

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA  
DEPARTAMENTO DE COMPONENTES SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

RECUPERAÇÃO DE ÍNDIO A PARTIR DE LIGAS METÁLICAS  
DE INP, INGAAs E INGAAsP

José Lino Gonçalves

Orientador : Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch <sup>TA</sup>

Este exemplar corresponde à redação final da tese  
defendida por \_\_\_\_\_  
e aprovada pela Comissão  
Julgadora em \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

*Peter Jürgen Tatsch*  
Orientador

Tese de Mestrado apresentada  
à Faculdade de Engenharia Elé-  
trica da Universidade Estadual  
de Campinas, como parte dos re-  
quisitos exigidos para a ob-  
tenção do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA ELÉTRICA

Banca Examinadora

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch - FEE/UNICAMP

Prof. Dr. Furio Damiani - FEE/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince - IFGW/UNICAMP

Dezembro 1993

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*"... a coisa não tá no outro lado, na chegada; ela tá é na travessia, enquanto se vai indo ... A gente navega, sem prestar atenção, esperando chegar lá prá encontrar no depois, sem saber que a coisa vai com a gente no agora, mesma canoa, e é só chegar que ela trata de sumir ..."*

**Guimarães Rosa**

*A*

*Rosângela, Guilherme e Beatriz*

## AGRADECIMENTOS

À todos os meus amigos da UNICAMP, em especial ao L.P.D., com os quais aprendi ao longo dos anos, além do conhecimento, amizade e cooperação, o meu aprimoramento e aquisições no campo moral, que cultivo com orgulho no fundo do coração.

À todos os meus familiares pela convivência diária, dentro das preocupações e alegrias, onde aprendo o aperfeiçoamento constante, encontrando sempre como recompensar a felicidade.

E por fim, ao Criador pela oportunidade de estar aqui.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de reaproveitamento e purificação de índio a partir de soluções de InP, InGaAs e InGaAsP. Essas soluções são usadas como fonte para obtenção de camadas semicondutoras na confecção de dispositivos optoeletrônico. O processo consiste de duas etapas: a pré-purificação e a purificação num forno a vácuo, e uma terceira etapa opcional; puxamento de cristais pela técnica Czochralski. Todos os procedimentos adotados no processo de purificação estão descritos no Capítulo II.

Na etapa de pré-purificação observou-se a formação de uma crosta na superfície. Esta crosta foi analisada por microsonda eletrônica e por difratometria de raio-x.

Com o índio reaproveitado, fizemos vários crescimentos epitaxiais a partir da fase líquida para testar o seu grau de pureza.

Foram feitas camadas de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  sobre substrato de InP que foram caracterizadas quanto a espessura, morfologia; resistividade, concentração de portadores e mobilidade por efeito Hall.

As análises das crostas, as condições e procedimentos adotados para o crescimento e a caracterização das camadas crescidas estão contidos no Capítulo III.

No Capítulo IV apresentamos as conclusões do trabalho.

## ABSTRACT

The objective of this research was that of developing a process in which one can purify indium from a solution of InP, InGaAs, InGaAsP. These solutions were used as a source for obtaining the semiconductor layer in the fabrication of opto-electronic devices. The process consists of two steps: those of prepurification and of purification in a vacuum oven.

There also exists an optional step in which the crystal is pulled by the Czochralski method. All the procedures adopted for the processes of purification are described in chapter II.

In the step of prepurification we observed the formation of a crust on the surface. This crust was analysed by electronic microscopy and X-ray diffractometry.

From the purified indium we made several liquid phase epitaxial growths to test the degree of the purity of the indium.

The layers of  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  obtained by epitaxial growth on the substrate of indium phosphide were characterized with respect to thickness and morphology and to resistivity, carrier concentration and Hall mobility.

The analysis of the crusts, the conditions and procedures adopted for the growth and the characterization of the layers are given in chapter III.

Chapter IV presents the conclusions of this research.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO I

OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DO ÍNDIO DE ALTA PUREZA .....	1
1.1. Introdução .....	1
1.2. O Metal Índio .....	2
1.3. Índio Comercial e de Grau Eletrônico .....	2
1.4. Ligas Metálicas de InP, InGaAs, InGaAsP .....	3

## CAPÍTULO II

PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO ÍNDIO A PARTIR DE LIGAS METÁLICAS DE INP, INGAAS E INGAASP .....	5
2.1. Introdução .....	5
2.2. Pré-purificação - Materiais e Procedimentos Experimentais .....	5
2.3. Purificação no Forno a Vácuo .....	6
2.3.1. O Sistema de Purificação .....	7
2.3.2. Procedimentos Experimentais .....	10
2.4. Puxamento de Cristal .....	12
2.4.1. Introdução - Purificação por Cristalização .....	12
2.4.2. Segregação de Impurezas .....	13
2.4.3. Puxamento Czochralski .....	14
2.4.4. O Sistema de Puxamento .....	17
2.4.5. Procedimentos Experimentais .....	19

## CAPÍTULO III

CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE E RESULTADOS .....	20
3.1. Introdução .....	20
3.2. Análise das Crostas .....	20
3.2.1. Introdução .....	20
3.2.2. Microanálise (EMPA) da Crosta .....	21

