).

Embora o método Czochralski esteja bem estabelecido e produza materiais de boa qualidade, alguns defeitos como microfacetas e estrias são relatados com frequência (Reijnen, 2005).

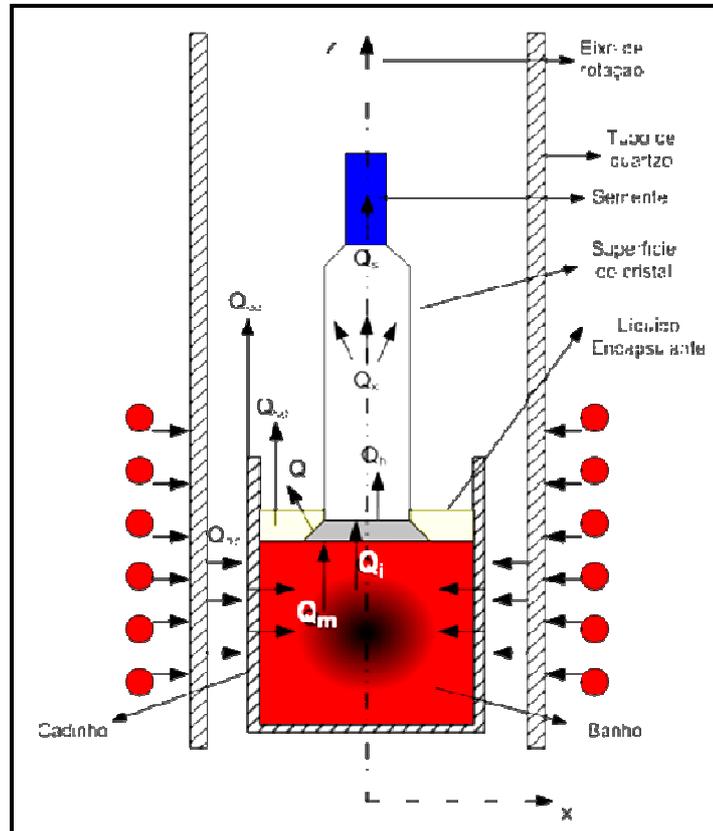


Figura 3.12. Esquema representando a dinâmica térmica do processo Czochralski com líquido encapsulante (LEC) (Adaptado de Gevelber, M.; 1987).

Na maioria das vezes torna-se muito difícil centralizar o eixo térmico com o eixo de rotação do cristal. A diferença do eixo térmico em função do eixo de crescimento do cristal tem forte influência no formato da interface sólido líquido. Por outro lado, o formato da interface influencia o grau de perfeição cristalográfica do cristal, e a incorporação de soluto. O esquema da Figura 3.13 ilustra o que ocorre na interface sólido-líquido quando o eixo térmico não coincide com o eixo de rotação.

Observa-se que ao girar de 180° o cristal passa de um zona mais fria para outra mais quente. Ao sair da zona fria para a zona quente uma parte já solidificada do cristal é refundida, e neste processo o soluto (dopantes ou impurezas)

incorporadas passam para o banho alterando a composição do mesmo junto a interface. Girando o cristal mais 180° , na zona mais fria o corre a solidificação, porém, a temperatura de fusão do banho não é mais a mesma, está alterada devido ao acúmulo de soluto na interface, gerando estriações constitucionais (microdefeitos) e facetas (macrodefeitos). Alguns pesquisadores utilizam vibração mecânica e campo magnético para minimizar as estriações. (Costa, 1997).

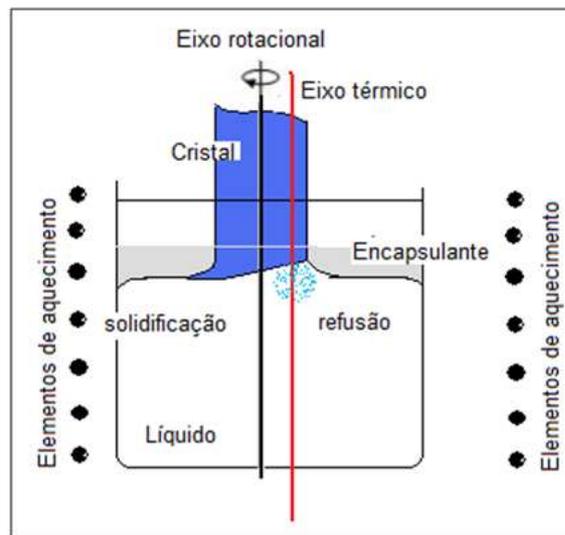


Figura 3.13. Esquema representando a dinâmica térmica do processo Czochralski com líquido encapsulante (LEC).

3.2.1.2 Interface Sólido – Líquido

A dinâmica térmica no crescimento de cristais pelo método Czochralski, descrita no esquema da Figura 3.12, provoca o desvio da planicidade da interface sólido – líquido. A interface pode se tornar côncava com o aumento da pressão na câmara de crescimento, o aumento do raio do cristal que por sua vez depende da temperatura do banho, da rotação e da velocidade de puxamento.

Para simplificar a análise da interface sólido – líquido o cristal e o cadinho serão considerados com um paralelepípedo e as dimensões do cristal constante. Onde R é o raio do cristal, R_c o raio do cadinho, l_c o comprimento do cadinho, l o comprimento do cristal, T_c é a temperatura do líquido e T_m a temperatura da interface, como mostra a Figura 3.14.

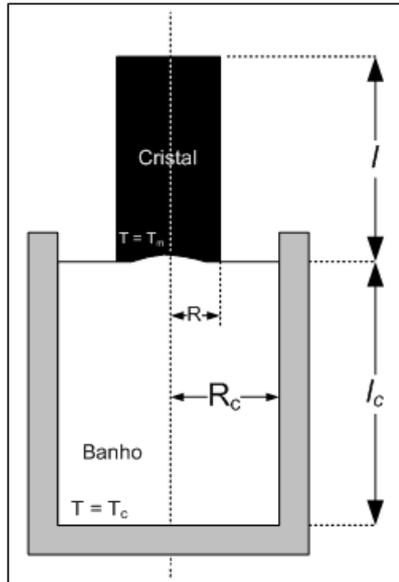


Figura 3.14. Modelo para análise com interface S – L próxima da plana (Adaptado de Arizumi, T.; 1969).

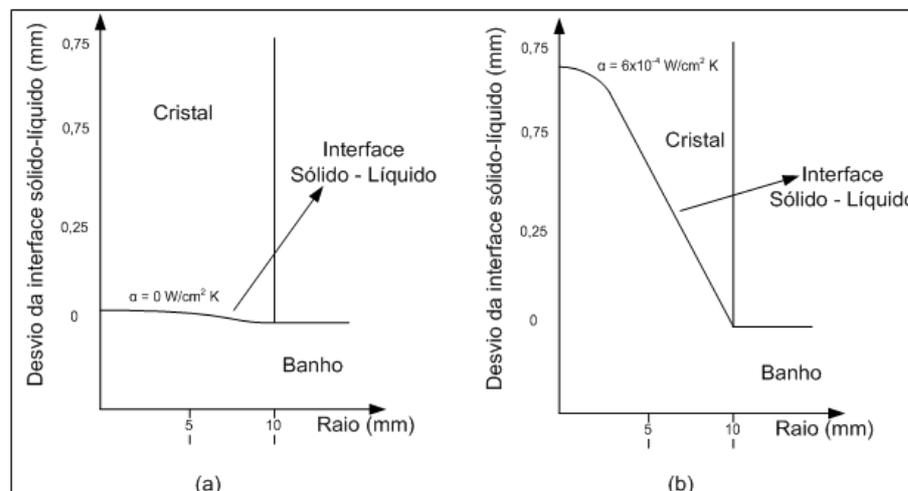


Figura 3.15. (a) Interface sem perdas por convecção e (b) com perdas de calor por convecção por um cristal de germânio, tendo $R=10\text{mm}$, $l=50\text{mm}$, $R_c=25\text{mm}$ e $l_c=50\text{mm}$ e $T_c=947^\circ\text{C}$ (Van Den Bogaert et al.,1997)

As existências de trocas de calor devidas à convecção alteram o formato da interface sólido-líquido como mostra Figura 3.15. A influência deste fenômeno no formato da interface sólido-líquido é representada para o crescimento sobre vácuo em (a) e com perdas convectivas quando o crescimento é realizado com o argônio (b) (Van Den Bogaert et al.,1997)

O aumento do comprimento do cristal altera o formato da interface sólido-líquido de forma positiva, isto é, quanto maior o comprimento do cristal mais plana interface se torna. A influência do comprimento do cristal sobre o formato da interface sólido-líquido está representada na Figura 3.16 para um cristal de germânio com comprimento variando de $l=1\text{mm}$ a $l=10\text{mm}$ (Van Den Bogaert et al., 1997).

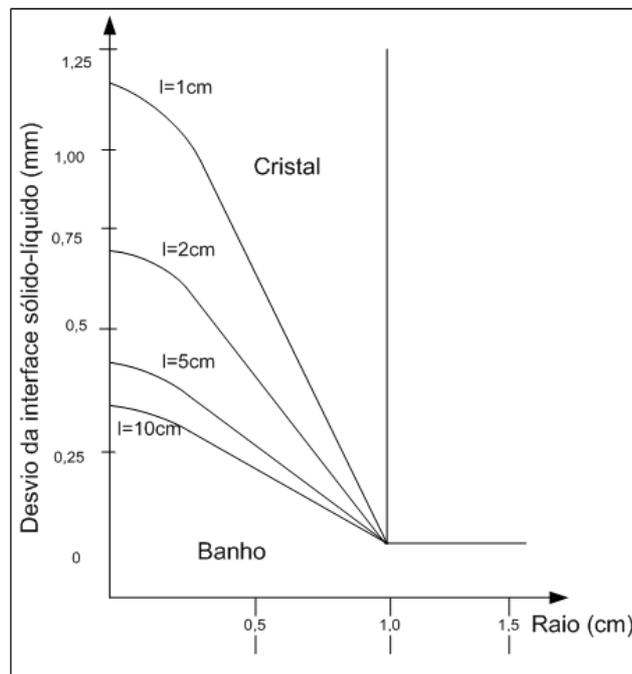


Figura 3.16. Relação do comprimento do cristal sobre a interface sólido-líquido (Van Den Bogaert et al., 1997)

O raio do cristal altera o formato da interface sólido-líquido como mostra a Figura 3.17. A relação entre o raio do cristal e a interface S – L é dada pelo número de Biot, sendo que, se o número de Biot é grande a interface é desviada da interface plana, se este valor é pequeno as perdas de calor são pequenas e têm-se uma interface próxima da plana. O número de Biot representa as perdas de calor por condução em relação à convecção (Van Den Bogaert et al., 1997).

O aumento da temperatura do cadinho e conseqüentemente do banho levam a uma mudança na interface, de côncava para convexa, na direção do banho, como mostra a Figura 3.18.

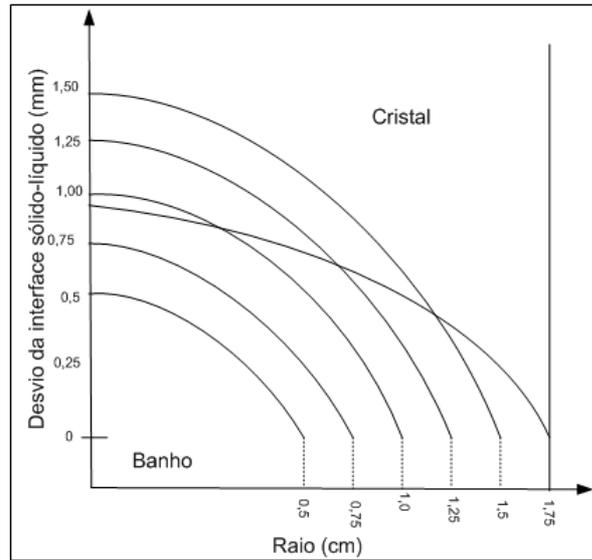


Figura 3.17. Relação do raio do cristal sobre a interface sólido-líquido (sem perdas para o meio ambiente), $R_c=25\text{mm}$, $l_c=50\text{mm}$ e $T_c=943^\circ\text{C}$. (Van Den Bogaert et al.,1997)

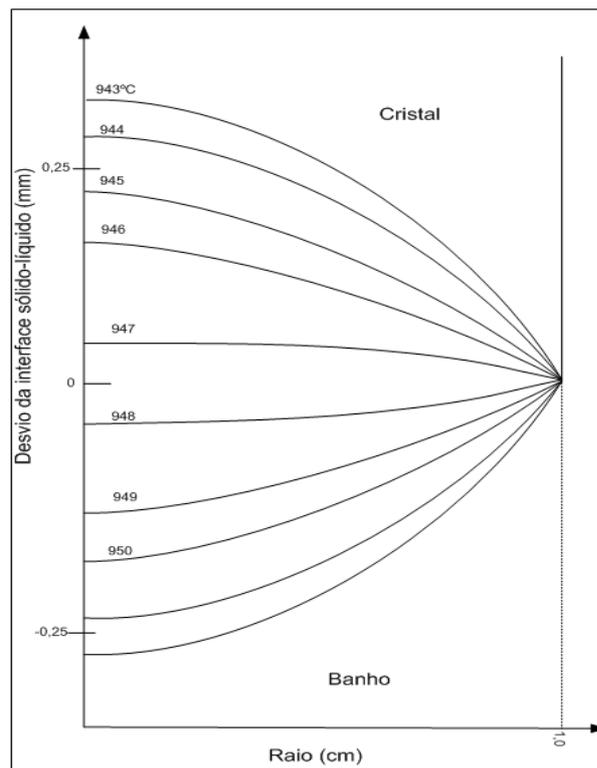


Figura 3.18. Formato da interface sólido-líquido em relação à temperatura do cadinho. (sem perdas para o meio), $R_c=25\text{ mm}$, $l_c=5\text{ mm}$ (Van Den Bogaert et al.,1997)

As mudanças na temperatura do cadinho induzem uma mudança na velocidade de crescimento, ou seja, com o aumento da temperatura do cadinho, têm-se uma diminuição da velocidade de crescimento, e vice-versa. Quanto maior a velocidade menor o raio do cristal para uma mesma temperatura do banho. E

quanto maior a temperatura do banho menor o raio do cristal para uma mesma velocidade. Portanto, encontrar a velocidade e a temperatura ideal para o crescimento é um processo que depende da carga do cadinho e do sistema de crescimento utilizado.

3.3 Crescimento Czochralski de GaInSb

O semicondutor $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ é uma liga formada a partir de dois compostos GaSb e InSb, no qual x é a fração molar de InSb na liga. O diagrama de fase é mostrado na Figura 3.19 (a), em (b) o diagrama pseudobinário da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$.

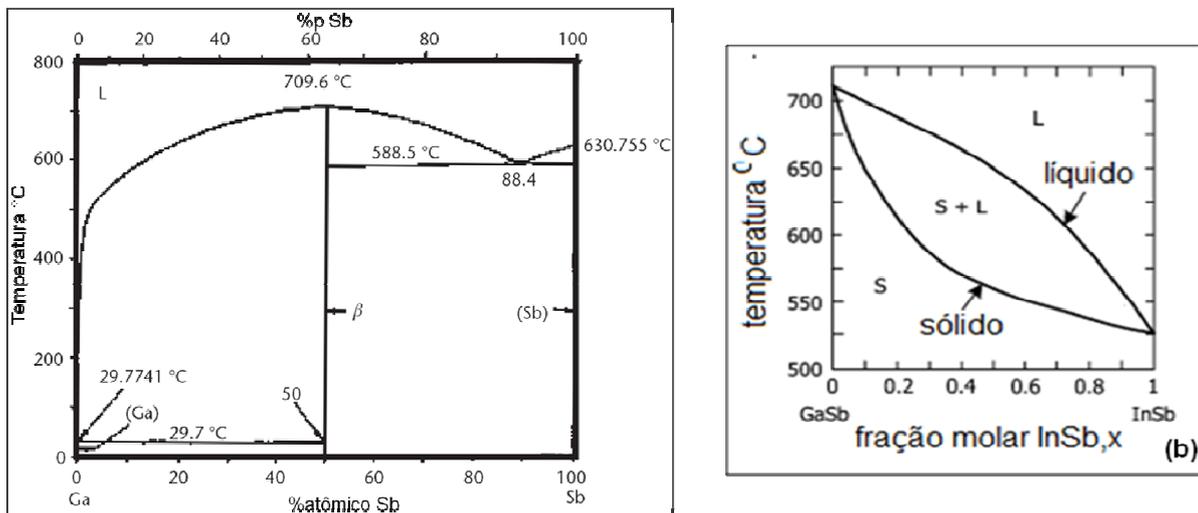


Figura 3.19. Diagrama de fases (a) GaSb e em (b) $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$ (Steiner, 2004).

