UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

"CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS DE ARSENETO DE GÁLIO (GaAs) PELO MÉTODO BRIDGMAN"

POR : CLÓVIS EDUARDO MAZZOTTI DE OLIVEIRA

ORIENTADOR DE TESE : PROF. MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

ORIENTADORA DE PROGRAMA : PROF.ª ALAIDE PELEGRINE MAMMANA

Trabalho apresentado à Faculdade de Engenharia Elétrica de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Campinas, Julho de 1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus, não só agradecimento, mas louvor, pela Vida que me concedeu, vida nova Nele.

Aos meus pais que com olhares simplices e dedicados me acompanharam desde o berço até aqui, nunca faltando-me atenção e apoio.

Ao meu amigo e orientador Mauro Monteiro G. de Carvalho pelos seus conselhos técnicos e de vida, pela confiança e apoio a mim dedicados.

Aos professores, técnicos e alunos do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos que anonimamente muito colaboraram para este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Stênio Rocha e Carlos Algusto Silva pela ajuda e companheirismo.

Ao meu cunhado Oswaldo Franzim e à minha irmã Cleidinha pela inestimável ajuda prestada na edição deste trabalho. Também colaboraram nesta fase da tese os meus amigos Waldomiro, Lico, Sé, Wlad, Lala e Wal, que o Senhor os abençoe.

À minha orientadora de programa, professora Alaíde Mammana, pela sua atenção e apoio não somente com relação a este trabalho, mas desde o meu curso de graduação.

À Rosy, minha namorada, pelas suas palavras de incentivo e orações de intercessão a meu favor junto a Deus, por este trabalho.

Ao Laboratório de Cristalografia, na pessoa do prof. Lisandro, pela caracterização por difração de Raios X das nossas amostras.

Ao Laboratório de Fotoluminescência, pela caracterização das nossas amostras.

À TELEBRÁS pelo apoio financeiro.

DEDICATÓRIA

Dedico ao meu Senhor Jesus este trabalho.

INDICE

INTRODUÇÃO 1

1.0 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS - RESUMO TEÓRICO 3

1.1 - CONCEITO DE CRISTAL 3

1.2 - ALGUNS CONCEITOS DE TERMODINÂMICA 4
1.2.1 - ESTABILIDADE 4
1.2.2 - INSTABILIDADE 6
1.2.3 - NUCLEAÇÃO 7

1.3 - TEORIA DA NUCLEAÇÃO 8
1.3.1 - NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA 8
1.3.2 - NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA 11

1.4 - MODELAMENTO DA SUPERFÍCIE CRISTALINA 14

1.5 - CINÉTICA DE CRESCIMENTO 16

1.6 - ESTRUTURA DA INTERFACE 18
1.6.1 - A TRANSIÇÃO PARA SUPERFÍCIE ACIDENTADA 21
1.6.2 - CINÉTICA DA INTERFACE 24

1.7 - MÉTODOS DE CRESCIMENTO ATRAVÉS DA FASE LÍQUIDA 27
1.7.1 - MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE GaAs 31

2.0 - O SISTEMA DE CRESCIMENTO 34

2.1 - O FORNO 34
2.1.1 - A PARTE FIXA 35
2.1.2 - A PARTE MÓVEL 39

2.2 - O SISTEMA DE MOVIMENTAÇÃO 40
2.2.1 - O MOTOR 41
2.2.2 - A CAIXA DE REDUÇÃO 41

2.3 - OS CONTROLADORES 42
2.3.1 - OS CONTROLADORES DE TEMPERATURA 42
2.3.2 - O CONTROLADOR DE VELOCIDADE 43

2.4 - OS MEDIDORES 45
2.4.1 - O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS 45
2.4.2 - O MEDIDOR DE VELOCIDADE 50

2.5 - AS PEÇAS DE QUARTZO 52
2.5.1 - AS AMPOLAS 52
2.5.2 - AS PEÇAS DE SELAGEM 56
2.5.3 - A HASTE DE INTRODUÇÃO 58
2.5.4 - OS CADINHOS 59

3.0 - CRESCIMENTO DE TARUGOS - PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS 64

3.1 - PROCEDIMENTOS PRELIMINARES 64
3.1.1 - LIMPEZA DA AMPOLA E PEÇA DE SELAGEM 64
3.1.2 - LIMPEZA DO GaAs 64
3.1.3 - LIMPEZA DA BARQUINHA 65
3.1.4 - LIMPEZA DO ARSÊNICO 65
3.1.5 - SELAGEM DA AMPOLA 66

3.2 - O CRESCIMENTO DE TARUGOS 67
3.2.1 - CARREGAMENTO DO FORNO 67
3.2.2 - AQUECIMENTO DO SISTEMA 68
3.2.3 - AJUSTE DA TEMPERATURA DA REGIÃO FRIA 68
3.2.4 - PENETRAÇÃO DA PARTE MÓVEL 70
3.2.5 - RETORNO DA PARTE MÓVEL 71
3.2.6 - RESFRIAMENTO DO SISTEMA 71

4.0 - CARACTERIZAÇÃO 73

4.1 - ANÁLISE DA SUPERFÍCIE E DA SECÇÃO RETA DO TARUGO 73

4.2 - CARACTERIZAÇÃO POR MEDIDA DE EFEITO HALL 75

4.3 - ANÁLISE POR MEDIDA DE DENSIDADE DE DEFEITOS (EPD) 79

4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X 81

4.5 - CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA 83

5.0 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS 85

5.1 - VISÃO PANORÂMICA DOS CRESCIMENTOS REALIZADOS 85

5.2 - ANÁLISE DOS TARUGOS MONOCRISTALINOS 93
5.2.1 - O CRESCIMENTO 39 93
5.2.2 - O CRESCIMENTO 43 98
5.2.3 - O CRESCIMENTO 44 102

6.0 - CONCLUSÃO 127

APÊNDICE A
O SOFTWARE DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS 128

APÊNDICE B
CIRCUITO ELÉTRICO DO CONVERSOR A/D 143

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 146

INTRODUÇÃO

O Arseneto de Gálio (GaAs) é um material semicondutor de grande importância na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos e eletrônicos. Com ele são produzidos praticamente todos os dispositivos tradicionalmente feitos com Silício (Si), bem como outros para os quais o Si não pode ser utilizado (laser de semicondutor por exemplo). Além disso, devido à maior mobilidade dos portadores de carga no GaAs em relação aos do Si, dispositivos eletrônicos rápidos vêm utilizando cada dia mais o GaAs.

O LPD, Laboratório de Pesquisa em Dispositivos, desenvolveu-se em torno da tecnologia de dispositivos opto-eletrônicos baseados em GaAs e Fosfeto de Índio (InP). Até há pouco tempo não havia investido na área de fabricação de tarugos. Entretanto, devido ao alto preço das lâminas de GaAs e InP que utilizamos aliados às dificuldades de importação do material, foi feito um esforço para produzir tais materiais no LPD. O objetivo desta tese, portanto, foi construir um sistema capaz de produzir mono cristais de GaAs pelo método Bridgman Horizontal - o mais simples e barato dos métodos.

Há de se ressaltar que em nenhum momento nos propusemos a obter cristais de qualidade superior (e mesmo igual) aos importados. Neste primeiro trabalho nos limitamos somente à obtenção de mono cristais.

É importante salientar que tomamos por princípio não utilizarmos equipamentos importados na construção do sistema de crescimento. Por várias vezes não encontramos no mercado nacional um equipamento de que necessitávamos e partimos para sua construção.

Descrevemos minunciosamente o sistema de crescimento nos capítulos 2 e 3, bem como os detalhes de sua construção, operação e técnicas empregadas para o crescimento de tarugos, pois isto constitui a maior parte do nosso trabalho.

Também é apresentado um resumo teórico a respeito de crescimento de cristais no capítulo 1 que não tem a pretensão de ser completo, trata-se de uma breve discusão sobre o assunto, só para que se tenha uma idéia da teoria envolvida.

No capítulo 4 damos uma breve explanação sobre os métodos de análise por nós utilizados para a caracterização das amostras crescidas.

No capítulo 5 apresentamos os resultados experimentais da tese e a análise dos mesmos à luz dos métodos de caracterização apresentados no capítulo 4. Não nos detivemos a fazer uma discusão muito profunda dos resultados destas caracterizações pois isto estaria fora do objetivo deste trabalho.

1.0 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS - RESUMO TEÓRICO

1.1 - CONCEITO DE CRISTAL

Cristais são agregados de átomos ou moléculas completamente ordenados em uma estrutura razoavelmente compactada. Em qualquer cristal existirá um grupo de átomos ou moléculas que estão interligados formando uma estrutura chamada célula unitária. O cristal é constituido pela repetição desta célula unitária em intervalos iguais aos comprimentos de seus lados.

Um exemplo de célula unitária seria a de um cubo em cujos vértices estariam os átomos que constituem o cristal. Cada uma destas células conteria, na verdade, um átomo, uma vez que todos os oito átomos de seus vértices são compartilhados pelas células unitárias que lhe são vizinhas.

No caso do Arseneto de Gálio (GaAs) a sua célula unitária é bem mais complexa do que a do exemplo citado anteriormente. O GaAs possui uma estrutura cristalina semelhante à do diamante e sua célula unitária pode ser vista na figura 1.

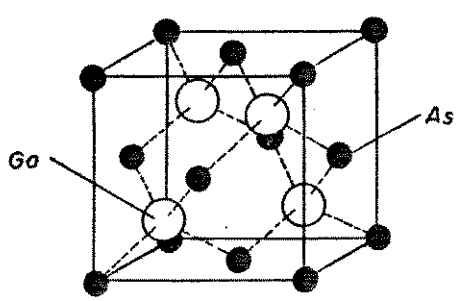


FIGURA 1 - Célula unitária do GaAs.

Cada átomo de Gálio (Ga) está ligado à quatro átomos de Arsênico (As) formando o que poderíamos chamar de uma sub-célula, pois a célula unitária é formada de quatro destas sub-células conforme mostra a figura 2.

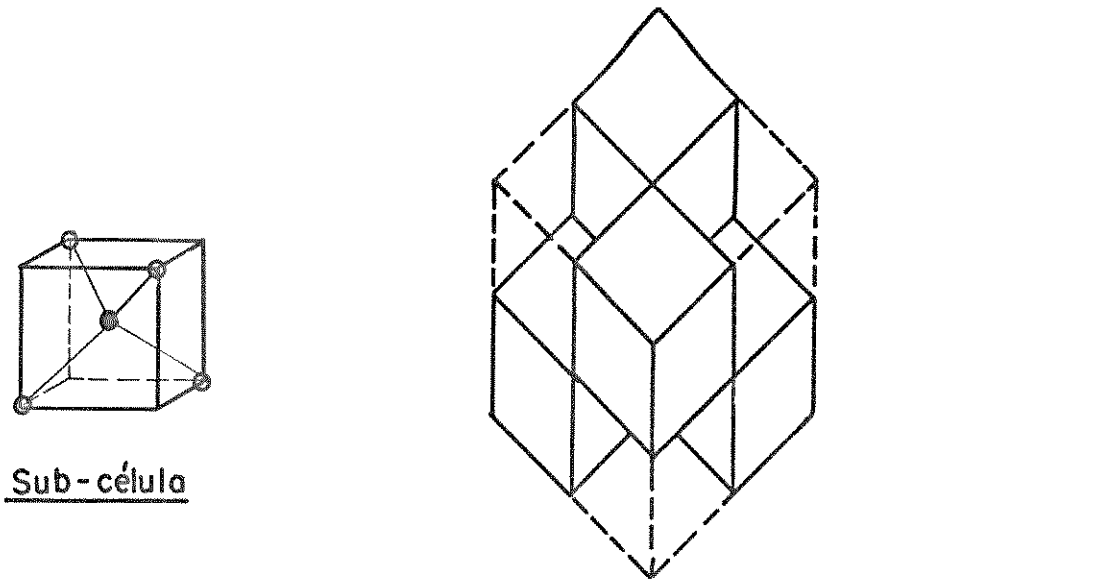


FIGURA 2 - Célula unitária do GaAs dividida em sub-células

1.2 - ALGUNS CONCEITOS DE TERMODINÂMICA[1]

1.2.1 - ESTABILIDADE

Um sistema é considerado termodinamicamente estável se nele não houver nenhuma "tendência" à mudança de estado. Num dado sistema pode haver uma certa dúvida com relação à sua estabilidade em determinadas condições, ou seja, qual será o seu estado (cristal, liquido ou gás) nestas condições.

A Termodinânica nos dá meios indiretos para avaliar a estabilidade de sistemas. Através da análise da energia

---

[1] O texto desta secção e das que se seguem foram baseadas na referência (26).

livre de um sistema podemos fazer predições a respeito de seu estado em determinadas condições de pressão, volume e temperatura.

A expressão da Energia Livre (F) de um sistema é dada por:

$$F = U - T.S + P.V$$

Onde **U** é a energia do sistema, **T** a temperatura, **S** a entropia, **P** a pressão e **V** o volume.

A variação da energia livre de Gibbs de um sistema é dada pela seguinte relação:

$$dF = dU - T.dS - S.dT + P.dV + V.dP$$

Sabendo que $dU = T.dS - P.dV$, para um sistema com número constante de partículas, então:

$$dF = V.dP - S.dT$$

No equilíbrio, com P e T constantes:

$$dF = 0$$

O fato de que em qualquer processo espontâneo a energia livre diminui, ou seja, a entropia aumenta, faz-nos chegar a conclusão de que, para processos que ocorrem espontaneamente, **dF** é menor que zero. Logo quando $dF = 0$ está caracterizado um ponto de mínima energia livre.

Assim, um sistema está em equilíbrio termodinâmico se para qualquer possível mudança de T e P envolver um aumento da sua energia livre. **A estabilidade é alcançada no estado de menor energia livre.** Mudanças de estado sempre ocorrem espontaneamente na direção deste mínimo de energia.

Um gráfico de F versus T para um material puro à uma pressão constante pode ser visto na figura 3. Em comparação está também traçado um gráfico de P versus T para o mesmo material. Os estados de gás, liquido e cristal estão indicados nos dois diagramas, mostrando que há uma relação direta entre os dois gráficos apresentados.

As linhas tracejadas da figura 3 indicam estados de instabilidade, os quais serão abordados a seguir.

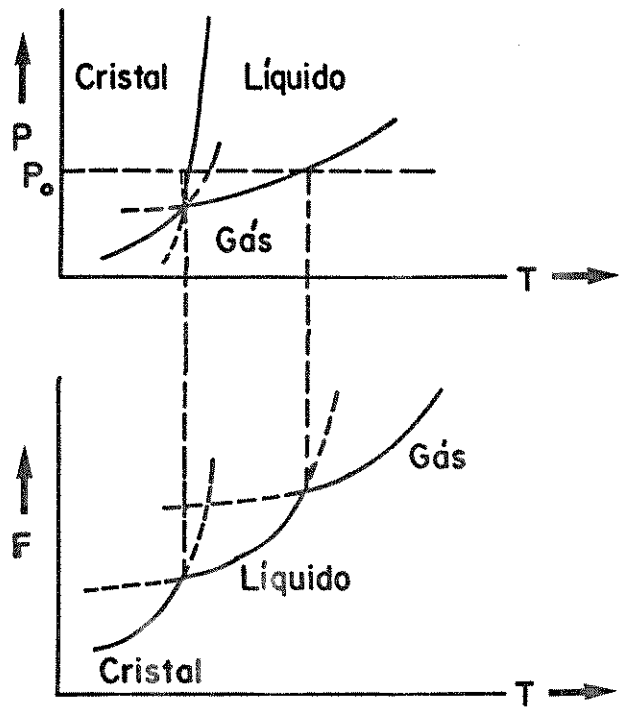


FIGURA 3 - Relação entre F versus T e P versus T.

1.2.2 - INSTABILIDADE

As predições a respeito do estado de um determinado sistema utilizando-se da análise da sua energia livre nem sempre se verifica na prática. Isto porque existem estados intermediários que exigem ferramentas de análise mais elaborados para a determinação do estado do sistema.

Se o estado A de um dado sistema possui uma energia livre menor que o estado B, o máximo que podemos dizer é que o sistema é mais estável no estado A do que no B e que nunca haverá a transição de A para B, mantidas as mesmas condições. A transição do estado B para A pode não ocorrer, embora seja termodinamicamente possível.

Consideremos o caso do resfriamento da água: na realidade quando uma certa quantidade de água é resfriada, pode-se atingir temperaturas abaixo de seu ponto de solidificação, sem que a água tenha se transformado em gelo. Pode-se

facilmente resfriar a água à -10°C sem que nada aconteça, até que repentinamente uma boa parte da água vira gelo, e deste ponto em diante o resfriamento segue normalmente, à 0°C. Água em temperaturas abaixo da de solidificação é chamada superfundida e caracteriza um estado de instabilidade.

1.2.3 - NUCLEAÇÃO

O início da transformação de uma fase instável para uma fase mais estável é chamado de nucleação. Dizemos que a nucleação aconteceu no ponto A da figura 4, a qual mostra a curva de resfriamento de um líquido com uma taxa de perda de calor constante. O processo que ocorre entre os pontos A e C é o crescimento do cristal.

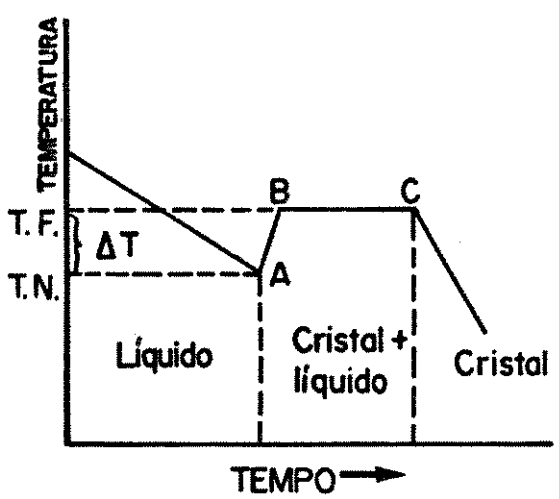


FIGURA 4 - Resfriamento de um líquido. Nucleação ocorre em A, crescimento entre A e C.

Se realizarmos a experiência mostrada na figura 4, resfriar um líquido e medir a temperatura na qual a cristalização começa espontaneamente, veremos que a temperatura de nucleação (T.N.) é sempre menor que a temperatura de fusão (T.F.). Para cada tipo de material esta diferença de

temperatura (ΔT) muda. Também a pureza do material que se está resfriando faz com que ΔT varie bastante, isto porque impurezas presentes no material facilitam o processo de nucleação. A nucleção de materias com impurezas é chamada heterogênea, pois há mais de um material no sistema. Em materiais puros a nucleação é chamada homogênea.

O estudo da nucleação heterogênea é muito complexo, sendo este tipo de nucleação a mais comum na prática. Em contrapartida a nucleação homogênea é a de maior interesse teórico, mas muito difícil de ser obtida, haja vista a impossibilidade para se conseguir materiais puros.

1.3 - TEORIA DA NUCLEAÇÃO

1.3.1 - NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Porque a água muito pura pode ser resfriada 40°C abaixo da sua temperatura de cristalização? Uma explanação aceitável desta barreira à nucleação é dada em termos dos efeitos da energia livre da superfície e da energia livre total de partículas muito pequenas.

Consideremos um sistema constituído de um líquido superfundido e um pequeno cristal esférico de raio r (fig. 5).

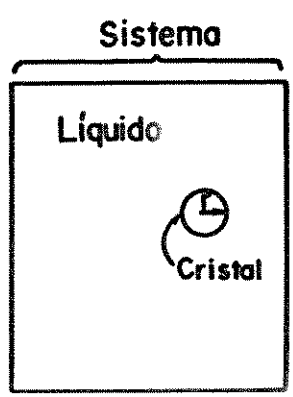


FIGURA 5 - O sistema considerado para os cálculos da nucleação homogênea: um pequeno cristal rodeado pelo líquido superfundido.

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

$$F = f_L.(V - 4/3.\pi.r^3) + f_C.(4/3.\pi.r^3) + \sigma.(4.\pi.r^2) \qquad (1)$$

Onde V é o volume do sistema, f_L é a energia livre do líquido por volume, f_C é a energia livre do cristal por volume, σ é a energia livre da superfície do cristal por área e r é o raio do cristal.

Para um aumento no raio do cristal de Δr, haverá uma mudança na energia livre do sistema de ΔF, dada por:

$$F + \Delta F = f_L.[V - 4/3.\pi.(r + \Delta r)^3] + f_C.[4/3.\pi.(r + \Delta r)^3] + 4.\pi.\sigma.(r + \Delta r)^2 \qquad (2)$$

Subtraindo (1) de (2) temos:

$$\Delta F = 4/3.\pi.f_C.[(r + \Delta r)^3 - r^3] + 4/3.\pi.f_L.[(r + \Delta r)^3 - r^3] + 4.\pi.\sigma.[(r + \Delta r)^2 - r^2]$$

Esta equação expressa a variação da energia livre do sistema para uma dada variação do raio do cristal esférico em seu interior. Na nucleação estamos preocupados com o primeiro aparecimento do cristal que até então não existia. Logo, atribuindo r = 0, obteremos a energia livre de formação do cristal de raio igual a Δr:

$$\Delta F = -4/3.\pi.f_L.\Delta r^3 + 4/3.\pi.f_C.\Delta r^3 + 4.\pi.\sigma.\Delta r^2$$

ou

$$\Delta F = 4/3.\pi.\Delta r^3.(f_C - f_L) + 4.\pi.\sigma.\Delta r^2 \qquad (3)$$

A variação da energia livre dada por $(f_c - f_L)$ é sempre negativa, pois de acordo com a figura 3, a energia livre do cristal é menor que a do líquido superfundido. A energia livre de interface por unidade de área (σ) é igual ao módulo da tensão superficial. Ela é sempre positiva. Com estes dados e a equação 3 podemos traçar um gráfico de ΔF versus Δr, mostrado na figura 6.

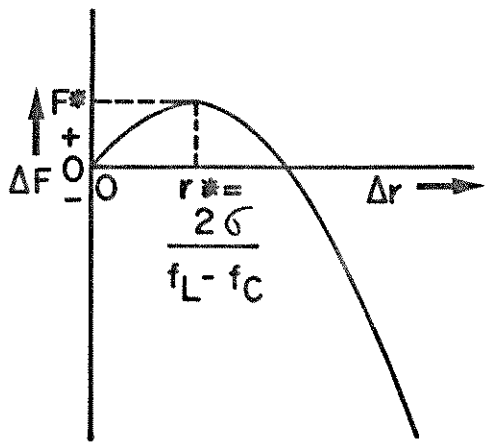


FIGURA 6 - Gráfico de ΔF versus Δr para a formação de um cristal esférico no líquido superfundido.

Através do gráfico da figura 6 constatamos que o crescimento de um cristal esférico de raio menor que $3\sigma/(f_L - f_C)$ envolve um aumento de energia livre, e portanto, de acordo com a Termodinâmica, não seria possível. O máximo aumento de energia livre acontece quando o raio atinge o valor $\Delta r = 2\sigma/(f_L - f_C)$, raio este denotado por r^* na figura 6. Este raio é chamado de raio crítico, porque uma vez que o cristal atinge este tamanho a continuação do crescimento (bem como a dissolução) diminui a energia livre do sistema, e é portanto favorecida termodinamicamente. A grandeza F^* é chamada barreira de energia livre, ou energia de ativação da nucleação, e a sua existência é a razão porque os líquidos podem ser superfundidos.

Do ponto de vista termodinâmico, a nucleação seria impossível. O crescimento do primeiro "cristal embrião" envolve sempre um aumento de energia livre. Apesar disto, a

nucleação ocorre, sem que isto contradiga as leis da Termodinâmica pela seguinte razão: a Termodinâmica trata de sistemas por meio de propriedades como temperatura e pressão, as quais são consideradas uniformes. Entretanto elas só são uniformes estatisticamente falando. Na realidade, a matéria é constituida de átomos e moléculas em movimento, que não são uniformes em escala muito pequena. 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 barreira de energia livre.

Logo, um liquido superfundido é um estado de equilíbrio meta-estável, desde que pequenas flutuações na energia livre do sistema fazem com que este atinja um estado de instabilidade, ou seja, há a formação de um cristal com raio crítico e daí a consequente formação do cristal, que é o estado de equilíbrio final.

1.3.2 - NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

A temperatura em que ocorre a nucleação pode ser aumentada, ou seja, a superfusão diminuida, diminuindo-se o valor efetivo de σ e portanto diminuindo o raio crítico r^* e a energia de ativação F^*.

Vamos supor que o cristal está se formando sobre a superfície de um material diferente do dele, sólido. Chamaremos de σ_{CL} a energia livre de interface entre o líquido e o cristal e de σ_{LS} e σ_{CS} as outras energias livres de interface envolvidas no sistema, conforme mostra a figura 7.

Assumindo o cristal como sendo uma calota esférica, podemos calcular o seu tamanho crítico e a energia de ativação para a nucleação do cristal no substrato.

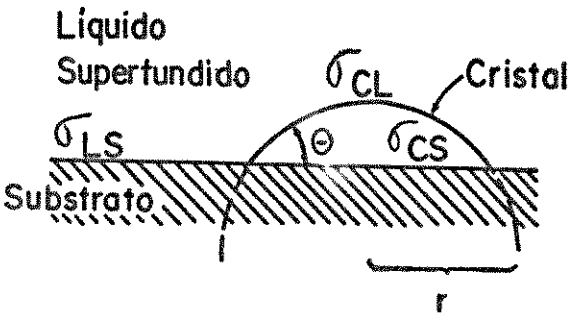


FIGURA 7 - Sistema de nucleação heterogênea ideal: susbstrato, líquido superfundido e o cristal.

Conhecendo as três energias livres de interface (aproximadamente iguais às tensões superficiais), podemos calcular o ângulo de contato Θ, pela relação:

$$\sigma_{LS} = \sigma_{CL}.\cos\Theta + \sigma_{CS} ,$$

que é obtida através do equilíbrio das tensões superficiais.

O volume do cristal é $1/3.\pi.r^3.(2 - 3.\cos\Theta + \cos^3\Theta)$; a área de contato líquido-cristal é $2.\pi.r^2.(1 - \cos\Theta)$; a área de contato cristal-susbstrato é $\pi.r^2.(1 - \cos^2\Theta)$. A energia livre de formação do cristal é:

$$\Delta F = (f_C - f_L).[1/3.\pi.\Delta r^3.(2 - 3.\cos\Theta + \cos^3\Theta)] + \sigma_{CL}.[2.\pi.\Delta r^2.(1-\cos\Theta)] + (\sigma_{CS} - \sigma_{LS}).[\pi.\Delta r^2.(1 - \cos\Theta)] \qquad (4)$$

Esta equação parece complexa, mas para um dado substrato, σ_{CS}, σ_{LS} e o cos Θ são constantes e a equação acima fica reduzida à mesma forma da equação da nucleação homogênea:

$$\Delta F = K_1.\Delta r^3.(f_C - f_L) + K_2.\Delta r^2.\sigma_{CL}$$

Atribuindo valores de Θ especiais na equação (4) veremos que ela nos fornece conclusões interessantes. Quando $\Theta = 180^{\circ}$, $\cos \Theta = -1$, a equação (4) se reduz à uma forma comparável à da equação da nucleação homogênea, o que é razoável, pois quando $\Theta = 180^{\circ}$ isto nos indica que o cristal embrião não tem mais nenhum contato com o substrato. Quando Θ é menor que 180° a temperatura de nucleação no substrato é maior do que no caso da nucleação homogênea, ou seja, diminui a barreira à nucleação. No caso em que Θ é precisamente zero a equação (4) perde o sentido pois o seu lado direito vai à zero. Este é o caso do substrato ser do mesmo material do cristal em nucleação. Este caso muito especial de crescimento deve ser analisado mais cuidadosamente, o que será feito mais adiante.

A barreira à nucleação diminui com a diminuição do ângulo de contato entre o substrato e o cristal que está nucleando. Isto pode ser entendido intuitivamente considerando-se o significado do ângulo de contato. Quanto menor o ângulo de contato entre dois materiais maior é a ligação entre eles e vice-versa, logo, um substrato que tem grande "afinidade" pelo cristal servirá como uma espécie de "catalisador" da nucleação, adsorvendo átomos, moléculas ou núcleos sub-críticos presentes no líquido, aumentando a chance de formação de um núcleo com raio crítico. Ao contrário, na ausência de um substrato, ou na presença de um substrato cujo ângulo de contato é grande, este efeito catalisador não existe, ou é pequeno, aumentando assim a barreira à nucleação.

Sabe-se empiricamente que os melhores agentes nucleadores são substâncias com estruturas cristalinas similares à estrutura do cristal do material a ser nucleado. Quando a nucleação é induzida pelo substrato, como o caso do gelo sobre um cristal de mica, cada cristal nucleado possui a mesma orientação, que é a melhor orientação que encaixa o conjunto de átomos do núcleo formado à superfície do substrato. Este fenômemo é chamado epitaxia e é uma demonstração da validade da teoria de nucleação até agora apresentada, pois espera-se que a energia livre na interface seja mínima, e portanto o ângulo de contato seja mínimo, quandos os dois materiais cristalinos se acomodam um ao outro e suas ligações interatômicas são perturbadas o mínimo possível.

1.4 - MODELAMENTO DA SUPERFICIE CRISTALINA

Para darmos continuidade a este resumo sobre teoria de crescimento de cristais usaremos um modelo muito simples de superfície cristalina. Neste modelo consideraremos que o cristal é constituido de cubos colocados juntos, cada cubo representando um átomo em seu centro.

Suponhamos ser "d" a distância entre um átomo e seu vizinho mais próximo (A e B na figura 8), chamado "vizinho primário". A distância entre os vizinhos secundários, cubos ligados através de suas arestas (A e C) é de $\sqrt{2}.d$, e entre vizinhos terciários (A e D) é de $\sqrt{3}.d$. A energia de ligação entre vizinhos primários é de K/d^6, para secundários é de $K/8.d^6$, para terciários é de $K/27.d^6$, e assim por diante. Os vizinhos muito distantes não contribuem significativamente para a energia de ligação total e podem ser desprezados. O tipo de ligação entre estes átomos é covalente.

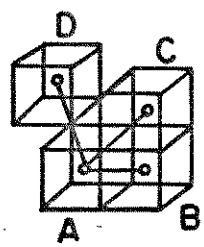


FIGURA 8 - Vizinhos primários, secundários e terciários no modelo de cubos.

Um cubo no interior do cristal tem seis vizinhos primários, doze secundários e oito terciários; sua energia de ligação é $6.K/d^6 + 12.K/8d^6 + 8.K/27.d^6$. Consideremos agora as energias de ligação de cubos em várias posições da superfície (fig. 9).

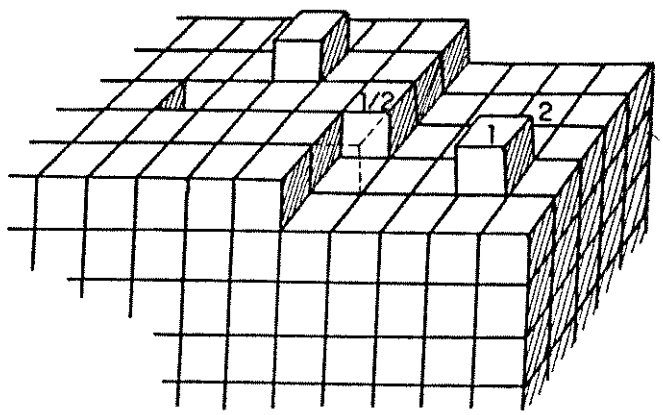


FIGURA 9 - Algumas das muitas possíveis posições de átomos na superfície cristalina.

A energia de ligação de cada cubo será proporcional ao número de seus vizinhos em cada posição. Uma posição que demonstra ser muito interessante é a chamada "sítio de canto", ou "sítio de meio cristal", que é a posição "1/2" da figura 9. A sua energia de ligação é $3.K/d^6 + 6.K/8.d^6 + 4.K/27.d^6$, exatamente a metade da energia de ligação de um átomo no interior do cristal. A razão desta posição ser tão importante é que a sua energia de ligação é exatamente a energia da rede cristalina por átomo: isto quer dizer que, no equilíbrio, a probabilidade de um átomo nesta posição passar para a fase líquida é a mesma de um átomo da fase líquida ocupar o lugar adjacente ao primeiro (que é indicado pelas linhas tracejadas na figura 9).

O modelo dos cubos descrito acima nos dá uma visão realista do cristal somente à baixa temperatura. Em alta temperatura a energia térmica vibracional dos cubos deve ser incluída. No equilíbrio termodinâmico a energia vibracional é automaticamente levada em conta pois as variáveis usadas são médias de um grande número de átomos, ou moléculas, mas no tratamento cinético bem como no modelo dos cubos, pensamos em termos de probabilidades. Por exemplo, em um dado período de tempo há uma certa probabilidade de que um átomo na posição 2 da figura 9 adquira a energia necessária para se deslocar na superfície e ocupar a posição 1. No equilíbrio, cada área plana da superfície tem um certo número de buracos e um certo número de átomos salientes nesta superfície; cada

degrau possui um certo número de reentrâncias, buracos e projeções. Átomos migram sobre a superfície e buracos podem migrar dentro da superfície. Nada é fixo, e toda superfície é mais ou menos acidentada, dependendo da temperatura e da magnitude das forças de atração. Teoricamente cada face cristalina tem uma temperatura crítica acima da qual ela começa a ficar tão acidentada que não revela mais seu caráter cristalino. Isto será tratado com maiores detalhes a seguir.

1.5 - CINETICA DE CRESCIMENTO

Vamos supor um cristal sendo submetido a um meio levemente supersaturado, ou superfundido. O crescimento isotérmico do cristal diminui a energia livre do sistema e isto impulsiona o crescimento do cristal. Entretanto, o crescimento se faz átomo por átomo, ou molécula por molécula, o que nos obriga a fazer uma análise nesta escala. A figura 10 mostra a estrutura de uma face cristalina utilizando-se o modelo dos cubos e incluindo flutuações térmicas.

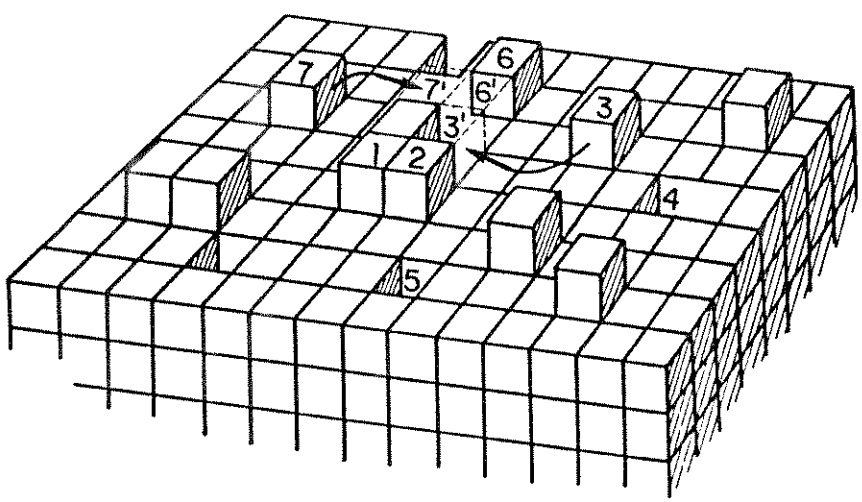


FIGURA 10 - O crescimento do cristal utilizando-se o modelo dos cubos.

Dois átomos juntos e em contato com superfície formam um sistema mais estável que dois átomos separados e em contato com a superfície, daí a existência de grupos transitórios de

átomos e de buracos indicados por linhas tracejadas na figura 10. Agora, para que haja o crescimento do cristal deve haver a adição de novas camadas completas. O início de uma nova camada é pura e simplesmente um problema de nucleação, e é de fato conhecido como nucleação bidimensional.

O problema é exatamente análogo à nucleação tridimensional tratada anteriormente. Este é, em suma, um caso de nucleação com ângulo de contato igual a zero, mas não pode ser tratado do mesmo modo porque o "núcleo" é um foco de escala atômica e nesta escala não há sentido físico para o ângulo de contato. O núcleo cresce pelo processo ilustrado na figura 10: o átomo 3 migra para a posição 3', 6 para 6', e assim por diante. A energia livre de formação de um núcleo bidimensional em forma de um disco de raio r e altura d é:

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

Onde $(f_C - f_L)$ é a variação da energia livre na cristalização e σ é a energia livre superficial. O raio crítico r^*, correspondendo ao máximo valor de ΔF (que é F^*), é de $\sigma/(f_C - f_L)$.

Idealiza-se que o núcleo cresce a partir da "fase superficial", que são os átomos móveis que estão adsorvidos na superfície e ficam migrando de um lado para outro da superfície até que encontre um sítio de crescimento ao qual se junta ou então passe para a fase líquida.

Os resultados desta teoria são análogos aos resultados da teoria de nucleação tridimensional: um cristal não poderá crescer totalmente a menos que a superfusão exceda um valor crítico: a barreira de ativação. Em contraste com a nucleação tridimensional, entretanto, por um longo tempo nenhuma evidência de superfusão crítica no crescimento de cristais pôde ser verificada. Pelo contrário, experimentos mostram que cristais crescem a taxas mensuráveis, independente de seus comprimentos, sem nenhuma superfusão mensurável. Isto é uma séria discrepância e coloca uma forte dúvida nos fundamentos da teoria de nucleação, mostrando que o modelo apresentado em 1.6 e a teoria de crescimento até agora apresentada não são suficientes para descrever a realidade.

Como veremos a seguir a análise da estrutura da interface de crescimento virá a eliminar a discrepância com relação à teoria da nucleação.

1.6 - ESTRUTURA DA INTERFACE [2]

O processo de crescimento depende fortemente da estrutura da superfície do cristal, que irá determinar a dificuldade da formação de novas camadas cristalinas. O processo de formação de novas camadas há muito que vem sendo estudado, mas é muito difícil seu tratamento matemático, haja vista ser a soma de uma série de fenômenos. O problema não está resolvido, mas através de aproximações fisicamente justificáveis, e cálculos computacionais, em linhas gerais a solução é encontrada.

Usando a estatística de Bragg - Williams, a variação na energia livre total na interface, ΔF_S, é dada por (28):

$$\frac{\Delta F_S}{N.k.T_E} = \alpha.(1 - x).x + x.\ln(x) + (1 - x).\ln(1-x) \qquad (5)$$

onde N é o número total de sítios superficiais, k é a constante de Boltzman, T_E é a temperatura de equilíbrio entre as duas fases, x é a fração dos N sítios superficiais ocupados, e α é dado por:

$$\alpha = \left(\frac{L}{k.T_E}\right).\xi \qquad (6)$$

Onde L é o calor de transformação e ξ será discutido logo mais. A equação (5) pode ser plotada para vários valores de α. Para α menor que 2 a energia livre superficial tem um mínimo para x = 0.5, isto é, com metade dos sítios da superfície ocupados. Para α maior que 2 a superfície tem

---

[2] O texto desta secção é baseado na referência (27).

energia livre mínima com uma pequena porção dos sítios ocupados e um pequeno número de buracos. Para um valor grande de α a fração de átomos e buracos extras é de $e^{-\alpha}$.

O termo α é formado por dois fatores (eq. 6): ξ, que depende da estrutura do sólido e da orientação cristalográfica da interface, e $L/k.T_E$, que é a variação da entropia associada com a transformação. O termo ξ é sempre menor que a unidade, e está perto da unidade para os planos mais densos da estrutura. Ele diminui progressivamente para as faces menos densas do cristal.

A variação da entropia, $L/k.T_E$, para cristais metálicos crescidos a partir da fase líquida, para alguns materiais iônicos e para poucos compostos orgânicos está em torno da unidade. Ela é alta, de 2 à 4, para alguns semicondutores, e para alguns materiais iônicos crescidos a partir da fase líquida. O termo $L/k.T_E$ é da ordem de 10 para muitos materiais (incluindo metais) crescidos a partir da fase vapor. Para materiais com grande massa molecular, como grandes moléculas orgânicas, incluindo polímeros, a entropia de fusão pode ser muito alta.

Faces cristalinas com baixos fatores α são acidentadas em escala atômica. Estas interfaces serão mais acidentadas que o modelo de camadas singulares usado anteriormente (eq. 5), e poderá ter alguns ou mesmo muitos planos atômicos paralelos à interface na qual alguns átomos são "átomos sólidos" e alguns são "átomos líquidos". O crescimento do cristal nestas faces é muito rápido.

Para faces com alto α, como as que são densas, formadas de materiais com grande variação de entropia, pode haver dificuldade na formação de novas camadas. Nucleações superficiais e ou crescimento através de dislocações podem predominar. Para estas faces a taxa de crescimento será muito menor que para as faces acidentadas.

A taxa de crescimento dominada pelo processo de menor variação de entropia será relativamente isotrópica, desde que qualquer face do cristal será acidentada. Para uma dada mobilidade atômica a taxa de crescimento será relativamente rápida com pequena superfusão. Neste caso a interface de crescimento será paralela à uma isoterma do gradiente de temperatura (figura 11).

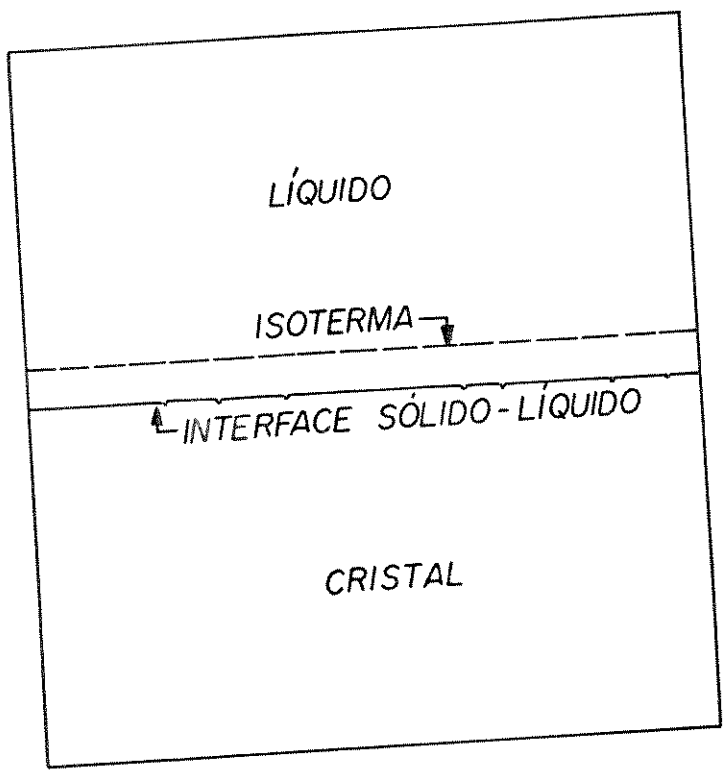


FIGURA 11 - Interface de crescimento é paralela à uma isoterma no crescimento isotrópico.

Materiais que têm grandes variações de entropia durante o crescimento formarão um sólido limitado pelas faces de menor taxa de crescimento e maior fator α. A taxa de crescimento destes materiais será marcantemente anisotrópica, e para uma dada mobilidade atômica será muito menor do que a de materiais com baixa variação de entropia. Quanto maior a variação de entropia mais difícil será a formação de novas camadas. A anisotropia de crescimento aumenta e a taxa de crescimento diminui para altas variações de entropia na cristalização. Neste caso a interface de crescimento não será paralela à uma isoterma do gradiente de temperatura, mas seguirá os contornos das faces de menor taxa de crescimento (figura 12).