3.2.3. Análise das Crostas por Difratometria de Raio-x .....	22
3.3. Crescimento Epitaxial a partir da Fase Líquida (L.P.E. - Liquid Phase Epitaxy) .....	23
3.3.1. Introdução .....	23
3.3.2. Crescimento Epitaxial a partir da Fase Líquida .....	26
3.3.3. Técnicas de Crescimento por L.P.E. ....	30
3.3.4. Crescimento Epitaxial de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ sobre InP .....	32
3.3.4.1. Condições para o crescimento de camadas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ .....	34
3.3.4.2. Diagrama de fase .....	35
3.3.5. Sistema de Crescimento L.P.E. ....	36
3.3.5.1. Reator de crescimento .....	36
3.3.5.2. Sistema de gases .....	38
3.3.5.3. Sistema de vácuo .....	39
3.3.5.4. Sistema de controle de temperatura .....	40
3.3.6. Crescimento das Camadas de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$ .....	40
3.3.6.1. Limpeza do sistema de crescimento .....	40
3.3.6.2. Preparação da superfície do substrato para o crescimento .....	41
3.3.6.3. Crescimento das camadas .....	48
3.3.6.4. Caracterização das camadas .....	52
3.3.6.5. Espessura da camada .....	54
3.3.6.6. Morfologia da camada .....	55
3.3.6.7. Efeito Hall .....	57
3.3.6.8. Resultado e análises .....	59

## CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	65
------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
----------------------------------	----

# CAPÍTULO 1

## OBTENÇÃO E UTILIZAÇÃO DO ÍNDIO DE ALTA PUREZA

### 1.1. INTRODUÇÃO

Após um crescimento epitaxial a partir da fase líquida (LPE - "Liquid Phase Epitaxy") no processo de fabricação de dispositivos como lasers, leds, fotodetetores e células solares, o excesso (sobras) das soluções usadas é rejeitado.

Esse trabalho nasceu da idéia da purificação desses rejeitos, para retirar deles o índio e reaproveitá-lo em soldas, ligas, na fabricação de anéis de vedação de sistema de vácuo ou mesmo para crescimento epitaxial (LPE).

Pensamos primeiro, nas soluções que nos crescimentos serviam como "melt back" (solução de índio não saturada de fósforo, que tem como finalidade, fazer uma decapagem controlada na superfície do substrato. Esse processo elimina defeitos na superfície causada pelo aquecimento do substrato antes do crescimento. Antes de iniciar o crescimento, o substrato entra em contato com a solução por um tempo previamente determinado havendo uma decapagem de alguns microns na superfície), nas soluções usadas em teste de solubilidade de InP, e nas soluções usadas em crescimento de InP.

As primeiras experiências para a separação e purificação do índio, foram feitas num sistema constituído de um tubo de quartzo, em um forno, com entrada de  $N_2$  numa extremidade e saída para um borbulhador na outra. As soluções de InP foram colocadas dentro do sistema a  $800^\circ C$  durante o tempo de 100 horas em fluxo de nitrogênio. Mesmo após esse tempo, ao retirarmos a solução de dentro do forno, e esperarmos sua solidificação por resfriamento ambiental, notávamos uma crosta amarelada na superfície. Nas partes frias do tubo foram observados depósitos de uma espécie de fuligem cinzenta causada pela deposição de fósforo.

Dai optamos por um forno a vácuo que, no entanto, também apresentou o mesmo problema na eliminação do fósforo que se depositava nas paredes do sistema e posteriormente contaminava o óleo da bomba mecânica e difusora. Surgiu então a idéia de se trabalhar primeiro numa pré-purificação, que seria uma purificação grosseira, e só depois passaríamos para outra etapa.

Depois de inúmeros testes e experiências, desenvolvemos uma técnica de separação e purificação de índio a partir de soluções de InP, InGaAs e InGaAsP, apresentada neste trabalho<sup>(1)</sup>. Essa técnica de purificação é composta de 3 etapas:

- 1) Pré-purificação;
- 2) Purificação num forno a vácuo;
- 3) Puxamento de cristal.

A pré-purificação é uma separação grosseira do índio dos demais componentes da solução. Essa solução pré-purificada passa a seguir por um processamento em vácuo com aquecimento e pressão controlados para que não contamine o sistema. Depois desta segunda etapa o índio é colocado num sistema de puxamento de cristais a partir do fundido, obtendo-se um tarugo de índio de alta pureza.

## 1.2. O METAL ÍNDIO

O elemento Índio, de número atômico 49, pertencente ao grupo IIIa da tabela periódica, foi descoberto em 1863 por Reich e Richter, que mais tarde isolaram o metal.<sup>(2)</sup> A maior parte desse elemento é encontrada em concentrações muito baixas em minério de zinco. Também pode ser encontrado em outros minérios como de ferro, chumbo e cobre.

Os principais elementos associados ao índio são: cobre, ferro, chumbo, estanho, zinco, cádmio, arsênico e antimônio. Um dos mais difíceis de se remover no processo de separação e purificação é o ferro.

