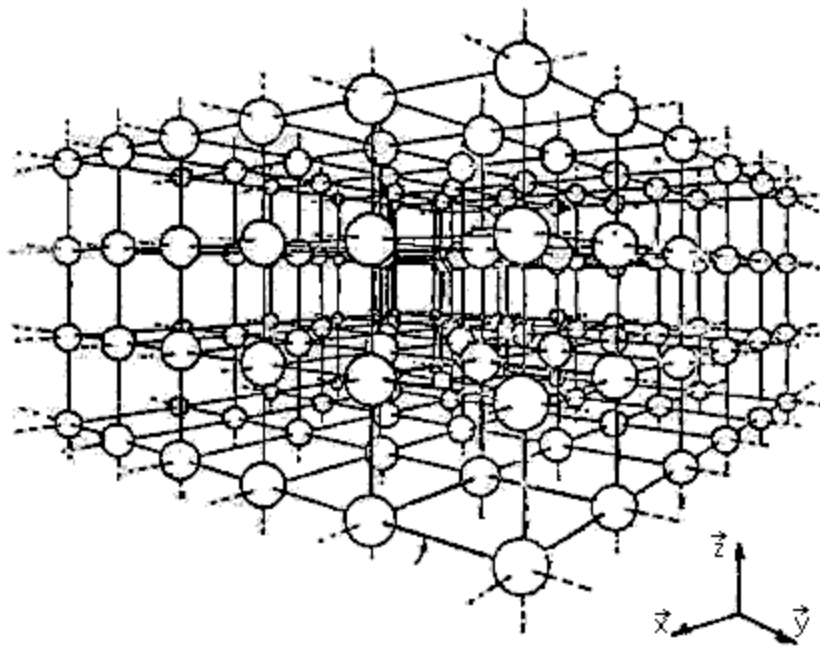


## Estrutura da Matéria - Cristais

Neste capítulo, estudaremos uma das formas da estrutura da matéria, a chamada estrutura cristalina. Na estrutura monocristalina, todos os átomos ocupam posições regulares no espaço, que se repetem indefinidamente, como ilustrados na Fig. 4.1a. Quando átomos ocupam posições regulares sem se repetirem indefinidamente, mas apenas em pequenas regiões, temos uma estrutura policristalina. Em material policristalino temos um agregado de pequenos grãos, cuja estrutura interna é cristalina, sendo que a direção do arranjo cristalino de um grão não apresenta relação com a direção dos seus vizinhos, como indicado na Fig. 4.1b. Aumentando o grau de desordem ao extremo temos o que é chamado de material amorfo. Neste caso, não há regularidade nenhuma nas posições ocupadas pelos átomos, como ilustrado na Fig. 4.1c. Assim, podemos classificar os sólidos em materiais monocristalinos, policristalinos e amorfos. Os materiais utilizados em engenharia elétrica podem estar em uma destas estruturas. Essencialmente todos os metais, parte relevante das cerâmicas e certos polímeros cristalizam-se quando são solidificados. Neste capítulo estudaremos conceitos de cristalografia e defeitos em cristais, motivado pelo fato dos semicondutores usados nos componentes eletrônicos serem do tipo monocristalino.



a) Monocristal

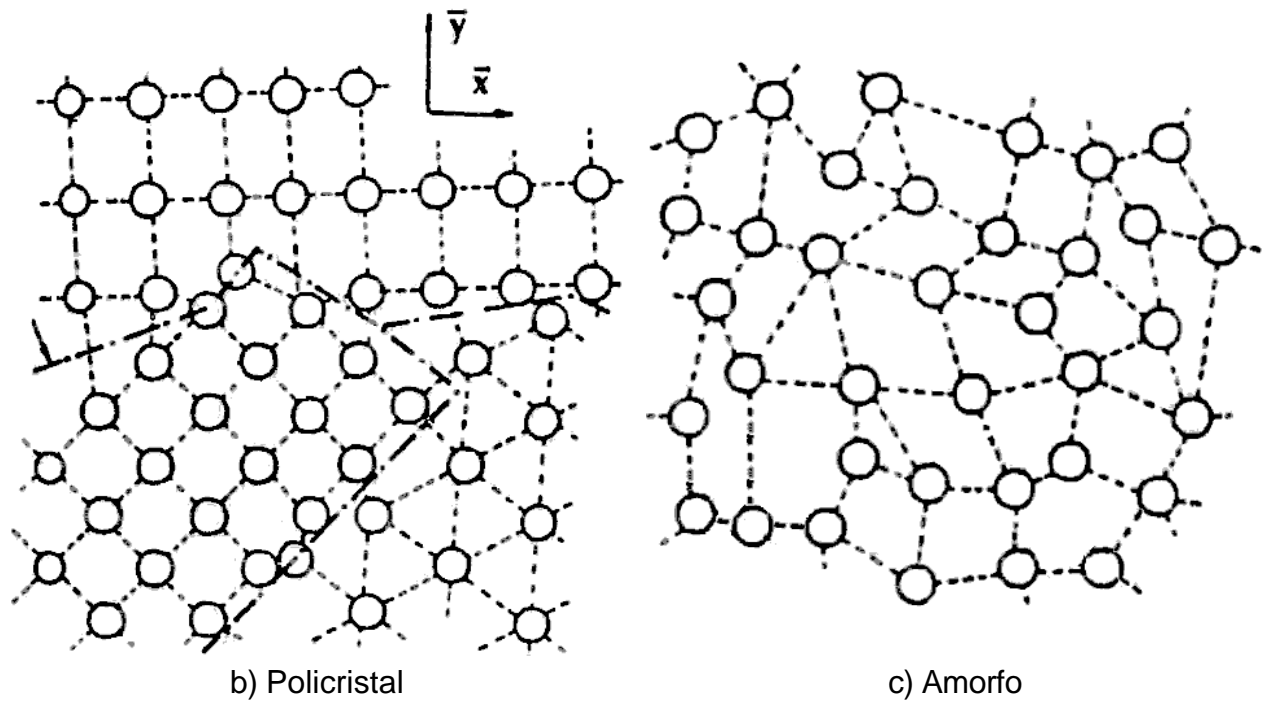


Fig. 4.1 Representação do arranjo atômico de materiais em estrutura a) monocristalina, b) policristalina e c) amorfa.

## 4.1 Conceitos de Cristalografia

### a) Rede, base e estrutura cristalina:

Uma estrutura cristalina pode ser descrita pela combinação de uma rede cristalográfica e de uma base. A rede cristalográfica é uma descrição geométrica e a base descreve como os átomos são alocados em torno de cada ponto da rede geométrica. A Fig. 4.2 ilustra esta definição (estrutura cristalina = rede + base). A rede é definida por meio de três vetores  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ , e  $\vec{c}$ , tal que:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.1)$$

com  $u$ ,  $v$  e  $w$  inteiros, resultando que os pontos  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  sejam idênticos, ou seja, ambos com os mesmos arranjos de átomos ao seu redor. Na Fig. 4.3 apresentamos um outro exemplo de estrutura cristalina, descrito neste caso, por uma rede cúbica de faces centradas (um ponto de rede em cada vértice do cubo e um outro ponto em cada centro de face) e uma base de dois átomos distantes entre si por metade de um lado do cubo. Esta estrutura corresponde a cristais de NaCl, entre outros. Podemos alocar, por exemplo, um átomo de Na em cada ponto da rede e um átomo de Cl correspondente distante metade do lado do cubo numa das direções  $x$ ,  $y$  ou  $z$ . Desta forma teremos todos os átomos de Na (pontos cheios) e de Cl (pontos vazios) da Fig. 4.3.