Observa-se na Figura 3.19 (b) que o intervalo de solidificação cresce com a quantidade de InSb, tornando a liga susceptível a segregação e conseqüentemente ao superesfriamento constitucional, durante o crescimento. Apesar do coeficiente de segregação, k_0 , teórico do elemento índio em GaSb ser próximo de um, a segregação é sempre relatada. Hayakawa e colaboradores (1991, 2001) encontraram variações de índio de 17mol% entre topo e o final do cristal de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Sb}$. Porém, o comportamento de dopantes nas ligas ternárias foi muito pouco estudado.

A função do alumínio assim como o cádmio é substituir o Ga na rede cristalina do GaSb (Figura 3.20). O alumínio possui raio atômico muito semelhante,

e preferencialmente substituirá o gálio nos defeito de anti-sítio inerentes ao GaSb como o complexo $V_{Ga}Ga_{Sb}$, o qual lhe confere a condutividade tipo-p quando não dopado, oferecendo pouca distorção da rede. O telúrio é um dopante tipo-n e terá a função estrutural e eletrônica de estabelecer o número de portadores de carga tipo-n.

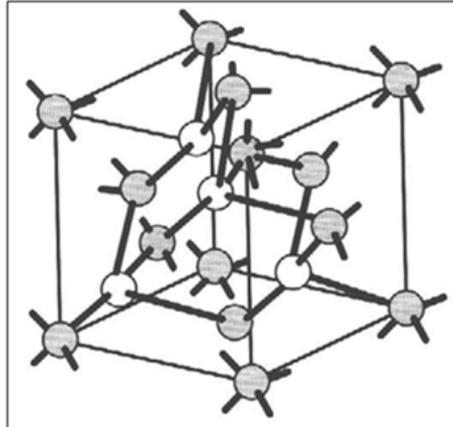


Figura 3.20. (a) Rede cristalina do GaSb (zincoblenda). (b) planos cristalográficos de primeira ordem do GaSb.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 O sistema de Crescimento

Os cristais de GaSb e de $Ga_{1-x}In_xSb$ foram obtidos em um equipamento Czochralski do LAM - Laboratório de Materiais, na FENG – Faculdade de Engenharia – PUCRS (Figura 4.1). O sistema de crescimento é composto por um sistema de puxamento e rotação de uma haste onde é fixada a semente; o forno de aquecimento; a câmara de crescimento formada por um tubo de quartzo fixo por dois suportes flangeados de alumínio; o suporte do cadinho em aço inoxidável e o sistema de controle de vazão de gás (atmosfera da câmara). O sistema de puxamento responde a uma fonte de tensão, a qual varia de 4V até 12V, sendo que cada valor de tensão corresponde a uma velocidade puxamento. Durante o crescimento dos cristais a tensão é alterada, e conseqüentemente a velocidade também, de modo a melhorar a qualidade do cristal.

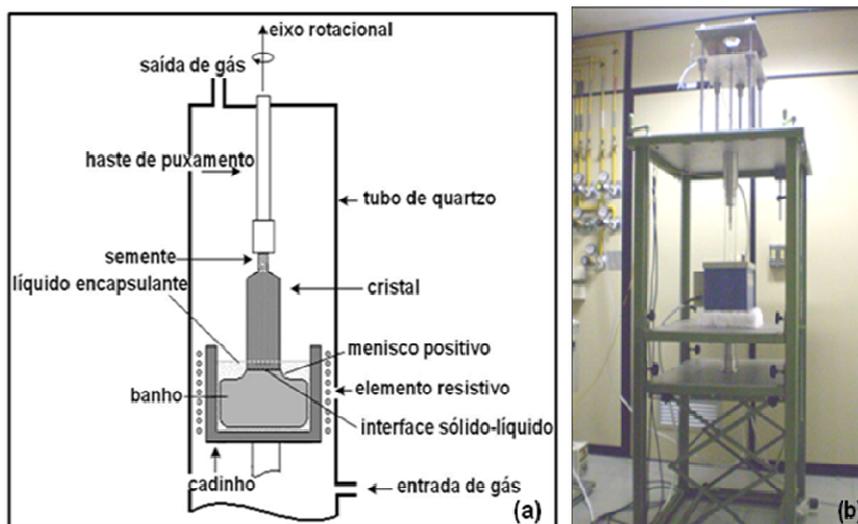


Figura 4.1. (a) Esquema do sistema Czochralski utilizado nos experimentos. (b) Sistema Czochralski do LAM-FENG-PUCRS

A pressão de vapor dos constituintes é relativamente baixa ($\text{Ga}=10^{-9}\text{Torr}$ e $\text{Sb}=10^{-6}\text{Torr}$, na temperatura de fusão). O ponto de fusão de 709°C , relativamente baixo se comparado a temperatura de fusão do GaAs, InP e outros compostos III-V, fazem do GaSb um material adequado para o crescimento por Czochralski em atmosfera inerte, sem a necessidade de câmara pressurizada como os compostos a base de Fósforo e Arsênio (InP/32atm, GaAs/16atm) e atmosfera redutora.(falta referÊncia)

Para evitar a perda de Sb, em função da sua pressão de vapor ser mais alta do que a do Ga, e a perda dos elementos dopantes Cd (pressão de vapor de 14,67 Pa (0,11 Torr)) e Te (pressão de vapor de 22,6 Pa (0,17 Torr)) recomenda-se o encapsulamento líquido com óxido de boro.

Neste trabalho, foi utilizado como líquido encapsulante o óxido de boro (B_2O_3) + 10% Na_3AlF_6 (Criolita) da marca RASA Industries LTD. A criolita diminui a viscosidade do óxido de boro na temperatura de fusão do GaSb (709°C). Além do líquido encapsulante, foi utilizada atmosfera de argônio durante todo o processo.

O quartzo foi escolhido como material para a confecção dos cadinhos, pois possui compatibilidade com as condições do processo de crescimento, com o peso da carga e a temperatura do banho. A temperatura limite de operação do quartzo é de 1250°C . Além disso, possui baixo índice de contaminação para a temperatura de crescimento do GaSb (709°C), uma vez que o crescimento é lento e demorado, entre 12-15h para cada cristal, pode ocorrer difusão de silício para o encapsulante e este por sua vez contaminar o cristal (Dutta et. al, 1997).

Os cadinhos foram mantidos por 24h em solução de HF (ácido fluorídrico) 20%, enxaguados repetidas vezes com água destilada sob agitação, seco com jato de nitrogênio ultra puro. Este tratamento visa amenizar a reação do encapsulante com o quartzo e evitar que o banho seja contaminado.

A Figura 4.2 mostra o cadinho de quartzo com a carga de GaSb e o líquido encapsulante pronto para ir para a câmara de crescimento. O volume total dos

cadinhos utilizados é de $38,48 \text{ cm}^3$, porém, somente 75% do volume foi ocupado pela carga líquida, pois a carga e o encapsulante no estado sólido ocupam um volume maior que no estado líquido.

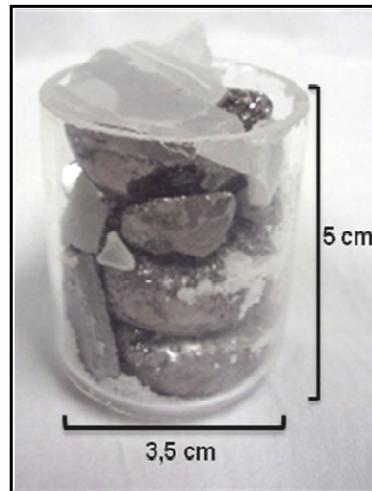


Figura 4.2. Cadinho de quartzo com a carga de GaSb mais o líquido encapsulante, pronto para ir para a câmara de crescimento.

A haste, o porta semente (Figura 4.3) e as flanges foram limpos com acetona. O tubo de quartzo da câmara de crescimento recebeu tratamento com ácido fluorídrico 20% e água destilada antes de cada processo de crescimento.

As sementes GaSb da marca MCP Wafer Technology, dopada com Telúrio, com orientação (111), dimensões $6 \times 6 \times 38 \text{ mm}$, resistividade $3,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ e número de portadores de carga $5,7-8,5 \times 10^{17}$, foram presas ao porta-semente através de fios de cobre, mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3. Semente presa no porta amostra.

4.2 Preparação da Carga

A pureza dos materiais é extremamente importante para garantir qualidade do cristal, dessa forma a carga requer manipulação cuidadosa e específica para não ser contaminada.

Para o crescimento dos cristais foi utilizado na composição das cargas GaSb policristalino 5N, Gálio 7N da marca Rhone-Poulenc e Sb 5N da marca Aldrich Chemical Company Inc. e Antimoneto de Índio doado pelo Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Japan.

O gálio funde a 29°C, por isso, às vezes, dependend o do ambiente onde é armazenado, o metal pode ser encontrado no estado líquido. Este oxida toda vez que é exposto ao ambiente, e mais rapidamente quando no estado líquido. Observa-se a oxidação quando surge uma grossa camada de óxido de coloração opaca flutuando sobre o gálio líquido sempre que é aberta a embalagem para sua retirada. Para a dissolução e remoção do óxido e de outras impurezas o gálio foi limpo com solução ácida em um becker como descrito abaixo.

Na primeira etapa da limpeza, o gálio líquido na temperatura de 60°C-70°C foi lavado com uma solução de ácido nítrico (50 ml de HNO₃ + 150 ml de H₂O), e enxaguado com água destilada. O becker com o gálio é agitado em movimentos circulares até que se solubilizem as impurezas com o líquido. A operação foi realizada repetidamente até que foi possível visualizar a cor prata do gálio. Na segunda etapa, a limpeza foi realizada com uma solução de ácido clorídrico (50 ml de HCl + 150 ml de H₂O) na temperatura 60°C-70°C, sob agitação, e consec utivas lavagens com água destilada para remover qualquer resíduo ácido.

O recipiente contendo gálio foi pesado, e vazado no cadinho que se encontrava em uma balança (pesagem por diferença). A carga foi composta a partir da quantidade de gálio que já estava no cadinho.

A limpeza do antimônio foi realizada com uma solução de água régia fluorada (20 mL de HNO₃ + 60 mL de HCl + 10 mL de HF+ 270 mL de H₂O) sob

aquecimento até 60°C, durante 10min. Após, o antimônio foi enxaguado repetidas vezes com água destilada, seco com jatos de nitrogênio ultra puro e adicionado ao cadinho.

A carga de antimoneto de gálio policristalino foi tratada com uma solução de HCl 50%, em banho de ultrassom por 10 minutos a fim de remover gorduras e oxidações da superfície. Após várias lavagens com água destilada, a carga foi seca com nitrogênio ultra puro.

As cargas de antimoneto de gálio utilizadas continham pequenas quantidades de elementos como alumínio (Al), cádmio (Cd) e telúrio (Te) que foram identificados pela análise de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). O encapsulante foi pesado separadamente e colocado sobre a carga.

Na sequência, o cadinho é colocado na câmara de crescimento, a câmara é fechada e o gás argônio passa a fluir. Porém, antes disso, durante a montagem da câmara a semente é inserida no porta amostras (Figura 4.3) o qual é fixado na haste de crescimento.

4.3 Crescimentos dos Cristais

A carga de antimoneto de gálio foi aquecida lentamente até que foi observada a fusão completa sob atmosfera de argônio. Durante o aquecimento, a semente foi deixada perto do banho para que também fosse aquecida a fim de evitar o choque térmico ao tocar o banho. Vários autores, entre eles Dutta (1997), Hayakawa (2010) e Sesták (1999) atribuem que tensões térmicas entre a semente e o banho desencadeiam uma série de defeitos no cristal.

No sistema de crescimento utilizado, a temperatura do banho é medida diretamente por um termopar que fica posicionado ao lado de fora do cadinho, para não contaminar o banho. Dessa forma a formação do menisco é sempre uma operação realizada após várias tentativas de encontrar um gradiente de temperatura adequado e que favoreça o crescimento.

Durante o crescimento dos cristais a velocidade de puxamento foi modificada varias vezes, numa tentativa de formação de um pescoço (necking) que garantisse a monocristalinidade por competição entre os grãos (Figura 4.4), principalmente no cristal 3 ($\text{Ga}_{0,996}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$), no cristal 4 ($\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$) e no cristal 5 ($\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$).

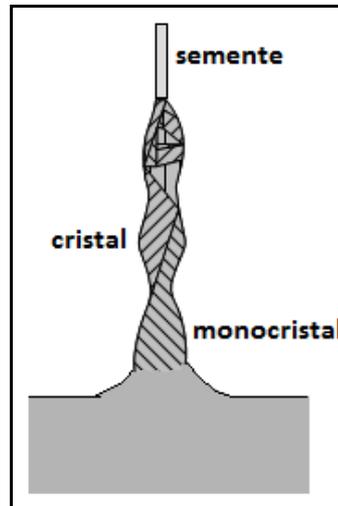


Figura 4.4. Esquema mostrando a competição entre grãos na formação do pescoço *Necking*

Para interromper o crescimento, optou-se em elevar a velocidade de puxamento para o máximo (125,6 mm/h) ao invés de aumentar a temperatura do banho. Após o cristal desprender do líquido o forno foi desligado, o mesmo é puxado para fora do forno lentamente. Os cristais obtidos apresentaram-se recobertos pelo encapsulante sólido. Com o forno frio, o cristal é retirado da câmara de crescimento.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os cinco cristais obtidos, a porcentagem em massa da carga e sua composição e a concentração de dopantes em átomos/cm³. Na sequência, no capítulo 5 os cristais serão analisados.

Tabela 4.1. Resumo dos cinco cristais obtidos.

Cristal	% em massa da carga	Concentração de dopantes em átomos/cm³ medidos por EDS
(1) GaSb	GaSb policristalino 99,02%	Al ($1,4873 \times 10^{20}$)
	Sb 0,98%	Cd ($3,9268 \times 10^{20}$)
	-	In ($6,0367 \times 10^{19}$)
(2) GaSb	GaSb	Cd ($4,3490 \times 10^{20}$)
		In ($4,7661 \times 10^{19}$)
		Al ($2,9695 \times 10^{20}$)
		Te ($8,2916 \times 10^{19}$)
(3) Ga _{0,996} In _{0,003} Sb	GaSb 98,90%	Al ($1,3522 \times 10^{20}$)
	InSb 0,25%	Cd ($3,0831 \times 10^{20}$)
	Sb 0,85%	-
(4) Ga _{0,992} In _{0,008} Sb	GaSb 5,60%	Al ($7,0312 \times 10^{20}$)
	Ga 34,16%	Cd ($4,3163 \times 10^{20}$)
	Sb 59,66%	-
	InSb 0,58%	-
(5) Ga _{0,8} In _{0,2} Sb	GaSb 86,30%	Al ($3,5156 \times 10^{20}$)
	InSb 12,82%	Cd ($3,3751 \times 10^{20}$)
	Sb puro 0,88%	-

4.4 Preparação das Amostras e Caracterização

Os cristais foram primeiramente submersos em água destilada para remoção do líquido encapsulante. Em seguida, foram colados longitudinalmente em uma base cerâmica a fim de ser cortados em lâminas para caracterização. A Figura 4.5 mostra imagem do equipamento marca Logitech modelo AXL1- Annular Saw, utilizado para o corte dos cristais.

