

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E
DE COMPUTAÇÃO

**Crescimento de Monocristais
de GaSb, GaAs e InP
pelo Método Czochralski**

por

Clóvis Eduardo Mazzotti de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Mauro Monteiro Garcia de Carvalho

Co-orientador: Prof. Dr. Peter Junger Tatsch

Este exemplar corresponde à redação final da tese
defendida por CLÓVIS E. M. DE OLIVEIRA
e aprovada pela Comissão
Julgadora em 10 / 12 / 96

Orientador

Tese de doutorado apresentada à Faculdade
de Engenharia Elétrica e de Computação da
Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos para obtenção do título
de doutor em Eletrônica e Comunicações.

Campinas, Dezembro de 1996.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TRUNICAMP
	OL4C
V. E:	
TOMES	30265
PRC.	281197
	<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/97
N.º CPD	

CM-00099291-5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4c Oliveira, Clóvis Eduardo Mazzotti de
Crescimento de monocristais de GaSb, GaAs e InP pelo método Czochralski / Clóvis Eduardo Mazzotti de Oliveira.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Mauro Monteiro Garcia de Carvalho.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Semicondutores. 2. Optoeletrônica. 3. Cristais - Crescimento. I. Carvalho, Mauro Monteiro Garcia de. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Mauro M. G.de Carvalho (UNICAMP - FEEC/IFGW)

Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince (AsGa Microeletrônica)

Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes (USP - SC)

Prof. Dr. Fúrio Damiani (UNICAMP - FEEC)

Prof. Dr. Jacobus W. Swart (UNICAMP - FEEC)

Prof. Dr. Rubens Caran Jr. (UNICAMP - FEM)

Prof. Dr. José Geraldo Chiquito (UNICAMP - FEEC)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Senhor Jesus.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e louvo a Deus por ter me sustentado até aqui, por ter me dado vida nova em Jesus Cristo, seu Filho, e pela Sua ajuda neste trabalho, sem a qual este não seria possível.

Muito agradeço ao meu amigo e orientador prof. Mauro M. G. de Carvalho, que desde os meus primeiros passos, ainda na graduação, confiou em mim e deu-me a oportunidade de trabalhar ao seu lado.

À minha esposa Rejane e aos pequeninos Jônatas e Noemi, pelas horas que lhes roubei para poder levar a cabo esta empreitada.

Aos meus pais, que com olhares simples sempre me acompanharam, me apoiaram e confiaram em mim.

Ao meu companheiro de laboratório, Cláudio R. Miskys, que muito ajudou-me no transcorrer deste trabalho e na edição desta tese.

A Ariovaldo S. Pinto, pelas muitas amostras polidas com a paciência que lhe é peculiar e pelo companheirismo no cotidiano de nosso laboratório.

A Alexandre Goukov, por ter me iniciado na arte de crescer cristais.

A César Mendonça e Maria J. Brasil, pelas medidas de PL.

À prof^a. Maria Isabel Bueno e Helena do Inst. de Química, pelas medidas de fluorescência de RX.

Ao prof. Paulo César Morais, da UnB, pela ajuda no andamento deste projeto no PADCT-FINEP.

A Carlos Leite e prof^a. Iris por terem me facultado o uso do laboratório de RX para o alinhamento e corte de nossas amostras.

A José Carlos e Roberto da vidraria do IFGW, pelos muitos serviços executados com presteza e capricho.

A João Hermes por me facultar o uso de sua impressora para impressão deste trabalho.

À Beny, Márcio, Mônica, Rubens, Newton, Guerra, prof. Patel e prof. Jacobus, pela amizade e ajuda em forma de opiniões e discussões.

À Kimie, Márcia, Jefferson, Edson, Lino, Celso, Antônio Carlos, Antônio Augusto, Elaine, Eneida, Alexandre, Guilherme e Roberto, que na rotina da nossa convivência no LPD, sempre foram solícitos, demonstrando amizade e apoio.

Ao PADCT-FINEP e CNPq pelo apoio financeiro.

EPÍGRAFE

"Seja bendito o nome de Deus de eternidade a eternidade, porque Dele é a sabedoria e o poder; é Ele quem muda o tempo e as estações, remove reis e estabelece reis; dá sabedoria aos sábios e entendimento aos ententidos." (Daniel 2:20-21)

SUMÁRIO

Resumo.....	ix
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - RESUMO TEÓRICO.....	4
2.1 - Modelo de Crescimento Cristalino.....	4
2.2 - Modelo da Técnica Czochralski.....	8
2.2.1 - Diâmetro do Cristal.....	9
2.2.2 - Interface Sólido-Líquido.....	12
2.2.3 - Particularidades do LEC.....	14
2.2.3.1 - Espessura do Encapsulante.....	15
2.2.3.2 - Pressão da Câmara e Gás Utilizado.....	16
2.3 - Defeitos Cristalinos.....	18
2.3.1 - Imperfeições Pontuais.....	18
2.3.2 - Imperfeições de Linha.....	19
2.3.3 - Imperfeições Macroscópicas.....	20
2.4 - Diagramas de Fase.....	22
3 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaSb.....	24
3.1 - O Sistema de Crescimento.....	24
3.2 - A Técnica de Crescimento.....	27
3.2.1 - Procedimentos Preliminares.....	27
3.2.2 - Procedimentos de Crescimento.....	31
3.2.3 - Caracterização.....	37
3.3 - Resultados e Discussão.....	39
3.3.1 - GaSb Não Dopado.....	39
3.3.2 - GaSb Dopado com Te.....	42
3.4 - Conclusão.....	52
4 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaAs.....	55
4.1 - O Sistema de Crescimento.....	55
4.2 - A Técnica de Crescimento.....	57
4.3 - Caracterização.....	66
4.4 - Resultados e Discussão.....	66
4.5 - Conclusão.....	68

5 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE InP.....	70
5.1 - O Sistema de Crescimento.....	70
5.2 - A Técnica de Crescimento.....	71
5.3 - Caracterização.....	75
5.4 - Resultados e Discussão.....	75
5.4.1 - InP não dopado - Caracterização Elétrica.....	76
5.4.2 - InP Dopado - Caracterização Elétrica.....	88
5.4.2.1 - InP dopado com S - tipo-n.....	88
5.4.2.2 - InP dopado com Zn - tipo-p.....	89
5.4.2.3 - InP dopado com Fe - semi-isolante.....	89
5.4.3 - Qualidade Cristalina.....	90
5.5 - Conclusão.....	91
6 - CONCLUSÃO GERAL.....	93
ANEXO 1.....	94

RESUMO

Foram crescidos tarugos monocristalinos de antimoneto de gálio (GaSb), de arseneto de gálio (GaAs) e de fosfeto de índio (InP) utilizando-se as técnicas Czochralski, para o GaSb, e *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC), para os outros dois, tendo como objetivo o domínio e aperfeiçoamento das técnicas de crescimento e também a obtenção de lâminas monocristalinas destes materiais para serem utilizadas como substratos em epitaxia.

Os tarugos monocristalinos de GaSb de 25mm de diâmetro foram crescidos na direção $\langle 100 \rangle$ com e sem dopagem intencional. Os cristais não dopados resultaram em tipo-p com concentrações de portadores entre $9,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ e $1,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Os dopados tipo-n com telúrio (Te) apresentaram concentrações de portadores entre $4,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e $3,8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, de acordo com a quantidade de Te inicialmente acrescentada ao *melt*. A densidade de defeitos cristalinos (EPD) das amostras é da ordem de 10^3cm^{-2} . O aperfeiçoamento introduzido à técnica de crescimento foi o pré-tratamento químico-térmico do gálio (Ga) e do antimônio (Sb) para contornar a formação de óxidos na superfície do *melt* durante o puxamento do cristal - um problema típico da técnica de crescimento utilizada. Foi também desenvolvido um procedimento para a determinação das densidades de doadores e aceitadores para as amostras tipo-n, levando-se em conta as duas bandas de condução envolvidas (Γ e L).

Os crescimentos de GaAs realizados neste trabalho tiveram como principal objetivo a calibração do sistema de crescimento LEC visando o posterior puxamento dos tarugos de InP. Os tarugos de GaAs foram crescidos na direção $\langle 100 \rangle$, com diâmetro em torno de 25mm, não dopados intencionalmente. Foram cortadas lâminas destes tarugos as quais apresentaram características elétricas do tipo-n, com n_H em torno de $1,9 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ e EPD da ordem de 10^5cm^{-2} .

Monocristais de InP foram crescidos na direção $\langle 100 \rangle$ sem a adição de dopantes (tipo-n), dopados com enxofre (S) (tipo-n), dopados com zinco (Zn) (tipo-p) e dopados com ferro (Fe) (semi-isolantes). As lâminas não dopadas apresentaram n_H entre $3,3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ e $8,6 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, as do tipo-n apresentaram n_H de $4,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ até $6,4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, as do tipo-p apresentaram n_H entre $2,9 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e $5,1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ e as semi-isolantes apresentaram resistividade de $1,0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. O valor médio do EPD para estas lâminas foi da ordem de 10^4cm^{-2} . A inovação proposta à técnica de crescimento utilizada foi o uso de cadinhos de um material alternativo - o carbono vítreo.

1 - INTRODUÇÃO

Lâminas monocristalinas de compostos III-V são utilizadas como substratos para a fabricação de LEDs, diodos laser de semicondutor, fotodetetores, dispositivos eletrônicos e circuitos integrados operando na faixa de GHz. A indústria de microeletrônica baseada em compostos III-V, como GaAs, InP e GaP movimentam bilhões de dólares anualmente, dos quais cerca de 1 bilhão relativo a diodos laser utilizados em telecomunicações, devendo esta cifra chegar a 2 bilhões na virada do século [1]. Telecomunicações e opto-eletrônica além de despertar o interesse comercial de grandes empresas, representa um assunto estratégico para países de dimensões continentais como o Brasil. E é aqui que se insere o presente trabalho: o domínio e aperfeiçoamento de técnicas de obtenção de tarugos monocristalinos de compostos III-V, cujas lâminas são o ponto de partida para o desenvolvimento da tecnologia em dispositivos opto-eletrônicos e eletrônicos destes materiais.

Os compostos III-V possuem características comuns, dentre elas o fato do elemento da coluna V ter uma maior pressão de dissociação na temperatura de crescimento do composto que o elemento da coluna III. Em linhas gerais, podemos dividir os compostos III-V mais conhecidos em três grupos com relação a pressão de dissociação do elemento da coluna V: os de baixa pressão - InSb e GaSb, os de alta pressão - InAs e GaAs, e os de altíssima pressão - InP e GaP [2].

Para este trabalho escolhemos um composto de cada grupo citado anteriormente, o que nos daria uma experiência bastante abrangente. Assim sendo, crescemos tarugos monocristalinos de GaSb, de GaAs e de InP. Na escolha destes compostos também foi levado em conta os trabalhos em andamento no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) que utilizam lâminas destes materiais.

Várias são as técnicas empregadas para o crescimento monocristalino de GaSb [3,4,5], de GaAs [6,7,8,9] e de InP [10,11,12], sendo o método Czochralski o mais empregado. Assim sendo, as amostras de GaSb foram crescidas pela técnica Czochralski tradicional (CZ) e as de GaAs e InP por Czochralski com encapsulamento líquido (*Liquid Encapsulated Czochralski* - LEC).

No transcorrer deste trabalho nos deparamos com o problema típico do crescimento de GaSb por CZ: a formação de um óxido na superfície do *melt* que dificulta o processo de crescimento [13]. Contornamos o problema fazendo um tratamento químico-térmico do Ga e do Sb antes do processo de crescimento, o que constituiu-se numa solução simples e até então inédita [14].

Com relação ao crescimento de InP, além da obtenção de lâminas tipo-p, tipo-n, semi-isolantes e não dopadas com qualidade elétrica e cristalina compatíveis para o uso como substratos de crescimentos epitaxiais, propusemos o uso de um tipo alternativo de cadinho de crescimento, feito de carbono-vítreo [15]. Esta proposta reduz os custos de produção de InP por LEC, uma vez que este tipo de cadinho é totalmente reutilizável, enquanto que os tradicionalmente usados (de quartzo e de PBN) não o são [16].

Os capítulos a seguir tratam dos seguintes assuntos:

Capítulo 2 - traz elementos da teoria de nucleação, um modelo simples de crescimento através da fase líquida e o modelamento simplificado da técnica CZ levando-se em conta particularidades da técnica LEC.

Capítulo 3 - detalhes do sistema e da técnica de crescimento das amostras de GaSb, bem como os dados da caracterização e discussão dos resultados obtidos.

Capítulo 4 - detalhes do sistema de crescimento de GaAs, caracterização e discussão dos resultados feita de maneira não tão profunda como no caso das amostras de GaSb e InP, por se tratar esta série de crescimentos de GaAs uma fase de calibração do sistema no qual se cresceriam as amostras de InP.

Capítulo 5 - detalhamento da técnica de crescimento de InP, caracterização e discussão dos resultados.

Capítulo 6 - conclusões deste trabalho.

As referências bibliográficas foram alocadas no final de cada capítulo e na secção **ANEXO 1** estão relacionados os artigos publicados em revistas de divulgação científica e trabalhos apresentados em congressos científicos durante a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - CAPÍTULO 1

1. M. Meyer, Compound Semiconductor 2(1996)12.
2. J. J. Gilman, "*The Art and Science of Growing Crystals*", John Wiley & Sons Inc., New York, 1963, p. 384.
3. J. P. Garandet, T. Duffar and J. J. Favier, J. Crystal Growth 96(1989)888.
4. S. Miyazawa, S. Kondo and M. Nagassuma, J. Crystal Growth 49(1980)670.
5. W. A. Sunder, R. L. Barns, T. Y. Kometani, J. M. Parsey Jr. and R. A. Laudise, J. Crystal Growth 78(1986)9.
6. C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho, Rev. Fís. Apl. e Inst. 5(1990)332.
7. C. R. Abernathy, A. P. Kinsella, A. S. Jordan, R. Carmo, S. J. Pearton, H. Temklin and H. Wade, J. Crystal Growth 85(1987)106.
8. K. Hoshikawa, H. Nakanish, H. Kohda and M. Sasaura, J. Crystal Growth 94(1989)643.
9. J. B. Mullin, B. W. Stranghan and W. S. Brickell, J. Phys. Chem. Soc. 26(1965)782.
10. W. D. Lawson and S. Nielsen, "*Preparation of Single Crystals*", Butterworth Publications, London, 1958, p. 17.
11. W. A. Gault, E. M. Monberg and J. E. Clemans, J. Crystal Growth 74(1986)491.
12. W. A. Bonner, J. Crystal Growth 54(1981)21.
13. F. Moravec and Y. Tomm, Cryst. Res. Technol. 22(1987)K30.
14. C. E. M. de Oliveira and M. M. de Carvalho, J. Crystal Growth 151(1995)9.
15. J. C. Lewis, B. Redfern and F. C. Cowlard, Solid State Electron. 6(1963)251.
16. C. E. M. de Oliveira, M. M. de Carvalho and C. R. Miskys, submetido ao J. Crystal Growth em 06/96.

2 - RESUMO TEÓRICO

A teoria de crescimento de cristais é bastante complexa, com muitos pontos ainda em aberto e constituindo o objeto de pesquisa de pesquisadores teóricos e experimentais nesta área. Não é o objetivo deste trabalho tratar deste tema profundamente, mas abordar modelos simples para o crescimento de um cristal genérico e para a técnica Czochralski chegando até as particularidades da técnica LEC, à uma abordagem sobre defeitos cristalinos e aos diagramas de fases dos compostos de que trata este trabalho.

2.1 - Modelo de Crescimento Cristalino

Didaticamente poderíamos iniciar esta secção tratando de noções fundamentais de termodinâmica, nucleação homogênea e heterogênea [1], entretanto, no caso deste trabalho, as técnicas de crescimento empregadas para crescer as amostras cristalinas necessitam de uma superfície monocristalina a partir da qual o crescimento ocorre. Esta superfície monocristalina é fornecida pelo que chamamos de "semente", que é um pedaço monocristalino do material que se deseja crescer, orientado na direção cristalina de interesse. Portanto, iniciaremos nosso modelamento a partir de uma superfície cristalina em contato com sua fase líquida, e para isto lançaremos mão do conceito de energia livre de Gibbs (F) de um sistema fechado [2].

Em um processo espontâneo, F do sistema diminui, ou seja, dF é menor que zero. Para o sistema em um estado de mínima energia $dF=0$, o que caracteriza um estado de equilíbrio termodinâmico, para o qual qualquer possível mudança de temperatura (T) e pressão (P) envolve um aumento de F . A estabilidade é alcançada no estado de equilíbrio de menor F e mudanças de estado sempre ocorrem espontaneamente na direção deste mínimo de energia.

Consideremos um sistema como o ilustrado na figura 2.1.

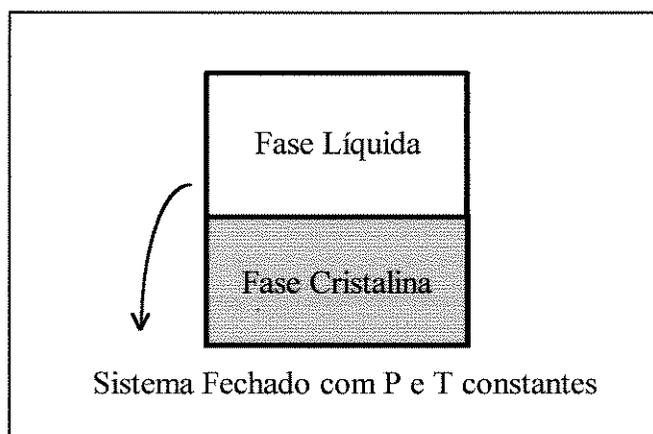


Figura 2.1 - Sistema considerado na nucleação cristalina de um material genérico: fase cristalina em contato com sua fase líquida.

Assumindo condições isotérmicas, a energia livre do sistema (F) é dada pela soma das energias livres das partes que o compõe:

$$F = f_L \cdot V_L + f_C \cdot V_C + \sigma \cdot S_C \quad (1)$$

onde V_L é o volume da fase líquida, V_C é o volume da fase cristalina, f_L é a energia livre do líquido por unidade de volume e f_C a do cristal, σ é a energia livre da interface entre as duas fases por unidade de área e S_C é a superfície cristalina.

Suponhamos que devido a uma mudança de P e T houve a formação de um núcleo bidimensional com a forma de um disco de raio r e altura d sobre a superfície cristalina, como ilustrado na figura 2.2.

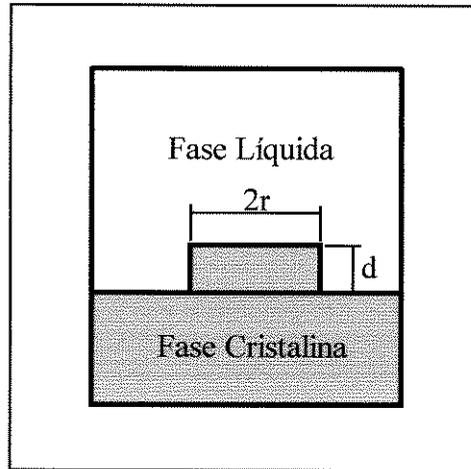


Figura 2.2 - Formação de um disco de raio r e altura d sobre a superfície cristalina

Nesta nova situação a energia livre do sistema será:

$$F = f_L \cdot (V_L - \pi \cdot r^2 \cdot d) + f_C \cdot (V_C + \pi \cdot r^2 \cdot d) + \sigma \cdot (2 \cdot \pi \cdot r \cdot d + S_C) \quad (2)$$

Para um aumento Δr no raio deste disco teremos:

$$F + \Delta F = f_L \cdot [V_L - \pi \cdot d \cdot (r + \Delta r)^2] + f_C \cdot [V_C + \pi \cdot d \cdot (r + \Delta r)^2] + \sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot d \cdot (r + \Delta r) + \sigma \cdot S_C \quad (3)$$

Subtraindo (2) de (3), temos:

$$\Delta F = \pi \cdot d \cdot (f_C - f_L) \cdot (2 \cdot r \cdot \Delta r + \Delta r^2) + \sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \Delta r \quad (4)$$

A equação (4) expressa a variação da energia livre do sistema para uma dada variação do raio do disco cristalino na superfície cristalina. Para analisarmos a sua nucleação, que é o surgimento do disco cristalino, devemos atribuir a r o valor zero, o que nos dá:

$$\Delta F = (f_C - f_L) \cdot \pi \cdot d \cdot \Delta r^2 + \sigma \cdot 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \Delta r \quad (5)$$

A variação da energia livre dada por $(f_C - f_L)$ é sempre negativa, pois a energia livre do cristal é menor que a do líquido, considerando-se condições isotérmicas [1]. A

energia livre da interface (σ) é igual ao módulo da tensão superficial [2] e é sempre positiva. Com estes dados e a equação (3) podemos traçar um gráfico de ΔF versus Δr , como mostrado na figura 2.3.

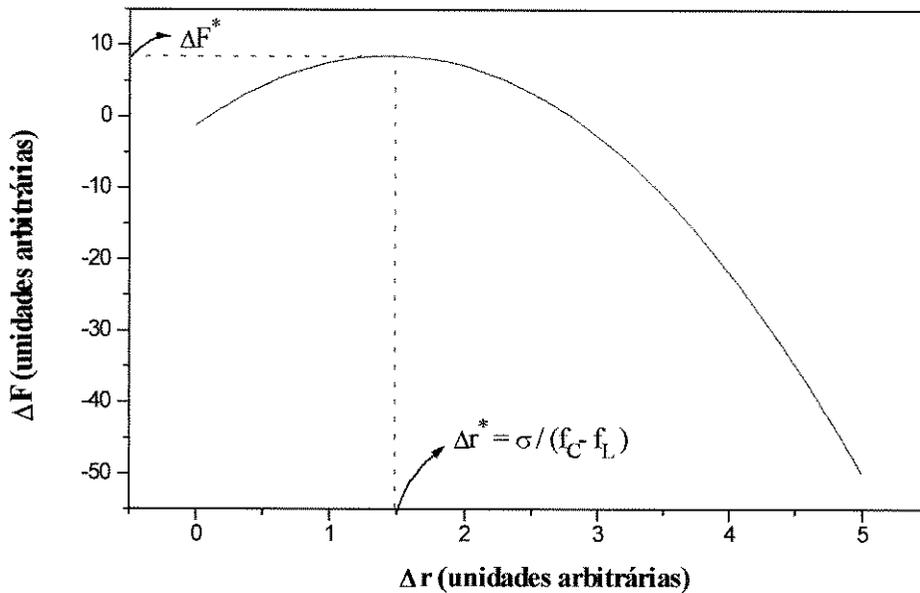


Figura 2.3 - ΔF versus Δr para a nucleação de um disco cristalino de altura d sobre a superfície cristalina.

Constatamos através da figura 2.3 que a nucleação de um disco cristalino com raio menor que Δr^* envolve um aumento na energia livre do sistema, o que de acordo com as leis da Termodinâmica não ocorre espontaneamente. Para $r > \Delta r^*$, ΔF decresce, o que implica ser um processo espontâneo. Δr^* é chamado de raio crítico e ΔF^* de barreira de energia livre, ou energia de ativação da nucleação, e a sua existência é a razão para a existência da superfusão de líquidos.

Apesar da existência desta barreira de energia livre, a nucleação acontece e isto sem que haja contradição das leis da termodinâmica: o que ocorre é que a termodinâmica trata de sistemas por meio de suas propriedades como temperatura e pressão, as quais são estatisticamente uniformes. Na prática a matéria é constituída de átomos e moléculas em movimento que em escala muito pequena não têm um comportamento uniforme. Movimentos brownianos demonstram que há variações de pressão randômicas em pequena escala, e todos os outros parâmetros termodinâmicos variam da mesma forma. A nucleação ocorre como resultado de uma flutuação aleatória na energia livre de magnitude suficiente para superar a energia de ativação da nucleação.

Podemos então concluir que átomos da fase líquida passam à fase sólida se ligando à rede cristalina e num processo dinâmico formam blocos que podem continuar crescendo ou se desligarem da rede, voltando a fase líquida dependendo se o raio inicial destes blocos atingem ou não o valor de raio crítico. Fazendo uso de um modelo simples, onde os átomos são representados por cubos, a situação descrita anteriormente poderia ser ilustrada como na figura 2.4.

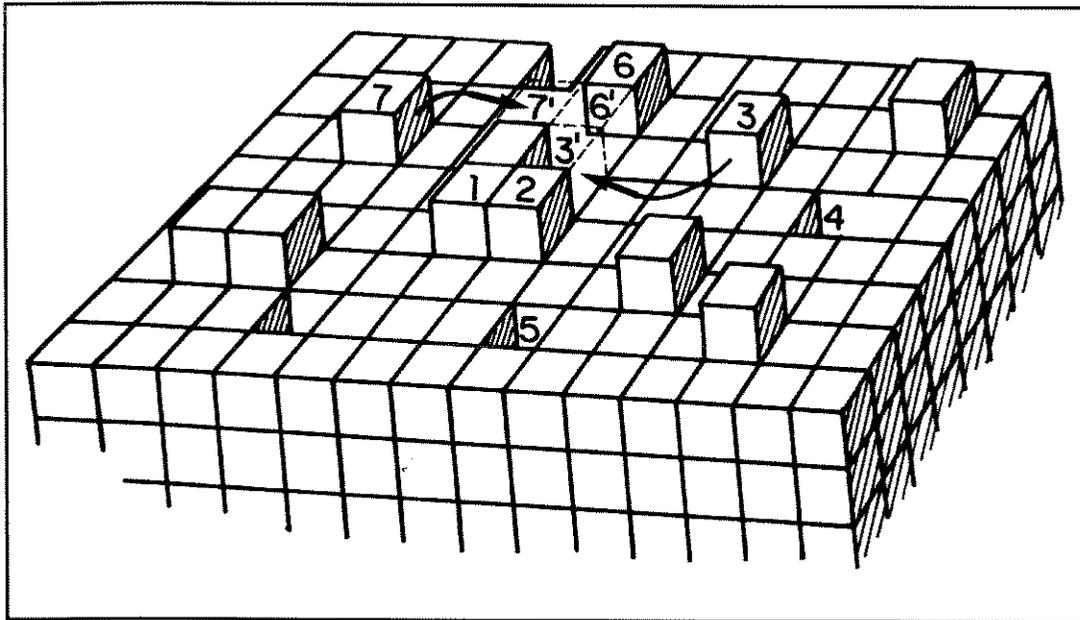


Figura 2.4 - O crescimento de cristal utilizando-se o modelo de cubos.

Fazendo uso deste modelo podemos dizer que dois átomos isolados na superfície cristalina são menos estáveis que dois ou mais átomos juntos na mesma superfície. Assim, quanto maior o número de vizinhos, mais estável o conjunto e maior a probabilidade de crescimento deste bloco de átomos, o que concorda com a idéia de raio crítico apresentada anteriormente.

Analisando a figura 2.4 podemos dizer que um átomo que venha a ocupar as posições 4 ou 5 dificilmente voltará para a fase líquida. Já os átomos nas posições 3, 6 e 7 estão fracamente ligados à rede e com facilidade podem tanto passar à fase líquida quanto se movimentar sobre a superfície cristalina. A movimentação dos átomos 3, 6 e 7 para as posições 3', 6' e 7' pode resultar na formação de um bloco cujo "raio" seja maior que o raio crítico e a partir deste conjunto de átomos ocorre o crescimento de uma nova camada cristalina.

Conforme citado anteriormente este modelo é bastante simplista. Não está se levando em consideração a vibração térmica dos átomos e outros tantos fatores que alteram significativamente a estrutura da superfície e conseqüentemente o processo de crescimento [3].

Pelo modelo ilustrado na figura 2.4 podemos ter a idéia de que o crescimento cristalino é um processo bidimensional, acontecendo camada-a-camada, mas a realidade não é bem esta, e uma representação mais realística de uma superfície cristalina em crescimento pode ser a da figura 2.5, onde pode-se observar que o crescimento ocorre em três dimensões.

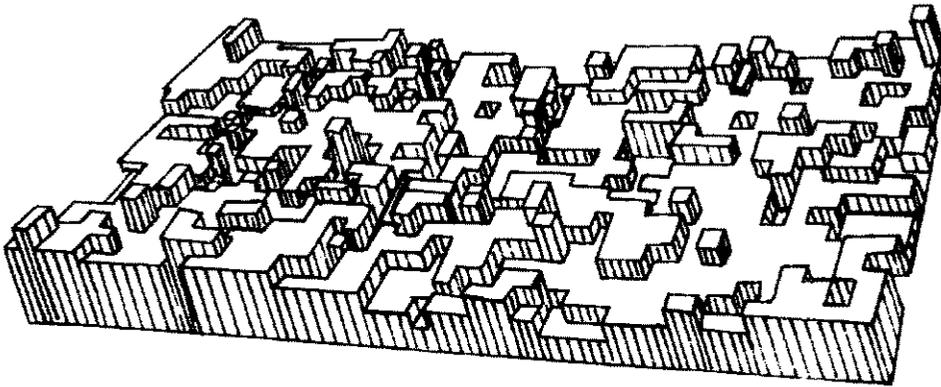


Figura 2.5 - Representação de uma superfície cristalina em crescimento.

Voltando à representação do sistema fechado da figura 2.1, onde fase cristalina e fase líquida estão em equilíbrio termodinâmico, a expressão (1) poderia ser reescrita da seguinte forma:

$$F = f_L \cdot V - (f_L - f_C) \cdot V_C + \sigma \cdot S_C \quad (6)$$

onde V é o volume total do sistema.

Se a temperatura do sistema da figura 2.1 baixar, a energia livre do sistema (F) diminuirá, pois está diretamente relacionada com grandezas como volume, pressão e entropia, as quais diminuem com a diminuição da temperatura. Analisando a expressão (6) temos que $f_L \cdot V$ é uma constante maior que zero, o termo $\sigma \cdot S_C$ é sempre positivo e $(f_L - f_C)$ é maior que zero, pois $f_L > f_C$ para uma mesma temperatura, logo se F diminui implica que V_C aumenta, o que implica no crescimento cristalino. Este é o mecanismo imbutido nos mais diferentes métodos de crescimento, pelo qual o crescimento cristalino se processa.

Concluindo, com o modelo simples apresentado anteriormente podemos ter um idéia do que ocorre em escala atômica durante o processo de crescimento cristalino. Cada técnica de crescimento deve, entretanto, ser modelada em escala macroscópica para se estabelecer as relações entre as grandezas físicas envolvidas no processo, tais como temperatura e velocidade de crescimento, e as características do cristal crescido. Isto será assunto da próxima seção.

2.2 - Modelo da Técnica Czochralski

O modelamento da técnica Czochralski, apesar de ser tão antiga e difundida, ainda é objeto de muito estudo por parte dos especialistas no assunto [4,5], constituindo-se um tema bastante complexo. O que apresentamos a seguir são modelos simplificados que nos permitem relacionar qualitativamente a influência de parâmetros de processo no resultado final do crescimento: o tarugo monocristalino. Assim, relacionamos temperatura do *melt* e velocidade de puxamento do cristal com diâmetro do tarugo crescido, fluxos de calor envolvidos no processo com qualidade cristalina, e no caso particular de LEC (*Liquid Encapsulated Czochralski*), a espessura do

encapsulante, a pressão da câmara e o tipo de gás utilizado para a pressurização com a qualidade cristalina do tarugo.

2.2.1 - Diâmetro do Cristal

Consideremos a figura 2.6, que é uma ilustração da técnica Czochralski. Em linhas gerais o método Czochralski consiste em se fundir o material a ser crescido em um cadinho e tocar este *melt* com uma “semente”. Esta semente é um pedaço monocristalino do material que se deseja crescer orientado na direção cristalina de interesse. Com a temperatura do *melt* adequadamente ajustada, estabelece-se uma interface sólido-líquido. Com a movimentação da semente para cima a porção de líquido em contato com o sólido esfria-se e solidifica-se continuando a orientação cristalina da semente.

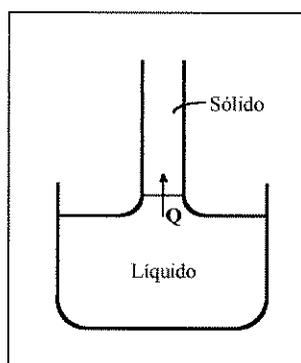


Figura 2.6 - Ilustração da técnica Czochralski.

Na interface sólido-líquido, o calor latente de solidificação é continuamente liberado durante o processo de crescimento do cristal. Para que haja o crescimento contínuo do cristal, este fluxo de calor deve ser escoado da interface sólido-líquido através do cristal formado, o que é feito na prática mantendo-se um gradiente de temperatura no cristal como o mostrado na figura 2.7.

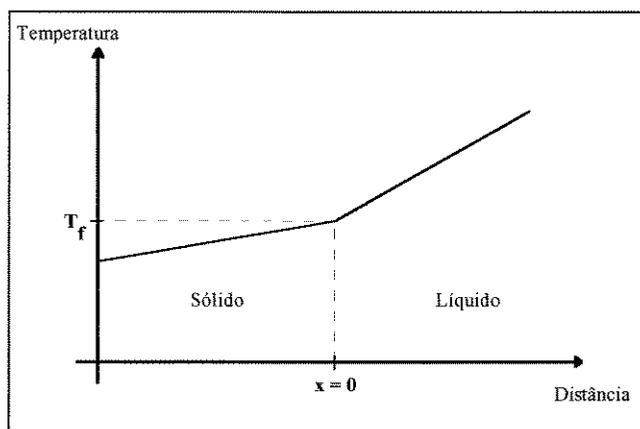


Figura 2.7 - Gradientes de temperatura na interface sólido-líquido.

Na figura 2.7 a posição da interface sólido-líquido foi tomada como tendo $x=0$ e “ T_f ” representa a temperatura de fusão. Na parte do líquido também há um gradiente

de temperatura, pois a interface se encontra acima do nível do *melt* e em contato com o sólido, numa temperatura mais baixa que a temperatura do *melt*. Isto dará origem a mais um fluxo de calor, que junto com o fluxo de calor latente de solidificação se escoará através do cristal.

Fazendo o balanço térmico na interface sólido-líquido, temos:

- O fluxo de calor (Q_1) no sólido vindo da interface sólido-líquido:

$$Q_1 = A_S \cdot K_{S0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{S0} \quad (7)$$

onde: A_S = secção reta do sólido na interface.

K_{S0} = condutibilidade térmica do sólido na temperatura da interface.

$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{S0}$ = gradiente térmico no sólido, perpendicular à interface em $x=0$.

- O fluxo de calor (Q_2) entrando na interface sólido-líquido, vindo do líquido:

$$Q_2 = A_L \cdot K_{L0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{L0} \quad (8)$$

onde: A_L = secção reta do líquido na interface.