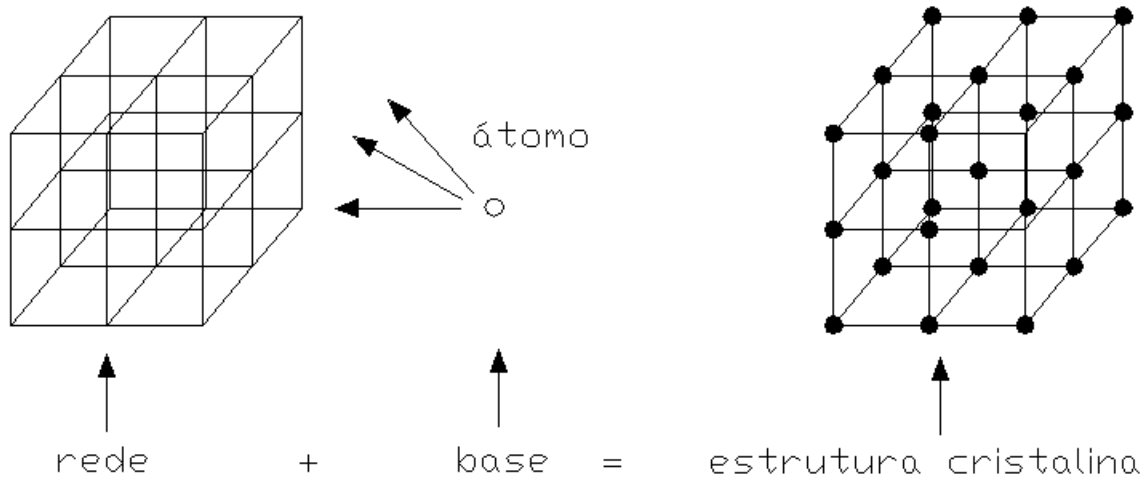


Fig. 4.2 Ilustração de uma rede cúbica simples (a) e de uma base composto por um único átomo (b), como descrição de estrutura cristalina (c).

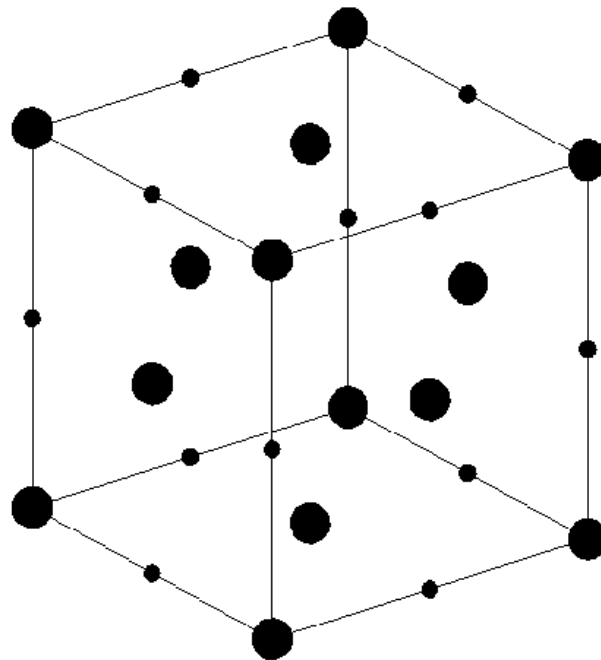


Fig. 4.3 Ilustração de uma rede cúbica de faces centradas de base 2, como no caso do cristal de NaCl.

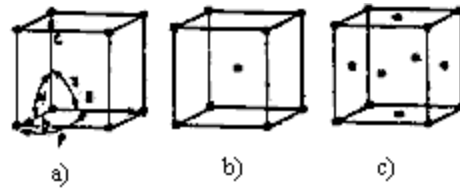
**b) Células Cristalográficas e Sistema Cristalinos:**

*Célula unitária:* Uma rede pode ser descrita também por uma célula (paralelepípedo) que transladado n vezes nas direções x, y e z, gera toda a rede cristalográfica.

*Célula primitiva:* é a menor célula unitária que transladada n vezes nas três direções, gera toda a rede.

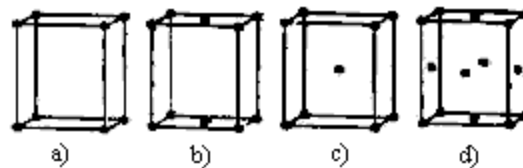
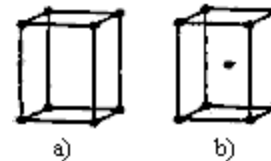
*Células de Bravais:* Bravais demonstrou que só podem existir 14 tipos de células unitárias, ou seja, todas as redes cristalográficas possíveis podem ser geradas por 14 tipos de células. Estas células são chamadas de células de Bravais e podem ser agrupadas em 7 sistemas de células: 1) sistema cúbico (simples, de corpo centrado e de

faces centradas); 2) sistema tetragonal (simples e de corpo centrado); 3) sistema ortorrômbico (simples, de bases centradas, de corpo centrado e de faces centradas); 4) sistema monoclínico (simples e de bases centradas); 5) sistema triclínico; 6) sistema trigonal ou romboédrica e 7) sistema hexagonal. A Fig. 4.4 mostra as 14 células de Bravais agrupadas nos 7 sistemas, juntamente com as suas definições de tamanhos relativos dos lados e dos ângulos.

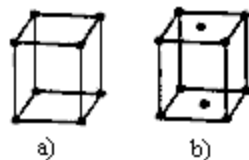


Sistema cúbico: a) cúbico simples; b) cúbico de corpo centrado; c) cúbico de faces centradas

Sistema tetragonal: a) tetragonal simples; b) tetragonal de corpo centrado



Sistema ortorrômbico: a) ortorrômbico simples; b) ortorrômbico de bases centradas; c) ortorrômbico de corpo centrado; d) ortorrômbico de faces centradas



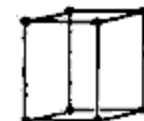
Sistema monoclínico: a) monoclinico simples; b) monoclinico de bases centradas



Sistema triclínico



Sistema trigonal



Sistema hexagonal

Fig. 4.4 Apresentação das 14 células unitárias de Bravais agrupadas em 7 sistemas.

c) Exemplos de redes e materiais:

Como já foi dito, os diferentes materiais podem formar-se em estruturas cristalinas descritas por uma das redes de Bravais. Como exemplos de materiais cristalinos nas diferentes redes temos:

- rede cúbica simples e base 2: CsCl
- rede cúbica de corpo centrado e base 1: Cr, Li, Ba, Nb, Cs, W
- rede cúbica de faces centradas e base 1: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Ag
- rede cúbica de faces centradas de base 2: C (diamante), Si, Ge, GaAs, InP, NaCl

Discutimos agora a rede tipo diamante em maior detalhe. Ela é uma rede cúbica de faces centradas com base 2, sendo que um átomo é alocado nos pontos da rede e o segundo átomo é alocado nas direções da diagonal do cubo, a uma distância de  $1/4$  da dimensão desta diagonal. A Fig. 4.5 mostra os átomos alocados em um cubo da rede do diamante. Além dos átomos alocados nos pontos da rede observa-se 4 átomos internos ao cubo em direções paralelas à diagonal e distantes do seu par, de  $1/4$  da dimensão da diagonal, como já dissemos acima. Uma descrição similar já foi apresentada no capítulo anterior, ver Fig. 3.6b. A rede do diamante pode ser vista também como duas redes cúbicas de faces centradas de base 1 e entrelaçadas, com distância de uma rede em relação à outra de  $1/4$  da dimensão da diagonal do cubo, como ilustrado na Fig. 4.6. A célula unitária cúbica de face centrada e base dois não é no entanto a única célula unitária e nem é a célula primitiva para descrever o cristal de diamante. A célula primitiva é uma célula romboédrica ou trigonal mostrada na Fig. 4.7. Esta célula possui vetores axiais de  $a\sqrt{2}$  ( $a$  é o lado do cubo) com ângulo de  $60^\circ$  entre eles. O volume da célula corresponde a  $1/4$  do volume do cubo. Embora esta célula seja a primitiva e de menor volume possível, ela não é a mais prática para ser utilizada. O sistema cúbico é mais conveniente e por isto mais utilizado.