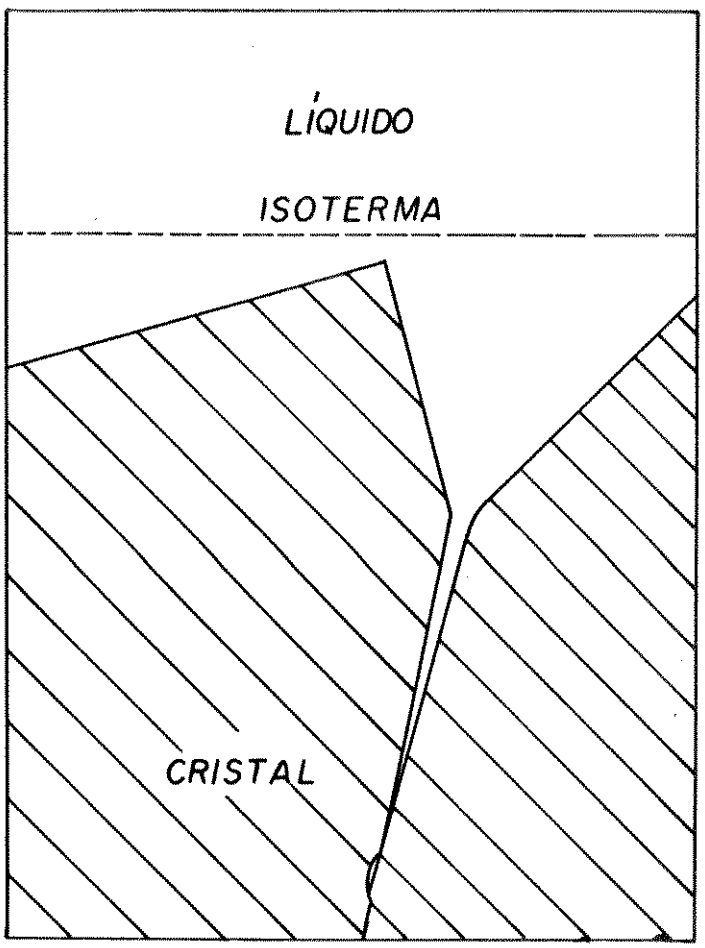


FIGURA 12 - Interface segue os contornos das faces de menor taxa de crescimento, quando o processo é anisotrópico.

As caracteristicas de crescimento dos materiais dependerá da variação da entropia, da orientação cristalográfica na interface, e da mobilidade atômica, mas não do fato do material ser metálico, orgânico, molecular ou iônico.

1.6.1 - A TRANSIÇÃO PARA SUPERFICIE ACIDENTADA

O simples modelo bidimensional de superfície cristalina discutido anteriormente prediz a transição da estrutura da superfície num valor crítico de α. Esta transição é chamada

de transição para superfície acidentada. Por analogia com o estudo deste ponto crítico, pode-se associar uma temperatura T_R com a transição à superfície acidentada. Com T_R acontece o inverso do que com α, ou seja, a superfície é mais acidentada acima de T_R e lisa abaixo de T_R.

A transição que é presente em modelos bidimensionais foi investigada em modelos de superfície tridimensionais, isto é, onde a superfície é potencialmente irregular com muitas camadas atômicas à mostra. O mais simples dos modelos, o modelo do campo médio (29) não apresenta transição, pois neste modelo a superfície vai ficando cada vez mais acidentada com o aumento da temperatura. O mesmo acontece com o modelo de Bethe (30). Entretanto, o modelo gaussiano (31) e o modelo dos seis vértices (32) apresentam a transição.

Simulação por computador também indica a existência de uma transição de superfície (33). Isto é ilustrado na figura 13, onde a superfície gradualmente desaparece em um fundo acidentado em altas temperaturas de superfície. A figura 14 mostra a energia livre de um degrau na superfície como função da temperatura (30). A energia livre do degrau tende a zero na temperatura de transição, isto mostra que quando a superfície é acidentada não há barreira à nucleação de novas camadas. A interface não está presa aos planos cristalinos a altas temperaturas, mas é livre para se mover sob a ação de fluxos térmicos e gradientes de potencial químico.

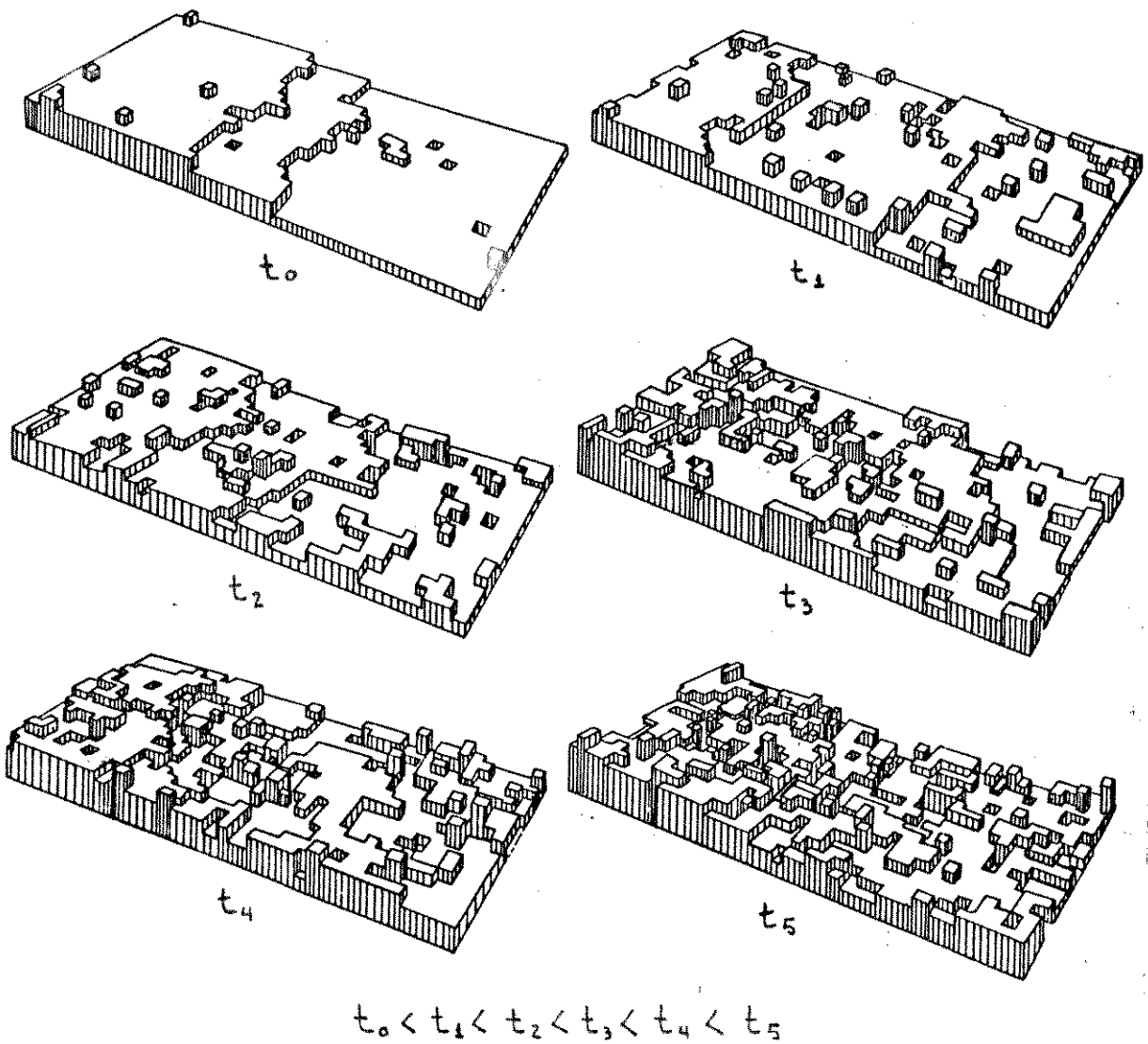


FIGURA 13 - Simulação computacional da estrutura da superfície com o aumento de sua temperatura.

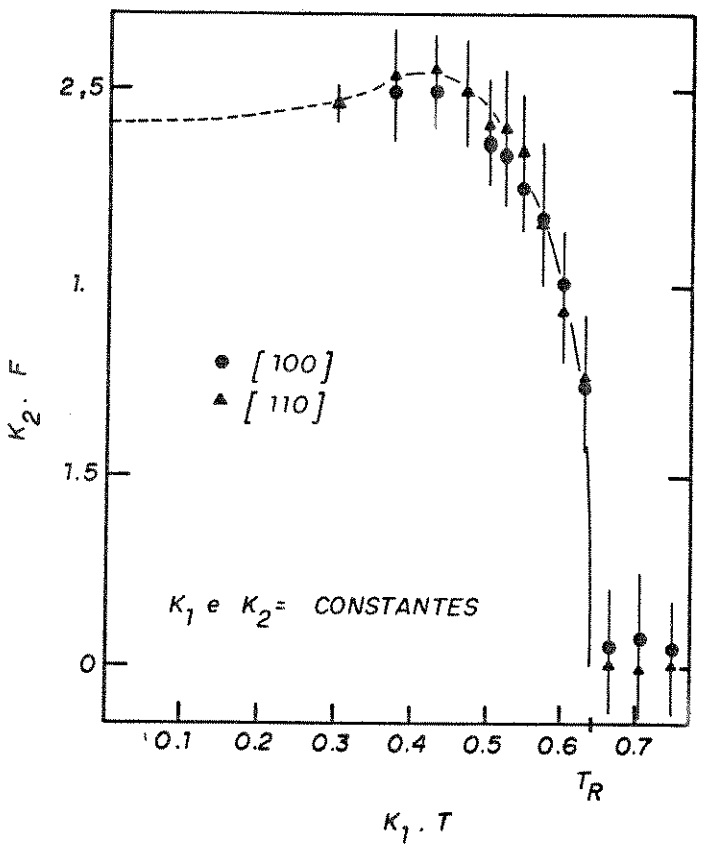


FIGURA 14 - Gráfico de F versus T para um degrau na superfície cristalina.

1.6.2 - CINÉTICA DA INTERFACE

Uma simples expressão para o deslocamento da interface pode ser dada por (34):

$$v = k_1.d.(1 - \exp(-\Delta\mu/k.T)) \qquad (7)$$

$$v \cong k_1.d.\Delta\mu/k.T \qquad (8)$$

Onde **v** é a taxa de crescimento, **d** é o espaçamento interatômico, k_1 é a taxa de incorporação de átomos na superfície cristalina, $\Delta\mu$ é a diferença de potencial químico

entre o cristal e a fase que lhe deu origem e k.T tem seu significado usual.

A taxa k_1 é dada pelas leis de cinética dos gases para crescimento a partir da fase vapor, para o crescimento a partir da fase líquida, k_1 depende da viscosidade ou do coeficiente de difusão atômica no líquido e $\Delta\mu$ depende da superfusão. Esta equação assume implicitamente que todos os sítios da superfície são equivalentes e *podem agir como* sítios de crescimento. Ela é apropriada para uma superfície acidentada.

Se nem todos os sítios da superfície são de crescimento, a eq. 8 deve ser modificada para incluir um fator f, a fração dos sítios da superfície que são de crescimento. Os sítios ativos para crescimento são assumidos, como já foi discutido anteriormente, como sendo os cantos dos degraus da superfície. Degraus na superfície podem ser produzidos por deslocações de rede e neste caso a superfície crescida apresentará estruturas em forma de espiral com espaçamento entre seus braços dependendo de $\Delta\mu$:

$$f \propto \Delta\mu$$

Logo, para crescimento a partir de deslocações de rede

$$v \propto (\Delta\mu)^2 \qquad (9)$$

Se os degraus são produzidos por nucleação superficial

$$f \propto \exp(-T^*/\Delta T)$$

ou

$$v = \Delta\mu.\exp(-T^*/\Delta T) \qquad (10)$$

Onde $T^* = \beta.\sigma^2.T_E/L.k.T$. Aqui β é uma constante geométrica da ordem da unidade, σ a energia livre do degrau, T_E é a

temperatura de equilíbrio, e L é o calor de transformação. Como é tradicionalmente aplicada, usando um substrato com um dado σ, esta equação prediz que novas camadas não se formarão até que a superfusão seja alcançada. Entretanto, como já foi visto em 1.6.1, σ, a energia livre do degrau, vai para zero na transição de superfície, quando $T_E = T_R$, e a equação fica reduzida à equação (8). A aplicação da equação (10) requer o conhecimento de σ em função do tipo de superfície (acidentada ou lisa). Para temperaturas muito abaixo de T_R, o procedimento de nucleação superficial será observado, mas a barreira à nucleação decrescerá quando T se aproximar de T_R.

Concluimos então que os processos de nucleação são muito importantes em muitos aspectos do crescimento de cristais. De igual importância são os processos de formação de novas camadas , sendo a análise da energia livre da estrutura superficial uma ferramenta poderosa. Mas, qualquer processo de crescimento de cristais é complexo: depende de muitos parâmetros os quais podem interagir. Uma descrição completa do processo de crescimento é impossível, o que se faz é usar de métodos aproximados que nos dão uma idéia do que acontece realmente. O que foi mostrado até aqui é apenas uma amostra destes métodos.

1.7 - MÉTODOS DE CRESCIMENTO ATRAVÉS DA FASE LÍQUIDA

Todos os métodos de crescimento através da fase líquida consistem no resfriamento do líquido abaixo de seu ponto de cristalização. Este tipo de processo normalmente produz tarugos policristalinos. Entretanto, se feito de maneira adequada, um tarugo monocristalino pode ser obtido. As técnicas que se utilizam deste procedimento podem ser divididas em três grupos.

No primeiro grupo, usualmente associado com os nomes de Bridgman (35), Stober (36) e Stockbarger (37), o material fundido é colocado num cadinho e progressivamente resfriado de uma extremidade à outra. Isto pode ser conseguido de várias maneiras: movendo-se o cadinho dentro de um forno estacionário, movendo-se o forno e mantendo o cadinho estacionário dentro dele ou ainda mantendo-se o cadinho e o forno estacionários e fazendo-se com que o gradiente de temperatura do forno se altere de modo a causar o resfriamento desejado. A figura 15 ilustra um exemplo de implementação deste método, onde o cadinho é lentamenente movimentado de cima para baixo dentro de um forno. O cadinho da figura 15 é afunilado para que a primeira porção do material a se cristalizar seja pequena e de uma mesma orientação cristalográfica. Se isto acontecer e as condições forem adequadas esta orientação irá se propagar por todo o tarugo, obtendo-se assim um mono cristal. O calor latente de solidificação é removido por condução através do cristal e do cadinho. A principal característica deste método é que uma pequena parcela da interface sólido - líquido está em contato com o cadinho. Isto traz vantagens (a forma do cristal é totalmente controlada pelo cadinho) e desvantagens (o contato entre o cadinho e o cristal pode fazer com este cresça tensionado e o contato entre o cadinho e a fase líquida pode resultar a nucleação de novos grãos, com orientações diferentes da inicial, fora a contaminação do tarugo com o material do cadinho). Uma variação deste método é a implementação do sistema tal qual como já foi descrito, só que na horizontal, onde o cristal seria crescido com uma maior superfície livre do contato do cadinho.

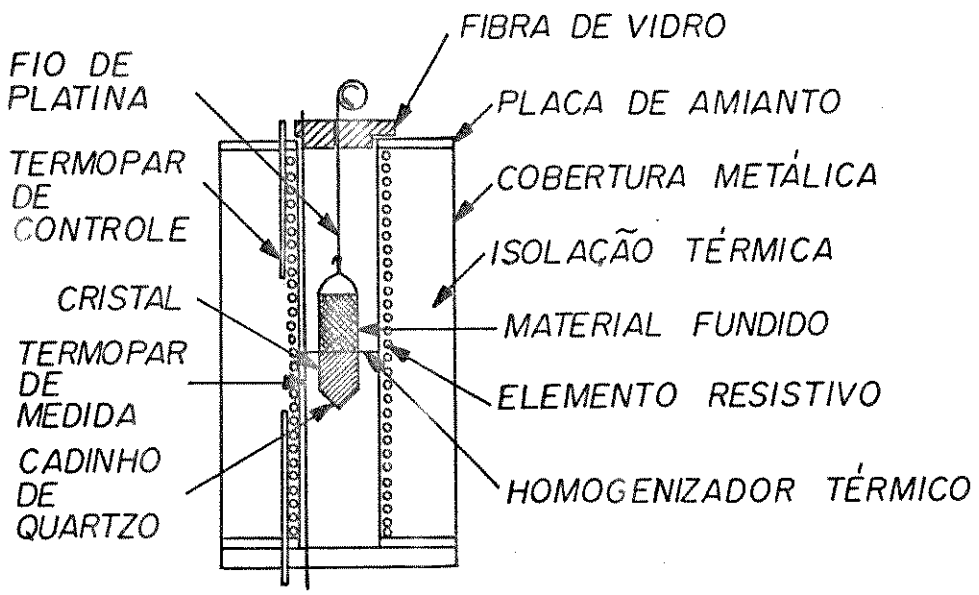


FIGURA 15 - Um exemplo de implementação do método Bridgman.

Estas desvantagens foram superadas pelo método do segundo grupo o qual foi desenvolvido inicialmente por Czochralski (38) e Kyropoulos (39). Neste método, o material fundido é colocado em um cadinho, mas o cristal é crescido na parte livre da superfície da fase líquida não tendo nenhum contato entre o cristal e o cadinho. A figura 16 mostra um sistema típico. Na versão Czochralski o cristal é lentamente puxado para cima enquanto cresce, ficando a interface sólido - líquido um pouco acima da superfície líquida. Na versão Kyropoulos a temperatura do material fundido é diminuída lentamente causando o crescimento do cristal na direção da fase líquida. Este método possui a vantagem de não haver contato entre o cristal e o cadinho, mas o contato entre este e a fase líquida pode ser um grave problema, sobretudo para materiais muito reativos.

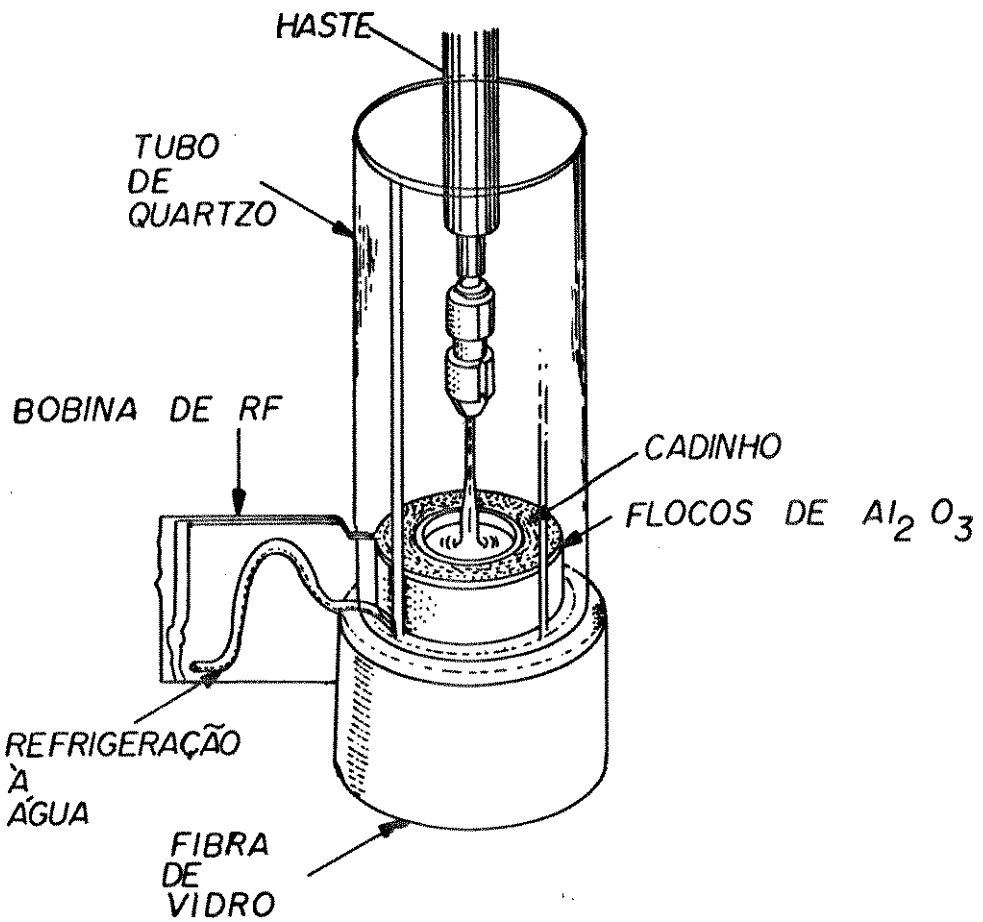


FIGURA 16 - Um sistema de puxamento de cristal típico.

No terceiro grupo de métodos os cadinhos são completamente eliminados e o material fundido é sustentado pelo seu próprio sólido. Os métodos deste grupo foram desenvolvidos por Verneuil (40) e Keck (41). Estes métodos são mostrados na figura 17, sendo bem diferentes entre si. Na versão Verneuil um fino pó do material a ser crescido é vibrado sobre uma peneira, e cai através de uma chama de nidrogênio-oxigênio a qual o funde. Assim um filme de líquido é formado no topo da semente cristalina. O resfriamento progressivo é obtido movimentando-se o cristal

para baixo, lentamente. Este método é usado extensivamente para a produção de cristais de rubi. Já na versão Keck, mais conhecida por método da fusão zonal, uma zona fundida é sustentada por tensão superficial em um tarugo do sólido e é movida lentamente de uma extremidade à outra do tarugo. Este método é bastante usado para materiais com grande tensões superficiais, como Silício e uma variedade de metais.

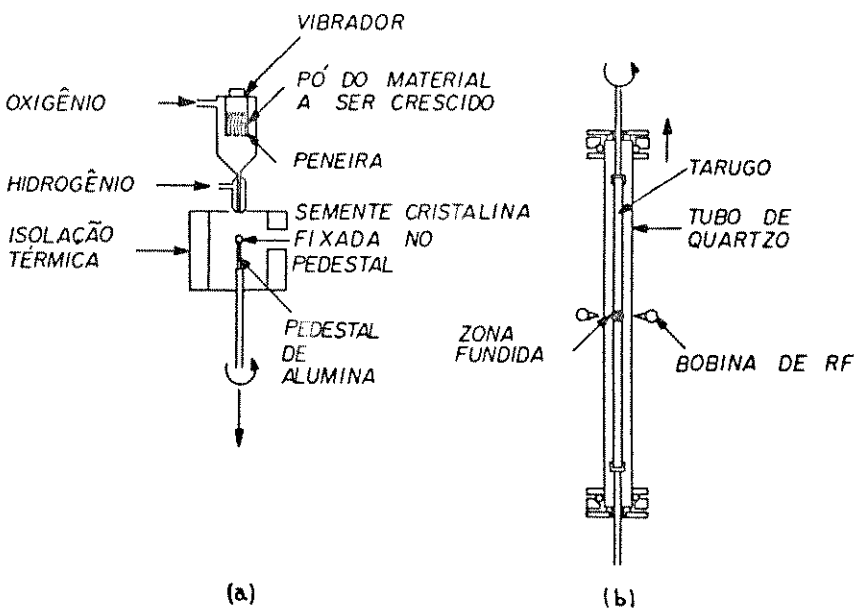


FIGURA 17 - Métodos Verneuil (a) e Fusão Zonal (b).

Os métodos apresentados até agora são para materiais constituídos de elementos que não possuem pressão de vapor alta na temperatura de fusão. Quando o material a ser crescido possui mais de um elemento, sendo um deles mais volátil que o outro (como no caso do GaAs), alguns cuidados devem ser tomados, para que este elemento mais volátil não saia todo por ocasião da fusão do material a ser crescido.

Para controlar a pressão parcial do componente mais volátil o sistema onde é feito o crescimento deve ser fechado, utilizando-se, por exemplo, uma ampola selada. O ponto mais frio deste sistema será o local onde o material mais volátil

irá condensar-se e será a temperatura desta região que comandará a pressão de vapor deste elemento em toda a ampola. No caso do GaAs, a pressão do As no GaAs à 1238°C é da ordem de 1 atm, para equilibrar esta pressão devemos manter um reservatório de As à 615°C, pois a pressão de vapor do As nesta temperatura é da ordem de 1 atm. No caso do GaAs a pressão parcial do Ga é muito baixa (cerca de 10^{-6}mmHg) e não requer nenhum cuidado especial.

1.7.1 - MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE GaAs

Os métodos usados comercialmente para crescimento de GaAs são o Czochralski por Encapsulamento Líquido (LEC) e o Bridgman Horizontal (HB). A técnica da Fusão Zonal também pode ser utilizada para o crescimento de tarugos, porém o mais usual é utilizá-la para purificação.

Simplificadamente a produção de tarugos de GaAs por LEC é feita utilizando-se o método Czochralski descrito em 1.7, só que com uma modificação: sobre o GaAs fundido coloca-se uma camada de óxido de Boro (B_2O_3) que é imiscível e menos denso que o GaAs e funciona como uma barreira para a saída do As do GaAs. Todo o processo é feito em uma atmosfera inerte sob uma pressão de cerca de 1.5 atm, para que o As não borbulhe através do B_2O_3. A figura 17 ilustra este método.

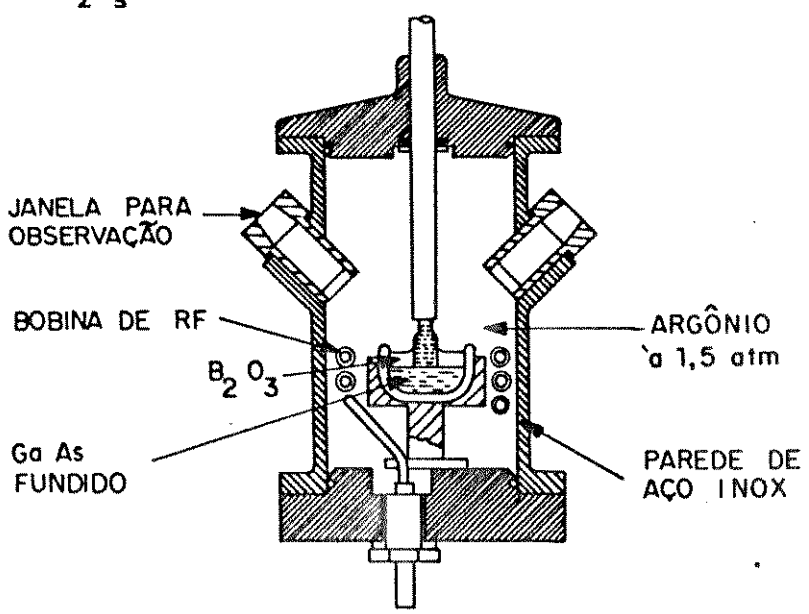


FIGURA 17 - Sistema de Crescimento de GaAs por LEC.

O HB possui uma vantagem com relação ao método Bridgman tradicional, ou seja, vertical: no HB a superfície de cima da fase líquida está livre do contato com o cadinho, diminuindo os problemas de tensão superficial e nucleação de grãos com orientações diferentes. Comparando-se o HB com o LEC vemos que este requer um aparato bem mais complexo e a atenção ininterrupta de um operador, enquanto aquele pode ser implementado com equipamento bem simples e até automatizado. O problema da dissociação do As no HB é resolvido fazendo-se o crescimento dentro de uma ampola selada, onde em uma extremidade fica o As mantido à cerca de 615°C e na outra o cadinho com GaAs à 1250°C. O cadinho é resfriado lentamente enquanto o As fica à 615°C o processo todo. A figura 18 mostra um exemplo de implementação do método HB. O controle da temperatura da região onde condensa o As é de fundamental importância, pois dela dependerá fortemente a qualidade do tarugo crescido (17).

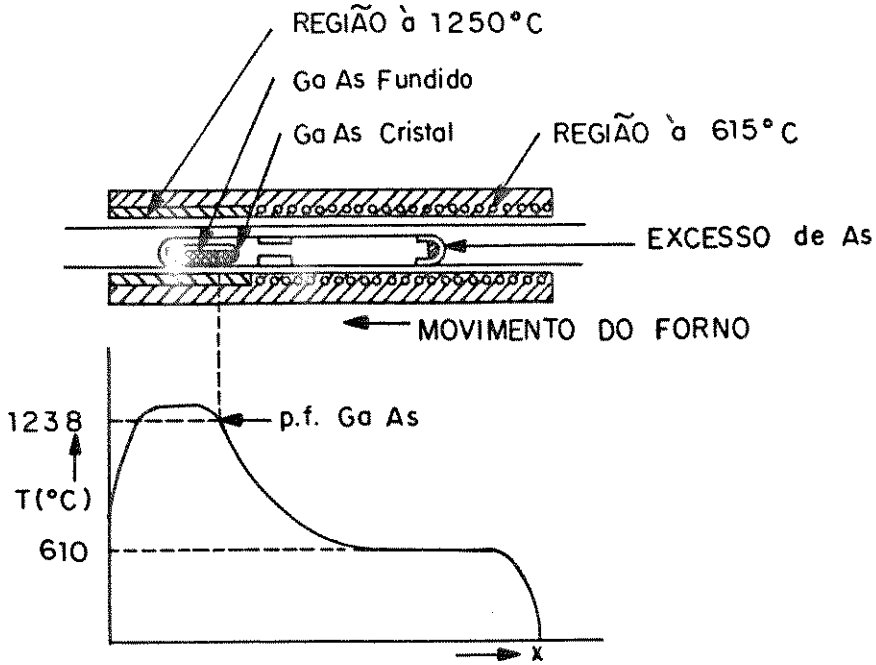


FIGURA 18 - Exemplo de implementação do método HB para GaAs.

Além da simplicidade do equipamento e da facilidade de operação, uma grande vantagem do HB sobre o LEC é a qualidade cristalina dos cristais crescidos. Recentemente concluiu-se sobre bases teóricas que o método LEC não é capaz de produzir tarugos com quantidade de defeitos tão baixa como os produzidos por HB (42). Isto tanto é verdade que os tarugos de menor densidade de defeitos disponíveis no mercado são os crescidos por HB.

2.0 - O SISTEMA DE CRESCIMENTO

2.1 - O FORNO

Para implementar o método Bridgman para crescimento de GaAs descrito em 1.6.1 muitas são as configurações possíveis no que diz respeito ao forno ou fornos utilizados (17)(22-24). A configuração por nós utilizada foi a de um forno com duas regiões fixas e uma móvel. Isto contorna a dificuldade de se conseguir uma região à 1250 °C e outra à 610 °C num forno simples.

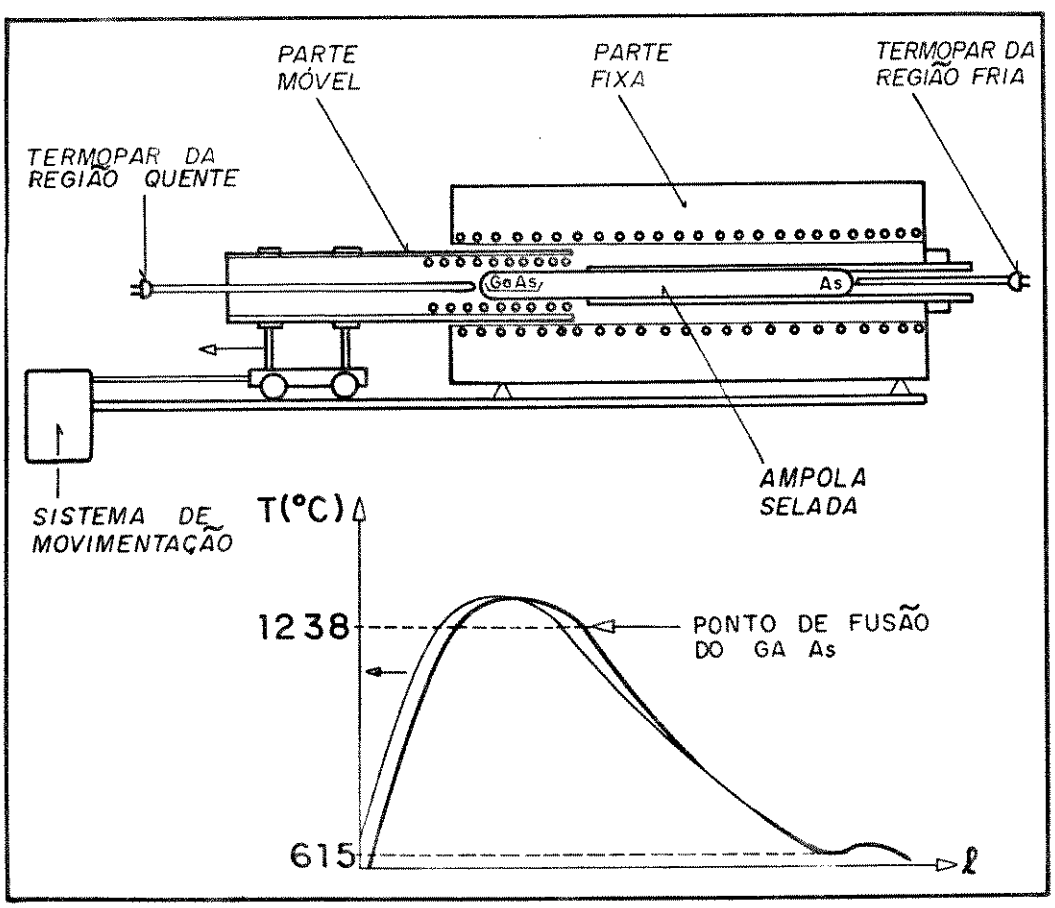


FIGURA 1 - Perfil de temperatura do sistema com o tempo.

No nosso sistema a ampola com o cadinho em seu interior ficam estacionários dentro de um forno (parte fixa) enquanto um segundo forno (parte móvel) se movimenta de maneira a produzir o resfriamento do cadinho que se encontra a 1250°C. A figura 1 dá uma idéia de como a temperatura varia no decorrer do tempo para o nosso sistema.

2.1.1 - A PARTE FIXA

A parte fixa é um forno resistivo de fabricação nacional, marca ETIL, com modificações em seu enrolamento para que pudesse dissipar a potência requerida para se obter um perfil de temperatura como mostrado na figura 2.

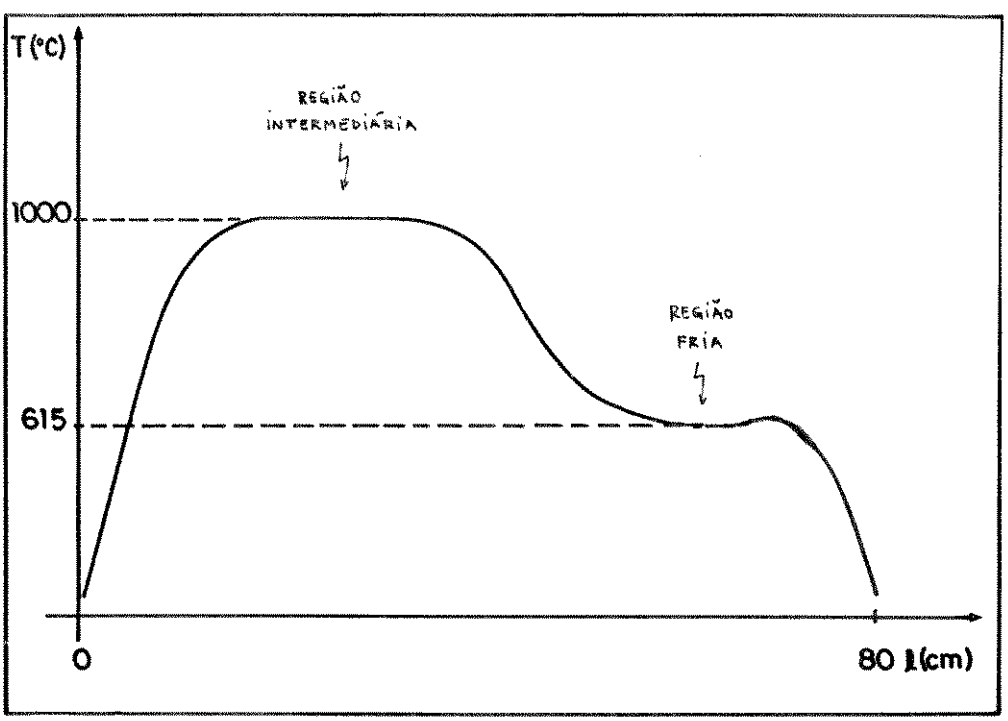


FIGURA 2 - Perfil de temperatura da parte fixa.

Este forno possui duas regiões de temperatura, uma a 615°C que chamaremos de região fria e outra a 1000°C que chamaremos de região intermediária conforme observa-se na figura 2.

O enrolamento original deste forno foi modificado pois a

potência dissipada na região intermedária estava além do máximo recomendável para a bitola de fio usado. Foram construídos novos enrolamentos, consultando-se o manual de utilização de elementos Kanthal (43), com fio de Khantal A1 de 3.66 mm de diâmetro, com comprimento de 4.4 m. A carga de superfície dos novos enrolamentos ficou em 1.5 W/cm^2, sendo que a temperatura de trabalho em torno de 1300°C. Observando-se a figura 3 vemos que estas características estão dentro do recomendado pelo fabricante, ou seja, dentro da área demarcada para o elemento resistivo Kanthal A1.

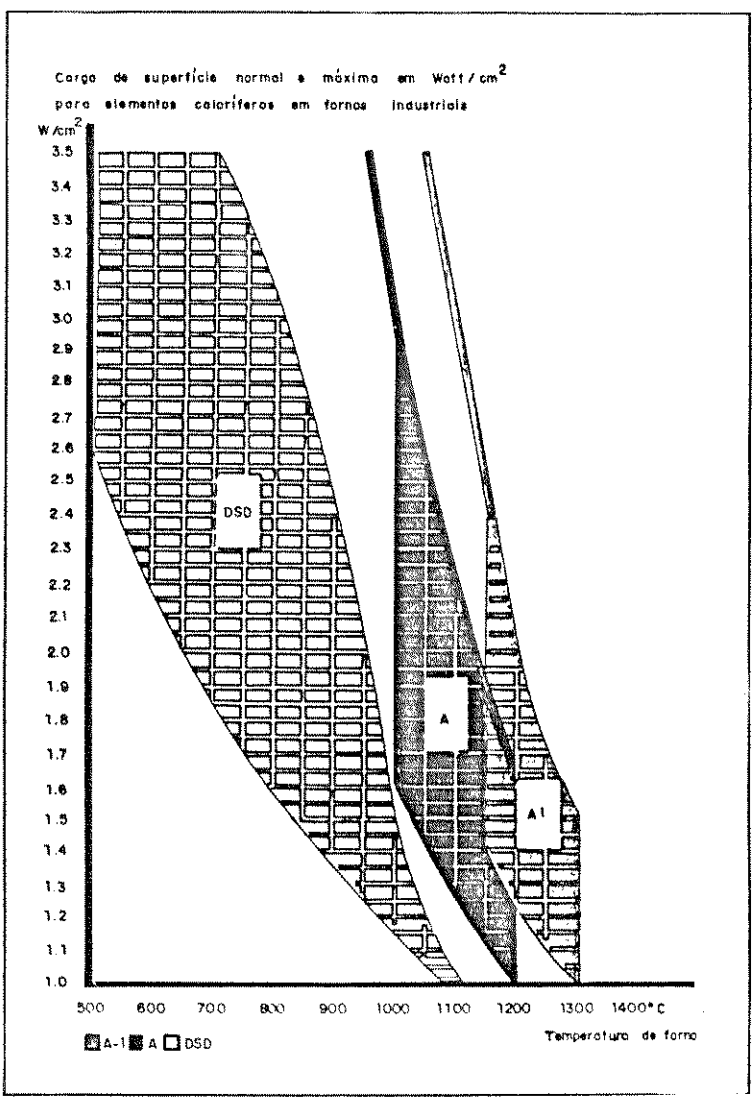
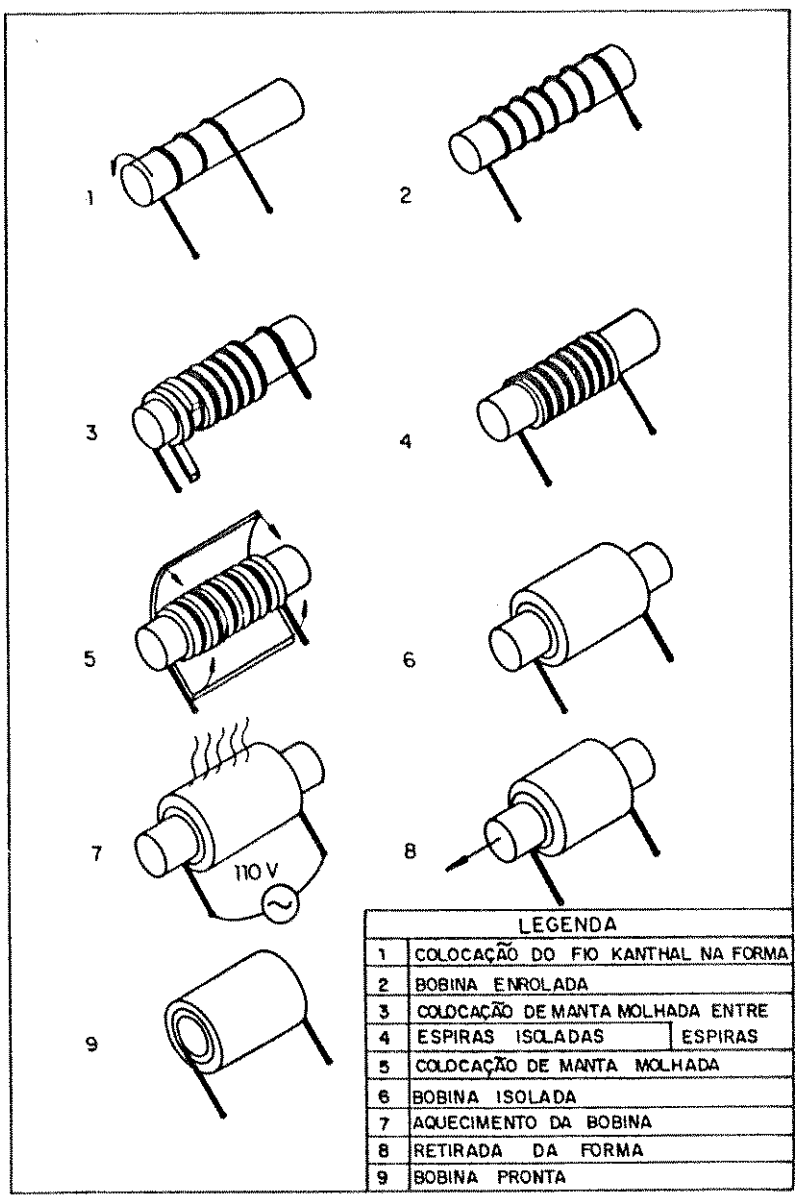


FIGURA 3 - Curva de carga/área versus temperatura para fios Kanthal.

A solução do problema de isolação entre as espiras se deu com a utilização de uma manta "molhada" da Baby-Cok e Wilcox (44) que é uma manta de fibras de silício com um ligante que ao evaporar faz com que ela se enrijeça. Assim resolvemos também o problema da sustentação mecânica dos elementos resistivos. Toda a sequência de construção do enrolamento bem como suas principais características podem ser vistas na figura 4.



LEGENDA	
1	COLOCAÇÃO DO FIO KANTHAL NA FORMA
2	BOBINA ENROLADA
3	COLOCAÇÃO DE MANTA MOLHADA ENTRE
4	ESPIRAS ISOLADAS ESPIRAS
5	COLOCAÇÃO DE MANTA MOLHADA
6	BOBINA ISOLADA
7	AQUECIMENTO DA BOBINA
8	RETIRADA DA FORMA
9	BOBINA PRONTA

Figura 4 - Processo de fabricação dos enrolamentos da região intermediária.

A figura 5 mostra toda a parte fixa com detalhes e medidas. Nesta figura observa-se que há um tubo de alumina comercial (90% de pureza) que serve de apoio à ampola de crescimento. Este tubo não atravessa o forno de ponta a ponta para evitar que a região de 1250°C o entorte e prenda a ampola.

Assim, uma das *extremidades* da ampola fica alinhada e centrada com o forno sem que nada lhe sustente diretamente. É esta extremidade que contém a barquinha de crescimento e será percorrida pela região quente do forno.