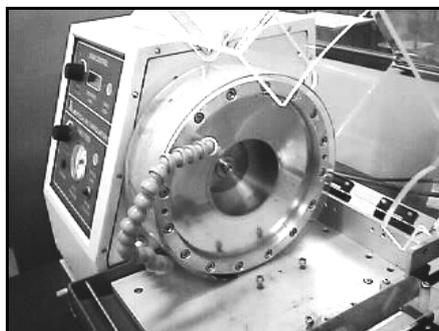


Figura 4.5. Equipamento de corte utilizado para retirada de amostras dos cristais obtidos marca Logitech modelo AXL1- Annular Saw.

Os cortes nos cristais foram primeiramente longitudinais, para análise composicional ao longo do cristal e depois dessa análise foram realizados cortes transversais para as medições Hall. Após o corte longitudinal os cristais foram previamente lixados com lixas d'água, seguindo a granulometria 400-600-1200 grão/pol². Em seguida foram polidos com uma mistura de sílica coloidal com hipoclorito de sódio. A sílica coloidal promove a abrasão mecânica, com a consequente retirada da camada oxidada da superfície da amostra pela ação do hipoclorito de sódio. Este último serve para gelificar a sílica durante a operação de polimento formando uma pasta. Nota-se que a sílica gelificada mantém os resíduos do polimento em suspensão, fazendo com que estas não fiquem presas ao pano de polir diminuindo assim a probabilidade de riscos na superfície das amostras (Dedavid 1994).

4.4.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia

Para todas as análises por EDS (Espectroscopia por Dispersão de Energia) ao longo dos cristais foram utilizados sempre os mesmos parâmetros de trabalho no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV): tensão de aceleração de 20kV, *spot* de 4.0, distância de trabalho de 10 e número de contagens de partículas (entre 1500 - 1700) a fim de garantir uma melhor resolução para comparação das análises. A área analisada em todos os pontos foi de 4,23mm². Apesar do EDS ser considerado uma análise qualitativa é largamente utilizado para verificação por comparação da variação de soluto ao longo dos cristais, Rajesh, Hayakawa (2010) e Mitric (2005), utilizam ambas as técnicas, EDS e técnicas de absorção atômica, para análise da segregação em banho de GaSb e InSb.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um Microscópio Philips XL30 do CEMM Centro de Microscopia e Microanálise da PUCRS.

As amostras polidas, marcadas com caneta de 1 em 1mm, foram fixadas no porta amostra do MEV com fita adesiva de carbono. A parte adotada como início do cristal foi sempre a que estava fixada na semente, sendo desconsideradas

impurezas como nitrogênio, oxigênio, pois estes elementos não serão analisados neste trabalho.

4.4.2 Fluorescência de Raio-X

A carga residual do processo de crescimento foi estimada por Fluorescência de Raios-X (XRF). Este é um método não destrutivo, rápido, preciso e potencialmente exato, usado para análise elementar dos materiais.

As cargas residuas, cargas que restaram no cadinho depois do processo de crescimento. Foram primeiramente removidas do cadinho (o cadinho se quebra depois de cada crescimento devido a expansão da carga ao solidificar.) e então submersas em água destilada e colocadas em um banho de ultrassom por 10min para remover o líquido encapsulante aderido. Após foram lavadas várias vezes com jatos de água destilada e secas com nitrogênio ultra puro.

As análises de fluorescência foram realizadas no GEPSI (Grupo de estudo em Superfícies e Interface da PUCRS) em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X Shimadzu WXRF-1800.

4.4.3 Medidas elétricas pelo Método Van de Pauw

Para realizar medidas elétricas foi utilizado o método Van der Pauw. Os contatos ôhmicos foram feitos com índio. A Figura 4.6 (a) apresenta uma representação esquemática das medidas, na qual se observa que ao aplicar uma corrente entre os pontos 1 e 3, uma leitura ocorre em 2 e 4, foram realizadas quatro leituras. Este método fornece a resistência de folha da amostra, o número de portadores de carga, a mobilidade e a condutividade. Com estes dados foi possível encontrar a resistividade elétrica (ρ), a densidade de portadores, e a condutividade do cristal. Para tal análise foi necessário fazer lâminas em diferentes pontos do cristal.

As amostras foram seccionadas em uma cortadeira metalográfica (Figura 4.5) que possui uma resolução de 0,5mm. Seguindo, estas lâminas foram lixadas com

lixas d'água, seguindo a granulometria 400-600-1200 grão/pol² para remover as marcas produzidas pela lamina de corte, até atingirem espessura entre 1 e 2mm e uma área de 25 a 35mm² como mostra a Figura 4.6 (b). As medidas Hall pelo Método de Van der Pauw foram realizadas a temperatura ambiente, no Instituto de Física da UFRGS (Universidade Federal do rio Grande do Sul) no laboratório de Microeletrônica.

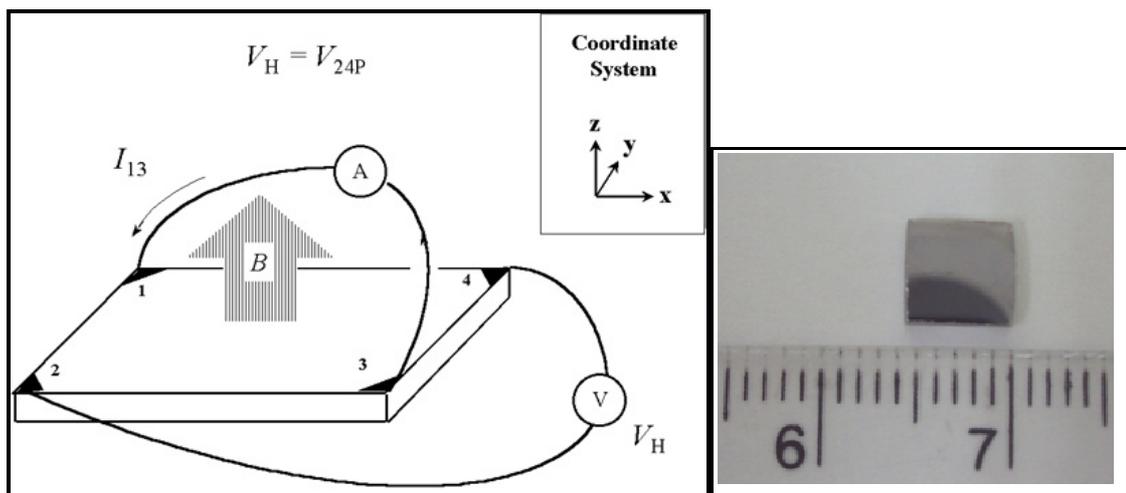


Figura 4.6. (a) Representação do método Van der pauw. (b) Amostra pronta para realizar as medidas.

4.4.4 Microscopia Óptica

Defeitos estruturais são esperados em cristais crescidos pelo método Czochralski, assim, amostras foram atacadas quimicamente com uma solução de 10 ml de H₂O₂ + 10 ml de H₂SO₄ para que fosse possível a visualização de defeitos como maclas, pits, estriações e facetas.

Os defeitos foram analisados em um Microscópio Óptico Olympus acoplado a um sistema de digitalização e análise de imagem no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LAMETT) da FENG da PUCRS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com a caracterização de cinco cristais, sendo dois binários e três ternários, crescidos a partir da fase líquida através do método Czochralski com Líquido Encapsulante.

Sementes comerciais, dopadas com Telúrio, com orientação (111) e dimensões 6x6x38mm foram utilizadas em todos os experimentos. A mesma velocidade de rotação foi utilizada para todos os cristais, porém, a velocidade de puxamento foi estabelecida de acordo com o andamento do experimento.

Para melhor entendimento dos resultados obtidos, optou-se pela descrição individualizada dos cristais em função da concentração de índio, iniciando com o cristal com a menor porcentagem. Na sequência, serão correlacionados os resultados obtidos com a microanálise por EDS e as medições elétricas por efeito Hall, realizadas ao longo dos cristais, com o propósito de entender o comportamento do índio em função dos dopantes como Al, Cd e Te.

Observou-se que a quantidade de índio aumentou o número de defeitos tipo maclas e discordâncias no cristal, chegando formar grãos grosseiros.

5.1 Cristal 1 (GaSb)

Na composição da carga para o banho do cristal 1 foi adicionado 0,98% de antimônio para garantir a estequiometria do banho durante todo o crescimento. A concentração dos dopantes em at/cm^3 e da carga % em massa, estão descritas na Tabela 5.1. Pode-se observar que o cristal é binário, formado basicamente de Ga e Sb.

Tabela 5.1. Composição da carga % em massa e os dopantes em at/cm^3 , utilizados para a obtenção do cristal 1.

Cristal	% em massa da carga inicial	Concentração de dopantes em $\text{átomos}/\text{cm}^3$ determinados por EDS
1	GaSb policristalino	Al ($1,4873 \times 10^{20}$)
	99,02%	Cd ($3,9268 \times 10^{20}$)
	Sb 0,98%	In ($6,0367 \times 10^{19}$)

A Figura 5.1 (a) mostra uma imagem do cristal 1 em (b) um esquema com as dimensões relativas à parte analisada (b). Observa-se que o mesmo não apresenta uniformidade no diâmetro resultado de várias tentativas para eliminar maclas adquiridas a partir da semente, durante o crescimento. A técnica de redução do diâmetro é conhecida como o método do pescoço e está descrita no item 4.3, capítulo 4.

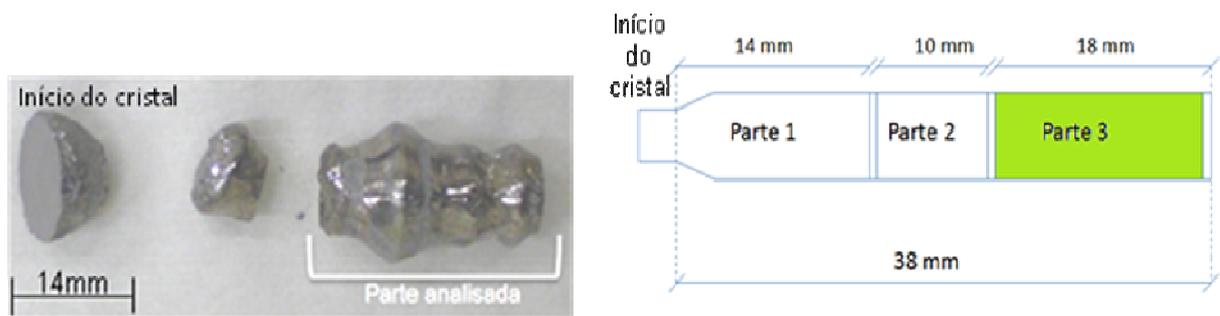


Figura 5.1. (a) Cristal 1 destacando a parte analisada. (b) Representação esquemática do cristal, identificando a parte analisada (Parte3).

Na parte 3, indicada na Figura 5.1(b) foram analisados treze pontos equidistantes no sentido longitudinal, a média e o desvio padrão são indicados na Tabela 5.2, e a distribuição na Figura 5.2.

Tabela 5.2. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 1, determinada por EDS.

EDS	Ga %at	Sb %at	In %at	Al %at	Fe %at	Cd %at
Carga inicial	49,9734	48,3474	0,0885	0,1069	0,4034	1,0944
Composição média ao longo da parte 3 do cristal 1 (Fig.5.1)	50,0510	48,2670	0,0624	0,1413	0,4030	1,0752
Desvio Padrão	$\pm 0,47$	$\pm 0,52$	$\pm 0,09$	$\pm 0,24$	$\pm 0,25$	$\pm 0,09$

Observando o desvio padrão e a carga inicial na Tabela 5.2 pode-se verificar que não houve significativas perdas de gálio e de antimônio durante o processo de crescimento. Entretanto, observa-se a incorporação do ferro como impureza, em grande quantidade, maior do que a quantidade de alumínio, provavelmente devido a contaminação durante o manuseio da carga.

No caso do alumínio, observa-se que houve uma pequena incorporação no final do cristal em relação à carga inicial. Sendo o coeficiente de distribuição do alumínio maior que a unidade, porém, muito próximo ($k=1,05 - 1,59$ conforme Tabela 3.3 do capítulo 3) pode-se supor que na parte 1, do cristal o alumínio esteja incorporado em maior quantidade. Deve-se considerar, porém, que a carga inicial não foi totalmente utilizada no crescimento do cristal 1.

O cádmio aparece em maior quantidade em relação ao alumínio e ao ferro, apresentando coeficiente de distribuição $k=0,02$ deveria apresentar maior variação em relação à carga do que o alumínio. O coeficiente do cádmio sendo bem menor do que a unidade favorece a segregação para o líquido e a incorporação para o final do cristal. Do mesmo modo como o alumínio, pode-se supor que a quantidade de cádmio na parte 1 do cristal seja bem menor.

Por outro lado, o índio aparentemente com coeficiente $k=1$, teria que apresentar a mesma composição tanto no banho quanto no cristal, mas foi observada uma diferença de aproximadamente 0,02%at.

Porém, analisando a distribuição do Cd, Al e In ao longo da parte 3 do cristal 1 na Figura 5.2, observa-se o comportamento semelhante do cádmio e do índio que tende a diminuir bem perto da parte final do cristal. A distribuição não uniforme do alumínio provavelmente esteja vinculada a não uniformidade na distribuição radial do dopante em função dos defeitos como maclas e discordâncias encontrados no cristal como mostra a Figura 5.3, assim como, a pequena área utilizada para as análises de EDS ao longo da parte analisado.

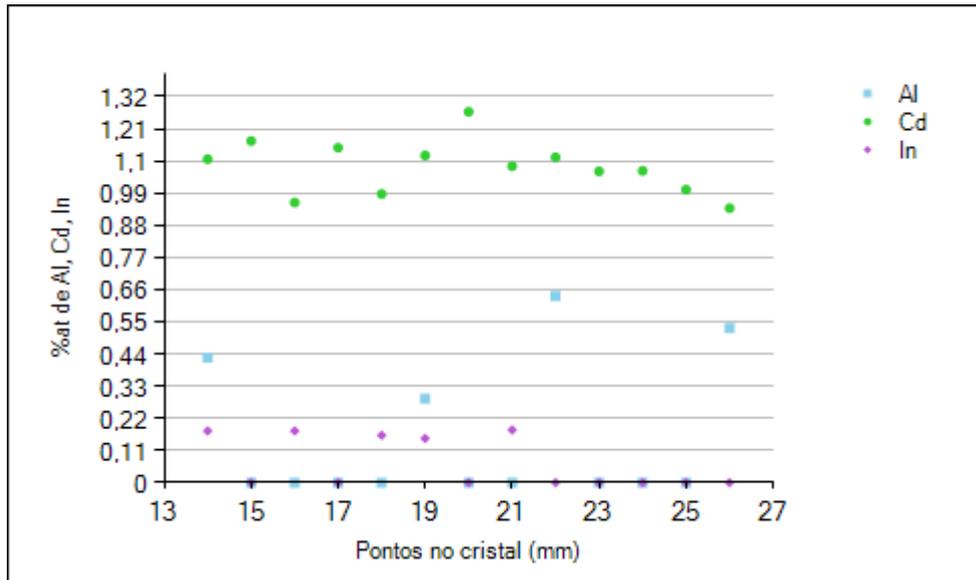


Figura 5.2. Distribuição dos dopantes ao longo da parte analisada no cristal 1.

Contudo, a incorporação do soluto depende de parâmetros como a velocidade de crescimento do cristal (R) que difere da velocidade de puxamento; da porção crescida (x), do coeficiente de difusão (D) e de distribuição (k), segundo a Equação (5.1) de Tiller (Dutta, 1999).

$$\frac{C_s(x)}{C_0} = k + (1-k) \left[1 - e^{-\left(\frac{kR}{D}\right).x} \right] \quad (5.1)$$

Onde $C_s(x)$ é a concentração do sólido a uma distancia x da semente, C_0 a concentração inicial do banho. Dutta e colaboradores (1999), assim como Hayakawa (2001), discutem ao comparar o coeficiente de difusão do banho teórico com o coeficiente de difusão na interface. Os pesquisadores obtiveram valores distintos do coeficiente de difusão para cristais com vários diâmetros e comprimento. Portanto, além da velocidade de crescimento, a forma da interface sólido-líquido, que por sua vez depende de outros parâmetros de crescimento, relatados no capítulo 3 e a pureza do banho, interferem na incorporação dos dopantes, e portanto, efetivamente no coeficiente distribuição. O coeficiente de distribuição definido por parâmetros experimentais é denominado de coeficiente efetivo de distribuição k_{eff} .