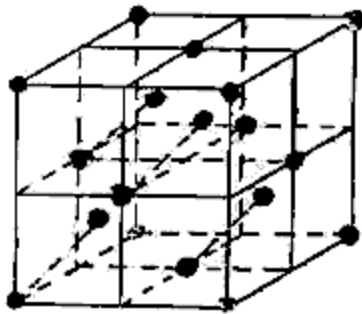


Fig. 4.5 Célula unitária do diamante, composta por rede cúbica de faces centradas e base 2.

A importância da estrutura cristalina do diamante deve-se ao fato dos semicondutores Si, Ge, GaAs e outros semicondutores compostos tipo III-V, apresentarem a mesma estrutura cristalográfica do diamante. No caso dos semicondutores compostos tipo III-V como o GaAs, InP e outros, a base é constituída por um átomo de Ga (elemento da coluna III) e um átomo de As (elemento da coluna V). Neste caso podemos visualizar como sendo uma rede cúbica de faces centradas simples de átomos de Ga entrelaçada com uma rede similar composta por átomos de As. No caso dos semicondutores compostos, esta rede ainda recebe a denominação de “zincblende”.

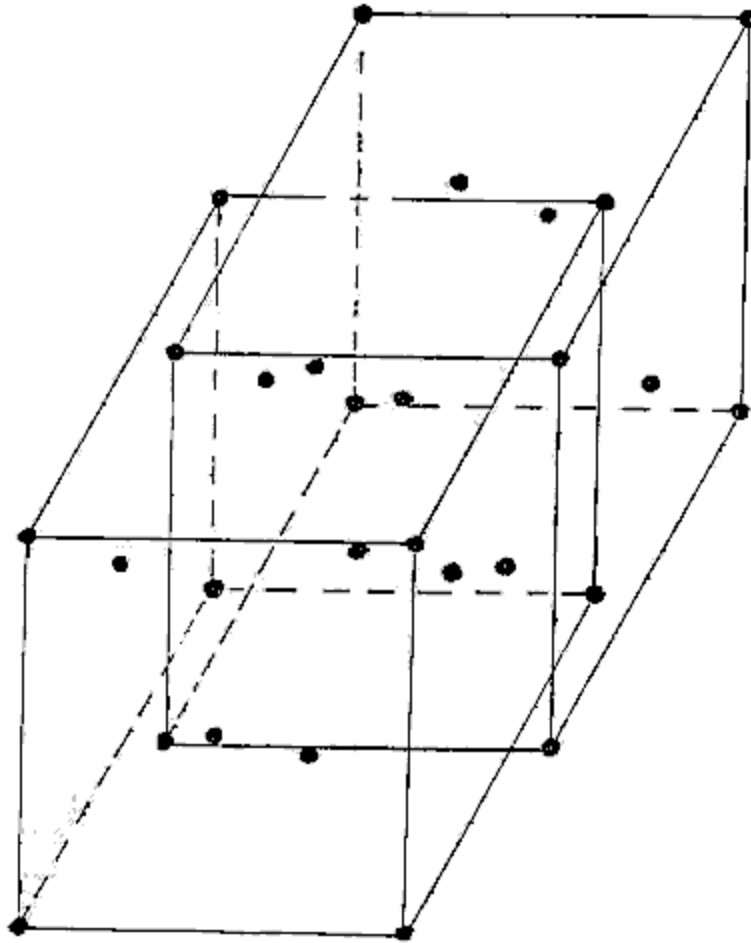


Fig. 4.6 Ilustração da rede do diamante como formada por duas redes entrelaçadas de redes cúbicas de faces centradas e base um.

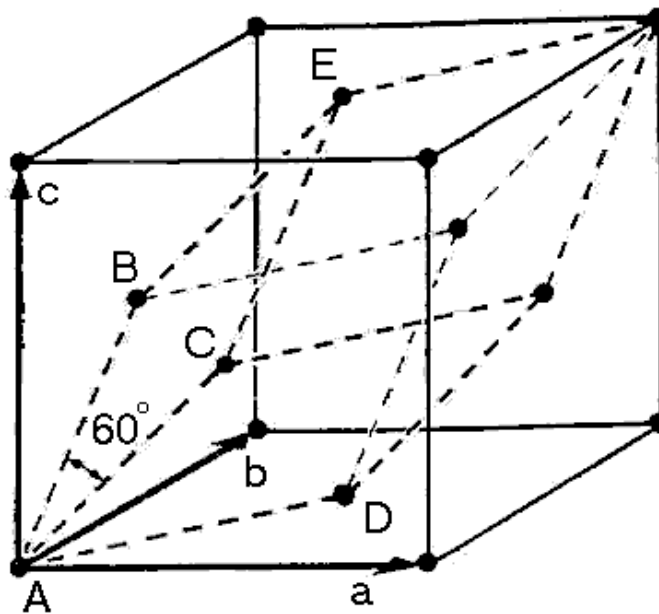


Fig. 4.7 Ilustração da célula primitiva do cristal tipo diamante, sendo uma célula romboédrica.

#### d) Polimorfismo e relação estrutura cristalina - propriedades

Polimorfismo é um fenômeno que significa uma mesma substância poder ser encontrada em mais de um tipo de rede cristalina. Alguns materiais apresentam polimorfismo e outros não. No caso da substância ser composta por um único elemento químico, o polimorfismo é chamado de alotropia. Como exemplos de formas alotrópicas de materiais temos:

- cristais de carbono: podem ser encontrados na forma de rede tipo diamante, como discutido acima, bem como na forma de rede cristalina de grafite, ou seja, em anéis hexagonais de carbono.
- cristais de ferro: podem apresentar-se em estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, normal à temperatura ambiente, bem como em estrutura cristalina cúbica de faces centradas, normal para temperatura acima de 912 °C.

Cabe ressaltar que as propriedades dos cristais dependem fortemente da forma de rede cristalina da sua estrutura. Materiais em suas diferentes estruturas polimórficas ou alotrópicas apresentam propriedades distintas. Como exemplo claro desta afirmação temos a comparação entre as propriedades do diamante e do grafite. Enquanto o diamante é um material extremamente duro e isolante elétrico, o grafite é mole e um bom condutor elétrico.

## 4.2 Definições de Planos e Direções Cristalográficas

Os átomos de um cristal definem uma série de planos. Tomemos por exemplo uma rede cristalina cúbica, como ilustrado na Fig. 4.8. O plano dos átomos da face do cubo forma o plano batizado de (100), o plano passando pela diagonal vertical do cubo forma o plano batizado de (110) enquanto que um plano passando pela diagonal inclinada do cubo como na Fig. 4.8c define o plano chamado (111).

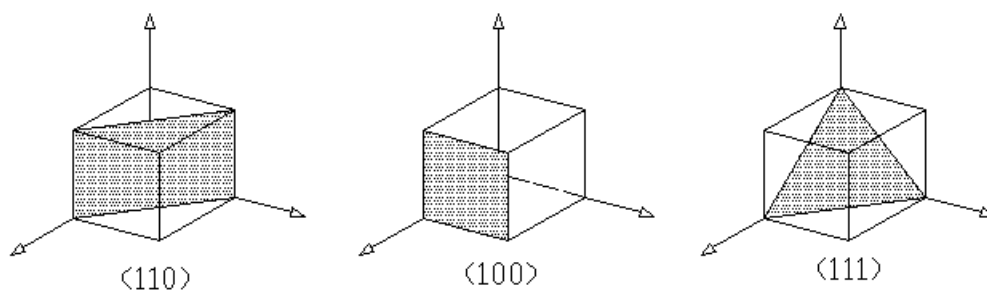


Fig. 4.8 Ilustração dos planos cristalográficos a) (100), b) (110) e c) (111).