K_{L0} = condutibilidade térmica do líquido na temperatura da interface.

$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{L0}$ = gradiente térmico no líquido, perpendicular à interface em $x=0$.

- O volume solidificado (V) por unidade de tempo:

$$V = A \cdot \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

onde: A = secção reta da interface.

$\frac{dx}{dt}$ = velocidade de crescimento.

- O fluxo de calor devido à solidificação (Q_3):

$$Q_3 = \Delta H_V \cdot A \cdot \frac{dx}{dt} \quad (10)$$

onde: ΔH_V é o calor latente de solidificação por unidade de volume.

Admitindo-se que $A = A_S = A_L$ e fazendo-se $Q_1 = Q_2 + Q_3$, temos:

$$K_{S0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{S0} = K_{L0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{L0} + \Delta H_V \cdot \frac{dx}{dt} \quad (11)$$

Chamando-se $\frac{dx}{dt}$ de velocidade de crescimento (v), temos que:

$$v = \frac{1}{\Delta H_v} \cdot \left[K_{s0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{s0} - K_{L0} \cdot \left(\frac{dT}{dx} \right)_{L0} \right] \quad (12)$$

Considerando-se idealmente a interface sólido-líquido como sendo plana, o sólido como sendo um cilindro de raio r , o desnível entre a posição da interface e o nível do *melt* como sendo L e o volume líquido suspenso sob a interface por tensão superficial como sendo também cilíndrico e de raio r , temos a representação do crescimento por Czochralski como ilustrado na figura 2.8. Nesta figura também estão identificadas as temperaturas T_f , temperatura de fusão na interface sólido-líquido, e T_m , temperatura do *melt*.

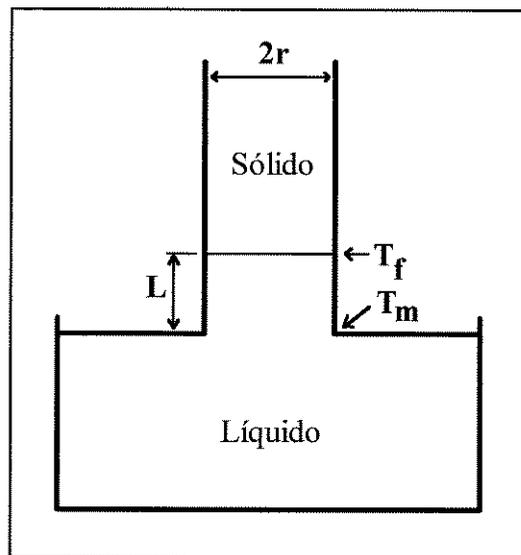


Figura 2.8 - Representação ideal do crescimento por Czochralski.

A resultante das forças de tensão superficial é igual à resultante da força gravitacional que age sobre a coluna de líquido de altura L , ou seja:

$$2 \cdot \pi \cdot r \cdot \chi = \pi \cdot r^2 \cdot L \cdot \rho \cdot g \quad (13)$$

onde: χ = tensão superficial do líquido.
 ρ = densidade do líquido.
 g = aceleração da gravidade.

Podemos reescrever (13) como:

$$L = 2\chi / r \cdot \rho \cdot g \quad (14)$$

Considerando L uma distância pequena, podemos fazer a aproximação de que o gradiente de temperatura dentro da coluna suspensa de líquido é linear, ou seja:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{L0} = \frac{T_m - T_f}{L} \quad (15)$$

Substituindo-se (15) em (12), temos:

$$v = \frac{1}{\Delta H_v} \cdot \left[K_{s0} \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right)_{s0} - K_{L0} \cdot \left(\frac{T_m - T_f}{L}\right) \right] \quad (16)$$

Substituindo-se o valor de L dado em (14) na expressão (16) e isolando r , temos:

$$r = \left(\frac{2\chi}{K_{L0} \cdot g}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_m - T_f}\right) \cdot \left[K_{s0} \cdot \left(\frac{dT}{dx}\right)_{s0} - v \cdot \Delta H_v \right] \quad (17)$$

Logo, o raio do sólido formado é inversamente proporcional à $(T_m - T_f)$, ou seja, com o aumento da temperatura do *melt* há a diminuição do raio do cristal em crescimento. Da expressão (17) também pode-se concluir que aumentando-se a velocidade de crescimento, o raio do cristal diminui e vice-versa.

As conclusões derivadas da expressão (17) têm uma grande utilidade na prática: o controle do diâmetro de tarugos crescidos utilizando-se o método Czochralski é feito através da atuação nestas duas variáveis de processo: velocidade de puxamento do cristal e temperatura do *melt*. A dificuldade está na medida do diâmetro do cristal em si, durante o processo de crescimento, para servir de realimentação para o controlador de diâmetro.

2.2.2 - Interface Sólido-Líquido

Na secção anterior sempre se considerou a interface sólido-líquido como tendo um formato plano para facilitar os cálculos, todavia, na realidade ela pode ter também um formato côncavo, convexo ou mesmo uma combinação dos anteriores. O formato da interface tem uma grande influência na geração e propagação de defeitos pontuais, como antiestructuras e deslocções, e de defeitos macroscópicos, como maclas (*twins*) e policristalinidade, estes defeitos são tratados com maior detalhamento na secção 2.3.

Segundo A. Gousskov [6], uma interface com a sua parte sólida com formato convexo contribui para a eliminação de defeitos pontuais, entretanto colabora para a formação de *twins*. O *stress* térmico durante o processo de solidificação cristalina contribui para formação de deslocções, mas se a interface de crescimento for plana, este efeito é minimizado.

Podemos atuar sobre o formato da interface sólido-líquido de modo a favorecer um ou outro formato. Consideremos as figuras 2.7 e 2.8, nas quais são representados fluxos de calor envolvidos numa situação de crescimento Czochralski genérico e que podem, dentro de certos limites, serem alterados buscando atuar sobre o formato da interface.

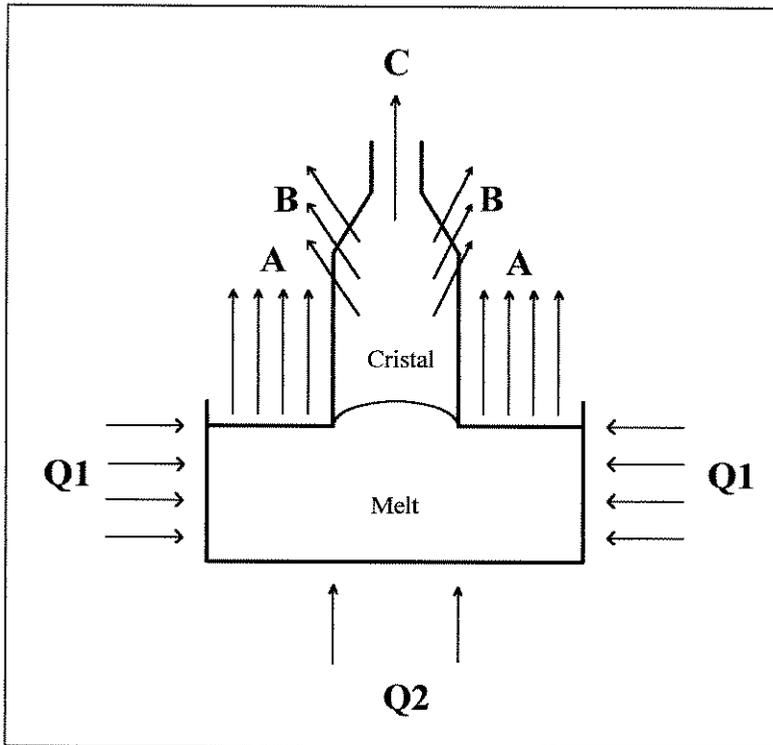


Figura 2.7 - Representação da interface sólido-líquido com sua parte sólida côncava.

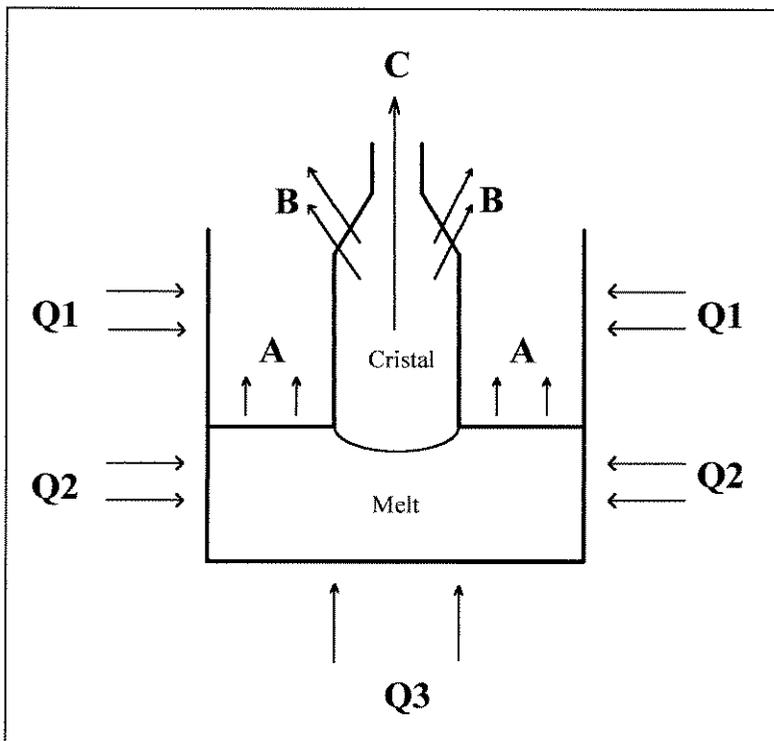


Figura 2.8 - Representação da interface sólido-líquido com sua parte sólida convexa.

Em ambas as figuras há uma perda de calor **A** pela superfície do *melt*, **B** pela superfície do cristal e **C** por condução através do cristal. Na representação da figura 2.7 o aquecimento do cadinho é representado pelos fluxos de calor **Q1** que se acopla radialmente pela superfície lateral do cadinho e **Q2** pela sua superfície inferior. Podemos, então, escrever:

$$Q1 + Q2 = A + B + C \quad (18)$$

É essencialmente a razão **B/C** que determina a forma da interface. É importante notar que durante o processo de crescimento os fluxos de calor **A**, **B** e **C** sofrem alterações: se considerarmos o puxamento de um cristal cilíndrico sem variação de raio, teremos que durante o crescimento a área superficial do cristal aumenta, aumentando **B** e diminuindo **C**, o que certamente terá repercussões no formato da interface.

As figuras 2.7 e 2.8 exemplificam como poderíamos alterar o formato da interface sólido-líquido mudando o formato do cadinho e redistribuindo os fluxos de calor envolvidos. Nestas figuras os cristais em crescimento são idênticos e os cadinhos contém a mesma quantidade de *melt*. Os cadinhos têm a mesma secção reta, mas alturas diferentes e também o aquecimento do cadinho de maior altura é mais distribuído por sua superfície lateral.

No caso da figura 2.7, quase todo calor (**Q1 + Q2**) é perdido sob as formas **A** e **B**. A superfície externa do cristal perde calor com mais facilidade que seu interior, fazendo que a interface sólido-líquido tenha sua parte sólida com um formato côncavo.

No caso da figura 2.8, o fluxo de calor **Q1** é transferido à superfície superior do cadinho, que por sua vez aquecerá a região do cristal imediatamente em contato com o *melt*. Esta contribuição **Q1** irá atenuar as perdas **A** e **B** na base do cristal por uma questão de confinamento. Assim, a maior parte do calor é escoado por condução (**C**) através do corpo do cristal, fazendo com que a parte central do cristal fique mais fria que as bordas, determinando uma interface sólido-líquido com sua parte sólida convexa.

A variação do formato do cadinho e redistribuição dos fluxos de calor, como exemplificado anteriormente, nem sempre é possível de ser realizada na prática. Existem ainda outras opções de parâmetros de processo cuja alteração influencia o formato da interface sólido-líquido, dentre elas podemos citar a variação das velocidades de puxamento, de rotação do cadinho e de rotação do cristal [7]. O diâmetro do cristal também é um parâmetro que influencia o formato da interface sólido-líquido, pois altera de maneira significativa as perdas de calor envolvidas no processo de crescimento.

2.2.3 - Particularidades do LEC

A presença de um encapsulante e a pressurização da câmara de crescimento farão com que o modelamento do crescimento Czochralski tenha de ser revisto para incorporar estas variáveis. O modelamento do crescimento cristalino por LEC é ainda mais complexo que o por Czochralski, e até a presente data constitui-se como tema de trabalhos de pesquisadores teóricos [8,9]. Em linhas gerais, o modelo apresentado nas secções anteriores para o crescimento por Czochralski é válido para o LEC, o que

apresentaremos a seguir é como os parâmetros de processo que são particulares ao LEC - espessura do encapsulante, pressão da câmara e o tipo de gás utilizado na pressurização - alteram a qualidade do cristal crescido por esta técnica.

2.2.3.1 - Espessura do Encapsulante

O encapsulante largamente utilizado no crescimento por LEC é o óxido de boro anidro (B_2O_3). A princípio qualquer espessura deste material sobre o melt seria o suficiente para evitar a dissociação do elemento mais volátil do composto em crescimento, desde que a câmara seja adequadamente pressurizada. Todavia, a adição de uma camada de um material diferente sobre o *melt* altera significativamente os fluxos de calor envolvidos no processo. Conforme já discutido em 2.2.2, alterações destes fluxos de calor resultam em mudanças do formato da interface sólido-líquido, tendo como consequência a geração ou eliminação de defeitos pontuais e macroscópicos.

R. Coquille e colaboradores [10] investigaram a influência da espessura do B_2O_3 no crescimento de InP. A experiência foi feita variando a espessura de B_2O_3 de 1,5cm à 3,0cm com a câmara pressurizada com N_2 a 50bar. O resultado pode ser ilustrado nas figuras 2.9 e 2.10.

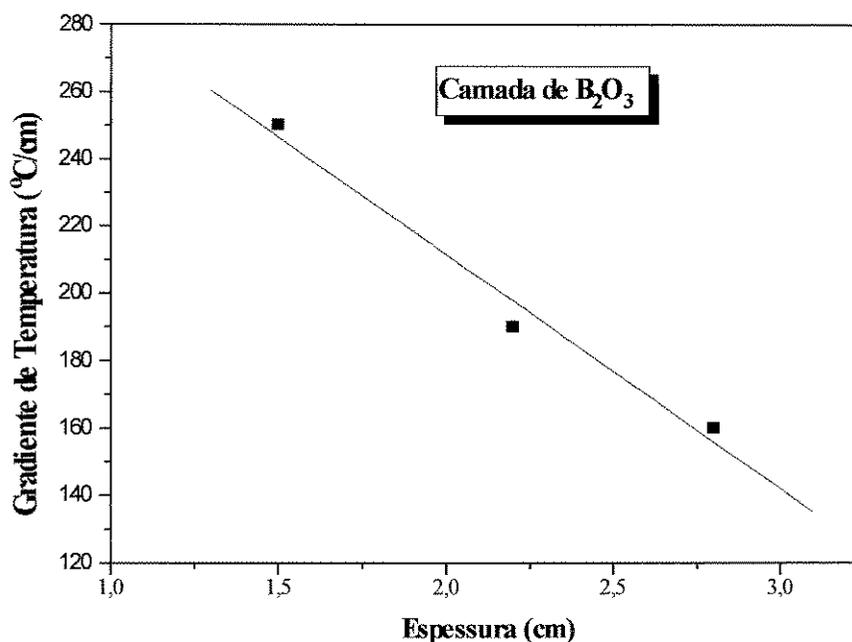


Figura 2.9 - Gradiente de temperatura na camada de B_2O_3 versus espessura da camada [10].

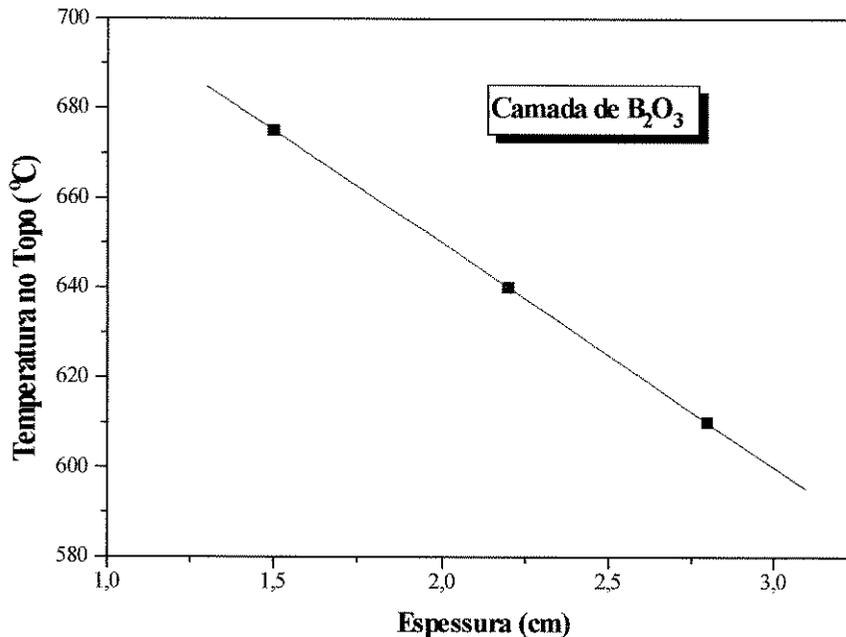


Figura 2.10 - Temperatura no topo da camada de B_2O_3 versus espessura da camada[10].

Analisando as figuras 2.9 e 2.10 vemos que o encapsulante atua como um “isolante térmico” sobre a superfície do *melt* fazendo com que tanto o gradiente térmico através dele como a temperatura na sua superfície diminua com o aumento de sua espessura. Com base no que foi discutido em 2.2.2, o aumento da espessura de B_2O_3 aponta para o sentido de diminuição da perda de calor pela superfície do *melt*, constituindo-se em mais um parâmetro a ser utilizado na busca da interface sólido-líquido ideal, com formato plano, a qual, como citado anteriormente, além de diminuir a formação de deslocações evita o crescimento de *twins* [7].

Esta análise feita para o caso do InP é qualitativamente válida para o crescimento de outros materiais, crescidos por LEC. A única ressalva deve ser feita com relação à viscosidade do B_2O_3 : quanto menor a temperatura de fusão do material em questão, maior a viscosidade deste encapsulante e isto pode representar um agravante para o processo de crescimento.

2.2.3.2 - Pressão da Câmara e Gás Utilizado

Quanto maior a pressão da câmara de crescimento, maior a perda de calor na superfície do encapsulante, fazendo com que a temperatura nesta superfície seja menor e conseqüentemente aumentando o gradiente de temperatura na camada de B_2O_3 . Estas conclusões são ilustradas na figuras 2.11 e 2.12, que resumem os resultados de experiências realizadas com o crescimento de InP com a câmara pressurizada com diferentes gases a 35bar e 50bar [10].

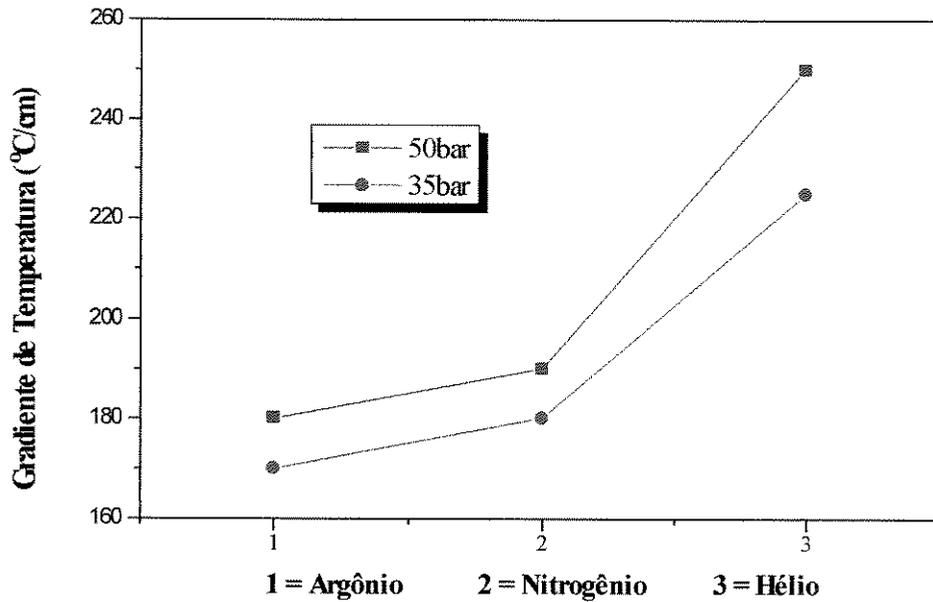


Figura 2.11 - Gradiente de temperatura na camada de B₂O₃ relacionada com o tipo de gás utilizado e pressão da câmara de crescimento [10].

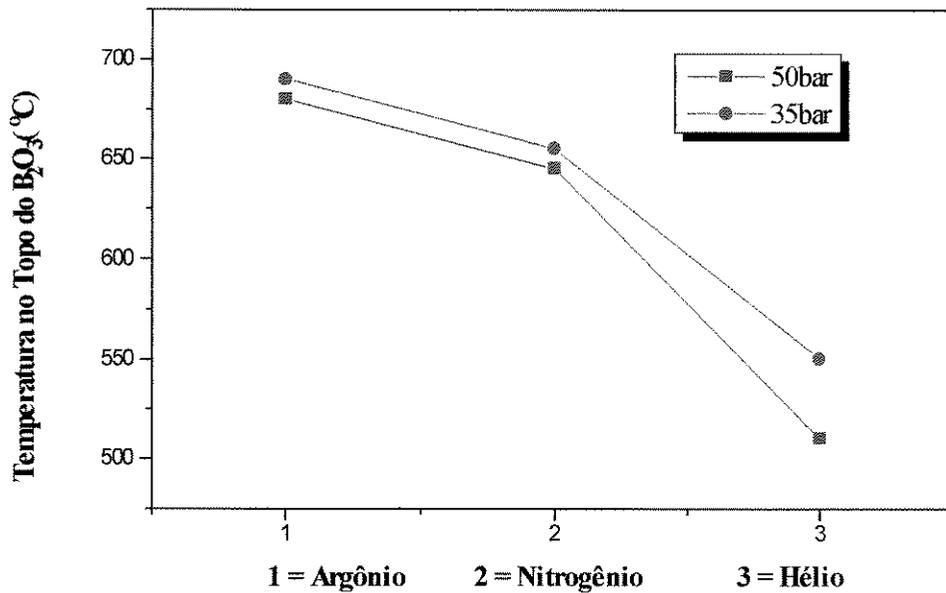


Figura 2.12 - Temperatura na superfície do B₂O₃ relacionada com o tipo de gás utilizado para pressurizar a câmara de crescimento e sua pressão [10].

Também das figuras 2.11 e 2.12 podemos concluir que o tipo de gás utilizado para pressurizar a câmara influi bastante no gradiente térmico na camada de

encapsulante: quanto mais denso o gás, menor a troca de calor com a superfície do encapsulante, maior a temperatura na superfície do encapsulante e, conseqüentemente, menor o gradiente de temperatura por ele.

Concluindo, a pressão e o tipo de gás utilizado para pressurizar a câmara de crescimento LEC também são parâmetros manipuláveis para se mudar o formato da interface sólido-líquido e com isso alterar as características cristalinas do cristal crescido, respeitando-se, é claro, as condições de contorno ditadas pelas limitações do sistema de crescimento (máxima pressão suportada pela câmara) e características do material a ser crescido (mínima pressão para o encapsulamento eficaz).

2.3 - Defeitos Cristalinos

Em um cristal de qualquer material, crescido por qualquer que seja a técnica, encontraremos defeitos em sua rede cristalina. Alguns destes defeitos, além de afetarem a morfologia do cristal, podem também influenciar as suas características elétricas.

As imperfeições cristalinas podem ser classificadas em três tipos principais:

- imperfeições pontuais
- imperfeições de linha
- imperfeições macroscópicas

2.3.1 - Imperfeições Pontuais

As imperfeições pontuais são aquelas localizadas em pontos isolados da estrutura cristalina, dentre elas as mais importantes são: as vacâncias, os anti-sítios, as intersticiais e as substitucionais.

As vacâncias são ausências de átomos na rede cristalina. Um exemplo deste tipo de defeito é encontrado no crescimento de antimoneto de gálio (GaSb), o qual apresenta uma típica concentração de vacâncias de antimônio em sua rede da ordem de 10^{17} cm^{-3} (a temperatura ambiente). Em geral estes defeitos são eletricamente ativos e no caso particular do GaSb lhe conferem uma característica elétrica tipo-p [11].

Os anti-sítios são imperfeições presentes nas redes cristalinas de materiais compostos. Este tipo de defeito é caracterizado quando, num composto genérico AB, o lugar da rede cristalina que deveria ser ocupado pelo átomo A é ocupado pelo átomo B ou vice-versa. Um exemplo da ocorrência de anti-sítios pode ser observada no crescimento de fosfeto de índio (InP), onde átomos de fósforo no lugar do índio podem ser detectados por medida de fotoluminescência [12].

Os defeitos intersticiais e substitucionais têm relação com adição (intencional ou não) de impurezas à rede cristalina. Estas impurezas são elementos diferentes dos da rede que dependendo de onde se encaixam nela podem ser eletricamente ativas. A imperfeição intersticial está relacionada com o alojamento de um átomo da impureza em questão nos interstícios da rede cristalina, já a substitucional é um átomo da impureza que toma o lugar de um átomo da rede. Em geral as imperfeições substitucionais são assistidas por vacâncias.

Medidas de efeito Hall e fotoluminescência são úteis para a detecção de imperfeições pontuais quando estas são eletricamente ativas. No caso de imperfeições

substitucionais e intersticiais, estas também podem ser detectadas por técnicas de espectroscopia de massa, quando possíveis de serem aplicadas.

2.3.2 - Imperfeições de Linha

As imperfeições de linha têm esta nomenclatura por se tratarem de imperfeições que se propagam pelo cristal em forma de uma linha de defeitos perpendicular à frente de crescimento. Também são conhecidas por discordâncias ou deslocações da rede, sendo que as mais importantes são as deslocações de “cunha” e de “hélice”, nomes estes derivados dos formatos destas imperfeições, os quais são representados na figura 2.13.

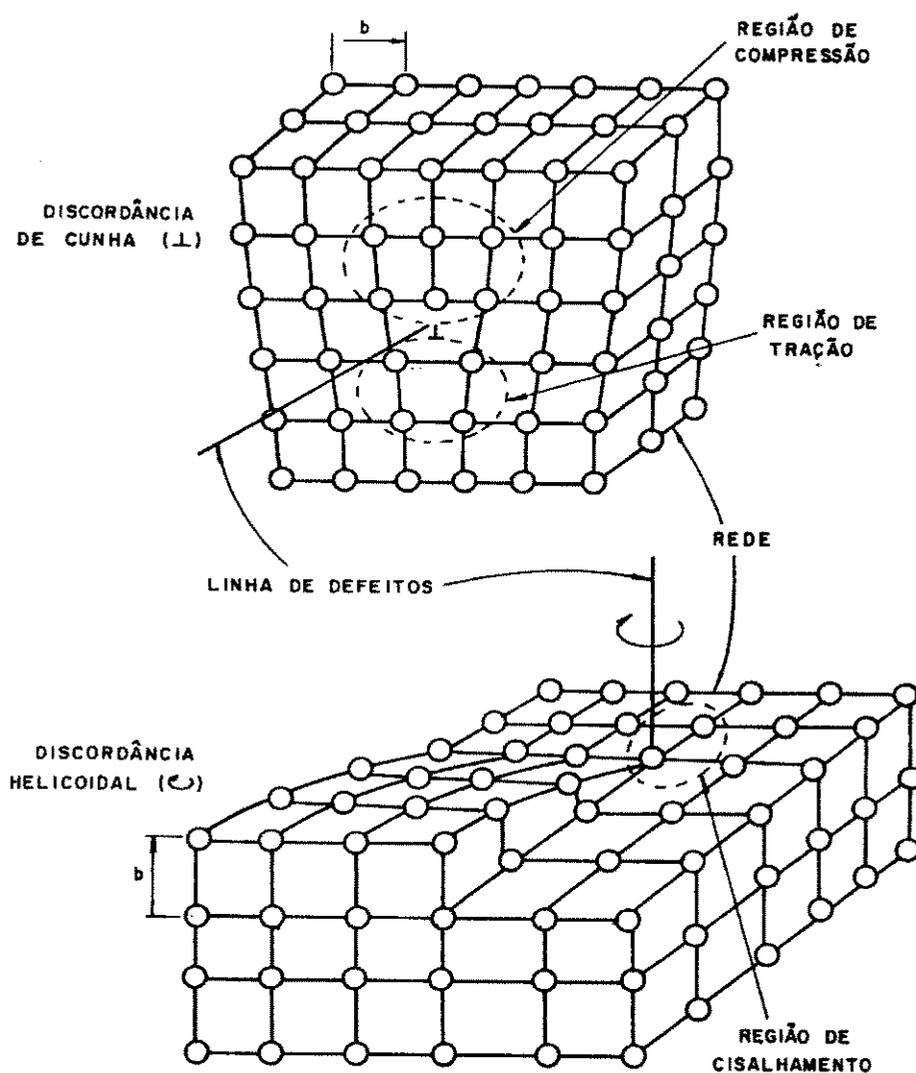


Figura 2.13 - Representação das deslocações de cunha e de hélice [13].

Estas imperfeições, como as pontuais, têm sua origem no processo de crescimento, mas ao contrário das pontuais, uma vez originadas, se propagam ao longo da rede.

A quantidade de deslocações por unidade de área de um cristal constitui-se num fator de mérito de sua qualidade cristalina. Assim, geralmente são considerados cristais com boa perfeição cristalina os que possuem densidade de defeitos da ordem de 100cm^{-2} . No caso de cristais de arseneto de gálio (GaAs) crescidos por *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC), o valor típico de densidade destes defeitos fica entre 10^4cm^{-2} e 10^5cm^{-2} .

A medida da densidade de deslocações é feita através da contagem de *Etch Pit Density* (EPD), cuja técnica consiste em submeter a superfície polida do cristal a um ataque químico que provocará a formação de pequenos buracos nesta superfície em torno das deslocações. Isto ocorre porque a região circunvizinha de uma deslocação está tensionada, como mostrado na figura 2.13, e isto a torna um alvo preferencial para o ataque químico. Uma outra maneira de avaliar a densidade destes defeitos é através da topografia de Raios-X.

Como citado anteriormente, estes defeitos se propagam, e o uso de substratos com baixo EPD para o crescimento epitaxial para dispositivos opto-eletrônicos é imperativo.

2.3.3 - Imperfeições Macroscópicas

Diferentes dos defeitos cristalinos até então descritos, as imperfeições macroscópicas apresentam grandes dimensões, sendo detectáveis sem o auxílio de nenhum equipamento ou técnica especial. Estas imperfeições podem ser observadas analisando-se a secção reta do cristal em questão: revelam-se como regiões que refletem a luz incidente com diferentes intensidades. Podem ser de dois tipos: policristalinidade e crescimento geminado também conhecido por macla ou *twinn*.

Dependendo das condições de crescimento o cristal pode perder a sua referência cristalina (em geral fornecida por uma semente) e tornar-se um policristal, constituído por grãos cristalinos como representado na figura 2.14.

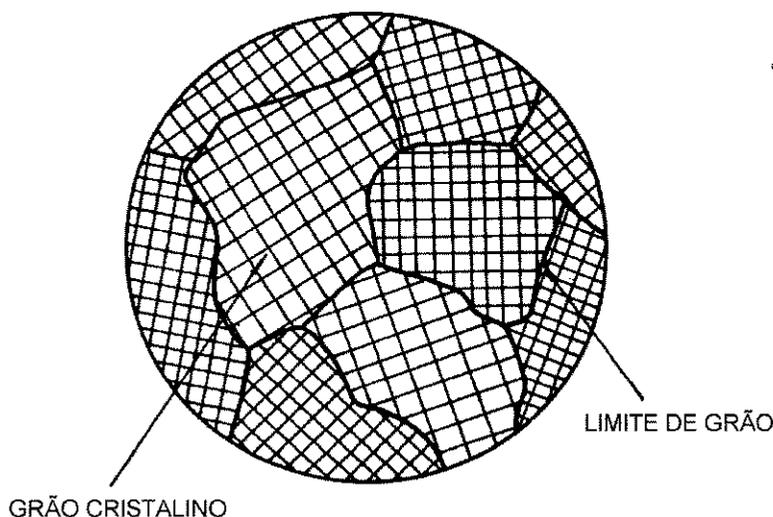


Figura 2.14 - Representação da policristalinidade [13].

Os limites de grãos cristalinos são regiões de grande quantidade de defeitos do tipo deslocações, por conta de ligações atômicas incompletas.

Os *twins* aparecem na secção reta do cristal como sendo faixas paralelas muito bem definidas e a explicação disto pode ser vista na representação deste tipo de defeito na figura 2.15.

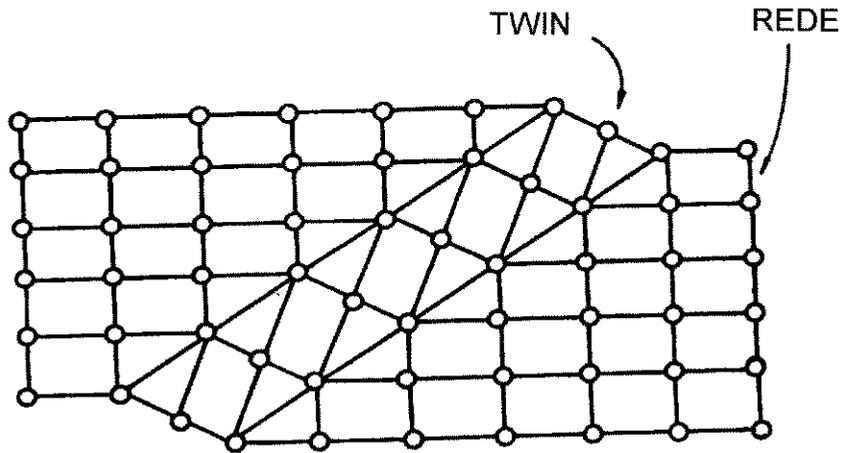


Figura 2.15 - Representação da rede cristalina com um *twin* [13].

Como pode ser visto na figura 2.15, o *twin* é uma imperfeição macroscópica com a orientação cristalina rotacionada de um certo ângulo com relação à orientação do cristal.