A caracterização elétrica foi realizada em três lâminas equidistantes retiradas ao longo da parte 3 do cristal, mostrada na Figura 5.1(b). A Tabela 5.3 apresenta os resultados encontrados para as medidas elétricas nas lâminas e os resultados encontrados na literatura para um cristal de GaSb não dopado.

Tabela 5.3. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 1 na parte.

Cristal	ρ (Ω.cm)	Concentração de portadores (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Condutividade tipo	Dopantes Presentes
GaSb*	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
parte 3 início	4×10^{-1}	6×10^{17}	25	n	Al, Cd, In
parte 3 meio	9×10^{-2}	3×10^{17}	103	n	Al, Cd, In
parte 3 final	2×10^{-1}	1×10^{17}	156	n	Al, Cd, In

*Dados da literatura (Dedavid, 1994).

O cristal apresentou condutividade tipo n, enquanto que o GaSb puro possui condutividade tipo p. A mudança da condutividade para tipo n poderia ser devido a presença de impurezas doadores adicionais não detectadas por EDS, uma vez que Fe, In, Cd e Al são dopantes tipo p. Porém, não foram detectadas concentrações de impurezas maiores que a concentração do cádmio (tipo p), o que reforça a hipótese já estabelecida por Vlasov e colaboradores (2010) que defeitos de rede mais complexos do tipo vacâncias de gálio e gálio no sítio do antimônio ($V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$) e mais provavelmente gálio no sítio do Sb (Ga_{Sb}) estejam presentes.

A resistividade (ρ) encontrada nas três lâminas, apresentadas na Tabela 5.3, ficou aproximadamente em $10^{-1}\Omega$.cm apontando um comportamento próximo dos materiais metálicos (faixa 10^{-3} - $10^{-8}\Omega$.cm) e indicando a presença de grande quantidade de impurezas ou dopantes. Sendo que, a concentração de portadores de carga, nas três lâminas analisadas indicam que houve compensação elétrica devido a grande quantidade de impurezas, mantendo a densidade de portadores na mesma ordem de grandeza que o GaSb não dopado. Isso também é comprovado pela baixa mobilidade encontrada em relação ao semicondutor não dopado.

A microscopia óptica revelou vários defeitos cristalográficos na parte analisada, entre eles pits relacionados às discordâncias, maclas e no final da parte 3 do cristal alguns grãos como mostra a Figura 5.3.

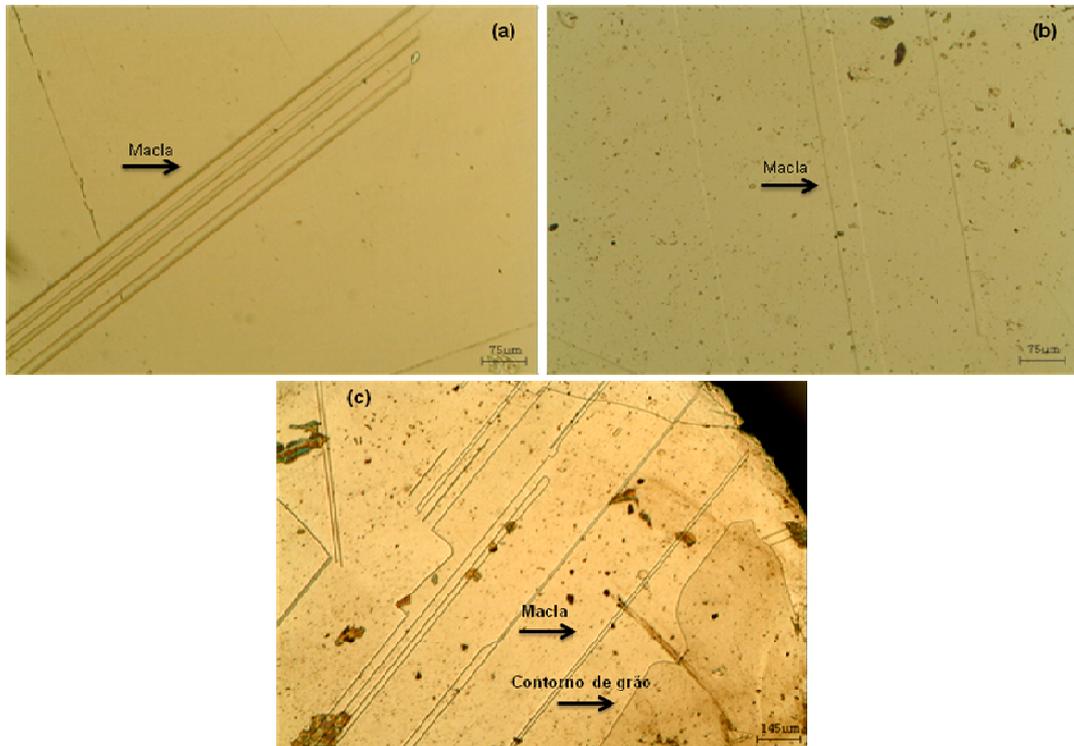
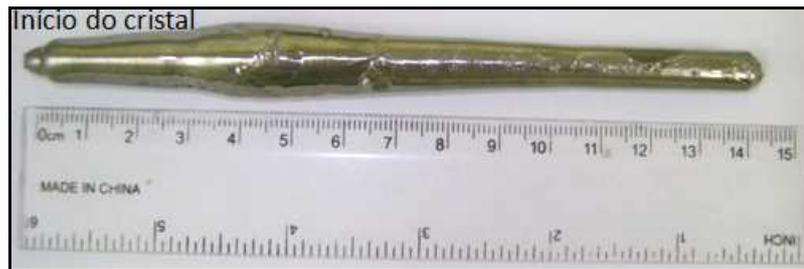


Figura 5.3. Amostras retiradas da parte 3 do cristal 1. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 50x apresentando maclas. (b) Amostra retirada do meio do cristal 1 com aumento de 50x apresentando maclas e imperfeições. (c) Amostra retirada do final do cristal 1 apresentando maclas, contorno de grão e imperfeições ao fundo.

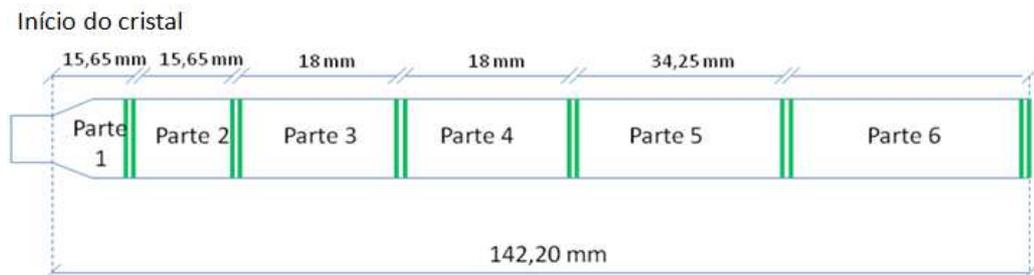
Os defeitos como contornos de grão, maclas e discordâncias estão associadas à presença de tensões térmicas, devido ao estabelecimento de gradientes de temperatura durante o processo de crescimento, assim como o coalescimento de defeitos pontuais (Moravece, 1993). Todos estes defeitos e imperfeições podem interferir nas propriedades elétricas do semicondutor, porém, não no tipo de condutividade, indicando que a condutividade tipo n é função de defeitos pontuais.

5.2 Cristal 2 (GaSb)

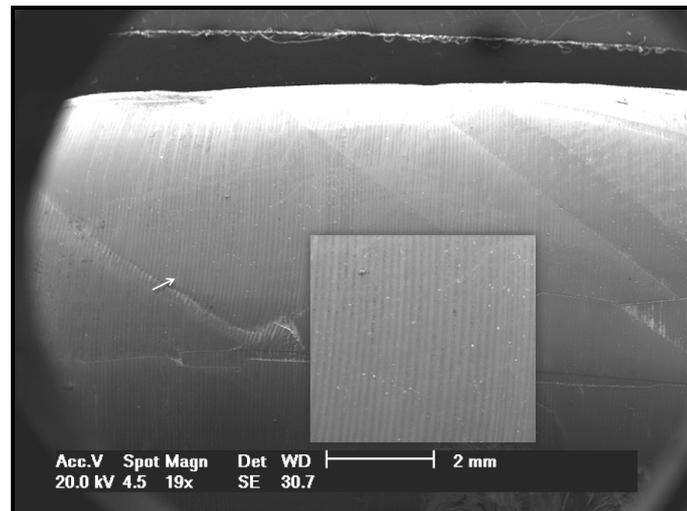
O cristal 2 foi obtido com as mesmas condições que o cristal 1, porém, a velocidade de puxamento foi a mesma durante todo o crescimento. A Figura 5.4 mostra o cristal 2.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4. (a) Imagem do cristal 2. (b) Representação esquemática do cristal destacando em verde as lâminas retidas para medidas Hall. (c) Imagem da superfície no meio do cristal 2, no detalhe as estrias rotacionais.

Na Figura 5.4 (a) mostra a imagem do cristal obtido, (b) apresenta uma representação esquemática indicando a posição das lâminas retiradas para as medidas elétricas, e em (c) o detalhe da superfície do cristal evidenciando estrias rotacionais, as quais representam flutuações térmicas e composicionais do cristal. O cristal 2 monocristalino, apresentou menor número de defeitos em relação ao cristal 1.

A distância entre as estrias rotacionais observadas na Figura 5.4 (c) permite obter informações sobre a velocidade real de crescimento ou cristalização (R), sendo que, a distância entre duas estrias consecutivas corresponde a uma volta completa do cristal (2π). Conhecendo a velocidade de rotação utilizada (w) e a distância (d) média entre as estrias é possível obter a velocidade de crescimento ou cristalização com a equação $R = d \cdot w$ (Brice, 1968).

A Tabela 5.4 mostra resultado das medições das estriações e a velocidade média real de crescimento do cristal 2 (38,56 mm/h), sendo que, a velocidade de puxamento do sistema foi fixada em $V_{CZ}=38,54\text{mm/h}$.

Tabela 5.4. Distância média entre as estrias ao longo do cristal 2 e a velocidade média de puxamento.

Local do cristal	Médias entre as estrias (mm)	Velocidade média (mm/h)
Início	0,0702	36,20
Meio1	0,0767	39,59
Meio2	0,0766	39,53
Fim	0,0754	38,92
<i>Média</i>	<i>0,0747</i>	<i>38,56</i>

Ao comparar a velocidade média de crescimento (38,56mm/h) e a velocidade real de puxamento fixada (38,54mm/h), nota-se que são muito próximas, indicando assim, que a interface sólido-líquido manteve-se praticamente plana durante todo processo de crescimento. A Tabela 5.5 mostra a composição da carga do cristal obtido, bem como a concentração dos dopantes encontrados por EDS.

Tabela 5.5. Composição da carga utilizada para obtenção do cristal 2.

Cristal	% em massa da carga	Concentração de dopantes em átomos/cm³ determinados por EDS
2	GaSb	Cd ($4,3490 \times 10^{20}$)
		In ($4,7661 \times 10^{19}$)
		Al ($2,9695 \times 10^{20}$)
		Te ($8,2916 \times 10^{19}$)

A composição elementar do cristal foi obtida por EDS, como mostra a Tabela 5.6, na qual se observa que o gálio não apresentou variação significativa, e está dentro do desvio padrão. Por outro lado, o cristal apresentou uma quantidade maior de antimônio, provavelmente devido a adição de 1% de Sb à carga, realizada em função da mais alta pressão de vapor do Sb em relação ao Ga. O Fe, considerado uma impureza contaminante foi detectado tanto no banho quanto no cristal.

Tabela 5.6. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 2, determinada por EDS.

EDS	Ga %at	Sb %at	In %at	Al %at	Fe %at	Cd %at	Te %at
Carga inicial	49,7979	48,3051	0,0106	0,2834	0,4455	1,1576	0,0000
Media de todo o cristal	48,7933	48,5908	0,0741	0,5825	0,4276	1,2442	0,2875
Desvio Padrão	± 2,04	± 1,07	±0,12	± 0,65	± 0,15	± 0,17	± 1,12

Quanto aos dopantes In, Al, Cd e Te, nota-se que, o índio foi incorporado pelo cristal, mesmo apresentando um coeficiente teórico $k=1$, aumentando a concentração mais para o final, conforme mostra a Figura 5.5. Porém, observa-se que a distribuição do Cd varia, apresentando um leve aumento na parte final. O alumínio apresentou-se disperso como no cristal 1, mesmo com coeficiente de distribuição próximo a unidade ($k=1,05-1,59$), era esperado uma distribuição mais uniforme.

O telúrio apresentou um pico composicional no centro do cristal, na parte onde o diâmetro foi maior, que provavelmente esteja vinculado ao aparecimento de maclas no cristal.

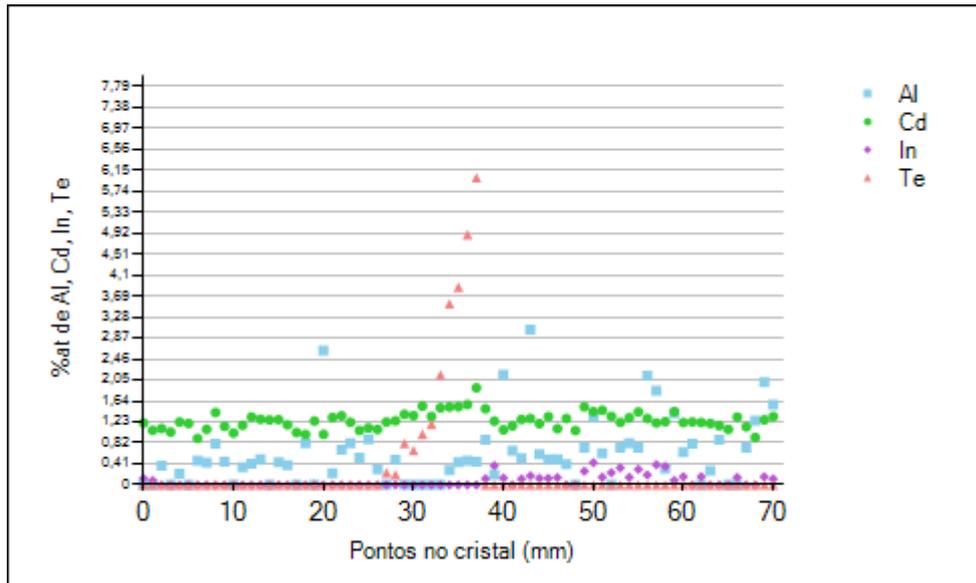


Figura 5.5. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 2.

A caracterização elétrica foi realizada em sete lâminas retiradas ao longo do cristal conforme esqueça da Figura (b), e os resultados são apresentados na Tabela 5.7, juntamente com dados da literatura.

Tabela 5.7. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 2.

Cristal	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentração de portadores (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Condutividade tipo	Dopantes presentes
GaSb*	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
2	$2,45 \times 10^{-2}$	$5,28 \times 10^{17}$	482	p	Al, Cd, In, Te
	$2,08 \times 10^{-2}$	$6,54 \times 10^{17}$	460		
	$2,34 \times 10^{-2}$	$5,29 \times 10^{17}$	504		
	$2,18 \times 10^{-2}$	$6,26 \times 10^{17}$	456		
	$2,42 \times 10^{-2}$	$5,49 \times 10^{17}$	471		
	$2,37 \times 10^{-2}$	$5,43 \times 10^{17}$	485		
	$2,39 \times 10^{-1}$	$5,60 \times 10^{17}$	466		

*Dados da literatura (Dedavid, 1994).