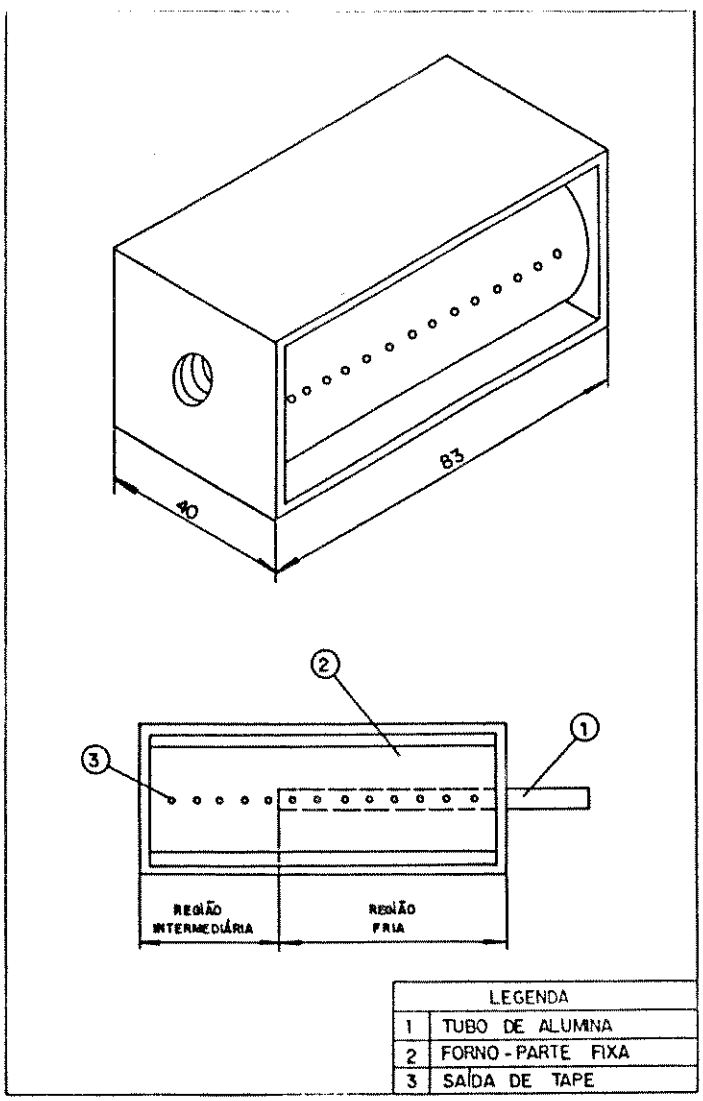
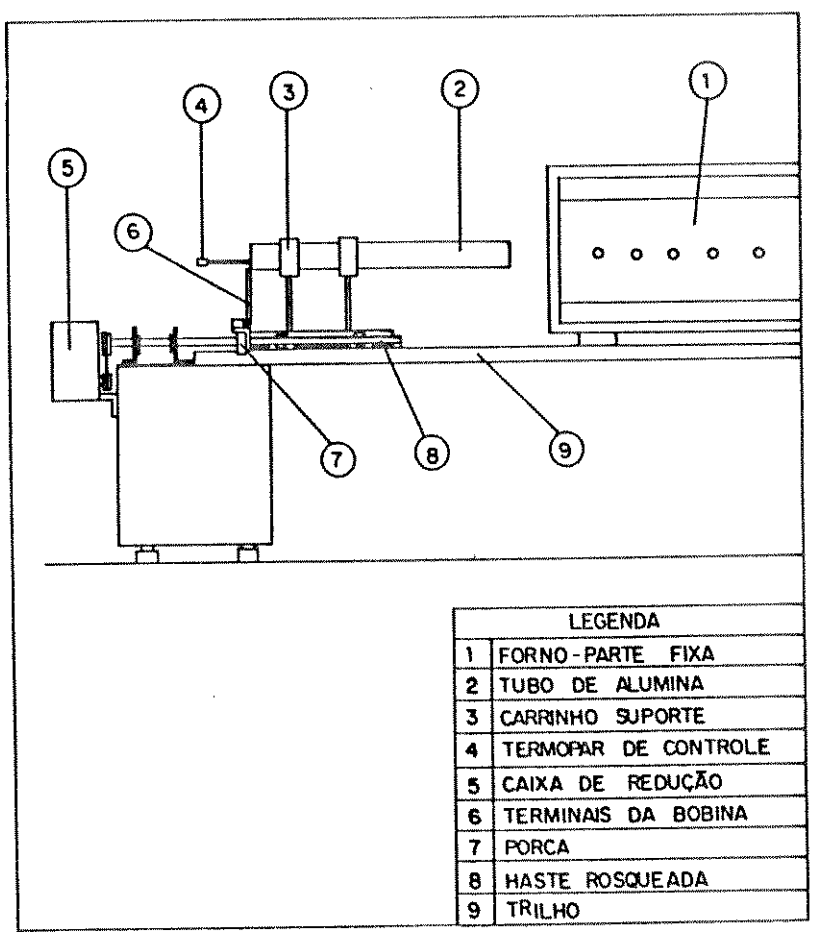


FIGURA 5 - Detalhes da parte fixa.

2.1.2 - A PARTE MÓVEL

A parte móvel do nosso sistema é a responsável pela região de 1250 °C que percorrerá a barquinha de crescimento. Trata-se de um forno resistivo construido por nós mesmos que se desloca sobre trilhos e rodas e penetra na região intermediária da parte fixa do sistema. Na figura 6 pode-se ver a parte móvel com detalhes de sua estrutura, inclusive o sistema de movimentação que será abordado em seguida.



LEGENDA	
1	FORNO - PARTE FIXA
2	TUBO DE ALUMINA
3	CARRINHO SUPORTE
4	TERMOPAR DE CONTROLE
5	CAIXA DE REDUÇÃO
6	TERMINAIS DA BOBINA
7	PORCA
8	HASTE ROSQUEADA
9	TRILHO

FIGURA 6 - A parte móvel do sistema de crescimento.

O enrolamento desta região também foi feito com Kanthal A1 e isolação com manta "molhada", mas com fio de 5.5 mm de diâmetro e com formato diferente, como mostra a figura 7.

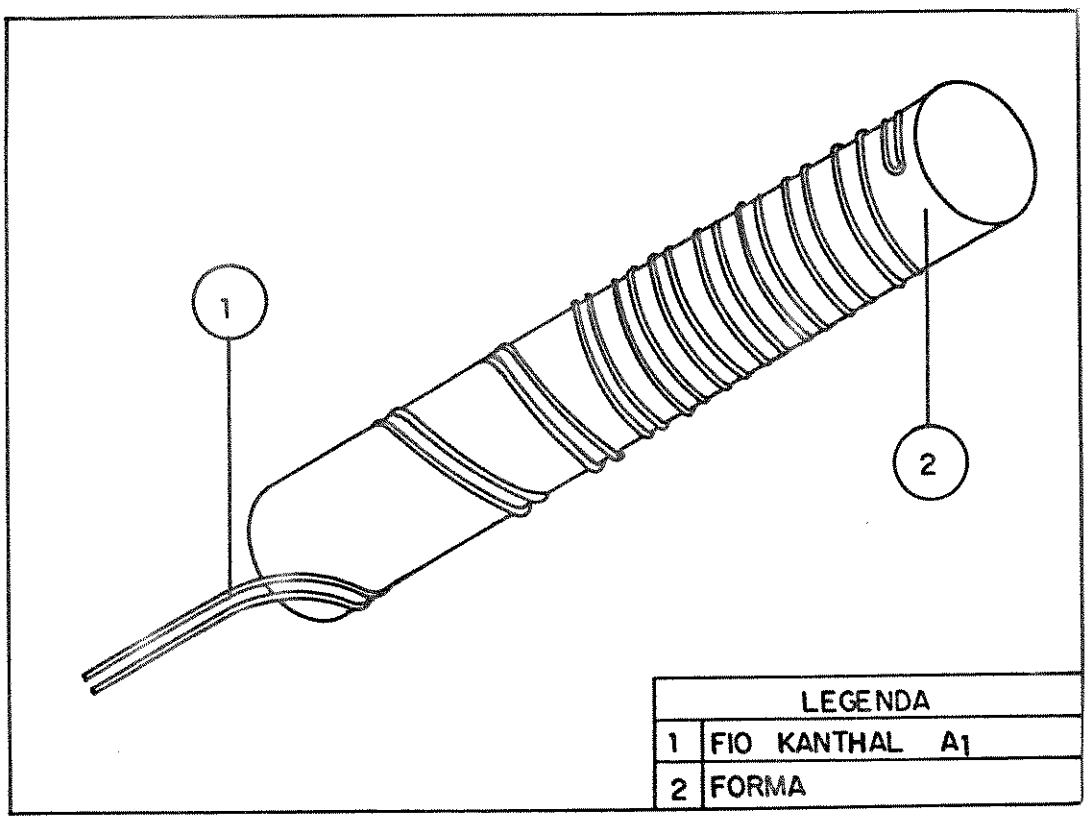


FIGURA 7 - Detalhe do formato do enrolamento da parte móvel

A potência dissipada nesta bobina é da ordem de 1.3 KVA pulsante, o que é mais que suficiente para se atingir os 1250°C necessários para o processo.

2.2 - O SISTEMA DE MOVIMENTAÇÃO

Entende-se por sistema de movimentação o equipamento necessário para promover o deslocamento da parte móvel. Este sistema compõe-se de um motor e uma caixa de redução de velocidade, que trataremos a seguir.

2.2.1 - O MOTOR

O motor do sistema é do tipo DC, 12 V. Trata-se de um motor de limpador de pára-brisas de automóvel. Fizemos a opção por este tipo de motor por ser facilmente encontrado no mercado, de fácil controle de velocidade e por fornecer o torque que precisávamos.

2.2.2 - A CAIXA DE REDUÇÃO

A velocidade com que a parte móvel deve se deslocar varia entre 0.5 à 3.0 cm/h e como a rotação do motor escolhido era da ordem de 20 RPM, tivemos de construir uma caixa de redução. Esta caixa de redução foi feita utilizando-se polias e correias, para que se, por acidente, a parte móvel travar as correias patinem, não causando grandes danos. Este conjunto de polias e correias está ligado a uma haste rosqueada de 4 filetes por polegada, que através de uma porca fixa à parte móvel do forno, lhe imprime movimento na horizontal. A figura 8 mostra o sistema de movimentação.

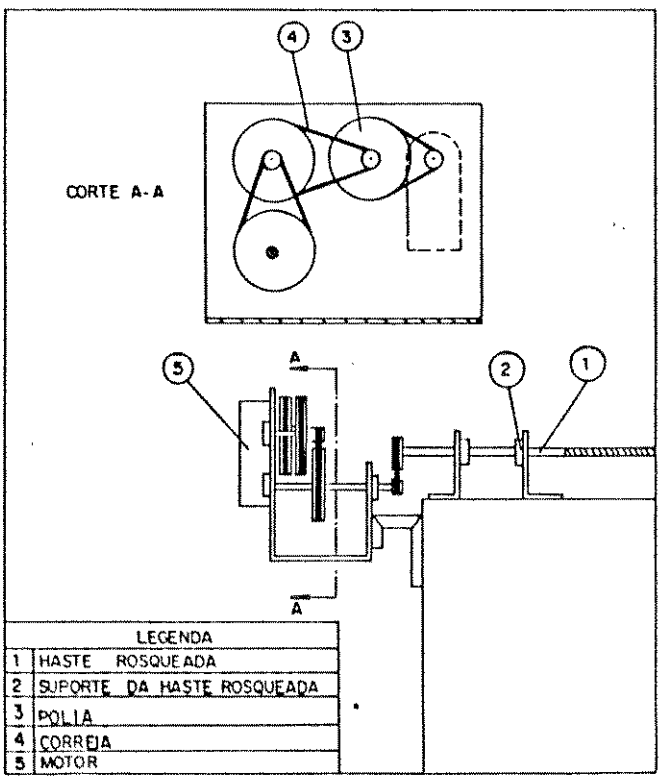


FIGURA 8 - Sistema de movimentação.

2.3 - OS CONTROLADORES

A necessidade de repetibilidade de resultados e controle dos parâmetros envolvidos no processo nos leva a usar controladores. No nosso sistema os parâmetros controlados são a temperatura das duas partes do forno e a velocidade do motor do sistema de movimentação.

2.3.1 - OS CONTROLADORES DE TEMPERATURA

O controle da temperatura em crescimento de cristais é de fundamental importância. Da temperatura dependerá a fusão do Arseneto de Gálio e a pressão de vapor do Arsênico dentro da ampola. Este último fator, além de importante, é perigoso, pois se a pressão de arsênico for muito alta poderá explodir a ampola, já que esta tem as suas paredes amolecidas na região de alta temperatura.

São utilizados em nosso sistema quatro controladores, sendo dois deles do tipo Proporcional Integral Derivativo (PID) e o restante do tipo Proporcional (P).

Um dos PID é empregado no controle da temperatura da parte móvel (região de 1250°C) e o outro no controle da temperatura da região fria da parte fixa. Estes controladores são de melhor desempenho no que diz respeito ao erro em regime permanente (±0.5°C) e foram empregados nestas regiões por serem as mais críticas. Os PID são da marca THERMA, modelo THERMICON.

Os controladores do tipo P foram projetados e construídos por nós mesmos e servem como coadjuvantes no controle e obtenção da região intermediária e a da extremidade da região fria. Para estas regiões um controle de ±1°C em torno da temperatura de ajuste é o suficiente, daí usarmos este tipo de controlador. O diagrama elétrico destes controladores pode ser visto na figura 9.

Os controladores citados anteriormente utilizam termopares como sensor de temperatura, sendo que um dos PID (o da parte móvel) utiliza termopar tipo S (Platina - Platina/Rhódio) e os demais tipo K (Cromel - Alumel).

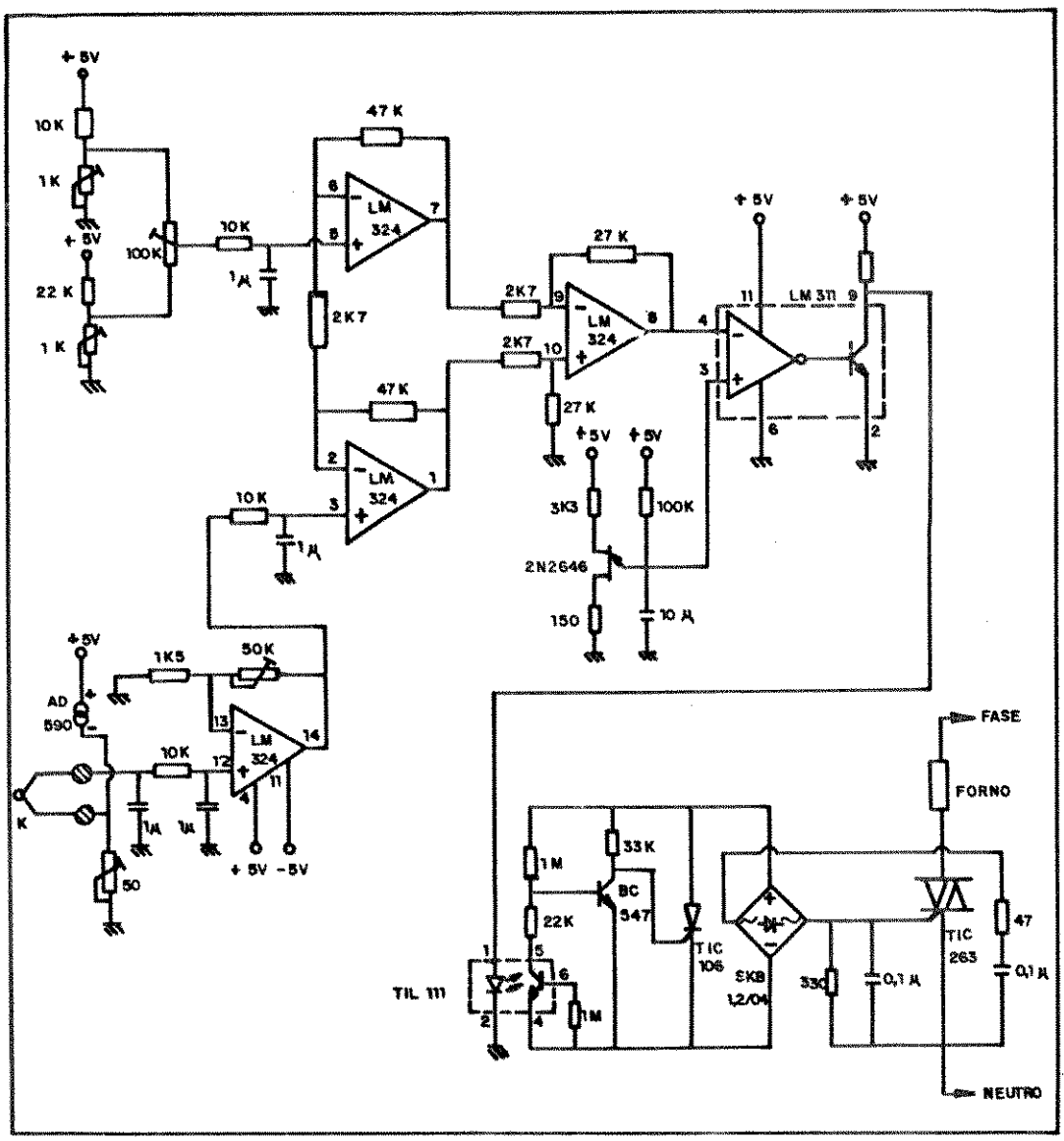
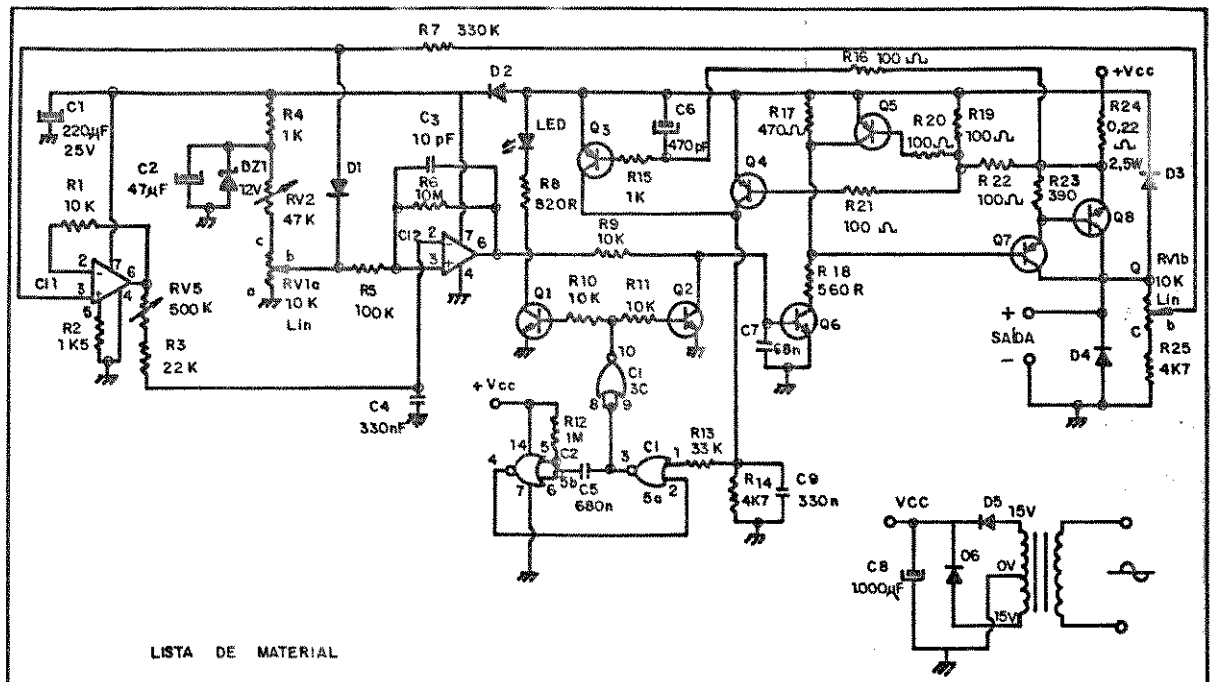


FIGURA 9 - Diagrama elétrico dos controladores proporcionais.

2.3.2 - O CONTROLADOR DE VELOCIDADE

O motor descrito em 2.2.1 tem a sua velocidade controlada por um circuito eletrônico cujo esquema elétrico foi tirado de um artigo da RADIO & ELETRONICS WORLD (45). Este

circuito não utiliza nenhum sensor de velocidade para fechar a malha de controle. A realimentação é feita através da tensão de dínamo gerada pelo próprio motor em períodos em que ele não recebe tensão do controlador. O esquema elétrico do circuito controlador pode ser visto na figura 10.



LISTA DE MATERIAL

Resistores - 1/4 W

R1, 9, 10, 11	10K
R2	1K5
R3	22K
R1, 15	1KO
R5	100K
R6	10M
R7	330K
R8	820R
R12	1MO
R13	33K
R14	1K7
R16, 19, 20, 21, 22	100R
R17	170R
R18	560R
R23	390R
R24	0.22R/2.5W
RV1	10K lin duplo
RV2	47K
RV3	500K

Capacitores

C1	220 uF/25V	eletrol
C2	17 uF/16V	eletrol
C3	10pF	cerâmico
C4, 9	330n F	poliester
C5	680n F	poliester
C6	170uF/63V	eletrol
C7	68 n F	poliester
C8	1000 uF/35 V	eletrol

Semi.condutores

Q1, 2, 6	BC238	
Q3, 4, 5	BC309	
Q7	BC640	
Q8	MJ2955	
CI1, 2	3140	
CI3	4001	
D1	1N4148	
D2, 3	1N4001	
D4, 5, 6	1N5401	
LED	Vermelho	5mm
D71	Zener	12V

FIGURA 10 - Esquema elétrico do circuito do controlador de velocidade

2.4 - OS MEDIDORES

Para operar este sistema de crescimento é necessário monitorarmos a velocidade da parte móvel, bem como as temperaturas da região quente (extremidade da ampola onde fica o cadinho) e da região fria (região da ampola onde se condensa o As). Acoplado ao sistema de crescimento está um microcomputador que através de uma interface A/D se encarrega de medir, fazer um registro gráfico e armazenar em memória magnética as leituras de temperatura das duas regiões. Já a medida de velocidade é feita por um velocímetro especialmente projetado para este fim.

2.4.1 - O SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Um microcomputador da marca Gradiente, modelo Expert, de 8 bits, está acoplado ao sistema por meio de uma interface com conversor A/D projetado para fazer medidas de temperatura de dois termopares tipo S (Platina, Platina Rhódio 10%). O microcomputador está equipado com impressora e unidade de disco flexível para que sejam feitos os registros gráficos e magnéticos de cada crescimento. A figura 11 mostra o diagrama de blocos do sistema de crescimento acoplado ao microcomputador.

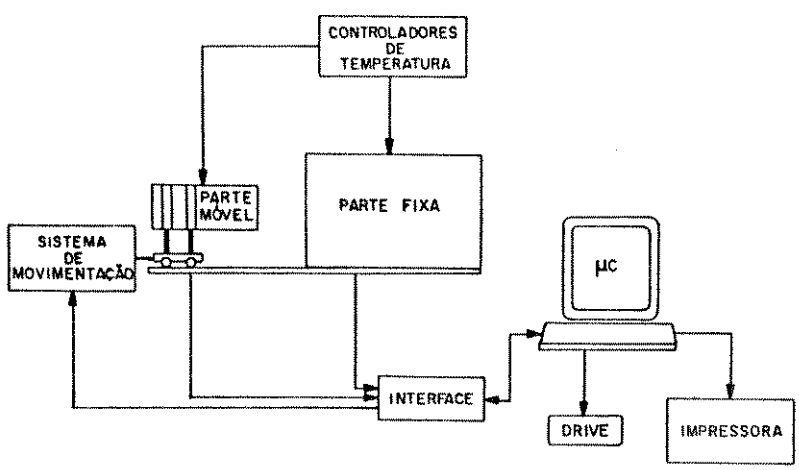
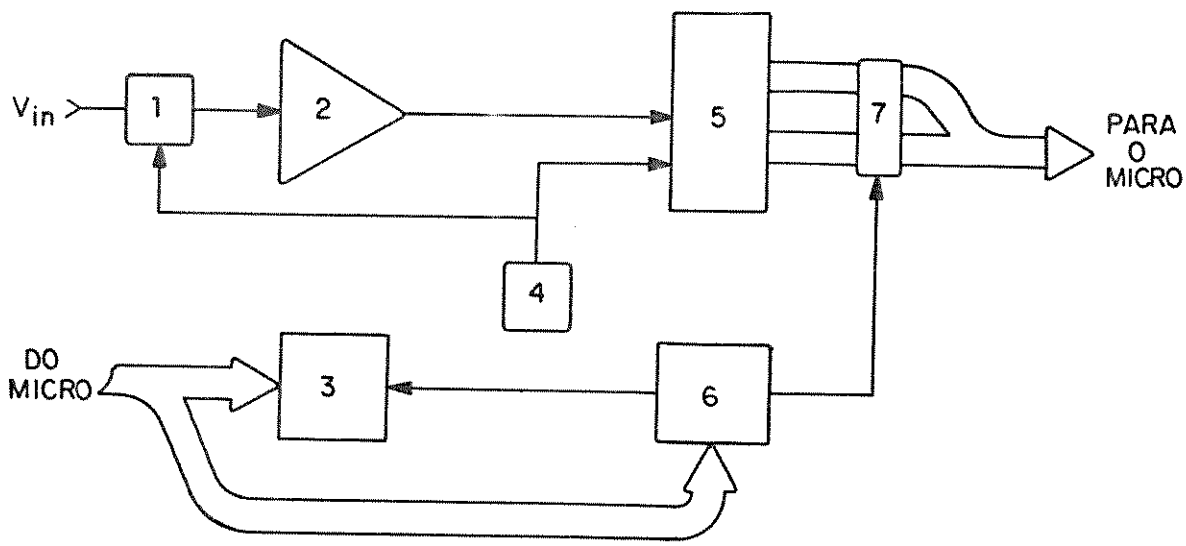


FIGURA 11 - Diagrama de blocos do sistema acoplado ao microcomputador.

O diagrama de blocos da interface pode ser visto na figura 12. Este conversor foi projetado para fazer leitura de tensões de termopares tipo S, isto implica em medidas de tensões muito pequenas, da ordem de dezenas de milivolts, com precisão de microvolts. No caso do termopar utilizado, a sua sensibilidade é de 10 $\mu V/^{\circ}C$, sendo que este valor não é constante em toda faixa de temperatura.



1 - COMPENSADOR DE JUNÇÃO FRIA
2 - AMPLIFICADOR
3 - ACIONADOR DE RELÉS
4 - FONTE DE TENSÃO DE REFERÊNCIA
5 - CONVERSOR A / D
6 - LÓGICA DE ENDEREÇAMENTO
7 - BUFFERS

FIGURA 12 - Diagrama de blocos do conversor A/D.

Na figura 12 vemos que ao amplificador de entrada está acoplado um compensador de junção fria, que no caso de medida de temperatura por termopares é indispensável quando se necessita de precisão na leitura. O diagrama elétrico deste amplificador-compensador pode ser visto na figura 13 e trata-se de um circuito bem simples, porém eficiente (46).

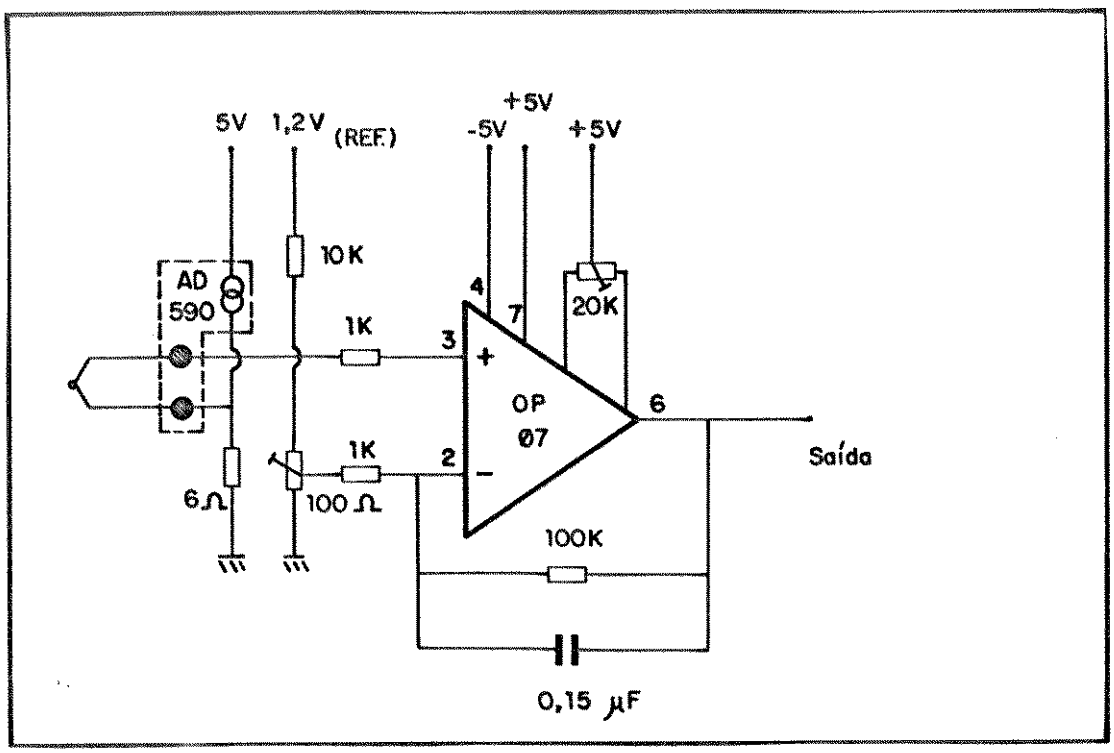


FIGURA 13 - O compensador de junção fria.

O conversor A/D propriamente dito é o ICL 7109, um circuito integrado fabricado pela Intersil, dentre outras. É um conversor dupla-rampa de 12 bits mais sinais de controle, e o motivo de ter sido usado é que possui ótima imunidade a ruídos, pois integra o sinal de entrada no processo de conversão. A taxa de conversão é baixa, da ordem de 7 conversões por segundo, mas por se tratar de um forno com grande inércia térmica isto não traz nenhum prejuízo à medida de temperatura.

Na entrada do conversor existe um relé responsável pela comutação do sinal de entrada, ou seja, por software, é determinado de qual termopar será feita a medida de tensão.

Com esta interface fazemos leituras de temperatura com precisão de 0.5°C tanto na faixa dos 1200°C como na de 600°C o que para nós é suficiente. No APÊNDICE B está o diagrama elétrico completo do circuito da interface. Relés auxiliares estão previstos na interface para automatização do processo de crescimento. Estes relés auxiliares, comandados por software, poderão controlar o movimento da parte móvel, simplificando bastante a operação do sistema.

O software desenvolvido para este sistema é responsável pela comutação do relé de entrada do conversor, leitura e linearização da tensão do termopar, registro gráfico das temperaturas e do tempo na tela e na impressora e registro na forma de arquivo em diskete magnético de cada processo. Na sua primeira versão foi implementado para disparar um sinal sonoro, gerado pelo próprio micro, notificando o operador do sistema que alguma providência deve ser tomada, como mudar a velocidade da parte móvel ou inverter o seu sentido. Para se automatizar o sistema bastaria alterar esta primeira versão do programa para que em vez de emitir o sinal sonoro atue nos relés auxiliares.

Este software foi implementado utilizando-se a linguagem BASIC e a listagem do programa se encontra no APÊNDICE A. Este programa foi feito tanto para monitorar crescimentos como para traçar perfis de temperatura das regiões do forno. Quando a opção "crescimento" é selecionada, na tela do micro será traçado um gráfico de temperatura versus tempo para as duas regiões a serem monitoradas. A cada três horas a tela é copiada pela impressora e inicia-se um novo gráfico, automaticamente. Um gráfico típico deste tipo pode ser visto na figura 14.

Quando a opção "perfil" é selecionada, é traçado um gráfico de temperatura versus comprimento e somente um termopar é usado. Este termopar é puxado por um motor com velocidade conhecida e adequada para a obtenção do perfil de temperatura. Um perfil típico da região fria pode ser visto na figura 15. Ao final do perfil a tela é copiada pela impressora.

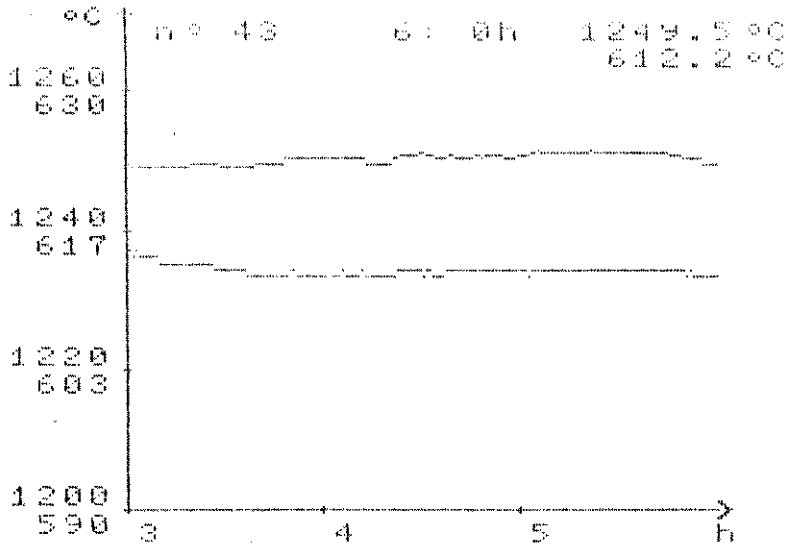


FIGURA 14 - Gráfico típico de um crescimento.

Na figura acima "n° 43" se refere ao crescimento que está sendo monitorado; "6:00h" indica quando foi feita a última aquisição de dados; "1249.5°C" e "612.2°C" são as duas últimas leituras de temperatura, da região quente e fria respectivamente; a curva na parte superior do gráfico é referente a temperatura da região quente e a da parte inferior diz respeito à região fria. As temperaturas da região fria e quente são medidas em escalas diferentes, isto é denotado no gráfico por dois números em cada ponto da sua escala vertical, o de cima é referente à região quente e o de baixo referente à região fria.

Como já foi dito anteriormente, a cada três horas a tela do microcomputador é copiada na impressora. No gráfico acima o período de crescimento amostrado foi das 3 às 6 horas da manhã.

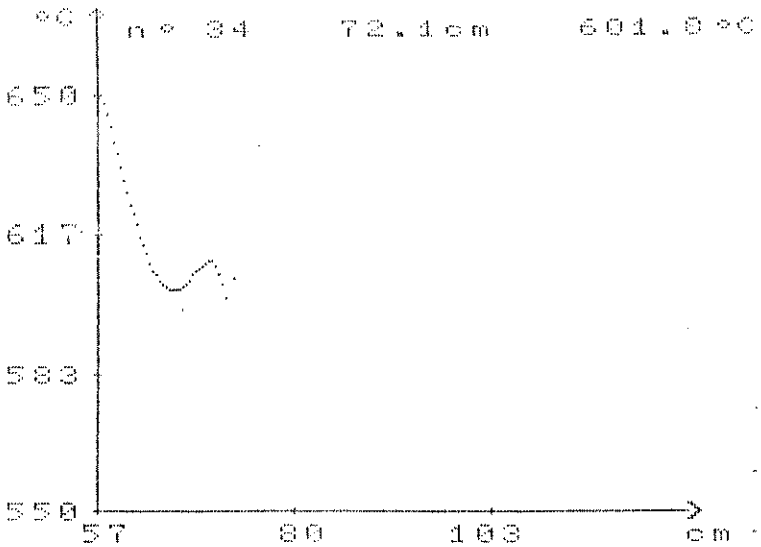


FIGURA 15 - Perfil típico da região fria.

Na figura acima "n° 34" é uma referência do perfil que está sendo traçado; "72.1 cm" é a posição atual do termopar que está sendo movimentado ao longo do forno de crescimento e "601.8°C" é a temperatura nesta posição. Na escala horizontal temos a posição do termopar, cuja referência está na borda da região intermediária do forno de crescimento. Na escala vertical temos a temperatura do termopar, esta escala tem seu valor máximo e mínimo selecionável de acordo com a faixa de temperatura a ser registrada.

2.4.2 - O MEDIDOR DE VELOCIDADE

Da velocidade da parte móvel do sistema de crescimento dependerá a taxa de crescimento do tarugo que está sendo processado. É importante que esta taxa seja constante e conhecida, daí a necessidade de um velocímetro.

A velocidade da parte móvel pode ser de 0.1 à 3.0 cm/h, que é a limitação do nosso sistema de movimentação. O velocímetro construído é capaz de medir velocidades de 0 à

9.9 cm/h, o que é mais que o suficiente. A sua leitura é mostrada em três dígitos de sete segmentos, sendo o último dígito desprezado, pois o tipo de sensor utilizado não confere ao aparelho tamanha precisão. Este sensor é um motor DC de 12 V acoplado ao eixo do motor do sistema de movimentação e funciona como um tacômetro.

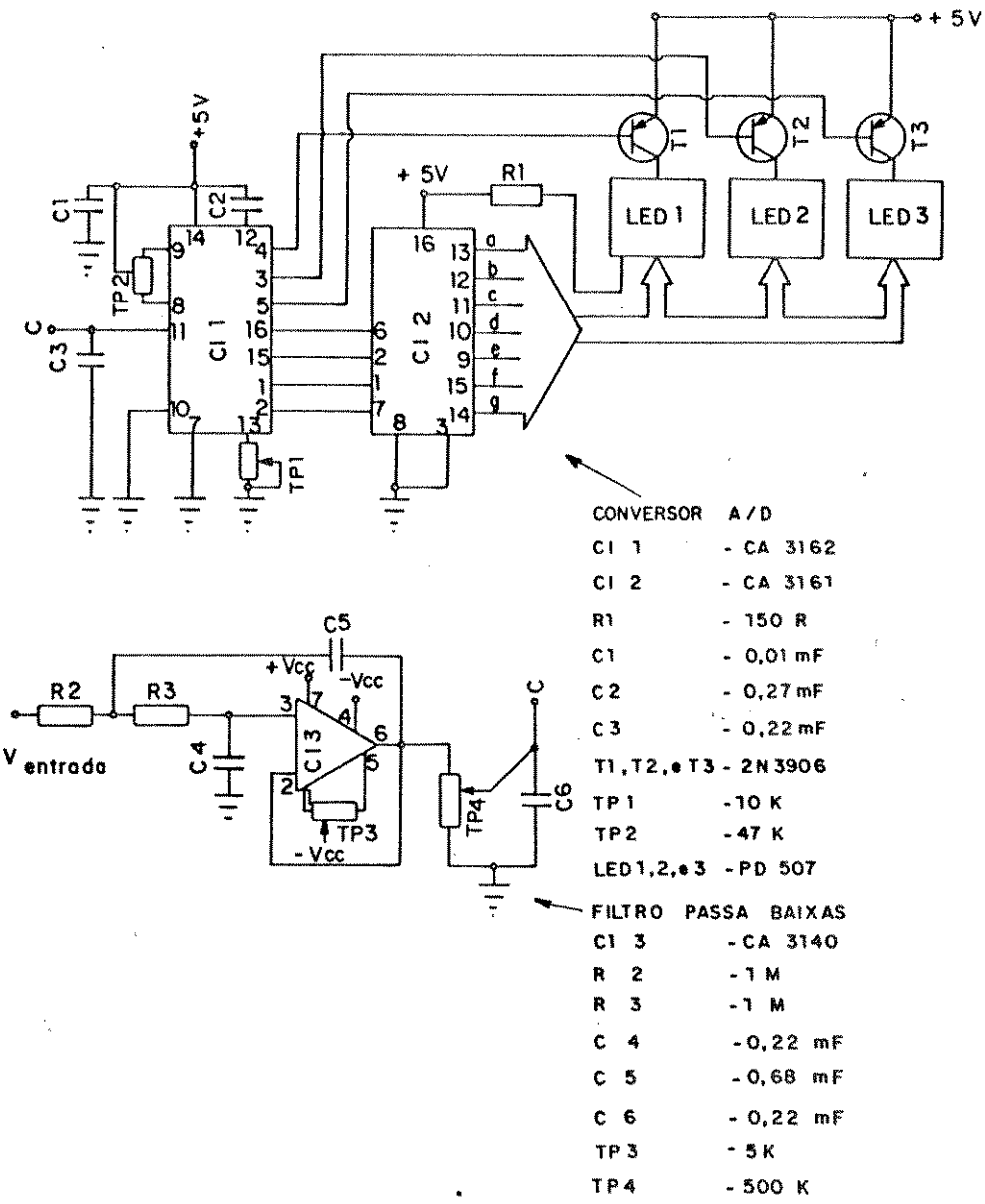


FIGURA 16 - Esquema elétrico do velocímetro.

O circuito do medidor é bem simples e trata-se basicamente de um amplificador integrador, para filtrar ruídos e um conversor A/D com saída para 3 dígitos. O esquema elétrico do circuito pode ser visto na figura 16.

A tensão gerada pelo tacômetro será proporcional à rotação do motor, bastando uma calibração do ganho e zero do amplificador para que a tensão mostrada no velocímetro seja o valor da velocidade da parte móvel.

2.5 - AS PEÇAS DE QUARTZO

No sistema de crescimento há várias peças de Quartzo que são de grande importância. São elas: as ampolas, as peças de selagem, a haste de introdução e os cadinhos. A descrição destas peças se encontra a seguir.

2.5.1 - AS AMPOLAS

Para que o crescimento seja feito em um ambiente fechado e em vácuo, utilizamos ampolas de Quartzo seladas com maçarico. A necessidade de serem de Quartzo é que estas ampolas serão submetidas a temperaturas entre 600°C e 1250°C e para tal faixa de temperatura outros materiais como o vidro comum e o Pyrex se fundem. Além disso, o material de que é feita a ampola deve ser limpo o bastante para contaminar o mínimo possível o tarugo. O formato e as dimensões das ampolas que utilizamos podem ser vistos na figura 17.

Muitos são os formatos de ampolas encontradas na literatura (3)(7)(11)(14)(17)(20)(22), sendo que o utilizado no nosso sistema é dos mais simples dentre eles. Alguns sistemas de crescimento utilizam ampolas de duas secções, isto para que seja feita uma purificação por aquecimento em vácuo do Ga e do As precedendo a selagem da ampola. A temperatura de aquecimento do Ga é de cerca de 600°C, enquanto que a do As de 250°C, daí a necessidade de estarem em compartimentos separados (3)(11)(22). Um exemplo deste tipo de ampola é mostrado na figura 18.

No nosso caso, pelo fato de utilizarmos GaAs policristalino no cadinho, a ampola não precisa ter duas secções pois a etapa de purificação por aquecimento em vácuo é feita a uma

mesma temperatura (250°C) para toda ampola, visando principalmente a retirada de água de suas paredes e a camada de óxido que se forma sobre o As.

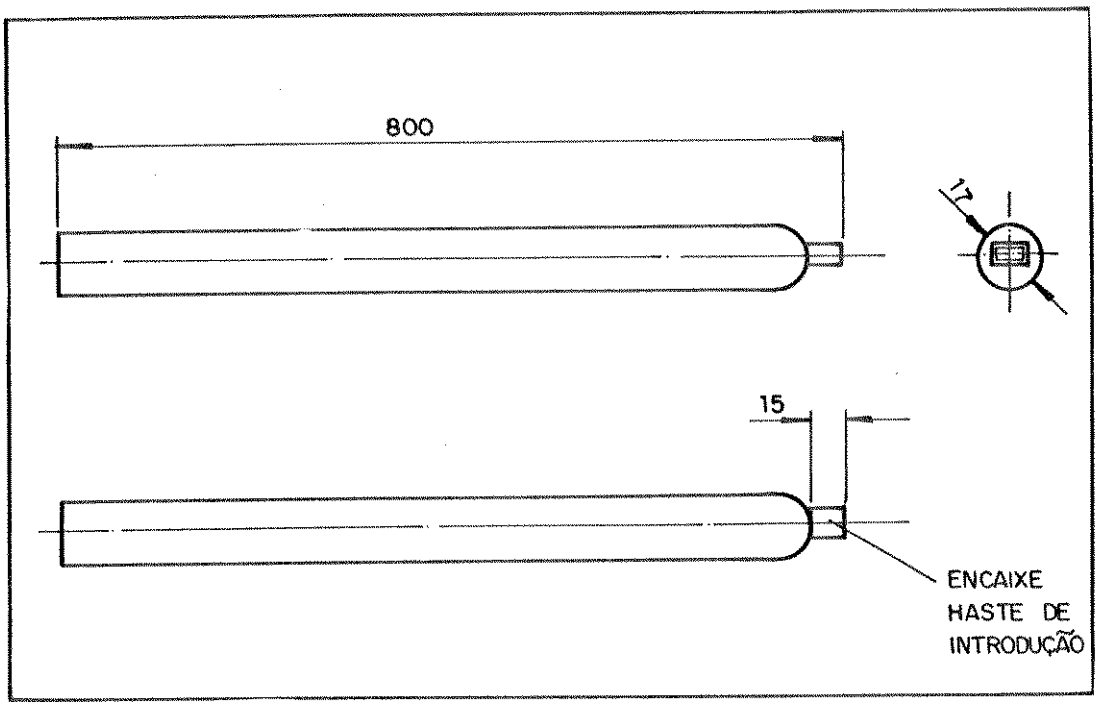


FIGURA 17 - Formato e dimensões das ampolas utilizadas.