Tanto a policristalinidade quanto o *twin* desabilitam o uso de lâminas cristalinas para serem substratos de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos, pois muitos destes necessitam dos planos de clivagem no seu processamento, e mesmo aqueles que não os utilizam teriam seu desempenho afetado pelas regiões de limite de grão e de *twin*, as quais possuem muitos defeitos cristalinos do tipo deslocações.

2.4 - Diagramas de Fases

De grande importância para o crescimento de materiais compostos é o conhecimento da temperatura de fusão do material em função da razão dos elementos que compõe o composto. No nosso caso, o crescimento de compostos III/V, é necessário sabermos qual a temperatura de crescimento destes compostos quando a razão entre os elementos III e V é igual a 50%. Esta informação é obtida de curvas de temperatura versus composição denominados “diagramas de fases”. Os diagramas de fases dos compostos GaSb, GaAs e InP estão simplificados representados na figura 2.16.

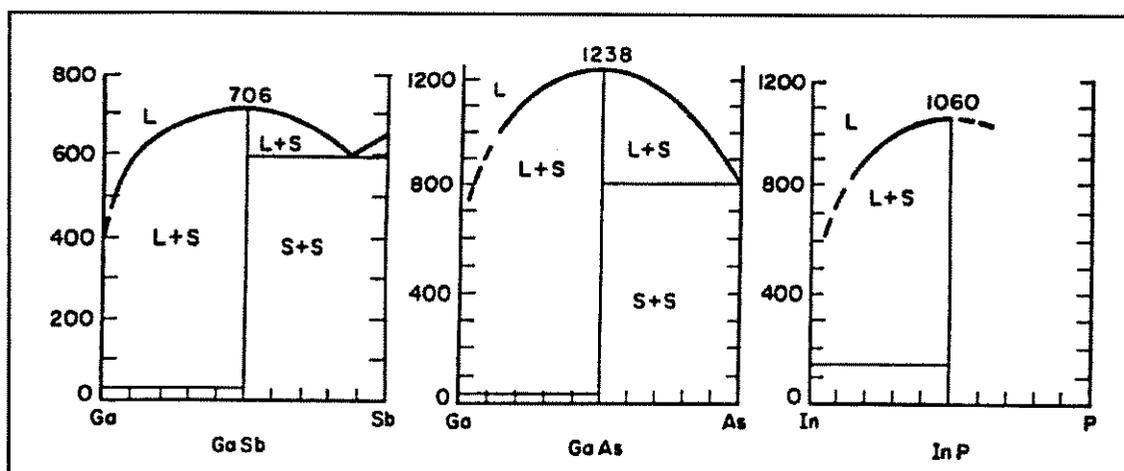


Figura 2.16 - Diagramas de fases do GaSb, GaAs e InP [14].

Destes diagramas temos que a temperatura de crescimento com composição estequiométrica para o GaSb é de 706°C, para o GaAs é de 1238°C e para o InP é de 1060°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - CAPÍTULO 2

1. C. E. M. De Oliveira, “*Crescimento de Monocristais de Arseneto de Gálio (GaAs) pelo Método Bridgman*”, Tese de Mestrado, FEE-UNICAMP, 1989.
2. C. A. Knight, “*The Freezing of Supercooled Liquids*”, D. Van Nostrand Company, 1967.
3. W. Bardsley, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin, “*Crystal Growth: A Tutorial Approach*”, North Holland Publishing Company, 1977.
4. T. H. Johansen, J. Crystal Growth 118(1992)353.
5. G. C. Joyce, D. T. J. Hurle and Q. A. Vaughan, J. Crystal Growth 132(1993)1.
6. A. Gousskov, “*Fabrication et Etude de Certaines Propriétés des Composés Semiconducteurs III-V GaSb, InSb, Ga_xIn_{1-x}Sb et des Semiconducteurs Lamellaires III-VI GaSe, GaTe et GaSe_{1-x}Te_x*”, Tese de Doutorado, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, 1978.
7. W.A. Bonner, J. Crystal Growth 54(1981)21.
8. T. H. Johansen, J. Crystal Growth 123(1992)188.
9. D. P. Looze, F. Azad, B. Bernstein and T. Collins, J. Crystal Growth 148(1995)79.
10. R. Coquille, Y. Toudic, M. Gauneau, G. Grandpierre and J. C. Paris, J. Crystal Growth 64(1983)23.
11. C. E. M. de Oliveira e M. G. de Carvalho, Rev. Fis. Apl. Inst. 8(1993)147.
12. P. J. Dean, M. S. Skolnick, B. Cockayne and W. R. MacEwan, J. Cryst. Growth 67(1984)486.
13. M. P. de Campos Filho, “*A Estrutura dos Materiais*”, Editora da UNICAMP, Campinas, 1987, p. 71-79.
14. J. J. Gilman, “*The Art and Science of Growing Crystals*”, John Wiley & Sons Inc., New York, 1963, p. 382.

3 - Crescimento de Monocristais de GaSb

O antimoneto de gálio (GaSb) é um composto III-V bastante utilizado como substrato para crescimento epitaxial de ligas do tipo GaInAsSb para a fabricação de dispositivos opto-eletrônicos como fotodetetores e lasers de semicondutor operando na faixa de 2 à 2.3 μm [1].

Tarugos monocristalinos de GaSb podem ser crescidos utilizando-se o método Bridgman [2], Gradient Freeze [3] ou por puxamento Czochralski [4]. Este último é o mais utilizado pois através dele obtém-se lâminas circulares com diâmetro de 50mm [5] e qualidade suficiente para o processamento de dispositivos, ou seja, baixo EPD (Etch Pit Density) e concentração de portadores controlada.

Este capítulo descreve o sistema de crescimento pelo método Czochralski utilizado, a técnica de crescimento dos tarugos de GaSb, a caracterização das lâminas destes tarugos e a discussão dos resultados, dando um especial destaque à inovação da técnica de crescimento por nós introduzida com relação a eliminação de óxidos na superfície do *melt* durante o processo de crescimento, um problema típico da técnica Czochralski para GaSb.

3.1 - O Sistema de Crescimento

O sistema de crescimento utilizado neste trabalho foi um Arthur D. Little model MP, um equipamento da década de 70, que teve seu sistema de vácuo recuperado e seu sistema eletrônico de controle em parte substituído por um microcomputador e uma interface denominada “Gênesis” por nós desenvolvida [6]. A figura 3.1 é um diagrama esquemático do equipamento.

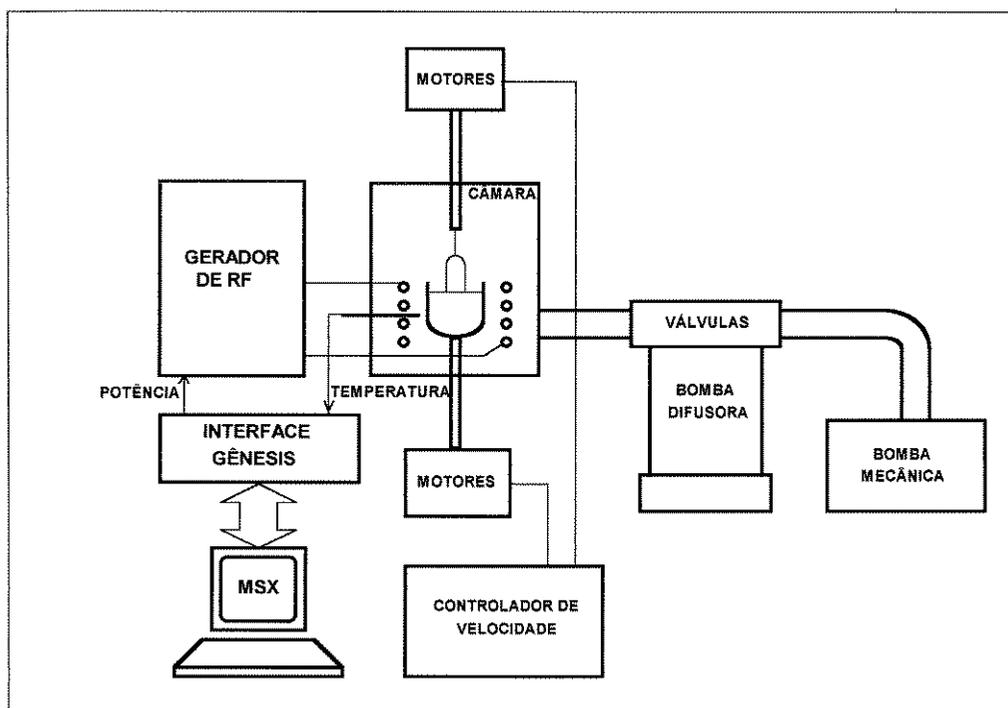


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do sistema de crescimento.

Na figura 3.1 podemos distinguir os seguintes elementos do sistema:

1. Câmara de crescimento - fabricada em aço-inox e refrigerada a água, opera com pressões variando desde 10^{-6} mBar até 20 Bar. Possui duas janelas de observação do processo, sendo uma superior e outra lateral. A superior é utilizada para iluminação do interior da câmara. Duas hastes de aço-inox penetram na câmara, uma inferior à qual está presa uma peça de grafite que suporta um cadinho de Quartzo, outra, superior, na qual é presa a semente através de um suporte de aço-inox . Dentro da câmara há uma bobina de cobre refrigerada a água e ligada ao gerador de radio-freqüência (RF) responsável pelo aquecimento por indução do suporte de grafite do cadinho.
2. Sistema de vácuo - composto basicamente de uma bomba mecânica Leybold modelo D30A, uma bomba difusora NCR de 100mm de diâmetro, uma armadilha de Nitrogênio líquido e as válvulas de interconexão entre as bombas de vácuo e a câmara. A figura 3.2 é um diagrama esquemático do sistema de vácuo descrito.

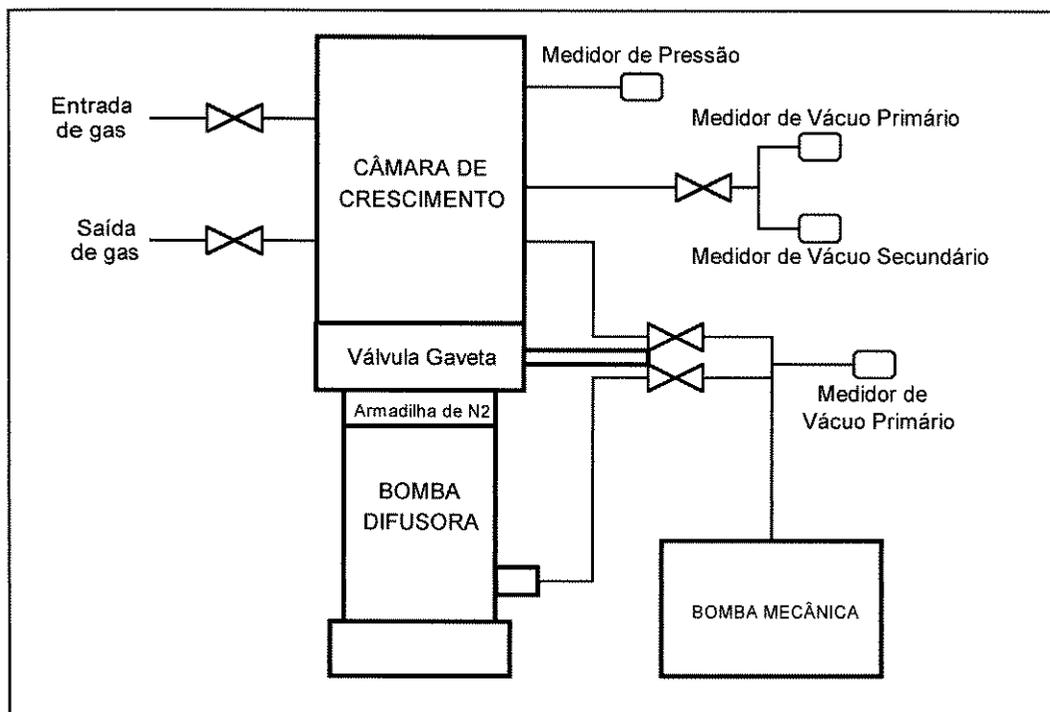


Figura 3.2 - Diagrama esquemático do sistema de vácuo.

3. Sistema de controle de velocidade - responsável pelo controle da velocidade de translação e rotação do cadinho e da semente. A velocidade de rotação pode variar entre 0 e 30 RPM e a de translação desde 2mm/h até 220mm/h.
4. Gerador de RF - equipamento valvulado com 25KW de potência, operando em 450KHz, responsável pelo aquecimento do cadinho através de indução de RF no seu suporte de grafite. Pode ser operado no modo manual e remoto, neste último uma corrente de 0 a 5 mA aplicada na sua entrada "REMOTE CONTROL" faz a sua potência variar de 0 a 100%.
5. Sistema de controle de temperatura - composto por um microcomputador MSX de 8 bits e uma interface Gênesis [6] equipada com um conversor A/D de 12 bits e um amplificador para medir a tensão de um termopar tipo K para monitorar a temperatura do cadinho. Esta interface também possui um conversor D/A de 10 bits

com saída de corrente ligada ao gerador de RF para controle da sua potência. O programa de controle foi desenvolvido em BASIC [7] e, através dele, a temperatura é medida com uma precisão de 0.2°C e controlada com um erro de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Também é possível gerar rampas de temperatura ascendentes ou descendentes de 1°C/h a 999°C/h . Os processos são armazenados, em forma de arquivos de dados, em disquete e, em forma de gráfico de temperatura versus tempo, no monitor e na impressora. A figura 3.3 é um diagrama esquemático do sistema automatizado.

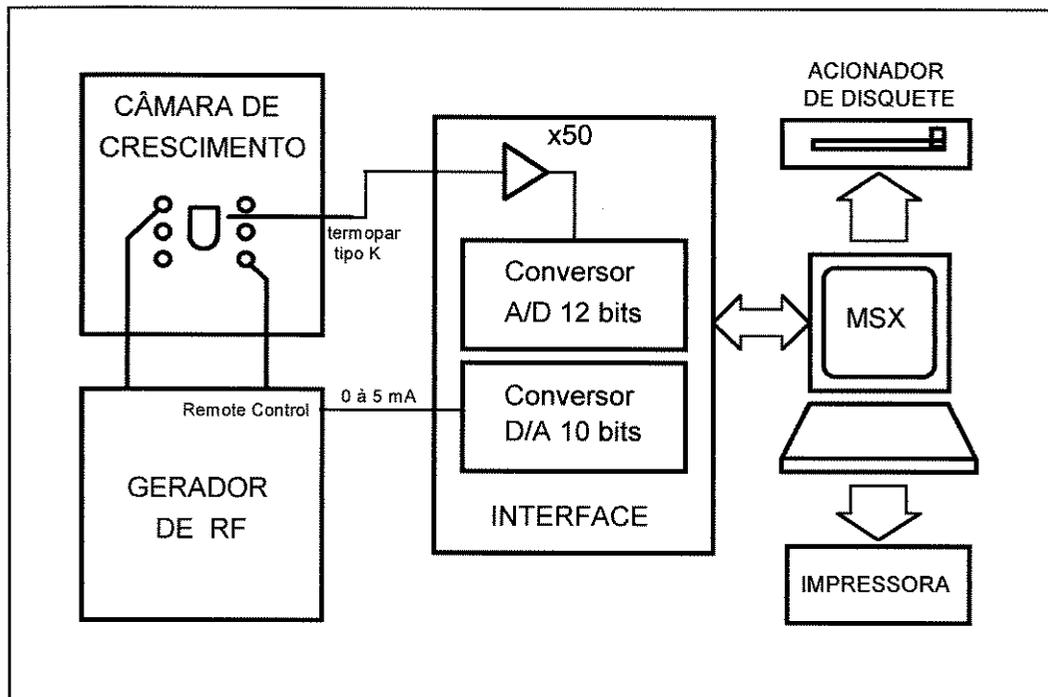


Figura 3.3 Diagrama esquemático da automatização do sistema de crescimento de GaSb.

A figura 3.4 dá uma visão geral do sistema de crescimento.

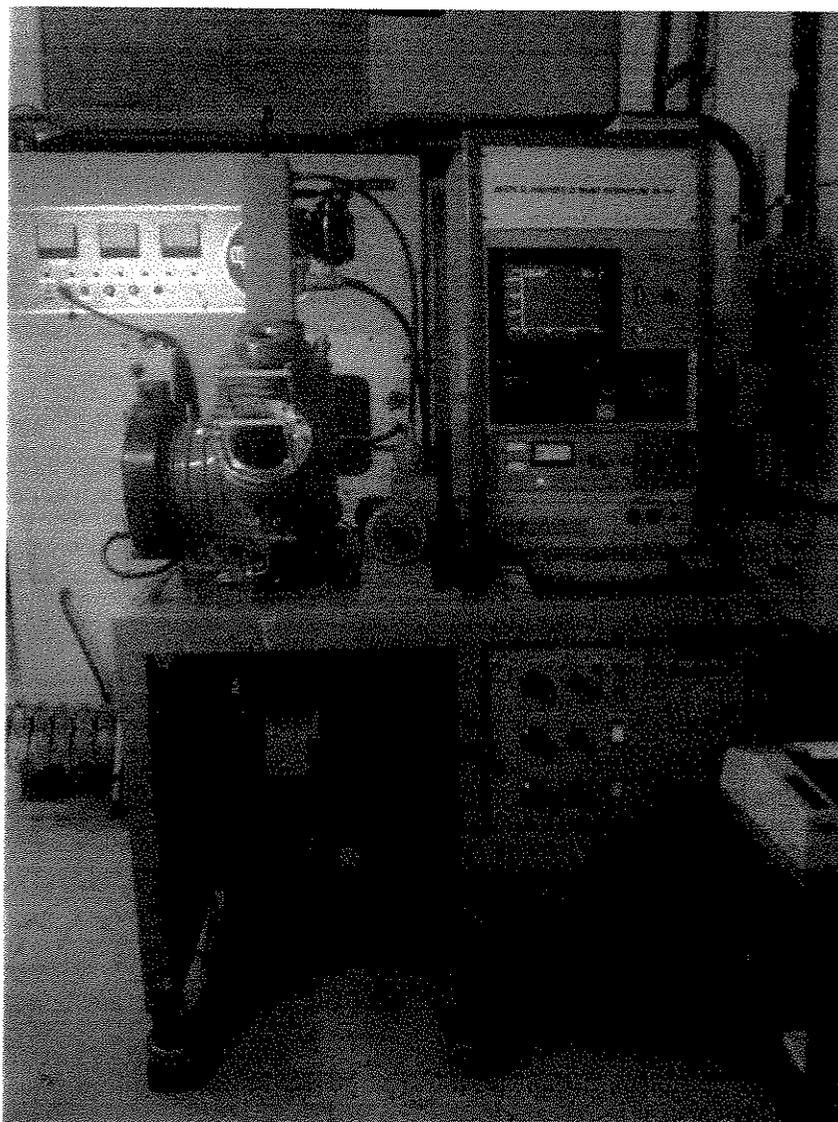


Figura 3.4 - Vista geral do sistema de crescimento: no *rack* do lado direito superior está o microcomputador, a interface e os medidores de vácuo; no console do lado direito inferior estão os controles de velocidade; no lado esquerdo está a câmara de crescimento e abaixo dela o sistema de vácuo; em segundo plano, o gerador de RF.

3.2 - A TÉCNICA DE CRESCIMENTO

3.2.1 - Procedimentos Preliminares

O crescimento de GaSb é feito utilizando-se gálio (Ga) 99.99999% (7N) produzido pela Johnson Mathey Co. e antimônio (Sb) (6N) produzido pela Cominco Inc. Nas amostras dopadas com telúrio (Te), utilizou-se Te (6N) produzido pela Alfa Products Inc. O crescimento é realizado à temperatura de 706°C, que é a temperatura de fusão do composto estequiométrico, conforme mostra o diagrama de fase do GaSb em 2.4. Nestas condições, o Ga possui uma pressão de vapor da ordem de 10^{-9} mBar [8] e sua perda por evaporação é desprezível, já o Sb possui uma pressão de vapor da ordem de 10^{-6} mBar [8] e sua perda por evaporação deve ser levada em conta

para que o GaSb fundido não perca a composição ideal. Portanto pesamos quantidades de Ga e Sb tais que satisfaçam a relação molar Ga/Sb da ordem de 0.98, o que compensa a perda de Sb e mantém o GaSb fundido rico em Sb durante todo o processo, resultando em lâminas monocristalinas de melhor qualidade elétrica e cristalina [9].

Durante o processo de crescimento ocorre a formação de uma camada de óxido sobre o GaSb fundido que dificulta o processo de crescimento[10]. Há muitas maneiras para contornar o problema da oxidação do *melt*: o uso da técnica de “duplo-cadinho” [3], o uso de hidrogênio puro na pressurização da câmara [11], o uso da técnica LEC [12,13] e o crescimento em duas etapas (síntese e crescimento)[8]. Cada uma das soluções citadas anteriormente possui suas desvantagens:

- na técnica do “duplo-cadinho”, o alto gradiente de temperatura na interface de crescimento resulta na formação de *twins* e deslocamentos [10] além de introduzir complicações no sistema mecânico;
- o crescimento sob atmosfera de hidrogênio puro é um método caro e perigoso;
- na técnica LEC para GaSb utilizando como encapsulante uma mistura de NaCl/KCl, ocorre a condensação do encapsulante nas partes frias da câmara de crescimento, inclusive nas janelas de observação, dificultando a visibilidade [10];
- na técnica LEC utilizando B₂O₃/Na₃AlF₆ como encapsulante, verifica-se a formação de *twins* [10];
- o crescimento em duas etapas é um processo muito demorado e não é totalmente eficaz na eliminação do óxido.

Desde que o principal constituinte deste óxido superficial é o Ga₂O₃ [14], nossa proposta foi a de retirá-lo do Ga antes do processo de crescimento e prevenir a sua posterior formação.

É bem conhecido o fato de que o Ga oxida facilmente quando exposto ao ar, perdendo o brilho metálico de sua superfície. Isto se deve a formação do Ga₂O₃ segundo indicado na reação abaixo:



A reação (1) ocorre espontaneamente na temperatura ambiente com uma energia de ativação $\Delta G = -997\text{kJ/mol}$ [15] e uma visível camada de óxido pode ser observada mesmo no Ga ultra-puro quando este é desembalado.

No caso do crescimento de GaAs T. Renner [16] observou que amostras sintetizadas com Ga previamente tratado a 650°C em alto vácuo apresentavam maior mobilidade de portadores do que as que não recebiam este tratamento. Foi concluído naquele trabalho que a melhoria nas qualidades elétricas resultou principalmente da eliminação de oxigênio sob a forma de Ga₂O pela seguinte reação:



Desde que a pressão de vapor do Ga₂O no tratamento térmico em vácuo descrito anteriormente é de cerca de 10⁻⁶mbar, este composto é gradualmente removido do Ga fundido e depositado nas paredes frias da câmara [17]. Um outro meio de se remover o filme de óxido superficial do Ga é o uso de reações químicas: HCl diluído é reportado na literatura [11,18] como sendo eficiente na remoção do óxido através da formação de GaCl₃ e GaCl₄ [19] que são compostos solúveis em água.

Ao longo da execução dos nossos crescimentos de GaSb, experimentamos três procedimentos para remoção do óxido da superfície do Ga precedendo o crescimento do GaSb. O primeiro deles foi o ataque do Ga com HCl : DI H₂O (água deionizada) (1:5) por 10 minutos e o subsequente enxágue com DI H₂O. Este procedimento não demonstrou bons resultados: ainda havia muito óxido sobre o *melt* durante o crescimento.

É conhecido o fato de que, no caso do GaAs [20], a água atua como um catalizador para oxidação. Assim, resolvemos substituir o enxágue com DI H₂O utilizado anteriormente por um enxágue com metanol de pureza grau eletrônico. Este solvente orgânico tem menos que 0,05% de água em sua constituição. Os resultados deste último procedimento foram melhores que do primeiro: somente uma pequena quantidade de óxido era observada sobre o GaSb fundido durante o crescimento.

O terceiro método de desoxidação utilizado foi o ataque do Ga com HCl diluído e enxágue com metanol seguido por um tratamento térmico de 620°C em vácuo por 1h, dentro da própria câmara de crescimento. Depois disto a câmara era aberta e era introduzido o Sb no cadinho para então dar início ao crescimento. Os resultados deste último procedimento foram excelentes, conforme observado na sequência de figuras 3.5, 3.6 e 3.7: o óxido superficial remanescente do ataque químico era eliminado em cerca de 20 minutos de tratamento térmico. O tratamento térmico era prolongado até completar uma hora para garantir uma total eliminação do óxido.

A superfície exposta de Ga, no nosso sistema, é de cerca de 12cm². No pior caso, a superfície oxidada no início do tratamento térmico cobre menos que 6cm². Se esta camada de óxido tem uma espessura da ordem de 50Å, como estimado por McAfee e colaboradores [14], teremos no máximo 0,018mg de Ga₂O₃ sobre a superfície do Ga. A taxa de evaporação do Ga₂O na reação (2), a 620°C, em vácuo, é de cerca de 0,05mg/h [20], o que resultaria no consumo do Ga₂O₃ em 20 minutos, como observado experimentalmente.



Figura 3.5 - Ga sólido depois do ataque químico e antes do tratamento térmico.

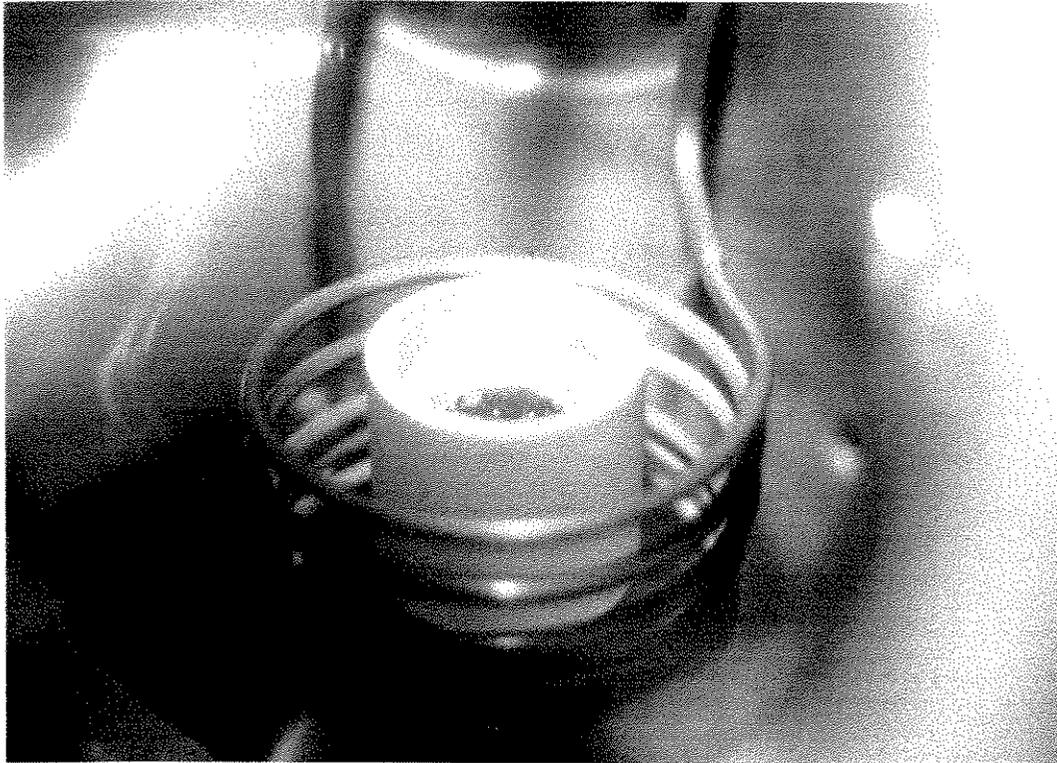


Figura 3.6 - Ga no início do tratamento térmico: superfície ainda oxidada.



Figura 3.7 - Ga depois do tratamento térmico: superfície brilhante, sem óxido.

O uso de ataque químico em materiais de pureza 7N utilizados como matéria-prima para o crescimento de GaSb poderia representar um risco de contaminação destes materiais. Todavia, conforme mostrado mais adiante, a caracterização elétrica

de nossas amostras revela resultados comparáveis aos encontrados na literatura, o que indica que, se esta contaminação existe, ela não é um fator determinante na qualidade elétrica de nossas amostras.

Deve ser ressaltado que, após o tratamento térmico do Ga, a abertura da câmara para a introdução do Sb é uma operação que deve ser realizada o mais rápido possível devido a facilidade do Ga se oxidar. Isto era feito mantendo-se um fluxo de N_2 pela câmara.

Após a introdução do Sb na câmara de crescimento, este e o Ga que já havia sido tratado termicamente eram aquecidos a 200°C , em vácuo, por 1h (figura 3.8), para eliminar umidade e traços do ataque químico do Sb (o Sb também era desoxidado com água régia diluída 1:2, por 10 minutos).



Figura 3.8 - Sb sólido e Ga líquido depois do tratamento térmico a 200°C .

3.2.2 - Procedimentos de Crescimento

Após os procedimentos descritos em 3.2.1, a câmara é pressurizada e o cadinho é aquecido até que o Ga e o Sb dêem origem ao GaSb fundido (figuras 3.9 e 3.10). Depois de cerca de 20 min para estabilização da temperatura, a semente é baixada até tocar o GaSb fundido e o puxamento do cristal é realizado nas condições apresentadas na tabela 3.1. Um diagrama esquemático do crescimento é apresentado na figura 3.11.



Figura 3.9 - Aquecimento do Ga e Sb, Ga líquido e Sb quase todo fundido.



Figura 3.10 - Ga e Sb fundidos e constituindo duas fases distintas, momentos antes de darem origem ao GaSb fundido.

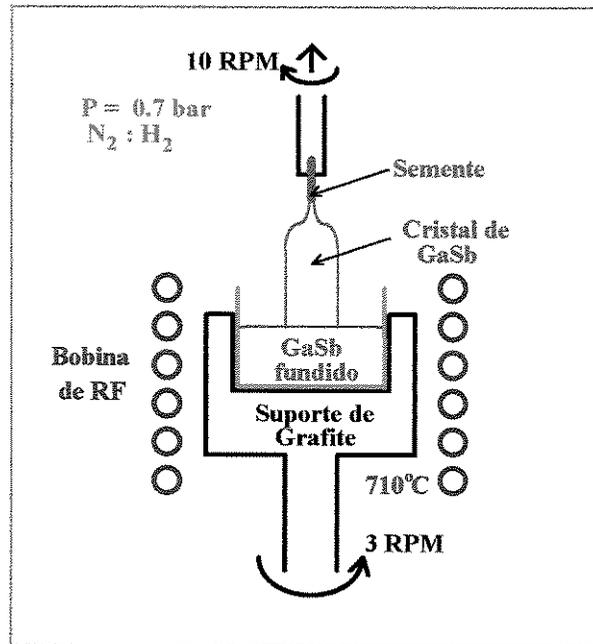


Figura 3.11 - Diagrama esquemático do crescimento de GaSb.

Atmosfera da Câmara	Nitrôgenio 76% - Hidrogênio 24% Pressão = 0.7 bar Fluxo de gás = 60 cm ³ /min
Rotação da Semente	10 RPM
Rotação do Cadinho	3 RPM
Velocidade de Puxamento	20 mm/h
Orientação da Semente	<100>
Cadinho	Quartzo, Diâmetro = 40mm

Tabela 3.1 - Condições de crescimento.

Depois de estabelecido o contato da semente com o *melt*, a temperatura do cadinho é então ajustada observando-se a interface sólido-líquido. A Figura 3.12 é uma representação esquemática da posição da interface sólido-líquido em relação ao nível do GaSb fundido em função da temperatura do *melt*.

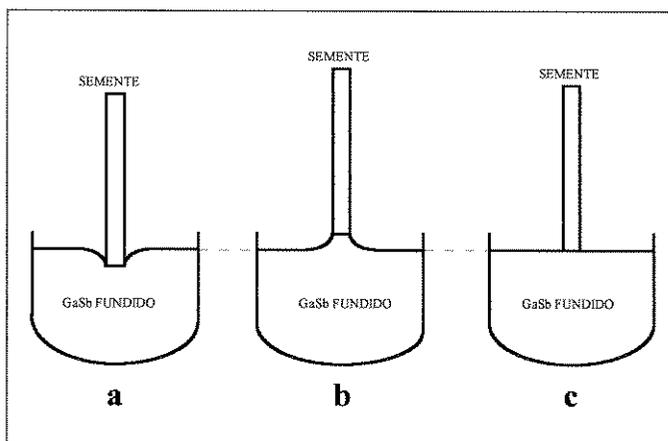


Figura 3.12 - Ilustração da posição da interface sólido-líquido em relação à temperatura do GaSb fundido: **a** - Temperatura abaixo da ideal - interface abaixo do nível do GaSb fundido. **b** - Temperatura acima da ideal - interface acima do nível do GaSb fundido. **c** - Temperatura ideal - interface no mesmo nível do GaSb fundido.

Conforme exposto em 2.2.1 há um gradiente de temperatura decrescente no sentido do *melt* para a interface sólido-líquido, isto terá como consequência o estabelecimento da posição da interface sólido-líquido dependente da temperatura do *melt*. Quanto mais alta a temperatura do *melt* maior será o desnível entre a interface sólido-líquido e este. O ajuste deste desnível tem suas condições de contorno limitadas pela máxima temperatura a partir da qual a tensão superficial do GaSb não é suficiente para manter a interface e a mínima temperatura a partir da qual o *melt* começa a se solidificar. O desnível da posição da interface também tem uma influência sobre o diâmetro do cristal resultante: quanto maior o desnível, menor o diâmetro.

Ajusta-se a temperatura do *melt* para que a interface esteja no mesmo nível que o do GaSb fundido, conforme mostra a Figura 3.12c, o que garante que o diâmetro do cristal a ser puxado está próximo ao do da semente, e então pode-se iniciar o puxamento fazendo a semente subir com uma velocidade de 20 mm/h. A figura 3.13 é uma foto do início de um crescimento, chamado de “pescoço” do cristal.

O cristal que se origina deste processo tem um formato cilíndrico cujo diâmetro é função, basicamente, de duas variáveis: a temperatura do *melt* e a velocidade de puxamento, conforme exposto em 2.2.2. No nosso trabalho a velocidade de puxamento foi mantida fixa e o diâmetro do tarugo foi controlado variando-se a temperatura do *melt*. O operador do sistema avalia visualmente o diâmetro do tarugo e atua através do programa do computador gerando rampas de subida ou descida de temperatura para diminuí-lo ou aumentá-lo, respectivamente. Para crescer o que chamamos de “ombro” do tarugo (figura 3.14), isto é, a parte imediatamente abaixo da semente e onde o diâmetro do tarugo aumenta até a dimensão escolhida, uma rampa de descida de temperatura da ordem de -10°C/h é acionada.