O conhecimento dos planos de cristais é importante, dado que, muitas das propriedades dos materiais variam conforme o plano usado para medir a propriedade. Como exemplo de propriedade que varia conforme o plano, temos os chamados planos de clivagem dos cristais, conhecido empiricamente desde os primórdios da humanidade. Os cristais podem ser clivados com maior facilidade ao longo de certos planos cristalográficos. Esta propriedade está relacionada com o número de ligações químicas e

as forças destas ligações perpendiculares ao plano em questão. Quanto menor este número e/ou menor as intensidades das ligações, mais fácil a separação do cristal ao longo deste plano.

Os planos são identificados por um conjunto de três números constituindo os índices de Miller do plano. Estes índices são formados pela seguinte regra:

- calcula-se as distâncias à origem dos pontos das interseções do plano com os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , em número de unidades de parâmetros de rede,  $a$ . Assim, relativo ao plano da Fig. 4.9 temos as seguintes distâncias: a) no eixo  $x$ ,  $OA = 2$ ; b) no eixo  $y$ ,  $OB = 2$  e no eixo  $z$ ,  $OC = 1$ .
- toma-se os inversos dos valores encontrados acima, no caso temos:  $1/OA = 1/2$ ,  $1/OB = 1/2$  e  $1/OC = 1$ .
- reduz-se agora as frações acima a números inteiros que guardam entre si as mesmas relações. No nosso exemplo teremos que multiplicar todos por 2, obtendo-se os índices 1,1,2. Desta forma, o plano fica definido como o plano (1,1,2).

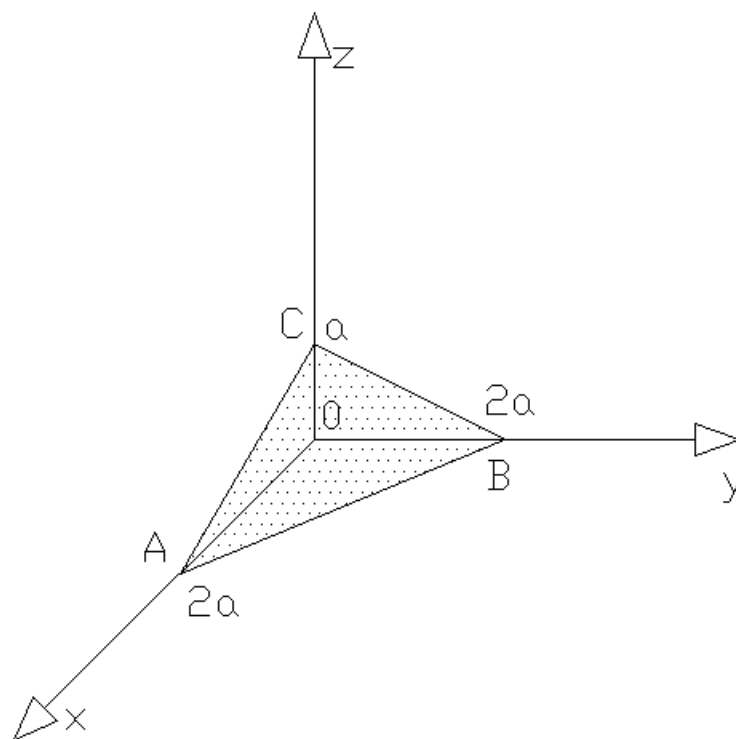


Fig. 4.9 Ilustração do plano (1,1,2) como exemplo da definição dos índices de Miller.

Analogamente podemos definir direções cristalográficas. Estes são expressos também por três números inteiros que mantêm a mesma relação que os componentes de um vetor na direção considerada. Os componentes de um vetor são dados como múltiplos dos vetores de base da rede geométrica, como indicado na Fig. 4.10. Por exemplo, a direção da diagonal de um paralelepípedo tem as componentes  $1a$ ,  $1b$  e  $1c$ . Como conseqüência, esta direção é definida com  $[1,1,1]$ .



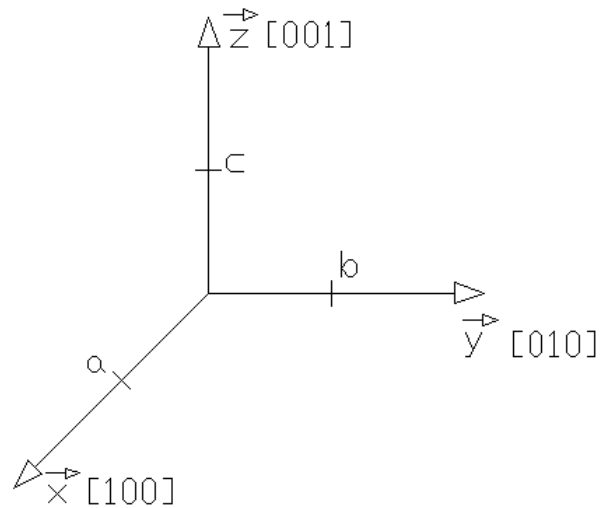


Fig. 4.10 Representação das direções dos vetores da base de uma rede cristalina.

Enquanto um plano é definido pelos índices de Miller indicados entre parênteses, os índices da direção são expressos entre colchetes. É simples demonstrar a seguinte propriedade dos índices que é válido para as redes cúbicas: a direção  $[l,m,n]$  é perpendicular ao plano  $(l,m,n)$ . É imediato ver por exemplo que a direção  $[1,0,0]$  é perpendicular ao plano  $(1,0,0)$ .

Do ponto de vista cristalográfico, existem várias direções e planos que são equivalentes, cuja ordem dos índices de Miller só dependeram da escolha arbitrária da origem e dos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Desta forma, as direções  $[1,0,0]$ ,  $[0,1,0]$  e  $[0,0,1]$  são cristalograficamente equivalentes. Estas direções equivalentes devem ser expressas entre os símbolos  $\langle$  e  $\rangle$ . No caso das três direções equivalentes citadas, devemos escrever direções  $\langle 1,0,0 \rangle$ . Analogamente, como exemplo de planos cristalograficamente equivalentes temos os planos  $(1,0,0)$ ,  $(0,1,0)$  e  $(0,0,1)$ . Planos cristalográficos equivalentes devem ser expressos entre parênteses. No caso dos três planos equivalentes citados, devemos escrever planos  $\{1,0,0\}$ . No caso, os planos  $\{1,0,0\}$  englobam os planos formados pelas seis faces do cubo como ilustrado na Fig. 4.11.

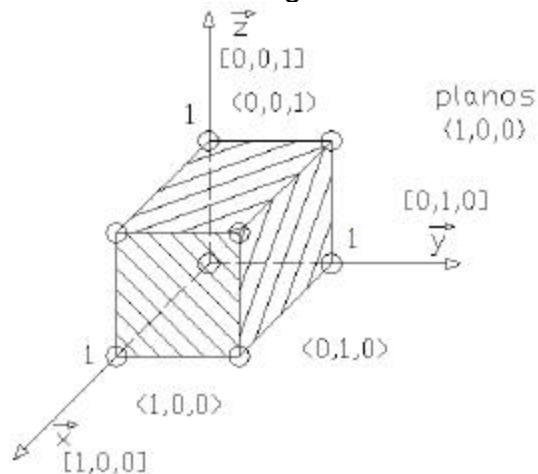


Fig. 4.11 Ilustração do conjunto de planos equivalentes  $\{1,0,0\}$  incluindo os seis planos das faces do cubo.

### 4.3 Determinação da Estrutura de um Cristal

O aluno deve-se perguntar: como afinal sabemos que um dado material é cristalino e qual a sua rede e base correspondentes? A resposta a esta questão é dada pela técnica de difração de raio X. Difração de raios X produz difratogramas que permitem a determinação das respostas da questão acima. Detalhes desta técnica podem ser aprendidas em disciplinas específicas de cursos de Física. Apresentaremos aqui apenas o princípio da técnica. Se incidirmos uma radiação de raio X sobre um sólido, esta irá espalhar-se nos diversos planos formados pelo cristal. Se as ondas espalhadas nos diversos planos, tiverem diferenças de caminho como múltiplo do comprimento de onda, teremos uma interferência construtiva, como ilustrado na Fig. 4.12. A interferência construtiva ou destrutiva (no caso da diferença de caminho ser múltiplo ímpar de meio comprimento de onda) ocorre dependendo do ângulo de incidência e de difração, do comprimento de onda e da distância entre os planos paralelos, de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $d$  a distância entre planos paralelos,  $\lambda$  o comprimento de onda do raio X e  $\theta$  o ângulo de incidência.