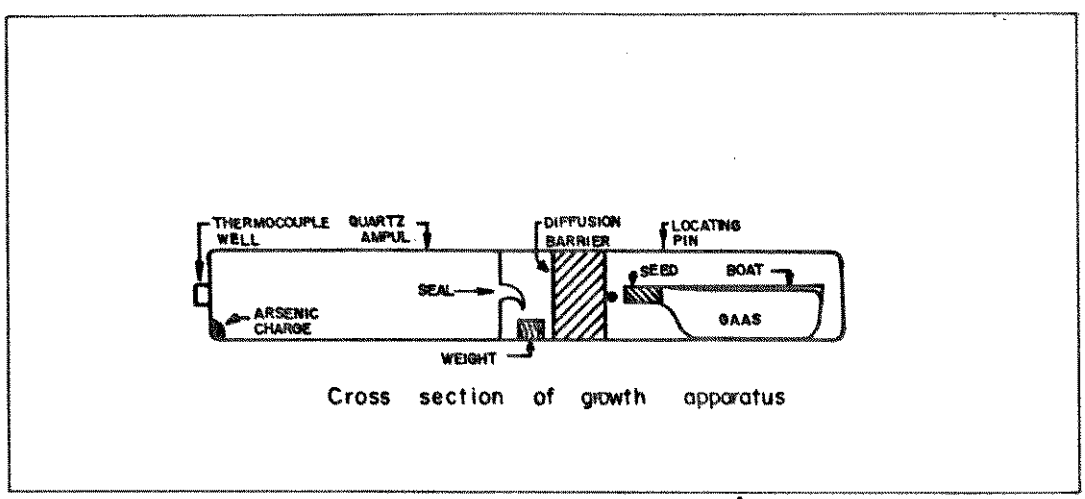


FIGURA 18 - Ampola de duas secções (22).

Um outro dispositivo citado pela literatura, que fica dentro das ampolas de crescimento, é a barreira de difusão (7)(11)(14)(17)(20). Esta peça, como seu próprio nome diz, tem a função de dificultar a difusão de gases da região quente para a fria e vice-versa. Com isto dificulta-se o transporte de material dentro da ampola, como por exemplo, transporte de impurezas da fonte de As para o cadinho. A barreira de difusão, ou peça anti convecção, utilizada no nosso sistema pode ser vista na figura 19, bem como a sua disposição dentro da ampola. Só utilizamos esta peça em alguns crescimentos, pois não ficou comprovada a sua eficácia nem a sua necessidade.

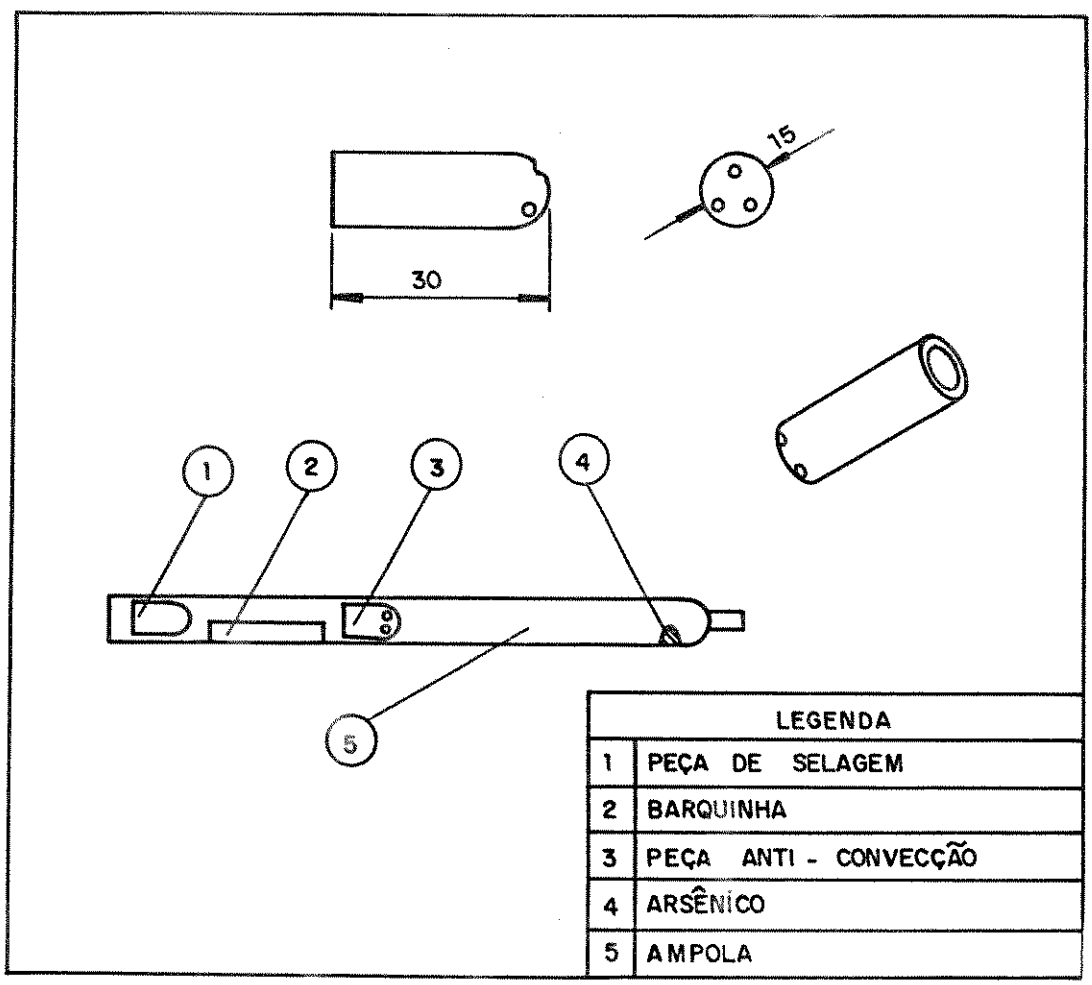
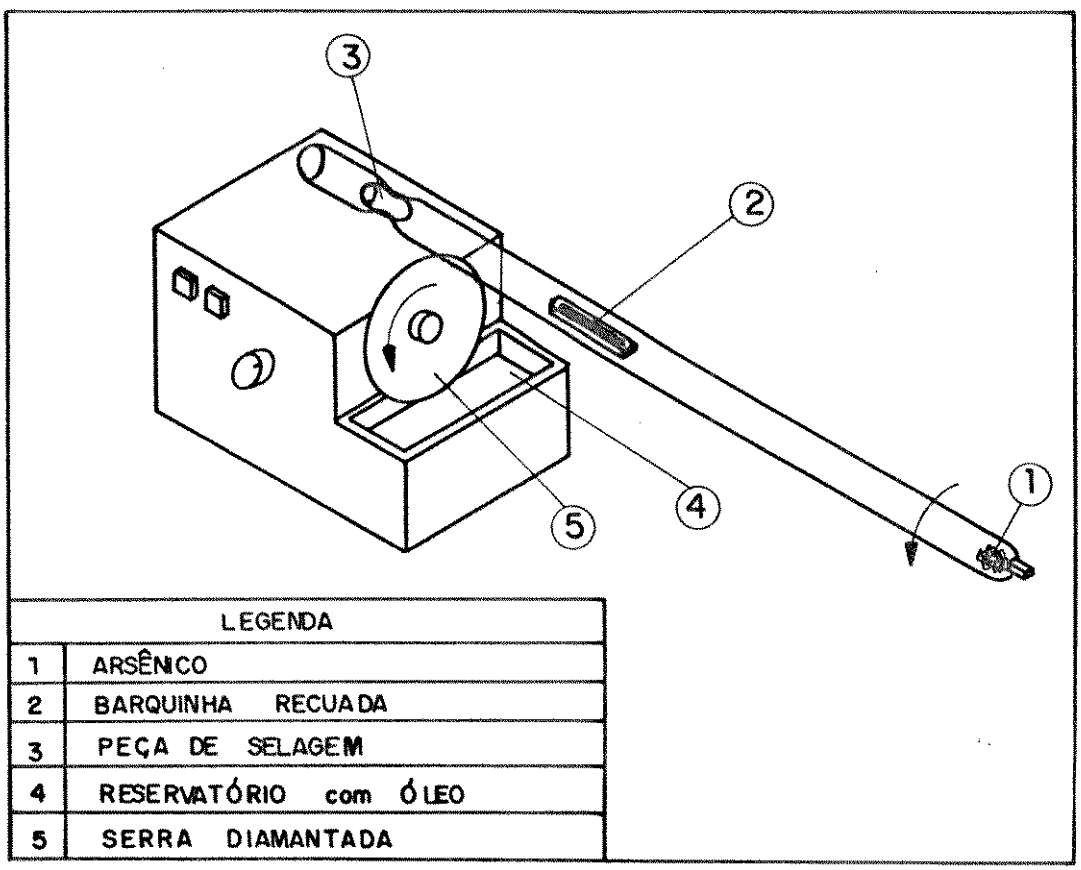


FIGURA 19 - Disposição da peça anti convecção dentro da ampola.

Depois do crescimento a ampola é retirada do forno e serrada na extremidade em que foi selada. A serra utilizada para isto é especial, trata-se de um disco metálico diamantado em suas bordas. Uma ilustração do processo de abertura da ampola pode ser visto na figura 20.



LEGENDA	
1	ARSÊNICO
2	BARQUINHA RECUADA
3	PEÇA DE SELAGEM
4	RESERVATÓRIO com ÓLEO
5	SERRA DIAMANTADA

FIGURA 20 - Processo de abertura da ampola.

A parte maior da ampola que foi aberta é reaproveitada, enquanto a parte menor é descartada. Um novo pedaço de tubo de Quartzo é soldado ao que sobrou da ampola, o que é feito na Vidraria do IFGW. Isto faz com que o custo de cada crescimento seja menor, pois se para cada tarugo fosse necessária uma nova ampola, o processo seria economicamente inviável. A figura 21 ilustra o reaproveitamento das ampolas.

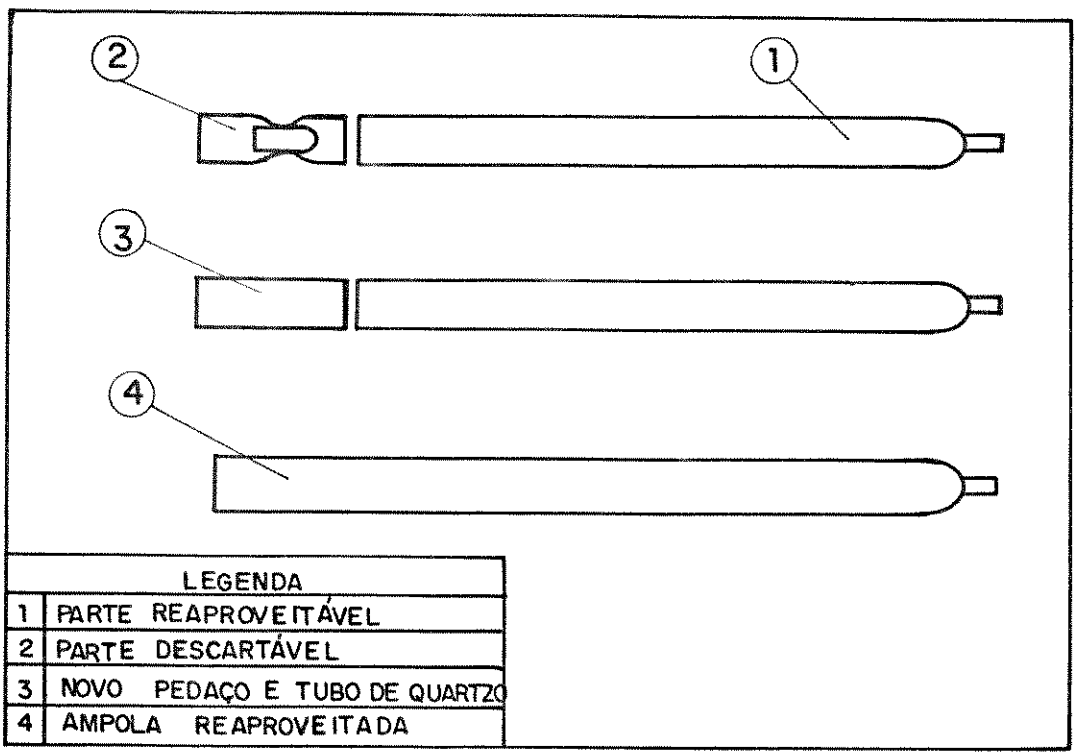


FIGURA 21 - Reaproveitamento das ampolas.

2.5.2 - AS PEÇAS DE SELAGEM

A ampola descrita em 2.5.1 possui uma das suas extremidades selada e a outra por selar, pela qual são introduzidos o As, a peça anti convecção (se for usada), o cadinho com GaAs policristalino e a peça de selagem. O vácuo dentro da ampola, da ordem de 10^{-6} mmHg, é feito por esta extremidade aberta, conectando-a a uma bomba de vácuo difusora com armadilha de Nitrogênio líquido. A selagem da ampola é feita utilizando-se a peça de selagem mostrada na figura 22 e o procedimento ilustrado na figura 23.

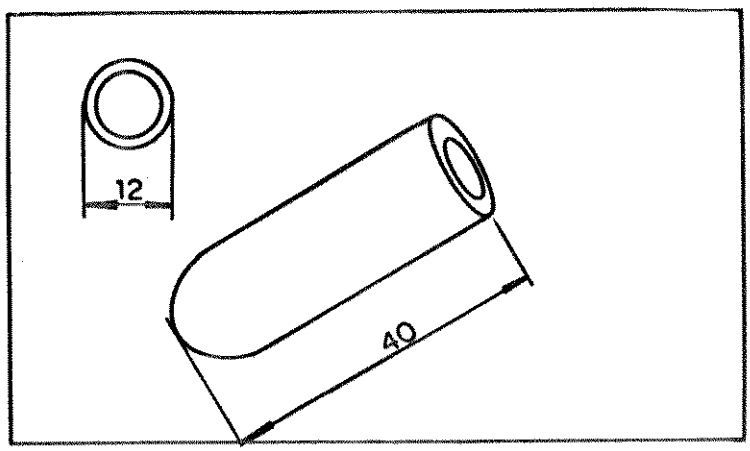


FIGURA 22 - Peça de selagem.

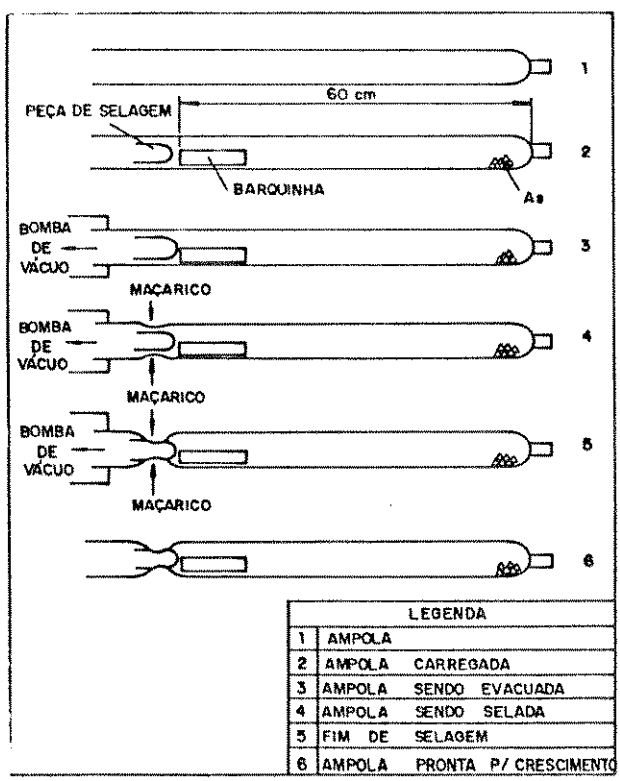


FIGURA 23 - Procedimento de selagem da ampola.

O motivo das peças de selagem terem este formato e serem colocadas desta maneira dentro da ampola é que a ponta do termopar da região quente, durante o crescimento, é colocada dentro da peça de selagem, do lado de fora da ampola. Assim o termopar sustenta esta extremidade da ampola e fica o mais próximo possível do cadinho.

2.5.3 - A HASTE DE INTRODUÇÃO

Para se introduzir a ampola no forno há a necessidade de uma haste, que deve ser de um material que resista a altas temperaturas e choques térmicos. Um bastão de Quartzo de 1 metro se presta a este fim.

Vários dos primeiros crescimentos foram perdidos devido ao fato da ampola ter girado durante a sua introdução no forno, entornando o conteúdo do cadinho e fazendo com que o tarugo crescesse fora dele. Para sanar este problema as ampolas foram construídas com um encaixe na sua extremidade permanentemente selada e a ponta da haste de introdução foi moldada de tal forma a se encaixar na ampola, não permitindo que ela vire quando é introduzida no forno. A figura 24 mostra a haste de introdução e o encaixe na extremidade da ampola.

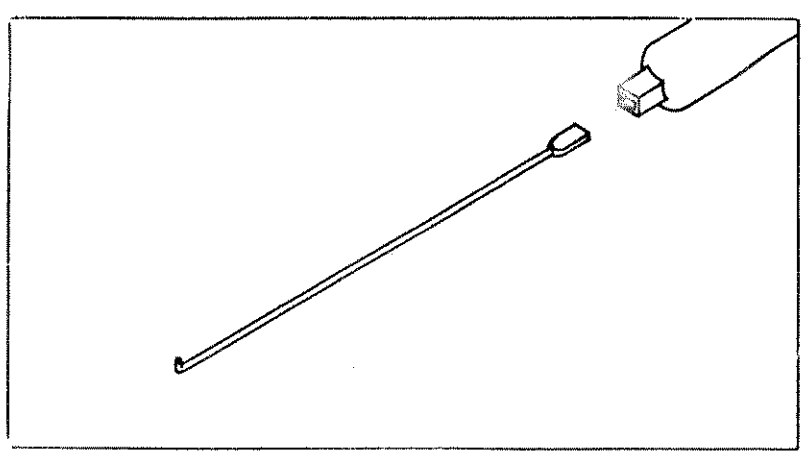


FIGURA 24 - Haste de introdução e o seu respectivo encaixe na extremidade da ampola.

2.5.4 - OS CADINHOS

Devido ao fato de que uma parte da interface sólido-líquido está em contato com o cadinho durante o processo de crescimento, qualquer irregularidade na superfície do cadinho poderá agir como agente nucleador de novos grãos cristalinos. O formato da interface sólido-líquido é de fundamental importância para a obtenção de tarugos monocristalinos (7). Se o formato da interface for convexo para a fase líquida do crescimento (figura 25a), o cristal se formará do meio para as bordas, assim os grãos que se nuclearão na superfície do cadinho não terão nenhuma influência na orientação do tarugo. Ao contrário, se a interface sólido-líquido for côncava com relação à fase líquida (figura 25b), a orientação de um grão nucleado na superfície do cadinho se propagará para o meio do tarugo, fazendo com que este seja policristalino. Neste caso a formação do cristal se processa das bordas para o meio. É desejável que a interface seja convexa ou plana para que se obtenha tarugos monocristalinos.

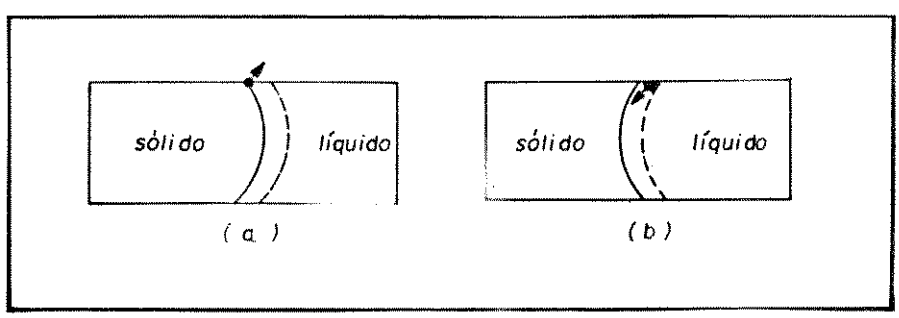


FIGURA 25 - (a) Interface sólido-líquido convexa, (b) Interface sólido-líquido côncava.

Para que a interface seja convexa ou pelo menos plana é necessário que a condutividade térmica do cadinho seja baixa ou que o forno seja de tal maneira que aqueça mais a borda do tarugo que o meio.

Um outro problema sério com relação ao cadinho é a aderência do tarugo crescido à sua superfície interna. A ausência de aderência não é um fator suficiente para que o tarugo seja

monocristalino, mas, aparentemente, é um fator necessário (20). Mesmo que o tarugo seja monocristalino, havendo aderência, a quantidade de defeitos cristalinos será alta, pois o tarugo crescerá tensionado pelas paredes do cadinho (22).. No sentido de diminuir, ou eliminar a aderência deve-se selecionar cuidadosamente o material do cadinho, ou providenciar tratamentos de sua superfície interna que resolvam o problema. Da literatura, verificamos que há vários materiais com os quais podem ser feitos os cadinhos: BN, AlN, BeO (3), Grafite (13), mas a grande maioria dos sistemas de crescimento utilizam cadinhos de Quartzo (4)(7-11)(15-17)(20). Porém, os cadinhos de Quartzo, quando não recebem nenhum tratamento de sua superfície interna aderem ao GaAs. Os tratamentos mais utilizados nestes cadinhos para evitar aderência são: depositar carbono no seu interior (1)(4)(8)(15), aquecer o cadinho "molhado" com Ga em alta temperatura (7)(9), jatear a superfície interna do cadinho (9)(10)(20)(22-24). Também deve haver cuidado com a limpeza do cadinho, evitando-se o uso de HF (Ácido Fluorídrico) para este fim (10)(15).

No início deste trabalho os cadinhos utilizados eram de Quartzo e muito se tentou em matéria de tratamento da sua superfície interna, mas a aderência dos tarugos e a formação de policristais eram uma constante no decorrer das experiências. Tratamentos como jato de areia, deposição de carbono, aquecimento do cadinho com Ga em seu interior foram experimentados, bem como limpezas que evitam o uso de HF, mas sem resultado. Foram realizados 17 crescimentos com cadinhos do tipo mostrado na figura 26, de Quartzo, sem obter-se tarugos monocristalinos. Devido à semelhança do cadinho da figura 26 com uma canoa miniatura, este também é chamado "barquinha".

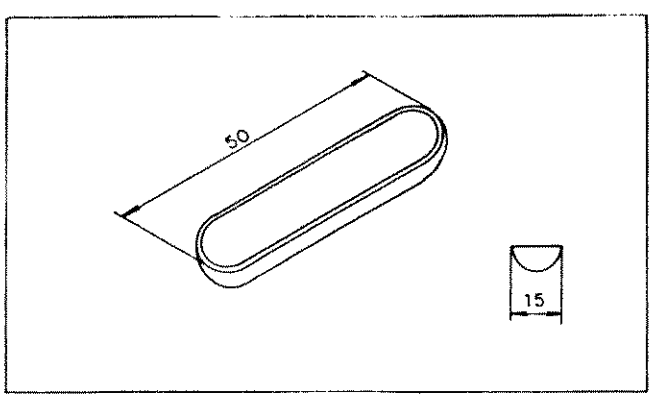


FIGURA 26 - Formato das barquinhas de Quartzo.

Partimos, então, para o uso de cadinhos de Grafite como um material alternativo, de fácil obtenção e usinagem. Dois formatos foram utilizados para se realizar 21 crescimentos (figura 27). Em todos estes crescimentos não houve aderência e os cadinhos utilizados eram totalmente reaproveitáveis, ao contrário dos de Quartzo que em geral se quebravam durante o processo de crescimento.

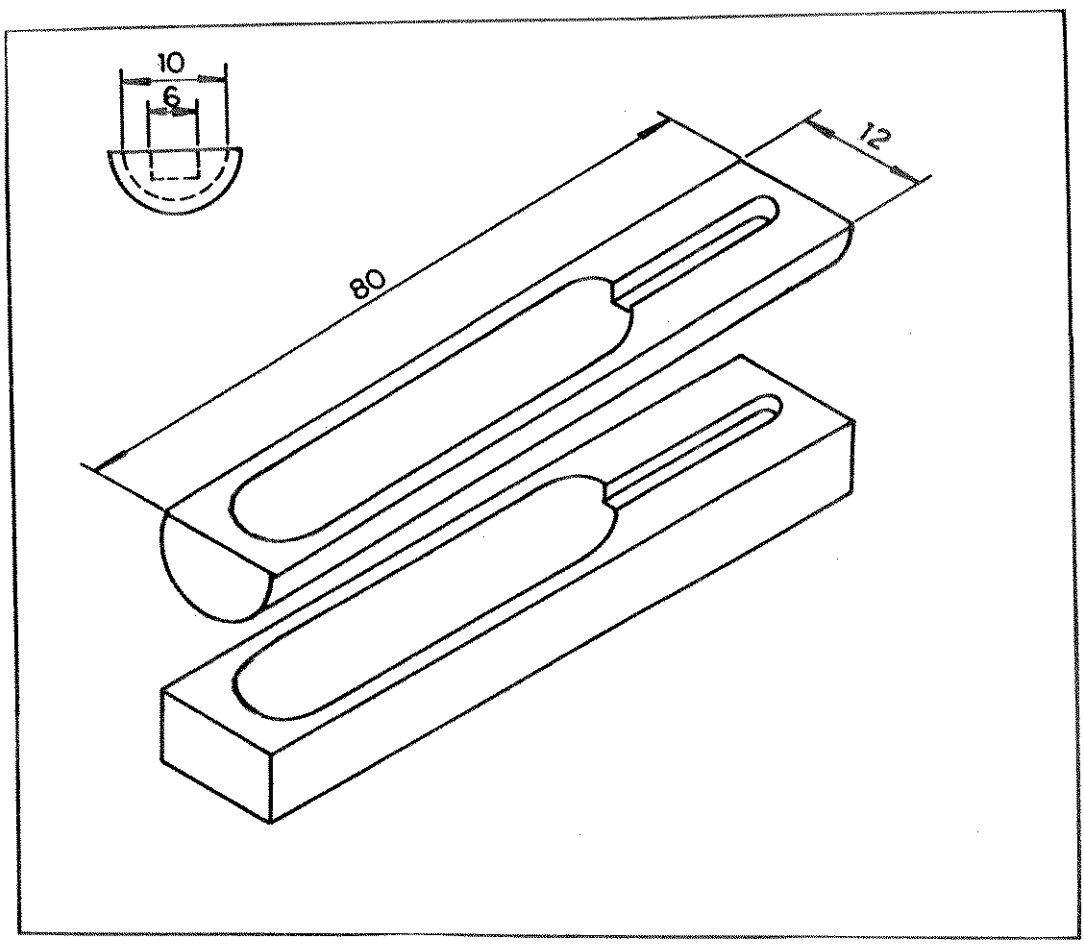


FIGURA 27 - Os cadinhos de Grafite.

Como pode ser visto na figura 27 os cadinhos de Grafite possuiam um compartimento para a utilização de semente, mas mesmo com o uso deste recurso não foi possível a obtenção de tarugos monocristalinos. Aprimoramos a técnica de limpeza do cadinho, da ampola, do Ga e do As, aquecendo-os em vácuo antes do crescimento, melhorando a pureza do material crescido, mas também isto não surtiu resultado: os tarugos

continuaram policristalinos. Somado a todas estas providências ainda diminuímos a taxa de crescimento, mas sem um sucesso total: os tarugos não aderiam aos cadinhos, não apresentavam traços de impureza na suas extremidades finais, os domínios cristalinos presentes nos tarugos aumentaram de tamanho, contudo os tarugos ainda eram marcantemente policristalinos.

Com toda a experiência adquirida até então e mais o fato de que a condutividade térmica do Grafite é maior do que a do Quartzo (este é um isolante elétrico e térmico enquanto aquele é um bom condutor) resolvemos voltar ao uso de barquinhas de Quartzo. Logo na primeira tentativa, o crescimento número 39, obteve-se um tarugo monocristalino sem o uso de semente. Para isto utilizamos uma barquinha do tipo mostrado na figura 26, sem nenhum tratamento de sua superfície, somente limpa com solventes orgânicos e aquecida em vácuo.

Depois do crescimento 39 chegamos à conclusão que a razão dos tarugos crescidos com cadinho de Grafite serem policristalinos, apesar de não ter havido aderência, é que a forma da interface sólido-líquido era côncava com relação à fase líquida, devido à alta condutividade térmica do Grafite. Já com as barquinhas de Quartzo, verificamos que a interface é praticamente plana, levemente côncava, e quando a aderência é evitada há a formação de tarugos monocristalinos.

Nos crescimentos posteriores ao 39 observamos que barquinhas de Quartzo que não recebiam o jateamento em sua superfície interna aderiam ao tarugo nela crescido. E sempre que havia aderência o tarugo era policristalino. Uma explicação plausível para este fato pode ser dada observando-se a figura 28, que mostra a possível secção reta de dois tarugos crescidos sob as mesmas condições, um sem aderência à barquinha e o outro com aderência. Observamos em nossas experiências que o ângulo de contato (Θ) entre o GaAs e o Quartzo é bem menor do que entre o GaAs e o Quartzo jateado. Relembrando o conceito de nucleação heterogênea descrito em 1.3.2, vemos então que a aderência não é a causa do tarugo ser policristalino e sim consequência, como é explicado a seguir.

Quanto menor o ângulo de contato entre o cristal e o substrato (que no nosso caso é a superfície de Quartzo), menor a barreira à nucleação. Assim, formam-se novos grãos cristalinos na superfície da barquinha e a orientação destes

novos grãos serão aquelas de menor energia livre de formação para as dadas condições, ou seja, as que melhor se acomodem à superfície do Quartzo. A ligação entre o cristal e a parede da barquinha neste caso é bem forte e pelo fato dos coeficientes de dilatação do GaAs e do Quartzo serem diferentes, no resfriamento, haverá tensões responsáveis pela geração de defeitos cristalinos e até mesmo a quebra da barquinha ou do tarugo. Concluímos, então, que a causa da policristalinidade e a consequente aderência está intimamente ligada ao ângulo de contato entre o cristal e o cadinho, que por sua vez depende da "afinidade" dos materiais envolvidos.

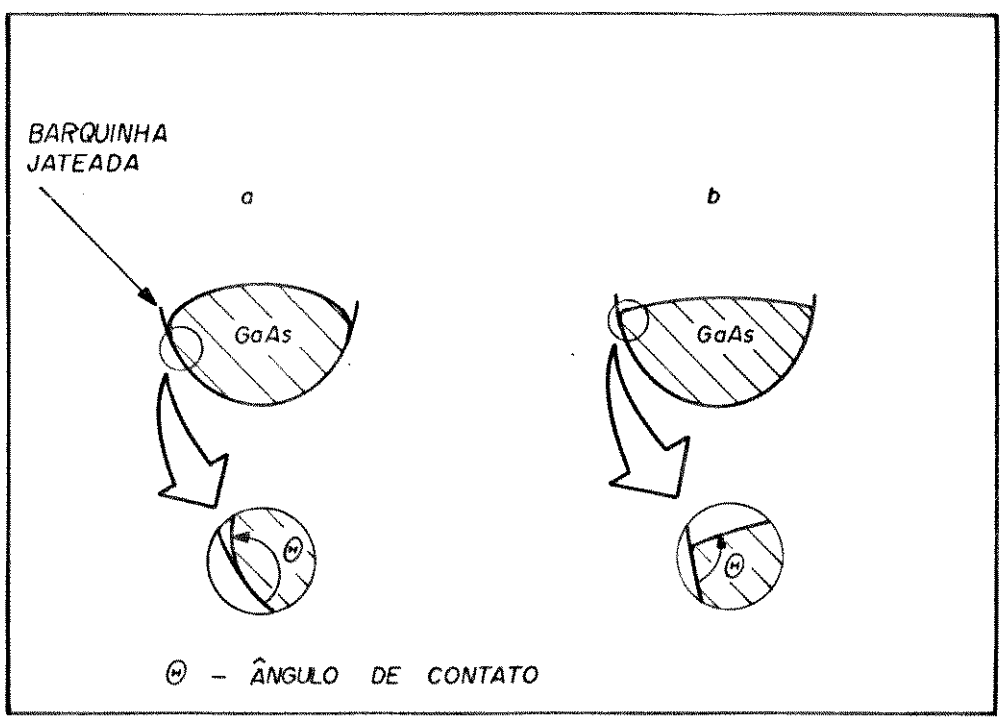


FIGURA 28 - Secção reta de tarugos crescidos em barquinha de Quartzo jateada (a) e não jateada (b).

Com o jateamento da superfície interna da barquinha de Quartzo o ângulo de contato aumenta significativamente, aumentando a barreira à nucleação na superfície e em consequência o processo de formação do cristal ocorre do meio para as bordas do tarugo, possibilitando a formação de um monocristal, mesmo com a frente sólido-líquido ligeiramente côncava em relação à fase líquida.

Capítulo 3

3.0 - CRESCIMENTO DE TARUGOS - PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS

Os procedimentos e técnicas empregados na preparação de tarugos de GaAs que serão apresentados neste capítulo são resultados de alguns anos de experiência em ajustes de parâmetros do sistema de crescimento em busca da obtenção de tarugos monocristalinos de GaAs. Para isto nos baseamos numa extensa bibliografia, mas que nem sempre se mostra generosa em informações úteis. Estes procedimentos não são os mesmos aplicados nos primeiros crescimentos, sendo uma coletânea de tudo que apresentou bons resultados durante todo o nosso trabalho. São os procedimentos que foram empregados nos últimos crescimentos realizados no nosso sistema , com os quais se obteve tarugos monocristalinos de boa qualidade.

3.1 - PROCEDIMENTOS PRELIMINARES

Antes do crescimento propriamente dito segue-se uma série de procedimentos que vão desde a limpeza de todo o material envolvido diretamente no crescimento até a selagem da ampola. Cada uma destas etapas será abordada com detalhes a seguir.

3.1.1 - LIMPEZA DA AMPOLA E PEÇA DE SELAGEM

A ampola e a peça de selagem que serão usadas no crescimento são limpas juntas em HF por 3 minutos e enxaguadas com água DI (água deionizada, 18 MΩ) em abundância. Depois que o excesso de água DI é retirado, ambas as peças são aquecidas a 300 $^{\circ}$C em vácuo (10^{-6} mmHg) por 2 horas.

3.1.2 - LIMPEZA DO GaAs

O GaAs policristalino que é utilizado para o crescimento é resultado de crescimentos anteriores, os quais foram sintetizados partir do Ga e do As separadamente. Logo, os primeiros crescimentos estariam fazendo o papel de uma etapa de síntese do GaAs policristalino.

Fazer o crescimento em duas etapas, síntese e cristalização,

é um procedimento muito usado na literatura (7)(11)(17), e a vantagem disto é que a manipulação do GaAs é muito menos crítica que a do As, que oxida-se rapidamente em presença de oxigênio. Porém, este procedimento não é essencialmente necessário, podendo a síntese ocorrer durante o próprio crescimento bastando para isso colocar o Ga e As na barquinha e dar tempo para que a mistura atinja o equilíbrio estequiométrico, antes de começar o resfriamento (cerca de 4 horas no nosso caso).

Se o crescimento for feito em uma só etapa, sem a síntese anterior, o Ga (6N) deve ser aquecido a 650 °C em vácuo (10^{-6} mmHg), por 3 horas, para retirada do óxido superficial. No caso de se usar GaAs policristalino, este deve ser limpo com uma solução de Bromo-Metanol 3% em ultra-som por 5 minutos e depois enxagüado com Metanol e água DI em abundância e seco em vácuo (10^{-5} mmHg), 200 °C, 1 hora.

3.1.3 - LIMPEZA DA BARQUINHA

A limpeza da barquinha é muito importante para que seja evitada a aderência e a contaminação do tarugo com dopantes presentes na sua superfície interna. Além disso, é necessário que ela seja livre de água, pois isto pode também causar a aderência (10)(20).

Conforme foi abordado em 2.5.4, com relação ao tratamento da superfície interna da barquinha, utilizamos jateá-la com micro esferas de vidro da maneira mais homogénea possível. Depois do jateamento da barquinha é limpa com Tricloro Etileno, 5 min; Acetona, 5 min; Isopropanol, 5 min; água DI, 10 min, todas estas etapas em ultra-som, e seca com N_2 puro (Nitrogênio tipo U). Depois disto ela é aquecida à 1000 °C, em vácuo (10^{-5} mmHg) por 2 horas.

3.1.4 - LIMPEZA DO ARSÊNICO

O As utilizado (6N) está contido em embalagens de 100 g hermeticamente fechadas que conservam o seu conteudo livre de Oxigênio. Uma vez abertas estas embalagens, mesmo que sejam guardadas em dissecador, à vácuo, o As restante oxidará, pois é muito reativo. Assim, é necessário que, antes do crescimento, a camada de óxido que se forma sobre o

As seja retirada. Isto é feito aquecendo-se o As à 250°C, em vácuo (10^{-5} mmHg), por 1 hora. A camada de óxido bem como um filme de As deposita-se na parte mais fria da ampola onde é feito este processo (figura 1).

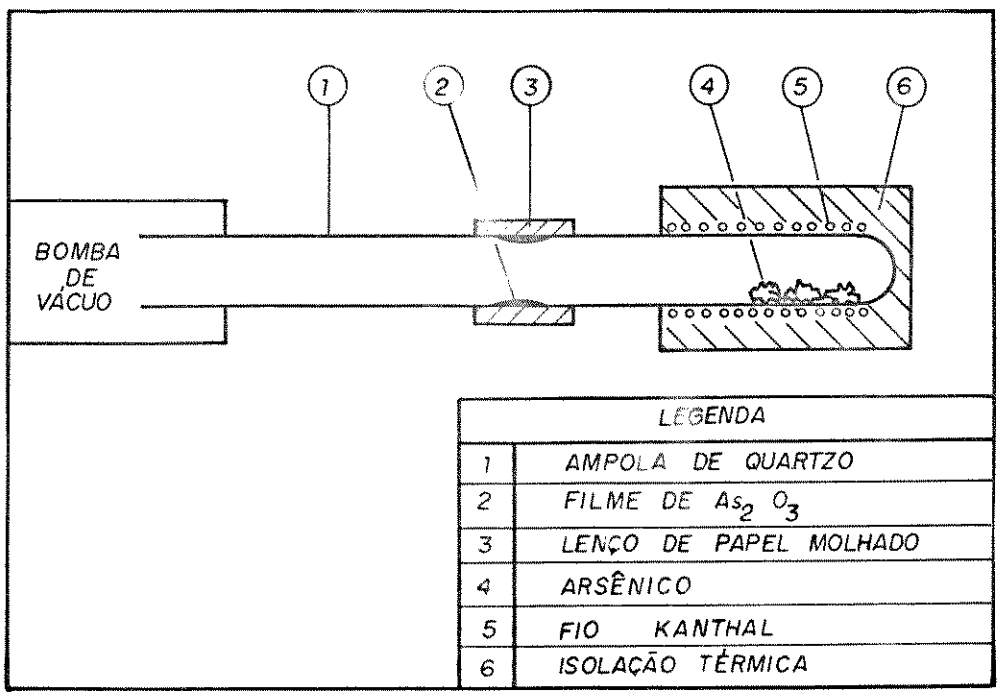


FIGURA 1 - Montagem para purificação do As.

3.1.5 - SELAGEM DA AMPOLA

Depois que as etapas descritas anteriormente foram cumpridas, resta o carregamento da ampola e a sua selagem, à vácuo.

O carregamento da ampola se faz da seguinte maneira e nesta ordem: introduz-se a fonte de As em primeiro lugar, até a extremidade fechada da ampola; coloca-se a barquinha com o GaAs policristalino em seu interior, de tal modo que a ampola efetivamente selada tenha 600 mm de comprimento; por último introduz-se a peça de selagem até tocar na barquinha. Depois do carregamento, a ampola é conectada à bomba de vácuo. A figura 2 ilustra a ampola carregada e suas dimensões.

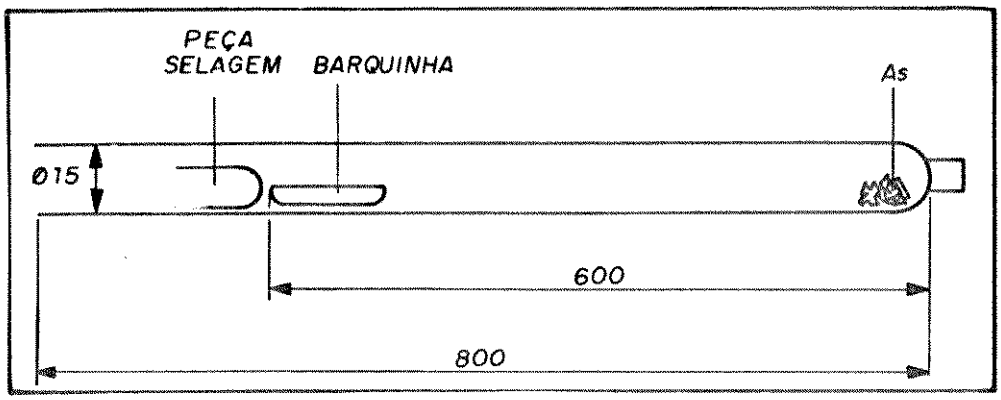


FIGURA 2 - Ampola carregada e suas dimensões.

Assim que o vácuo atinge a marca de 10^{-6}mmHg, a ampola com todo o seu conteudo é aquecida a 200°C por 2 horas para retirada de água que porventura tenha sido adsorvida pelas paredes da ampola por ocasião do seu carregamento. A presença de água na ampola é um problema sério e deve ser evitado (20) pois além de provocar aderência do GaAs ao Quartzo, também faz com que haja transporte de GaAs para as partes mais frias da ampola.

Depois deste último aquecimento a ampola é selada conforme descrito em 2.5.2.

3.2 - O CRESCIMENTO DE TARUGOS

Os procedimentos descritos a seguir são os empregados desde o carregamento do forno com a ampola de crescimento até a sua retirada.

3.2.1 - CARREGAMENTO DO FORNO

Depois de selada a ampola é introduzida na parte fixa do forno de crescimento através da haste de introdução. Ela tem um tamanho efetivo de 60 cm e fica com a extremidade onde se condensa o As a 70 cm do início do forno, enquanto que a extremidade da barquinha fica à 10 cm (figura 3). A ampola

fica nesta posição pois desta forma o As estará na região "fria" (615°C) da parte fixa do forno, enquanto a barquinha estará na região intermediária (1000°C) e posteriormente será aquecida à 1250°C, pela atuação da parte móvel do sistema de crescimento.