A condutividade encontrada foi tipo p, dessa forma, a concentração de Te, que seria o único dopante tipo n detectado, foi insuficiente para preencher os vazios existentes, considerando também a presença do Cd e do Al que são contribuintes para condutividade tipo p.

As resistividades (ρ) e a concentração de portadores encontrados, não diferiu do que sugere a literatura para GaSb binário sendo da mesma ordem de grandeza ao longo do cristal e aumentando no final onde a composição de índio foi maior. A mobilidade manteve-se baixa, mas dentro do intervalo referenciado pela literatura. A concentração de portadores de carga aumentou em comparação ao cristal provavelmente pela maior qualidade estrutural do cristal 2 em relação ao cristal 1.

Ao fazer uma análise da carga residual, após o crescimento, por XRF, a Tabela 5.8 apresenta os elementos e os valores encontrados. Observa-se apenas que a concentração de gálio e antimônio apresentou pouca variação, podendo indicar que os dopantes foram incorporados pelo cristal. Outros elementos foram encontrados na carga residual como oxigênio (O), carbono (C), Enxofre (S), ferro (Fe), níquel (Ni) e o cromo (Cr), estes poderiam já estar contido na carga inicial ou estarem incluídos nas limitações dos equipamentos utilizados para caracterização.

Tabela 5.8. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 2.

Elementos	%at
Sb	47,8834
Ga	45,2959
O	5,2303
C	1,3243
S	0,0194
Fe	0,1086
Ni	0,0717
Cr	0,0668

O resultado do ataque químico observado no microscópio óptico pode ser visualizado na Figura 5.6, na qual se observa a presença novamente de maclas, contornos de grão e aglomerados de pits correspondendo a discordâncias.

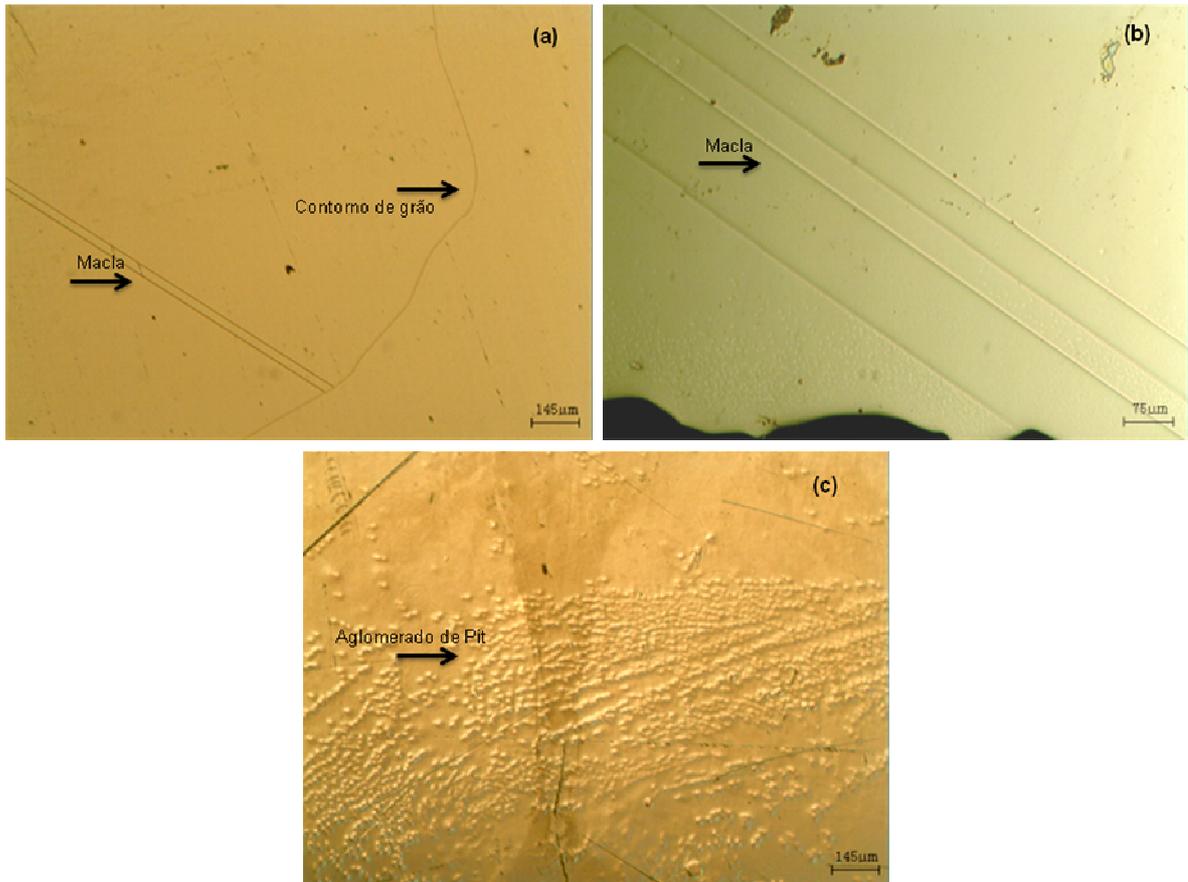


Figura 5.6. Amostras retiradas do cristal 2 para medidas Hall. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 50x apresentando maclas e contorno de grão. (b) Amostra retirada do meio do cristal com aumento de 100x apresentando maclas. (c) Amostra retirada do final do cristal com aumento de 50x apresentando aglomerado de pits.

5.3 Cristal 3 ($\text{Ga}_{0,996}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$)

O cristal 3 foi crescido nas mesmas condições que o cristal 1 e o cristal 2, porém, a velocidade de puxamento variou propositalmente durante o experimento. A quantidade de índio adicionada a carga permite considerar o cristal 3 como liga ternária de fórmula $\text{Ga}_{0,996}\text{In}_{0,003}\text{Sb}$. A Figura 5.8 apresenta uma imagem (a) do cristal 3, em (b) destacam-se as posições das amostras retiradas para caracterização elétrica e em (c) uma imagem no MEV mostrando detalhe das estrias externas.

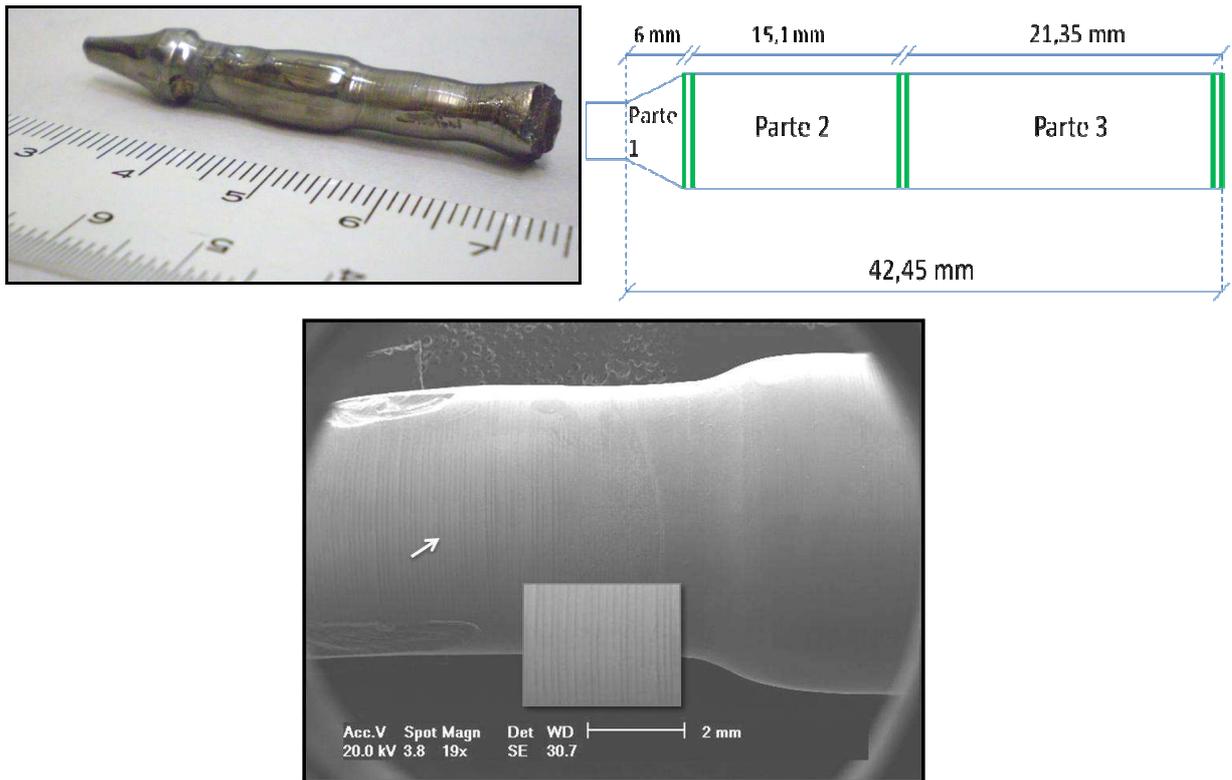


Figura 5.7. (a) Imagem do cristal 3 (b) Representação esquemática do cristal. Destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall. (c) Imagem da superfície no início do cristal 3 detalhando as estrias rotacionais.

As distâncias entre as estrias, mensuradas ao longo do cristal foram obtidas através da microscopia eletrônica de varredura. A Tabela 5.9 apresenta as médias das distâncias entre as estrias mensuradas nos vinte pontos ao longo do cristal, e a velocidade média correspondente ao crescimento ou solidificação do cristal.

Tabela 5.9. Distância média entre as estrias ao longo do cristal 3.

Local no cristal	Média distância entre as estrias (mm)	Velocidade média (mm/h)
Início	0,1072	55,34
Meio	0,0465	23,99
Fim	0,1137	58,66
<i>Média</i>	<i>0,0891</i>	<i>46,00</i>

Observa-se na Tabela 5.9 que a velocidade média real de crescimento do cristal 3 foi de 46 mm/h, sendo que para o crescimento deste cristal foi utilizada diferentes velocidade de puxamento, a velocidade de puxamento do sistema

calculada foi de 84,05mm/h. A velocidade média de crescimento do cristal (46,00mm/h) e a velocidade de puxamento (84,05mm/h) são bastante distintas, indicando que a interface sólido-líquido não manteve-se plana durante processo de crescimento o que pode ter ocasionado a ocorrência de defeitos ao longo do cristal.

Na Tabela 5.10 é apresentada a composição da carga utilizada para o crescimento do cristal 3, onde foram adicionados 0,25% em massa de InSb policristalino e 0,85% de Sb para garantir a estequiometria do banho.

Tabela 5.10. Composição da carga utilizada para a obtenção do cristal 3.

Cristal	% em massa da carga	Concentração de dopantes em átomos/cm³ determinados por EDS
3	GaSb 98,90%	Al ($1,3522 \times 10^{20}$)
	InSb 0,25%	Cd ($3,0831 \times 10^{20}$)
	Sb 0,85%	-

Observa-se na Tabela 5.11 que durante a obtenção do cristal a concentração atômica de gálio, antimônio, índio e cádmio não variaram significativamente. No caso do alumínio e do ferro a variação ficou dentro do desvio padrão. Observa-se uma elevada concentração de ferro, sendo este considerado impureza contaminante.

Tabela 5.11. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 3, determinada por EDS.

EDS	Ga %at	Sb %at	In %at	Al %at	Fe %at	Cd %at
Carga inicial	46,7326	44,7428	0,0681	0,3630	7,1228	0,9707
Média de todo o cristal	46,4987	44,7168	0,0779	0,4242	7,4578	0,9901
Desvio padrão	± 0,83	± 0,75	± 0,09	± 0,41	± 0,98	± 0,14

Ao analisar na Tabela 5.11 em função dos coeficientes de segregação dos componentes apresentados na Tabela 3.3 (Capítulo 3), nota-se que: o alumínio e o índio ambos com coeficiente de segregação muito próximo da unidade $k=1$, comportaram-se de maneira não esperada, pois deveriam estar constantemente distribuídos; O Cd, com coeficiente de distribuição $k=0,02$ apresentou

comportamento esperado, tendo sua concentração maior no cristal do que na carga inicial.

O comportamento do In, Al e Cd ao longo do cristal 3 é mostrado na Figura 5.8. Observa-se que o Al apresenta grande dispersão ao ser comparado com a distribuição do Cd e In. O Cd aparece distribuído uniforme ao longo do cristal, o que não era esperado, devido ao seu coeficiente duas ordens de grandeza menor do que a unidade. O In apresenta menores concentrações, não sendo detectado em todos os pontos.

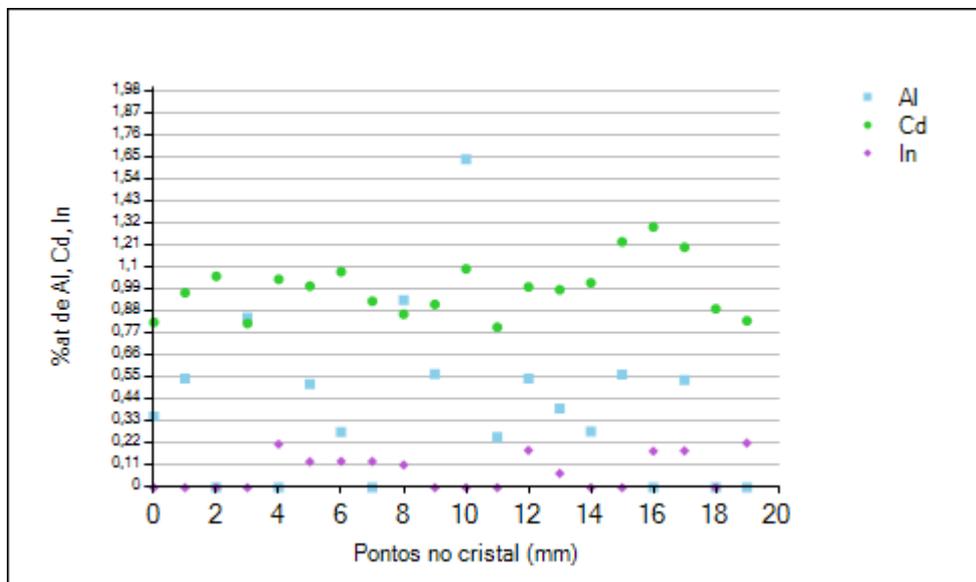


Figura 5.8. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 3.

O Cristal 3 apresentou condutividade tipo-p nas medições realizadas em todas as amostras ao longo do cristal, apresentadas na Tabela 5.12, como era esperado devido a presença do Cd, In, e do Fe (Sestáková, 1992).

Tabela 5.12. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 3.

Cristal	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentração de portadores (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Condutividade tipo	Dopantes Presentes
GaSb*	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
3	$2,9 \times 10^0$	$3,1 \times 10^{16}$	52	p	Al, Cd, In
	$2,2 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^{16}$	597		
	$3,4 \times 10^{-7}$	$5,4 \times 10^{16}$	338		

*Dados da literatura (Dedavid, 1994).

A variação encontrada na resistividade (ρ) pode estar relacionada a defeitos, como rachaduras, na amostra preparada para realização das medidas elétricas ou contaminantes externos. A variação da mobilidade (μ), apresentand valores baixos e fora da faixa encontrada na literatura pode estar relacionada à distribuição dos elementos ao longo do cristal, bem como as variações nas condições de crescimento (velocidade e temperatura) e também possíveis elementos não detectados pelas técnicas utilizadas.

A composição da carga residual pode ser observada na Tabela 5.13. Foi constatado que a concentração de antimônio foi superior a de gálio. Analisando a concentração do In na carga residual observa-se que a concentração deste foi maior quando comparada com a concentração média encontrada no cristal (0,4910%at). Já a concentração de alumínio foi menor do que a média encontrada no cristal (0,4234%at), o que era esperado. Outros elementos foram detectados na carga residual, como oxigênio (O), carbono (C), cloro (Cl), silício (Si), potássio (K), cobalto (Co) e enxofre (S), estes poderiam já estar contido na carga inicial ou estarem incluídos nas limitações dos equipamentos utilizados para caracterização. Com exceção do silício que pode ter sido liberado do cadinho de quartzo.