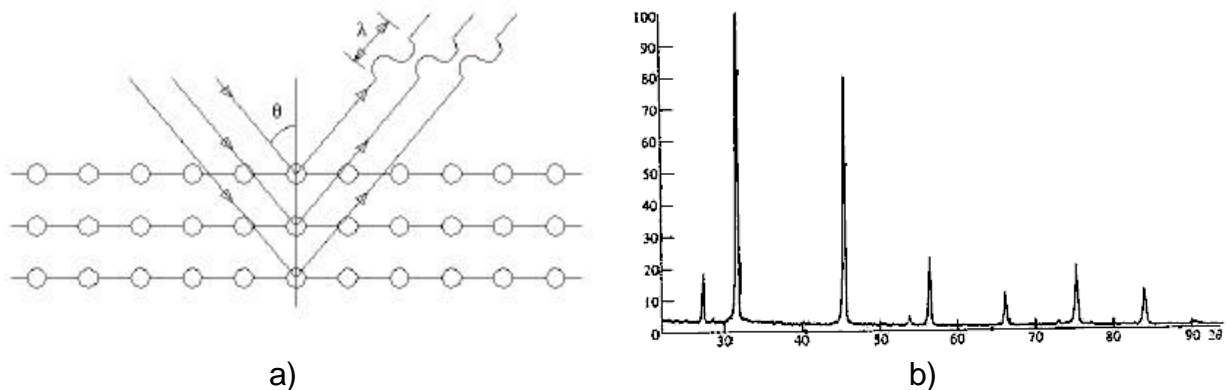


Fig. 4.12 a) Ilustração do fenômeno de difração de raio X por planos cristalográficos e b) um exemplo de difratograma produzido.

### 4.4 Defeitos em Cristais

Podemos afirmar que não existem cristais perfeitos na prática. Todos os cristais possuem defeitos em maior ou menor densidade e dimensão. Neste item descreveremos os vários defeitos possíveis de serem encontrados. Em termos de dimensionalidade podemos classificar os defeitos em a) pontuais, b) lineares, c) planares e d) volumétricos.

#### a) Defeitos pontuais:

Os defeitos pontuais são defeitos a nível atômico, ou seja de dimensionalidade 0, como ilustrados na Fig. 4.13. Entre os defeitos pontuais listamos:

- vacância, é uma posição da rede sem átomo. Este defeito é gerado sempre que tivermos temperatura maior que 0 K, ou seja, ele é gerado por considerações

termodinâmicas. Sua concentração aumenta exponencialmente com a temperatura, dada pela seguinte relação do tipo Arrhenius:

$$n_v = N_0 e^{-E_{av}/kT} \quad (4.3)$$

onde:  $N_0$  é o número de posições de ponto da rede cristalina por  $\text{cm}^3$ ,  $E_{av}$  é a energia de ativação, ou seja, a energia necessária para gerar o defeito,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

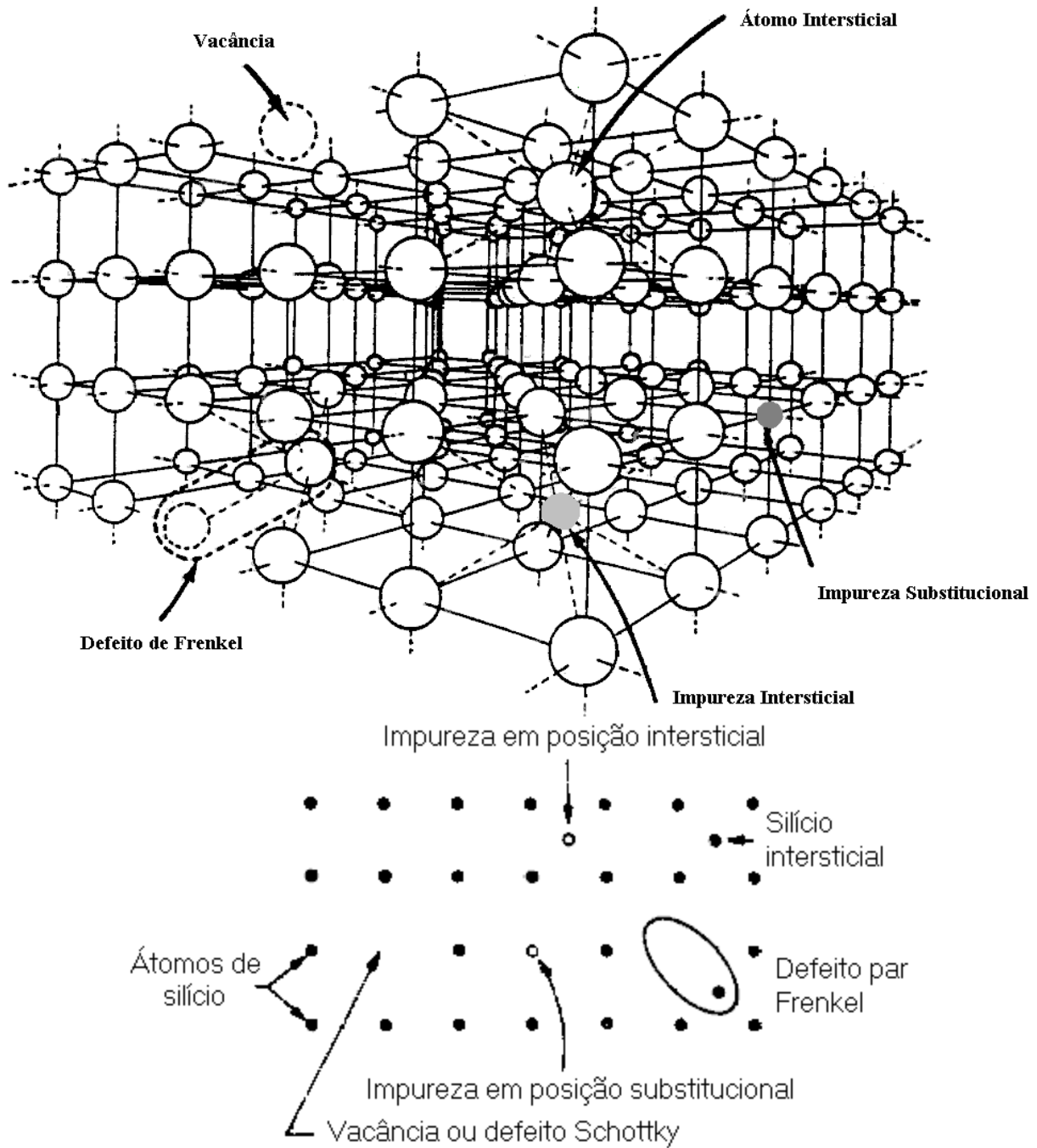


Fig. 4.13 Indicação dos tipos de defeitos pontuais: vacância, auto-intersticial, par Frenkel, impureza substitucional e impureza intersticial.

- auto-intersticial, é um átomo do próprio material (Si, por exemplo) em posição fora da posição de ponto da rede. Sua densidade no material também é determinada termodinamicamente e dada por:

$$n_i = N_0 e^{-E_{ai}/kT} \quad (4.4)$$

onde os termos são similares ao caso da expressão 4.3.