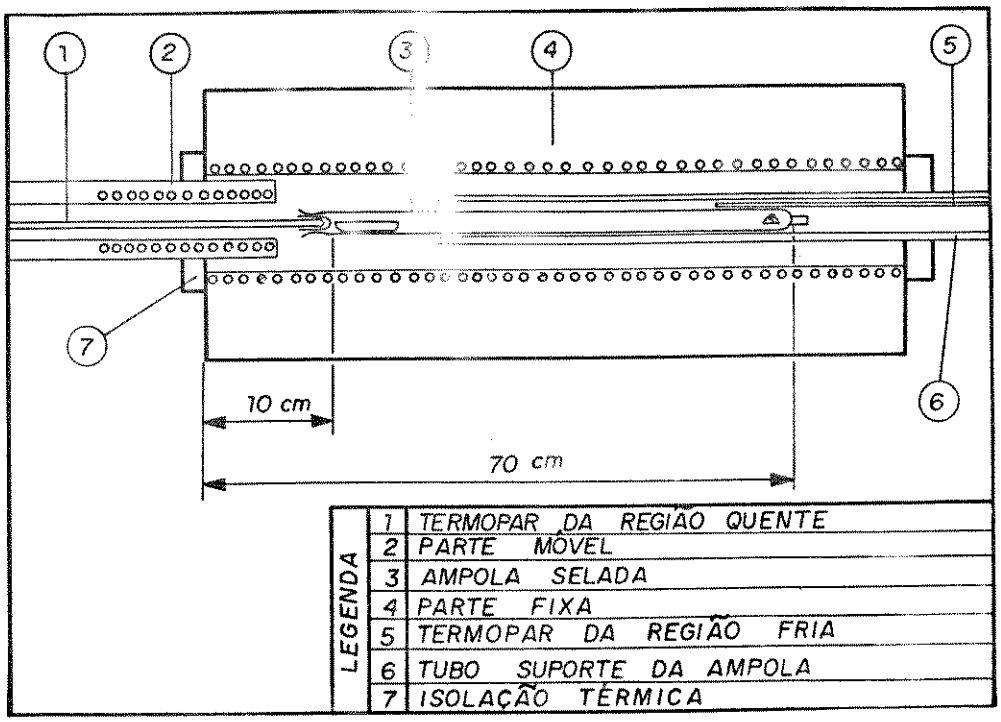


FIGURA 3 - Posicionamento da ampola dentro da parte fixa do forno.

3.2.2 - AQUECIMENTO DO SISTEMA

Com a ampola dentro da parte fixa do forno e os termopares em suas posições ligam-se os controladores de temperatura e o sistema começa a se aquecer. No nosso caso leva cerca de 6 horas para que as temperaturas das várias regiões do forno atinjam o equilíbrio.

3.2.3 - AJUSTE DA TEMPERATURA DA REGIÃO FRIA

Com as temperaturas em cada região do sistema estabilizadas, é necessário tirar um perfil de temperatura da região fria.

O perfil desta região tem a forma de um vale e interessa-nos saber qual é a sua temperatura mínima, pois será esta temperatura a da fonte de As, ou seja, a pressão de vapor do As dentro da ampola será função direta desta temperatura.

Este perfil é traçado com o auxílio de um motor síncrono que puxa um termopar colocado entre o tubo suporte do forno e a ampola. A velocidade com que o termopar é puxado é de 23 cm/h e a opção "perfil" do programa de aquisição de dados deve ser selecionada. A figura 4 ilustra o processo de retirada destes perfis e um perfil típico da região fria.

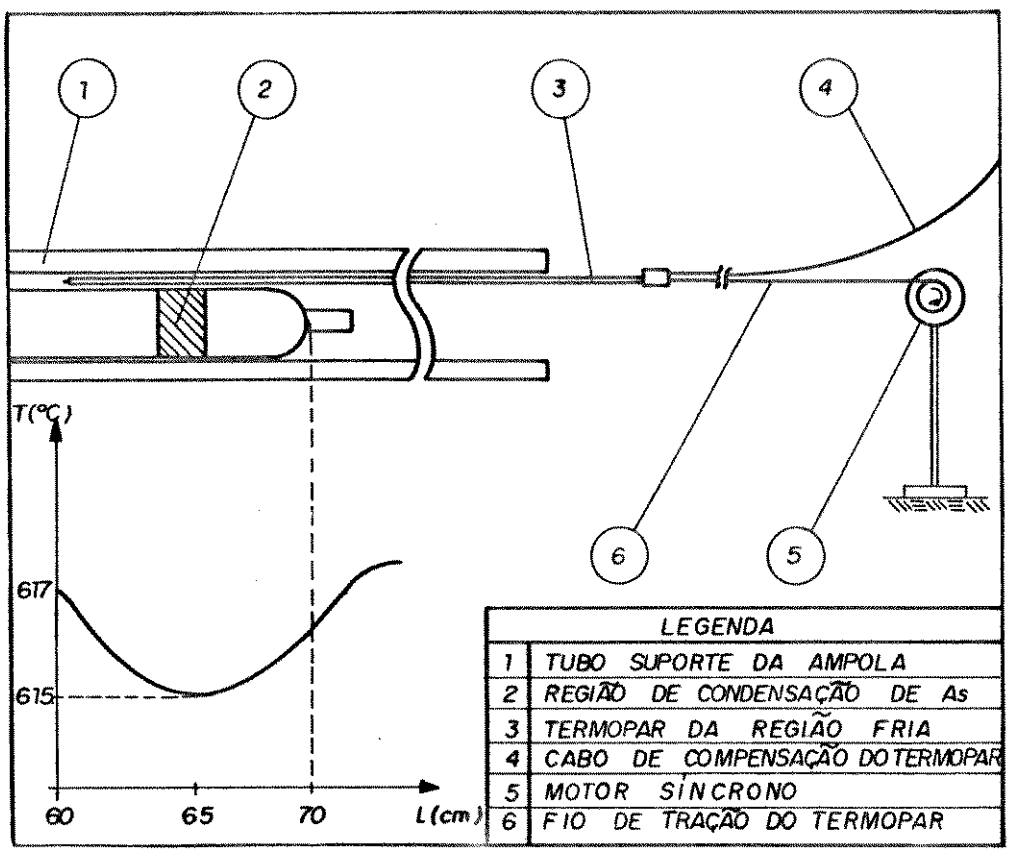


FIGURA 4 - Retirada de perfis de temperatura da região fria e um perfil típico desta região.

Depois de conhecido o perfil coloca-se o termopar no seu ponto de mínima temperatura e ajusta-se o controlador de

temperatura responsável pela região fria para que este mínimo esteja em 615°C.

3.2.4 - PENETRAÇÃO DA PARTE MÓVEL

Com a temperatura da região fria ajustada, coloca-se a parte móvel do forno em movimento no sentido de penetração na parte fixa. Com isso o GaAs do cadinho será todo fundido. A velocidade de avanço da parte móvel é de 3 cm/h e o deslocamento desta se faz até que todo o cadinho esteja acima de 1240°C (figura 5).

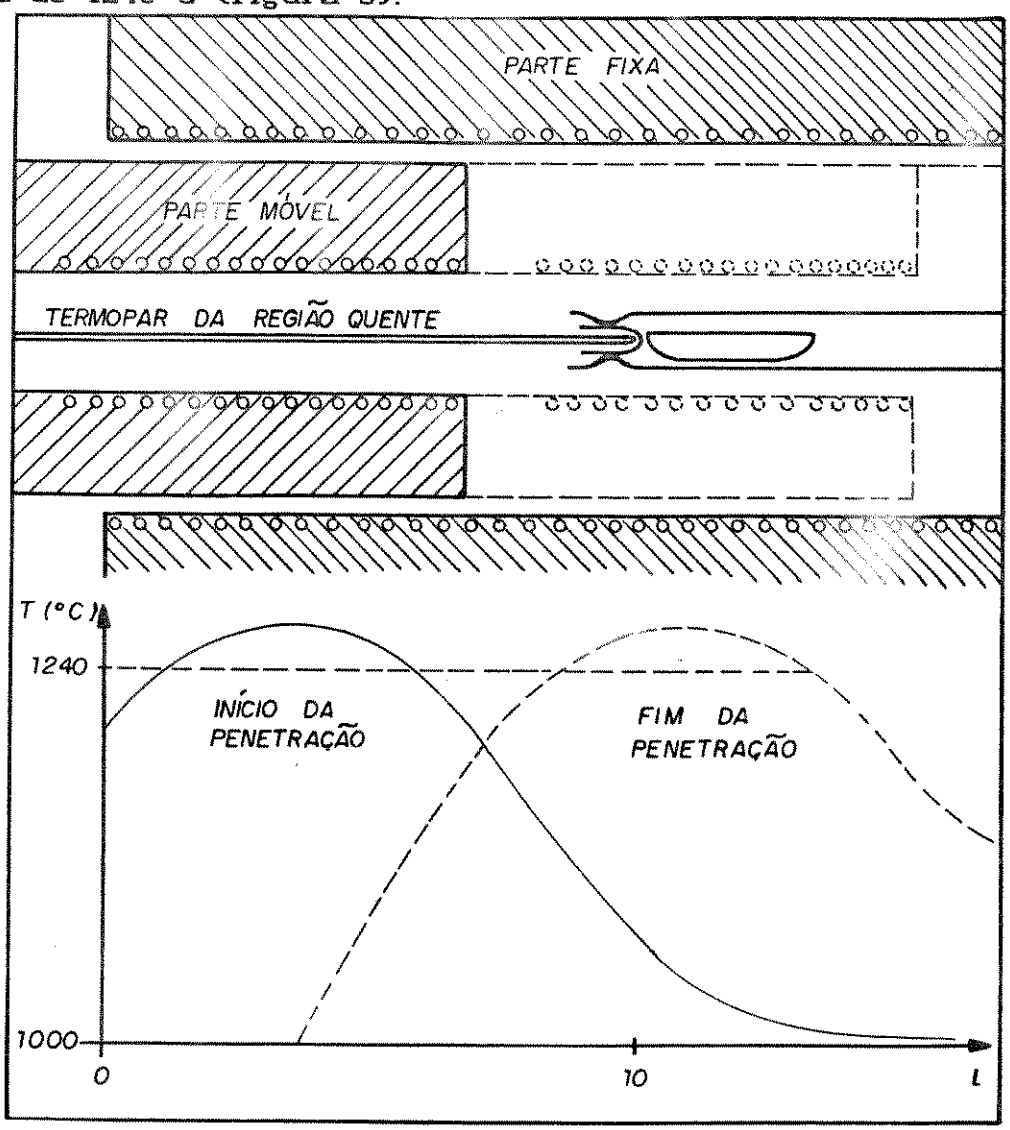


FIGURA 5 - Ilustração da etapa de penetração.

No caso do uso de semente no cadinho, a penetração deve ser de um comprimento tal que somente a região da semente em contato com o GaAs poli seja fundida. Isto se faz registrando-se a posição em que ocorreu a temperatura de 1240°C durante a penetração e contando-se a partir deste ponto o comprimento necessário para que a frente sólido-líquido atinja a parte inicial da semente.

3.2.5 - RETORNO DA PARTE MÓVEL

Assim que toda a barquinha estiver acima de 1240°C, ou que parte da semente já tenha sido fundida, a parte móvel do forno é colocada a se movimentar no sentido contrário, saindo da parte fixa e consequentemente resfriando a barquinha de uma extremidade a outra. A velocidade desta etapa é bem mais baixa, da ordem de 0.5 cm/h e determinará a taxa de crescimento do tarugo.

3.2.6 - RESFRIAMENTO DO SISTEMA

Durante a fase de retorno, depois que a região quente percorreu toda a barquinha, o processo de crescimento do cristal está terminado e assim que a temperatura da extremidade "quente" da ampola cai abaixo de 1237°C, os controladores de temperatura são desligados, determinando o resfrimento do sistema. Para a região fria a taxa de resfriamento inicial é da ordem de 100°C/h e na região quente cerca de 200°C/h.

A retirada da ampola do forno é feita quando sua temperatura está abaixo de 200°C, e assim que isto é feito a ampola é aberta pelo procedimento descrito em 2.5.1 e o tarugo retirado de dentro dela começa a ser analisado imediatamente.

A figura 6 ilustra um diagrama de temperatura versus tempo de todo o processo de crescimento, utilizando os termopares das regiões quente e fria.

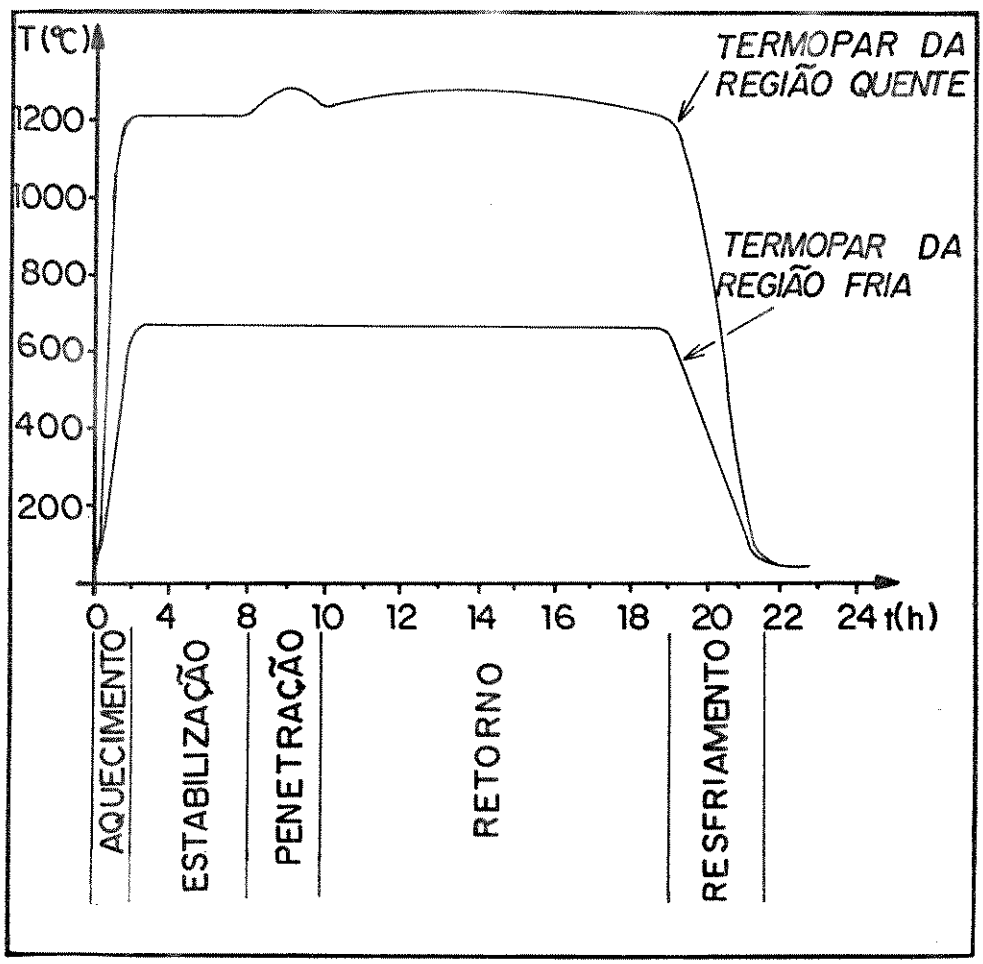


FIGURA 6 - Diagrama de temperatura versus tempo de um crescimento típico.

4.0 - CARACTERIZAÇÃO

Assim que o tarugo sai do forno ele já começa a ser analisado. O primeiro tipo de análise, e o mais imediato, é a observação visual (a olho nu) da superfície livre do cristal. Em seguida faz-se um corte no tarugo no sentido normal ao eixo de crescimento (utilizando a mesma serra descrita em 2.5.1) e novamente observa-se a olho nu a secção reta do tarugo. Com estas primeiras e rápidas observações já se pode constatar se o tarugo é monocristalino ou não. Se for monocristalino, será fatiado e lâminas do início, meio e fim serão analisadas por medida de Efeito Hall, medida de densidade de defeitos revelados por ataque químico (Etch Pit Density - EPD), por Difração de Raios X e por Fotoluminescência. A seguir estes procedimentos de caracterização são brevemente descritos.

4.1 - ANALISE DA SUPERFICIE E DA SECÇÃO RETA DO TARUGO

A observação visual da superfície é um tipo de caracterização trivial e até mesmo grosseira, quando comparada com as outras técnicas utilizadas, mas é com esta primeira análise que sabemos se o tarugo pode ser ou não monocristalino. Esta informação é confirmada a posteriori com a caracterização através de difração de Raios X, com qual obtemos a orientação cristalográfica do tarugo.

A superfície do tarugo que não fica em contato com a barquinha é brilhante e traz em si algumas marcas que nos servem como indicadores nesta primeira análise. Linhas no sentido perpendicular à direção de crescimento estão presentes tanto em monocristais como em policristais. Elas são decorrência de variações rápidas da temperatura da parte móvel, fazendo com que a frente sólido-líquido recue ou avance rapidamente, deixando a marca do seu formato no tarugo. É através destas marcas que sabe mos como está o formato da frente de cristalização. Na figura 1 vemos estas marcas sobre um tarugo monocristalino, crescido em barquinha de Quartzo, e as mesmas marcas em um tarugo policristalino, crescido em cadinho de Grafite. Nota-se que a forma da interface sólido-líquido é bem mais côncava no caso do uso de cadinho de Grafite.

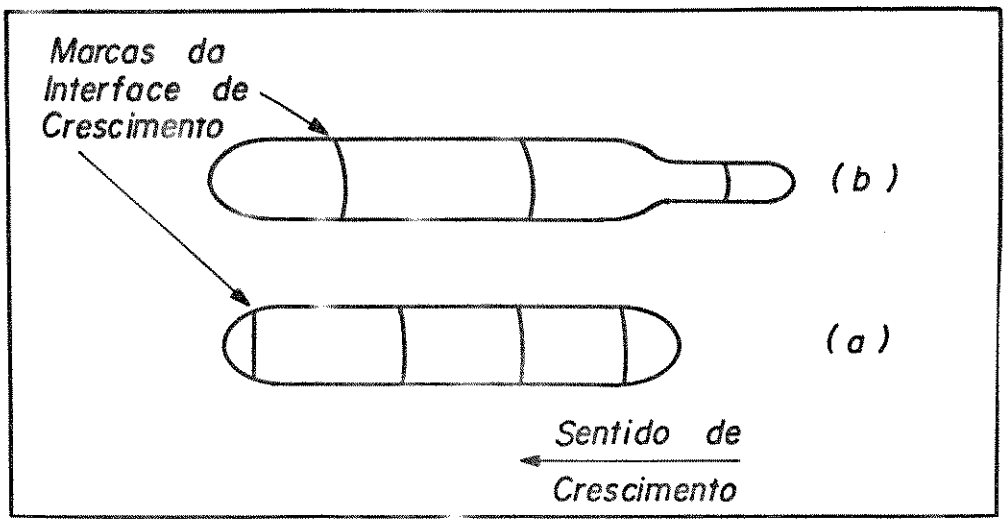


FIGURA 1 - Marcas da interface sólido-líquido deixadas na superfície de tarugos crescidos em barquinhas de Quartzo (a) e de Grafite (b).

Um outro tipo de marca encontrada nas superfícies dos tarugos é o que chamamos de "estria longitudinal". São marcas em forma de linhas no sentido de crescimento, que têm início no meio ou nas bordas do tarugo e se estendem ao longo do cristal. A figura 2 ilustra este tipo de marca.

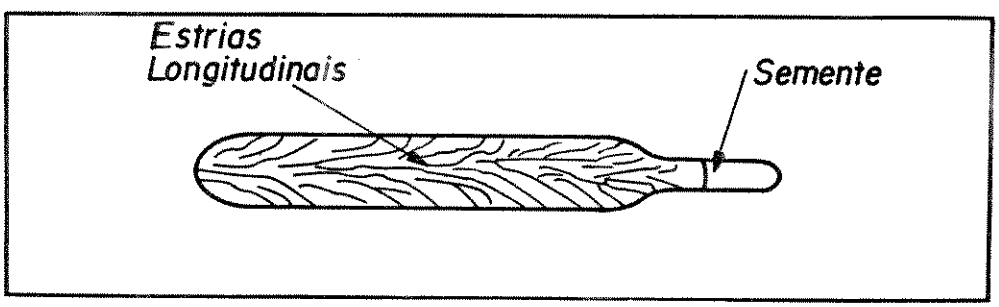


FIGURA 2 - Estrias longitudinais observadas em tarugos policristalinos.

Estas estrias só estão presentes em tarugos policristalinos e são as fronteiras dos diversos domínios cristalográficos que constituem o tarugo. Ao se cortar um tarugo que apresenta estas estrias na superfície, observando-se a sua

secção reta, veremos a olho nu várias regiões que refletem a luz incidente diferentemente. São os vários grãos cristalinos, e a fronteira entre dois destes grãos resulta numa linha superficial, como é ilustrado na figura 3.

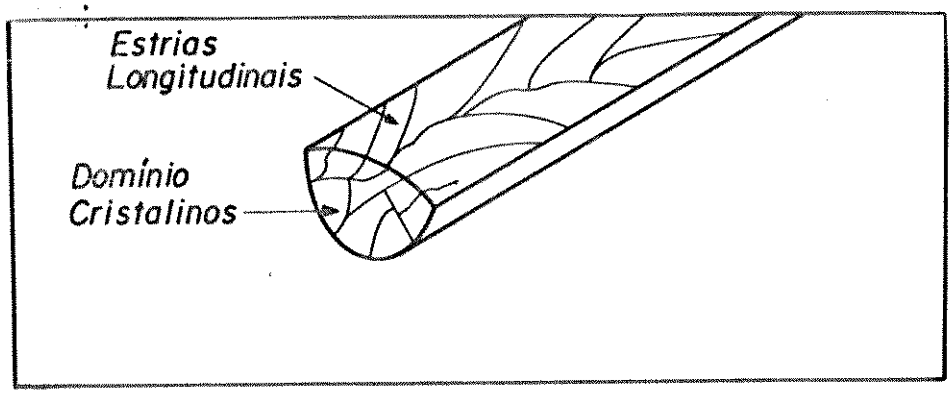


FIGURA 3 - A secção reta de um tarugo policristalino e a relação entre seus vários domínios cristalográficos e as estrias longitudinais da superfície.

A superfície de um tarugo monocristalino não apresenta estas estrias, sendo extremamente lisa, polida e brilhante. A observação a olho nu de sua secção reta não revelará regiões que refletem a luz de maneira diferente, pois há uma só orientação cristalina.

Estes dois primeiros "testes" são aplicados a todos os tarugos crescidos e dependendo do resultado deles o processo de caracterização continua ou não. Isto porque só nos interessa aplicar as outras técnicas de caracterização a lâminas monocristalinas.

4.2 - CARACTERIZAÇÃO POR MEDIDA DE EFEITO HALL

A medida do Efeito Hall de uma amostra crescida constitui-se num fator de mérito desta com relação a sua aplicação na fabricação de dispositivos. Esta caracterização nos dá informações sobre o tipo da amostra, N ou P; a quantidade de portadores livres e a mobilidade destes.

Em linhas gerais o Efeito Hall (47) consiste no seguinte: quando se tem uma corrente passando através de uma fita condutora com seu plano perpendicular a um campo magnético externo, uma diferença de potencial surge entre as bordas desta fita condutora como resultado da interação das cargas dos portadores de corrente com o campo magnético.

Se assumimos que uma corrente elétrica I passa através de um condutor com o formato de uma placa retangular (fig. 4), na ausência de campo magnético externo, a diferença de potencial entre os pontos C e D é zero.

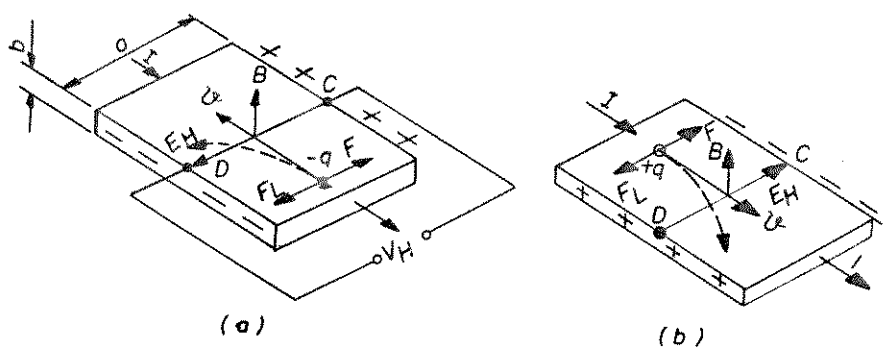


FIGURA 4 - Efeito Hall em semicondutor tipo N (a) e tipo P (b).

Se aplicarmos um campo magnético $\vec{B}$ normal à direção da corrente que passa pela amostra, um potencial V_H, chamado tensão de Hall, surge entre os pontos C e D. É experimentalmente dada por:

$$V_H = R_H.B.I/b = R_H.B.j.a \qquad (1)$$

onde:
R_H é uma constante que depende do material (coeficiente Hall).
B é o campo magnético.
I é a corrente elétrica.
b é a espessura da placa condutora.
a é a largura da placa condutora.
j é a densidade de corrente.

A natureza física do efeito Hall pode ser explicada observando-se a figura 4(a). Com a corrente no sentido mostrado na figura, os elétrons se deslocam com velocidade $\vec{v}$ na mesma direção da corrente, porém em sentido contrário. Em cada elétron atua a força de Lorentz ($\vec{F}$), por causa do campo magnético $\vec{B}$:

$$\vec{F}_L = q.|\ \vec{v}.\vec{B}\ |$$

onde q é a carga do elétron. A direção desta força é indicada na figura 4(a) e o seu valor numérico é:

$$F_L = q.v.B$$

A força de Lorentz causa a deflexão dos elétrons para uma das bordas do condutor, deixando-a carregada negativamente, e em consequência a outra ficará carregada positivamente, devido a cargas não compensadas. Este processo gera um campo elétrico no sentido de C para D e igual à:

$$E_H = V_H/a \qquad (2)$$

O campo $\vec{E}_H$ exerce uma força $\vec{F} = -q.\vec{E}_H$ nos elétrons, a qual se opõe à força de Lorentz. Quando $F = F_L$ o processo atinge o equilíbrio e o desvio de elétrons para uma das bordas cessa. Nesta situação de equilíbrio:

$$q.v.B = q.E_H$$
$$E_H = v.B \qquad (3)$$

A densidade de corrente num condutor é dada por:

$$j = q.n.v \ ,$$

onde **n** é a concentração de elétrons. Logo:

$$v = (1/q.n).j \qquad (4)$$

Utilizando **(4)** e **(2)** e substituindo em **(3)**, temos:

$$V_H/a = (1/q.n).j.B$$

ou

$$V_H = (1/q.n).B.j.a \qquad (5)$$

A expressão teórica de V_H **(5)** coincide com a obtida experimentalmente **(1)**. O coeficiente Hall é dado por:

$$R_H = 1/q.n \qquad (6)$$

Este valor de coeficiente Hall é válido para metais e semicondutores degenerados (muito dopados), não sendo apropriada para semicondutores não degenerados, nos quais deve ser levado em conta o efeito de dispersão de portadores de carga. Considerando estes mecanismos de dispersão, um fator **A** deve ser acrescentado à expressão **(6)**, da seguinte maneira:

$$R_H = A/q.n \qquad (7)$$

À temperatura ambiente (300 K), para semicondutores com dispersão de portadores de carga por oscilações acústicas da rede cristalina, o fator **A** é igual a 1.17, no caso de dipersão por impurezas ionizadas **A** = 1.93 e para dispersão por impurezas neutras **A** = 1.

Para semicondutores tipo P o sinal da constante Hall é positivo, e para tipo N é negativo, devido ao sinal das cargas envolvidas em cada caso.

A condutividade de um material é definida por:

$$\sigma = q.n.\mu_N \qquad (8)$$

onde μ_N é a mobilidade dos portadores de carga do condutor.

Multiplicando os dois lados da expressão (7) pela expressão (8), temos que:

$$R_H.\sigma = A.\mu_N \qquad (9)$$

Através da medida da tensão de Hall (V_H), conhendo-se B, I e b, da expressão (1) temos o valor de R_H. Conhecendo-se R_H, A e q, da expressão (7) temos o valor da concentração de portadores de carga (n). Medindo-se σ, conhecendo-se R_H e A, da expressão (9), temos o valor da mobilidade dos portadores de carga (μ_N).

Todos estes cálculos só são válidos se $\mu_N.B << 1$, caso contrário o coeficiente de Hall deixa de ser constante, sendo dependente do campo magnético.

A medida da mobilidade dos portadores de carga de um semicondutor é muito importante, pois nos fornece uma avaliação da qualidade deste semicondutor com relação à sua utilização na fabricação de dispositivos.

4.3 - ANALISE POR MEDIDA DE DENSIDADE DE DEFEITOS (EPD)

Esta técnica de caracterização nos dá informações sobre a perfeição da rede cristalina dos tarugos crescidos. No crescimento de cristais há uma série de defeitos tipicos que estão presentes em qualquer cristal, em menor ou maior quantidade, dependendo do processo de crescimento. Dos defeitos, os mais comuns são as deslocações de rede e de borda mostrados na figura 5.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

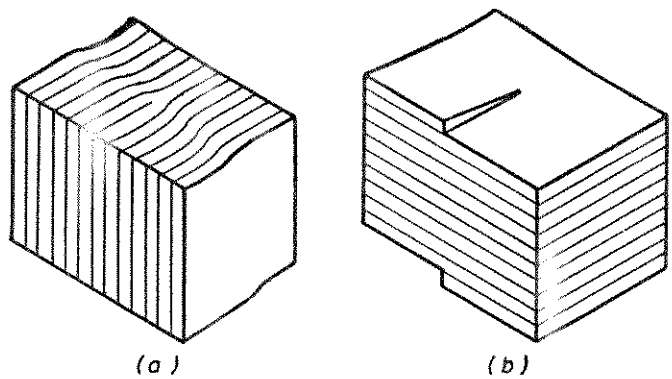


FIGURA 5 - Deslocação de borda (a) e de rede (b).

A origem destas imperfeições são várias: alta taxa de crescimento, gradiente de temperatura na interface de cristalização muito abrupto, pressão de As baixa (no caso do GaAs), tensões mecânicas aplicadas ao tarugo, choques térmicos, etc.

Um meio para revelar estas deslocações é fazer o processo inverso ao de crescimento do cristal: a sua dissolução por meio de um ataque químico. Na vizinhança imediata de qualquer deslocação a rede cristalina estará distorcida. Átomos em áreas distorcidas possuem altas energias livres e, portanto, serão os primeiros a serem arrancados do cristal, deixando um buraco na superfície. A superfície de qualquer cristal real, possui terminações de linhas de deslocação e, no ataque químico, estas geram o que se chama de "etch pits", que são marcas pontuais na superfície, figura 6.

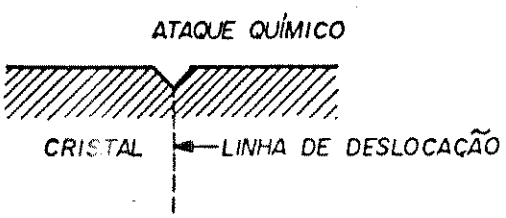


FIGURA 6 - Um etch pit se forma da emergência de uma linha de deslocação.

A contagem do número destes etch pits por unidade de área nos dá a densidade de defeitos e é um fator de mérito do cristal com relação a sua qualidade cristalina. Tal contagem é feita na superfície de uma lâmina do tarugo, cortada perpendicularmente à direção de crescimento, polida e exposta a um ataque químico. Existem vários ataques químicos que podem ser usados para EPD em GaAs: mistura eutética de KOH e NaOH (20), KOH fundido (7)(17)(21), HCl : H_2NO_3 : Água DI - 2:1:2 (4), HF : H_2O_2 : Água DI - 1:2:5 (4), Solução AB (23). O ataque químico por nós utilizado para revelação dos defeitos é a solução de H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O - 3:1:1, por ser de simples preparo e fácil utilização. A contagem dos pits é feita com o auxílio de um microscópio óptico, selecionando-se a região de maior quantidade de defeitos da lâmina.

4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X [1]

Com este tipo de caracterização colhemos informações sobre a orientação cristalográfica do tarugo crescido e também sobre a qualidade da rede cristalina. Para tanto é utilizado o método de Laue, que reproduz o experimento de von Laue: um feixe de Raios X policromático incide sobre a amostra monocristalina com um ângulo fixo. O ângulo de Bragg é portanto fixado para cada família de planos do cristal, e cada uma destas famílias de planos difrata um comprimento de onda particular que satisfaz a lei de Bragg. Cada feixe de radiação difratado possui um diferente comprimento de onda e é coletado em um filme, registrando um conjunto de pontos que guardam entre si uma relação direta com a simetria presente na rede cristalina da amostra analisada.

Existem duas variações deste método: o método de Laue por transmissão e por retro-reflexão, mostrados esquematicamente na figura 7. O método de Laue por transmissão requer uma preparação da amostra, cuja absorção da radiação incidente deve ser pequena, já o por retro-reflexão não faz tais exigências, sendo de mais fácil utilização.

Os filmes obtidos com método de Laue são do tipo mostrado na

[1] O texto desta secção é baseado na referência (48).

figura 8. Para cada orientação cristalográfica existe uma simetria entre os pontos do filme, e dependendo desta simetria se determina a orientação do tarugo, que é colocado com seu eixo de crescimento paralelo ao eixo incidente de radiação. O eixo de crescimento nem sempre será exatamente alinhado com a rede cristalina, e assim o primeiro filme não trará uma simetria evidente, mas numa segunda tentativa, ajustando-se o ângulo de incidência do feixe, a simetria é revelada.

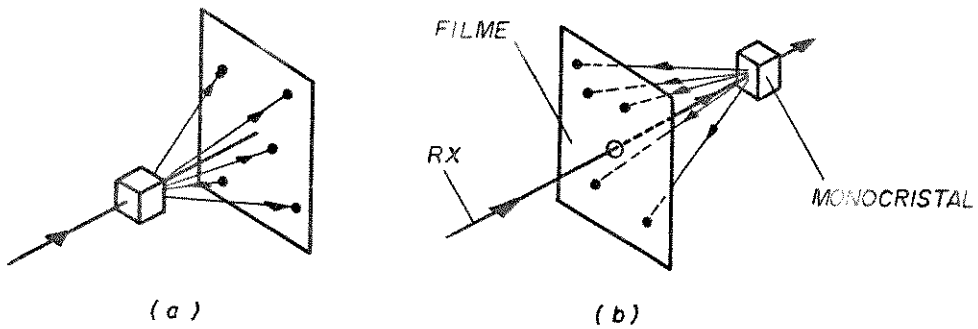


FIGURA 7 - Representação esquemática do método de Laue por transmissão (a) e por retro-reflexão (b).

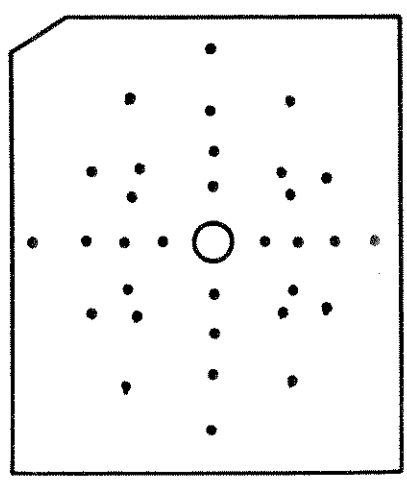


FIGURA 8 - Exemplo de filme obtido com o método de Laue.

Além da orientação, o filme obtido com o método Laue revela se os planos cristalinos estão distorcidos, com algum tipo de deformação plástica. Os pontos do filme serão manchas tão distorcidas quanto maior for a deformação da rede cristalina, vide figura 9.

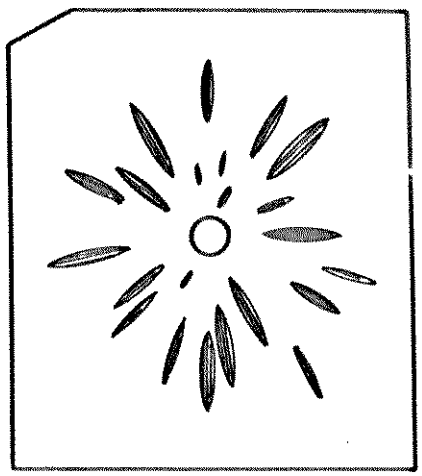


FIGURA 9 - Filme obtido com o método de Laue para uma amostra com deformação na rede cristalina.

4.5 - CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA [2]

Com este último método de análise obtemos dados sobre quais as impurezas presentes nos tarugos crescidos. A caracterização por Fotoluminescência nos fornece uma informação qualitativa sobre as impurezas presentes nas amostras. Ela é limitada às impurezas que geram níveis radiativos e dentro da faixa do comprimento de onda usado na excitação.
A Fotoluminescência é a radiação emitida por um sistema físico (em excesso à radiação do corpo negro) resultante da excitação a um estado de não equilíbrio por irradiação luminosa. A excitação luminosa é absorvida na superfície da amostra analisada, criando pares de elétrons-lacunas que se se difundem para dentro do material se recombinando em processos radiativos e não radiativos. A radiação resultante de recombinações radiativas é coletada e analisada

[2] O texto desta secção é baseado na referência (49).

espectralmente. O comprimento de onda e a intensidade desta radiação estão relacionados com o tipo de impureza e a sua concentração. Nem todas impurezas produzem recombinações radiativas e nem todas recombinações estão relacionadas com impurezas, porém o método de caracterização é uma ferramenta poderosa de análise.

A Fotoluminescência tem se mostrado muito útil na análise de semicondutores, pois com ela se pode detectar impurezas e defeitos nativos com concentrações da ordem de 10^{-15} cm^{-3}, sem destruir a amostra e sem levar em conta as irregularidades da superfície. Um espectro de Fotoluminescência típico para as nossas amostras pode ser visto na figura 10, bem como a sua interpretação. Neste espectro pode-se observar a presença de Si_{As}, que se trata de Silício no lugar do Arsênico; Cu_{Ga} + Mn_{Ga}, que são Cobre e Manganês no lugar do Gálio.

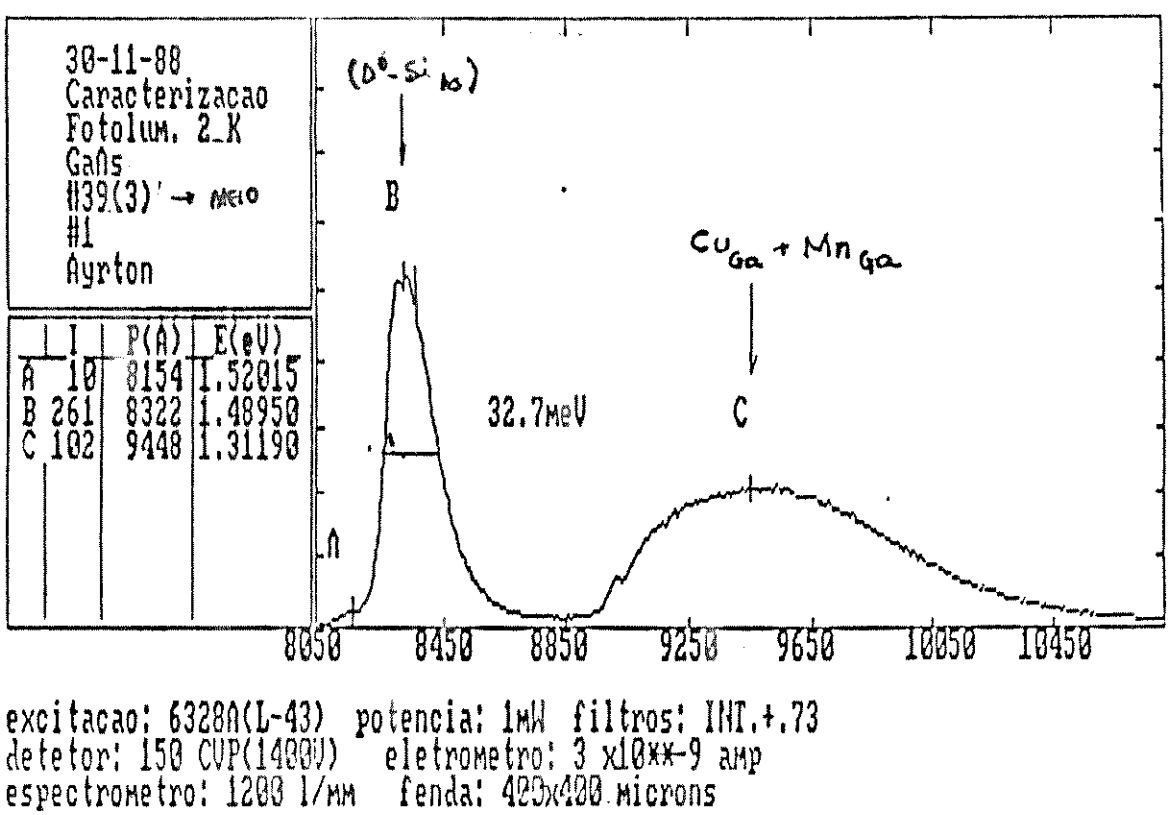


FIGURA 10 - Um espectro típico de uma de nossas amostras. Cada pico corresponde a um elemento químico.

5.0 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo descreveremos brevemente todos os crescimentos realizados no nosso sistema, nos detendo a analisar com maior profundidade três destes crescimentos: os de números 39, 43 e 44. Estes crescimentos nos forneceram tarugos com grandes regiões monocristalinas com os quais pudemos realizar todo o ciclo de caracterização.

5.1 - VISÃO PANORÂMICA DOS CRESCIMENTOS REALIZADOS

Foram realizados 45 crescimentos com as mais variadas combinações de parâmetros, visando a obtenção de tarugos monocristalinos. A tabela 1 traz um resumo de como foram feitos estes crescimentos, bem como seus resultados. Os principais parâmetros são: o tipo de barquinha e sua limpeza, temperatura da região quente (T_{RQ}, em °C), temperatura da região fria (T_{RF}, em °C) e a velocidade de crescimento. Os resultados levados em consideração nesta tabela são a ocorrência da aderência e a qualidade cristalina do tarugo, isto porque estes dois fatores são pré-requisitos para uma análise mais completa, que só é feita para tarugos monocristalinos. No campo "OBSERVAÇÕES" estão anotados resultados que ocorreram inesperadamente ou qual era o objetivo da experiência.