O resultado do ataque químico observado no microscópio óptico para o cristal 3 é apresentado na Figura 5.9, pode ser observado a presença de pits correspondendo a discordâncias, maclas e manchas na parte inferior.

Tabela 5.13. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 3.

Elementos	%at
Sb	51,8920
Ga	39,3095
In	0,6742
Al	0,0241
O	6,5076
C	1,2487
Cl	0,1187
Si	0,0902
K	0,0504
Co	0,0243
S	0,0177

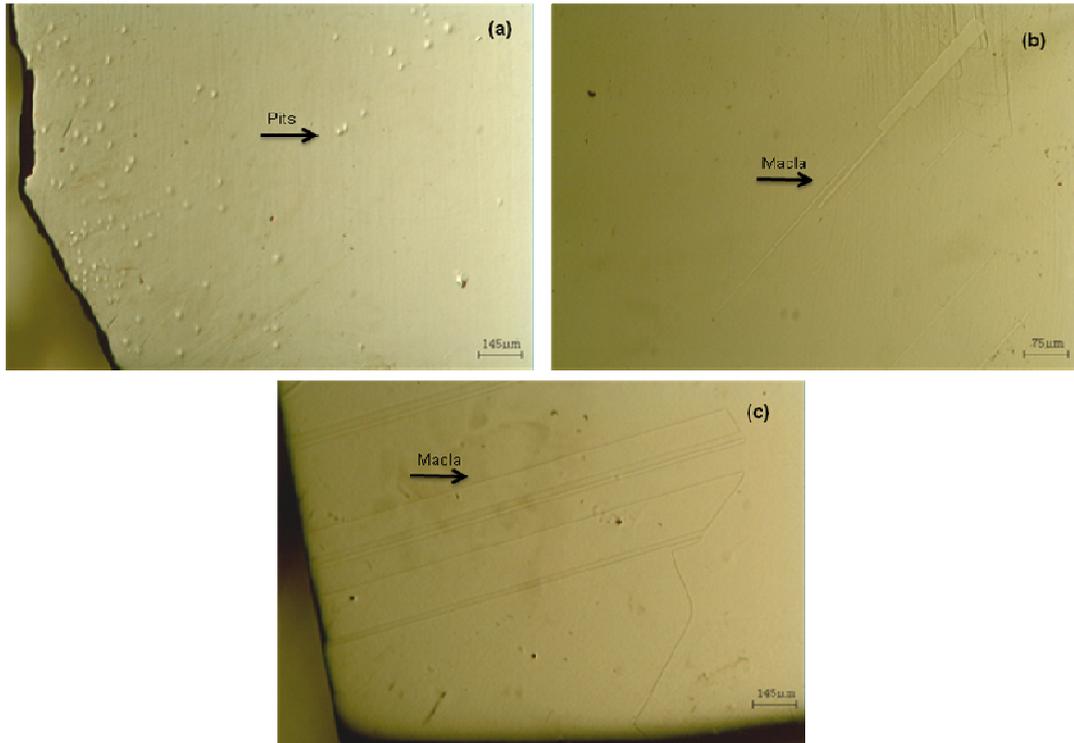


Figura 5.9. Amostras retiradas do cristal 3. (a) Amostra retirada do início do cristal com aumento de 100x apresentando pits. (b) Amostra retirada do meio do cristal 3 com aumento de 100x apresentando maclas. (c) Amostra retirada do final do cristal 3 apresentando maclas e imperfeições ao fundo.

Na região próxima a semente a densidade de “pits” foi mais acentuada do que no restante do cristal, isso pode ter sido consequência das várias tentativas de puxamento, pois quando a semente fria toca o banho provoca tensões no cristal que esta se formando e estas podem causar discordâncias.

5.4 Cristal 4 ($\text{Ga}_{0,992}\text{In}_{0,008}\text{Sb}$)

Na Figura 5.10 é apresenta em (a) a imagem do cristal obtido e em (b) uma representação esquemática do cristal destacando as lâminas retiradas para realização das medidas elétricas. A obtenção deste cristal só foi atingida no segundo processo de crescimento, pois gálio e o antimônio foram pesados separadamente, dessa forma a liga não estava formada. Na primeira tentativa só foi possível observar que a liga estava formada após 10h de aquecimento constante do banho no forno em torno de 800°C .

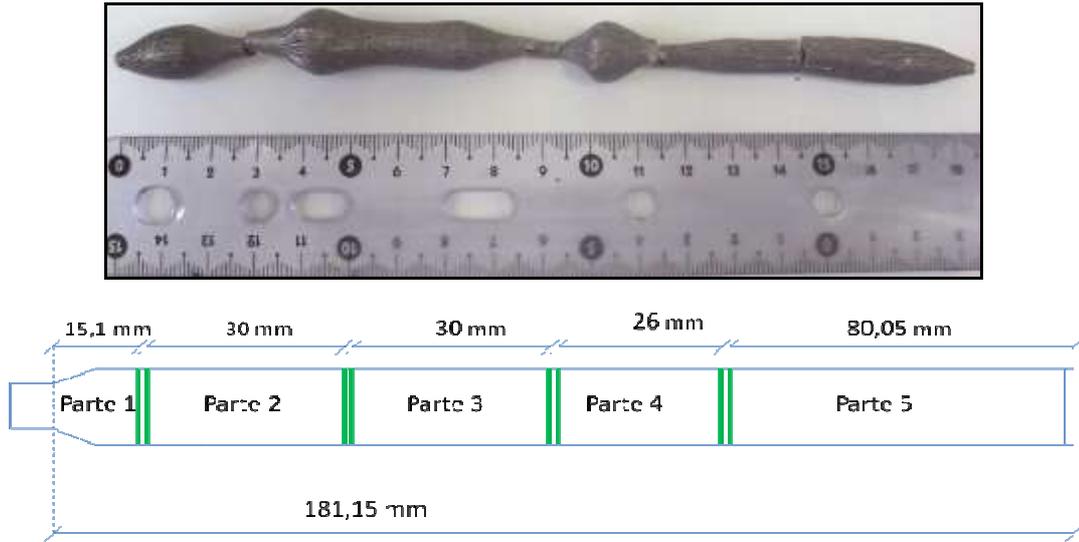


Figura 5.10. (a) Imagem do cristal 4. (b) Representação esquemática destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall.

A composição do cristal obtida por análise no EDS é apresentada na Tabela 5.11. Uma pequena quantidade de liga GaSb (5,6%) foi adicionada, juntamente com gálio, antimônio e antimoneto de índio, com a finalidade de agilizar a incorporação de todos os constituintes da carga na liga para então dar início ao crescimento do cristal.

Tabela 5.14. Composição da carga utilizada para obtenção do cristal 4.

Cristal	% em massa da carga	Concentração de dopantes em átomos/cm³ determinado por EDS
4	GaSb 5,60%	Al ($7,0312 \times 10^{20}$)
	Ga 34,16%	Cd ($4,3163 \times 10^{20}$)
	Sb 59,66%	-
	InSb 0,58%	-

A composição ao longo do cristal é apresentada na Tabela 5.11, na qual observa-se que a variação de gálio e antimônio não foi significativa. Ao analisar o Fe, considerado impurezas, nota-se significativa incorporação.

Tabela 5.15. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 4, determinada por EDS.

EDS	Ga %at	Sb %at	In %at	Al %at	Fe %at	Cd %at	Te %at
Carga inicial	49,6484	48,1239	0,0319	0,5812	0,3976	1,2170	0,0000
Média de todo o cristal	47,9133	47,1781	0,1753	0,5867	3,0106	1,1623	0,0146
Desvio padrão	± 2,66	± 3,31	± 0,18	± 0,75	± 4,08	± 0,17	± 0,11

Ao analisar a composição dos dopantes Al, Cd, Te e In (considerado terceiro elemento para compor o ternário) na Tabela 5.15 e comparando com os valores do coeficiente de segregação apresentados na Tabela 3.3 (Capítulo 3), observa-se que: o In apresentou maior concentração na média do cristal, o que não era esperada baseado no seu coeficiente de segregação; o Al tendo seu coeficiente maior que um deveria ter maior concentração na carga inicial, o que não ocorreu; o Cd também apresentou comportamento não esperado, tendo maior concentração na carga inicial; o Te se comportou de maneira adequada ao seu coeficiente de segregação, sendo detectado somente na média de todo cristal.

Ao analisar a Figura 5.20, na qual pode ser visualizada a distribuição dos dopantes nota-se que: o In apresentou pequenos valores de concentrações, sendo mais constante no meio do cristal; o Al mostrou maior dispersão ao longo de todo o cristal; o Cd novamente apresentou distribuição de forma constante ao longo de todo o cristal, o que não era esperado; o Te foi detectado mais próximo ao final do cristal em poucos pontos.

As medidas elétricas determinadas nas quatro lâminas retiradas ao longo do cristal podem ser analisadas na Tabela 5.16. Na qual se observa que a condutividade resultante foi tipo n. A mudança na condutividade pode ser atribuída à presença de telúrio (dopante tipo n).

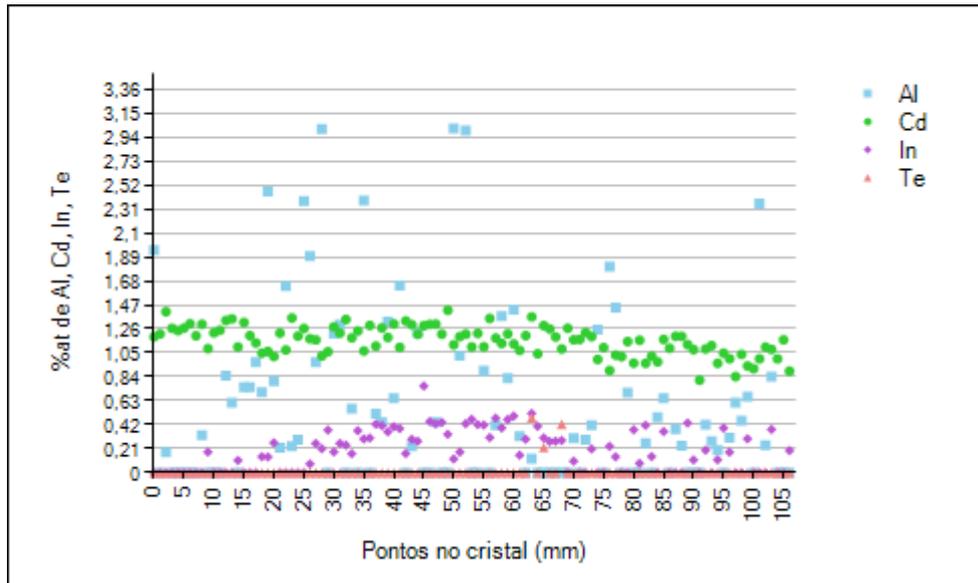


Figura 5.11. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 4.

Tabela 5.16. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 4.

Cristal	ρ (Ω .cm)	Concentração de portadores (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Condutividade tipo	Dopantes Presentes
GaSb	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
4	$8,5 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{17}$	202	n	Al, Cd, In
	$4,2 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 10^{17}$	45		
	$1,5 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{17}$	694		
	$2,4 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{17}$	566		

Dados da literatura (Dedavid, 1994).

A concentração de portadores encontrada não diferiu do que sugere a literatura, a mobilidade (μ) apresentou valores baixos e fora da faixa encontrada na literatura e a resistividade diferiu pouco quando comparada com o que foi encontrado na literatura.

A carga residual do cristal 4 foi analisada e o resultado é apresentado na Tabela 5.17, na qual, observa-se que a variação de gálio e antimônio não foi relevante. Comparando os resultados encontrados para o índio e para o alumínio na carga residual, com os encontrados no cristal, nota-se que o índio obteve maior concentração na carga residual, enquanto que no alumínio a concentração no cristal foi maior (0,58675at%). Outros elementos foram encontrados entre eles oxigênio (O), carbono (C), cloro (Cl), silício (Si), potássio (K), enxofre (S), ferro (Fe), chumbo

(Pb), selênio (Se), níquel (Ni) e cobre (Cu), estes poderiam já estar contido na carga inicial ou estarem incluídos nas limitações dos equipamentos utilizados para caracterização. Com exceção do silício que pode ter sido liberado do cadinho de quartzo.

Tabela 5.17. Resultado do XRF para a sobra da carga do cristal 4.

Elementos	%at
Sb	48,7256
Ga	42,5474
In	1,0046
Al	0,0305
O	6,1924
C	1,0358
Cl	0,0494
Si	0,0415
K	0,0406
S	0,0257
Fe	0,0512
Pb	0,1616
Se	0,0419
Ni	0,0283
Cu	0,0232

O ataque químico revelou os defeitos apresentados na Figura 5.12, na qual se observa a presença de maclas, contornos de grão, estrias (ondulações) ao fundo, pits correspondendo a discordâncias e segregações.

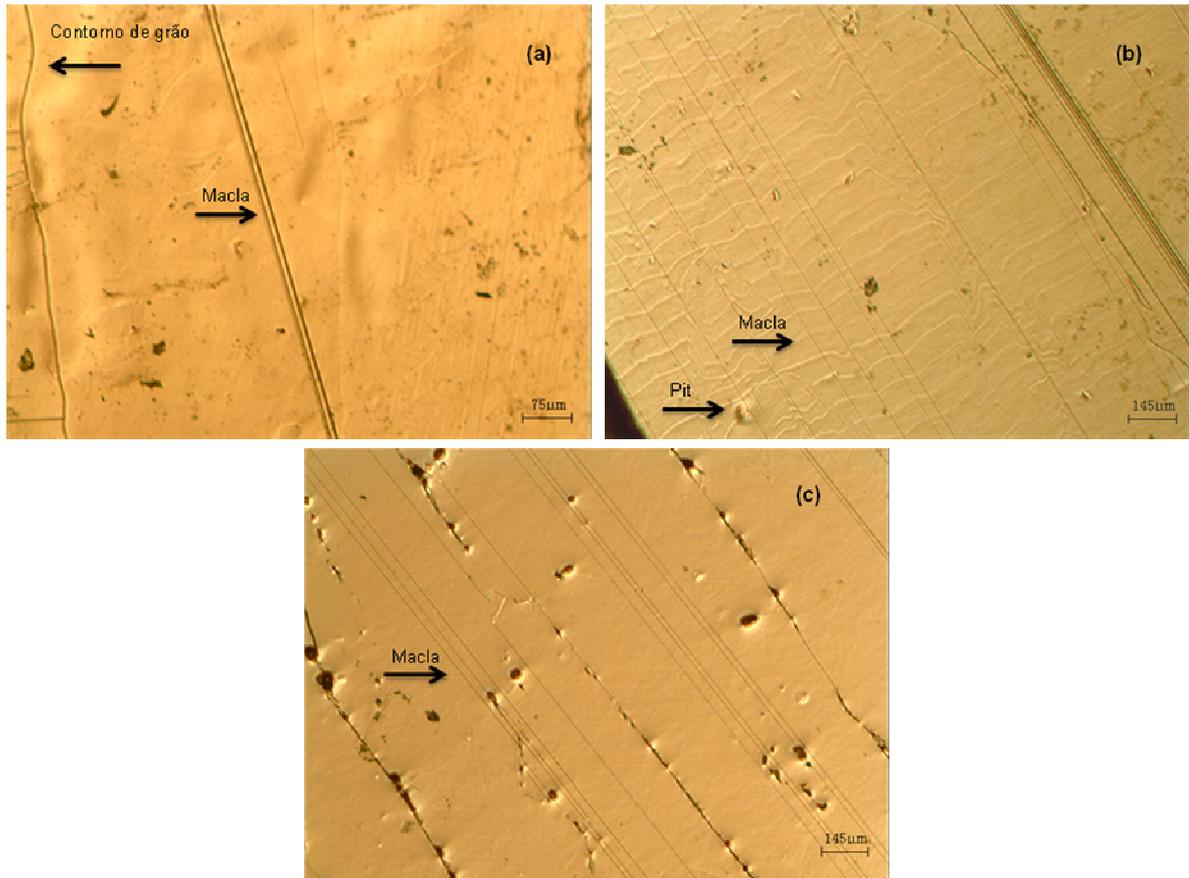


Figura 5.12. Cristal 4. (a) Macla, contorno de grão e imperfeições no início do cristal com aumento de 100x. (b) Maclas e pit no meio do cristal com aumento de 50x. (c) Maclas no final do cristal com aumento de 50x.