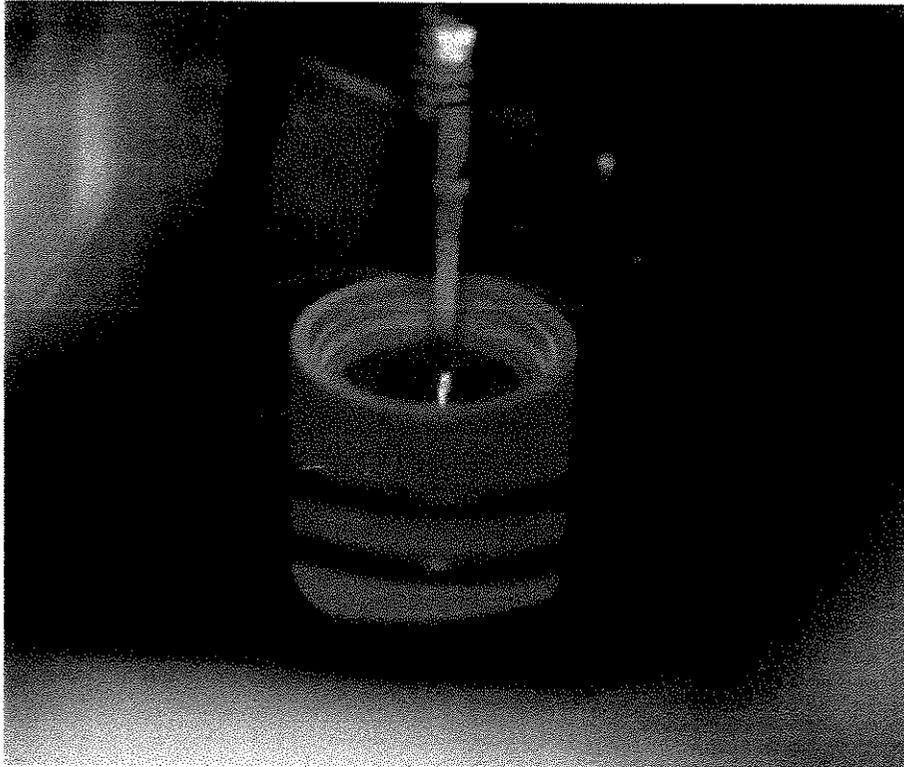


Figura 3.13 - Foto do crescimento do pescoço de um tarugo de GaSb.

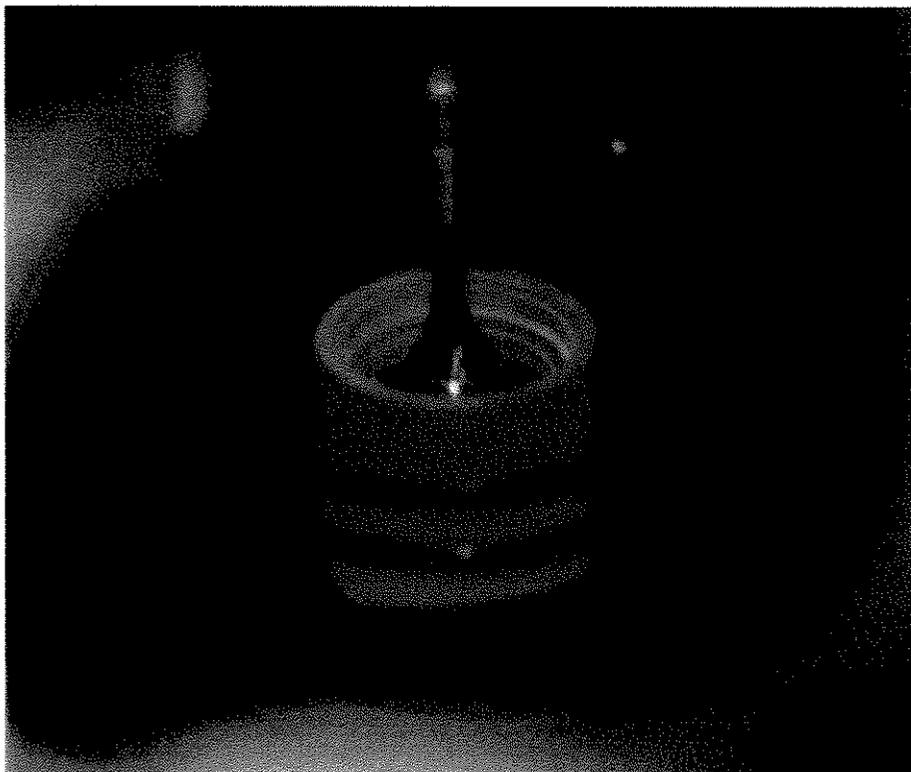


Figura 3.14 - Crescimento do “ombro” de um tarugo de GaSb.

Assim que o ombro atinge o diâmetro desejado, que no nosso caso é em torno de 25mm, a rampa de descida de temperatura é desligada e acionada uma rampa de subida de temperatura da ordem de $+7^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até ocorrer a estabilização do diâmetro e daí para diante alternando rampas de subida e descida de temperatura o “corpo” do cristal é crescido (figura 3.15).

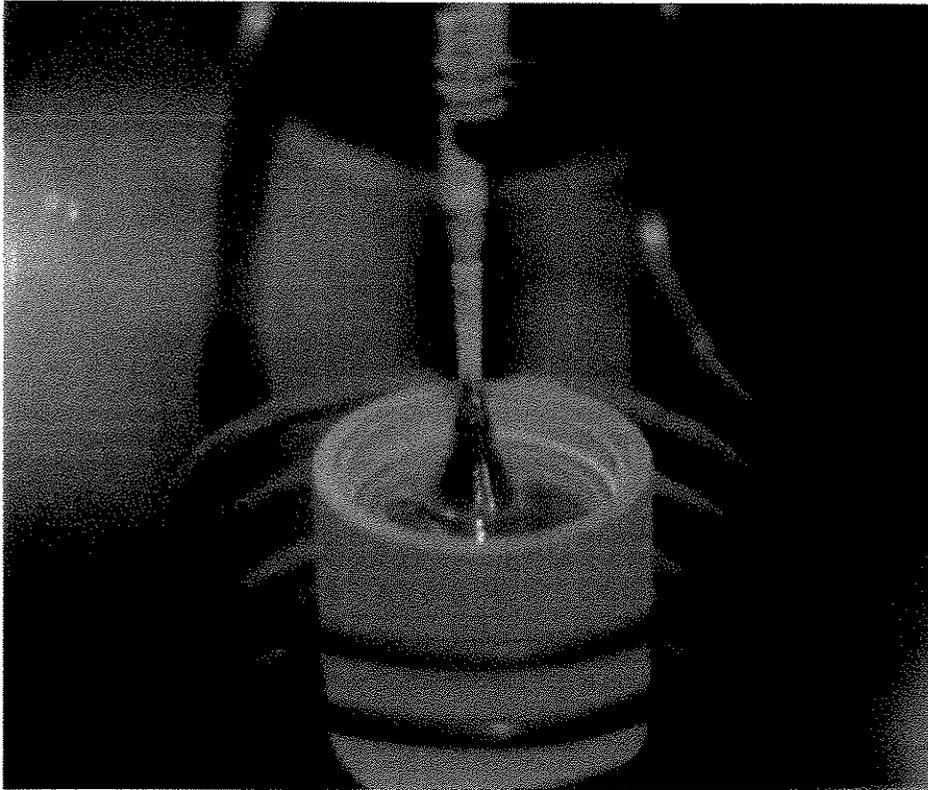


Figura 3.15 - Crescimento do “corpo” de um tarugo de GaSb.

Quando todo o GaSb fundido é consumido, termina-se o crescimento baixando-se a temperatura do cadinho até a temperatura ambiente, quando então o tarugo é retirado da câmara. Um tarugo de GaSb típico pode ser visto na Figura 3.16.

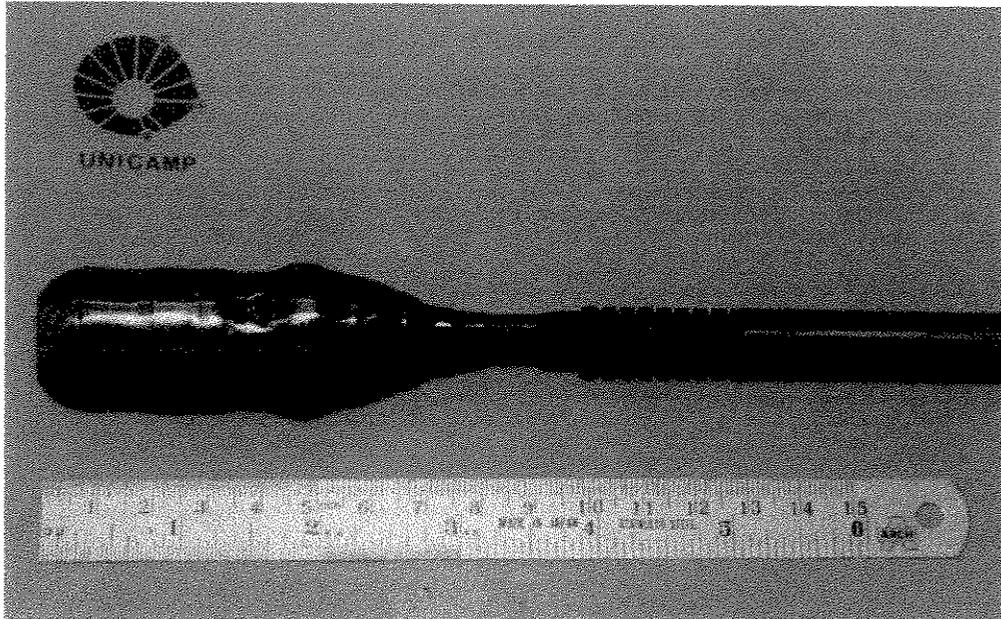


Figura 3.16 - Tarugo de GaSb como retirado da câmara de crescimento.

3.2.3 - Caracterização

A caracterização de rotina de cada tarugo é feita cortando-se lâminas do seu início, meio e fim e realizando-se medidas de efeito Hall e contagem de EPD. Para a contagem de EPD as lâminas são polidas num processo mecânico-químico utilizando-se uma solução de Bromo-Metanol 2%. Depois de polidas estas são submetidas a um ataque químico de Ácido Clorídrico : Água Oxigenada - 2:1, por 3 minutos [21], o qual revela pequenos buracos na superfície do GaSb como os mostrados na Figura 3.17. Estes buracos estão relacionados com deslocamentos da rede cristalina durante o processo de crescimento.

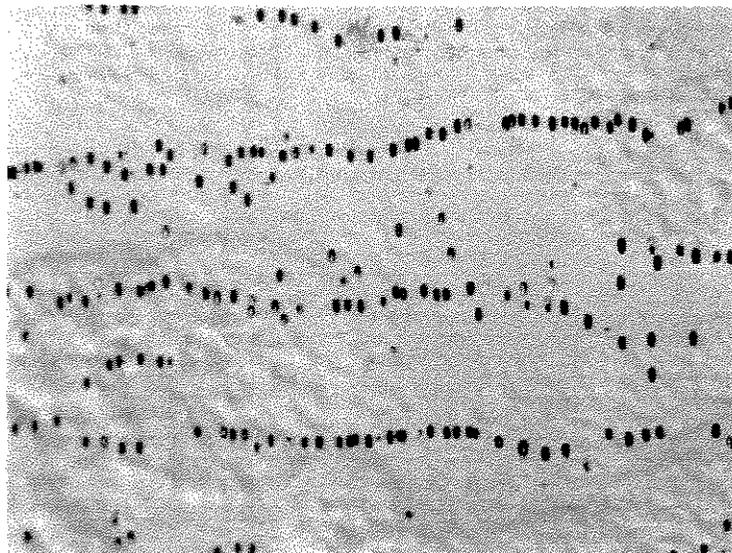


Figura 3.17 - Defeitos na superfície das lâminas de GaSb revelados pelo ataque químico para contagem de EPD. Ampliação de 50 vezes.

A caracterização elétrica é feita através da técnica de Van der Pauw [22] em amostras com dimensões de 5mm x 5mm retiradas da parte central das lâminas. Os contatos elétricos são feitos com Estanho (Sn), a 300°C, sob fluxo de Nitrogênio, nos quatro cantos das amostras. Cada amostra é então soldada através de seus contatos a um suporte como mostrado na figura 3.18 para, então, serem realizadas as medidas elétricas à 300K e à 77K no sistema automatizado para medida de efeito Hall projetado e construído no LPD [23].

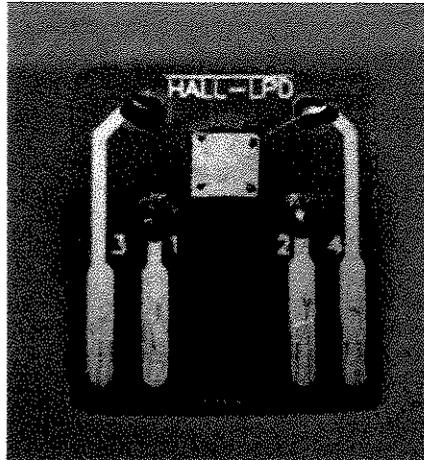


Figura 3.18 - Amostra de GaSb soldada ao suporte para caracterização elétrica.

Algumas das nossas amostras foram caracterizadas com medida de fotoluminescência à 2K. Para estas medidas foi utilizado um laser de Argônio para excitação, e a emissão foi analisada usando um espectrômetro duplo de 1.0m com um detector de arseneto de índio (InAs) resfriado com nitrogênio líquido.

Também foram realizadas medidas de efeito Hall versus temperatura na faixa de 20K a 300K para algumas de nossas amostras. Para isto utilizamos um criostato de circulação de He gasoso em circuito fechado, um controlador de temperatura criogênica, o sistema de medidas Hall automatizado e um programa de aquisição de dados adaptado para este tipo de medida.

3.3 - Resultados e Discussão

3.3.1 - GaSb Não Dopado

É bem conhecido na literatura [5,8,11] o fato de que tarugos de GaSb não dopados, crescidos a partir da fase líquida, são do tipo-p e que a relação Ga/Sb utilizada no crescimento influencia a qualidade elétrica das amostras. Isto é atribuído a defeitos estruturais, como Ga no lugar do Sb, Sb intersticial e outros. Os monocristais de GaSb não dopados foram todos crescidos nas condições de crescimento listadas na tabela 3.1, variando-se apenas a relação Ga/Sb utilizada, buscando a otimização das características elétricas das amostras crescidas. A tabela 3.2 é um resumo da caracterização de nossas amostras em função da relação Ga/Sb.

Ga / Sb	GaSb #	μ (300K)	μ (77K)	n(300K)	n(77K)	EPD (cm ⁻²)
		(cm ² / V.s)		(x10 ¹⁷ cm ⁻³)	(x10 ¹⁶ cm ⁻³)	
0.818	24	652	2840	1.0	1.5	7394
0.818	25	717	2770	0.9	1.4	7840
0.852	19	692	2410	1.1	1.7	8507
0.961	15	596	2350	1.2	2.0	2118
0.980	16	603	2280	1.3	2.0	2043
0.980	23	645	2460	1.3	1.9	2660
0.980	22	630	2390	1.3	2.0	2200
0.983	20	689	2600	1.3	1.9	2477
0.988	17	604	2380	1.3	2.1	3215
1.000	18	610	2410	1.3	2.0	46382

Tabela 3.2 - Resumo da caracterização das amostras de GaSb.

Observando a tabela 3.2, podemos verificar que:

- Com a diminuição da razão Ga/Sb houve uma diminuição na densidade de portadores das amostras, tanto a 300K quanto a 77K, e isto se faz mais marcante nas amostras 19,24 e 25.
- A mobilidade a 300K e a 77K também são sensíveis às variações da estequiometria do *melt*, aumentando com a diminuição da relação Ga/Sb, o que está coerente com a diminuição da densidade de portadores.

Na literatura [10,11,12,24], encontramos valores de mobilidade para amostras de GaSb não dopado a 300K que variam de 600 à 790cm²/V.s. e concentração de

portadores residuais variando entre $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Comparando estes valores com os obtidos na tabela 3.2 concluímos que os nossos valores ($\mu_{300\text{K}}$ entre 604 e 717 $\text{cm}^2/\text{V.s}$ e $n_{300\text{K}}$ entre 0.9 e $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) estão dentro do usualmente obtido por outros pesquisadores.

O fato comprovado na tabela 3.2 de que aumentando-se a quantidade de Sb no *melt* a qualidade elétrica das amostras melhora, sustenta a hipótese de que os aceitadores tipicamente presentes em amostras de GaSb não dopado estão relacionados com vacâncias de Sb na rede cristalina. Extrapolando este raciocínio, poderíamos desbalancear o *melt* a tal ponto que cresceríamos amostras intrínsecas, semi-isolantes até, o que é de grande interesse para o desenvolvimento de lasers de semicondutor de GaSb. Mas, o que verificamos neste nosso trabalho é que com o desbalanceamento do *melt* o crescimento do monocristal fica impraticável, ou seja, os tarugos crescidos de *melts* muito ricos em Sb são policristalinos.

Apesar das características elétricas não serem as melhores entre as apresentadas na tabela 3.2, as amostras crescidas com relação Ga/Sb entre 0,961 e 0.983 foram as que apresentaram melhor relação entre qualidade elétrica e qualidade cristalina. Isto, aliado ao fato de que as amostras com Ga/Sb menor que 0.852 eram difíceis de serem crescidas, nos fez concluir que as melhores condições de crescimento de GaSb não dopado eram conseguidas com a relação Ga/Sb em torno de 0.980, o que foi adotado como procedimento padrão para o crescimento para as demais amostras de GaSb deste trabalho. É claro que esta é uma conclusão que só é aplicável às condições de crescimentos utilizadas neste trabalho, outras velocidades de puxamento do cristal ou de sua rotação certamente provocariam mudanças dos resultados. Otimizações neste sentido não foram feitas pela simples falta de matéria-prima.

Obtivemos valores médios de mobilidade a 300K em torno de $644 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, e de concentração de portadores de $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Respectivamente, para 77K, estes valores são de $2489 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Cokayne e colaboradores [11] apresentam dados de caracterização a 300K e a 77K. Para suas amostras, a mobilidade em baixa temperatura é, em média, 4 vezes maior que a mobilidade à temperatura ambiente. Já a concentração de portadores em baixa temperatura é 6.5 vezes menor que à temperatura ambiente. Este autor atribui estas variações a ionização de um nível aceitador com energia em torno de 25 à 35meV, que poderia estar relacionado com dopagem de Carbono (C) ou com defeitos estruturais. A relação média entre mobilidade à temperatura ambiente e a 77K de nossas amostras é de 3.9 vezes e a da concentração de portadores à temperatura ambiente e à 77K é de 6.0 vezes. Isto está em estreita concordância com o dado da literatura apresentado e uma caracterização por Efeito Hall versus temperatura (figura 3.19) revelou um nível aceitador com energia de 30meV, que confirma qualitativamente o trabalho de Cokayne e colaboradores.

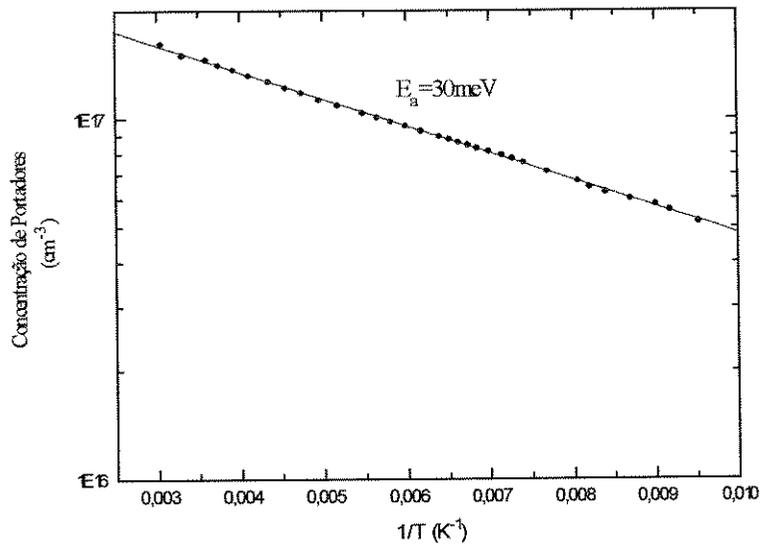


Figura 3.19 - Concentração de portadores versus o inverso da temperatura (de 100K à 330K). Os pontos são os dados experimentais, a reta é a regressão linear utilizada no cálculo da energia de ativação.

As medidas de fotoluminescência de nossas amostras, cujo espectro típico é apresentado na figura 3.20, apresentam uma linha de emissão devido à recombinação de excitons ligados, BE (0.796 eV), e dois picos atribuídos a transições do tipo doador-aceitador, A (0.780 eV) e B (0.756 eV).

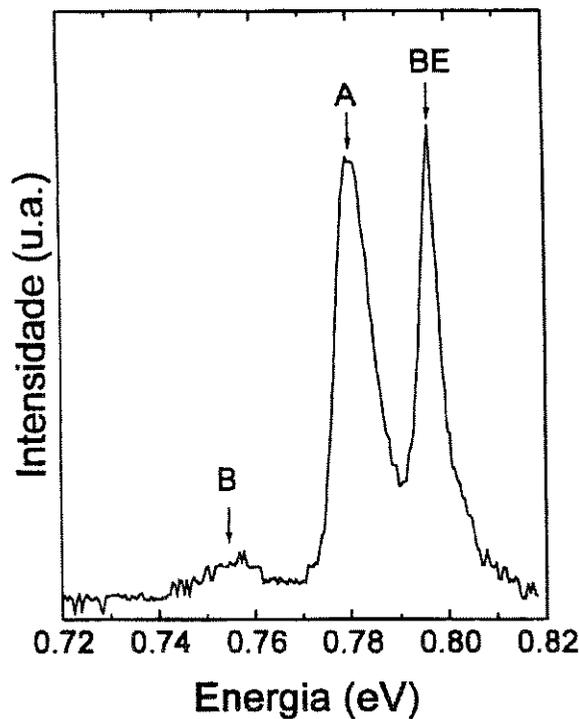


Figura 3.20 - Espectro típico de fotoluminescência à 2K de uma amostra não dopada.

Apesar das diversas emissões excitônicas observadas na literatura [25] não serem resolvidas em nossas amostras, a largura a meia-altura (~ 5 meV) e a observação de um pequeno ombro na energia correspondente ao exciton livre (0.810 eV), indicam uma alta qualidade óptica.

As linhas A e B foram observadas em vários trabalhos, relativos a diversas técnicas de crescimento [25,26,27,28]. A transição associada à linha A foi atribuída a aceitadores nativos responsáveis pelo caráter tipo-p do GaSb não dopado, geralmente interpretado como um complexo de vacância de Ga-Ga num sítio de Sb, e tem energia de ativação de 30 meV em concordância com o resultado da caracterização elétrica. Nenhuma identificação do defeito ou impureza responsável pela linha B foi encontrada até o momento.

3.3.2 - GaSb Dopado com Telúrio

Para a obtenção de lâminas de GaSb tipo-n, telúrio (Te) é o dopante comumente utilizado [29,7]. Este dopante é colocado no cadinho junto com o Sb quando este é introduzido na câmara de crescimento, conforme descrito em 3.2.1.

Realizamos crescimentos de GaSb com concentração de Te no *melt* variando de $4,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $1,0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. A caracterização de lâminas cortadas do início, meio e final destes tarugos pode ser resumida na tabela 3.3. Somente as amostras com densidade de portadores menor que $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ puderam ser satisfatoriamente caracterizadas por medida de EPD. Isto se deve ao fato do ataque químico utilizado para revelação de EPD provocava uma forte coloração da superfície das lâminas com alta dopagem de Te, impedindo assim a visualização dos “*pits*”.

GaSb	C_0 (cm ⁻³)	Parte	n_{300} (cm ⁻³)	μ_{300} (cm ² /V.s)	EPD (cm ²)
#33	4.8×10^{17}	Início	3.5×10^{16}	489	5670
		Meio	2.3×10^{16}	262	6740
		Fim	4.3×10^{17}	2740	1380
#31	1.0×10^{18}	Início	8.8×10^{16}	2560	4470
		Meio	1.2×10^{17}	2630	3028
		Fim	3.6×10^{17}	2770	700
#14	5.5×10^{18}	Início	6.0×10^{17}	2460	1230
		Meio	7.6×10^{17}	2490	860
		Fim	9.1×10^{17}	2100	430
#32	9.4×10^{18}	Início	9.6×10^{17}	1840	144
		Meio	1.3×10^{18}	1510	—
		Fim	2.5×10^{18}	1910	—
#27	1.2×10^{19}	Início	1.5×10^{18}	2130	—
		Meio	3.0×10^{18}	1150	—
		Fim	2.3×10^{18}	1970	—
#30	1.0×10^{20}	Início	2.6×10^{18}	1630	—
		Meio	3.3×10^{18}	1380	—
		Fim	3.8×10^{18}	1020	—

Tabela 3.3 - Resumo da caracterização das amostras de GaSb dopadas com Te.

Na tabela 3.3, C_0 é a concentração inicial de Te no *melt*, n_{300} é a densidade de portadores a 300K e μ_{300} é a mobilidades dos portadores a 300K, valores estes obtidos através de medida de efeito Hall [23]. Como pode ser visto nesta tabela, naquelas amostras onde foi possível medir-se EPD, este diminuiu com o aumento da concentração. Este efeito também é verificado em amostras de fosfeto de índio (InP)

dopadas com Zinco (Zn), conforme será tratado com maiores detalhes em 5.4.3, e uma possível explicação para o fato pode ser o alojamento destes dopantes, durante o processo de crescimento, nas regiões tensionadas da rede por conta das deslocções, e isto faria com a densidade destes defeitos diminuisse ao longo do crescimento.

Também na tabela 3.3 vemos que as lâminas dos tarugos de GaSb crescidos com C_0 da ordem de $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (amostra GaSb#33) não são todas do tipo-n. Conforme será discutido com maiores detalhes mais adiante, o Te não se distribui uniformemente ao longo do tarugo de GaSb, sendo a sua parte final mais dopada que a inicial. A relação Ga/Sb utilizada para o crescimento desta série de amostras dopadas foi a de 0.980, o que segundo a tabela 3.2 determina uma densidade de portadores tipo-p de $1,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Assim, enquanto a concentração de Te não ultrapassar este valor, a amostra será do tipo-p e apresentará uma baixa mobilidade devido aos portadores de corrente serem lacunas e não elétrons e também devido à alta taxa de compensação. Isto pode ser verificado observando-se os valores de mobilidade medidos nas amostras GaSb#33-início e GaSb#33-meio, que são do tipo-p, já a GaSb#33-final apresenta um salto no seu valor de mobilidade por ser do tipo-n.

Os valores de mobilidade encontrados na tabela 3.3 estão dentro da faixa reportada na literatura [24,10] e são dependentes da concentração de dopantes e da qualidade cristalina das amostras.

O limite da solubilidade sólida do Te no GaSb é de $3,8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ [29], o que foi verificado nesta nossa série de crescimentos. As amostras crescidas com C_0 maior que $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ apresentaram dificuldades para serem crescidas pois a alta concentração de Te induz a nucleação de *twins* [10]. Além disso, nestas amostras, principalmente nas suas lâminas finais, era visível a formação de precipitados de Te.

Como citado anteriormente a concentração de Te varia ao longo do tarugo. Isto se deve ao fato do Te ser uma impureza que possui sua solubilidade líquida diferente que da sua solubilidade sólida, no GaSb. Assim podemos escrever:

$$K_{ef} = C_S/C_L \neq 1 \quad (3)$$

onde: K_{ef} é o coeficiente de distribuição efetivo da impureza
 C_S é a concentração da impureza no sólido
 C_L é a concentração da impureza no líquido

Para aquelas impurezas com $K_{ef} > 1$, teremos uma maior concentração desta no início do tarugo e para $K_{ef} < 1$ teremos uma maior concentração no final, que é o caso do Te. O perfil desta concentração ao longo do tarugo é bem conhecido e pode ser modelado pela equação de Pfann:

$$C_{Te} = C_0 \cdot K_{Te} \cdot (1-g)^{(K_{Te}-1)} \quad (4)$$

onde: C_{Te} é a concentração de Te no GaSb
 C_0 é a concentração inicial de Te no *melt*
 K_{Te} é o coeficiente de distribuição do Te
 g é a fração solidificada

O valor de K_{Te} citado na literatura é de 0,4 [29,30]. Tomando como exemplo a amostra GaSb#31, podemos montar a tabela 3.4, relacionando a dopagem calculada por (4) e a densidade de portadores medida a 300K em função da fração solidificada (g) da parte do tarugo de onde foi cortada a lâmina.

Amostras	g	C_{Te} (cm^{-3})	$n_D - n_A$ (cm^{-3}) medido a 300K
GaSb#31O	0,04	$4,1 \times 10^{17}$	$8,8 \times 10^{16}$
GaSb#31C	0,24	$4,7 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{17}$
GaSb#31F	0,75	$9,2 \times 10^{17}$	$3,6 \times 10^{17}$

Tabela 3.4 - Comparação entre valores calculados para a concentração de Te e valores medidos de densidade de portadores a 300K em função de g na amostra GaSb#31.

Como pode ser visto na tabela 3.4, há uma diferença significativa entre os valores calculados de C_{Te} e $n_D - n_A$. Se todos os átomos de Te estão ionizados no GaSb, C_{Te} deve ser igual a n_D e isto faria com que os valores de C_{Te} e $n_D - n_A$ da tabela 3.4 fossem mais próximos do que o observado.

A diferença entre C_{Te} calculado a partir da equação de distribuição de impurezas de Pfann e $n_D - n_A$ obtido a partir de medida de efeito Hall a 300K é um efeito citado na literatura. W. A. Sunder e colaboradores [8] e B. Stepanek e colaboradores [31] observaram que para amostras de GaSb crescidas pelo método Czochralski dopadas com Te acima de $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ de concentração inicial no *melt* a equação de Pfann não era obedecida. A explicação destes pesquisadores para o fato é de que para amostras de GaSb com concentração de Te da ordem de $10^{17} cm^{-3}$ este elemento não está todo ativado por conta da formação de complexos de Te, ainda que nenhuma evidência destes complexos tenha sido de fato encontrada.

C. Pickering [32], através de medidas de refletividade e de efeito Hall em amostras de GaSb dopadas com Te, demonstrou que a densidade de portadores ($n_D - n_A$) medida a 300K deveria ser corrigida levando-se em conta que os elétrons na banda de condução do GaSb estão distribuídos entre a banda central Γ e a banda satélite L, as quais estão separadas por um *gap* de energia muito pequeno (alguns $k_B T$ a 300K).

Segundo C. Pickering o valor real de $n_D - n_A$ a 300K é expresso da seguinte forma:

$$n_D - n_A = n_{\Gamma} + (n_L / 2,75) \quad (5)$$

onde: n_{Γ} é a densidade de elétrons na banda Γ
 n_L é a densidade de elétrons da banda L

O cálculo de n_T é dado pela expressão abaixo:

$$n_T = \{[4.\pi.(2.k_B.T)^{3/2} / h^3].m_T^{3/2}\}.F_{1/2}(E_F / k_B.T) \quad (6)$$

onde: k_B é a constante de Boltzman
 T é a temperatura
 h é a constante de Plank
 m_T é a massa efetiva do elétron na banda Γ
 $F_{1/2}$ é a integral de Fermi-Dirac de índice 1/2
 E_F é a energia de Fermi

O cálculo de n_L é dado por:

$$n_L = \{[4.\pi.(2.k_B.T)^{3/2} / h^3].N.m_l^{3/2}.m_t\}.F_{1/2}((E_F - \Delta E) / k_B.T) \quad (7)$$

onde: N é o número de mínimos equivalentes da banda L ($N=4$)
 m_l é a massa longitudinal do elétron na banda L ($m_l = 1,3 m_0$)
 m_t é a massa transversal do elétron na banda L ($m_t = 0,12 m_0$)
 m_0 é a massa do elétron em repouso
 ΔE é a energia de separação entre os mínimos das bandas Γ e L ($\Delta E = 0,08eV$)

Substituindo os valores das constantes do GaSb nas expressões (6) e (7) temos:

$$n_L = 2,70257 \times 10^{23} .F_{1/2}(E_F / 0,026) \quad (8)$$

$$n_T = 1,54900 \times 10^{25} .F_{1/2}((E_F - 0,08) / 0,026) \quad (9)$$

Com as expressões (5), (8) e (9) e conhecendo-se $n_D - n_A$ a 300K (obtido por medida de efeito Hall), podemos calcular os valores de n_T e n_L para as amostras da tabela 3.4. O resultado pode ser visto na tabela 3.5.

Amostras	g	C_{Te} (cm^{-3})	$n_D - n_A$ (cm^{-3}) medido a 300K	n_T (cm^{-3})	n_L (cm^{-3})	$n_D - n_A$ (cm^{-3}) calculado ($n_T + n_L$)
GaSb#31O	0,04	$4,1 \times 10^{17}$	$8,8 \times 10^{16}$	$4,4 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$
GaSb#31C	0,24	$4,7 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{17}$	$5,9 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{17}$
GaSb#31F	0,75	$9,2 \times 10^{17}$	$3,6 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	$5,3 \times 10^{17}$	$7,0 \times 10^{17}$

Tabela 3.5 - Comparação entre os valores de $n_D - n_A$ a 300K obtido por medida de efeito hall e calculado considerando-se a ocupação das bandas de condução Γ e L.

Observando-se os valores de $n_D - n_A$ calculados utilizando-se as expressões apresentadas anteriormente vemos que eles se aproximam mais dos valores

equivalentes de C_{Tc} esperados. Ainda há uma diferença significativa entre estes valores, a qual atribuímos ao valor de n_A , o qual procuraremos determinar a seguir. Para o cálculo de n_A nestas amostras realizamos medidas de efeito Hall versus temperatura, cujos gráficos de $n_D - n_A$ versus $1000/T$ podem ser vistos nas figuras 3.21, 3.22 e 3.23.