- par Frenkel, corresponde à formação do par vacância / auto-intersticial.
- anti-sítio, é um defeito que pode ocorrer quando temos um cristal formado por um composto, como é o caso do semicondutor GaAs e outros. A troca de posições de um átomo de Ga com um átomo As resulta num defeito que é chamado de anti-sítio.
- impureza substitucional, corresponde à presença de um átomo estranho ao material em posição de ponto da rede. Muitas vezes é desejada a presença de certas impurezas, em concentrações especificadas, em posições substitucionais, como é o caso das impurezas tipo dopante do semicondutor.
- impureza intersticial, corresponde à presença de um átomo de elemento estranho ao material em posição fora de ponto da rede. Normalmente não se deseja este tipo de defeito. A maioria de defeitos de impurezas intersticiais, tais como metais, são prejudiciais ao funcionamento da maioria dos dispositivos.

Dos defeitos pontuais descritos acima, estes são do tipo intrínsecos, exceto os últimos dois que são extrínsecos (elementos estranhos ao material do cristal). Os defeitos intrínsecos sempre estão presentes no cristal em níveis determinados por considerações termodinâmicas. Estes defeitos são até necessários para permitir a entrada no cristal de impurezas tipo dopantes, usados na fabricação dos dispositivos, os quais por sua vez também constituem defeitos necessários.

#### *b) Defeitos lineares:*

São defeitos de dimensionalidade 1. São linha de defeitos produzidos por discordância de um plano de átomos, como ilustrado na Fig. 4.14. Estes defeitos podem ser do tipo:

- discordância de cunha ou de borda, onde um dado plano cristalográfico termina abruptamente, deixando seus últimos átomos com ligações químicas incompletas. Estas discordâncias podem mover-se no cristal se houver energia térmica suficiente, indo por exemplo para a superfície. Vem daí o nome de discordância de borda.
- discordância tipo parafuso ou espiral. Neste caso temos um deslocamento de parte do cristal em relação ao resto, torcendo as ligações químicas como mostrado na Fig. 4.14b. A discordância é o eixo em torno do qual temos a torção do cristal.
- discordância em anel. Este é um caso particular de discordância de cunha, onde o plano cunha não alcança a superfície, mas está totalmente embebido no cristal.

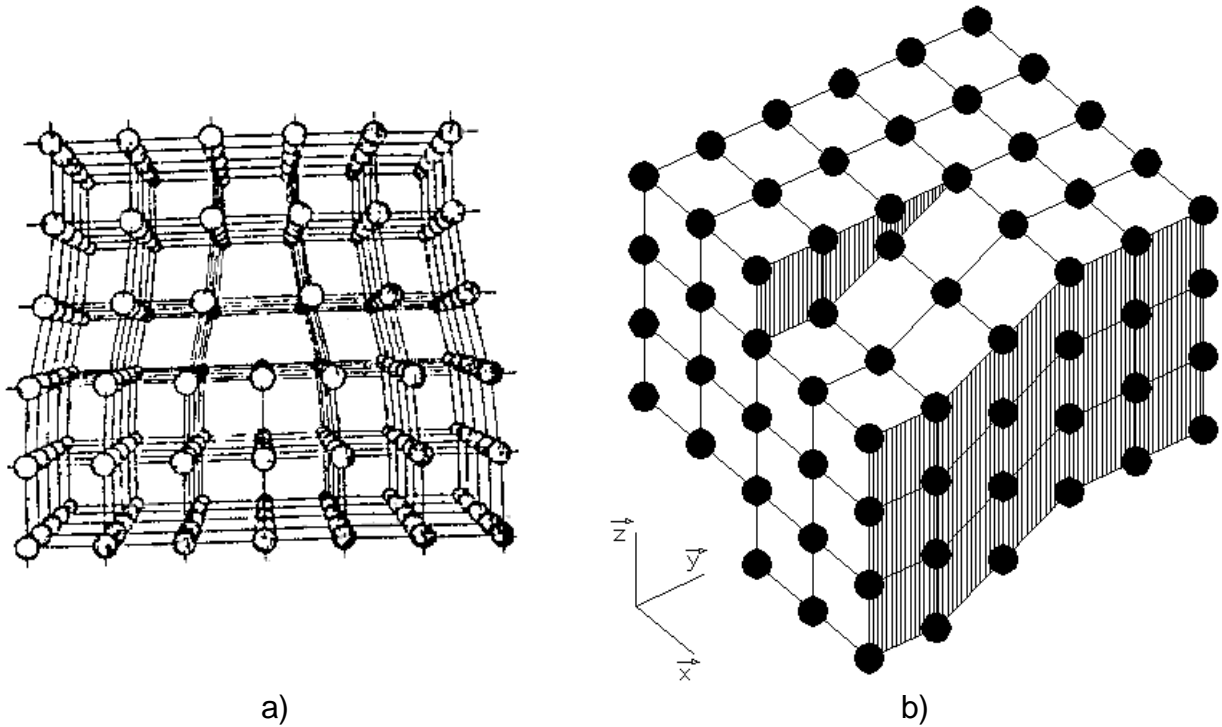


Fig. 4.14 Ilustração de uma discordância a) de cunha ou de borda e b) tipo parafuso ou espiral.

A maioria dos defeitos lineares tipo discordâncias terminam nas superfícies na forma de um ponto atômico, invisível portanto mesmo por microscópio óptico ou eletrônico de varredura. As discordâncias podem ser formadas durante o processamento do material e/ou de dispositivo. Por exemplo, se depositarmos sobre uma lâmina de cristal uma camada de outro material com coeficiente de dilatação térmica bem distinta e submetê-lo a um ciclo térmico, o esforço criado na interface pode ser suficiente para deslizar partes do cristal ao longo de algum plano cristalográfico, criando assim a discordância. O aquecimento não uniforme do material cristalino também pode gerar uma tensão mecânica suficiente para envergá-lo e assim criar discordâncias.

### c) Defeitos Planares:

Neste caso temos defeitos em forma bi-dimensional, ou seja, formando um plano. Como defeitos planares temos os seguintes:

- defeitos de empilhamento (“stacking faults” em Inglês), refere-se ao crescimento de um plano extra dentro do cristal. Este erro pode ser formado durante o crescimento do cristal ou mesmo durante o processamento posterior do mesmo, onde um excesso de auto-intersticiais pode agrupar-se de forma gradual e ordenada, para crescer um plano extra. A falha de empilhamento pode ser do tipo extrínseco, quando temos um plano extra, ou do tipo intrínseco, quando falta um pedaço de plano, como ilustrados na Fig. 4.15.
- plano de simetria de cristais gêmeos. O cristal pode crescer simetricamente em torno de certo plano, com todas as suas ligações completas como mostrado na Fig. 4.16. Este defeito representa também uma anomalia do cristal.
- contorno de grãos em estrutura policristalina. O contorno de um grão representa uma descontinuidade da ordem cristalina e forma um plano. Neste plano tem-se um grande número de ligações químicas incompletas. A Fig. 4.17 mostra este tipo de defeito.

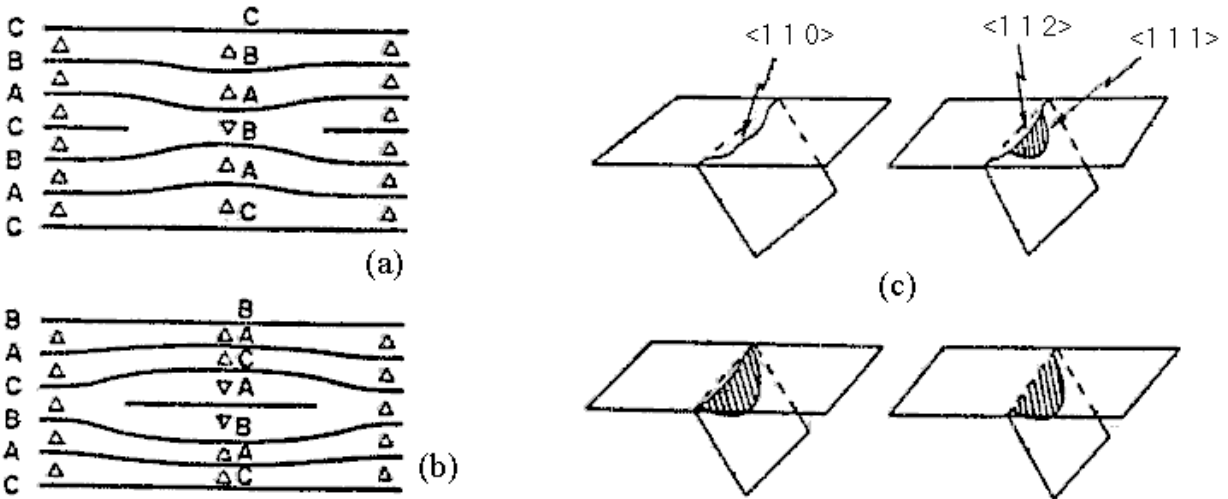


Fig. 4.15 Defeitos planares tipo falha de empilhamento, a) representação dos planos tipo intrínseco e b) extrínseco. C) ilustração do crescimento de falha de empilhamento tipo extrínseco, a partir de defeito na superfície resultando em plano extra na direção  $\langle 111 \rangle$  com corte na superfície na direção  $\langle 110 \rangle$ .