#	BARQUINHA	LIMPEZA	$T_{(RQ)}$	$T_{(RF)}$	V (cm/h)	ADERIU?	MONO?	OBSERVAÇÕES
1	QUARTZO	HF	1245	610	1,5	SIM	NÃO	FALTA DE As
2	QUARTZO	HF	1252	612	1,5	SIM	NÃO	A BARQUINHA VIROU
3	QUARTZO	HF+aquecimento com Ga	1250	615	1,5	SIM	NÃO	A BARQUINHA VIROU
4	QUARTZO	HF + Grafite	1240	615	1,5	SIM	NÃO	
5	QUARTZO	HF	1252	615	1,5	NÃO	NÃO	

Tabela 1

#	BARQUINHA	LIMPEZA	$T_{(RQ)}$	$T_{(RF)}$	V (cm/h)	ADERIU?	MONO?	OBSERVAÇÕES
6	QUARTZO	Jato de areia + HF	1259	610	1,5	SIM	NÃO	
7	QUARTZO	HF	2 x 1250	612	1,5	SIM	NÃO	
8	QUARTZO	Solventes	3 x 1250	612	1,5	NÃO	NÃO	
9	QUARTZO	Solventes	2 x 1250	612	1,5	NÃO	NÃO	
10	QUARTZO	Solventes	1240	612	0,6	SIM	NÃO	A BARQUINHA VIROU
11	QUARTZO	Solventes	1250	612	0,6	SIM	NÃO	A BARQUINHA VIROU
12	QUARTZO	Solventes	1250	612	0,6	NÃO	NÃO	
13	QUARTZO	Solventes	1248	600	1,0	SIM	NÃO	FALTA DE As
14	QUARTZO	Solventes	1250	610	1,5	SIM	NÃO	
15	QUARTZO	Solventes	1250	615	0,7	SIM	NÃO	
16	QUARTZO	Solventes	1250	612	1,5	SIM	NÃO	
17	QUARTZO	Solventes	1250	612	1,5	SIM	NÃO	
18	GRAFITE	Solventes	1250	615	1,5	NÃO	NÃO	TARUGO CONTAMINADO
19	GRAFITE	Solventes + Tratam. Térm.	1249	619	1,5	SIM	NÃO	
20	GRAFITE	Polimento	1259	619	1,1	SIM	NÃO	
21	GRAFITE	Polimento	1259	614	1,1	SIM	NÃO	AMPOLA ESTUFADA

Tabela 1 - continuação

#	BARQUINHA	LIMPEZA	$T_{(RQ)}$	$T_{(RF)}$	V (cm/h)	ADERIU?	MONO?	OBSERVAÇÕES
22	GRAFITE	Solventes + Ultra - Som	1255	615	1,1	NÃO	NÃO	AMPOLA ESTUFADA
23	GRAFITE	-----	1254	616	2,0	NÃO	NÃO	A BARQUINHA VIROU
24	GRAFITE	-----	1258	617	1,5	NÃO	NÃO	
25	GRAFITE	-----	1258	615	1,5	NÃO	NÃO	
26	GRAFITE	-----	1258	615	1,5	NÃO	NÃO	
27	GRAFITE	-----	1254	614	1,5	NÃO	NÃO	
28	GRAFITE	-----	1264	618	1,1	NÃO	NÃO	AMPOLA ESTUFADA
29	GRAFITE	-----	1258	612	1,5	NÃO	NÃO	USO DE SEMENTE
30	GRAFITE	-----	1258	612	1,5	NÃO	NÃO	
31	GRAFITE	-----	1260	614	0,5	NÃO	NÃO	A AMPOLA EXPLODIU
32	GRAFITE	-----	1250	612	0,5	NÃO	NÃO	A AMPOLA EXPLODIU
33	GRAFITE	Solventes + Ultra-Som	1270	610	0,7	NÃO	NÃO	
34	GRAFITE	Solventes + Vácuo 1000°C	1251	612	0,4	NÃO	NÃO	A BARQUINHA VIROU
35	GRAFITE	Solventes + Vácuo 1000°C	1252	610	0,5	NÃO	NÃO	USO DE SEMENTE

Tabela 1 - continuação

#	BARQUINHA	LIMPEZA	$T_{(RQ)}$	$T_{(RF)}$	V (cm/h)	ADERIU?	MONO?	OBSERVAÇÕES
36	GRAFITE	Solventes + Vácuo 1000°C	1253	611	0,4	NÃO	NÃO	USO DE SEMENTE
37	GRAFITE	Solventes + Vácuo 1000°C	1250	610	0,4	NÃO	NÃO	USO DE SEMENTE
38	GRAFITE	Solventes + Vácuo 1000°C	1238 Á 1258	610	0,4	NÃO	NÃO	
39	QUARTZO	Solventes + Vácuo 1000°C	1245	610	0,4	NÃO	SIM	
40	QUARTZO	Solventes + Vácuo 1000°C	1250	610	0,4	SIM	NÃO	USO DE SEMENTE
41	QUARTZO	Água Régia + Vácuo 1000°C	1256	612	0,4	SIM	NÃO	
42	QUARTZO	Solução Sulfocrômica + Vácuo 1000°C	1251	611	0,4	SIM	NÃO	
43a	QUARTZO	Solventes + Vácuo 1000°C	1252	612	0,4	SIM	NÃO	TESTE DO TIPO DE LIMPEZA
43b	QUARTZO	Jato de Areia + Vácuo 1000°C				NÃO	SIM	

Tabela 1 - continuação

#	BARQUINHA	LIMPEZA	$T_{(RQ)}$	$T_{(RF)}$	V (cm/h)	ADERIU?	MONO?	OBSERVAÇÕES
44	QUARTZO	Jato de Areia + Vácuo 1000°C	1250	614	0,4	NÃO	SIM	
45	QUARTZO	Jato de Areia + Vácuo 1000°C	1250	617	0,4	-----	---	A AMPOLA EXPLODIU

Tabela 1

Do crescimento 1 ao 5 o sistema de crescimento ainda estava em fase de testes e também o conhecimento da técnica de crescimento estava sendo adquirido. Nesta fase do nosso trabalho estávamos ajustando parâmetros do sistema, bem como introduzindo modificações para solução dos mais variados tipos de problemas. Um exemplo disto foi, a partir do crescimento 4, a construção de ampolas com encaixe para evitar que a barquinha entornasse o seu conteúdo no momento do carregamento do forno.

A partir do crescimento 6 começamos a variar os parâmetros das experiências de uma forma mais organizada, alterando um parâmetro e fixando os demais, buscando a obtenção de tarugos monocristalinos que não estivessem aderidos à barquinha.

Com os crescimentos 7, 8 e 9 buscamos conseguir tarugos monocristalinos aumentando o número de passagens da região quente pela barquinha. Não fomos bem sucedidos, porém observamos que nas barquinhas limpas com solventes orgânicos (Tricloroetileno, Acetona, Metanol e Água DI) não havia aderência. Daí para frente adotamos este tipo de limpeza para a barquinha.

Nos crescimentos 10, 11 e 12 o parâmetro mudado foi a velocidade. Porém a barquinha voltou a virar nas duas primeiras experiências desta série, o que nos forçou a fazer a terceira tentativa que, embora bem sucedida, não nos deu os resultado esperado. O tarugo continuava policristalino.

Nos crescimentos 13 à 17 voltamos a ter problemas com a aderência, ainda que repetíssemos o procedimento de limpeza

da barquinha com solventes. Isto nos fez pensar em um outro tipo de cadinho, o de Grafite.

O primeiro crescimento com cadinho de Grafite foi o 18 e nesta experiência não se verificou a aderência, mas o tarugo estava visivelmente contaminado com Carbono. Isto nos fez repetir a experiência dando uma maior atenção à limpeza da barquinha. Usamos solventes orgânicos e um tratamento térmico de 900°C por 48 horas, em atmosfera de H_2 (crescimento 19). O aspecto do tarugo melhorou bastante, porém ainda havia o problema da aderência. Nos crescimentos 20 e 21 demos um polimento na superfície interna da barquinha, o que também não surtiu resultado.

No crescimento 22 utilizamos uma barquinha de Grafite de melhor qualidade, limpa com solventes orgânicos em ultra-som e com o seu interior bem polido. Com isto o problema da aderência foi resolvido. Até o crescimento 32 esta mesma barquinha não recebeu nenhum tratamento de limpeza antes de ser novamente utilizada, sendo apenas retirada da ampola e guardada em vácuo até a próxima experiência. Este processo se mostrou viável e só não continuou porque no crescimento 32 a ampola explodiu, quebrando a barquinha.

Com o problema da aderência resolvido passamos a modificar os outros parâmetros de crescimento. Acreditávamos que o uso da técnica de crescimento utilizando semente seria o suficiente para conseguirmos tarugos monocristalinos e começamos a trabalhar neste sentido. Dos crescimentos 23 ao 28 fizemos ensaios utilizando pedaços de tarugos policristalinos como sementes, para, com certeza, conseguirmos fundir somente parte da semente.

Dominada a técnica do uso de semente realizamos o crescimento 29 utilizando como semente um pedaço de GaAs monocristalino e de boa qualidade. Mesmo assim o tarugo resultante desta experiência era policristalino, ainda que nas proximidades da semente este tenha seguido a orientação da mesma.

Diminuímos, então, a velocidade de crescimento e continuamos a utilizar semente. Porém o efeito de estufar a ampola, observado nos crescimentos 21, 22 e 28, agravou-se e ocorreram duas explosões de ampola (crescimentos 31 e 32). Atribuímos isto ao aumento do tempo de exposição da ampola à temperatura da região quente, o que faria suas paredes amolecerem e cederem devido a uma pressão interna maior que a atmosférica. Mesmo assim pôde-se verificar que os tarugos

destas experiências eram policristalinos porque eles já estavam cristalizados quando da explosão.

Retomamos as experiências nos precavendo contra os acidentes ocorridos da seguinte forma:

1 - Melhoramos a medida da temperatura da região fria da ampola interfaceando o sistema de crescimento com um microcomputador. Também começamos a traçar perfis de temperatura desta região antes de cada crescimento, determinando assim qual era o ponto de mínima temperatura e posicionando o termopar de medida da temperatura da região fria neste ponto. Antes de introduzirmos o microcomputador no sistema as medidas de temperatura eram feitas através de um milivoltímetro com compensador de junção fria e registradas com o auxílio de registrador X-t analógico.

2 - Selecionamos tubos de Quartzo com paredes mais grossas para as nossas ampolas.

3 - Diminuímos a temperatura da região fria.

4 - Adotamos o tratamento térmico da barquinha após a limpeza com solventes orgânicos (1000 °C, em vácuo, por 2h).

5 - Adotamos o tratamento térmico do As antes de cada crescimento para retirada da camada de óxido que sobre ele observava-se (250 °C, em vácuo, por 1h).

6 - A ampola também passou a ser aquecida antes do seu carregamento e da sua selagem para eliminar a água e gases adsorvidos em suas paredes (400 °C, em vácuo, por 2h, antes do carregamento e 200 °C, em vácuo, por 2h, antes da selagem).

Os crescimentos 33 ao 37 foram realizados seguindo estes procedimentos e percebemos uma sensível melhora da limpeza dentro da ampola, porém os tarugos eram policristalinos.

Observando o formato da interface sólido-líquido, através da interface entre a parte da semente que foi fundida e a que não foi, verificamos ser bastante côncava a frente de crescimento e atribuímos a isto o fato dos tarugos serem policristalinos. No crescimento 38 fizemos testes para verificarmos se havia dependência entre o formato da frente de crescimento e a temperatura da região quente. Verificamos que eram fatos não correlatos.

Atribuímos o formato côncavo da frente de crescimento ao

material de que era feita a barquinha -o Grafite - e resolvemos fazer uma experiência com o Quartzo, que possui menor condutividade térmica. Aplicamos os mesmos procedimentos dos crescimentos anteriores só mudando o tipo de barquinha e o resultado foi um tarugo monocristalino (crescimento 39).

O crescimento 40 foi uma repetição do 39 visando obter os mesmos resultados, porém o tarugo aderiu à barquinha e era policristalino. Isto foi uma grande surpresa e contrariava as nossas expectativas.

Observando a forma da interface sólido-líquido do crescimento 40 vimos que esta não era diferente da do 39, sendo praticamente plana. Julgamos, então, baseados em nossa experiência, que a aderência era devida à limpeza da barquinha.

No crescimento 41, ao invés de solventes, utilizamos Água Régia (H_2NO_3 + HCl - 3 : 1) para limpeza química, mas também não deu bons resultados. No 42 utilizamos solução sulfocrômica para limpeza inorgânica da barquinha, mas também sem resultados favoráveis.

No crescimento 43 foram utilizadas duas barquinhas de Quartzo com limpezas diferentes. Assim poderíamos garantir as mesmas condições de crescimento para os dois tarugos, a menos do tipo de limpeza do cadinho. Uma das barquinhas foi limpa com solventes, a outra com jato de areia, ambas tratadas termicamente. A experiência mostrou que o tarugo da barquinha jateada não aderiu a ela e era predominantemente monocristalino enquanto que o da limpa com solventes aderiu e era policristalino.

No crescimento 44 repetiram-se as condições do 43 e o resultado obtido foi bom. O tarugo crescido nesta experiência apresentou mudança de orientação cristalina ao longo de seu comprimento, mas os domínios cristalinos eram grandes, razão pela qual o consideramos como um "monocristal".

No crescimento 45 repetimos o 44 somente aumentando a temperatura da região fria, visando obter um tarugo cristalino sem mudança de orientação, mas isto fez com que a ampola explodisse, devido a pressão de vapor de As dentro dela ser maior que a atmosférica. Este tarugo foi perdido.

5.2 - ANÁLISE DOS TARUGOS MONOCRISTALINOS

De todos os crescimentos realizados somente o 39, o 43 e o 44 passaram por todo o ciclo de caracterização, porque foram os únicos que apresentaram grandes domínios monocristalinos que possibilitam uma análise mais completa.

A análise dos resultados da caracterização que será desenvolvida nesta secção não tem o objetivo de ser muito profunda, mesmo porque o número de crescimentos analisados é pequeno, não nos permitindo fazer generalizações. A idéia é, em linhas gerais, comentar os resultados em termos do esperado e do obtido, bem como compará-los com as características dos cristais de GaAs encontrados comercialmente.

Os espectros de Fotoluminescência de cada amostra analisada bem como os dados das medidas de Efeito Hall podem ser vistos no final deste capítulo.

5.2.1 - O CRESCIMENTO 39

Os resultados da caracterização deste crescimento podem ser vistos na tabela 2. Esta tabela traz dados referentes a caracterização por medida de Efeito Hall, difração de Raios X, densidade de defeitos (EPD) e Fotoluminescência de lâminas retiradas do início, meio e fim do tarugo, tomando por referência o sentido de crescimento.

Os dados de Fotoluminescência apresentados na tabela 2 estão relacionados com a integral de cada pico detectado no espectro referente a cada lâmina. Isto nos dá uma idéia melhor da concentração de cada tipo de recombinação pois leva em conta não somente a intensidade do pico observado mas também a sua largura.

	AMOSTRAS	90I	90M	90F
EFEITO HALL	TIPO	N	N	N
	μ (cm^2/V.seg) a 300 K	2671	2280	1302
	μ (cm^2/V.seg) a 77 K	2003	1753	1239
	n (cm^{-3}) a 300 K	$1,7.10^{17}$	$1,9.10^{17}$	$1,5.10^{18}$
	n (cm^{-3}) a 77 K	$1,6.10^{17}$	$1,7.10^{17}$	$1,5.10^{18}$
DIFRAÇÃO RAIOS X	DIREÇÃO DE CRESCIMENTO	⟨111⟩	⟨111⟩	⟨111⟩
EPD	DEFEITOS (cm^{-2})	< 2573	< 428	< 1208
FOTO-LUMINES-CÊNCIA (INTENSI-DADES IN-TEGRADAS)	BX	96	0	0
	DO - Si_{As}	2000	22500	26800
	Cu_{Ga}	1500	22000	96900
	Mn_{Ga}	1900	22900	96900

Tabela 2

TIPO DO SEMICONDUTOR

Da análise por medida de Efeito Hall verificou-se que o tarugo de GaAs crescido nesta experiência era do tipo N. O dopante responsável por isto é, provavelmente, o Silício incorporado no lugar do Gálio (Si_{Ga}), que não pode ser identificado num espectro de Fotoluminescência por se tratar de um nível doador muito próximo da banda de condução. Contudo, sabe-se que a quantidade de Si_{Ga} no GaAs, nas condições de crescimento, é muito maior do que a de Si_{As} (50). Como foi detectada uma grande concentração de Si_{As}, supõe-se que exista nesta amostra uma concentração ainda maior de Si_{Ga}.

DENSIDADE DE PORTADORES E MOBILIDADE

Observando os dados referentes à densidade de portadores (n) vemos que do início ao fim trata-se de um tarugo com alta concentração de dopantes. Esta dopagem, uma vez que não foi intensional, diz respeito à pureza do material crescido, sendo chamada "dopagem residual".

Neste caso uma dopagem residual tão alta provavelmente deva-se ao fato do GaAs poli utilizado nesta experiência ter sido sintetizado em cadinho de grafite, do qual incorporou grandes concentrações de outros dopantes, além do Si proveniente da barquinha de Quartzo. Chegamos a esta conclusão comparando este crescimento com o 43 e 44, nos quais o GaAs poli utilizado foi sintetizado em cadinhos de Quartzo. Nestes últimos crescimentos a dopagem residual foi bem mais baixa, como veremos mais adiante.

Na tabela 3 vemos uma comparação entre os valores de mobilidade de portadores obtidos, esperados (52) e comerciais, levando-se em conta a densidade de portadores das amostras. Observa-se que o valor esperado é bem maior do que o obtido, para todas as lâminas. Uma possível explicação para isto pode ser dada comparando-se os valores de mobilidade a 300 K e a 77 K da tabela 2. Com a diminuição da temperatura a mobilidade diminuiu, o que indica alta taxa de compensação. Esta idéia é reforçada pelos dados da Fotoluminescência, onde observa-se a presença de Si_{As}, Cu_{Ga},

Mn_{Ga}, todos comportando-se como aceitadores de elétrons.

Comparando-se os valores obtidos com os comerciais vemos que a mobilidade dos portadores das nossas amostras estão dentro da faixa encontrada comercialmente, a menos da lâmina 39F. Esta lâmina é uma amostra do final do tarugo, e como pode ser visto pelos dados da Fotoluminescência, esta é a parte do tarugo que apresenta maior concentração de dopantes, sendo portanto a parte mais compensada. Este efeito de maior concentração de dopantes no final do tarugo é conhecido como "segregação de impurezas".

AMOSTRAS	n (cm^{-3})	μ (cm^2/V.seg)		
		OBTIDO	ESPERADO	COMERCIAL
39 I	$1,7.10^{17}$	2671	4000	2000 a 3000
39 M	$1,9.10^{17}$	2280	4000	2000 a 3000
39 F	$1,5.10^{18}$	1392	2700	1400 a 2600

Tabela 3 [1]

DIREÇÃO DE CRESCIMENTO

Pelo fato de não ter sido crescido com semente, qualquer orientação poderia ser esperada. Na literatura, entretanto, há referências a um grupo de orientações preferenciais (04)(24), sendo que a encontrada nesta amostra está entre elas.

[1] Os valores comerciais citados nesta tabela são os do catálogo Sumitomo, um dos principais fabricantes de tarugos de GaAs (51).

DENSIDADE DE DEFEITOS - EPD

A quantidade de defeitos encontrada nestas amostras está dentro da faixa de EPD reportada pela literatura e também comparável à das lâminas comerciais de baixa quantidade de defeitos. É claro que comercialmente encontramos lâminas do tipo "DF" (Defect Free), com menos que 100 defeitos por cm^2, no nosso caso como se trata dos primeiros resultados onde não se tomou nenhum cuidado especial no sentido de otimizar o EPD, caracterizamos como bastante satisfatória a faixa de EPD encontrada.

O ataque químico utilizado para revelação dos defeitos desta amostra é o mesmo usado por um dos principais fabricantes de tarugos (51), uma solução de H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O - 3 : 1 : 1. Entretanto, outros ataques, como a Solução AB (53), revelam com maior nitidez os defeitos cristalinos.

FOTOLUMINESCÊNCIA

Na tabela 2 as intensidades referentes a "BX" (Bounded Exiton) estão relacionadas com recombinações de elétrons de um nível doador para a banda de valência, "D0 - Si_{As}" são recombinações de um nível doador não identificado (D0) para o nível aceitador relacionado com o Si_{As}. Da mesma forma Cu_{Ga} e Mn_{Ga} se comportam como níveis aceitadores de elétrons e as recombinações a eles relacionadas são do tipo nível doador - nível aceitador. O nível doador não identificado trata-se, provavelmente, de Si_{Ga}.

Estes dados nos mostram que a concentração de dopantes vai aumentando do início para o fim do tarugo. Este efeito era esperado e concorda com os resultados da análise por Efeito Hall. Nota-se também que à medida que a concentração de dopantes aumenta a intensidade relacionada a "BX" desaparece. A recombinação tipo "BX" certamente não deixa de existir, mas o que acontece é que o pico de emissão que corresponde a esta recombinação não pode mais ser discriminado devido ao alargamento de picos vizinhos.

A presença de dopantes aceitadores de elétrons (Cu_{Ga}, Mn_{Ga}, Si_{As}) vem a reforçar a hipótese levantada com a análise por medida de Efeito Hall de que esta amostra é um semicondutor compensado.

5.2.2 - O CRESCIMENTO 43

Os resultados da caracterização do crescimento 43 se encontram na tabela 4. Estes são os dados referentes ao tarugo monocristalino resultante desta experiência (43b).

Há uma característica deste tarugo que não é revelada pelos dados da tabela 4. Observando-se a secção reta deste tarugo em qualquer ponto em que for cortado vemos faixas estreitas, retas e paralelas com uma coloração diferente do restante do tarugo. A figura 1 traz uma ilustração da secção reta deste tarugo.

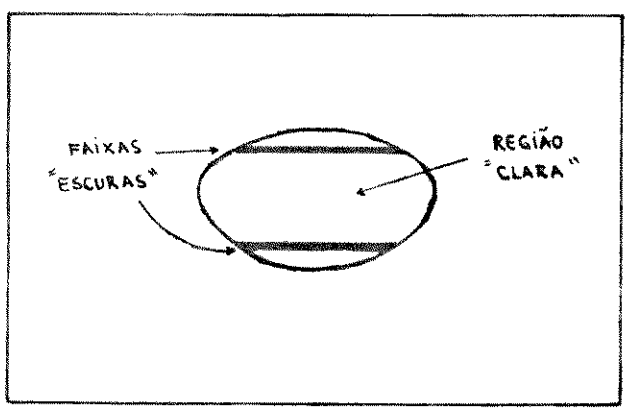


FIGURA 1 - Ilustração da secção reta do tarugo 43b.

Uma possível explicação para estas faixas seria a de que, como este tarugo foi crescido sem semente, no início do crescimento houve a nucleação de mais de um grão cristalino, com orientações diferentes. Estes grãos deram origem a estas faixas que se propagaram por todo tarugo.

A existência destas faixas não nos impediu de caracterizar esta amostra como sendo monocristalina. O fato das faixas serem paralelas e se propagarem por todo o tarugo demonstra

que estes grãos cristalinos cresceram de maneira organizada, como que por epitaxia. Em amostras policristalinas crescidas anteriormente, em que as condições de crescimento não estavam adequadas, os vários grãos cristalinos observados não apresentavam organização alguma e eram bem menores.

	AMOSTRAS	49I	49M	49F
EFEITO HALL	TIPO	P	P	P
	μ (cm^2/V.seg) a 300 K	250	209	225
	μ (cm^2/V.seg) a 77 K	1808	1176	----
	n (cm^{-3}) a 300 K	$2,7.10^{16}$	$3,4.10^{16}$	$1,4.10^{16}$
	n (cm^{-3}) a 77 K	$2,6.10^{15}$	$1,7.10^{15}$	--------
DIFRAÇÃO RAIOS X	DIREÇÃO DE CRESCIMENTO	<110>	<110>	<110>
EPD	DEFEITOS (cm^{-2})	< 2900	< 9490	< 17450
FOTO-LUMINES-CÊNCIA (INTENSI-DADES IN-TEGRADAS)	BX	26	88	0
	DO - C_{As}	1700	2800	7500
	Cu_{Ga}	400	490	540
	Mn_{Ga}	0	0	390

Tabela 4

TIPO DO SEMICONDUTOR

Como podemos ver da tabela 4, da análise deste tarugo por medida de Efeito Hall, trata-se de uma amostra do tipo P. Uma possível explicação para isto pode ser elaborada

observando-se os dados da Fotoluminescência, que nos fornece uma lista de dopantes aceitadores de elétrons. Como já foi dito anteriormente em 5.2.1, certamente existem nesta amostra dopantes doadores de elétrons, porém como a amostra é tipo P, a concentração destes é menor que a dos aceitadores detectados.

DENSIDADE DE PORTADORES E MOBILIDADE

A concentração de portadores de todas as lâminas do tarugo 43 é bem menor do que a observada nas do crescimento 39. Isto mostra que a dopagem residual diminuiu, o que pode ser atribuído ao fato do GaAs poli utilizado neste crescimento não ter sido sintetizado em cadinho de Grafite e sim de em barquinha de Quartzo. Esta conclusão se baseia nos resultados do crescimento 44, no qual também foi utilizado GaAs sintetizado em Quartzo e também observou-se baixa dopagem residual. A literatura também traz referências de que GaAs crescido em cadinhos de Grafite são muito dopados (04).

Conforme pode ser visto na tabela 4, os dados referentes a mobilidade e densidade de portadores da lâmina 43F não puderam ser medidos a baixa temperatura. Isto porque a 77 K a amostra apresentou um comportamento semi-isolante. Uma possível explicação pode ser dada supondo-se que com a diminuição da temperatura a densidade de portadores tipo P e tipo N estão bem próximas da igualdade, aumentando a resistividade da amostra.

Com relação à mobilidade dos portadores deste tarugo vemos na tabela 5 que ela se encontra um pouco abaixo do esperado, provavelmente devido a compensação de dopantes. Por não encontrarmos equivalentes comerciais de GaAs tipo P na faixa de concentração de dopantes observada neste crescimento, os dados referentes aos valores comerciais de mobilidade da tabela 5 estão em branco.

AMOSTRAS	n (cm^{-3})	μ ($cm^2/V.seg$)		
		OBTIDO	ESPERADO	COMERCIAL
43I	$2,7.10^{16}$	250	300	-----
43M	$3,4.10^{16}$	203	300	-----
43F	$1,4.10^{16}$	225	300	-----

Tabela 5

Comparando-se os valores da mobilidade e da densidade de portadores a 300 K e a 77 K vemos que a mobilidade é maior a 77 K e a densidade de portadores diminui, isto mostra que esta amostra é bem menos compensada que a 39.

DIREÇÃO DE CRESCIMENTO

A direção de crescimento determinada pelo método de difração de Raios X foi a <110>, que é uma orientação citada pela literatura (13).

É importante salientar aqui que o método de Laue foi aplicado em vários pontos da secção reta do tarugo sem detectar-se direções de crescimento diferentes. É possível que a orientação das faixas observadas seja levemente diferente da do resto do tarugo.

DENSIDADE DE DEFEITOS - EPD

A densidade de defeitos das amostras provenientes deste crescimento está longe de ser comparável com a de lâminas comerciais de melhor EPD existentes no mercado, mas estão dentro da faixa caracterizada como "standard" comercialmente.

O valor de EPD da amostra 43F está bem acima da média encontrada nas outras amostras, como pode ser visto na tabela 4. A explicação para este fato é que a contagem de EPD é feita na região de maior densidade de defeitos, e no

caso especial da lâmina 43F havia somente uma região de alta densidade, estando o restante da área praticamente sem defeito algum. O EPD seria da mesma ordem de grandeza observada nas demais amostras se os defeitos observados estivessem distribuidos homogeneamente por toda a lâmina.

FOTOLUMINESCÊNCIA

Os dados da Fotoluminescência vêm a confirmar o que foi concluido com a análise dos resultados das medidas de Efeito Hall: trata-se de uma amostra com dopagem residual mais baixa que a obtida no crescimento anterior. A recombinação do tipo "BX" só não é detectada na lâmina 43F, bem como o Mn_{aa} só é detectado nesta lâmina. Se compararmos estes dados com os do crescimento 39 veremos que o Mn_{aa} foi detectado em toda a extensão daquele tarugo, enquanto que "BX" só no seu início. A segregação de impurezas para o final do tarugo é bastante clara nesta amostra.

5.2.3 - O CRESCIMENTO 44

Como no crescimento 43, neste também se verificou a existência de faixas de coloração diferente em lâminas retiradas de várias posições ao longo do tarugo. Em algumas lâminas estas faixas eram mais larga em outras eram mais estreitas e outras não existiam. Uma ilustração do ocorrido pode ser vista na figura 2.

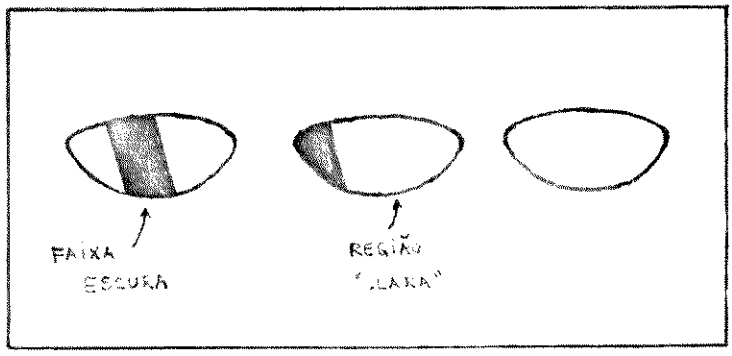


FIGURA 2 - Ilustração das faixas observadas nas lâminas do crescimento 44.

Novamente a análise por difração de Raios X não demonstrou haver diferença de orientação cristalográfica entre as regiões.

Os dados referentes à caracterização deste crescimento se encontram resumidos na tabela 6.

	AMOSTRAS	44I	44M	44F
EFEITO HALL	TIPO	P	P	P
	μ (cm^2/V.seg) a 300 K	213	122	272
	μ (cm^2/V.seg) a 77 K	743	---	676
	n (cm^{-3}) a 300 K	$2,4.10^{16}$	$1,9.10^{16}$	$3,9.10^{16}$
	n (cm^{-3}) a 77 K	$1,4.10^{15}$	--------	$1,1.10^{16}$
DIFRAÇÃO RAIOS X	DIREÇÃO DE CRESCIMENTO	<111>	<111>	<111>
EPD	DEFEITOS (cm^{-2})	< 974	< 3041	< 2027
FOTO-LUMINES-CÊNCIA (INTENSI-DADES IN-TEGRADAS)	BX	20	15	0
	DO - Si_{As}	7300	3600	21000
	Cu_{Ga}	740	200	280
	Mn_{Ga}	0	0	240

Tabela 6

Capítulo 5

TIPO DO SEMICONDUTOR

O tipo do GaAs deste tarugo é P e uma possível explicação para o fato seria a mesma dada ao observado no crescimento 43, o qual também era P.

DENSIDADE DE PORTADORES

Em linhas gerais pode-se chegar à mesma conclusão a que chegamos da análise do crescimento 43: trata-se de um material com menor dopagem residual do que o inicialmente obtido (tarugo 39). Os dados de mobilidade e densidade de portadores não puderam ser medidos a 77 K para a amostra 44M pois esta se tornou semi-isolante.

A diferença desta amostra para a anterior é que o fenômeno da segregação de impurezas para o fim do tarugo não foi observado com tanta clareza como vinha ocorrendo. A razão disto não está bem certa, podendo estar relacionada com as dimensões dos tarugos, já que o 44 possuia o dobro do tamanho do 43.

A comparação entre os valores de mobilidade obtidos e esperados são apresentados na tabela 7. Os dados desta tabela mostram que os valores obtidos não estão muito longe do esperado, a menos dos da lâmina 44M, que estão bem abaixo do esperado apesar da concentração de dopantes ser menor que nas outras lâminas.

AMOSTRAS	n (cm^{-3})	μ (cm^2/V.seg)		
		OBTIDO	ESPERADO	COMERCIAL
44I	$2{,}4.10^{16}$	213	300	---
44M	$1{,}9.10^{16}$	122	300	---
44F	$3{,}9.10^{16}$	272	300	---

Tabela 7

DIREÇÃO DE CRESCIMENTO

A direção de crescimento deste tarugo é a <111> o que já foi observado no crescimento 39. A única diferença entre os dois crescimentos é que neste faixas de coloração diferente foram observadas em suas lâminas ao longo do tarugo. Apesar da difração de Raios X não ter acusado a presença de mais de uma orientação, é possível que cada faixa observada neste tarugo seja a secção reta de um grão cristalino de mesma orientação que o resto do tarugo só que levemente deslocado com relação a este.

DENSIDADE DE DEFEITOS - EPD

A faixa de densidade de defeitos medida nas amostras deste crescimento é da mesma ordem de grandeza das medidas de EPD realizadas nas lâminas dos crescimentos passados, o que mostra uma certa repetibilidade de resultados.

FOTOLUMINESCÊNCIA

Com relação a concentração de Mn_{Ga} e "BX", o mesmo que se verificou com o crescimento 43 se repetiu nesta experiência e a explicação é a mesma: menor dopagem residual.

O que mudou de uma experiência para outra é que a segregação de impurezas para o fim do tarugo não foi claramente detectada como nos crescimentos anteriores. E os dados das medidas de Efeito Hall concordam com os de Fotoluminescência quando mostram que a lâmina 44M é menos dopada que as demais.

MEDIDAS DE EFEITO HALL E FOTOLUMINESCÊNCIA

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO CRISTAL BR391
*1
NUMERAÇÃO DOS CONTATOS: 2* *4
*3
ESPESSURA: 310 micra
****
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K CORRENTE: 5 mA CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
I: 1 2 U: 4 3 U(1+)= 0.800 mU U(1-)= -0.788 mU
I: 2 3 U: 1 4 U(1+)= 0.525 mU U(1-)= -0.588 mU
I: 3 4 U: 2 1 U(1+)= 0.800 mU U(1-)= -0.788 mU
I: 4 1 U: 3 2 U(1+)= 0.569 mU U(1-)= -0.544 mU
RESISTIVIDADE: ρ= 0.0188 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
I: 1 3 U: 2 4 U(1+)= 0.044 mU U(1-)= -0.088 mU
I: 2 4 U: 1 3 U(1+)= -0.563 mU U(1-)= 0.525 mU
***CAMPO INVERTIDO:
I: 1 3 U: 2 4 U(1+)= -0.569 mU U(1-)= 0.513 mU
I: 2 4 U: 1 3 U(1+)= 0.038 mU U(1-)= -0.088 mU
COEFICIENTE DE HALL: Rh= 37.59 cm3 /
MOBILIDADE: μ= 2003 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.66E+17 cm3
TIPO:N

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO CRISTAL BR391
*1
NUMERAÇÃO DOS CONTATOS: 2* *4
*3
ESPESSURA: 310 micra
****
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K CORRENTE: 5 mA CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
I: 1 2 U: 4 3 U(1+)= 0.561 mU U(1-)= -0.535 mU
I: 2 3 U: 1 4 U(1+)= 0.394 mU U(1-)= -0.448 mU
I: 3 4 U: 2 1 U(1+)= 0.544 mU U(1-)= -0.550 mU
I: 4 1 U: 3 2 U(1+)= 0.431 mU U(1-)= -0.413 mU
RESISTIVIDADE: ρ= 0.0135 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
I: 1 3 U: 2 4 U(1+)= 0.150 mU U(1-)= -0.181 mU
I: 2 4 U: 1 3 U(1+)= 0.444 mU U(1-)= 0.394 mU
***CAMPO INVERTIDO:
I: 1 3 U: 2 4 U(1+)= -0.444 mU U(1-)= 0.394 mU
I: 2 4 U: 1 3 U(1+)= 0.131 mU U(1-)= -0.194 mU
COEFICIENTE DE HALL: Rh= 36.13 cm3 /
MOBILIDADE: μ= 2677 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.73E+17 cm3
TIPO:N

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BP39M
                          #1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2#      #4
                          #3

ESPESSURA: 270 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: 5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=     0.706 mV        U(I-)=    -0.737 mV
       I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=     0.975 mV        U(I-)=    -1.031 mV
       I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=     0.719 mV        U(I-)=    -0.721 mV
       I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=     1.004 mV        U(I-)=    -1.000 mV
RESISTIVIDADE: p=  0.0209 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=     0.594 mV        U(I-)=    -0.644 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=     0.083 mV        U(I-)=     0.038 mV
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=     0.088 mV        U(I-)=     0.029 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=     0.594 mV        U(I-)=    -0.644 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=   36.59 cm3 C
MOBILIDADE: u=   1753 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.71E+17 cm3
TIPO:N



 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BP39M
                          #1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2#      #4
                          #3

ESPESSURA: 270 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: 5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=     0.514 mV        U(I-)=    -0.525 mV
       I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=     0.638 mV        U(I-)=    -0.696 mV
       I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=     0.506 mV        U(I-)=    -0.531 mV
       I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=     0.656 mV        U(I-)=    -0.675 mV
RESISTIVIDADE: p=  0.0144 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=     0.313 mV        U(I-)=    -0.513 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    -0.201 mV        U(I-)=     0.165 mV
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=     0.228 mV        U(I-)=     0.131 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=     0.448 mV        U(I-)=    -0.439 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=   32.89 cm3 C
MOBILIDADE: u=   2280 cm2 ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.9UE+17 cm3
TIPO:N
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL Br39F
                                  *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      *4
                                  *3
ESPESSURA: 300 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: 5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2       V: 4  3          V(I+)=    0.125 mV       V(I-)=    -0.125 mV
      I: 2  3       V: 1  4          V(I+)=    0.104 mV       V(I-)=    -0.131 mV
      I: 3  4       V: 2  1          V(I+)=    0.131 mV       V(I-)=    -0.119 mV
      I: 4  1       V: 3  2          V(I+)=    0.119 mV       V(I-)=    -0.113 mV
RESISTIVIDADE: p=  0.0033 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3       V: 2  4          V(I+)=    0.013 mV       V(I-)=    -0.038 mV
      I: 2  4       V: 1  3          V(I+)=   -0.056 mV       V(I-)=     0.025 mV
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3       V: 2  4          V(I+)=   -0.063 mV       V(I-)=     0.021 mV
      I: 2  4       V: 1  3          V(I+)=    0.006 mV       V(I-)=    -0.050 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=     4.07 cm3/C
MOBILIDADE: u=    1239 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.54E+18/cm3
TIPO:N
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL 39F
                                  *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      *4
                                  *3
ESPESSURA: 300 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: 5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2       V: 4  3          V(I+)=    0.156 mV       V(I-)=    -0.063 mV
      I: 2  3       V: 1  4          V(I+)=    0.094 mV       V(I-)=    -0.119 mV
      I: 3  4       V: 2  1          V(I+)=    0.106 mV       V(I-)=    -0.113 mV
      I: 4  1       V: 3  2          V(I+)=    0.131 mV       V(I-)=    -0.075 mV
RESISTIVIDADE: p=  0.0029 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3       V: 2  4          V(I+)=    0.021 mV       V(I-)=    -0.031 mV
      I: 2  4       V: 1  3          V(I+)=   -0.056 mV       V(I-)=     0.025 mV
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3       V: 2  4          V(I+)=   -0.051 mV       V(I-)=     0.031 mV
      I: 2  4       V: 1  3          V(I+)=    0.006 mV       V(I-)=    -0.048 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=     4.05 cm3/C
MOBILIDADE: u=    1392 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.54E+18/cm3
TIPO:N
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BM431
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      *4
                          *3
ESPESSURA: 470 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: .5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(1+)=     2.820 mV        U(1-)=    -2.833 mV
       I: 2  3        U: 1  4          U(1+)=     3.513 mV        U(1-)=    -3.528 mV
       I: 3  4        U: 2  1          U(1+)=     2.830 mV        U(1-)=    -2.821 mV
       I: 4  1        U: 3  2          U(1+)=     3.519 mV        U(1-)=    -3.516 mV
RESISTIVIDADE: p=  1.3459 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(1+)=    -0.608 mV        U(1-)=     0.594 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(1+)=     1.980 mV        U(1-)=    -2.005 mV
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(1+)=     1.970 mV        U(1-)=    -2.001 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(1+)=    -0.616 mV        U(1-)=     0.579 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh= 2432.84 cm3/C
MOBILIDADE: u=    1808 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 2.57E+15 /cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BM431
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      *4
                          *3
ESPESSURA: 470 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: .5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(1+)=     2.166 mV        U(1-)=    -2.176 mV
       I: 2  3        U: 1  4          U(1+)=     2.130 mV        U(1-)=    -2.156 mV
       I: 3  4        U: 2  1          U(1+)=     2.165 mV        U(1-)=    -2.174 mV
       I: 4  1        U: 3  2          U(1+)=     2.133 mV        U(1-)=    -2.144 mV
RESISTIVIDADE: p=  0.9183 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(1+)=     0.166 mV        U(1-)=     0.133 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(1+)=     0.079 mV        U(1-)=    -0.109 mV
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(1+)=     0.069 mV        U(1-)=    -0.119 mV
       I: 2  4        U: 1  3          U(1+)=     0.175 mV        U(1-)=     0.125 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=  228.83 cm3/C
MOBILIDADE: u=     249 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 2.73E+16 /cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BP43M
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:   2*     *4
                          *3
ESPESSURA: 300 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: .5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=   12.050 mU        U(I-)=  -12.038 mU
       I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=   10.989 mU        U(I-)=  -10.991 mU
       I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=   12.034 mU        U(I-)=  -12.019 mU
       I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=   10.965 mU        U(I-)=  -10.936 mU
RESISTIVIDADE: p=  3.1257 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=    1.995 mU        U(I-)=   -1.994 mU
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=   -4.168 mU        U(I-)=    4.161 mU
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=   -4.151 mU        U(I-)=    4.144 mU
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    1.939 mU        U(I-)=   -1.964 mU
COEFICIENTE DE HALL: RH= 3677.25 cm3/C
MOBILIDADE: u=    1176 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.70E+15/cm3
TIPO: P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BR43M
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:   2*     *4
                          *3
ESPESSURA: 300 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: .5 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
       I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=    3.363 mU        U(I-)=   -3.311 mU
       I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=    3.280 mU        U(I-)=   -3.315 mU
       I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=    3.360 mU        U(I-)=   -3.343 mU
       I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=    3.320 mU        U(I-)=   -3.288 mU
RESISTIVIDADE: p=  0.3935 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=   -0.246 mU        U(I-)=    0.240 mU
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    0.056 mU        U(I-)=   -0.088 mU
***CAMPO INVERTIDO:
       I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=    0.091 mU        U(I-)=   -0.105 mU
       I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    0.219 mU        U(I-)=    0.176 mU
COEFICIENTE DE HALL: RH=  183.19 cm3/C
MOBILIDADE: u=     203 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 3.41E+16/cm3
TIPO: P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BM43
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:   2*     *4
                          *3
ESPESSURA: 210 micra
*************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: .1 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2       U: 4  3          U(I+)=    2.473 mU       U(I-)=   -2.465 mU
      I: 2  3       U: 1  4          U(I+)=    1.656 mU       U(I-)=   -1.713 mU
      I: 3  4       U: 2  1          U(I+)=    2.468 mU       U(I-)=   -2.473 mU
      I: 4  1       U: 3  2          U(I+)=    1.691 mU       U(I-)=   -1.676 mU
RESISTIVIDADE: p=  1.9519 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3       U: 2  4          U(I+)=   -0.921 mU       U(I-)=    0.853 mU
      I: 2  4       U: 1  3          U(I+)=   -0.719 mU       U(I-)=    0.639 mU
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3       U: 2  4          U(I+)=   -0.721 mU       U(I-)=    0.639 mU
      I: 2  4       U: 1  3          U(I+)=   -0.934 mU       U(I-)=    0.845 mU
COEFICIENTE DE HALL: Rh=  438.38 cm3/C
MOBILIDADE: u=    225 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.43E+16/cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BR441
                                  +1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      +4
                                  +3
ESPESSURA: 260 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: .02 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2       V: 4  3        V(I+)=    1.675 mV      V(I-)=   -1.666 mV
      I: 2  3       V: 1  4        V(I+)=    0.594 mV      V(I-)=   -0.625 mV
      I: 3  4       V: 2  1        V(I+)=    1.676 mV      V(I-)=   -1.666 mV
      I: 4  1       V: 3  2        V(I+)=    0.615 mV      V(I-)=   -0.603 mV
RESISTIVIDADE: p=  6.1828 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3       V: 2  4        V(I+)=   -1.249 mV      V(I-)=    1.230 mV
      I: 2  4       V: 1  3        V(I+)=   -0.899 mV      V(I-)=    0.869 mV
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3       V: 2  4        V(I+)=   -0.904 mV      V(I-)=    0.869 mV
      I: 2  4       V: 1  3        V(I+)=   -1.260 mV      V(I-)=    1.215 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh= 4594.69 cm3/C
MOBILIDADE: u=     743 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.36E+15/cm3
TIPO:P
```

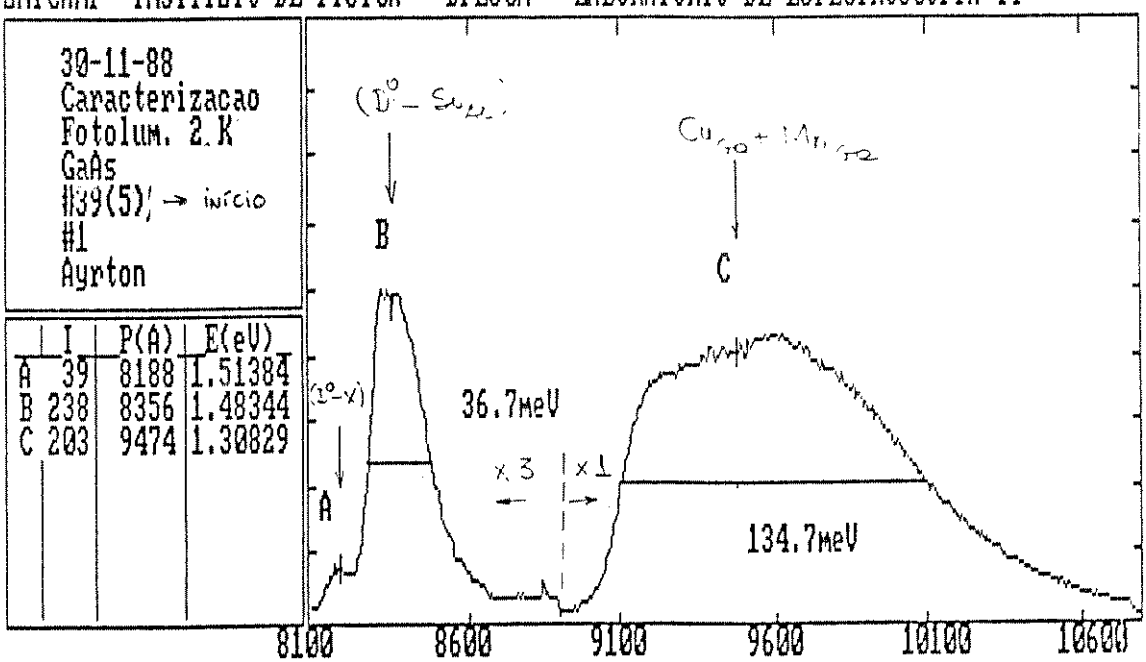
```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BR441                    ?        OK!
                                  +1
NUMERACAO DOS CONTATOS:    2*      +4
                                  +3
ESPESSURA: 260 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: .2 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2       V: 4  3        V(I+)=    2.650 mV      V(I-)=   -2.564 mV
      I: 2  3       V: 1  4        V(I+)=    1.639 mV      V(I-)=   -1.679 mV
      I: 3  4       V: 2  1        V(I+)=    2.610 mV      V(I-)=   -2.606 mV
      I: 4  1       V: 3  2        V(I+)=    1.693 mV      V(I-)=   -1.625 mV
RESISTIVIDADE: p=  1.2350 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3       V: 2  4        V(I+)=    1.053 mV      V(I-)=    1.038 mV
      I: 2  4       V: 1  3        V(I+)=   -0.869 mV      V(I-)=    0.813 mV
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3       V: 2  4        V(I+)=    0.860 mV      V(I-)=    0.829 mV
      I: 2  4       V: 1  3        V(I+)=   -1.079 mV      V(I-)=    1.011 mV
COEFICIENTE DE HALL: Rh=  263.25 cm3/C
MOBILIDADE: u=     213 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 2.37E+16/cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL [illegible]
                                               *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:     2*          *4  .
                                               *3
ESPESSURA: 220 micra
******************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: .1 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
      I: 1  2        V: 4  3          V(I+)=    2.940 mV      V(I-)=   -3.071 mV
      I: 2  3        V: 1  4          V(I+)=    2.261 mV      V(I-)=   -2.344 mV
      I: 3  4        V: 2  1          V(I+)=    3.059 mV      V(I-)=   -2.958 mV
      I: 4  1        V: 3  2          V(I+)=    2.351 mV      V(I-)=   -2.308 mV
RESISTIVIDADE: p=  2.6382 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
      I: 1  3        V: 2  4          V(I+)=   -0.623 mV      V(I-)=    0.626 mV
      I: 2  4        V: 1  3          V(I+)=    0.853 mV      V(I-)=    0.738 mV
***CAMPO INVERTIDO:
      I: 1  3        V: 2  4          V(I+)=    0.780 mV      V(I-)=    0.763 mV
      I: 2  4        V: 1  3          V(I+)=   -0.703 mV      V(I-)=    0.596 mV
COEFICIENTE DE HALL: RH=  321.75 cm3/C
MOBILIDADE: u=     122 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.94E+16 cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BR44F
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:   2*     *4
                          *3
ESPESSURA: 430 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 77 K     CORRENTE: 1 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
        I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=     7.860 mU        U(I-)=     1.755 mU
        I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=    -6.204 mU        U(I-)=   -10.201 mU
        I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=     3.226 mU        U(I-)=    -3.236 mU
        I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=     1.956 mU        U(I-)=    -2.059 mU
RESISTIVIDADE: p=   0.8497 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
        I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=   -16.735 mU        U(I-)=   -13.001 mU
        I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    -0.604 mU        U(I-)=     0.348 mU
***CAMPO INVERTIDO:
        I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=   -16.663 mU        U(I-)=   -15.318 mU
        I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=     2.085 mU        U(I-)=     1.823 mU
COEFICIENTE DE HALL: RH=   574.58 cm3 C
MOBILIDADE: u=      6.76 cm2/ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 1.09E+16 cm3
TIPO:P
```