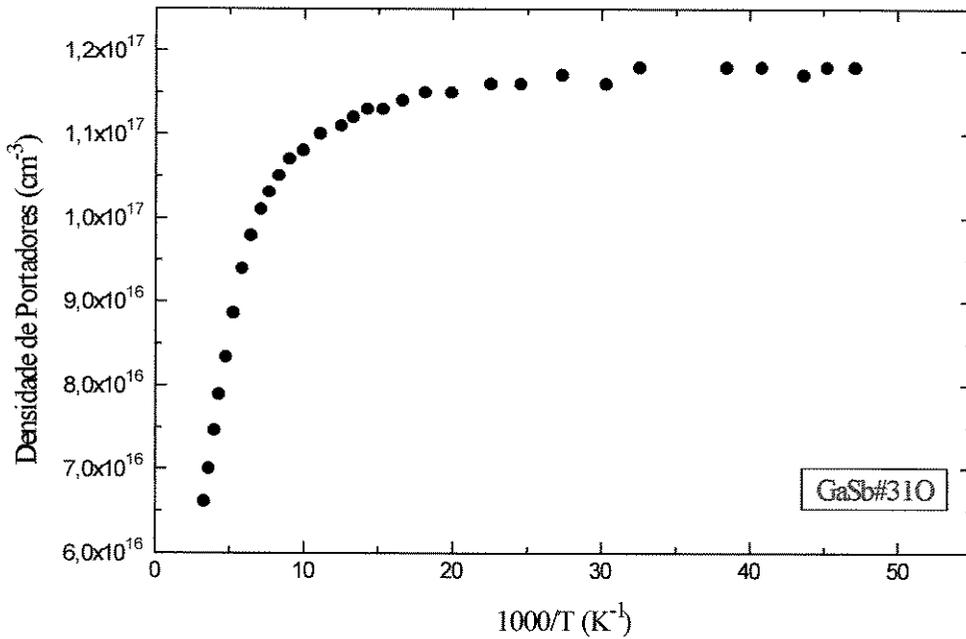


Figura 3.21 - Medida de $n_D - n_A$ versus $1000/T$ da amostra GaSb#310.

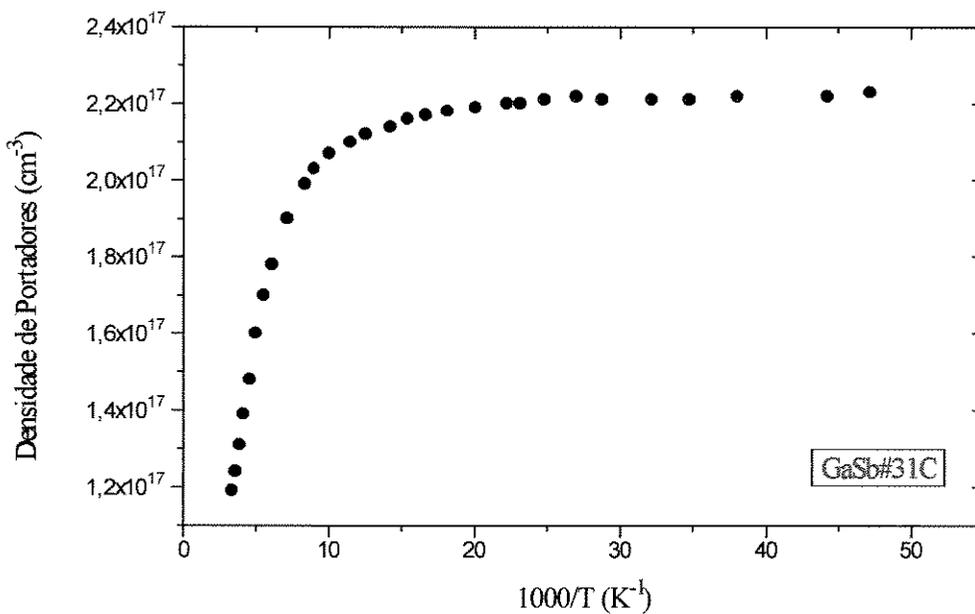


Figura 3.22 - Medida de $n_D - n_A$ versus $1000/T$ da amostra GaSb#31C.

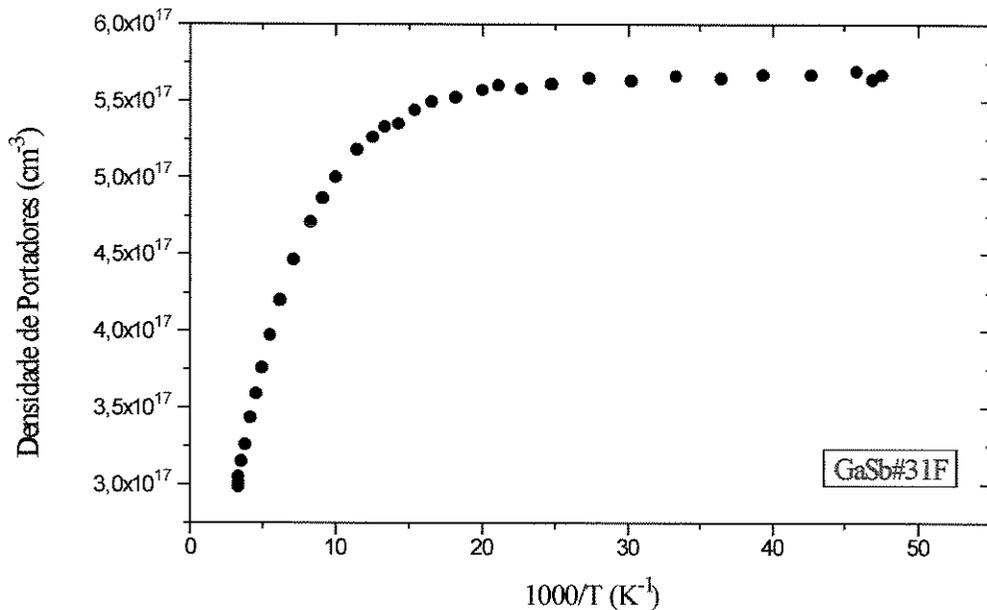


Figura 3.23 - Medida de $n_D - n_A$ versus $1000/T$ da amostra GaSb#31F.

Conforme pode ser visto nas figuras 3.21, 3.22 e 3.23, a densidade de portadores ($n_D - n_A$) obtida por medida de efeito Hall é praticamente constante abaixo de 50K, o que nos leva a assumir que, para estas amostras e nesta faixa de temperatura somente a banda Γ está ocupada. Esta hipótese facilitará bastante os cálculos apresentados a seguir.

Utilizando o método iterativo para o cálculo de N_I ($n_D + n_A$) e n ($n_D - n_A$) desenvolvido por S. M. Shibli e M. M. G. de Carvalho [33] e fazendo a aproximação de que em torno de 20K o mecanismo de espalhamento dominante nestas amostras de GaSb é o por impurezas ionizadas, desenvolvemos um programa em BASIC que nos permitiu realizar o cálculo de n_A . O fluxograma deste programa pode ser visto na figura 3.24.

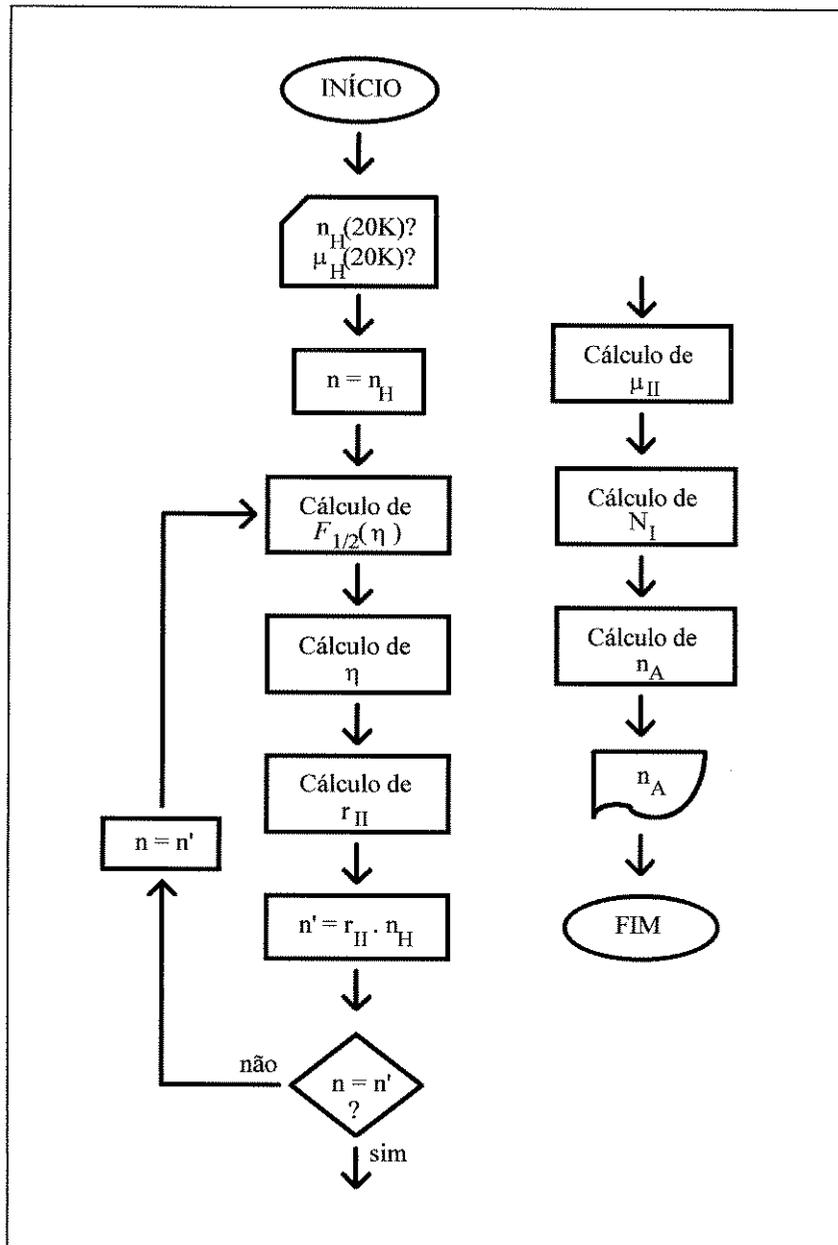


Figura 3.24 - Fluxograma do programa utilizado para o cálculo de n_A .

O cálculo de $F_{1/2}(\eta)$ é realizado a partir da seguinte expressão:

$$n = 4.\pi.(2.m.k_B.T / h^2)^{3/2} .F_{1/2}(\eta) \quad (10)$$

onde: n é a densidade de elétrons na banda de condução
 m é a massa efetiva do elétron na banda de condução L a 20K
 T é a temperatura ($T = 20K$)
 η é o nível de fermi reduzido ($\eta = F / kT$)
 F é o nível de Fermi

Tendo-se o valor de n , m , k_B , T e η , da expressão (10) calcula-se $F_{1/2}(\eta)$ como se segue:

$$F_{1/2}(\eta) = n / 4.\pi.(2.m.k_B.T / \hbar^2)^{3/2} \quad (11)$$

Com o valor de $F_{1/2}(\eta)$, calcula-se η com o qual será possível calcular r_{II} (fator de hall correspondente ao mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas) utilizando-se a expressão abaixo:

$$r_{II} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{9/2} \cdot e^{\varepsilon-\eta}}{(1+e^{\varepsilon-\eta})^2} d\varepsilon}{\left[\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 \cdot e^{\varepsilon-\eta}}{(1+e^{\varepsilon-\eta})^2} d\varepsilon \right]^2} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} \cdot e^{\varepsilon-\eta}}{(1+e^{\varepsilon-\eta})} d\varepsilon \quad (12)$$

Com o valor de r_{II} , calcula-se o novo valor de n , denominado n' , se este valor não é igual a n , atribui-se $n = n'$ e recalcula-se $F_{1/2}(\eta)$, η , r_{II} e n' até que n e n' convirjam para um valor comum. Atingida a convergência, teremos obtido os valores de n , η e r_{II} .

Conhecendo-se r_{II} podemos calcular a mobilidade correspondente ao mecanismo de espalhamento por impurezas ionizadas pela seguinte expressão (considerando-se os demais mecanismos de espalhamento não significantes):

$$\mu_{II} = \mu_{H(20K)} / r_{II} \quad (13)$$

Com os valores de m_{II} e h , calcula-se a densidade total de impurezas ionizadas (N_I) dada pela seguinte expressão:

$$N_I = \frac{16.\pi.K_S.(k_B.T)^{3/2}}{3.m^{1/2}.\mu_{II}.e^3.F_{1/2}(\eta).g(\bar{b})} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 \cdot e^{\varepsilon-\eta}}{(1+e^{\varepsilon-\eta})^2} d\varepsilon \quad (14)$$

onde: K_S é a constante dielétrica estática do GaSb
e é a carga do elétron

$$g(\bar{b}) = \ln(1+\bar{b}) - \frac{\bar{b}}{1+\bar{b}} \quad (15)$$

$$\bar{b} = \frac{8.m.K_B.T.L^2}{\hbar} \cdot \frac{F_{3/2}(\eta)}{F_{1/2}(\eta)} \quad (16)$$

L é o comprimento de blindagem

O comprimento de blindagem é dado por:

$$\frac{1}{L^2} = \frac{16.\pi.e^2.(2.m)^{3/2}.(k_B.T)^{1/2}}{\hbar^3.K_S} \cdot F_{-1/2}(\eta) \quad (17)$$

Executando-se o algoritimo da figura 3.24 temos ao seu final os valores de n e N_I .

Num material tipo-n, temos que:

$$n_D^+ = n + n_A \quad (18)$$

onde: n_D^+ é a densidade de impurezas doadoras ionizadas
 n_A é a densidade total de impurezas aceitadoras

Sabendo que:

$$N_I = n_D^+ + n_A^- \quad (19)$$

onde: n_A^- é a densidade de impurezas aceitadoras ionizadas

e considerando ainda que, mesmo a temperaturas baixas podemos afirmar que em um material tipo-n todas as impurezas aceitadoras já se encontram ionizadas, temos portanto que:

$$n_A = n_A^- \quad (20)$$

De (18) (19) e (20) concluímos que:

$$n_A = (N_I - n) / 2 \quad (21)$$

Utilizando-se os cálculos descritos anteriormente, a partir de $n_H(20K)$ e $\mu_H(20K)$ podemos calcular os valores de n_A para as amostras GaSb#31O, GaSb#31C e GaSb#31F, o que, juntamente com seus valores calculados de $n_D - n_A$ nos possibilita calcular os valores de n_D e finalmente compará-los com os respectivos valores de C_{Te} esperados (tabela 3.6).

Amostras	Densidades expressas em (cm^{-3})			
	C_{Te}	$n_D - n_A$ calculado	n_A calculado	n_D calculado
GaSb#31O	$4,1 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	$2,1 \times 10^{17}$	$3,8 \times 10^{17}$
GaSb#31C	$4,7 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^{17}$	$4,6 \times 10^{17}$
GaSb#31F	$9,2 \times 10^{17}$	$7,0 \times 10^{17}$	$2,2 \times 10^{17}$	$9,2 \times 10^{17}$

Tabela 3.6 - Valores de C_{Te} , $n_D - n_A$, n_A e n_D para as amostras GaSb#31O, GaSb#31C e GaSb#31F.

Observando-se a tabela 3.6, vemos que os valores de n_D e C_{Te} são muito próximos, ficando o coeficiente de distribuição de Te no GaSb (K_{Te}) calculado a partir

dos valores de n_D , em torno de 0,39, ou seja muito próximo do valor encontrado na literatura calculado a partir de medidas de espectroscopia de massa.

Com isso demonstramos que a concentração de Te ao longo de tarugos de GaSb obedece a equação de distribuição de impurezas de Pfann, mesmo para concentrações iniciais do *melt* superiores a $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, ficando a diferença observada entre C_{Te} e $n_D - n_A$ nestas amostras devida a incorreções no cálculo de n_D , e não à uma diminuição da ativação do Te por conta de complexos deste elemento como sugerem vários autores [8,31].

3.4 - Conclusão

Com a nossa série de crescimentos de GaSb, conseguimos:

- O domínio da técnica Czochralski para compostos III-V de baixa pressão de vapor.
- O aprimoramento da técnica de crescimento de GaSb com a proposta de um método para evitar a formação de óxidos na superfície do *melt* durante o puxamento do cristal, um problema típico da técnica de crescimento empregada.
- Demonstração da validade da equação de Pfann para a distribuição de Te ao longo de tarugos de GaSb crescidos com concentração inicial deste elemento no *melt* superior a $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ através do cálculo de n_D levando-se em conta a ocupação das bandas de condução Γ e L.
- A obtenção de lâminas de GaSb tipo-p e tipo-n com qualidade elétrica e cristalina comparáveis com as reportadas na literatura e suficientes para a fabricação de dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 3

1. M. B. Z Morosini, J. L. Herrera-Pérez, M. S. S. Loural, A. A. G. Von Zuben, A. C. F. da Silveira and N. B. Patel, IEEE J. Q. Electr. 29(1993)2103.
2. M. Harsy, T. Gorog, E. Lendvay and F. Koltai, J. Cryst. Growth 53(1981)234.
3. J. P. Garandet, T. Duffar and J. J. Favier, J. Cryst. Growth 96(1989)888.
4. W. P. Allred and R. T. Bate, J. Electrochem. Soc. 108(1961)258.
5. Y. Ohmori and K. Sugii, J. Cryst. Growth 60(1982)79.
6. C. E. M. de Oliveira, Rev. Fis. Apl. e Inst. 6(1991)160.
7. P. Piazzzi, *Linguagem Basic MSX* (Editora Aleph, 1986).
8. W.A. Sunder, R. L. Barns, T. Y. Kometani, J. M. Parsey, Jr. and R. A. Laudise, J. Cryst. Growth 78(1986)9.
9. C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho, J. Cryst. Growth 151(1995)9.
10. F. Moravec and Y. Tomm, Cryst. Res. Technol. 22(1987)K30.
11. B. Cockayne, V. W. Steward, G. T. Brown, W. R. MacEwan and M. L. Young, J. Cryst. Growth 58(1982)267.
12. S. Miyazawa, S. Kondo and M. Naganuma, J. Cryst. Growth 49(1980)670.
13. S. Kondo and S. Miyazawa, J. Cryst. Growth 56(1982)39.
14. K. B. McAfee, Jr., D. M. Gay, R. S. Hozack, R. A. Laudise, G. Schwartz and W. A. Sunder, J. Cryst. Growth 76(1986)263.
15. David R. Lide, "CRC Handbook Of Chemistry And Physics", 72nd Edition 1991-1992, (Chemical Ruber Publishing Company, New York, 1991) p. 5.61
16. Th. Renner, J. Phys. Chem. Solids, 23(1962)1587.
17. K. K. Ozolis and E. Y. Kokorish, *Growth of Crystals*, Vol.4, (Shubnikov and Sheftal Consultants Bureau, New York, 1966) p.150.
18. D. Effer and P. J. Etter, J. Phys. Chem. Solids 25(1964)451.
19. K. Wade and A. J. Banister, "The Chemistry Of Aluminium, Gallium, Indium And Thallium", (Pergamon Press, New York, 1973) p.1082.
20. H. Iwasaki, Y. Mizokawa, R. Nishitani and S. Nakamura, Japan. J. Appl. Phys. 17(1978)315.
21. G. T. Brown, B. Cockayne, W. R. MacEwan and V. W. Steward, J. Mat. Sci. Letters 1(1982)253.
22. L. J. Van der Pauw, Philips Res. Rept. 12(1958)1.
23. C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho, aceito para publicação na Rev. Fis. Apl. e Inst. em 07/96.
24. F. Moravec, V. Sestakova, B. Stepanek and V. Charvat, Cryst. Res. Technol. 24(1989)275.
25. C. Woelk and K. W. Benz, J. Cryst. Growth 27(1974)177.
26. S. C. Chen and Y.K. Su, J. Appl. Phys. 66(1989)350.
27. M Lee, D. J. Nicholas, K. E. Singer and B. Hamilton, J. Appl. Phys. 59(1986)2895.
28. W. Jakowetz, W. Rihle, K. Breuninger and M. Pilkuln, Phys. Stat. Sol.(a) 12(1972)169.
29. A. Gouskov, "Fabrication et Etude de Certaines Proprietes des Composes Semiconducteurs III-V GaSb, InSb, Ga_xIn_{1-x}Sb et des Semiconducteurs Lamellaires III-VI GaSe, GaTe et Ga Se_{1-x}Te_x", Tese de Doutorado, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France, 1978.
30. R. N. Hall and J. H. Racette, J. Appl. Phys. 32(1961)856.
31. B. Stepanek, V. Sestakova and J. Sestak, Mat. Sci. Engin. B20(1993)249.

32.C. Pickering, J. Phys. C 13(1980)2959.

33.S. M. Shibli and M. M. G. de Carvalho, J. Appl. Phys. 64(1988)1.

4 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE GaAs

Uma série de 13 crescimentos de arseneto de gálio (GaAs) foi realizada visando a calibração do sistema de crescimento de compostos III-V de alta pressão, na época recém adquirido de uma indústria francesa, a ECM Infrafours Physitherm. O manual de operação do equipamento era péssimo e o *software* de controle, sofrível. O objetivo principal com a aquisição deste equipamento era o crescimento de InP, mas dadas as dificuldades de operação do equipamento foi imprescindível a realização destes crescimentos de GaAs, para termos uma etapa de aprendizado da técnica e do equipamento a um custo menor do que se o fizéssemos com crescimentos de InP.

O GaAs policristalino que dispunhamos foi doado pelo fabricante do sistema de crescimento, constituindo-se de sobras de puxamentos de GaAs, de baixa pureza e origem desconhecida, todavia de qualidade aceitável para o objetivo desta série de experiências.

4.1 - O Sistema de Crescimento

O sistema de crescimento utilizado foi um ECM modelo Lilliput II. A figura 4.1 é uma foto do sistema.

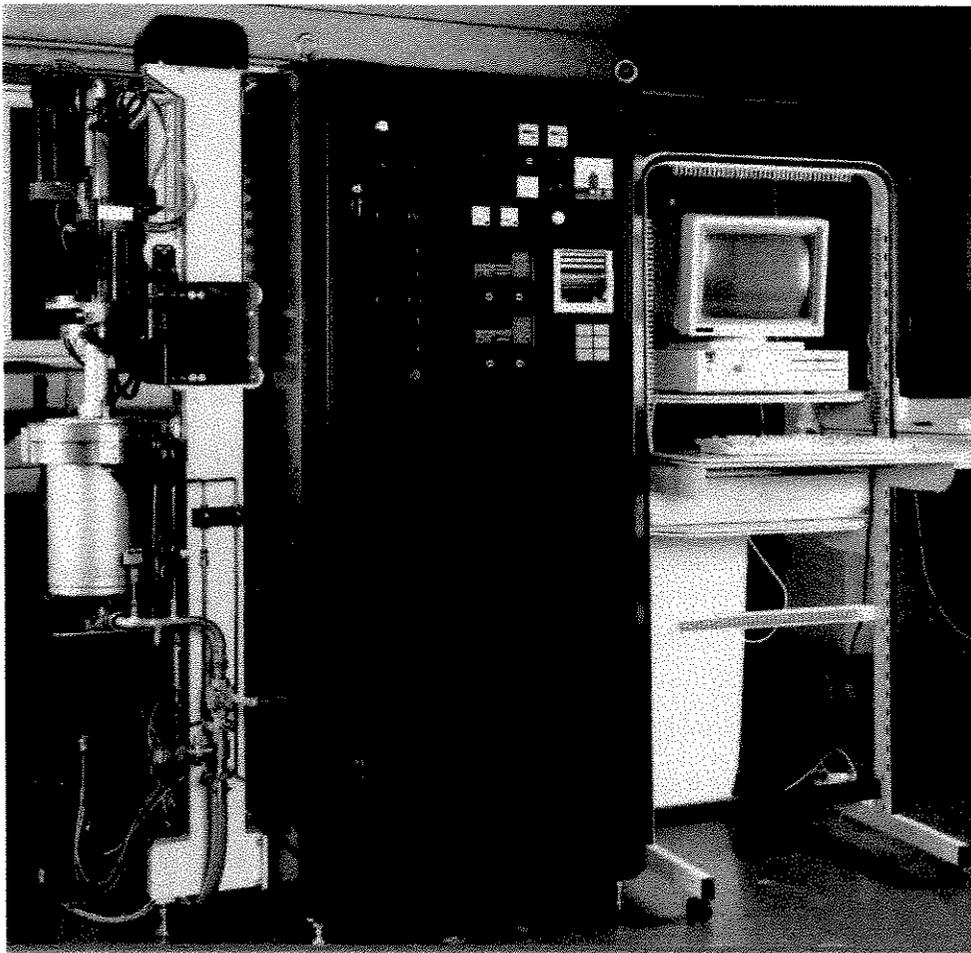


Figura 4.1 - Visão geral do sistema de crescimento.

Na figura 4.1 podemos identificar os seguintes elementos:

1. No extremo esquerdo da figura está a câmara de crescimento, que possui as seguintes características:
 - feita em aço inox 316L
 - volume interno da ordem de 10 litros
 - refrigerada a água através de paredes duplas
 - pressão máxima interna de 100bar e vácuo de até 10^{-4} mbar
 - uma janela de observação
 - aquecedor de grafite de 20KW (temperatura de trabalho de 1600°C)
 - válvulas de entrada/saída de gás
 - manômetro analógico para até 150bar
 - sensores de sobre-temperatura e falta de água de refrigeração
 - suporte para cadinhos de até 50mm de diâmetro externo
 - Isolantes térmicos de grafite e molibdênio
2. Abaixo da câmara de crescimento está a haste que suporta o cadinho e os dois motores síncronos responsáveis pela sua rotação e translação. A rotação pode variar entre 0 e 100RPM, no sentido horário e anti-horário. A translação entre 0 e 100mm/min.
3. Acima da câmara de crescimento estão a haste que suporta a semente e seus motores de translação e rotação equivalentes aos da haste inferior. Presa à haste superior há uma célula de carga responsável pela medida de massa do cristal durante o processo de crescimento. Esta célula fica alojada em um compartimento fechado à mesma pressão da câmara de crescimento e também é refrigerada a água.
4. O sistema de vácuo, cuja maior parte não aparece na figura 4.1, é constituído de uma válvula tipo esfera, sensor e medidor de vácuo tipo Pirani, *trap* de nitrogênio líquido e bomba mecânica Edwards 2M2.
5. Na parte central da figura 4.1 está o *rack* de controle do sistema, cujo painel frontal contém:
 - botoeiras de comando de aquecimento, da bomba de vácuo e do sistema de movimentação do cadinho e semente
 - contadores de tempo de operação do sistema de aquecimento e do sistema de movimentação do cadinho e da semente
 - medidor de vácuo Edwards modelo 503
 - controlador de temperatura Eurotherm modelo 825
 - medidores de tensão e corrente do resistor de grafite
 - registrador de variáveis de processo Chessel modelo 301
 - indicadores de posição do cadinho e da semente, marca Veeder-Rot
 - potenciômetros multi-voltas para ajuste manual do *set-point* do controlador de temperatura e das velocidades de rotação e translação do cadinho e da semente
 - alarmes luminosos de falta de água, pane na sistema de comando de potência para o aquecimento da câmara, pane no sistema de controle de movimentação e sobre-temperatura da câmara de crescimento
 - indicador de contato da semente com o *melt* - "Melt Contact"
6. No interior do *rack* estão:
 - unidade de potência Eurotherm modelo 461
 - interface de controle do sistema
 - unidades de controle dos motores síncronos, Westermo modelo MA42

- transformadores de potência, contadores, etc
7. A interface de controle do sistema possui as seguintes características:
- 1 entrada A/D de 16 bits para o sinal da célula de carga
 - 8 entradas A/D de 12 bits
 - 8 saídas D/A de 12 bits
 - 16 entradas/saídas lógicas
 - 2 canais de comunicação serial
 - acondicionador de sinal da célula de carga
8. Do lado direito da figura 4.1 está o rack com o microcomputador de controle do sistema (PC 386 40MHz). Neste mesmo rack também ficam uma impressora matricial (Epson LQ1020) e um monitor colorido (Panasonic WV-CL300) que é ligado a uma câmara CCD (Panasonic WV-CM140) colocada na janela de observação da câmara de crescimento.
- O programa de controle possui as seguintes rotinas:
- ajuste dos parâmetros de crescimento
 - aquecimento do cadinho até a temperatura de melt (automático)
 - crescimento do "pescoço" e do "ombro" do cristal (manual)
 - crescimento do "corpo" do cristal (automático) - *"Auto Pulling"*
 - interrupção do crescimento (automático) - *"Pulling Stop"*
 - resfriamento do cadinho até a temperatura ambiente (automático) - *"Cooling Down"*

4.2 - A Técnica de Crescimento

As condições de crescimento utilizadas nesta série de puxamentos de GaAs podem ser sumarizadas na tabela 4.1. A figura 4.2 é um diagrama esquemático do crescimento de GaAs utilizando a técnica LEC.

CONDIÇÕES DE CRESCIMENTO	
Velocidade de Puxamento	1.7 cm/h
Rotação do Cristal	8 RPM CW
Rotação do Cadinho	10 RPM CCW
Pressão da Câmara	5 bar
Carga de GaAs Poli	150g
B ₂ O ₃ (200 ppm de água)	32g
Cadinho (Quartzo)	2" diâmetro

Tabela 4.1 - Condições de crescimento para as amostras de GaAs.

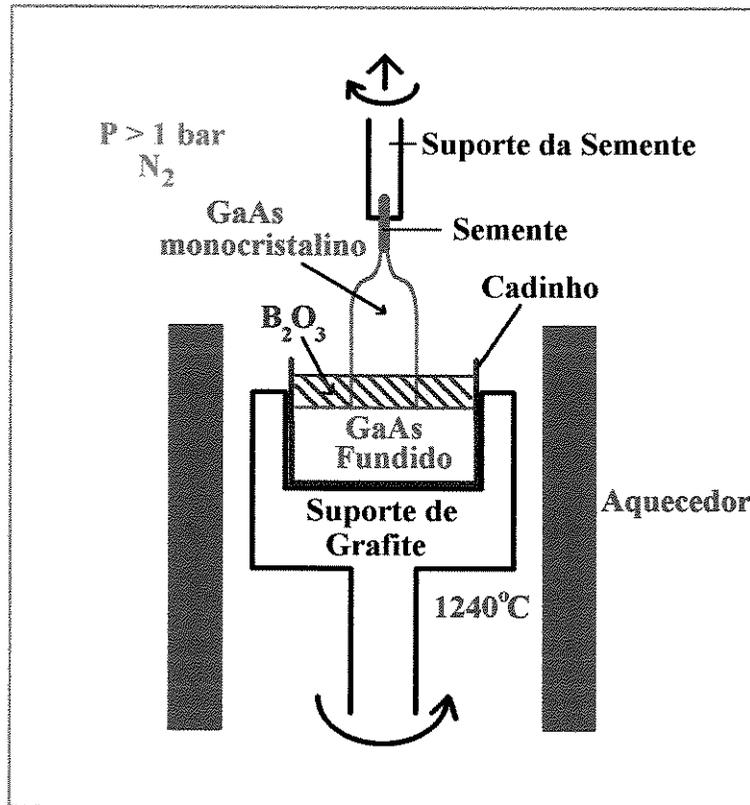


Figura 4.2 - Ilustração da técnica LEC para GaAs.

As velocidades relacionadas na tabela 4.1 foram arbitradas com base na literatura [1,2]. O cadinho poderia ser de quartzo ou PBN, optamos pelos de quartzo e reservamos os de PBN para serem usados no crescimento de InP. A quantidade de encapsulante utilizada é função do diâmetro da pastilha de B₂O₃ e do diâmetro interno do cadinho. Comercialmente, pastilhas de B₂O₃ de 55g têm 50mm de diâmetro e as de 32g, 30mm. Como nossos cadinhos tinham 46mm de diâmetro interno, optamos pelas pastilhas de 32g. A pressão da câmara deve ser maior que 1bar, arbitramos 5bar. A orientação cristalina das sementes utilizadas foi a <100> e o diâmetro dos tarugos era de 25mm por serem estas características apropriadas para o uso de lâminas destes cristais na pesquisa de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos.

Antes do processo de crescimento, o GaAs policristalino era pesado (cerca de 150g) e juntamente com o cadinho e a semente eram submetidos a limpeza com solventes orgânicos e depois com HCl puro (qualidade Grau Eletrônico) e por fim enxaguados com água DI e secos com N₂. Em seguida, o GaAs policristalino era colocado no cadinho de crescimento e este introduzido na câmara de crescimento, no seu suporte. A semente era presa ao seu suporte, com auxílio de fios de molibidênio e o conjunto rosqueado na haste superior da câmara de crescimento (figura 4.3).

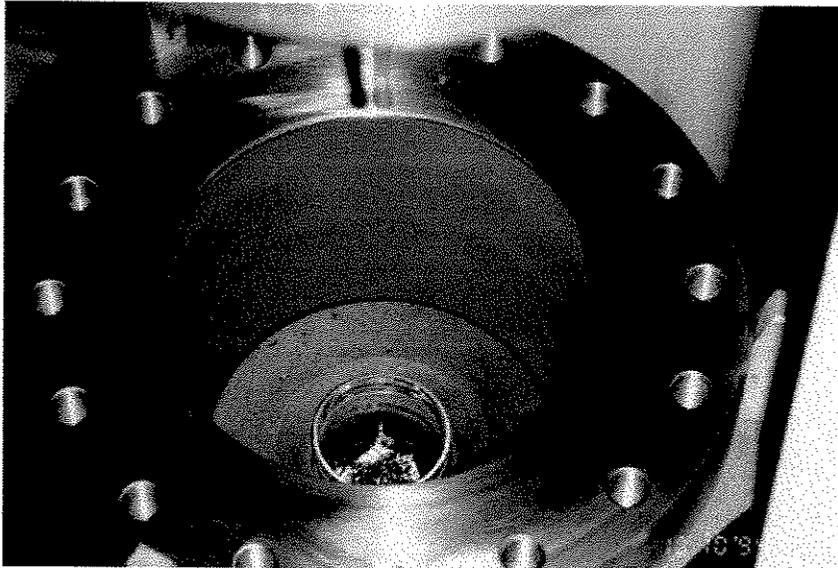


Figura 4.3 - Cadinho com GaAs no seu suporte e semente presa no seu suporte, na haste superior.

Depois que o cadinho, o GaAs policristalino e a semente eram introduzidos na câmara, esta era evacuada a 10^{-3} mbar e o cadinho aquecido a 200°C , por 1h, para eliminação de umidade. Após este tratamento térmico, a câmara era novamente aberta e então era introduzida a pastilha de B_2O_3 no cadinho (figura 4.4). A câmara era imediatamente fechada, evacuada a 10^{-3} mbar e o cadinho novamente aquecido a 200°C por 1h, para eliminar umidade. Este procedimento era necessário por conta do B_2O_3 ser muito higroscópico. Depois disto a câmara era pressurizada com N_2 ultra-puro a 5bar (figura 4.5).



Figura 4.4 - Introdução do B_2O_3 no cadinho de crescimento.