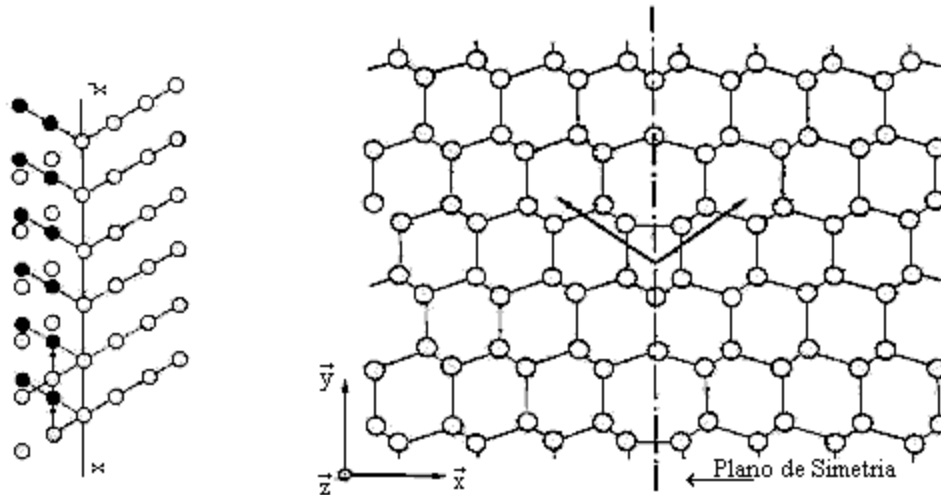


Fig. 4.16 Plano de simetria de cristais gêmeos.

d) Defeitos volumétricos:

Os defeitos volumétricos são defeitos em nível de três dimensões. Como defeitos volumétricos temos:

- precipitados de impurezas, como oxigênio, carbono, metais. As impurezas podem ficar diluídas no cristal, sem uma interação entre elas, desde que sua concentração não exceda ao limite de sua solubilidade sólida. Na Fig. 4.18 apresentamos os limites de solubilidade sólida de vários elementos em cristal de silício. Vários dopantes apresentam limites de solubilidade bastante alto, a níveis compatíveis com as necessidades para a construção de dispositivos. Outros elementos no entanto, como metais e oxigênio, apresentam relativa baixa solubilidade sólida, o que os tornam propensos a formarem aglomerados ou precipitados no sólido. A formação de um precipitado e a sua estabilidade térmica depende dele alcançar um raio crítico onde a

- soma das energias de superfície e de volume seja negativa, como indicado na Fig. 4.19a. A Fig. 4.19 b e c ilustram as impurezas diluídas e precipitadas respectivamente.
- vazios, formados por exemplo pela aglomeração de vacâncias
- regiões locais amorfas dentro do cristal.

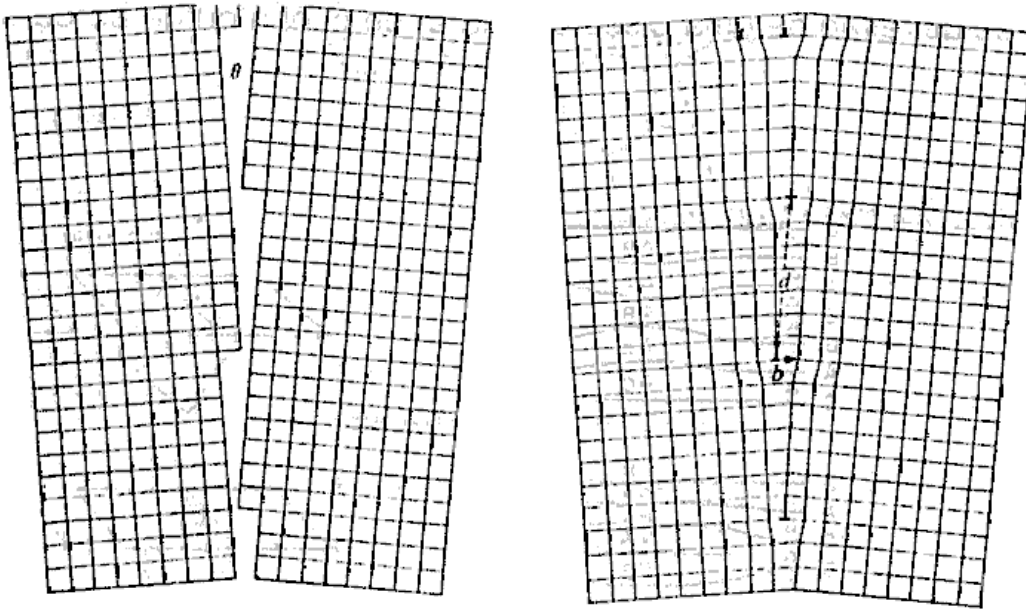


Fig. 4.17 Plano de contorno de grão em estrutura policristalina.

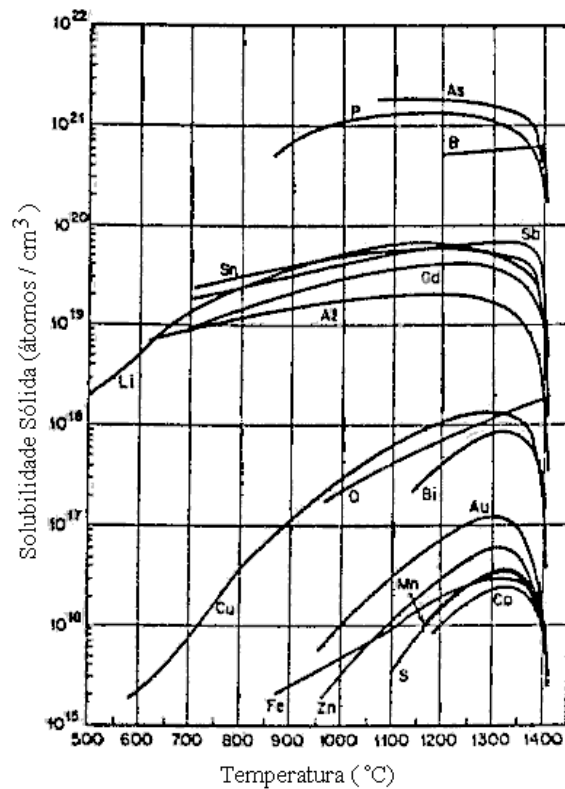


Fig. 4.18 Curvas de máxima solubilidade sólida de diversas impurezas no Si em função da temperatura.