```
 CARACTERIZACAO ELETRICA DO CRISTAL BR44F
                          *1
NUMERACAO DOS CONTATOS:   2*     *4
                          *3
ESPESSURA: 430 micra
*****************************************************************************
>>>>>>>>TEMPERATURA: 300 K     CORRENTE: 1 mA     CAMPO: .5 T
***SEM CAMPO
        I: 1  2        U: 4  3          U(I+)=     6.106 mU        U(I-)=    -0.231 mU
        I: 2  3        U: 1  4          U(I+)=     0.469 mU        U(I-)=    -5.224 mU
        I: 3  4        U: 2  1          U(I+)=     3.301 mU        U(I-)=    -3.185 mU
        I: 4  1        U: 3  2          U(I+)=     2.839 mU        U(I-)=     2.685 mU
RESISTIVIDADE: p=   0.5847 ohm.cm
***CAMPO NORMAL:
        I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=    -2.539 mU        U(I-)=     1.240 mU
        I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    -0.433 mU        U(I-)=     0.163 mU
***CAMPO INVERTIDO:
        I: 1  3        U: 2  4          U(I+)=     2.161 mU        U(I-)=    -1.581 mU
        I: 2  4        U: 1  3          U(I+)=    -0.819 mU        U(I-)=     0.538 mU
COEFICIENTE DE HALL: RH=   159.10 cm3 C
MOBILIDADE: u=     27.2 cm2 ohm.C
DENSIDADE DE PORTADORES: n= 3.93E+16 cm3
TIPO:P
```

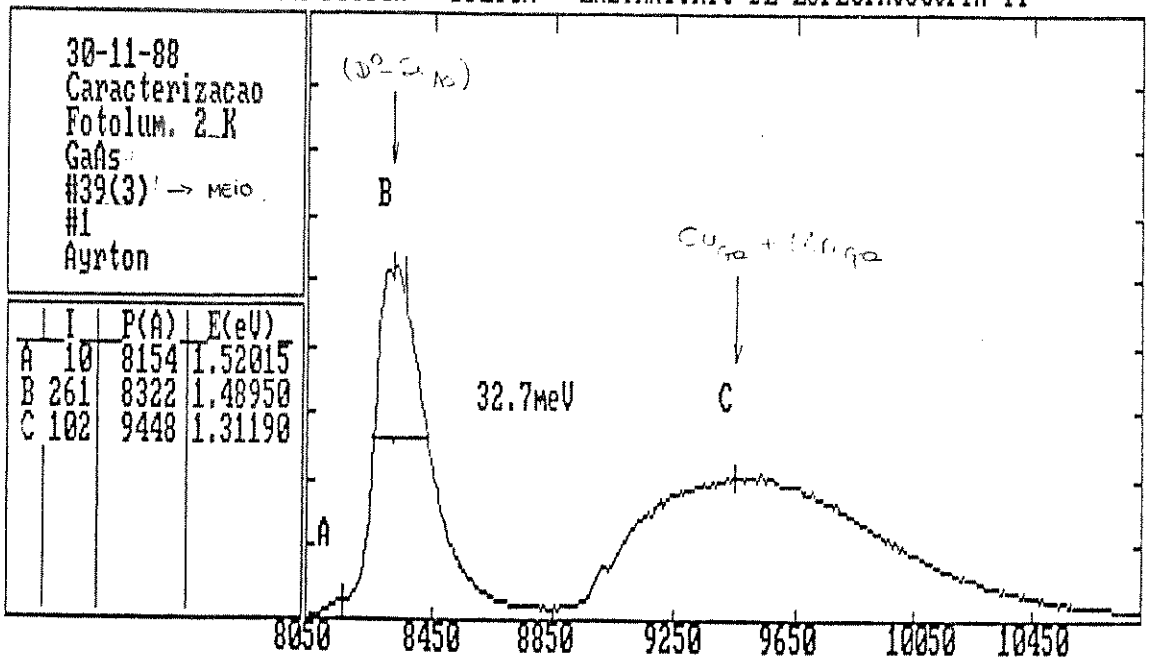
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	39	8188	1.51384
B	238	8356	1.48344
C	203	9474	1.30829

excitacao: 6328A(L-43) potencia: 1mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP(1400V) eletrometro: 1/3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 800x800 microns

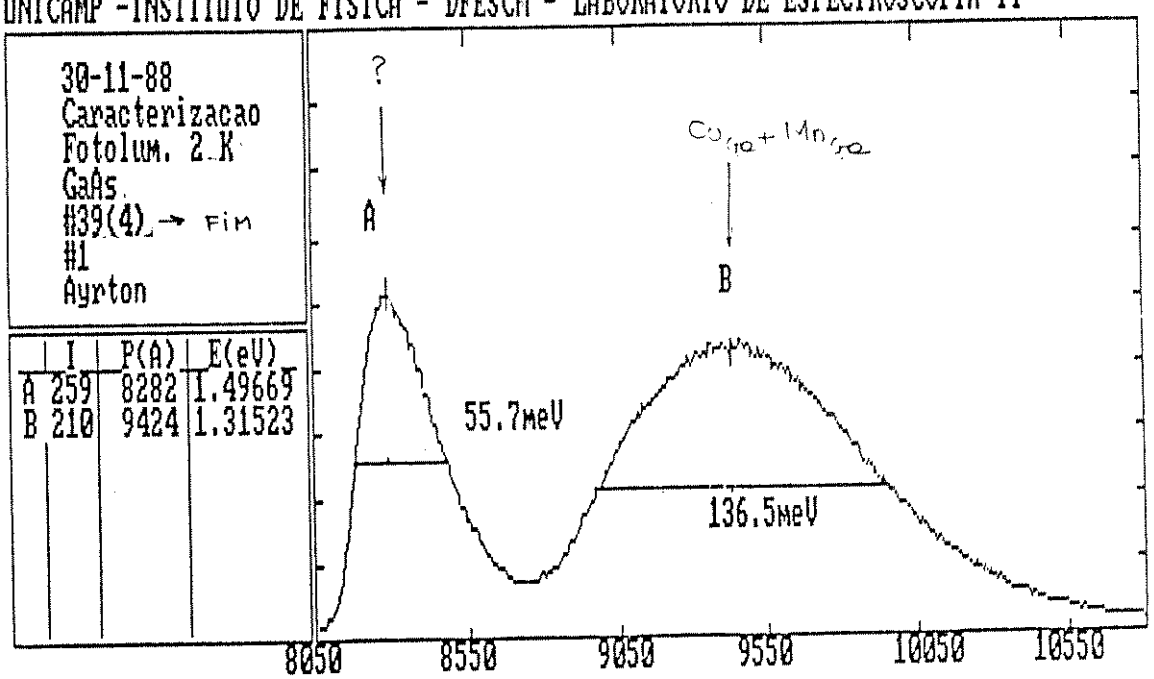
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	10	8154	1.52015
B	261	8322	1.48950
C	102	9448	1.31190

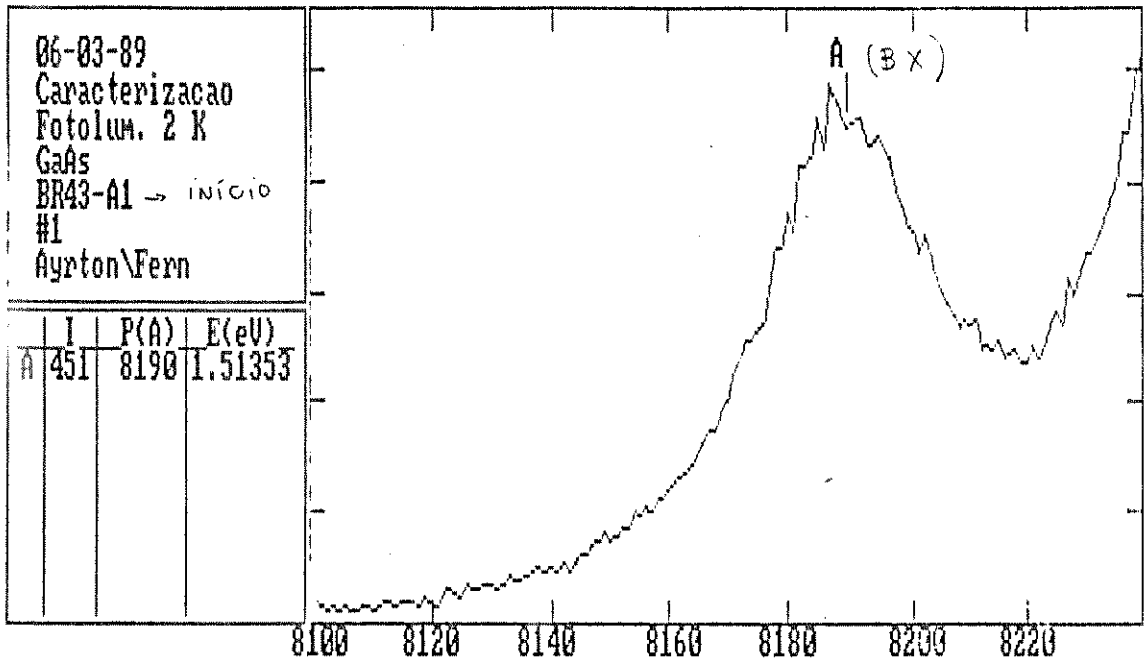
excitacao: 6328A(L-43) potencia: 1mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP(1400V) eletrometro: 3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 420x420 microns

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



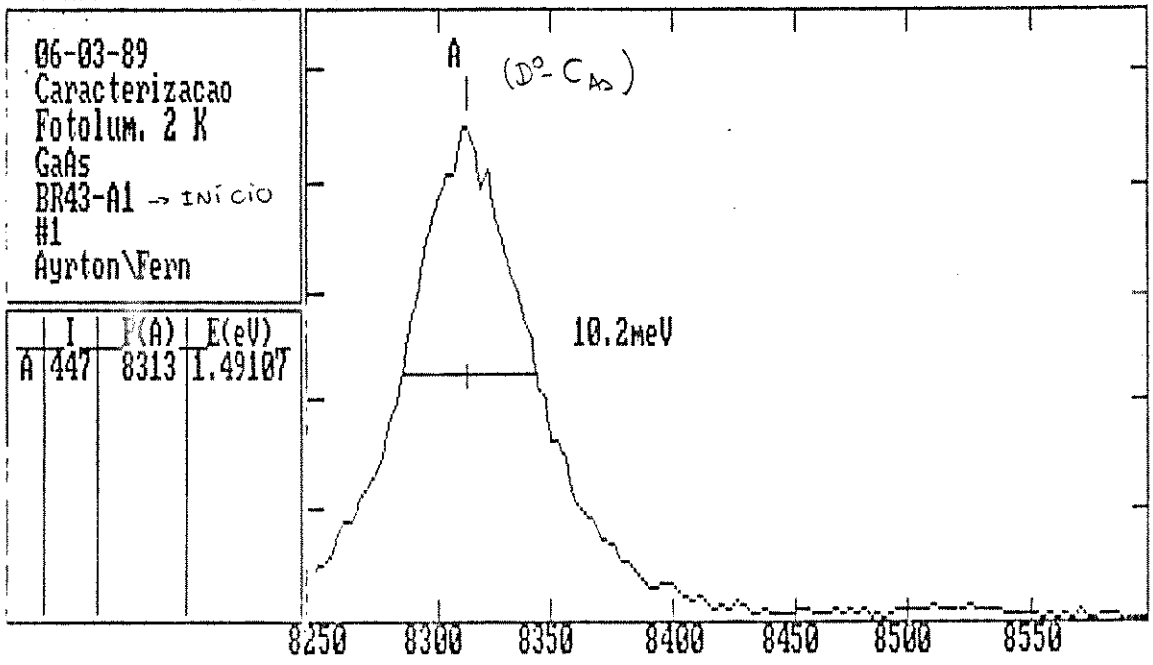
excitacao: 6328A(L-43) potencia: 1mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP(1400V) eletrometro: 3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 500x500 microns

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



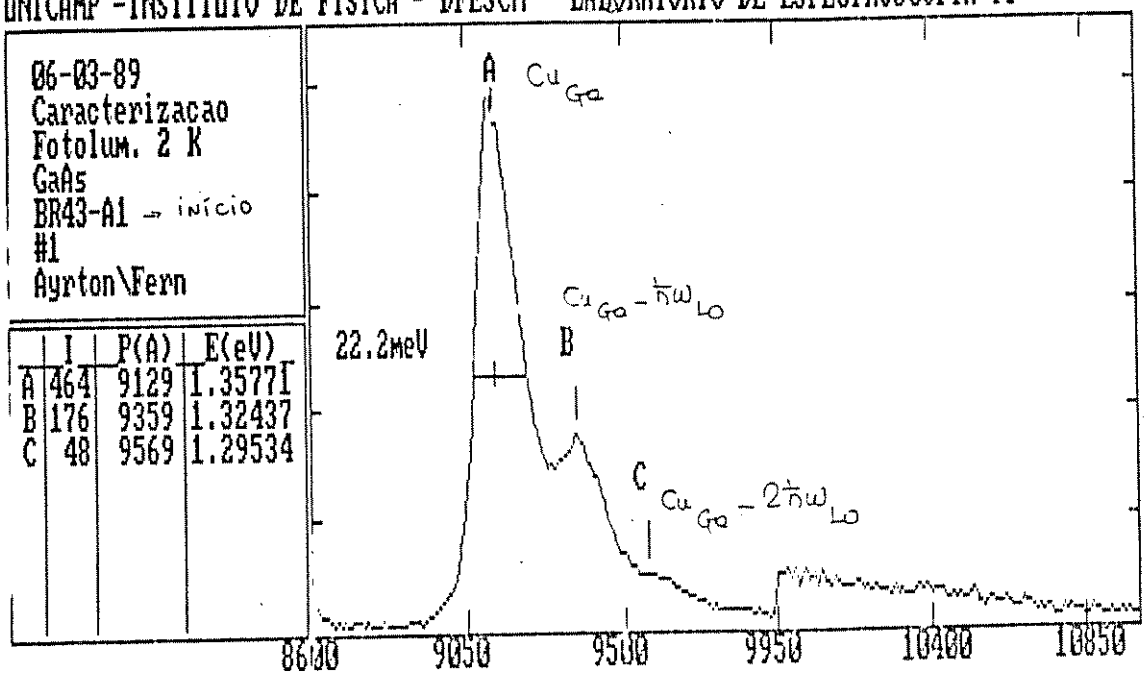
excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:43A1X1.DAT

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 80x80 microns arquivo: A:43A1D1.DAT

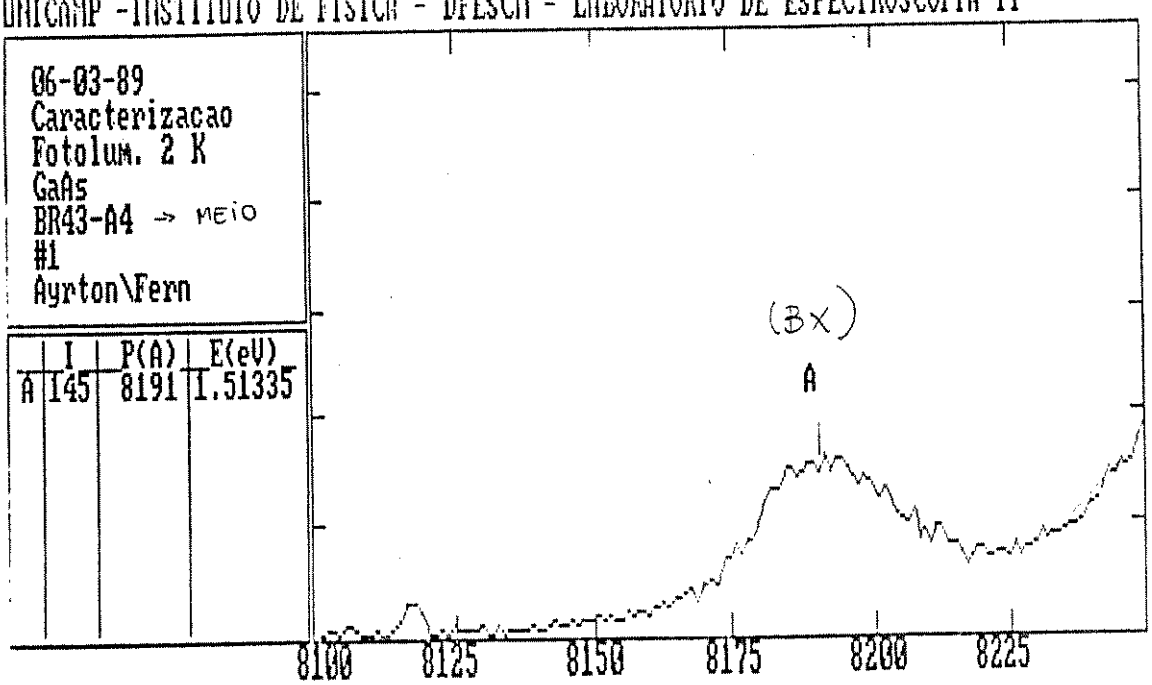
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	464	9129	1.3577I
B	176	9359	1.32437
C	48	9569	1.29534

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: 1 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 500x500 microns arquivo: A:43A1M1.DAT

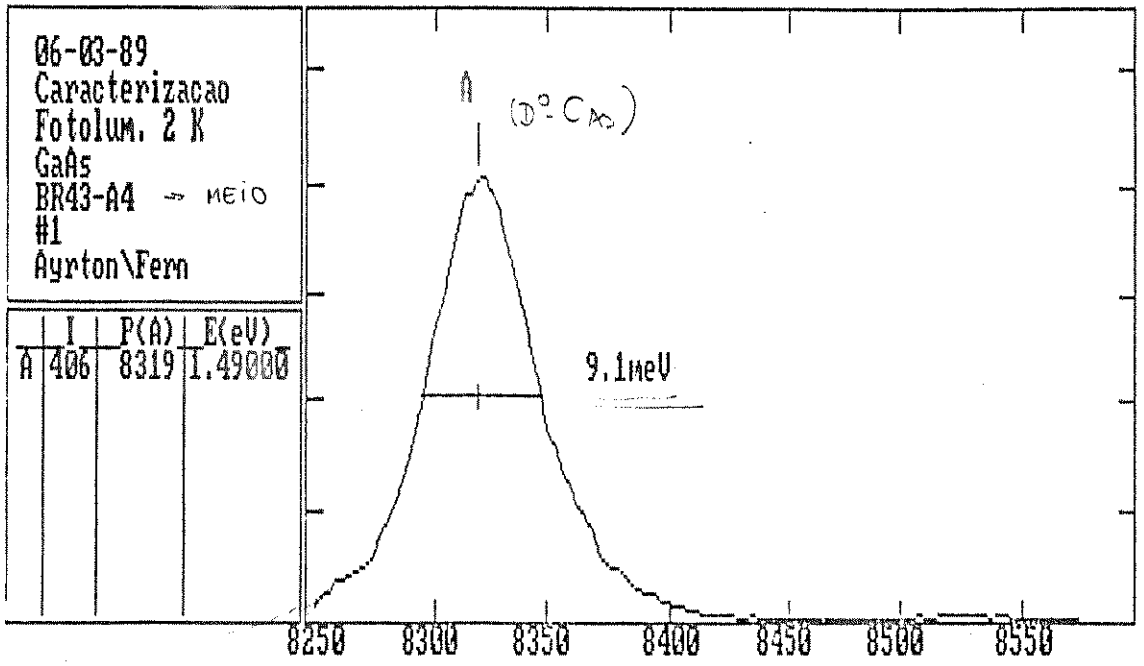
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	145	8191	1.51335

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW+DO=.5 filtros: INT.+LAR.
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 200x200 microns arquivo: A:43A4X1.DAT

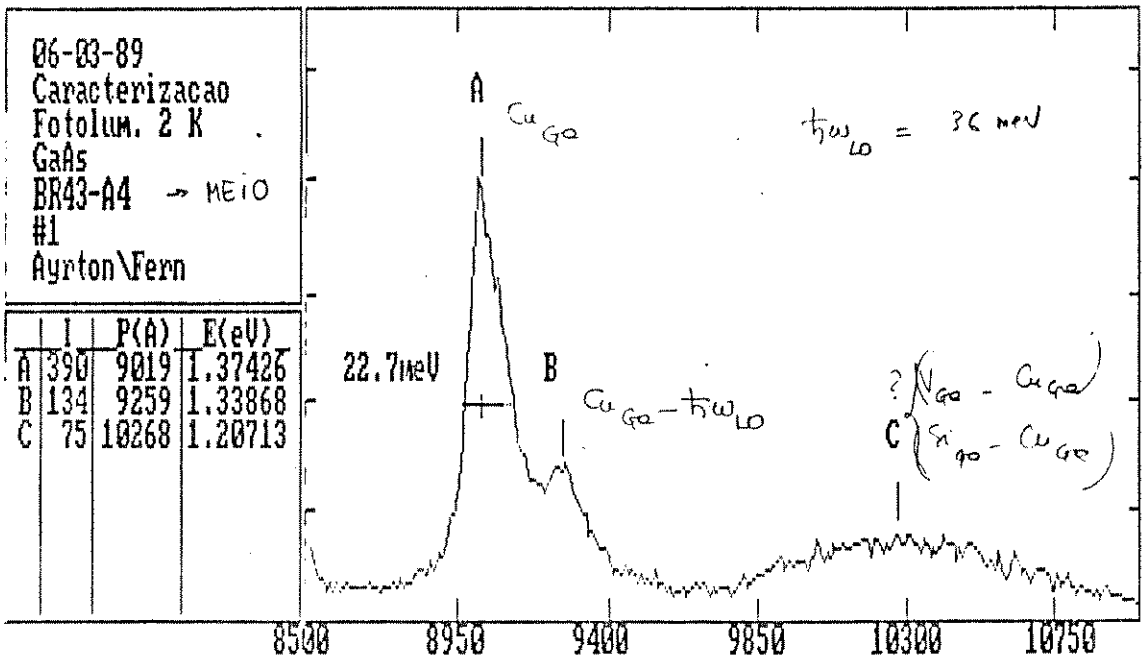
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	406	8319	1.49000

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW+DO=.5 filtros: INT.+LAR.
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 100x100 microns arquivo: A:43A4D1.DAT

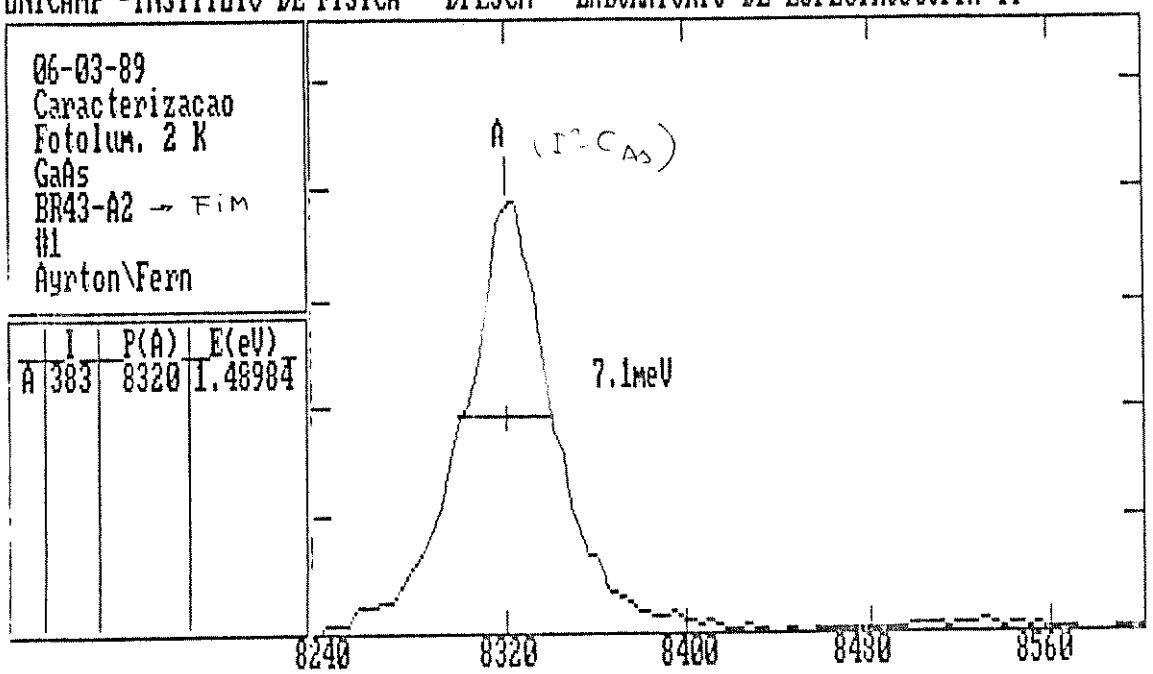
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	390	9019	1.37426
B	134	9259	1.33868
C	75	10268	1.20713

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW+DO=.5 filtros: INT.+LAR.
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:43A4M1.DAT

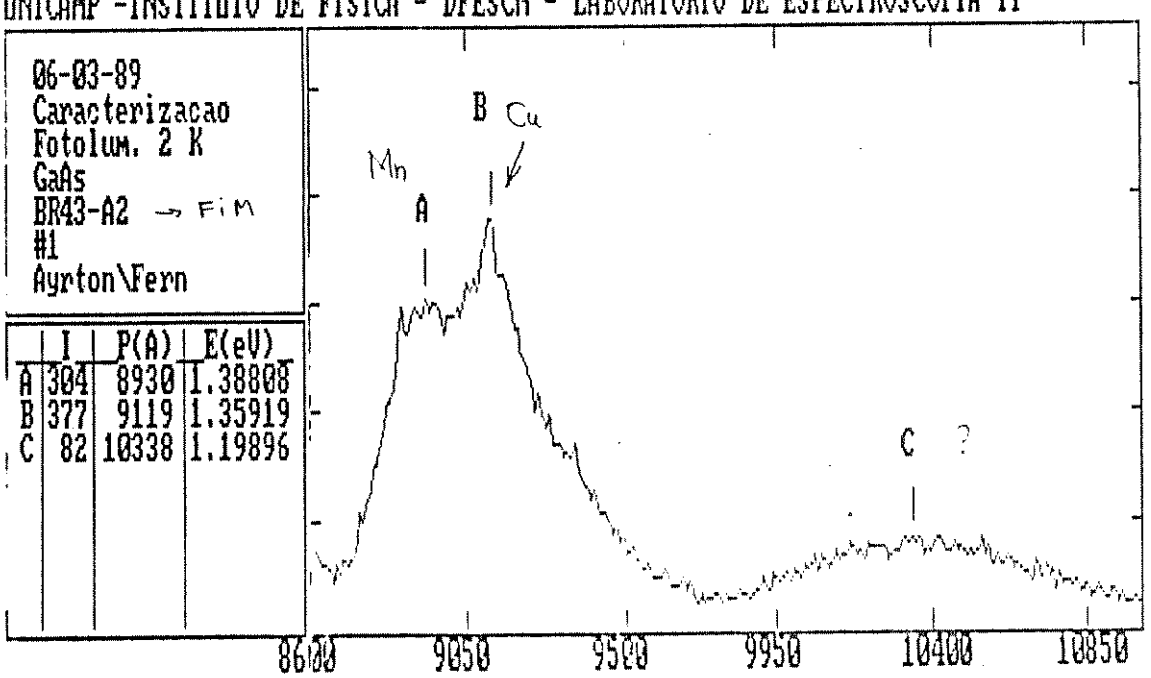
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	383	8320	1.48984

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW+DO=1.0 filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 100x100 microns arquivo: A:43A2D1.DAT

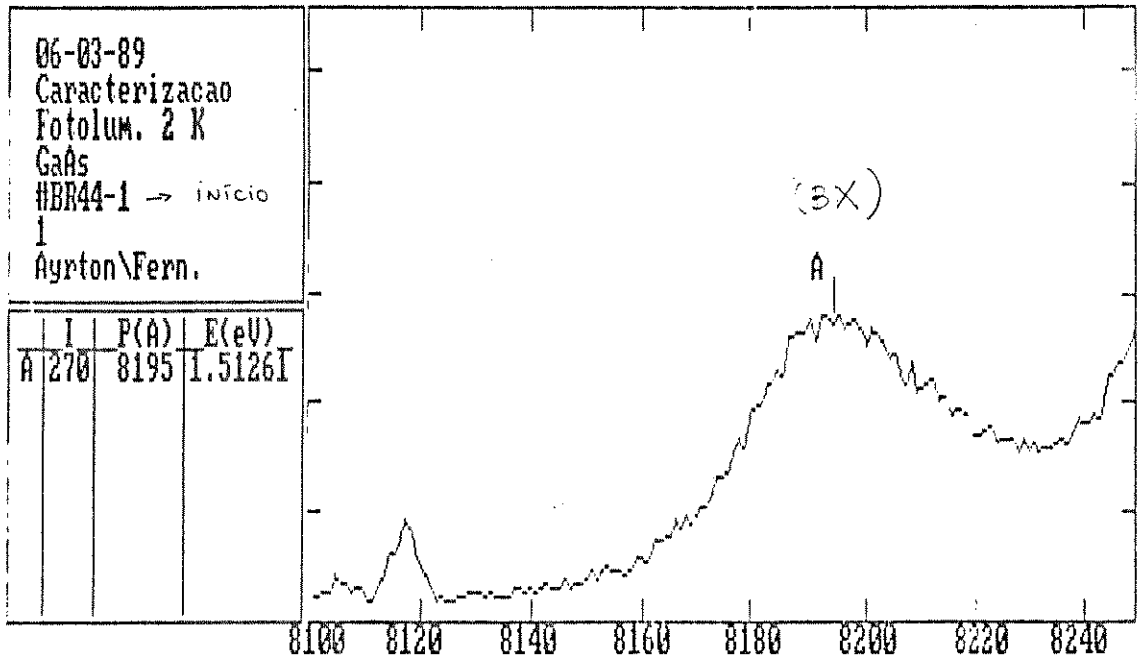
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	304	8930	1.38808
B	377	9119	1.35919
C	82	10338	1.19896

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 300x300 microns arquivo: A:43A2M1.DAT

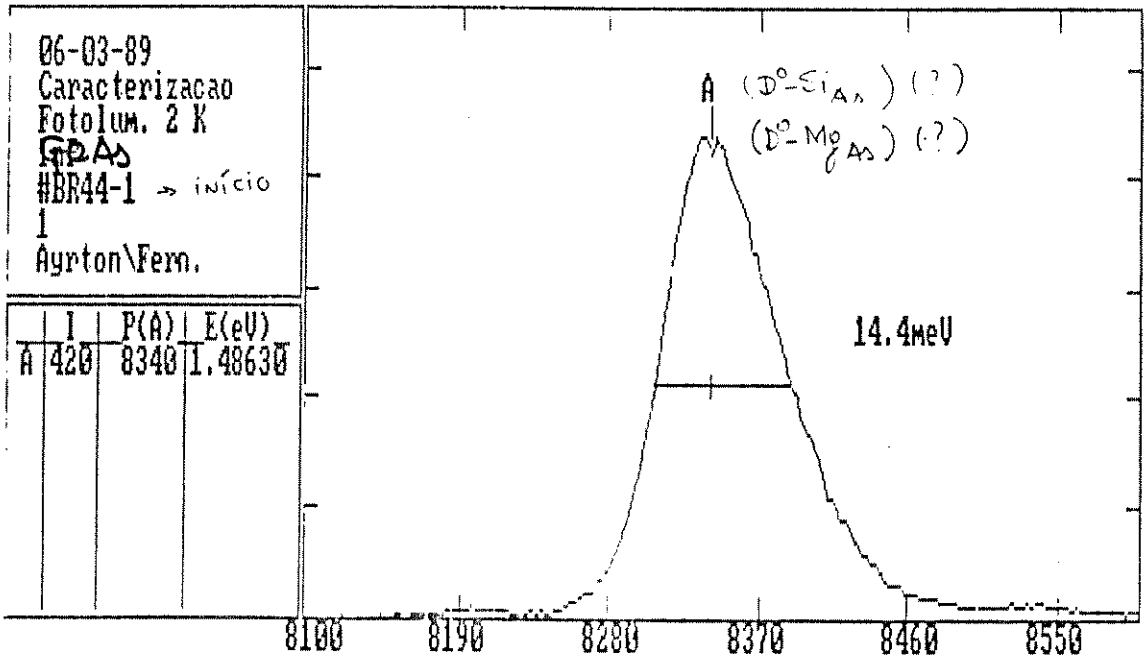
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	270	8195	1.5126I

excitacao: 5145A (18amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:B1X1.DAT

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



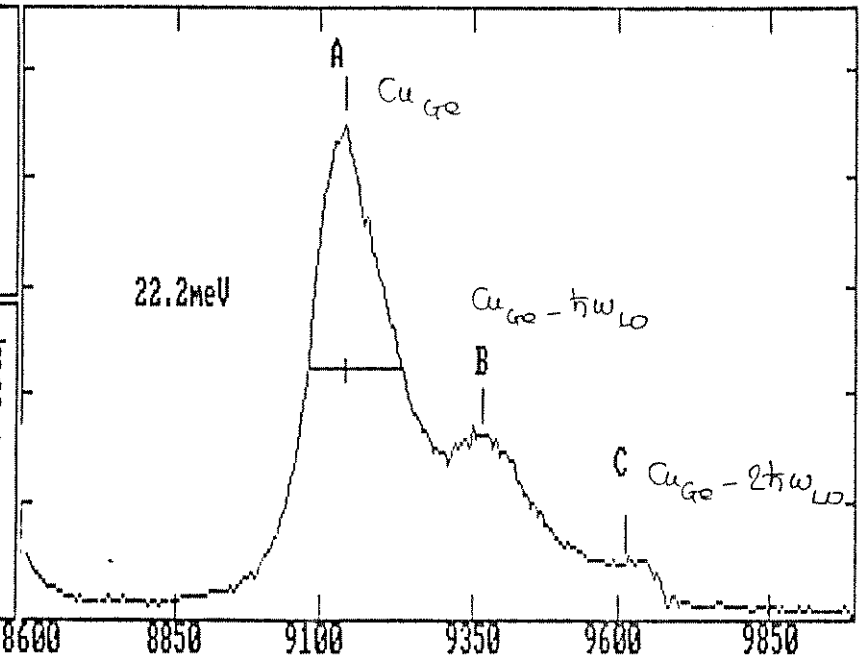
	I	P(A)	E(eV)
A	420	8340	1.48630

excitacao: 5145A (18amp) potencia: 20 mW+DO=.5 filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: 1 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 140x140 microns arquivo: A:B1XD1.DAT

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II

06-03-89
Caracterizacao
Fotolum. 2 K
GaAs
#BR44-1 → início
1
Ayrton\Fern.

	I	P(A)	E(eV)
A	447	9139	1.35628
B	160	9367	1.32332
C	41	9612	1.28951



excitacao: 5145A (18amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: 1 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 380x380 microns arquivo: A:B1M1.DAT

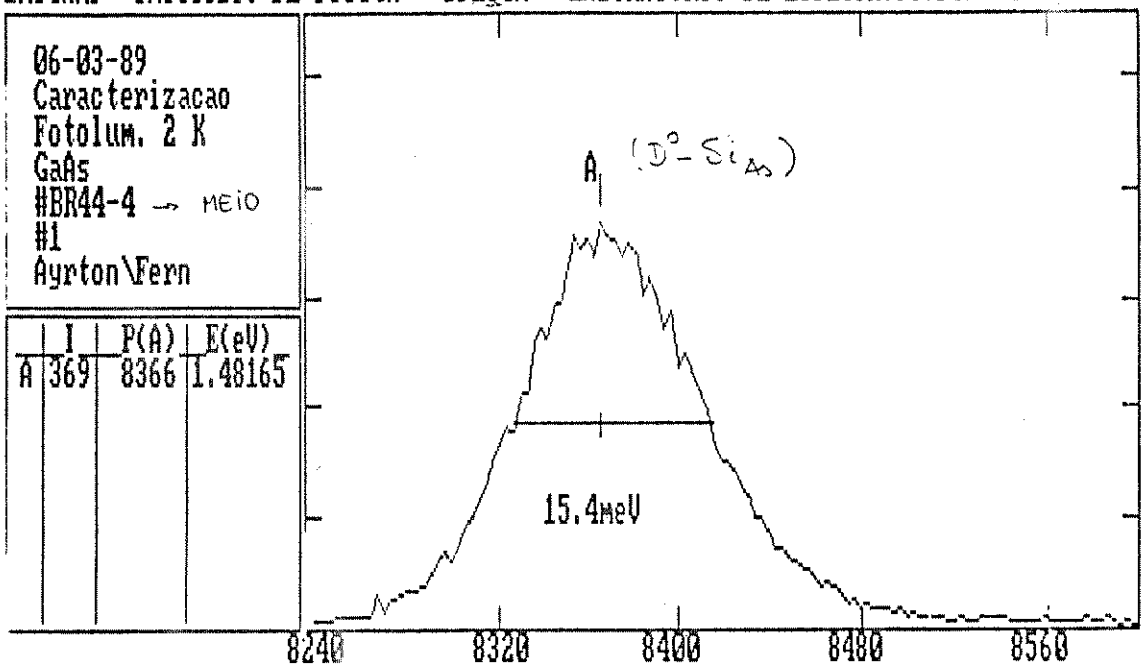
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II

06-03-89
Caracterizacao
Fotolum. 2 K
GaAs
#BR44-4 → meio
#1
Ayrton\Fern

	I	P(A)	E(eV)
A	326	8196	1.51243

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:B4X1.DAT

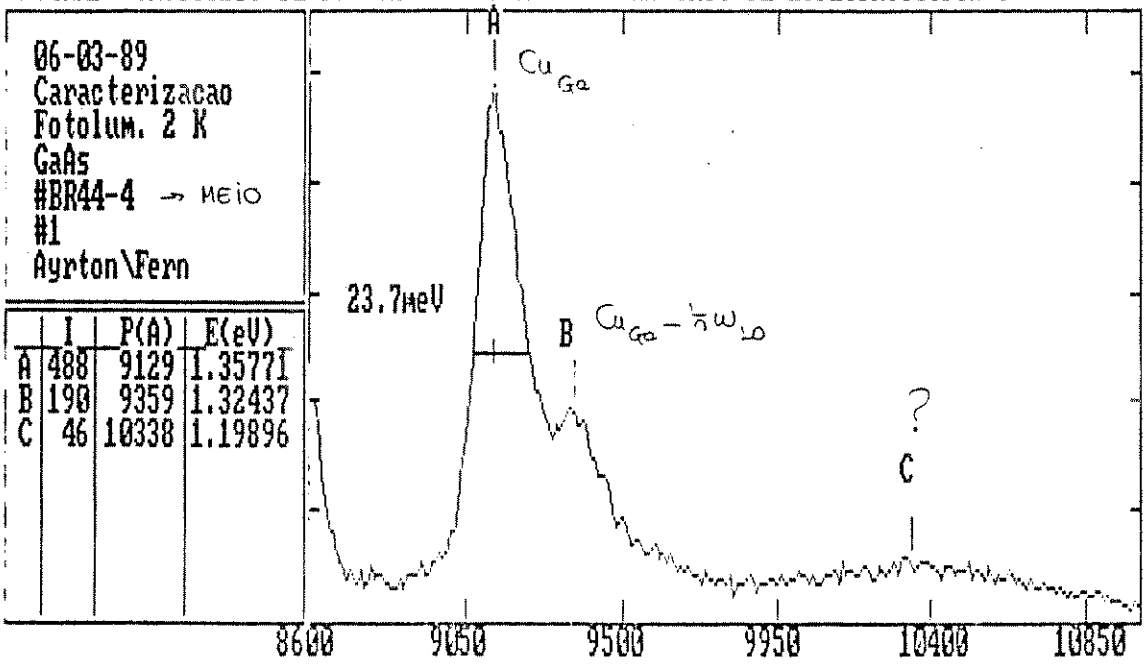
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	369	8366	1.48165

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW+DO=1.0 filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 200x200 microns arquivo: A:B4D1.DAT

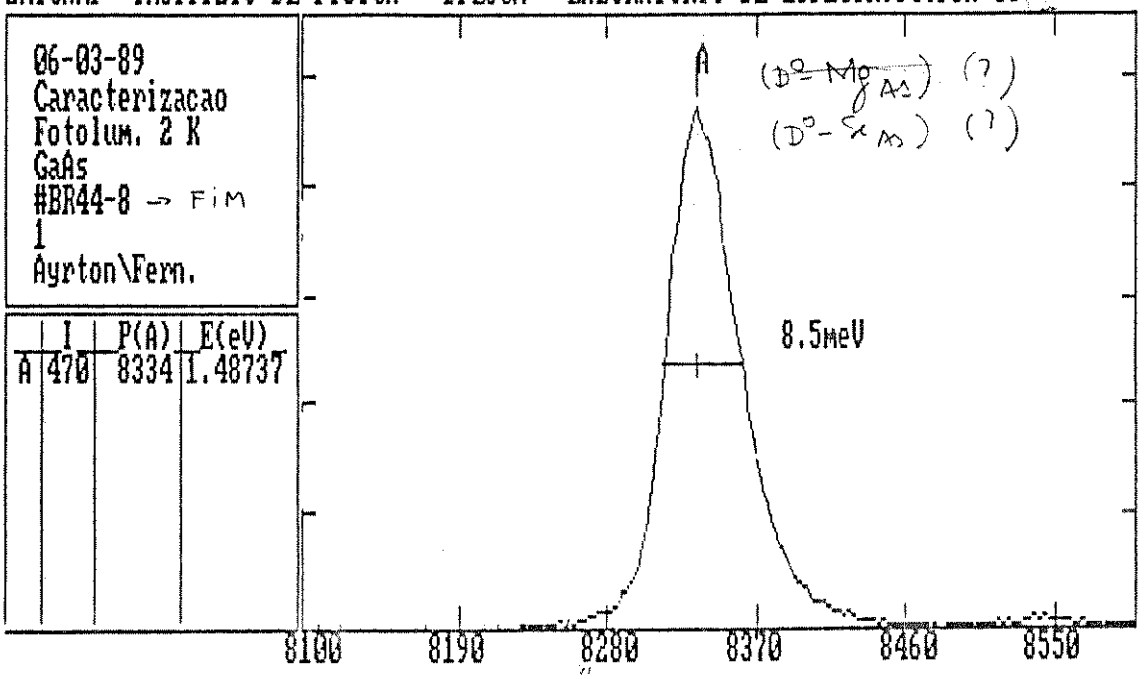
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	488	9129	1.35771
B	190	9359	1.32437
C	46	10338	1.19896

excitacao: 5145A (20 Amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:B4H1.DAT

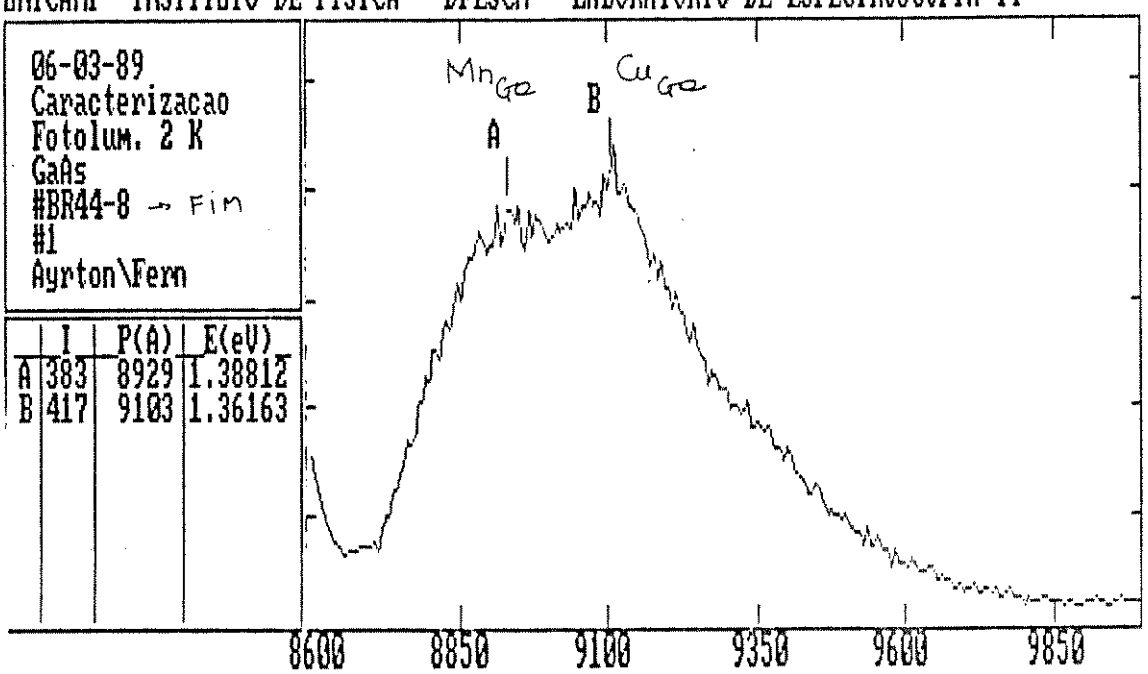
UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	470	8334	1.48737

excitacao: 5145A (18amp) potencia: 20 mW+DO=1.0 filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: 1 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 120x120 microns arquivo: A:B8XD1.DAT

UNICAMP -INSTITUTO DE FISICA - DFESCM - LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA II



	I	P(A)	E(eV)
A	383	8929	1.38812
B	417	9103	1.36163

excitacao: 5145A (18amp) potencia: 20 mW filtros: INT.+.73
detetor: 150 CVP (1200V) eletrometro: .3 x10**-9 amp
espectrometro: 1200 l/mm fenda: 400x400 microns arquivo: A:B8M1.DAT

6.0 - CONCLUSÃO

Neste trabalho nos propusemos a construir um sistema de crescimento de tarugos monocristalinos de GaAs.

Este objetivo foi alcançado plenamente e os resultados são até mesmo, sob alguns aspectos, comparáveis ao que se encontra comercialmente.

Procuramos deixar também um trabalho que, pelos detalhes apresentados, pode ser reproduzido mesmo em laboratórios menos equipados, além de deixar aberto um caminho para a melhora da qualidade dos cristais obtidos. Assim, como continuação deste trabalho, sugeriríamos:

*Sem alterar significantemente o atual sistema crescer tarugos de GaAs com maior diâmetro e comprimento.

*Caracterizar uma série grande de crescimentos e tirar conclusões mais concretas a respeito do tipo de semicondutor, mobilidade de portadores, densidade de defeitos e direção de crescimento relacionando estas características com os parâmetros de crescimento envolvidos.

*Otimizar o atual sistema criando versões mais eficientes e automatizadas.

O desenvolvimento destas sugestões é um trabalho de longa duração, mas à partir do ponto que chegamos, estamos dissuadidos que é possível e nos levará a obter cristais de qualidade superior aos que atualmente estamos produzindo.

"Em tudo dai graças, por que esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco."(54)

APÊNDICE A

A listagem do programa de aquisição de dados é apresentada a seguir.