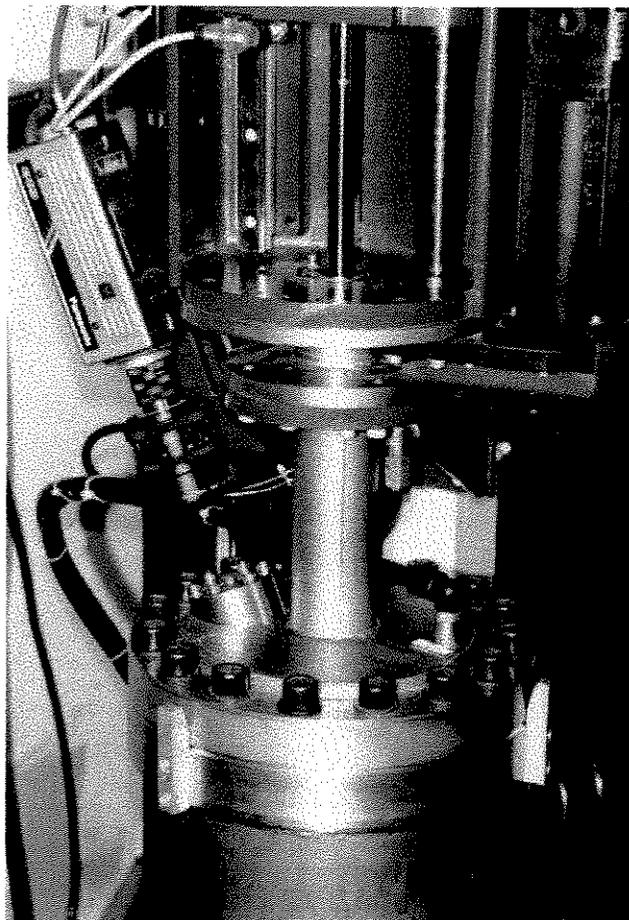


Figura 4.5 - Câmara fechada e pressurizada a 5bar pronta para iniciar o processo de crescimento propriamente dito.

Com a câmara pressurizada o aquecimento do cadinho até a temperatura de fusão do GaAs era iniciado. Este aquecimento era feito em duas etapas: a temperatura do cadinho subia até 600°C e era mantida neste patamar por 10min para fundir o encapsulante e em seguida era aquecido até 1240°C, para fusão do GaAs. A sequência de figuras 4.6 à 4.8 são fotos da tela do monitor de TV desta parte do processo.

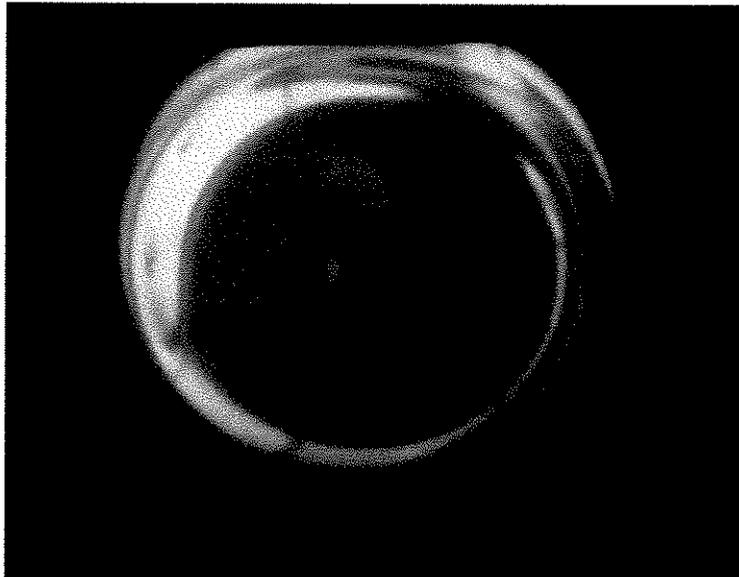


Figura 4.6 - Cadinho sendo aquecido, pastilha de B_2O_3 sólida ainda.

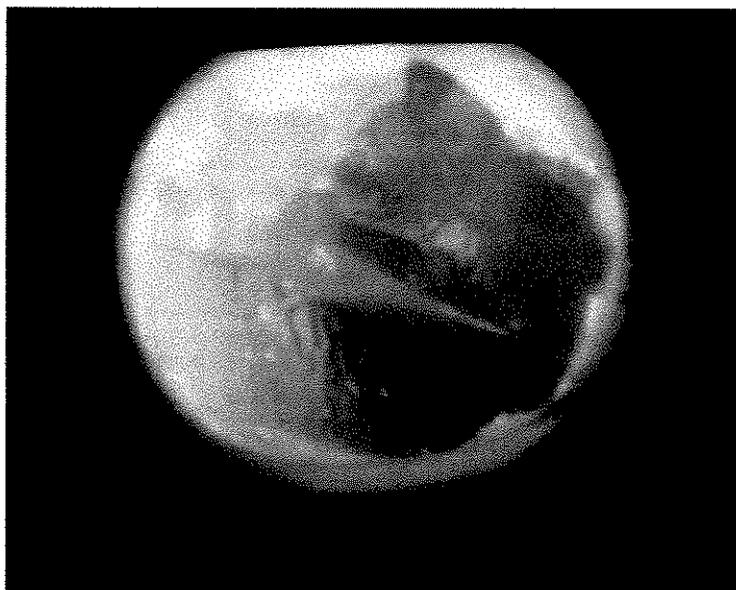


Figura 4.7 - B_2O_3 todo fundido, GaAs sólido.

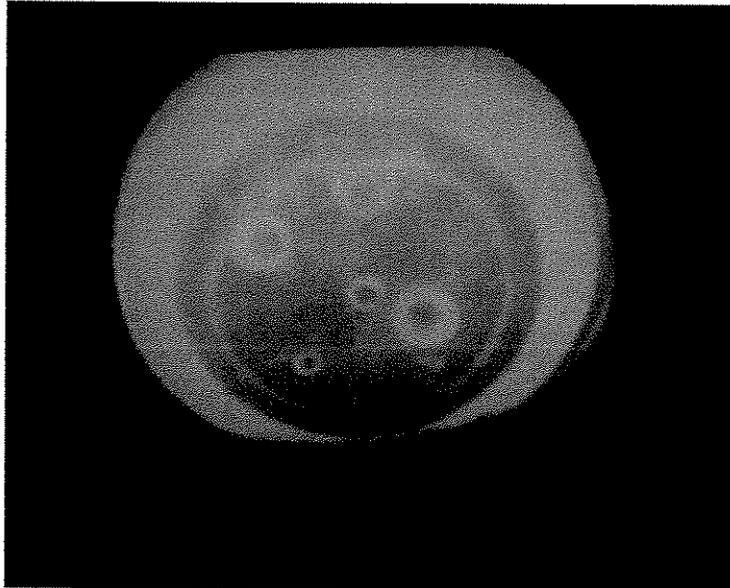


Figura 4.8 - GaAs fundido com o B₂O₃ também fundido sobre ele.

Após a fusão do GaAs a temperatura era ajustada para perto de 1238°C e, depois de 20min para estabilização da temperatura, a semente era baixada até tocar o *melt*. Esta parte do processo era feito com o auxílio do "*melt contact device*": quando a semente toca o melt permite a passagem de uma corrente elétrica através dela, que é monitorada num microamperímetro. A presença de um encapsulante, apesar dele ser transparente, dificulta bastante a visualização da interface sólido-líquido sendo o "*melt contact device*" de grande ajuda no início e final do crescimento. A temperatura deve receber um ajuste fino, seguindo o mesmo procedimento adotado para o crescimento de GaSb descrito em 3.2.2.

Estabelecida a interface sólido-líquido, a semente era posta a subir com a velocidade de puxamento listada na tabela 4.1. Simultaneamente, era comandada uma taxa de descida da temperatura para a formação do "ombro" do cristal (figura 4.9).

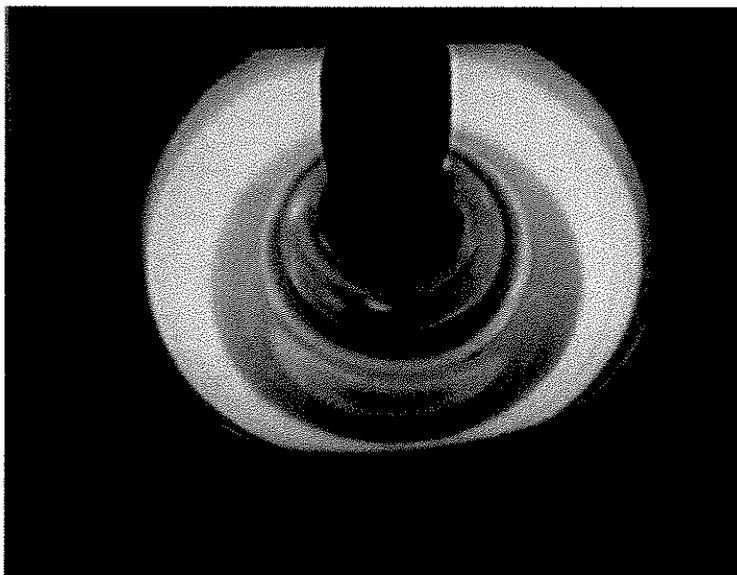


Figura 4.9 - Crescimento do "ombro" de um cristal de GaAs.

É importante notar que o cadinho era posto a girar desde o início do seu aquecimento e a rotação da semente era comandada antes de estabelecer a interface sólido-líquido.

No registrador de variáveis do processo a temperatura do cadinho, a massa do cristal e a corrente do "melt contact device" eram registradas. A leitura de massa do cristal, por motivos não explicados no manual do equipamento só estabilizava após cerca de 1 hora de crescimento, esta medida estava diretamente relacionada com o diâmetro do cristal em crescimento, podendo o operador do sistema basear-se no seu registro para monitorar este importante pãmetro durante o crescimento. A figura 4.10 é um exemplo da saída gráfica do registrador de variáveis do processo.

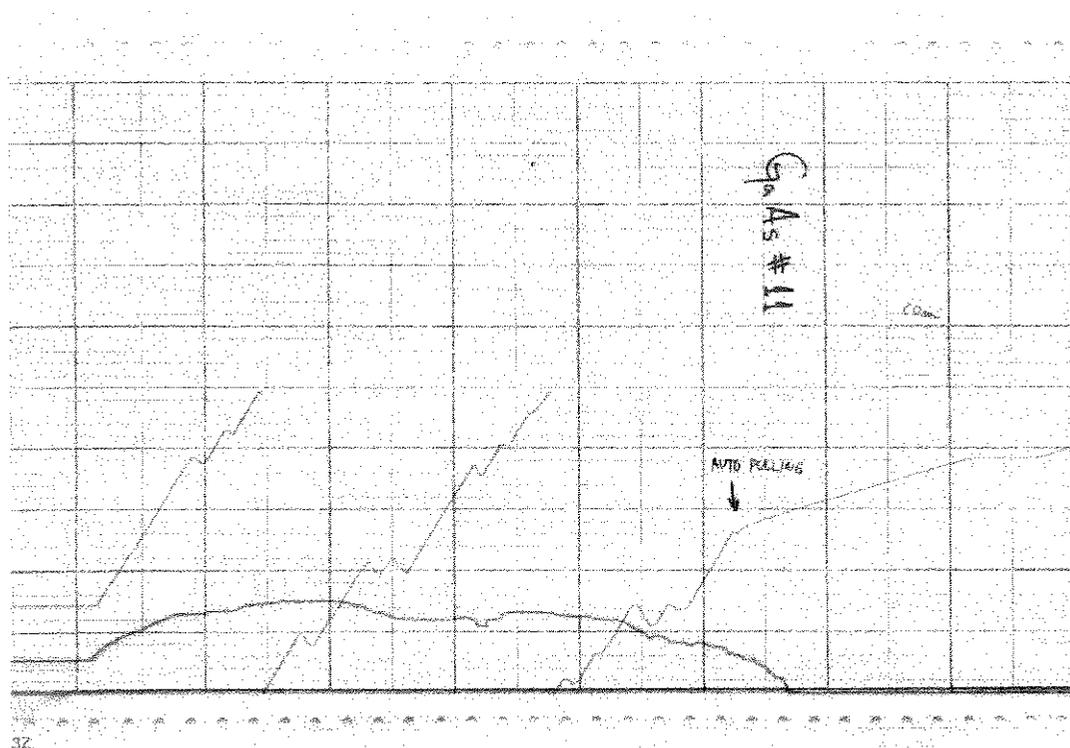


Figura 4.10 - Exemplo do registro de variáveis do processo de crescimento.

Na figura 4.10, o registro em vermelho é o da massa do cristal, que pode ser relacionado diretamente com o raio do tarugo em crescimento, para esta medida cada divisão do papel de registro equivale a 1cm de raio. O registro em verde é o da temperatura do cadinho e para esta medida cada divisão equivale a 5°C. A corrente do "melt contact device" é registrada em azul e como pode ser visto na figura 4.10 o ganho reservado para este canal não foi adequadamente selecionado pelo fabricante do sistema. O problema é que as entradas do registrador são saídas da interface que é controlada pelo programa de controle do sistema do qual não nos foi fornecido os arquivos "fonte". Isto configura um sério problema para o sistema de crescimento como um todo, uma vez que o seu programa de controle está muito longe de ter uma interface "amigável" com o usuário e não há como modificá-lo. Todavia, com relação ao registro do sinal do "melt contact device", apesar da escala não ser muito adequada ainda é possível basear-se neste registro para se ter certeza do contato da semente com o melt.

Na figura 4.10 também pode-se observar que somente depois de aproximadamente 1 hora de registro (cada divisão na horizontal equivale a 20min) é que a leitura de massa (em vermelho) fica coerente, ou seja, registra o aumento da massa e conseqüentemente do diâmetro do cristal com a diminuição da temperatura, sendo que o aumento do diâmetro já era visível pelo monitor de TV.

Assim que o sinal de massa estava sendo coerentemente registrado e o diâmetro atingia por volta de 1cm, era comandado o "*Auto Pulling*" no programa de controle o qual automaticamente varia a temperatura do cadinho para manter o diâmetro programado. Pode-se notar a atuação do programa na temperatura no cadinho pela mudança de "comportamento" da linha verde da figura 4.10. Com uso deste modo de operação do programa o corpo do cristal (figura 4.11) era crescido com diâmetro razoavelmente constante, como mostra o registro em vermelho da figura 4.10 (medida de massa diretamente relacionada com o diâmetro do cristal).

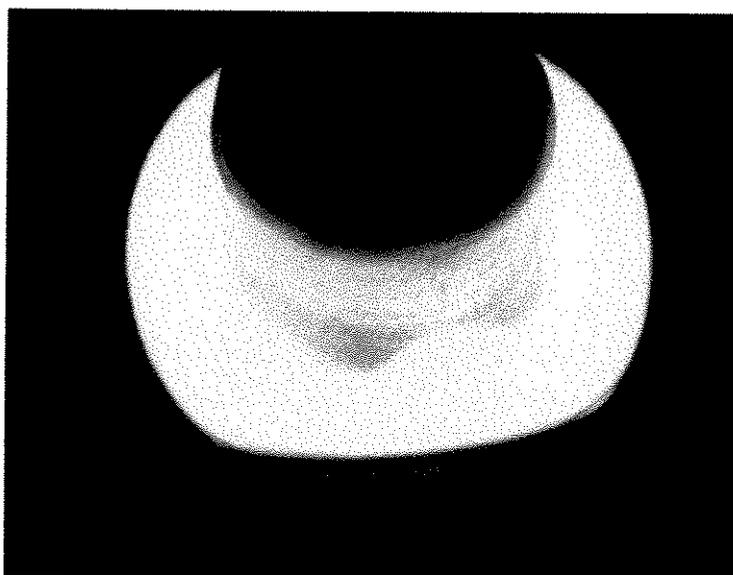


Figura 4.11 - Crescimento do corpo de um tarugo de GaAs.

Com o consumo de todo o *melt*, era comandada no programa de controle a rotina de "*Pulling Stop*", que determinava o puxamento do cristal com uma velocidade maior que a de crescimento até que este se desligasse do melt e do encapsulante (figura 4.12). A decisão de se comandar o "*Pulling Stop*" podia ser feita em parte baseada na observação do monitor de TV e em parte na leitura do valor da massa do cristal mostrado na tela do microcomputador (quando este atingia a massa de GaAs policristalino utilizada).

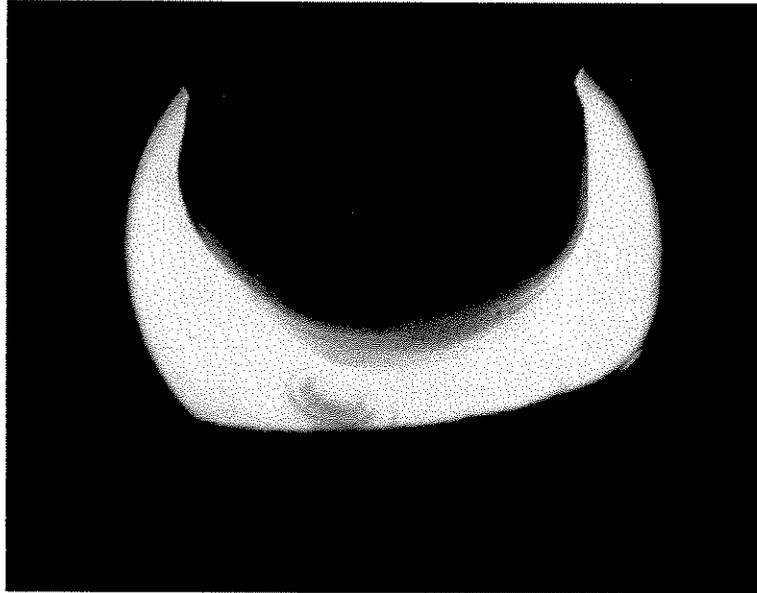


Figura 4.12 - Final do crescimento de um cristal de GaAs.

Quando o cristal se desligava do encapsulante o seu puxamento era interrompido e a temperatura do cadinho era baixada a uma taxa de $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até atingir a temperatura ambiente. Isto era feito automaticamente pela rotina "*Cooling Down*" do programa de controle.

Após a temperatura do cadinho atingir a temperatura ambiente, a câmara era aberta e o cristal retirado (figura 4.13).

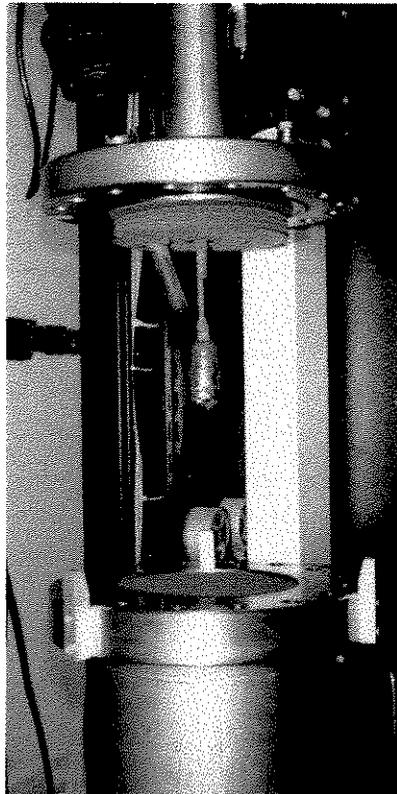


Figura 4.13 - Final do processo de crescimento - abertura da câmara.

4.3 - Caracterização

A principal característica a ser otimizada desta série de crescimentos de GaAs era o controle do diâmetro destes tarugos cristalinos. Assim, após o crescimento, cada tarugo de GaAs tinha o diâmetro de seu "corpo" medido em três pontos e era feito o cálculo do valor médio e do desvio médio.

Para caracterizar este lote de crescimentos, um tarugo foi escolhido para ser cortado em lâminas e estas foram submetidas a medidas de efeito Hall e contagem de EPD.

As medidas de efeito Hall foram feitas utilizando o mesmo método aplicado para as amostras de GaSb, descrito em 3.2.3, a menos dos contatos que eram feitos nestas amostras com índio e não com estanho como naquelas.

A contagem de EPD foram feitas em lâminas polidas da mesma forma que as de GaSb e atacadas com KOH a 300°C [3], para revelação dos defeitos cristalinos.

4.4 - Resultados e Discussão

A tabela 4.2 é um resumo dos crescimentos de GaAs realizados relacionando o diâmetro dos tarugos e as condições de crescimento/parâmetros do programa de controle alterados para se chegar ao crescimento de tarugos de 25mm de diâmetro com baixo desvio. As amostras GaAs#1, e GaAs #2 não constam nesta tabela porque elas foram crescidas durante o teste de pré-aceitação do sistema de crescimento, em condições de crescimento diferentes das demais.

GaAs	Diâmetro Médio do Tarugo (mm)	Desvio Médio da Medida do Diâmetro (%)	Condições/Parâmetros de Crescimento
#3	14	35	Sem leitura de massa Auto Pulling inoperante
#4	18	50	Tentativa de crescimento no modo manual
#5	20	25	Leitura de massa OK! Pane no programa
#6	19	21	Leitura de massa OK! Auto Pulling no final do tarugo
#7	19	42	Idem anterior
#8	17	10	Auto Pulling OK! Diâmetro programado=25mm
#9	21	4	Auto Pulling OK! Diâmetro programado=28mm
#10	26	7	Auto Pulling OK! Diâmetro programado=35mm
#11	25	8	Diâmetro programado=33mm
#12	24	5	Diâmetro programado=31mm
#13	26	5	Diâmetro programado=30mm
#14	27	26	Diâmetro programado=26mm
#15	27	1	Diâmetro programado=26mm

Tabela 4.2 - Crescimentos de GaAs - relação entre parâmetros de crescimento e diâmetros dos tarugos cristalinos.

Os crescimentos GaAs#3 ao GaAs#7 constituem uma fase de "reconhecimento" do equipamento, uma vez que somente a partir do GaAs#8 é que tivemos o modo "Auto Pulling" do programa de controle efetivamente funcionando. Até então, como podemos observar na tabela 4.2, os crescimentos foram feitos em parte no modo manual e em parte (quando possível) no automático e os desvios médios nas medidas de diâmetros dos tarugos de GaAs registrados na tabela 4.2 apresentam valores de até 50%. Nesta fase das experiências vários problemas de instalação do sistema de crescimentos foram resolvidos (refrigeração da câmara, conexões elétricas, hidráulicas, e de vácuo, etc).

O final dos tarugos GaAs#6 e GaAs#7 foram crescidos no modo "Auto Pulling", o que demonstrou ser este modo de operação confiável. A partir do GaAs#8 o "corpo" dos tarugos foram todos crescidos no modo "Auto Pulling", e pode-se verificar que o desvio médio das medidas dos diâmetros dos tarugos baixou sensivelmente, todavia havia uma discrepância entre o diâmetro programado e o diâmetro real dos tarugos.

Do crescimento GaAs#8 ao GaAs#13 tentou-se ajustar o diâmetro programado para obter-se um tarugo com 25mm de diâmetro em seu corpo. A princípio imaginamos que a diferença entre o diâmetro programado e o obtido era um problema do programa de controle e tentamos obter uma relação linear entre os dois valores, todavia, não foi possível encontrar uma relação fixa entre diâmetro programado e o obtido. Isto foi atribuído à variação da leitura de massa com a flutuação da temperatura da água de refrigeração durante o processo de crescimento e de um dia para outro, alterando assim o controle do diâmetro de uma experiência para outra. A temperatura da água de refrigeração variava entre 10°C e 20°C de um dia para outro, dependendo da temperatura ambiente. E durante um processo de crescimento a temperatura da célula de carga tendia a subir cerca de 3°C do início ao final do processo, o que poderia provocar variações no diâmetro do tarugo de até 10mm.

No crescimento do tarugo GaAs#14 instalamos um aquecedor em série com a entrada da água de refrigeração do nosso sistema de crescimento usando um termopar como sensor de temperatura colocado na célula de carga e um controlador de temperatura do tipo proporcional na tentativa de manter a temperatura da célula em torno dos 20°C. No GaAs#14 o controle da temperatura não foi bom porque o controlador não estava bem ajustado e isto afetou o controle do diâmetro do tarugo ficando o seu desvio médio em 26%. Mas no GaAs#15, a temperatura da água de refrigeração foi controlada com sucesso em 20°C ± 1°C e o resultado foi excelente: boa correlação entre diâmetro programado e obtido e baixo desvio médio da medida do seu diâmetro ao longo do "corpo" do tarugo. Com esta experiência demos por encerrada a fase de calibração do sistema automático de puxamento.

Do tarugo GaAs#13 foram cortadas lâminas de seu "corpo", as quais apresentaram as seguintes características:

- Tipo-n
- $n_{300} = 1,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- $\mu_{300} = 692 \text{ cm}^2/\text{V.s}$
- EPD entre 2×10^3 e $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$

O EPD demonstra uma grande variação em função da posição da lâmina em que foi feita a contagem dos defeitos (na borda há mais defeitos), mas está dentro do aceitável para esta técnica de crescimento [4].

Com relação a caracterização elétrica destas amostras os valores de densidade de portadores e de mobilidade a 300K, segundo Walukiewicz e colaboradores [5],

apontam para uma taxa de compensação (θ) maior que 0,9. Atribuímos este alto valor de θ ao fato do GaAs policristalino utilizado nesta série de crescimentos ser de baixa pureza, por se tratar de sobras de puxamentos LEC.

4.5 - Conclusão

Com esta série de crescimentos de GaAs obtivemos os seguintes resultados:

- O domínio da técnica LEC para o crescimento de tarugos de GaAs.
- A identificação e solução de vários problemas de instalação do sistema.
- A calibração do modo "Auto Pulling" para crescimento do "corpo" dos tarugos com 25mm.
- Menor custo operacional para esta fase de reconhecimento e calibração do sistema de crescimento, realizado por meio de crescimentos de GaAs ao invés de InP. O GaAs policristalino utilizado é muito mais barato que o InP e também o volume de N₂ ultra-puro utilizado para pressurizar a câmara é menor.
- Crescimento de 13 tarugos monocristalinos de GaAs, dos quais 7 em condições de fornecer lâminas com diâmetro entre 21 e 27 mm com características elétricas e cristalinas suficientes para pesquisa em dispositivos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 4

1. R. McGuigan, R. N. Thomas, D. L. Barrett, G. W. Eldridge, R. L. Messham and B. W. Swanson, *J. Cryst. Growth* 76(1986)217.
2. G. Jacob, M. Duseaux, J. P. Farges, M. M. B. Van Den Boom and P. J. Rosksnoer, *J. Cryst. Growth* 61(1983)417.
3. J. G. Grambmaier and C. B. Watson, *Phys. Stat. Sol.* 32(1969)K13.
4. P. S. Burggraaf, *Semiconductor International* June, 1982, p. 44-68.
5. W. Walukiewicz, L. Lagowski, L. Jastrzebski, M. Lichtensteiger and H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.* 50(1979)899.

5 - CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE InP

Fosfeto de índio (InP) é um material de grande interesse para a indústria de opto-eletrônica, pois lâminas monocristalinas deste material são utilizadas como substratos para a fabricação de lasers operando em 1310nm e 1550nm, para o uso em telecomunicações.

As principais técnicas de crescimento de monocristais de InP são: *Gradient Freeze* (GF) [1], *Vertical Gradient Freeze* (VGF) [2] e *Liquid Encapsulated Czochralski* (LEC) [3], sendo esta última a técnica mais utilizada para a produção de lâminas para o processamento de dispositivos, e a escolhida para a realização deste trabalho.

Foram crescidos tarugos de InP, orientados na direção $\langle 100 \rangle$, não dopados, dopados tipo-n, tipo-p e semi-isolantes, visando a obtenção de lâminas destes tarugos com características elétricas e cristalinas suficientes para serem utilizadas como substratos de dispositivos opto-eletrônicos.

Uma proposta original deste trabalho foi o uso de cadinhos de crescimento feitos de carbono vítreo em lugar dos tradicionais cadinhos de quartzo e nitreto de boro pirolítico (PBN) [4], este assunto é discutido em 5.4.1.

5.1 - O Sistema de Crescimento

O sistema de crescimento utilizado para o puxamento dos tarugos de InP foi o mesmo utilizado para os de GaAs, descrito em 4.1.

Para a produção de policristais de InP para servirem de matéria-prima para o puxamento de monocristais deste material, foi construído no LPD um sistema de síntese de InP pelo método *Synthesis Solution Difusion* (SSD) constituindo-se no tema da dissertação de mestrado do aluno Cláudio R. Miskys. Um diagrama esquemático desta técnica pode ser visto na figura 5.1.

Comercialmente o InP policristalino é sintetizado de modo semelhante ao representado na figura 5.1, só que sob maior temperatura nas regiões do índio (In) e do fósforo (P), com isto a pressão dentro da ampola de síntese é maior e o processo só é possível de ser realizado em câmaras adequadamente pressurizadas. A vantagem da técnica SSD sobre a utilizada comercialmente é o sistema em que ela é realizada é muito mais simples e seguro por não necessitar ser pressurizado, além disto, pelo fato da síntese ocorrer em temperaturas mais baixas, há menor incorporação de silício (Si) proveniente da ampola e cadinho de quartzo. A desvantagem da técnica SSD em comparação com a comercial está no tempo necessário para a síntese: cerca de 20 dias contra algumas horas num sistema a alta pressão.

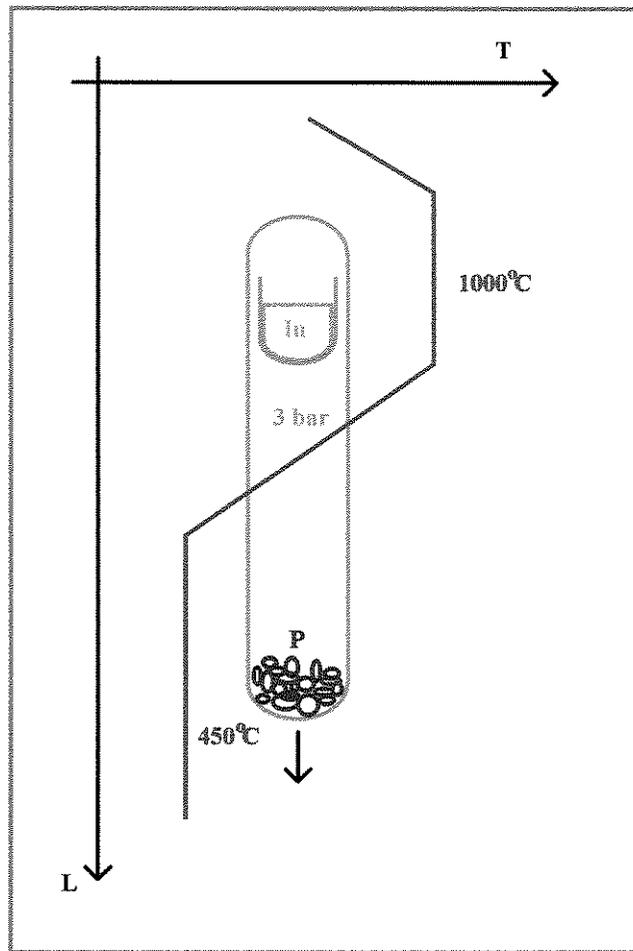


Figura 5.1 - Diagrama esquemático da técnica SSD para síntese de InP.

5.2 - A Técnica de Crescimento

A matéria-prima utilizada nesta série de crescimentos foi a seguinte:

1. O InP policristalino de três origens:
 - da InPact Crismatec, com $n_H < 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
 - da Johnson Matthey, com $n_H = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
 - sintetizado no próprio LPD pelo método SSD [5], com $n_H = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$
2. Os cadinhos (de 50mm de diâmetro externo por 50mm de altura), de três materiais:
 - Quartzo, da GTE Sylvania
 - PBN, também da GTE Sylvania
 - Carbono Vítreo, da Fractal Tecnológica
3. As sementes da InPact Crismatec:
 - com $n_H < 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$
 - com EPD $< 1 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$
 - orientadas na direção $\langle 100 \rangle$
4. O encapsulante, B_2O_3 , de dois fornecedores:
 - Johnson Matthey, com 32g e 200ppm de H_2O
 - Tomyama, com 31g e 220ppm de H_2O

Os procedimentos de crescimento dos cristais de InP são semelhantes àqueles adotados para o crescimento dos de GaAs, conforme descritos a seguir:

1. Os cadinhos utilizados eram limpos com a seguinte seqüência de passos:
 - molho de Extran:H₂O DI - 1:20 por 24h e enxagüe com H₂O DI. (Extran é uma marca registrada Merk)
 - ataque com NH₄OH:H₂O₂:H₂O DI - 7:2:1 por 30min e enxagüe com H₂O DI.
 - ataque com HCl:H₂O₂:H₂O DI - 8:1:1 por 30min e enxagüe com H₂O DI.
 - secagem com N₂.
 - tratamento térmico a 1200°C, em vácuo de 1×10^{-3} mbar, por 1h.
2. Limpeza do InP policristalino e semente:
 - banho em solventes orgânicos de pureza Grau Eletrônico (Tricloroetileno, Acetona, Metanol) em ultra-som e enxagüe com H₂O DI.
 - ataque com HCl:H₂O DI - 1:1 por 10min e enxagüe com H₂O DI.
 - secagem com N₂.
3. Carregamento da câmara e tratamentos térmicos preliminares em vácuo para eliminação de umidade idênticos aos do crescimento de GaAs.
4. Pressurização inicial da câmara a 30bar com N₂ ultra-puro.
5. Aquecimento do cadinho até a fusão do InP de maneira análoga ao do crescimento de GaAs, com a temperatura final de 1060°C. Depois que o InP se fundia, a pressão da câmara era ajustada para 38bar, uma vez que, com o aquecimento do cadinho ela passava de 30bar para 50bar.
6. Estabelecimento da interface sólido-líquido idêntico ao do crescimento de GaAs.
7. O crescimento do "ombro" era feito seguindo o método proposto por Yoshida e colaboradores [6] através do qual se evita um problema típico do crescimento de tarugos de InP na direção <100>: a formação de *twins*. O método utilizado consiste em se crescer o "ombro" do tarugo com um ângulo de 90°, o que é feito, depois que a semente está em contato com o melt, baixando-se a temperatura do cadinho cerca de 7°C sem o puxamento da semente. Tanto a semente quanto o cadinho estão com seus movimentos de rotação nesta etapa do processo, 25RPM horários para a semente e 10RPM anti-horários para o cadinho. A figura 5.1 é uma foto do monitor de TV no momento em que o "ombro" de um tarugo de InP estava sendo crescido.
8. Assim que o "ombro" do cristal atingia o diâmetro desejado (cerca de 25mm) o crescimento do "corpo" do tarugo era iniciado com velocidade de puxamento igual a 1,7 cm/h. A escolha dos valores de velocidades citados anteriormente foram arbitrados com base no trabalho de W. A. Bonner [4] o qual sugere estes valores para a obtenção de uma interface sólido-líquido favorável ao crescimento de monocristais (sem *twins*). O valor de pressão utilizado foi escolhido com base no trabalho de Coquille e colaboradores [5].