5.5 Cristal 5 ($\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$)

O cristal 5 foi obtido com a maior concentração de índio na carga quando comparado com os demais cristais. O mesmo pode ser observado na Figura 5.13 (a), na qual o cristal ainda está preso na semente, em (b) é apresentada uma representação esquemática do cristal obtido, onde se destaca as lâminas retiradas para realizar medidas elétricas.

A composição da carga utilizada para a obtenção do cristal é apresentada na Tabela 5.18. Neste cristal foram adicionados 12,82% de InSb, sendo este valor calculado para $x=0.2$ resultando no cristal ternário $\text{Ga}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{Sb}$. Antimônio puro foi adicionado devido a sua volatilidade.

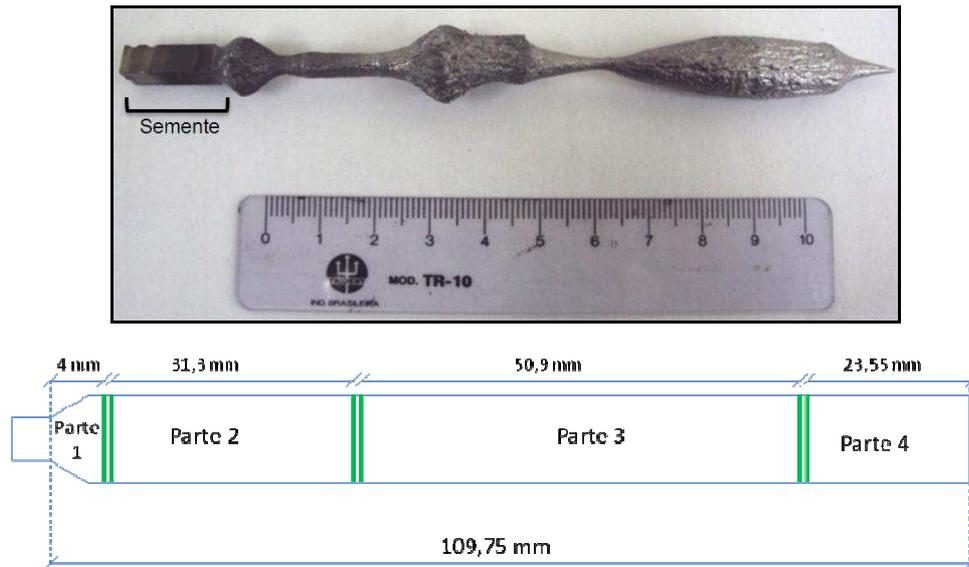


Figura 5.13. (a) Imagem do cristal ainda preso na semente. (b) Representação esquemática do cristal, destacando em verde as lâminas retiradas para medidas Hall.

Tabela 5.18. Composição da carga utilizada para a obtenção do cristal 5.

Cristal	% em massa da carga	Concentração de dopantes em átomos/cm ³ determinados por EDS
5	GaSb 86,30%	Al ($3,5156 \times 10^{20}$)
	InSb 12,82%	Cd ($3,3751 \times 10^{20}$)
	Sb puro 0,88%	-

A composição química do cristal 5 foi determinada por EDS ao longo de todo o cristal e é apresentada na Tabela 5.19. A concentração de gálio e antimônio variou quando comparado entre eles, ocorrendo perda de gálio e incorporação de antimônio, mas não de forma expressiva. Observa-se incorporação de ferro.

Tabela 5.19. Composição em % atômica da carga inicial da parte no final do cristal 5, determinada por EDS.

EDS	Ga %at	Sb %at	In %at	Al %at	Fe %at	Cd %at
Carga inicial	47,3792	48,3947	1,5905	1,1854	0,4051	1,0451
Média de todo o cristal	47,2058	48,6073	1,8802	0,8175	0,4223	1,0668
Desvio padrão	± 1,46	± 0,73	± 0,93	± 0,83	± 0,16	± 0,12

Ao analisar a Tabela 5.19 quanto aos dopantes Al, Cd e In (considerado terceiro elemento formando o cristal ternário), tendo como base os valores do coeficiente de segregação apresentados na Tabela 3.3 (Capítulo 3), nota-se que: o In apresentou maior concentração na média do cristal, sendo que era esperado uma

distribuição uniforme; o Al apresentou comportamento de acordo com a literatura tendo maior concentração na carga inicial; o Cd tendo também apresentou comportamento conforme o que a literatura com maior concentração na média do cristal.

Ao analisar a Figura 5.14 na qual é possível visualizar melhor a distribuição dos dopantes e nota-se que: o In apresentou maior dispersão entre os dopantes ao longo de todo o cristal; o Al distribuiu-se dispersamente nos pontos em que foi detectado; o Cd apresentou maior uniformidade ao longo de todo o cristal.

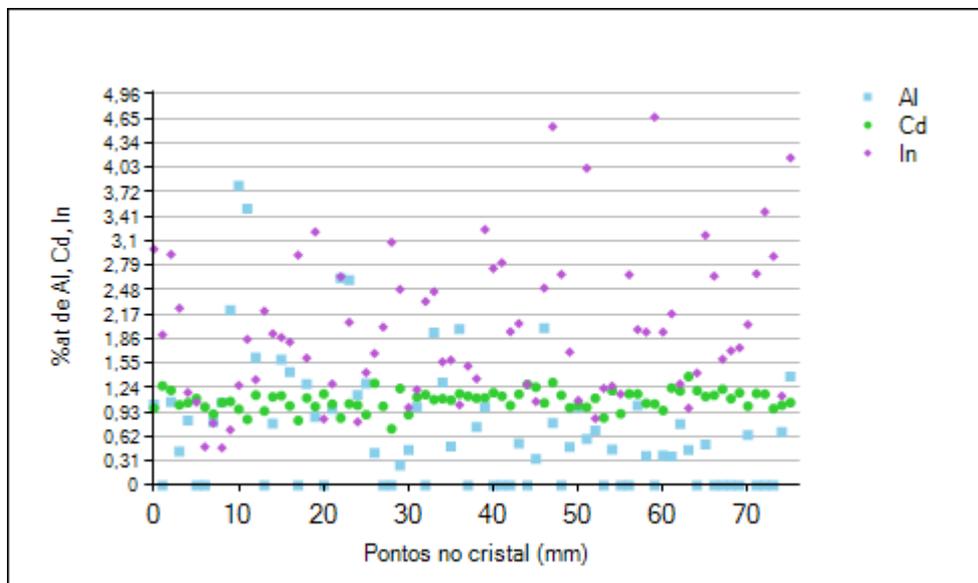


Figura 5.14. Distribuição dos dopantes ao longo do cristal 5.

A caracterização elétrica realizada nas três lâminas ao longo do cristal resultou na condutividade tipo n. Esta condutividade pode estar relacionada com impurezas não detectadas pelo EDS, ou como não foram encontradas maiores concentrações que dos elementos aceitadores (Al, In e Cd), é possível que a hipótese de defeitos do tipo $V_{Ga}Ga_{Sb}$ e mais provavelmente gálio no sítio do Sb (Ga_{Sb}), relatada no cristal 1, possam estar presente.

Tabela 5.20. Relação das medidas elétricas com os dopantes encontrados para o cristal 5.

Cristal	ρ (Ω .cm)	Concentração de portadores (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Condutividade tipo	Dopantes Presentes
GaSb	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
5	$4,70 \times 10^{-3}$	$9,57 \times 10^{17}$	1059	n	Al, Cd, In
	$6,80 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{18}$	520		
	$3,50 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^{18}$	1115		

Dados da literatura (Dedavid, 1994).

A resistividade (ρ), a concentração de portadores e a mobilidade (μ), apresentaram variação quando comparada com a literatura, sendo que a mobilidade variou mais significativamente.

A análise da carga residual pode ser realizada observando a Tabela 5.21, na qual a quantidade de antimônio em relação ao gálio foi maior. Quando comparada a concentração do índio na carga residual em relação à média encontrada no cristal (1,8802%at), observa-se que a concentração foi bem maior. Essa diferença na concentração indica que o índio segregou para o banho. Em relação ao alumínio, observa-se que a concentração encontrada no cristal (0,8175%at) foi maior que a da carga residual, confirmando o coeficiente de distribuição que é maior que a unidade. Outros elementos foram encontrados entre eles oxigênio (O), carbono (C), enxofre (S), ferro (Fe), níquel (Ni) e cromo (Cr), estes poderiam já estar contido na carga inicial ou estarem incluídos nas limitações dos equipamentos utilizados para caracterização. Com exceção do silício que pode ter sido liberado do cadinho de quartzo.

Tabela 5.21. Resultado do XRF para a sobra da carga residual do cristal 5.

Elementos	%at
Sb	47,8834
Ga	45,2959
O	5,2303
C	1,3243
S	0,0194
Fe	0,1086
Ni	0,0717
Cr	0,0663

O resultado encontrado no ataque químico realizado ao longo do cristal, apresentado na Figura 5.15, mostra maclas, contornos de grãos, segregação de antimônio. A segregação de antimônio pode ser atribuída a dificuldade de homogeneização durante o processo de crescimento do cristal, pode ser observado na Figura 4.19b, no capítulo 3, que o intervalo de solidificação cresce com a quantidade de InSb, tornando a liga susceptível a segregação e consequentemente ao superesfriamento constitucional, durante o crescimento.

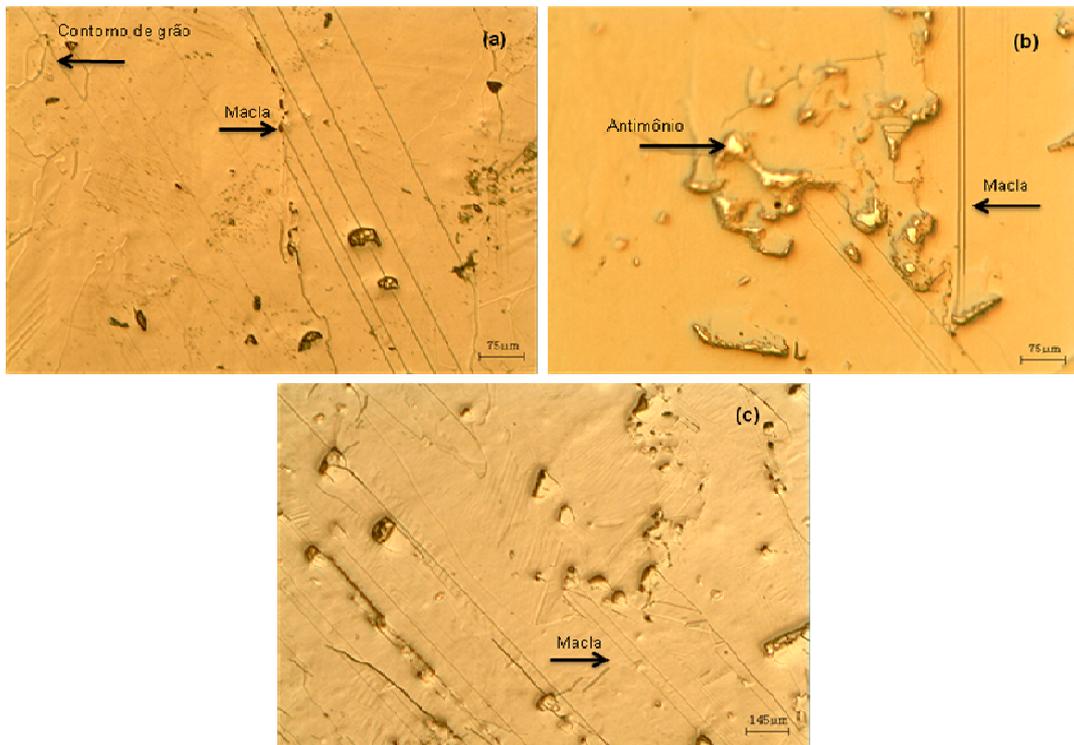


Figura 5.15. Cristal 5. (a) Macla, contorno de grão e imperfeições no início do cristal 5 com aumento de 100x. (b) Macla e precipitados de antimônio no meio do cristal 5 com aumento de 100x. (c) Maclas e segregações no final do cristal 5 com aumento de 50x.

5.6 Considerações Finais

Foram crescidos cinco cristais de antimoneto de gálio, através do método Czochralski com Líquido Encapsulante, sendo dois deles dopados com Al e Cd e Te e três ternários com adição de Índio em diferentes concentrações e, de Al, Cd e Te como dopantes. Observou-se que os cristais 1 e 2 crescidos sem adição de Índio, apresentaram monocristalinidade, e baixo índice de defeitos como maclas e discordâncias, sendo que as discordâncias apresentaram-se distribuídas em maior quantidade na parte final dos cristais e, em todos os cristais. O cristal 3 com incorporação média de Índio de 0,5 % at. apresentou grãos grosseiros na superfície e núcleo monocristalino, observou-se também defeitos como maclas e discordâncias. Cristais 4 e 5 com Índio incorporado de 0,2 e 1,8%at respectivamente apresentaram-se policristalinos.

Através da análise feita por EDS e com o auxílio dos gráficos da distribuição dos elementos dopantes, conclui-se que o cádmio no GaSb com coeficiente de distribuição muito menor que a unidade, apresentou um comportamento não esperado, distribuindo-se uniformemente ao longo de todos os cristais.

A distribuição não uniforme do alumínio nas amostras analisadas, provavelmente esteja ligada a não uniformidade da distribuição radial do dopante, atribuída a defeitos como maclas e facetas.

A segregação dos dopantes para a carga residual foi evidenciada pela análise de XRF, constatando-se que o alumínio segregou para o cristal, o que está de acordo com a literatura, já o Índio apresentou comportamento contrário, segregando para o banho.

A concentração de portadores de carga apresentado, na direção de crescimento, diferiu na distribuição quando comparado ao seu coeficiente de segregação.

Em todos os cristais de GaSb e GaInSb obtidos através do método Czochralski com líquido encapsulante, foram encontrados Cd, Al, In, e como impureza o Fe, nas análises por EDS. Sendo que o Te foi detectado nos cristais D e E. O cádmio, com coeficiente de distribuição muito menor que a unidade $k=0,02$, apresentou um comportamento não esperado, distribuindo-se uniformemente ao longo de todos os cristais.

A condutividade tipo n encontrada nos cristais estão relacionadas com defeitos do tipo $Sb_{Ga}Sb$ e mais provavelmente $V_{Ga}Sb$. A condutividade tipo p dos cristais 2 e 3, conclui-se que não foram detectados concentrações de dopantes ou impurezas superiores a 10^{17} cm^{-3} .

As medidas elétricas encontradas nos cinco cristais são comparadas com as medidas da literatura para cristais de GaSb não dopados na Tabela 5.22. Ao analisar as medidas de resistividade (ρ) dos cinco cristais, observou-se que os valores encontrados ficaram na faixa de $10^{-1}-10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, não diferindo muito da literatura que apresenta um valor de 6×10^{-2} para GaSb não dopado. Esse valor de resistividade se encontra próximo a resistividade dos materiais metálicos, provavelmente devido ao grande número de dopantes aceitadores como Al, Cd, In e Fe.

Tabela 5.22. Relação dos dopantes com as medidas elétricas para os cinco cristais obtidos.