```
10  MAXFILES=3
11  GOTO    65000
20  CLS
23  OPEN "grp:" FOR OUTPUT AS #3
30  'SISTEMA BRIDGMAN VERSÃO 5
40     KEY(1)ON:KEY(2)ON:KEY(3)ON
50     KEY(4)ON:KEY(5)ON:KEY(6)ON
60    KEY(7)ON:KEY(8)ON
70    ON    KEY    GOSUB    3450,4000,5000,5500,6000,1000,2000,8000
80  KEY OFF
90  LOCATE  4,12
100  PRINT  "SISTEMA  DE  CRESCIMENTO  BRIDGMAN"
110  PRINT  ""
120  PRINT  "                    AUTOMATIZADO"
130  FOR  J%=0  TO  2000
140  NEXT  J%
141     A0=.927763167#
142     A1=169.526515#
143     A2=-31.56836394#
144     A3=8.990730663#
145     A4=-1.63565
146     A5=.188027
147     A6=-.0137241
148     A7=6.17501E-04
149     A8=-1.56105E-05
150     A9=1.69535E-07
151  G%=80
```

```
152  A%=15
155  CLS
160   'MENU
170   PRINT""
180   PRINT   "Tecle:"
190  PRINT   ""
200 PRINT "F2 - Volta para o BASIC
201 PRINT "F4 - Volta para o sistema"
202  PRINT  "F6 - Inicializa novo crescimento"
210  PRINT  "F7 - Inicializa perfil preliminar"
220 PRINT "F8 - Verificação de processos passados"
230 FOR I9%=0 TO 800:NEXT:GOTO 155
1000  KEY(6) OFF:KEY(7) OFF:KEY(8) OFF
1130  CLS
1140 INPUT "Qual o número do crescimento ";NUM$
1150   NDAT$=NUM$+".DAT"
1160   NCAR$=NUM$+".CAR"
1170 OPEN NCAR$ FOR OUTPUT AS #1
1180 OPEN NDAT$ FOR OUTPUT AS #2
1190   PRINT   #1,NUM$:CLS
1200   INPUT   "Data   ";DIA$:CLS
1210   PRINT   #1,DIA$
1220   INPUT   "Hor rio (horas,min)  ";HH%,MIN%
1221   M!=MIN%/60
1230   PRINT   #1,HH%,MIN%:CLS
1240  INPUT "Qual a massa de Gálio ";MA$
1250   PRINT   #1,MA$:CLS
1260  INPUT "Qual a massa de Arsênico ";MA$
1270   PRINT   #1,MA$:CLS
1280  INPUT "Qual a massa da semente";MA$
1290   PRINT   #1,MA$:CLS
```

```
1300 INPUT "Qual a massa do excesso de Arsênico";MA$
1310  PRINT  #1,MA$:CLS
1320 INPUT "Qual a massa da barquinha";MA$
1330  PRINT  #1,MA$:CLS
1340 INPUT "Qual o set-point de CA ";MA$
1350  PRINT  #1,MA$:CLS
1360 INPUT "Qual o set-point de CB ";MA$
1370  PRINT  #1,MA$:CLS
1380 INPUT "Qual a situação de ca,cb,cc ";MA$
1390  PRINT  #1,MA$:CLS
1400 INPUT "Qual o modelo da barquinha ";MA$
1410  PRINT  #1,MA$:CLS
1420 INPUT "Qual a taxa de crescimento ";MA$
1430  PRINT  #1,MA$:CLS
1440 INPUT "Qual o tempo de estabilização (horas) ";TS!
1450  PRINT  #1,TS!:CLS
1470 INPUT "Observação 1 ";O1$
1480  PRINT  #1,O1$:CLS
1490 INPUT "Observação 2 ";O2$
1500  PRINT  #1,O2$:CLS
1510 INPUT "Observação 3 ";O3$
1520  PRINT  #1,O3$:CLS
1530 INPUT "Sistema no modo Automático (A) ou Manual (M) ";MO$
1540 IF MO$="M" THEN 1580
1550 IF MO$="A" THEN 1560 ELSE 1530
1560 PRINT "Modo n1o implementado"
1570 GOTO 1530
1580 GOSUB 10000
1590 ON INTERVAL=1800 GOSUB 11000
1600 INTERVAL ON
1610 ET%=1
```

```
1620 GOSUB 12000
1630 IF M7!>TS! THEN 1640 ELSE 1620
1640 ET%=2
1650 BEEP
1660 IF F1%=1 THEN 1690 ELSE 1670
1670 GOSUB 12000
1680 GOTO 1650
1690 F1%=0
1700 ET%=3
1710 GOSUB 12000
1720 IF MED!>=1240 THEN 1730 ELSE 1710
1730 ET%=4
1740 BEEP
1750 IF F1%=1 THEN 1780 ELSE 1760
1760 GOSUB 12000
1770 GOTO 1740
1780 F1%=0
1790 ET%=5
1800 GOSUB 12000
1810 IF F1%=1 THEN 1820 ELSE 1800
1820 ET%=6
1830 F1%=0
1840 GOSUB 12000
1850 IF MED!>=TAX! THEN 1860 ELSE 1840
1860 GOSUB 12000
1870 IF MED!<=1200 THEN 1880 ELSE 1860
1880 ET%=7:INTERVAL OFF
1890 GOSUB 12000
1891  DEFUSR0=&HC000:A=USR0(0)
1900 BEEP:FORK1%=0 TO 300:NEXT K1%
1910 IF F1%=1 THEN 1930 ELSE 1900
```

```
1930     KEY(6)ON:KEY(7)ON:KEY(8)ON:CLOSE
1940  GOTO  180
2000     KEY(7)OFF:KEY(6)OFF:KEY(8)OFF:KEY(1)OFF:CLS
2010  INPUT"Qual  o  nx  do  perfil";NUM$
2020   NDAT$=NUM$+".PDT"
2030   NCAR$=NUM$+".PCR"
2040 OPEN NCAR$ FOR OUTPUT AS#1
2050 OPEN NDAT$ FOR OUTPUT AS#2
2060    PRINT#1,NUM$:CLS
2090  INPUT"Qual  a  posiçao  inicial  e  final  do  termopar(cm,cm)";PI!,P
2100     PRINT#1,PI!,PF!
2110  CLS
2120  INPUT"Qual  o  set-point  de  CA";MA$
2130    PRINT#1,MA$:CLS
2140  INPUT"Qual  o  set-point  de  CB";MA$
2150    PRINT#1,MA$:CLS
2160  INPUT"Qual  a  situação  de  ca,cb,cc";MA$
2170    PRINT#1,MA$:CLS
2180   INPUT"Qual  a  velocidade  do  termopar(cm/h)";VT!:VT!=VT!/60
2190     PRINT#1,VT!:CLS
2200  INPUT"Qual a máxima temperatura esperada";LS!
2210     PRINT#1,TX!:CLS
2220  INPUT"Qual a mínima temperatura esperada";LI!
2230     PRINT#1,TY!:CLS
2400    P1!=PI!
2410    PA!=PI!
2411  S%=0
2412 OUT A%,S%
2420 ON INTERVAL = 3600 GOSUB 3000
2430 INTERVAL ON
2440 GOSUB 2500
```

```
2450 GOSUB 3500
2460 IF PA!>=PF! THEN 2470 ELSE 2450
2470  DEFUSR0=&HC000:A=USR0(0)
2480 CLOSE:COLOR 15
2489 CLS
2490  LPRINT "":LPRINT "Perfil n.";NUM$;" terminado":LPRINT"":LPRINT""
2491 STOP
2500 CLS
2510 SCREEN 2
2520    LINE(40,180)-(40,0)
2530     LINE(40,180)-(220,180)
2540    DT!=(LS!-LI!)/3
2550     H1%=180:F1!=LI!-DT!
2560    LINE(39,H1%)-(41,H1%)
2570    F1!=F1!+DT!
2580  PRESET(5,H1%-3)
2590    PRINT#3,USING"####";F1!
2600 H1%=H1%-50
2610 IF H1%<30 THEN 2710 ELSE 2560
2710 FOR J1%=40 TO 160 STEP 60
2720    LINE(J1%,179)-(J1%,181)
2730 PRESET (J1%-12,185)
2740    PRINT#3,USING"###";P1!
2750    P1!=P1!+60*VT!
2760 NEXT J1%
2770  PRESET(50,5)
2780 PRINT#3,"nx  ";NUM$
2790  PRESET(38,0)
2800   PRINT#3,"^"
2810   PRESET(220,177)
2820   PRINT#3,">"
```

```
2830   PRESET(20,0)
2840    PRINT#3,"xC"
2850    PRESET(220,185)
2860    PRINT#3,"cm"
2870  RETURN
3000  INTERVAL  STOP
3010    PRESET(115,5)
3020  COLOR  1
3030   PRINT#3,USING"##.#       ";PA!
3040  COLOR  15
3050     PA!=PA!+VT!
3060    PRESET(115,5)
3070       PRINT#3,USING"##.#cm";PA!
3080  INTERVAL  ON
3090         PRINT#2,USING"####.#";MED!;PA!
3100  IF   MED!>TAX!  THEN  3110  ELSE  3290
3110    TAX!=MED!
3290         W7=180/((LS!+.6*DT!)-LI!)
3300        C!=W7*(LS!+.6*DT!)-W7*MED!
3310        P!=220+(PA!-P1!)/VT!
3320  IF  C!<=0  THEN  3330  ELSE  3340
3330   C!=0
3340  IF   MED!<=LI!  THEN  3350  ELSE  3360
3350    C!=180
3360  INTERVAL  STOP
3370    PSET(P!,C!):INTERVAL    ON
3380  IF   PA!>=P1!  THEN  3390  ELSE  3440
3390   TAX!=0
3391  INTERVAL  STOP
3400    DEFUSR0=&HC000:A=USR0(0)
3410       LPRINT"":LPRINT"":LPRINT""
```

```
3420 GOSUB 2500
3430 INTERVAL ON
3440 RETURN
3450  F1%=1
3451   BEEP:BEEP:BEEP
3452 RETURN
3500  AH%=A%+16:AL%=A%+32
3510   HI%=INP(AH%)
3520 ST%=HI% AND 64
3530 IF ST%=64 GOTO 3510
3540  LO%=INP(AL%)
3550 POL%=HI% AND 32
3560 OV%=HI% AND 16
3570 IF OV%=0 GOTO 3600
3580   MED!=1300
3590 GOTO 3680
3600 HIL%=HI% AND 15
3610    CS!=(HIL%*256+LO%)/2
3620 IF POL%=0 GOTO 3650
3630 MULT%=1
3640 GOTO 3660
3650 MULT%=-1
3660   X!=CS!*MULT%/G%
3670 MED!=A0+X!*(A1+X!*(A2+X!*(A3+X!*(A4+X!*(A5+X!*(A6+X!*
(A7+X!*(A8+A9*X!))))))
3680 INTERVAL STOP
3690    PRESET(180,5)
3700 COLOR 1
3710   PRINT#3,USING"####.#       ";A1!
3720 COLOR 15
3730    PRESET(180,5)
3740       PRINT#3,USING"####.#xC";MED!
```

```
3750  INTERVAL  ON
3760    A1!=MED!
3770  RETURN
4000   INTERVAL   STOP:DEFUSR0=&HC000:A=USR0(0)
4001  CLS:PRINT"Esta  rotina  interrompe  "
4010  PRINT"o  processo  em  andamento."
4020   PRINT""
4030  INPUT"   isto  mesmo  que  você  deseja?(S)  ou  (N)";RS$
4040  IF  RS$="N"  THEN  4060  ELSE  4050
4050  IF  RS$="S"  THEN  4070  ELSE  4030
4060  RETURN
4070   CLS:INTERVAL   OFF
4080  INPUT"Deseja  sair  para  o  BASIC  (B)  ou  voltar  para  o  menu  (M)"
4090  IF  R2$="M"  THEN  4110  ELSE  4100
4100  IF  R2$="B"  THEN  4130  ELSE  4080
4110  CLOSE
4120  GOTO  180
4130  CLOSE
4140  STOP
5000   INTERVAL   STOP:PRESET(110,80)
5010    PRINT    #3,USING"####.#xC";TAX!
5011  INTERVAL  ON
5020  FOR  K3%=0  TO  300:NEXT  K3%
5021  INTERVAL  STOP
5030   PRESET   (110,80)
5040  COLOR  1
5050   PRINT   #3,USING   "####.#xC";TAX!
5060  COLOR  15
5061  INTERVAL  ON
5070  RETURN
5500  CLS
```

```
5510 PRINT"Esta rotina interrompe o processo em an-damento e
     volta para o sistema"
5520 INPUT "  isto mesmo que voc  quer (S) ou (N)";RE$
5530 IF RE$="S" THEN CALL SYSTEM ELSE 5540
5540 IF RE$="N" THEN RETURN ELSE 5500
6000 BEEP
6010 RETURN
8000 BEEP
8010 RETURN
10000  CLS
10010  SCREEN  2
10020    LINE    (40,180)-(40,0)
10030    LINE    (40,180)-(220,180)
10040     D1!=(1260-1200)/3
10050    D2!=(630-590)/3
10060   H1%=180
10070     F1!=1200-D1!
10080    F2!=590-D2!
10090   LINE    (39,H1%)-(41,H1%)
10100     F1!=F1!+D1!
10110     F2!=F2!+D2!
10120  PRESET   (5,H1%-8)
10130     PRINT#3,USING"####";F1!
10140  PRESET   (5,H1%+2)
10150     PRINT#3,USING"####";F2!
10160   H1%=H1%-50
10170  IF  H1%<30  THEN  10180  ELSE  10090
10180 FOR  J1%=40  TO  160  STEP  60
10190    LINE    (J1%,179)-(J1%,181)
10200    PRESET(J1%-12,185)
10210    PRINT#3,USING"###";HH%
10220  HH%=HH%+1
```

```
10230  NEXT  J1%
10240  HH%=HH%-3
10250   PRESET(50,5)
10260   PRINT#3,"nx   ";NUM$
10270   PRESET(38,0)
10280    PRINT#3,"^"
10290    PRESET(220,177)
10300    PRINT#3,">"
10310   PRESET(20,0)
10320    PRINT#3,"xC"
10330    PRESET(220,185)
10340    PRINT#3,"h"
10350  RETURN
11000  IF  C%=8  THEN  11010  ELSE  11500
11010  IF  RQ!>TAX!  THEN  11020  ELSE  11030
11020   TAX!=RQ!
11030    M!=M!+(1/60)
11040    M7!=M7!+(1/60)
11050       W7=180/((1260+.6*D1!)-1200)
11060       C1!=W7*(1260+.6*D1!)-W7*RQ!
11070      W8=180/((630+.6*D2!)-590)
11080       C2!=W8*(630+.6*D2!)-W8*RF!
11090    T!=60*M!+40
11100  IF   C1!<=0   THEN   C1!=0
11110  IF   C2!<=0   THEN   C2!=0
11120  IF   C1!>=180   THEN   C1!=180
11130  IF   C2!>=180   THEN   C2!=180
11140  INTERVAL  STOP
11150   PSET    (T!,C1!)
11160   PSET    (T!,C2!)
11170    PRESET(115,5)
```

```
11180  COLOR  1
11190    PRINT#3,USING"##    ##";HH%;MIN%
11200  COLOR  15
11210  INTERVAL  ON
11220   MIN%=MIN%+1
11230  IF  MIN%=60  THEN  HH%=HH%+1:MIN%=0
11240 IF  HH%=24  THEN  HH%=0
11250  INTERVAL  STOP
11260    PRESET(115,5)
11270       PRINT#3,USING"##:##h";HH%;MIN%
11280  INTERVAL  ON
11290  IF  M!>3  THEN  11300  ELSE  11380
11300  INTERVAL  STOP
11310   PRESET   (110,80)
11320       PRINT#3,USING"####.#xC";TAX!
11330     T!=0:TAX!=0
11340    M!=0
11350    DEFUSR0=&HC000:A=USR0(0)
11351      LPRINT"":LPRINT""
11360  GOSUB  10000
11370  INTERVAL  ON
11380  C%=0
11390 OUT  A%,C%
11400  RETURN
11500  C%=8
11510        PRINT#2,USING"####.#";RQ!;RF!
11520 OUT  A%,C%
11530  RETURN
12000   AL%=A%+32
12010   AH%=A%+16
12020    HI%=INP(AH%)
```

```
12030   ST%=HI% AND 64
12040   IF ST%=64 GOTO 12020
12050    LO%=INP(AL%)
12060   POL%=HI% AND 32
12070   OV%=HI% AND 16
12080   IF OV%=0 GOTO 12110
12090   MED!=1300
12100  GOTO  12181
12110  HIL%=HI% AND 15
12120    CS!=(HIL%*256+LO%)/2
12130  IF POL%=0 GOTO 12160
12140  MULT%=1
12150  GOTO  12170
12160  MULT%=-1
12170   X!=CS!*MULT%/G%
12180 MED!=A0+X!*(A1+X!*(A2+X!*(A3+X!*(A4+X!*
(A5+X!*(A6+X!*(A7+X!*(A8+A9*X!)))))
12190  IF C%=8 THEN 12200 ELSE 12400
12200   RQ!=MED!
12210  INTERVAL STOP
12220   PRESET(180,5)
12230  COLOR 1
12240    PRINT    #3,USING"####.#";A1!
12250  COLOR 15
12260  PRESET  (180,5)
12270   PRINT    #3,USING"####.#xC";RQ!
12280  INTERVAL ON
12350   A1!=RQ!
12370  RETURN
12400   RF!=MED!
12410  INTERVAL STOP
12420   PRESET(180,15)
```

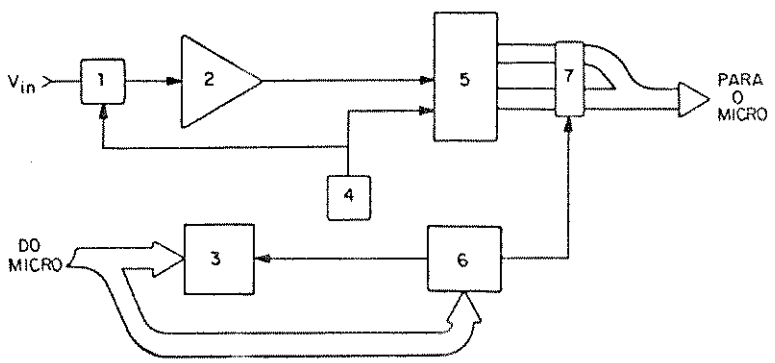
```
12430 COLOR 1
12440   PRINT   #3,USING"####.#";B1!
12450 COLOR 15
12460  PRESET  (180,15)
12470   PRINT   #3,USING"####.#xC";RF!
12540 INTERVAL ON
12550   B1!=RF!
12570 RETURN
65000 CLEAR 200,&HC000
65001 FOR I%=&HC000 TO &HC10B
65002 READ A$:POKE I%,VAL("&H"+A$)
65003 NEXT
65004 GOTO 20
65006 DATA AF,32,14,C1,AF,32,13,C1,AF,32,12,
C1,CD,E1,C0,21,00,18,3A,12,C1,4F,06,
65007 DATA 09,3A,13,C1,87,87,87,87,87,4F,09,
3A,14,C1,84,67,CD,4A,00,6F,26,00
65008 DATA 29,29,29,3A,14,C1,87,87,87,84,67,
22,10,C1,11,15,C1,01,08,00,CD,59,00
65009 DATA CD,70,C0,3A,12,C1,3C,32,12,C1,FE,
20,20,BC,CD,02,C1,3A,13,C1,3C
65010 DATA 32,13,C1,FE,08,20,A7,3A,14,C1,3C,
32,14,C1,FE,03,20,98,CD,EE,C0,C9
65011 DATA 06,08,C5,CD,80,C0,3A,0C,C1,CD,A5,
00,C1,10,F3,C9,AF,32,0D,C1,3A,0C,C1
65012 DATA CB,27,32,0C,C1,3A,0D,C1,21,15,C1,
06,00,4F,09,22,0E,C1,2A,10,C1,09
65013 DATA 01,00,20,09,CD,4A,00,E6,0F,47,3A,
E9,F3,B8,28,1A,CD,4A,00,CB,3F
65014 DATA CB,3F,CB,3F,CB,3F,47,3A,EA,F3,B8,
28,10,2A,0E,C1,7E,E6,80,28,08
65015 DATA 3A,0C,C1,CB,C7,32,0C,C1,2A,0E,C1,
7E,17,77,3A,0D,C1,3C,32,0D,C1,FE,08
65016 DATA 20,A4,C9,21,F5,C0,06,07,7E,CD,A5,
00,23,10,F9,C9,21,FC,C0,06,06
```

Apêndice A

```
65017 DATA 18,F1,1B,41,08,1B,4B,00,01,1B,41,
0D,1B,51,27,3E,0D,CD,A5,00,3E,0A,C3,
```

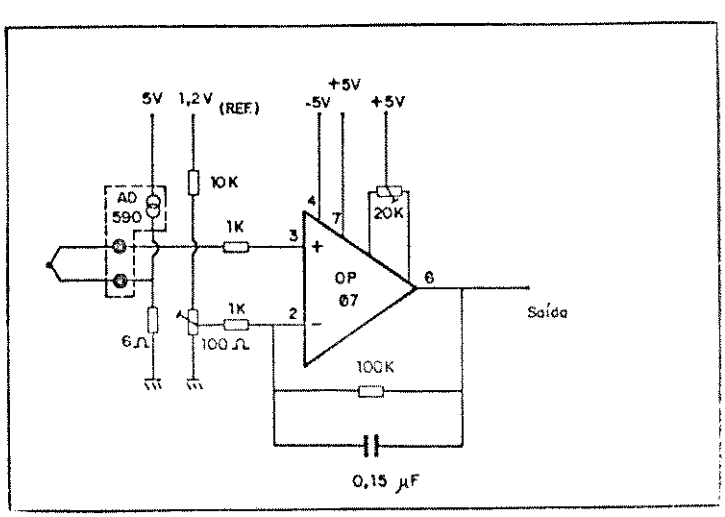
APÊNDICE B

Neste Apêndice apresentamos o circuito elétrico da interface de aquisição de dados.



1 - COMPENSADOR DE JUNÇÃO FRIA
2 - AMPLIFICADOR
3 - ACIONADOR DE RELÉS
4 - FONTE DE TENSÃO DE REFERÊNCIA
5 - CONVERSOR A / D
6 - LÓGICA DE ENDEREÇAMENTO
7 - BUFFERS

FIGURA 1 - Diagrama de blocos do conversor A/D.



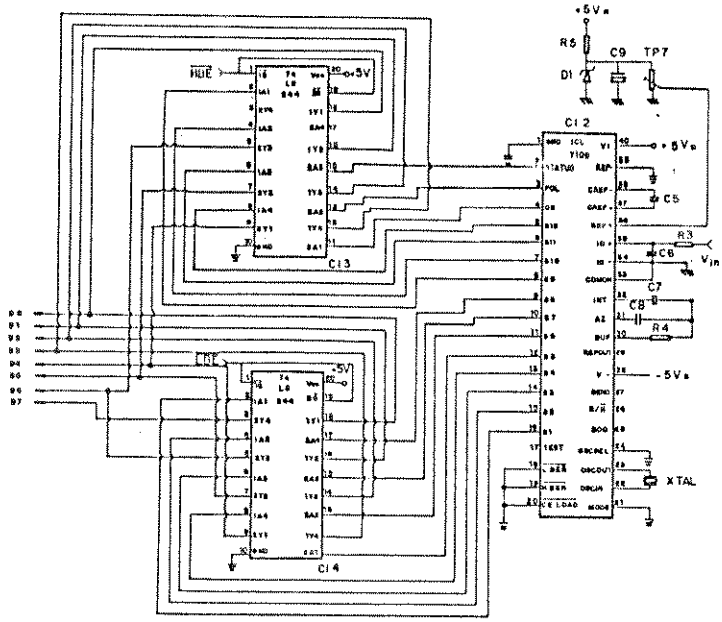


FIG. 3 - CONVERSOR A/D

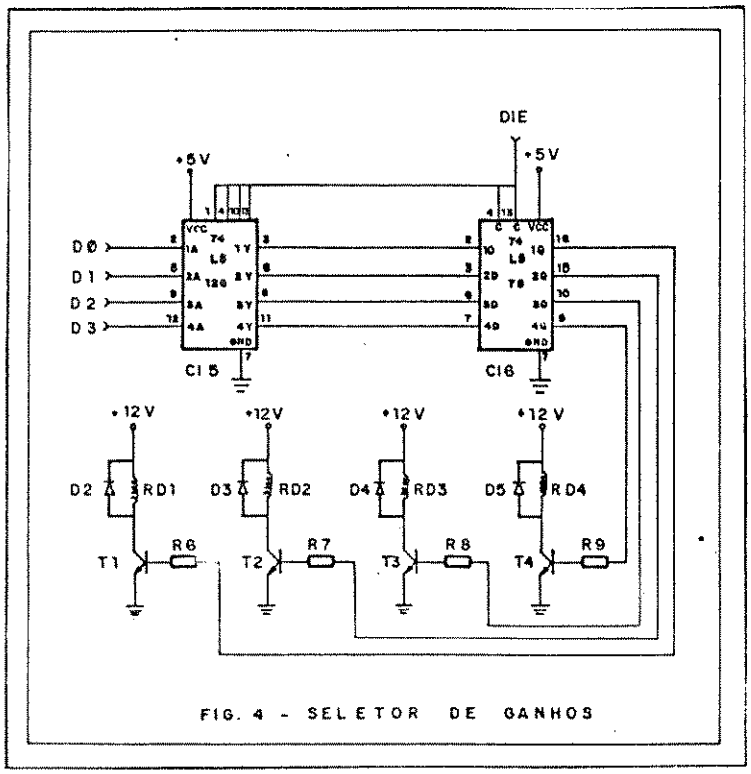


FIG. 4 - SELETOR DE GANHOS

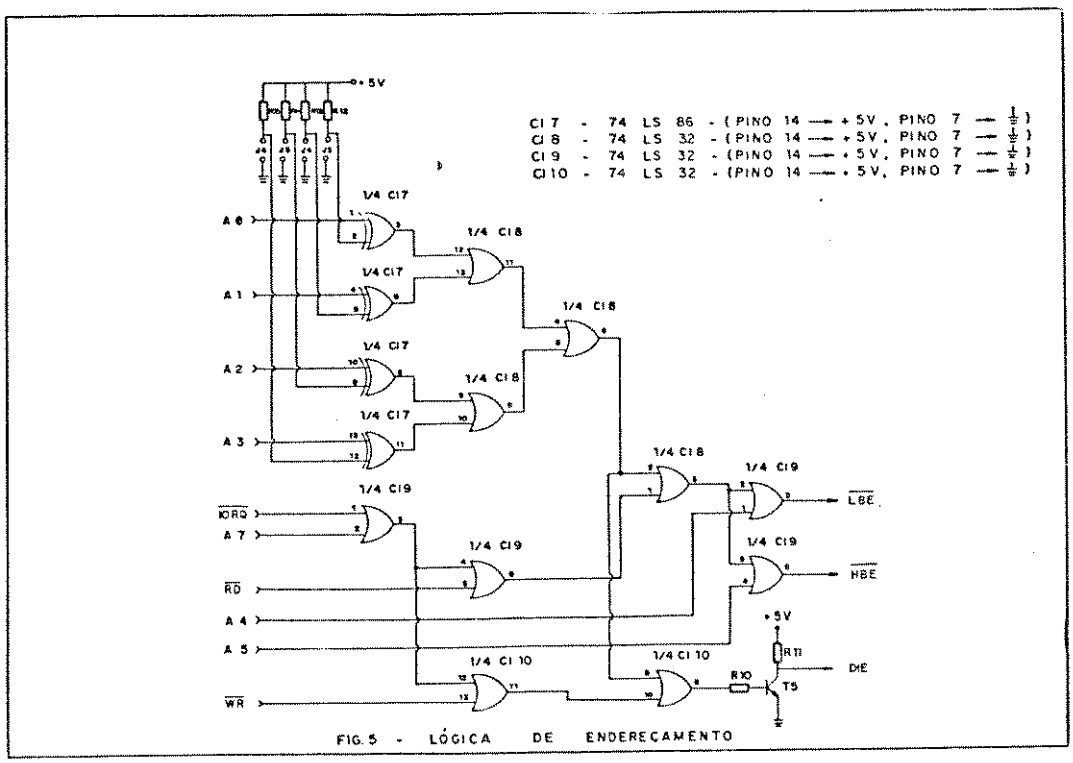


FIG. 5 - LÓGICA DE ENDEREÇAMENTO

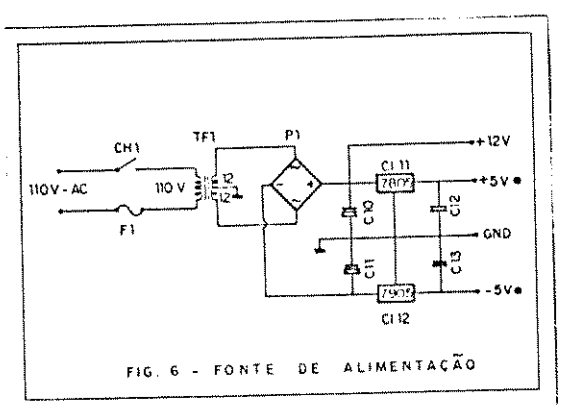


FIG. 6 - FONTE DE ALIMENTAÇÃO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Estão relacionadas a seguir as referências bibliográficas que utilizamos:

1 - D. C. Bennett and B. Sawyer
The Bell System Technical Journal, May 1956, pág. 637
"Single Crystals of Exceptional Perfection and Uniformity by Zone Leveling"

2 - D. T. J. Hurle
North Holland Publications Co.
"Cristal Growth: An Introdution" (1973)
Chapter 8

3 - L. Ekstrom and L. R. Weisberg
Journal of the Eletrochemical Society, April 1962, pág. 327
"Sources of Contamination in GaAs Crystal Growth"

4 - J. L. Richards
Journal of Applied Physics, March 1960, pág. 601
"Growth of Gallium Arsenide by Horizontal Zone Melting"

5 - K. Kurata, J. Shirafuji
Japan Journal Physics 2 (1963), pág. 64
"Growth of Gallium Arsenide Single Crystals by Free Surface Method"

6 - L. Zanotti
Materials Chemistry and Physics 9 (1983), pág.19
"Semi-isulanting GaAs Technology : Recent and Future Developments"

7 - M. Peigen, Y. Jinhua, L. Shouchun, J. Daiwei and Z. Huifang
Journal of Crystal Growth 65 (1983), pág. 243
"A Modified Horizontal Gradient Freeze Technique for Growth of Dislocation-Free Si-Doped GaAs Single Crystals"

8 - F. A. Cunnell, J. T. Edmond and W. R. Harding
Solid State Eletronics 1 (1960), pág. 97
"Technology of Gallium Arsenide"

9 - M. Yamaguchi, Y. Mizushima, S. hirota and H. Noake
Journal of the Eletrochemical Society, March 1966, pág. 294
"Cristobalite Formation on Vitreous Silica Boats and the Relation to the GaAs Crystal Growing"

10 - L. R. Weisberg, J. Blanc and E. J. Stofko
Journal of Eletrochemical Society, July 1962, pág. 642
"On the Crystalinity of GaAs Grown Horizontally in Quarts Boats"

11 - J. M. Parsey, Y. Nanishi, J. Lagowski, H. C. and Gatos
Journal of Eletrochemical Society, April 1981, pág. 936
"Electron Trap-Free Low Dislocation Melt-Grown GaAs"

12 - The Mellen Company Inc.
Publicação Própria - 1982
"The Mellen Gradient Freeze Method - A New Way to Grow Single Crystal Material"

13 - V. A. Presnov, V. A. Selivanova and S. S. Khludkov
Growth of Crystals, vol. 6B, pág. 86, New York 1968
"Preferred Gowth Directions of Gallium Arsenide Crystals"

14 - C. N. Cochran and L. M. Foster
Journal of Eletrochemical Society, Feb. 1962, pág. 149
"Reactions of Gallium with Quartz and with Water Vapor, with Implications in the Sinthesis of Gallium Arsenide"

15 - L. R. Weisberg
The Art and Science of Growing Crystals, pág.381
"Group III-V Compounds"

16 - T. S. Plaskett, J. M. Woodall, A. Segmuller
Journal of Electrochemical Society, Jan. 1971, pág. 115
"The Effect of Growth Orientation on the Crystal Perfection of Horizontal Bridgman Grown GaAs"

17 - F. Moravec and M. Pelikan
Crystal Res. and Technology 20 (1985), pág. 21
"Horizontal Bridgman Growth of GaAs Single Crystals"

18 - M. E. Straumanis and C. D. Kim
Journal of the Electrochemical Society, Oct. 1964, pág. 1186
"Growth of As_2O_3 on GaAs"

19 - G. Long and L. M. Foster
Journal of the Electrochemical Society, Dec. 1962, pág. 1176
"Aluminum Nitride Containers for the Synthesis of GaAs"

20 - K. K. Ozolis and E. Y. Kohorish
Growth of Crystals, vol. 4, pág. 158, 1966
"Production of Mono Crystals of Gallium Arsenide"

21 - J. G. Grabmaier and C. B. Watson
Physica Status Solidi 32 (1969), K13
"Dislocation Ecth Pits in Single Crystal GaAs"

22 - J. M. Parsey, Y. Nanishi, J. Lagowski and H. C. Gatos
"Bridgman-Type Apparatus for the Study of Growth-Property Relationships: Arsenic Vapor Pressure-GaAs Property Relationship"

23 - P. D. Greene
Journal of Crystal Growth 50 (1980), pág. 612
"Growth of GaAs Ingots With High Free Electron Concentrations"

24 - N. Yememdjian and B. A. Lombos
Journal of Crystal Growth 56 (1982), pág. 163
"Heat Pipe Assisted Zone Melter for GaAs"

25 - M. M. Faktor and J. L. Stevenson
Journal Electrochemical Society, April 1978, pág. 621
"The Dectection of Strutural Defects in GaAs by Electrochemical Etching"

26 - Charles A. Knight
D. Van Nostrand Company (1967)
"The Freezing of Supercooled Liquids"

27 - W. Bardsley, D. T. J. Hurle and J. B. Mullin
North Holland Publishing Company (1977)
"Crystal Growth: A Tutorial Approach"

28 - K. A. Jackson
ASM Cleveland (1958), pág. 174
"Liquids Metals and Solidification"

29 - H. J. Leamy and K. A. Jackson
J. Appl. Phys. 42, 2121 (1971)

30 - G. H. Gilmer, H. J. Leamy, K. A. Jackson and H. Reiss
J. Cryst. Growth 24/25, 499 (1976)

31 - J. D. Weeks and S. T. Chui
Phys. Rev. B14, 4978 (1976)

32 - H. Van Beijeren
Phys. Rev. Lett. 38, 993 (1977)

33 - H. J. Leamy, G. H. Gilmer and K. A. Jackson
Ed. J. M. Blakely, Acad. Press., pág. 121 (1975)
"Surface Physics of Materials"

34 - K. A. Jackson
Ed. Ued and Mullin, North Holland, pág. 21 (1975)
"Crystal Growth and Caracterization"

35 - P. W. Bridgman
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 305 (1925)

36 - F. Stober
Z. Krist. 61, 299 (1925)

37 - D. C. Stockbarger
Rev. Sci. Instr. 7, 133 (1936)

38 - J. Czochralski
Z. Phys. Chem. 92, 219 (1918)

39 - S. Kyropoulos
Z. Anorg. Chem. 154, 308 (1926)

40 - A. Verneuil
C. R. Acad. Sci. Paris 135, 791 (1902)

41 - P. H. Keck, W. Van Horne, J. Soled and A. MacDonald
Rev. Sci. Instr. 25, 331 (1954)

42 - A. S. Jordan
J. Appl. Phys. 51, 2218 (1980)

43 - Manual Kanthal
Bulten Kanthal AB, Hallstahammar, Suécia, 1971.

44 - Catálogo de Refratários Baby e Wilcox
Baby e Wilcox, 1984.

45 - Ray Marston[1]
Radio & Eletronics World, Setember 1982.

46 - Analog Devices Catalog 1986

47 - G. I. Yepifanov e Yu. A. Mom
Mir Publishers Moscow, 1979
"Introdution To Solid-State Eletronics"

48 - B. D. Cullity
Addison-Wesley Publishing Co. Inc., 1978
"Elements Of X-Ray Diffraction"

49 - R. K. Willardson and A. C. Beer
Academic Press, 1972
"Semiconductors and Semimetals", vol. 8

---

[1] Agradeço ao Eng. Rodolfo do FTI-Lorena por esta referência.

50 - D. J. Ashen, P. D. Dean, D.T.J. Hurle,
J. B. Mullin, A. M. White and P. D. Greene
J. Phys. Chem. Solids 1975, Vol. 36, pp. 1041
"The Incorporation And Characterization Of
Acceptors In Epitaxial GaAs"

51 - Catálogo Sumitomo 1986

52 - S. M. Sze
Wiley-Interscience Publication, 1981
"Physics Of Semiconductor Device"

53 - M. S. Abrahams and C. J. Buiocchi
Journal of Applied Physics, Vol. 36, n. 39, 1965
"Etching Of Dislocations On The Low Index
Faces Of GaAs"

54 - Paulo de Tarso
Bíblia Sagrada
I Epístola aos Tessalonicenses, cap.5, vers. 18