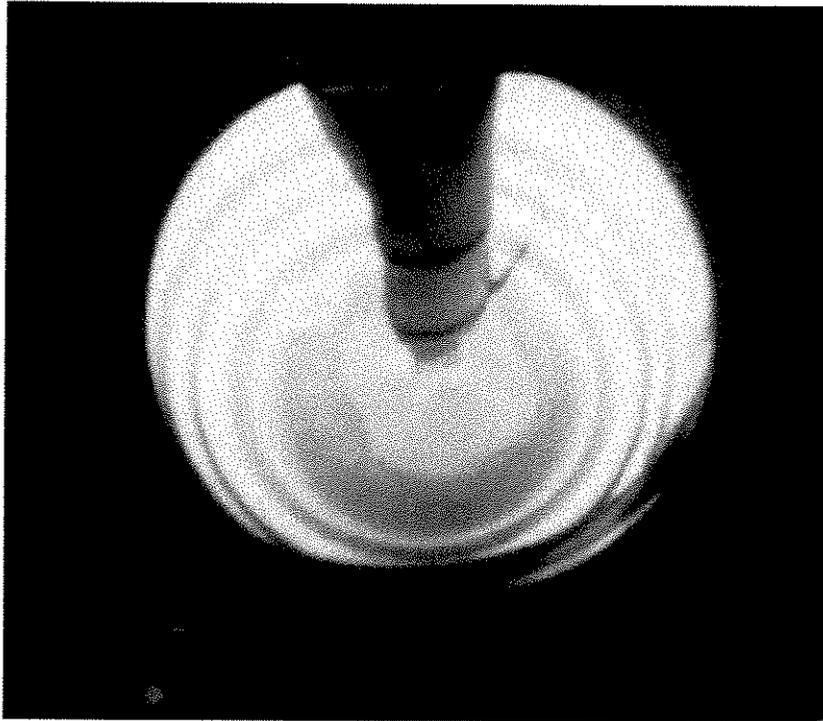


Figura 5.1 - Crescimento do "ombro" de um tarugo de InP.

9. Não foi possível utilizar o modo de crescimento com controle de diâmetro automático (*Auto Pulling*) do programa de controle para o crescimento do "corpo" dos tarugos de InP, pois a célula de carga do sistema deixou de funcionar com o aumento da pressão da câmara para 38bar. Assim, o diâmetro dos tarugos eram controlados no modo manual, através da visualização do processo pelo monitor de TV e atuação nas rampas de subida e descida de temperatura. A figura 5.2 é uma foto de um tarugo típico de InP onde pode-se observar o o "ombro" abrupto e o "corpo" com o diâmetro razoavelmente controlado.



Figura 5.2 - Foto de um tarugo de InP típico.

10. Foram usadas as rotinas de interrupção de crescimento (*Pulling Stop*) e resfriamento automático do cadinho (*Cooling Down*) de maneira idêntica ao do crescimento de GaAs.
11. Por fim, a abertura da câmara, a retirada do tarugo e a limpeza da câmara. Ao contrário do que acontecia no caso do crescimento de GaAs, para o crescimento de InP a câmara de crescimento tinha de ser obrigatoriamente limpa a cada experiência. Isto era necessário porque o depósito de fósforo (P) nas paredes internas da câmara, após cada crescimento de InP (figura 5.3), era muito maior que o de arsênio (As) no caso do GaAs. Felizmente a maior parte deste depósito era de fósforo vermelho (P_4) e uma pequena parte de fósforo branco (P_2). O P_4 é estável à temperatura ambiente e em contato com o ar, o P_2 não - entra em combustão. Na abertura da câmara observa-se a ignição do P_2 que não chega a incendiar, por estar em pequena quantidade, mas libera muita fumaça. Consumido o P_2 resta o P_4 que não chega a representar um grande risco, mas se acidentalmente for aquecido em presença de ar, grande seria o incêndio. Logo, por medida de segurança, retirado o cristal da câmara, esta é limpa em seguida. Isto é feito retirando-se os elementos de grafite da câmara e passando sobre as paredes de inox lenço de papel tipo Kleenex para retirada do excesso de P_4 repetindo o mesmo procedimento com uma esponja tipo Scotch Britte.

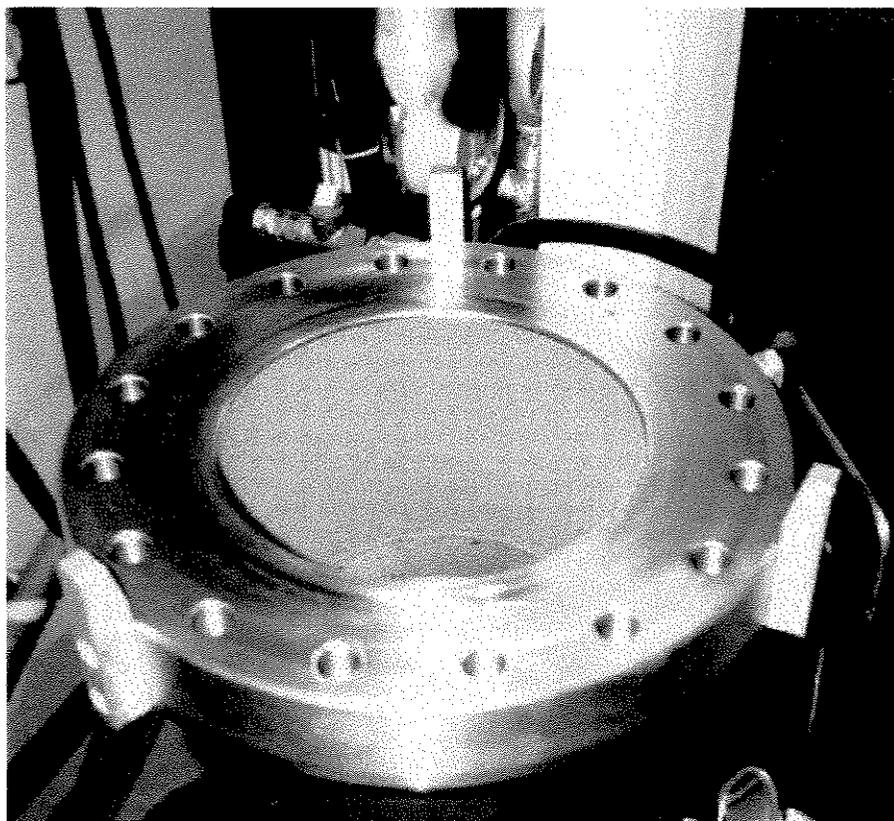


Figura 5.3 - Abertura da câmara - paredes internas com visível depósito de P_4 .

Os elementos de grafite (aquecedor, isolantes térmicos e etc) não são limpos da mesma forma que a câmara, ficando sua limpeza por conta de um posterior aquecimento do cadinho a 1000°C em vácuo.

5.3 - Caracterização

Lâminas do início e final de cada tarugo de InP foram caracterizadas por medida de efeito Hall e contagem de EPD.

A medida de efeito Hall era feita em amostras de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ retiradas da região central das lâminas. Os contatos nestas amostras eram feitos em seus vértices com In para InP tipo-n e com In:Zn 2% para o tipo-p. A medida era feita a 300K e a 77K no mesmo sistema utilizado para as amostras de GaSb e GaAs.

A contagem de EPD era feita em lâminas polidas num processo mecânico-químico com solução de Bromo:Metanol 2% e depois atacadas com $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HBr} - 2:1$ por 2min para revelação dos defeitos cristalinos [8]. A contagem era feita com auxílio de um microscópio óptico acoplado a uma câmara Polaroid. A figura 5.4 é um exemplo de foto utilizada na contagem de EPD.

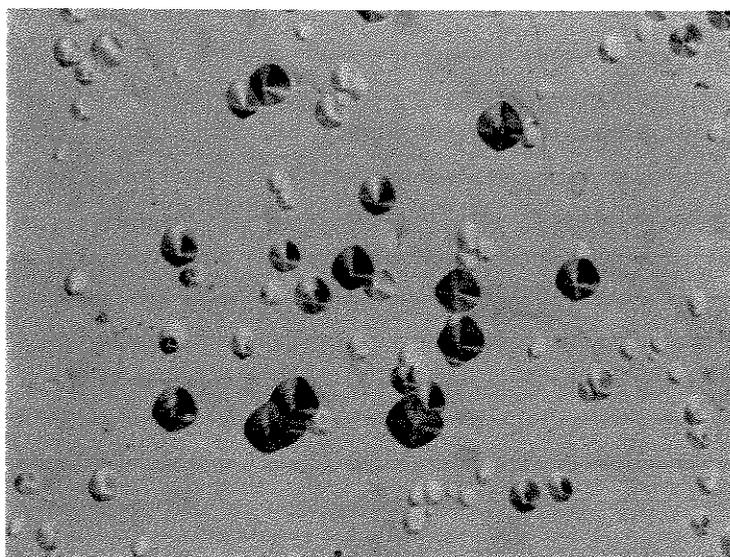


Figura 5.4 - Foto utilizada para contagem de EPD - aumento de 200 vezes.

Algumas de nossas amostras foram caracterizadas por espectroscopia de massa por descarga elétrica (*Glow Discharge Mass Spectroscopy* - GDMS) na Enrisorse - Itália e por fotoluminescência a 2K (PL). Um dos cadinhos foi caracterizado por Fluorescência de Raios-X (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence* - EDXRF) no Instituto de Química - Unicamp.

5.4 - Resultados e Discussão

Foram crescidos 16 tarugos de InP dos quais dois (InP#1 e InP#2) durante o teste de pré-aceitação do sistema de crescimento em condições bastante precárias de limpeza (este teste foi realizado na ECM Physitherm - empresa fabricante do sistema) e portanto sem importância com cômputo dos resultados da caracterização.

Dos demais 14 tarugos, 7 foram crescidos sem adição intencional de dopantes, 3 dopadas tipo-n com enxofre (S), 2 dopadas tipo-p com zinco (Zn) e 2 dopadas semi-isolantes com ferro (Fe).

5.4.1 - InP Não Dopado - Caracterização Elétrica

Das amostras crescidas de InP não dopado, a InP#4 apresentou muitos *twins* devido a problemas no sistema de crescimento, e seus dados não foram computados na tabelas de dados de caracterização. As tabelas 5.1 e 5.2 são resumos das caracterizações elétricas feitas por medida de efeito Hall a 300K e 77K respectivamente. Todas as amostras são do tipo-n.

InP Não Dopado - Caracterização Elétrica a 300K							
InP	n (cm ⁻³)		μ (cm ² /V.s)		n _A / n _D		Cadinho
	início	final	início	final	início	final	
#3	7,6x10 ¹⁵	2,1x10 ¹⁶	3,6x10 ³	3,5x10 ³	0,5	0,3	Quartzo
#10	4,1x10 ¹⁵	5,6x10 ¹⁵	3,4x10 ³	3,6x10 ³	0,8	0,6	Quartzo
#11	3,3x10 ¹⁵	4,2x10 ¹⁵	4,1x10 ³	3,9x10 ³	0,5	0,6	PBN
#12	1,0x10 ¹⁶	2,2x10 ¹⁶	3,8x10 ³	3,5x10 ³	0,3	0,3	Carb. Vítreo
#14	6,1x10 ¹⁶	8,6x10 ¹⁶	3,0x10 ³	3,2x10 ³	0,2	0,1	Carb. Vítreo
#16	1,5x10 ¹⁶	3,0x10 ¹⁶	3,7x10 ³	3,5x10 ³	0,3	0,2	Carb. Vítreo

Tabela 5.1 - Caracterização elétrica das amostras de InP não dopado por medida de efeito Hall a 300K.

InP Não Dopado - Caracterização Elétrica a 77K							
InP	n (cm ⁻³)		μ (cm ² /V.s)		n _A / n _D		Cadinho
	início	final	início	final	início	final	
#3	6,0x10 ¹⁵	1,5x10 ¹⁶	1,0x10 ⁴	1,2x10 ⁴	0,6	0,3	Quartzo
#10	3,2x10 ¹⁵	4,2x10 ¹⁵	1,5x10 ⁴	1,4x10 ⁴	0,6	0,5	Quartzo
#11	2,8x10 ¹⁵	3,5x10 ¹⁵	2,4x10 ⁴	2,1x10 ⁴	0,4	0,3	PBN
#12	7,7x10 ¹⁵	1,6x10 ¹⁶	1,6x10 ⁴	1,1x10 ⁴	0,3	0,3	Carb. Vítreo
#14	3,6x10 ¹⁶	6,4x10 ¹⁶	6,6x10 ³	4,6x10 ³	0,3	0,4	Carb. Vítreo
#16	1,2x10 ¹⁶	2,8x10 ¹⁶	1,4x10 ⁴	1,1x10 ⁴	0,2	0,2	Carb. Vítreo

Tabela 5.2 - Caracterização elétrica das amostras de InP não dopado por medida de efeito Hall a 77K.

Comparando os resultados da caracterização elétrica de nossas amostras com resultados da literatura [7,9,10,11] e com especificações comerciais [12] podemos construir a tabela 5.3.

InP	n (cm ⁻³)		μ (cm ² /V.s)	
	300K	77K	300K	77K
Literatura	3,5x10 ¹⁵ – 5,0x10 ¹⁶	2,6x10 ¹⁵ – 4,0x10 ¹⁶	3,2x10 ³ – 4,7x10 ³	7,5x10 ³ – 2,8x10 ⁴
Comercial	2,0x10 ¹⁵ – 1,0x10 ¹⁶	2,0x10 ¹⁵ – 8,0x10 ¹⁶	4,0x10 ³ – 4,5x10 ³	2,0x10 ⁴ – 3,0x10 ⁴
Todas nossas amostras	3,3x10 ¹⁵ – 8,6x10 ¹⁶	2,8x10 ¹⁵ – 6,4x10 ¹⁶	3,0x10 ³ – 4,1x10 ³	4,6x10 ³ – 2,4x10 ⁴
Amostras #3, #10 e #11	3,3x10 ¹⁵ – 2,1x10 ¹⁶	2,8x10 ¹⁵ – 1,5x10 ¹⁶	3,4x10 ³ – 4,1x10 ³	1,0x10 ⁴ – 2,4x10 ⁴
Amostra #11	3,3x10 ¹⁵ – 4,2x10 ¹⁵	2,8x10 ¹⁵ – 3,5x10 ¹⁵	3,9x10 ³ – 4,1x10 ³	2,1x10 ⁴ – 2,4x10 ⁴

Tabela 5.3 - Comparação das caracterização elétrica das amostras crescidas de InP não dopado com resultados da literatura e especificações comerciais.

Vemos na tabela 5.3 que o conjunto de todas as nossas amostras apresentam valor máximo de n a 300K e a 77K maior que os valores da literatura e das especificações comerciais, e que o valor de mínimo de μ a 300K e a 77K está abaixo dos valores equivalentes da literatura e comerciais. Isto ocorre por conta das amostras de InP que foram crescidas em cadinhos de carbono vítreo. O uso deste tipo de cadinho é um trabalho ainda na sua fase inicial e as características elétricas das primeiras amostras de InP ainda estão um pouco abaixo do que consideramos ideal, mas acreditamos que é possível uma otimização destas características como veremos adiante.

Se considerarmos somente as nossas amostras crescidas em cadinhos de quartzo e PBN vemos que a nossa gama de resultados está dentro da faixa reportada na literatura, mas fora das especificações comerciais. Para garantir as especificações comerciais listadas na tabela 5.3, certamente o cadinho utilizado para o crescimento deve ser de PBN. Isto pode ser visto através dos resultados em nossas amostras crescidas com este tipo de cadinho - eles estão dentro da faixa comercial.

Os crescimentos de InP em cadinhos de carbono vítreo foram feitos porque tanto os cadinhos de quartzo como os de PBN não são totalmente reaproveitáveis. O cadinho de quartzo se quebra durante o resfriamento no final de cada processo de crescimento LEC porque o encapsulante que sobra dentro dele adere às suas paredes, e os seus coeficientes de dilatação são muito diferentes. Já o cadinho de PBN pode ser reutilizado de 5 a 10 vezes, pois a aderência do encapsulante às suas paredes é menos severa, mas ainda assim observa-se um processo de “escamação” das suas paredes internas que resultam na sua perda. Os cadinhos de carbono vítreo são totalmente reutilizáveis e o preço de um cadinho deste material não chega ser o dobro de um de quartzo, enquanto que um cadinho de PBN custa cerca de 20 vezes mais que um de quartzo.

Para testar a viabilidade dos cadinhos de carbono vítreo do ponto de vista da qualidade elétrica do InP crescido e o reaproveitamento do cadinho após o processo de crescimento, realizamos uma série de crescimentos de InP não dopado (InP#10, InP#11, InP#12) utilizando o mesmo InP policristalino e condições de crescimento, só mudando o material de que eram feitos os cadinhos: de quartzo, PBN e carbono vítreo

respectivamente. Em termos de caracterização elétrica (medidas de efeito Hall a 300K), os resultados são exibidos na tabela 5.4.

300K	CADINHOS		
CARACTERÍSTICAS	PBN	QUARTZO	CARBONO VÍTREO
DENS. PORTADORES (cm ⁻³)	3.3x10 ¹⁵	4.1x10 ¹⁵	1.0x10 ¹⁶
MOBILIDADE (cm ² /V.s)	4.1x10 ³	3.4x10 ³	3.9x10 ³
RESISTIVIDADE (ohm.cm)	4.6x10 ⁻¹	4.4x10 ⁻¹	1.6x10 ⁻¹
TAXA DE COMPENSAÇÃO	0.5	0.8	0.3

Tabela 5.4 - Características elétricas dos crescimentos InP#10, InP#11 e InP#12 crescidos em cadinhos de quartzo, PBN e carbono vítreo.

Na tabela 5.4, se considerarmos que a densidade de portadores (n_H) é igual a densidade de doadores menos a de aceitadores ($n_D - n_A$) e que a taxa de compensação obtida segundo os cálculos de Walukiewicz e colaboradores [13] é igual a n_A/n_D , podemos então calcular a densidade de impurezas residuais dada por $n_D + n_A$ para cada amostra. Assim sendo, a amostra crescida em cadinho de PBN (InP#11) apresenta $n_D + n_A$ igual a $9,9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a crescida em cadinho de carbono vítreo (InP#12) apresenta $n_D + n_A$ igual a $1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e a crescida em cadinho de quartzo (InP#10) tem $n_D + n_A$ igual a $3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

A julgar somente pelo valor de n_H , concluiríamos que a amostra crescida em cadinho de carbono vítreo é a que apresenta maior dopagem residual da série, mas se levarmos em conta os cálculos da densidade de impurezas residuais apresentado anteriormente, vemos que esta amostra apresenta maior pureza que a crescida utilizando-se cadinho de quartzo. Esta conclusão é corroborada pelos resultados das outras técnicas de caracterização apresentados a seguir.

Os resultados das medidas de fotoluminescência a 2K são apresentados nas figuras 5.5 à 5.8.

A figura 5.5 apresenta os espectros normalizados de fotoluminescência das três amostras da série utilizando-se uma baixa densidade de potência de excitação (4 mW/cm^2). Nesta figura podem ser identificadas as regiões relativas às transições excitônicas (em cerca de 1,415eV) e as relativas a impurezas aceitadoras (em torno de 1,375eV). Tomamos a relação entre as intensidades do maior pico da região excitônica e da banda de aceitadores para comparar os espectros. Assim, vemos que a banda de aceitadores domina o espectro das amostras InP#10 e InP#12, crescidas utilizando-se cadinhos de quartzo e carbono vítreo respectivamente, enquanto que no espectro da amostra InP#11 (crescida utilizando-se cadinho de PBN) ambas as regiões apresentam intensidade de emissão da mesma ordem de grandeza.

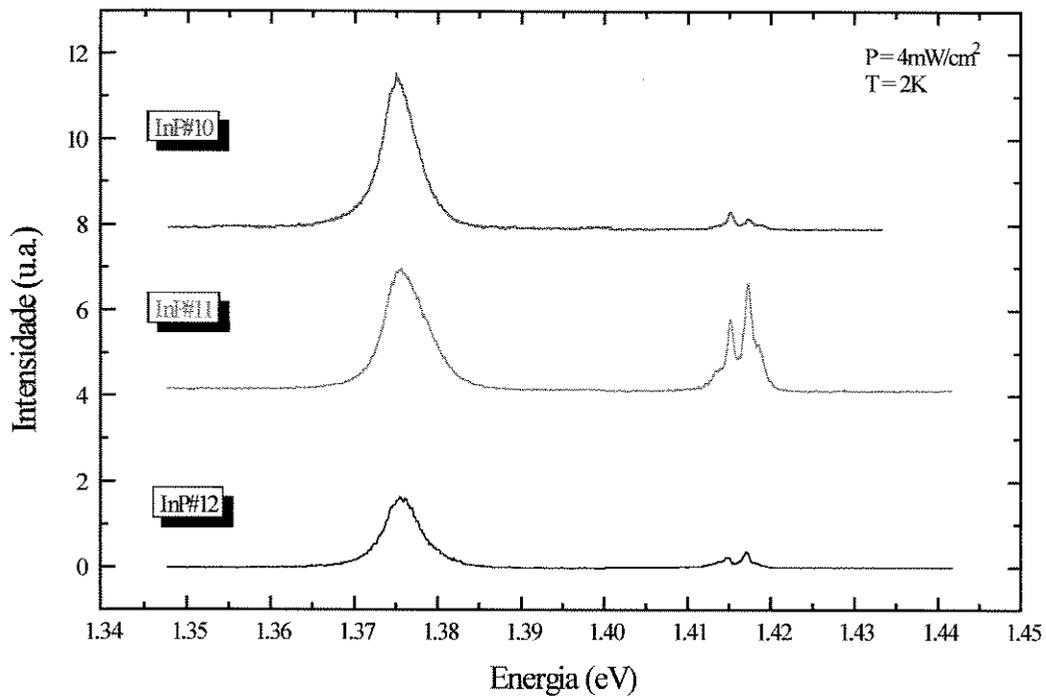


Figura 5.5. - Espectros normalizados de fotoluminescência a 2K para as amostras InP#10, InP#11 e InP#12 utilizando-se baixa densidade de potência de excitação.

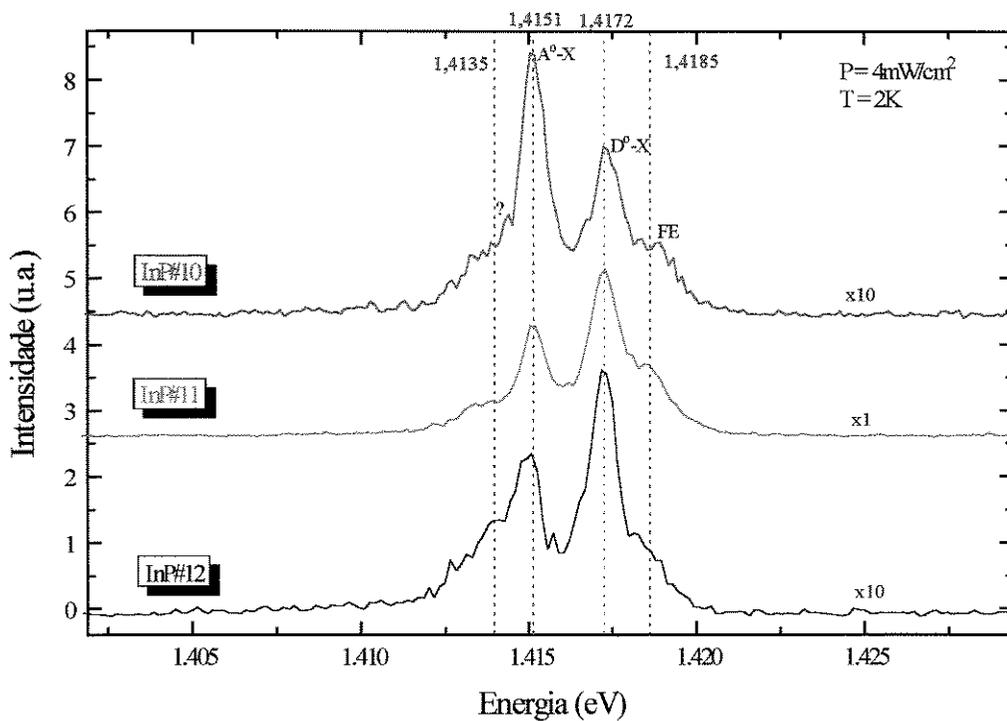


Figura 5.6. - Espectros de fotoluminescência a 2K para as amostras InP#10, InP#11 e InP#12 utilizando-se baixa densidade de potência de excitação (região excitônica).

Na figura 5.6 vemos a região excitônica dos espectros em detalhe. A resolução de vários picos de éxcitons ligados é característica de material de alta pureza [14]. A estrutura a 1,4185eV foi atribuída a recombinação de éxcitons livres (FE). Os picos a 1,4172eV e 1,4151eV estão associados com éxcitons ligados a doadores neutros (D^0-X) e a éxcitons ligados a aceitadores neutros (A^0-X) respectivamente. A origem do “ombro” a 1,4135eV é ainda desconhecida [15]. Nas amostras InP#11 e InP#12 o pico relativo a D^0-X^0 domina os espectros enquanto que na InP#10 é o pico relativo a A^0-X^0 é que domina.

Os espectros normalizados das três amostras utilizando uma densidade de potência de excitação maior (40mW/cm^2) são apresentados na figura 5.7. Estas medidas foram feitas com o objetivo de se analisar a banda de aceitadores dos espectros destas amostras. Em todos os espectros foi observado um aumento da intensidade dos picos da região excitônica. Para as amostras InP#11 e InP#12, crescidas utilizando cadinhos de PBN e carbono vítreo, este efeito é mais evidente. Para a amostra InP#11 as linhas excitônicas ainda podem ser resolvidas, enquanto que para a amostra InP#12 isto se torna mais difícil.

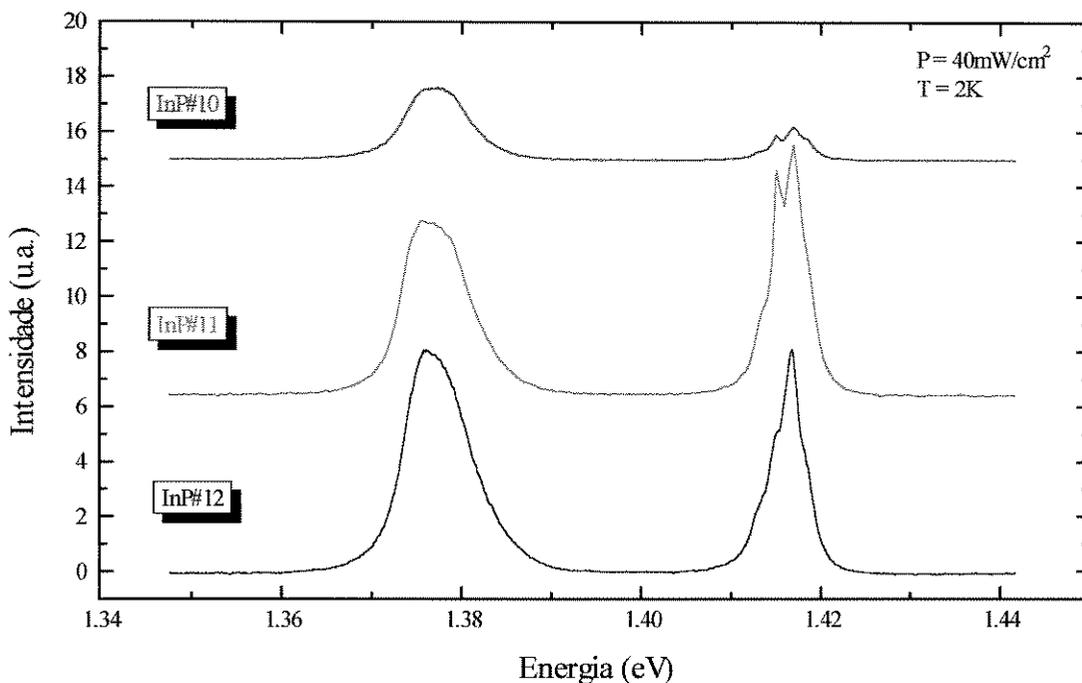


Figura 5.7 - Espectros normalizados de fotoluminescência para as amostras InP#10, InP#11 e InP#12 utilizando densidade de potência de excitação de 40mW/cm^2 .

A figura 5.8 traz uma comparação entre os espectros da região da banda de aceitadores das amostras utilizando alta e baixa densidades de potência de excitação. A assimetria da banda sugere que as emissões relativas a $e-A^0$ e D^0-A^0 dominam os espectros a alta densidade de potência de excitação.

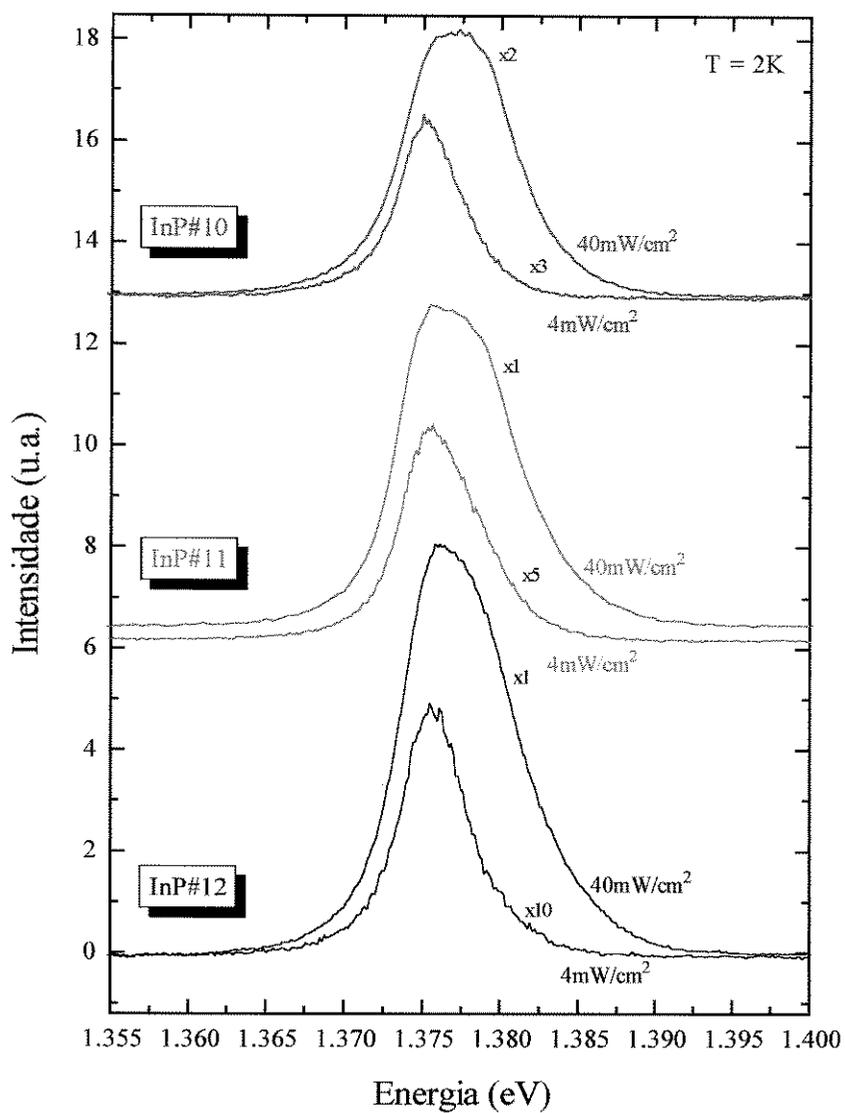


Figura 5.8 - Comparação entre os espectros de fotoluminescência da banda de aceitadores para as amostras InP#10, InP#11 e InP#12 com alta e baixa densidade de potência de excitação.

Considerando as figuras 5.5 a 5.8 e as observações feitas anteriormente podemos concluir que:

- Em termos de pureza, a melhor amostra da série é a InP#11, crescida usando-se cadinho de PBN, seguida pela InP#12, crescida usando-se cadinho de carbono vítreo e por último, a InP#10, crescida usando-se cadinho de quartzo (figuras 5.5 e 5.7). Esta conclusão está em concordância com os resultados da caracterização elétrica apresentada anteriormente, a qual ordena as amostras da mesma forma levando em consideração a concentração residual de impurezas.
- Todas as amostras apresentam boa qualidade óptica (figura 5.6).
- A amostra InP#10 apresenta uma maior densidade de aceitadores que as demais. (figura 5.7). Esta afirmação concorda com a caracterização elétrica desta amostra a qual apresentou a maior taxa de compensação da série.
- Com relação a identificação dos aceitadores e doadores presentes nas amostras, esta caracterização não fornece um resultado definitivo. O que podemos concluir com base na literatura [15-21] é que os aceitadores mais prováveis são o carbono (C) e o zinco (Zn), os quais apresentam linhas de emissão D^0-A^0 e e^0-A^0 na faixa encontrada nas nossas amostras (figura 5.8).

A identificação das impurezas presentes nestas amostras será feita de maneira mais conclusiva pela medida de GDMS cujos resultados são apresentados na tabela 5.5. Analisando esta tabela, temos que a amostra InP#11 é a mais pura da série, apresentando o menor número de espécies e a menor concentração total de impurezas (8,2ppm), seguida pela amostra InP#12 com 8,3ppm de impurezas e pela InP#10 com 12,9ppm. Esta conclusão está em estreita concordância com os resultados das caracterizações apresentadas anteriormente, mas além disso podemos ainda identificar as impurezas eletricamente ativas responsáveis pelas características elétricas apresentadas na tabela 5.4 e que participam dos processos de recombinação das emissões detectadas nos espectros de fotoluminescência apresentados nas figuras 5.5 a 5.8.

As impurezas em maior concentração (>10ppb) presentes em nossas amostras são: boro (B), arsênio (As), sódio (Na), silício (Si), enxofre (S), zinco (Zn) e carbono (C).

Apesar de apresentar relativamente grande concentração em todas as amostras da série, os elementos B e As são impurezas isoeletrônicas no InP, não participando, portanto, como eletricamente ativas.

O Na não é reportado na literatura como dopante no InP, e não temos como avaliar a sua contribuição para as características elétricas destas amostras, além do que, esta contribuição, se existente, só seria relevante na amostra InP#10, onde este elemento foi detectado em maior concentração.