Cristal	Variação ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Variação Concentração de portadores (cm^{-3})	Variação μ ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	Condutividade	Dopantes Presentes
GaSb*	6×10^{-2}	$1,5 \times 10^{17}$	200-7000	p	sem
1	4×10^{-1} 2×10^{-1}	$6 \times 10^{17} - 1 \times 10^{17}$	25 - 156	n	Al, Cd, In
2	$2,5 \times 10^{-2}$ $2,39 \times 10^{-1}$	$5,28 \times 10^{17}$ $5,50 \times 10^{17}$	482 - 466	p	Al, Cd, In, Te
3	2×10^0 3×10^{-1}	3×10^{16} $5,5 \times 10^{16}$	52 - 338	p	Al, Cd, In
4	$8,5 \times 10^{-2}$ $2,42 \times 10^{-2}$	$2,44 \times 10^{17}$ $4,56 \times 10^{17}$	202 - 566	n	Al, Cd, In, Te
5	$4,7 \times 10^{-3}$ $3,5 \times 10^{-3}$	$9,6 \times 10^{17}$ $1,2 \times 10^{18}$	1059 - 1115	n	Al, Cd, In

* Dados da literatura

Ao analisar a Tabela 5.22 em relação aos dopantes com a concentração de portadores, conclui-se que os dopantes e o Fe presente nos cristais não influenciaram significativamente na concentração de portadores nativos do GaSb (10^{17} cm^{-3}).

Em relação à condutividade tipo n, encontrada nos cristais 1 e 5, pode estar relacionada aos defeitos complexos do tipo $V_{\text{Ga}}\text{Ga}_{\text{Sb}}$ e mais provavelmente gálio no sítio do antimônio (Ga_{Sb}). No cristal 4 a condutividade tipo n deve estar relacionada, além dos defeitos, a presença do Te.

Pela análise da distribuição dos elementos nos cristais feita por EDS e a análise da carga residual feita por XRF nota-se que o alumínio segregou para o cristal, o que era esperado, pois seu coeficiente de segregação é maior que uma unidade, mas o índio apresentou comportamento contrário, sendo coeficiente de segregação igual a uma unidade era esperado que este distribuisse igualmente em todas as partes analisadas, o que não foi evidenciado, pois o mesmo segregou para o banho. Seria interessante utilizar outras técnicas de caracterização como absorção atômica, para melhor estimar a distribuição de todos os elementos no cristal, pois a análise de EDS tem suas limitações.

6 CONCLUSÕES

Dos cinco cristais obtidos através do método Czochralski com Líquido Encapsulante apenas dois apresentaram monocristalinidade com algumas maclas. Os cristais com maiores quantidades de índio apresentaram grãos grosseiros e maclas.

Através da análise feita por EDS e com o auxílio dos gráficos da distribuição dos elementos dopantes, constatou-se que o cádmio no GaSb com coeficiente de distribuição muito menor que a unidade, apresentou um comportamento não esperado, distribuindo-se uniformemente ao longo de todos os cristais.

A distribuição não uniforme do alumínio nas amostras analisadas, provavelmente esteja ligada a não uniformidade da distribuição radial do dopante, atribuída a defeitos como maclas e facetas.

A segregação dos dopantes para a carga residual foi evidenciada pela análise de XRF, constatando-se que o alumínio segregou para o cristal, o que está de acordo com a literatura, já o índio apresentou comportamento contrário, segregando para o banho.

A concentração de portadores de carga apresentado, na direção de crescimento, diferiu na distribuição quando comparado ao seu coeficiente de segregação.

Em todos os cristais de GaSb e GaInSb obtidos através do método Czochralski com líquido encapsulante, foram encontrados Cd, Al, In, e como impureza o Fe, nas análises por EDS. Sendo que o Te foi detectado nos cristais 2 e 4. O cádmio, com coeficiente de distribuição muito menor que a unidade $k=0,02$,

apresentou um comportamento não esperado, distribuindo-se uniformemente ao longo de todos os cristais.

A condutividade tipo n encontrada nos cristais estão relacionadas com defeitos do tipo $\text{Sb}_{\text{Ga}}\text{Sb}$ e mais provavelmente $V_{\text{Ga}}\text{Sb}$.

A condutividade tipo p dos cristais 2 e 3, conclui-se que não foram detectados concentrações de dopantes ou impurezas superiores a 10^{17} cm^{-3} .

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o comportamento do cádmio nos cristais e dos demais dopantes por medidas ópticas de fotoluminescência e por microscopia eletrônica de transmissão.

- Medir por efeito hall a variação dos portadores de carga e a mobilidade em varias temperaturas abaixo de 300k.

- Crescer cristais com maiores concentrações de índio.

- Obter os mesmos cristais (binários e ternários, dopados ou não) pelo método Bridgman, estudar o comportamento dos materiais e fazer uma comparação com os cristais obtidos pelo Método Czochralski.

- Efetuar melhorias no sistema de crescimento, como:
 - Introduzir um sistema de vibração, a fim de homogeneizar melhor o banho;
 - Melhorar o controle de temperatura de maneira a ficar mais próximo do banho;
 - Colocar um medidor de vazão, para pequenas fluxos, com o intuito de controlar melhor o fluxo de argônio evitando desperdício;
 - Fazer um projeto para girar as quatro alavancas em uma só, para poder coordenar a subida ou descida da mesa com maior precisão e evitar a trepidação de todo sistema;
 - Fazer um sistema automático de inversão do motor (subida e descida);
 - Possibilitar a mudança da velocidade de rotação;

- o Melhorar o sistema de iluminação, adequando lâmpadas direcionais que auxiliem a visualização da formação do menisco, do neck, em fim, do contato da semente com o banho.

Todas estas medidas são sugestões para poder melhorar a qualidade dos cristais que ainda serão obtidos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARIEI, A.; POLYCHRONIADIS, E. K.; DIMROTH, F.; BETT, A. W. Growth and structural characterization of GaInAsSb films on GaSb substrates. **Journal Crystal Growth**, v. 275, p. 1229-1234, 2005.

BACKOVETS, V. V. Growth and wetting angles as the control parameters of crystal shape in Czochralski method. **Journal of Crystal Growth**, v. 193, p.720-727, 1998.

BARDSLEY, W.; FRANK, F. C.; GREEN, G. W.; HURLE, D. T. J. The meniscus in Czochralski growth, **Journal of Crystal Growth**, v. 23, p. 341-344, 1974.

BENNETT, B. R.; MAGNO, R.; Boos, J. B.; Kruppa, W.; Ancoma, MM. G. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. **Solid-State Electronics**, v.49, p. 1875-1895, 2005.

BETT, A. W.; SULIMA, O. V. GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators. **Semicond. Sci. Technol**, v.18, p. 1984-1990, 2003.

BRICE, J. C. Analysis of the temperature distribution in pulled crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 2, p. 395-401, 1968.

BRIKI, M.; ABDELOUHAB, M.; ZAOUI, A.; FERHAT, M. Relativistic effects on the structural and transport properties of III-V compounds: A first-principles study. **Superlattices and Microstructures**, v.45, p. 80-90, 2009.

CALLISTER, W. D. Jr. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais. 2ª edição. Rio de Janeiro, 2006. 702p

CORREGIDOR, V.; ALVES, E.; ALVES, L.C.; BARRADAS, N.P.; DUFFAR, Th.; FRANCO, N.; MARQUES, C.; MITRIC. Compositional and structural characterisation of GaSb and GaInSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 240, p. 360-364, 2005.

COSTA, E. M.; DEDAVID, B. A. Estudo de facetas e estrias segregacionais em monocristais de GaSb dopados com Te e crescidos por LEC. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 11, p. 114-118, 1997.

COSTA, E. M.; DEDAVID, B. A.; MULLER, A. Investigations of structural defects by etching of GaSb grown by the liquid- encapsulated Czochralski technique. **Journal of Material Science and Engineering B**, v.B44, p. 208 - , 1997.

DEDAVID, B. A. **Estudo na Influência do Alumínio como Dopante e do Ultra-Som em Cristais de Antimoneto de Gálio Crescidos por LEC**. Porto Alegre. 1994. 154p. Tese (Doutorado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil.

DUTTA, P. S.; KUMAR, V. The physics and technology of gallium antimonide: Na emerging optoelectronic material. **J. Appl. Phys.** v.81, nº 9, may 1997.

DUTTA, P. S.; OSTROGORSKIS, A. G. Segregation of tellurium in GaSb single crystals and associated diffusion coefficient in the solute layer. **Journal of Crystal Growth**, v. 197, p. 749-754, 1999.

EBNALWALESD, A. A. On the conduction mechanism of p-type GaSb bulk crystal. **Material Science and Engineering B**, 2010.

EHSANI, H.; BHAT, I.; HITCHCOCK, C.; GUTMANN, R. J.; CHARACHE, G.; Freeman. p-Type and n-type doping in GaSb and Ga_{0.8}In_{0.2}Sb layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy. **Journal Crystal Growth**, v. 195, p. 385-390, 1998.

FISTUL, V. I. **Impurities in semiconductors: solubility, migration, and interactions**. CRC Press, USA, 2004

GEVELBER, M. A.; WARGO, M. J. Advanced control design considerations for the Czochralski process. **Journal of Crystal Growth**, v. 85, p. 256-263, 1987.

GEVELBER, M.; STEPHANOPOULOS, G.; WARGO, M. J. Dynamics and control of the Czochralski process I. Modeling and dynamic characterization. **Journal of Crystal Growth**, v. 84, p. 647-668, 1987.

GELVEBER, M.; WILSON, N. D. Modelling requirements for development of an advanced Czochralski control system. **Journal of Crystal Growth**, v. 230, p. 217-223, 2001.

HAYAKAWA, Y.; OZAWA, T.; KUAMAGAWA, M. Growth of III–V ternary and quaternary mixed crystals by the rotationary Bridgman method. **Journal of Crystal Growth**, v.109, p. 212-217, 1991.

HAYAKAWA, Y.; DEDAVID, B. A.; COSTA E. M.; MULLER. A. Anomalous segregation of Al during growth of Al-doped GaSb. BULLETIN OF RESEARCH INSTITUTE OF ELECTRONICS SHIZUOKA UNIVERSITY, RIE-SHIZUOKA UNIVERSITY, 995.v.30. p.135-138,1995.

HOSOKAWA, H.; OZAKI, T.; TAKATA, N.; HAPPO, H.; IKEMOTO, H.; SHISHIDO, T.; HAYASHI, k. X-ray Fluorescence Holography of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ Mixed Crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 978-981, 2009.

JACKSON, K. A. **Compound Semiconductor Devices, Structures and Processing**. Ed. Willey-VCH, Weinheim, 1998.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578p.

LIOUTAS, Ch. B.; ZOULIS, G.; KONIDARIS, S.; POLYCHRONIADIS, E. K.; STRÓZ, D. **On the structures imperfections of bulk GaSb using high resolution transmission electron microscopy**. *Micron*, v.40, p. 6-10, 2009.

Livro Azul da **4ª Conferência Nacional de Ciência e Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Sustentável** – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 99 p., 2010.

MAY, G. S.; SZE, S. M. **Fundamentals of Semiconductor Fabrication**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2004.

MELCHIOR, J. G. **Desenvolvimento e implementação de um sistema automatizado para o crescimento de monocristais semicondutores através do método Czochralski**. Porto Alegre. 2009. 121p. Dissertação (Mestrado Engenharia e Tecnologia dos Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

MITRIC, A.; DUFFAR, Th.; AMARIEI, A.; CHATZISTAVROU, X.; PAVLIDOU, E.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; POLYCHRONIADIS E. K. On the synthesis and characterization of polycrystalline GaSb suitable for thermophotovoltaic (TPV) applications. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials** v. 7, n. 2, p. 659 – 664, 2005.

MULLIN, J. B. Innovation in crystal growth: A personal perspective. **Journal of Crystal Growth** v. 310, p. 1315-1323, 2008.

STEINER, T. **Semiconductor Nanostructures for Applications**. Norwood, MA. 2004.

STREICHER, M.; SPIM, J. A.; COSTA, E. M.; FRANÇA, M. P.; DEDAVID, B. A. Crescimento e caracterização de cristais de GaInSb obtidos por Czochralski com

líquido encapsulante. In: **19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat: 2010**, Campos do Jordão, SP, Brasil

SWART, J. W. **Materiais Elétricos Fundamentos e Semicondutores**. 2003. Campinas, São Paulo.

RAJESH, G.; ARIVANANDHAN, M.; MORII, H.; AOKI, T.; KOYAMA, T.; MOMOSE, Y.; TANAKA, A.; OZAWA, T.; INATOMI, Y.; HAYAKAWA, Y. In-situ observations of dissolution process of GaSb into InSb melt by X-ray penetration method. **Journal of Crystal Growth**, v.312, p. 2677–2682, 2010.

RAUFEISEN, A.; BREUER, M.; BOTSCH, T.; DELGADO, A. Transient 3D Simulation of Czochralski Crystal Growth Considering Diameter Variations. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, p. 695-697, 2009.

REIJNEN, L.; BRUNTON, R.; GRANT, I. R. GaSb single-crystal growth by vertical gradient freeze. **Journal of Crystal Growth**, v. 275, p. 595-600, 2005.

ROSENBERGER, F. **Fundamentals of Crystal Growth I: Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts**. New York, 1979. 530 p.

SEREBRYAKOV, Y. A.; PROKHOROV, I.A.; VLASOV, V. N.; KOROBAYNIKOVA, E.N.; ZAKHAROV, B. G.; SHUL'PINA, I.L.; MARCHENKO, M.P.; FRYAZINOV, I.V. Concentration and structure inhomogeneities in GaSb(Si) single crystals grown at different heat and mass transfer conditions. **Journal of Crystal Growth**, v. 304, p. 11-21, 2007.

SESTÁK'OVÁ, V.; ŠTĚPÁNEK, B. Study of dislocation density in Te-doped GaSb single crystals grown by means of Czochralski technique. **Thermochimica Acta**, v. 209, p. 277-284, 1992.

SESTÁK'OVÁ, V.; ŠTĚPÁNEK, B; Sesták, J. Estimation of doping limit of some elements in GaSb single crystals. **International Conference on Solid State Crystals**, 1999.

ŠTĚPÁNEK, B.; SESTÁK'OVÁ, V. In situ nitrogen doping of GaSb single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 123, p. 306-308, 1992.

TIRADO-MEJÍA, L.; VILLADA, J. A.; RÍOS, M.; PEÑAFIEL, J. A. FONTHAI, G.; ESPINOSA-ARBELÁEZ, D. G.; ARIZA-CALDERÓN, H.; RODRÍGUES-GARCÍA, M. E. Optical and structural characterization of GaSb and Te-doped GaSb. **Physica B**, v. 403, p. 4027-4032, 2008.

TSAUR, S. C.; KOU, S. Czochralski Growth of $Ga_{1-x}In_xSb$ Single Crystals With Uniform Compositions. **Journal of Crystal Growth**, v. 307, p. 268-277, 2007.

VAN DEN BOGAERT, N.; DUPRET, F. Dynamic global simulation of the Czochralski process II. Analysis of the growth of a germanium crystal. **Journal of Crystal Growth**, v. 171, p. 77-93, 1997.

VLASOV, A. S.; RAKOVA, E. P.; KHVOSTIKOV, V. P.; SOROKINA, S. V.; KALINOVSKY, V. S.; SHVARTS, M. Z.; ANDREEV, V. M. Native defects concentration in Czochralski-grown Te-doped GaSb by photoluminescence. **Solar Energy Materials e Solar Cells**, v. 94, p.1113-1117, 2010.

VUL'Á, Y. Handbook Series on Semiconductor Parameters, vol.1, M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur, ed., **World Scientific**, London, 1996, pp. 125-146. Acessado em <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaSb/bandstr.html>

YUAN, H. X.; GRUBISIC, D.; WONG, T. T. S. GaInSb Photodetectors Developed from Single Crystal Bulk Grown Materials. **Journal of Electronic Materials**, v. 28, no. 1, 1999.

YU, P. Y.; CADORNA, A. M. **Fundamentals of Semiconductors**. 3^aed. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2005.

WANG, S.; DING, D.; LIU, X.; ZHANG, X. B.; SMITH, D.J.; FURDYNA, J. K.; ZHANG. MBE growth of II-VI materials on GaSb substrates for photovoltaic. **Journal of Crystal Growth**, 2008

WICHERT, T.; DEICHER, M. Studies of semiconductors. **Nuclear Physics**, v. 693, 2001.

ZUTIC, I.; FABIAN, J.; DAS SARMA, S. Spintronics: Fundamentals and applications. **Reviews of Modern Physics**, v. 76, 2004.