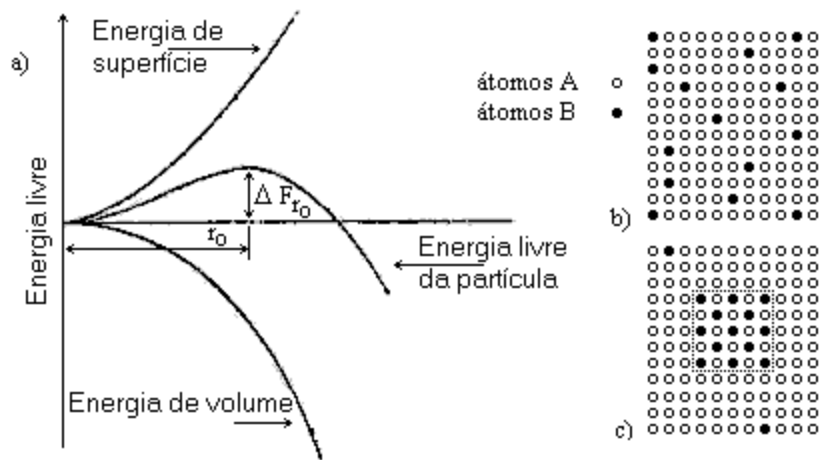
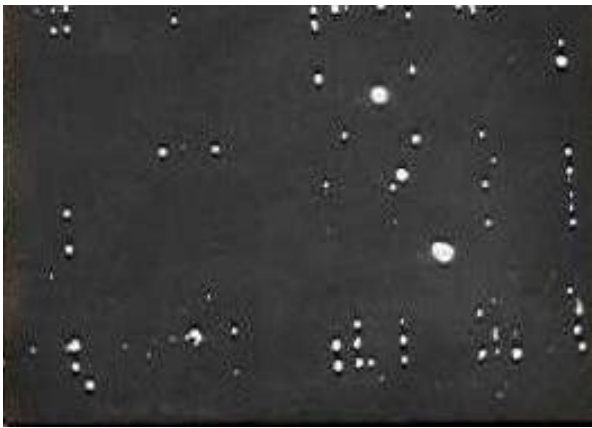


Fig. 4.19 a) Curvas de energia de superfície, de volume e total associado a um precipitado, mostrando que o mesmo é estável para seu raio maior que um raio crítico, b) impurezas diluídas no cristal e c) impurezas formando um precipitado.

A maioria dos defeitos descritos são detrimenais ao funcionamento dos dispositivos. Alguns deles podem ser mesmo fatais. O conhecimento destes defeitos e a otimização dos processos de fabricação dos materiais e dispositivos, sem introduzir defeitos, é fundamental para produzir componentes de boa qualidade.

Como já mencionamos acima, os defeitos cristalográficos não são visíveis normalmente, nem com ajuda de microscópio óptico ou eletrônico de varredura. Uma alternativa é a revelação química dos defeitos. Isto é realizado por meio de um ataque químico por solução (limitada por reação) que ataca com maior velocidade o cristal onde houver um defeito de dimensionalidade maior que 0. Desta forma, uma discordância que termina como um ponto na superfície do cristal transforma-se num poço ou disco agora visível no microscópio, como mostrado na Fig. 4.20a. Neste exemplo, as discordâncias foram geradas pela deposição de filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  diretamente sobre lâmina de Si, seguido por um recozimento a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  (stress térmico). Discordâncias formadas próximas e paralelas à superfície de lâmina de Si e reveladas quimicamente apresentam uma rede de linhas como se fosse um tecido, como ilustrado na Fig. 4.20b. Neste exemplo, as discordâncias foram produzidas por uma forte difusão de impurezas de fósforo, que alteram o parâmetro de rede do Si na camada dopada, produzindo um stress mecânico entre o substrato e a camada. Falhas de empilhamento podem ser formadas durante uma etapa de oxidação da superfície de Si dependendo das condições. Neste caso a falha de empilhamento é do tipo extrínseco, formando um plano extra em forma de disco que corta a superfície na forma de uma linha, com uma discordância nas extremidades. Após a etapa de revelação química deste defeito, obtém-se uma linha terminada em pontos maiores nas extremidades, como mostrado na fotografia da Fig. 4.21a. Caso a revelação química for realizada por longo período de tempo de ataque químico, resulta uma meia lua, referente ao disco do plano extra formado, como ilustra a Fig. 4.21b. Processamentos de dispositivos de forma adequados no entanto podem resultar em regiões de Si sem nenhum defeito visível, como mostra a fotografia da Fig. 4.22, correspondendo a um círculo de um capacitor MOS fabricado de área grande com diâmetro de  $420\ \mu\text{m}$  (estas fotografias foram tirados pelo autor durante seu trabalho de pesquisa de doutorado).





a)



b)

Fig. 4.20 Fotografias por microscópio óptico de superfície de Si após revelação química de defeitos mostrando a) discordâncias terminadas na superfície (aumento de 280 x) e b) discordâncias formadas paralelas à superfície (aumento de 55 x).



a)



b)

Fig. 4.21 Fotografias por microscópio óptico de superfície de Si após revelação química de defeitos mostrando a) defeito de empilhamento após 2 min de revelação (aumento de 55 x) e b) após 25 min de revelação (aumento de 280 x).

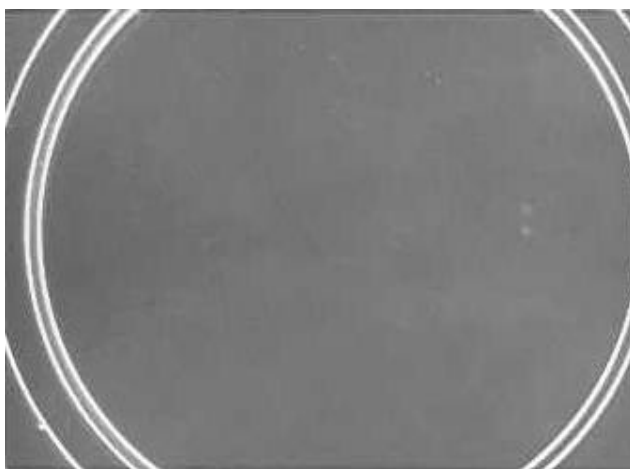


Fig. 4.22 Fotografia por microscópio óptico (aumento de 280 x) de Si após revelação química de defeitos mostrando uma área grande sem nenhum defeito visível.

## Exercícios

- 4.1 Quais são e defina as 3 formas básicas dos materiais sólidos.
- 4.2 Como podemos descrever uma estrutura cristalina ?
- 4.3 O que são as células unitária e primitiva.
- 4.4 Em quantos sistemas e quantas células unitárias podem ser agrupadas todas as redes cristalográficas ?
- 4.5 Descreva a estrutura cristalográfica do diamante, Si e Ge ( rede + base ).
- 4.5 Porque é importante saber a estrutura cristalográfica de um material (considere o polimorfismo e direções ) ?
- 4.6 Como se define os índices de Miller de um plano ?
- 4.7 Considere o cristal de Si, com parâmetro de rede "a" = 0.543 nm :
  - qual o volume da célula unitária ?
  - qual o número de átomos por célula ?
  - qual a densidade de átomos por  $\text{cm}^3$  ?
  - qual a densidade do material ( massa atômica = 28.09 ) ?
  - qual a densidade de átomos por  $\text{cm}^2$  na superfície de plano (100) ?
  - idem para os planos (110 e (111) .
  - qual o número de ligações por  $\text{cm}^2$  saindo de cada um destes planos e qual destes seria o plano de clivagem natural ?
- 4.8 Qual a técnica usada para determinar a estrutura cristalográfica de um material?
- 4.9 Quais são os tipos de defeitos na classificação geral ?
- 4.10 Descreva os defeitos possíveis em cada classe.
- 4.11 Quais os tipos de defeitos inevitáveis e necessários para a fabricação de dispositivos e quais são os indesejáveis e prejudiciais ao desempenho dos mesmos?
- 4.12 Considere um difratômetro de raio X com comprimento de onda de 0.154 nm. A primeira difração observada é num ângulo de incidência de  $15.8^\circ$  em relação ao plano de uma amostra cristalina de NaCl. Qual é a distância entre os planos paralelos à superfície do material?