Das impurezas com maior concentração detectadas nas nossas amostras, as eletricamente ativas como aceitadoras de elétrons são o C [22] e o Zn [9] e como doadoras o Si [7,23] e o S [24,25].

Concentração em ppb			
Elemento	InP#10	InP#11	InP#12
B	7200	5000	3500
Na	190	20	40
Mg	<1	<0,7	6
Al	4	0,4	1
Si	160	4	10
S	130	60	280
K	<1	<2	<1
Ca	<8	<7	<9
Ti	1		<0,1
V	<0,1		<0,1
Cr	<0,5	<0,5	<0,6
Mn	<0,3		<0,3
Fe	<0,2	<0,2	<0,2
Ni	<1	<1	<1
Cu	<2	<1	<2
Zn	50	24	36
C	920	420	130
Ge	<3	<3	<4
As	4200	2600	4300
Se	<5	<5	<8
Cd	<3	<3	<4
Sn	<2	<2	<4
Sb	<0,4	<0,4	<0,1
Te	<5	<4	<5
Hg	<1	<1	<2
Pb	<0,2	<0,2	<0,2
Bi	<0,3	<0,2	<0,4

Tabela 5.5 - Medida de GDMS das amostras InP#10, InP#11 e InP#12.

Para relacionarmos as concentrações destas impurezas com os valores de $n_A - n_D$ e $n_A + n_D$ determinados na caracterização elétrica, foi construída a tabela 5.6, a qual traz a concentração destes elementos nas nossas amostras dadas em cm^{-3} . Os valores apresentados nesta tabela foram calculados a partir das concentrações destes elementos dadas em ppb na tabela 5.5 e conhecendo-se a densidade atômica do InP ($3,96 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$) [26].

CONCENTRAÇÃO EXPRESSA EM cm^3			
Elemento	InP#10	InP#11	InP#12
Si	$6,4 \times 10^{15}$	$1,6 \times 10^{14}$	$3,9 \times 10^{14}$
S	$5,1 \times 10^{15}$	$2,4 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{16}$
Zn	$2,0 \times 10^{15}$	$1,0 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{15}$
C	$3,2 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{16}$	$5,1 \times 10^{15}$

Tabela 5.6 - Concentração das impurezas eletricamente ativas no InP presentes em maior concentração nas amostras InP#10, InP#11 e InP#12 expressas em cm^{-3} .

Dos dados da tabela 5.6 podemos obter a densidade de doadores (n_D) somando-se as concentrações de S e Si e a de aceitadores (n_A) somando-se as de C e Zn. Os valores de n_A e n_D obtidos desta forma nos permitem calcular $n_D + n_A$ e $n_D - n_A$ para as três amostras, para então compará-los aos resultados da caracterização elétrica. Estes valores estão na tabela 5.7.

Densidades expressas em cm^{-3}			
	InP#10	InP#11	InP#12
n_A	$1,1 \times 10^{16}$	$2,6 \times 10^{15}$	$1,1 \times 10^{16}$
n_D	$3,7 \times 10^{16}$	$1,8 \times 10^{16}$	$6,5 \times 10^{15}$
$n_D + n_A$	$4,8 \times 10^{16}$	$2,1 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{16}$
$n_D - n_A$	$-2,6 \times 10^{16}$	$-1,5 \times 10^{16}$	$4,5 \times 10^{15}$

Tabela 5.7 - Densidades de doadores e aceitadores para as amostras InP#10, InP#11 e InP#12 segundo as medidas de GDMS.

Os valores negativos referentes a $n_D - n_A$ da tabela 5.7 indicam que as amostras InP#10 e InP#11 deveriam ser do tipo-p e não tipo-n como medido na caracterização elétrica. Este efeito não é notado na InP#12, mas se compararmos o valor de $n_D - n_A$ da tabela 5.7 ($4,5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$) e o obtido por medida de efeito Hall ($1,0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$) vemos que há uma grande discrepância.

A discrepância entre os valores de $n_D - n_A$ e $n_D + n_A$ obtidos através das medidas de GDMS e das medidas Hall pode ser explicada levando-se em consideração dois fatores:

1. As concentrações de n_A e n_D da tabela 5.7 foram calculadas arbitrando-se que as impurezas estão 100% ionizadas, ou seja cada átomo de impureza doando um elétron, no caso de ser do tipo doador, ou aceitando um elétron, no caso de ser aceitador. Esta hipótese simplifica bastante os cálculos, mas nem sempre é verdadeira: dependendo da posição da impureza na rede do InP, se intersticial ou se substitucional, esta impureza poderá estar eletricamente ativa ou não.
2. Na construção na tabela 5.7, o C foi tido como uma impureza aceitadora no InP. Esta hipótese foi assumida com base na literatura [21,22] e no bem conhecido fato de que C no GaAs é uma impureza aceitadora. A dúvida sobre esta hipótese repousa no fato de que o C é um elemento da coluna IV da tabela periódica, e como tal, dependendo da posição que o C venha a ocupar na rede do InP, se substituindo o Ga ou o In, ele tando pode se comportar como uma impureza doadora como aceitadora de elétrons. Pearton e colaboradores [27] observaram que em amostras de InP implantadas com C, este se comportava como impureza doadora, ainda que com uma baixa ativação ($\approx 10\%$). Logo, não se pode contabilizar com segurança a concentração de C em nossas amostras como sendo de impurezas aceitadoras.

A partir dos espectros de fotoluminescência, podemos afirmar que parte do C no InP é uma impureza aceitadora de elétrons em nossas amostras de InP pois a faixa de energia da banda de aceitadores dos espectros de fotoluminescência tem uma boa correspondência com a reportada na literatura para $(e-A^0)_C$ e $(D^0-A^0)_C$ e para a amostra InP#10, a qual apresenta a maior concentração de C da série, o espectro de fotoluminescência da região excitônica (figura 5.6) revela que a recombinação dominante é a (A^0-X) , sendo portanto razoável associar esta linha de emissão com $(A^0-X)_C$. Além disso, a maior dopagem de C da amostra InP#10 é uma explicação para a sua maior taxa de compensação. Mas, apesar das evidências apresentadas, não podemos concluir que todo o C presente em nossas amostras se comporta como aceitador de elétrons, pois se isso fosse verdade as amostras InP#10 e InP#11 deveriam ser do tipo-p como mostra a tabela 5.7 e na realidade são do tipo-n como medido por efeito Hall.

Logo, com base na caracterização elétrica, nas medidas de fotoluminescência e de GDMS podemos qualitativamente concluir que nem todo C está eletricamente ativado em nossas amostras de InP e da concentração desta impureza que está eletricamente ativa parte se comporta comprovadamente como aceitadora de elétrons e parte pode estar se comportando como doadora. Isto explicaria a discrepância entre valores de $n_D - n_A$ e $n_D + n_A$ calculados a partir das medidas de GDMS e os obtidos na caracterização elétrica de nossas amostras.

Também dos resultados de GDMS (tabelas 5.5 e 5.6) observamos que a amostra InP#12, crescida em cadinho de carbono vítreo, é a que apresentou menor concentração de C, o que é surpreendente, haja vista que o cadinho utilizado no crescimento é constituído deste elemento. Isto indica que a absorção de C do cadinho pelo InP não é significativa. Todavia, a concentração de S de $1,1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ nesta amostra indica que este elemento poderia estar vindo do cadinho. Uma medida de fluorescência de raio-X (EDRFX) foi feita nas paredes internas e externas do cadinho de carbono vítreo utilizado no crescimento da amostra InP#12, visando verificar esta hipótese, e os resultados podem ser vistos na tabela 5.8.

CONCENTRAÇÃO EXPRESSA EM %		
Elemento	Superfície Externa	Superfície Interna
P	0,08	0,69
S	0,16	0,04
Ca	0,021	0,01
Cu	0,004	0,004
Fe	0,004	0,002

Tabela 5.8 - Resultados da caracterização por Fluorescência de Raios-X do cadinho de carbono vítreo utilizado no crescimento do InP#12.

O fato da concentração de S ser alta tanto na superfície externa quanto na interna do cadinho de carbono vítreo sugere que ele é a fonte de do S detectado na amostra InP#12 e a diminuição desta concentração na superfície interna do cadinho indica uma incorporação deste S pelo InP fundido. Em contrapartida há uma incorporação de P pela superfície interna do cadinho oriundo do InP fundido.

Do ponto de vista de qualidade elétrica do InP crescido utilizando-se cadinho de carbono vítreo, este se mostra viável, mesmo sendo a dopagem residual do InP da ordem de 10^{16}cm^{-3} . Isto porque, segundo o que mostra a tabela 5.8 há uma diminuição da concentração do S na superfície interna do cadinho, o que faria seu uso contínuo produzir amostras de InP cada vez menos dopadas com S. Esta hipótese não chegou a ser comprovada, pois o cadinho utilizado para crescer o InP#12 quebrou-se na abertura da câmara.

O cadinho utilizado no InP#12 quebrou-se não porque houve aderência do InP ou do B_2O_3 às suas paredes, mas porque houve uma demora na retirada do B_2O_3 do seu interior. O B_2O_3 é muito higroscópico e aumenta de volume com a absorção da umidade do ar.

Repetimos a experiência do InP#12 no InP#14, só que utilizando um cadinho de menor diâmetro, com um processo de retirada do B_2O_3 mais rápido, mas o cadinho quebrou-se da mesma forma que o do InP#12.

No InP#16 utilizamos um cadinho de Carbono Vítreo com paredes internas cônicas e ao abrirmos a câmara de crescimento ele foi imediatamente mergulhado em água fervente, que dissolve o B_2O_3 . Desta forma conseguimos recuperar o cadinho após o processo de crescimento [4] (figura 5.9).

A caracterização elétrica das amostras InP#14 e InP#16 apresentada nas tabelas 5.1 e 5.2 demonstram serem mais dopadas que a InP#12, o que atribuímos a mudança de origem do InP policristalino utilizado. Para o InP#12 foi utilizado InP poli da Johnson Matthey e para os InP#14 e InP#16 foi utilizado InP sintetizado no LPD por SSD. A caracterização elétrica do InP policristalino sintetizado por SSD demonstrava ser este material de boa pureza ($n_H = 1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$), mas uma ressalva deve ser feita quanto a esta caracterização: este InP apresentava incrustações de In em vários pontos das secções retas dos tarugos policristalinos e para as medidas de efeito Hall eram tomados quadrados de $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ de regiões monocristalinas sem estas incrustações. Durante o processo de síntese, as impurezas podem ter sido segregadas nestas incrustações de In o que teria comprometido a qualidade do policristal como um

todo. Também deve ser ressaltado que de um cadinho para outro pode haver uma diferença da concentração de S em sua constituição o que também poderia alterar a densidade de portadores residuais do InP.

A recuperação do cadinho de carbono vítreo após o crescimento do InP#16 demonstrou a sua vantagem sobre os cadinhos de quartzo e PBN, que está no fato deste cadinho ser totalmente reutilizável. Para o crescimento de InP dopado os resultados obtidos já demonstraram sua viabilidade pois, neste caso, dopagem residual da ordem de 10^{16}cm^{-3} não desqualifica o material. Para o crescimento de InP não dopado este tipo de cadinho ainda necessita um trabalho de otimização, o que talvez seja conseguido com a simples reutilização de um mesmo cadinho como proposto anteriormente. Isto não chegou a ser por nós implementado por falta de InP policristalino em quantidade e qualidade suficiente para as experiências.

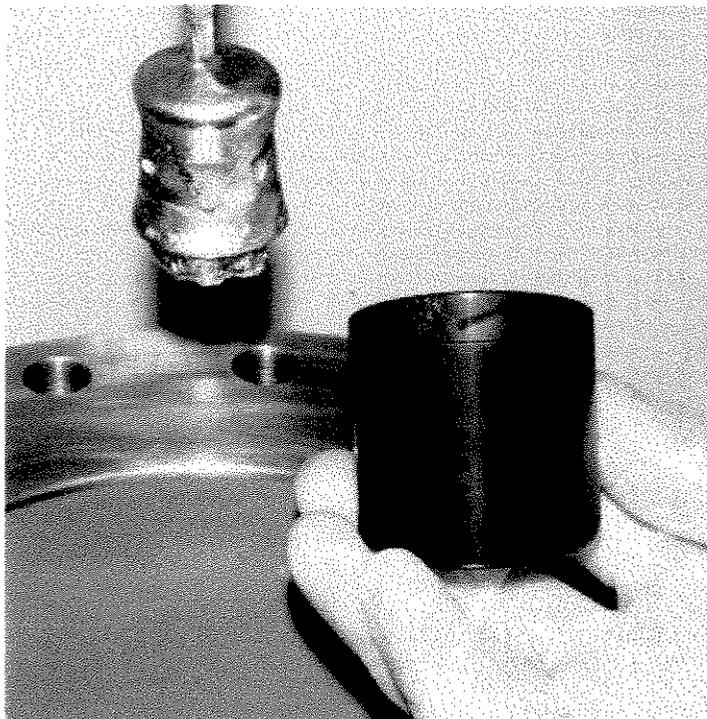


Figura 5.9 - Cadinho de carbono vítreo ao lado do InP#16.

Identificados os elementos responsáveis pela dopagem residual de nossas amostras de InP ainda nos resta conjecturar a respeito da origem destes.

Para a amostra InP#12 ficou demonstrado que a fonte majoritária de S era o cadinho de carbono vítreo utilizado no seu crescimento. Para as demais amostras este elemento pode ter vindo do InP policristalino [28] e/ou dos cadinhos de crescimento.

O B provavelmente deve ter vindo do encapsulante utilizado, o B_2O_3 .

O As certamente tem sua origem na câmara de crescimento, também utilizada para crescer GaAs.

O Na possivelmente pode ter sido incorporado dos produtos químicos utilizados para limpeza do InP policristalino e cadinhos, ou ainda da manipulação das amostras, sendo que, no caso da amostra InP#10, a maior concentração deste elemento indicaria o quartzo (material do cadinho utilizado) como fonte adicional.

O Si tem como bem conhecida fonte de contaminação o quartzo, fato este comprovado pela sua maior concentração na amostra InP#10. Nas demais amostras o

Si provavelmente originou-se do InP policristalino, cujo formato dos lingotes indicava terem sido sintetizados em barquinhas de Quartzo.

Kubota e colaboradores [16] identificaram o resistor de aquecimento de Grafite da câmara de crescimento como sendo fonte de contaminação de C e Zn, sendo que para o Zn também identificaram o encapsulante como fonte de contaminação.

Assumirmos a hipótese de que o resistor de grafite é a fonte de contaminação de C em nossas amostras não explica porque as amostras InP#10 e InP#11 possuem maior concentração deste elemento. Uma segunda fonte de contaminação de C talvez esteja relacionada com o processo de limpeza dos cadinhos, que poderia deixar menos traços de C no cadinho de carbono vítreo, utilizado no crescimento da amostra InP#12, do que nos cadinhos de quartzo e PBN utilizados para crescer as amostras InP#10 e InP#11.

Independente da concentração de C nas demais amostras, o fato de sua concentração na amostra InP#12 ser a menor da série indica que o carbono vítreo é um material bastante promissor para o crescimento de InP, sobretudo se for possível evitar a contaminação deste material com S.

5.4.2 - InP Dopado - Caracterização Elétrica

Os tarugos de InP dopados tipo-n foram crescidos a partir da adição de In_2S_3 (Johnson Matthey 3N) [10] no cadinho de crescimento juntamente com o InP policristalino. De semelhante forma, o InP dopado tipo-p e semi-isolante com a adição de Zn (Alfa Products 6N) e de Fe_2P (Johnson Matthey 3N) respectivamente [10].

5.4.2.1 - InP Dopado com S - tipo-n

Foram crescidas três amostras de InP dopadas com enxofre (S) variando-se a concentração deste dopante no *melt* (C_0) de $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ o que nos forneceu lâminas com n medido a 300K entre $4,3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e $6,4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, conforme mostrado na tabela 5.7. Nesta tabela as lâminas do início dos tarugos correspondem a uma fração solidificada (g) em torno de 0,02 e as do final em torno de 0,7 e os valores apresentados são baseados nas medidas de efeito Hall.

InP tipo-n - Caracterização Elétrica a 300K					
InP	C_0 (cm^{-3})	n (cm^{-3})		μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	
		início	final	início	final
#5	$1,0 \times 10^{18}$	$4,3 \times 10^{17}$	$8,9 \times 10^{17}$	$2,3 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$
#6	$5,0 \times 10^{18}$	$1,7 \times 10^{18}$	$3,1 \times 10^{18}$	$1,6 \times 10^3$	$1,5 \times 10^3$
#7	$1,0 \times 10^{19}$	$3,8 \times 10^{18}$	$6,4 \times 10^{18}$	$1,2 \times 10^3$	$1,2 \times 10^3$

Tabela 5.7 - Resumo da caracterização elétrica das lâminas de InP tipo-n.

Os valores calculados para a concentração do S (C_S) em função de g utilizando-se a expressão (1) e $K_{ef}=0,5$ [29] têm uma boa correlação com os valores medidos de n apresentados na tabela 5.7.

$$C_S = C_0 \cdot K_{ef} \cdot (1-g)^{(K_{ef}-1)} \quad (1)$$

onde: C_0 é a concentração inicial do dopante no melt
 K_{ef} é o coeficiente de distribuição do dopante

Os valores de mobilidade apresentados na tabela 5.7 estão dentro da faixa reportada na literatura [10,11] e dentro das especificações comerciais [12] - n entre $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ com μ entre 1000 e 2000 $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

5.4.2.2 - InP dopado com Zn - tipo-p

Crescemos dois tarugos de InP dopado com Zinco (Zn), um deles com concentração de dopante no *melt* (C_0) de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e o outro com $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, para que obtivéssemos lâminas com dois níveis de dopagem: na faixa de 10^{17} cm^{-3} e na de 10^{18} cm^{-3} . A caracterização elétrica destas amostras pode ser vista na tabela 5.8.

InP tipo-p - Caracterização Elétrica a 300K					
InP	$C_0 \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$n \text{ (cm}^{-3}\text{)}$		$\mu \text{ (cm}^2\text{/V.s)}$	
		início	final	início	final
#13	$3,0 \times 10^{17}$	$2,9 \times 10^{17}$	$3,2 \times 10^{17}$	$9,9 \times 10^1$	$9,3 \times 10^1$
#15	$7,0 \times 10^{18}$	$4,6 \times 10^{18}$	$5,1 \times 10^{18}$	$5,0 \times 10^1$	$4,4 \times 10^1$

Tabela 5.8 - Caracterização elétrica das amostras de InP dopadas tipo-p.

Aqui também verificamos uma boa concordância entre a distribuição de dopantes calculada, fazendo-se K_{ef} da expressão (1) igual a 0,9 [29], e a obtida ao longo do tarugo através de medida de efeito Hall a 300K. Também há uma boa concordância das características elétricas das nossas amostras com os resultados de outros autores [10,11] e com especificações comerciais [12].

5.4.2.3 - InP dopado com Fe - semi-isolante

As duas amostras semi-isolantes crescidas apresentaram resistividade maior que $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, com concentração de Fe no melt de 0,04% (em massa) [10]. A caracterização elétrica destas amostras não foi feita no sistema de medida Hall automatizado, por conta da alta resistividade. Para estas medidas foi utilizada uma fonte de corrente Keithley modelo 225 e um eletrômetro Keithley modelo 116.

5.4.3 - Qualidade Cristalina

A qualidade cristalina de nossas amostras pode ser avaliada pela contagem de EPD, feita em lâminas do início e do final de cada tarugo de InP crescido. Esta contagem é feita em várias regiões da superfície de cada lâmina e o resultado final é a média destes valores. Na tabela 5.9 estão sumarizados os resultados desta caracterização, sendo que as amostras de InP nesta tabela foram agrupadas de acordo com o dopante a elas adicionado.

EPD (cm ⁻²)			
InP	Início	Final	Dopante
#3	6x10 ⁴	2x10 ⁴	—
#10	8x10 ⁴	1x10 ⁴	
#11	7x10 ⁴	1x10 ⁴	
#12	2x10 ⁴	2x10 ⁴	
#14	5x10 ⁴	4x10 ⁴	
#16	4x10 ⁴	3x10 ⁴	
#8	5x10 ⁴	2x10 ⁴	Fe
#9	1x10 ⁴	4x10 ⁴	
#5	2x10 ⁴	2x10 ⁴	S
#6	1x10 ⁴	2x10 ⁴	
#7	1x10 ⁴	?	
#13	2x10 ⁴	?	Zn
#15	9x10 ²	?	

Tabela 5.9 - Medidas de EPD das amostras de InP.

Analisando os dados da tabela 5.9, podemos concluir que:

- As amostras não dopadas apresentam EPD médio em torno de $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$, ficando o EPD na mesma ordem de grandeza quando comparados valores para lâminas do início e final de cada tarugo, o mesmo se verificando de tarugo para tarugo. Isto demonstra uma repetibilidade dos processos de crescimento. O valor médio encontrado está em concordância com o resultado obtido por outros autores para InP não dopado [7,9,30] e com especificações comerciais [12].
- Nas amostras dopadas com S e Zn observou-se a mesma dificuldade na revelação do EPD encontrada para as amostras de GaSb dopadas com Te: para concentração de dopantes acima de um certo nível há uma coloração da superfície da amostra submetida ao ataque para revelação do EPD que impede a sua contagem. A amostra InP#7, a qual foi crescida com concentração de S no *melt* da ordem de 10^{19} cm^{-3}

teve suas lâminas finais afetadas por este efeito. Já nas amostras de InP dopadas com Zn não foi possível medir EPD em suas lâminas finais.

- Comparando-se o EPD das amostras não dopadas com as dopadas com Zn e S, vemos que as não dopadas apresentam maior EPD. Além disso, nas amostras dopadas há variações desta medida dependendo da região da lâmina em que ela é feita - as bordas têm mais defeitos (cerca de 1 ordem de grandeza de diferença), pois esta região é crescida sob maiores gradientes de temperatura.
- As lâminas dopadas com Zn e S apresentam o conhecido efeito [7,10] de diminuição da densidade de defeitos cristalinos com o aumento da dopagem devido ao “efeito impureza” proposto por Seki e colaboradores [31], segundo o qual os átomos de impurezas atuam como obstáculos à propagação das deslocamentos. Isto pode ser verificado com maior evidência nas amostras dopadas com Zn, comparando-se os valores de EPD das lâminas iniciais das amostras InP#13 e InP#15, crescidas com concentrações Zn no *melt* de $3,0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ e $7,0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, respectivamente, o que está em acordo com a literatura [31] a qual aponta o Zn como a impureza mais efetiva na diminuição do EPD em amostras de InP.
- Os valores de EPD obtidos para as amostras dopadas com Fe estão dentro da faixa reportada na literatura [10] e da faixa comercial [12], bem como os das amostras não dopadas e dopadas com S e Zn.

5.5 - Conclusão

Com esta série de crescimentos de InP obtivemos os seguintes resultados:

- O domínio da técnica de crescimento de InP por LEC.
- A obtenção de lâminas não dopadas, tipo-n, tipo-p e semi-isolantes com diâmetro em torno de 25mm, crescidas na direção $\langle 100 \rangle$ com características elétricas e cristalinas dentro da média encontrada na literatura e dentro das especificações comerciais para o uso como substrato de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.
- A proposta de um cadinho de crescimento de um material alternativo, o carbono vítreo, que é economicamente competitivo com os cadinhos tradicionalmente feitos de quartzo ou de PBN.
- Identificação do S como sendo o principal dopante nas amostras de InP crescidas utilizando-se cadinhos de carbono vítreo e demonstração da baixa contaminação com C destas amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 5

1. W. D. Lawson and S. Nielson, *Preparation of Single Crystals* (Butterworth Publications, London, 1958), p. 17
2. W. A. Gault, E. M. Monberg and J. E. Clemans, *J. Cryst. Growth* 74(1986)491
3. W. A. Bonner, *Mater. Res. Bull.* 15(1980)63
4. C. E. M. de Oliveira, M. M. G. de Carvalho and C. R. Miskys, aceite para publicação no *J. Cryst. Growth* em Julho de 1996.
5. R. Miskys, C. E. M. de Oliveira and M. M. G. de Carvalho, *Proceedings of the 8th International Conference on InP and related Materials, Germany, 1996*, p. 291
6. S. Yoshida, S. Ozawa, T. Kijima, J. Susuki and T. Kikuta, *J. Cryst. Growth* 113(1991)221.
7. R. Coquille, Y. Toudic, M. Gauneau, G. Grandpierre and J. C. Paris, *J. Cryst. Growth* 64(1983)23.
8. A. Huber and N. T. Linh, *J. Cryst. Growth* 299(1975)80
9. G. Müller, J. Völkl and E. Tomzig, *J. Cryst. Growth* 64(1983)40
10. F. Dun-fu, W. Xiang-xi, X. Yong-quan and T. Li-tong, *J. Cryst. Growth* 66(1984)327.
11. A. Bonner, *J. Cryst. Growth* 54(1981)21
12. Catálogo "Indium Phosphide - Growth Technique and Characteristics", Crismatec InPact, França, 1993
13. W. Walukiewicz, J. Lagowski, L. Jastrzebski, P. Rava, M. Lichtensteiger, C. H. Gatos and H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.* 51(1980)2659
14. W. A. Bonner and H. Temkin, *J. Cryst. Growth* 64(1983)10.
15. T. Inoue, K. Kainosho, R. Hirano, H. Shimakura, T. Kanazawa and O. Oda, *J. Appl. Phys.* 67(1990)7165.
16. E. Kubota, A. Katsui and K. Sugii, *J. Appl. Phys.* 59(1986)3841.
17. E. Kubota, Y. Ohmori and K. Sugii, *J. Appl. Phys.* 55(1984)3779.
18. S. S. Bose, I. Szafranek, M. H. Kim and G. E. Stillman, *Appl. Phys. Lett.* 56(1990)752.
19. A. A. Iliadis and S. Ovadia, *J. Appl. Phys.* 63(1988)5460.
20. S. P. Watkins, M. K. Nissen, G. Haake and E. M. Handler, *J. Appl. Phys.* 72(1992)2797
21. O. Aina, M. Mattingly, S. Steinhauser, R. Mariella and A. Melas, *J. Cryst. Growth* 92(1988)215.
22. H. Temklin and W. A. Bonner, *J. Appl. Phys.* 52(1981)397.
23. R. Fornari, J. Kumar, M. Curti and G. Zuccalli, *J. Cryst. Growth* 96(1989)795.
24. J. P. Farges, C. Schiller and W. J. Bartels, *J. Cryst. Growth* 83(1987)159.
25. A. A. Ballman, A. M. Glass, R. E. Nahory and H. Brown, *J. Cryst. Growth* 62(1983)198.
26. Catálogo "Sumitomo III-V Semiconductors", Sumitomo Electric, Japan, 1990
27. S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, C. R. Abernathy and W. S. Hobson, *Appl. Phys. Lett.* 55(1989)2014.
28. P. J. Dean, M. S. Skolnick, B. Cockayne and W. R. MacEwan, *J. Cryst. Growth* 67(1984)486
29. P. J. Roksnoer and M. M. B. Van Rijbroek-Van Den Boom, *J. Cryst. Growth* 66(1984)317.
30. G. T. Brown, B. Cokayne and W. R. MacEwan *J. Cryst. Growth* *J. Cryst. Growth* 51(1981)369.
31. Y. Seki, J. Matsui and H. Watanabe, *J. Appl. Phys.* 47(1976)3374.

6 - CONCLUSÃO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi o de desenvolver a técnica de crescimento dos principais compostos III-V utilizados em microeletrônica e optoeletrônica. Estas técnicas, embora conhecidas, apresentam particularidades para cada sistema de crescimento utilizado, e têm ainda alguns pontos que podem ser atacados e modificados.

Neste trabalho:

1. Estudamos o crescimento de tarugos monocristalinos de GaSb pelo método Czochralski, atacando e dando uma solução satisfatória para a formação de óxido na superfície do *melt* durante o processo de crescimento.
2. Desenvolvemos um cálculo da densidade de doadores e aceitadores no GaSb que leva em conta os dois tipos de banda de condução deste material, bandas Γ e L, e com isso demonstramos que a distribuição de Te ao longo dos tarugos de GaSb segue a equação de Pfann, mesmo para concentrações maiores que 10^{17}cm^{-3} , ao contrário do que é citado na literatura.
3. Instalamos um sistema de crescimento Czochralski em alta pressão, calibrando-o com o crescimento de tarugos monocristalinos de GaAs, crescidos pela técnica LEC.
4. Estudamos o crescimento de tarugos de InP pela técnica LEC utilizando cadinhos de carbono vítreo com grandes vantagens sobre os cadinhos usuais.

Uma lista dos trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados em revistas, nacionais e internacionais, originados desta tese pode ser encontrada no ANEXO 1.

ANEXO 1

Trabalhos apresentados em congressos e artigos publicados em revistas durante a execução deste trabalho.

1 - CONGRESSOS NACIONAIS

- XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Crescimento de Monocristais de Fosfeto de Índio (InP) Utilizando-se Cadinhos de Quartzo, PBN e Carbono-Vítreo"
C.E.M. de Oliveira, C. R. Miskys e M.M.G.de Carvalho
Águas de Lindoia, SP, Setembro de 1996.
- XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Sistema Automatizado de Medida de Efeito Hall para Caracterização de Semicondutores"
C.E.M. de Oliveira e M.M.G.de Carvalho
Águas de Lindoia, SP, Setembro de 1996.
- XIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Síntese de InP pelo Método de Síntese por Difusão de Sólido (SSD) Utilizando Cadinhos de Carbono-Vítreo"
C. R. Miskys, **C.E.M. de Oliveira**, e M.M.G.de Carvalho
Águas de Lindoia, SP, Setembro de 1996.
- II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais
"Crescimento de Tarugos Monocristalinos de Fosfeto de Índio (InP) pelo Método Liquid Encapsulated Czochralski (LEC)."
C.E.M.de Oliveira, M.M.G.de Carvalho e C.R.Miskys
S.J.dos Campos, SP, Outubro de 1995.
- II Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais
"Síntese de Fosfeto de Índio (InP) pelo Método Synthesis, Solution Diffusion (SSD)."
C.R.Miskys, **C.E.M.de Oliveira** e M.M.G.de Carvalho
S.J.dos Campos, SP, Outubro de 1995.
- XVI CBRAVIC
"Crescimento de Tarugos de Antimoneto de Gálio (GaSb) utilizando pré-tratamento térmico em vácuo de Gálio (Ga) e do Antimônio (Sb)"
C.E.M. de Oliveira e M.M.G.de Carvalho
Brasília, DF, Julho de 1995.
- XVI CBRAVIC
"Indium Phosphide (InP) synthesis by the Synthesis, Solute Diffusion (SSD) method with prior thermal treatment under high vacuum of the growth vessels and materials (Indium and Phosphorus)"
C.R.Miskys, **C.E.M.de Oliveira** e M.M.G.de Carvalho
Brasília, DF, Julho de 1995.

→ XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Implantação de um sistema de Crescimento de Tarugos monocristalinos de compostos III-V por Liquid Encapsulated Czochralski (LEC)"
C.E.M. de Oliveira e M.M.G.de Carvalho
Caxambu, MG, Junho de 1995.

→ XVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Síntese de Fosfeto de Índio pelo método de Síntese por Difusão de Sóluto (SSD)"
C.R.Miskys, **C.E.M.de Oliveira** e M.M.G. de Carvalho
Caxambu, MG, Junho de 1995.

→ XVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada
"Crescimento de Monocristais de Antimoneto de Gálio (GaSb) Pelo Método Czochralski"
C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho
Caxambu, MG, Junho de 1994.

2 - CONGRESSOS INTERNACIONAIS

→ 8th International Conference on Indium Phosphide And Related Materials
"Growth Of InP Single Crystal By Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) Using Glassy-Carbon Crucibles."
C.E.M.de Oliveira, C.R.Miskys and M.M.G.de Carvalho
Schwäbisch-Gmünd, Germany, April 1996.

→ 8th International Conference on Indium Phosphide And Related Materials "InP Synthesis By The Synthesis, Solute Difusion (SSD) Method Using Glassy-Carbon Crucibles."
C.R.Miskys, **C.E.M.de Oliveira** and M.M.G.de Carvalho
Schwäbisch-Gmünd, Germany, April 1996.

→ Seventh Latin-American Symposium on Surface Physics
"Preparation And Characterization Of Amorphos GaSb Films"
J. H. Dias da Silva, J. I. Cisneros, **C. E. M. de Oliveira**, M. M. Guraya and G. Zampieri
Bariloche, Argentina, Novembro de 1992.

3 - REVISTAS NACIONAIS

→ "Sistema Automatizado de Caracterização Elétrica de Semicondutores"

C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho

Aceito para publicação na Revista de Física Aplicada e Instrumentação em 08/96.

→ "Implantação de um Sistema de Crescimento de Tarugos Monocristalinos de Compostos III-V pelo Método *Liquid Encapsulated Czochralski*"

C.E.M. de Oliveira e M.M.G.de Carvalho

Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, 19(1995), 42-43.

→ "Crescimento de Antimoneto de Gálio (GaSb) Não Dopado pelo Método Czochralski"

C. E. M. de Oliveira e M. M. G. de Carvalho

Revista de Física Aplicada e Instrumentação, Vol.08, nº 4, pp.147, 1993.

4 - REVISTAS INTERNACIONAIS

→ "Characterization of InP grown by LEC using Glassy Carbon, Quartz and PBN Crucibles"

C. E. M. de Oliveira, M. M. G. de Carvalho C. R. Miskys, C. A. C. Mendonça, G. M. Guadalupi, M. Battagliarin and M. I. M. S. Bueno

Submetido ao Journal of Crystal Growth em 10/96.

→ "Growth of InP by LEC using Glassy Carbon Crucibles"

C. E. M. de Oliveira, M. M. G. de Carvalho and C. R. Miskys

Aceito para publicação no Journal of Crystal Growth em 07/96.

→ "Measurement of Refractive Index of GaSb (1.8 μ m to 2.56 μ m) using a Prism"

M. Muños Uribe, **C. E. M. de Oliveira**, J. H. Clereci, R. S. Miranda, M. B. Zakia, M. M. G. de Carvalho and N. B. Patel

Electronic Letters 32(1996)262.

→ "A Simple Technique for Czochralski Growth of GaSb Single Crystals from Scum-Free Melt"

C. E. M. de Oliveira and M. M. G. de Carvalho

Journal Crystal Growth 151(1995)9.

→ "Optical Parameters and Crystallization of Flash Evaporated Amorphous Gallium Antimonide Films"

J. H. Dias, J. I. Cisneros, **C. E. M. de Oliveira**, M. M. Guraya and G. Zampieri

J. Phys. Condens. Matter 5(1993)A343.