É um metal branco prateado, com ponto de fusão baixo, de 156,61° C e de ebulição elevado, de 2000° (± 10). É mole, brilhante, denso, com massa específica da ordem de 7,31g/cm<sup>3</sup> a (20° C).<sup>(3)</sup>

O índio de alta pureza é essencialmente usado na produção de compostos semicondutores. Entre alguns podemos citar os cristais antimoneto de índio (InSb), o arseneto de índio (InAs), o fosfeto de índio (InP), e o telureto de índio (InTe), e filmes da liga  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ .

Como a fabricação de dispositivos semicondutores requer o uso de materiais ultra puros, é necessário purifica-los por processos químicos e ou físicos de maneira que o grau de pureza seja o melhor possível.

O índio puro que é comercializado atualmente é 99,9999% puro, isto é, cerca de uma parte de impureza por milhão de índio.

### 1.3. ÍNDIO COMERCIAL E DE GRAU ELETRÔNICO

O processo de purificação (separação de impurezas), para obtenção do índio de alta pureza, pode ter inúmeras etapas. Foi depois de 1940 que se conseguiu uma quantidade apreciável desse metal na forma elementar, extraída de minérios.

Muitos métodos foram desenvolvidos para a extração de pequenas quantias do índio de vários minérios. Um deles é por precipitação de metais pesados por adição de  $H_2S$  à soluções fortemente ácidas. Restos de índio nestas soluções podem ser precipitados como hidróxidos pela adição de amônia.

O índio comercial obtido, com pureza maior que 90%, é submetido a processos de purificação para atingir pureza de grau eletrônico (99,9999%). Dentre estes processos de purificação podemos citar o processo por eletrólise, aquecimento em vácuo, cristalização e destilação em vácuo.

Certamente os processos de purificação do índio, são eficientes para remover impurezas específicas. A combinação de processos é sempre requerida para a produção de índio de alta pureza. Podemos citar por exemplo, Affer<sup>(4)</sup> que na preparação do composto InAs usou índio obtido por eletrólise submetido a um aquecimento de  $800^\circ C$  por um tempo de 24 hs e 48 hs, removendo traços de mercúrio e outras impurezas voláteis como zinco e cádmio, e Harada e Strauss<sup>(5)</sup> que descreveram o uso do aquecimento do índio em vácuo como parte de sua purificação.

### 1.4. LIGAS METÁLICAS DE InP, InGaAs e InGaAsP

Em 1975 e 1976, A. P. Bogatov et all.<sup>(6)</sup> e J. J. Hsieh<sup>(7)</sup>, respectivamente, construíram os primeiros lasers de  $In_{1-x}Ga_xAs_yP_{1-y}$ .

No Brasil, o Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do IF - UNICAMP, desenvolveu a partir de 1977 pesquisas com ligas quaternárias de InGaAsP para fabricação de lasers semicondutores e a partir de 1982 pesquisas com ligas ternárias de InGaAs para a fabricação de fotodetetores. Posteriormente foram obtidas camadas binárias de InP para células solares e de InGaAs para transistor ótico de indução. Em todos esses casos é necessário o uso de materiais ultrapuros: 99,9999% (6N). Na obtenção destas ligas, o índio (In) compõe nas soluções usadas com aproximadamente 99%, em massa, pois ele atua como solvente. Os solutos Ga, As e P entram na forma de compostos GaAs, InAs e InP dependendo da liga trabalhada. Na composição da

liga, para fabricação de lasers, entram o In e os compostos InAs, GaAs e InP formando a liga quaternária de InGaAsP. Para a liga ternária InGaAs, entram In, GaAs e InAs e para a liga binária InP, o In e InP.

As camadas com essas ligas são feitas com crescimento epitaxial a partir da fase líquida (LPE). O material excedente do processo, aproximadamente 99% em massa, é descartado.

## CAPÍTULO 2

### PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO ÍNDIO A PARTIR DE LIGAS METÁLICAS DE INP, INGAAS E INGAASP

#### 2.1. INTRODUÇÃO

O processo de recuperação do índio a partir de ligas metálicas de InP, InGaAs e InGaAsP, compõe-se de uma etapa de pré purificação, uma etapa de purificação, e uma terceira, opcional, que é a cristalização do índio através do método Czochralski de puxamento.

A primeira etapa, de pré purificação, visa uma separação grosseira do índio dos demais componentes da solução.

A segunda etapa, de purificação, é feita em um forno a vácuo, construído por nós.

O cozimento de índio em vácuo vem sendo feito desde a década de 50 para retirar as impurezas voláteis.

Hulme e Mullin<sup>(8)</sup> na preparação do composto InAs, aquecia o In a 700° C por 24 horas à uma pressão menor que 10<sup>-5</sup> mmHg, retirando efetivamente as impurezas de cádmio e zinco.

A cristalização do índio por puxamento, é uma terceira etapa, opcional, no processo de purificação do índio.

#### 2.2. PRÉ-PURIFICAÇÃO - MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Material utilizado:

- Placa de aquecimento da firma Corning, modelo PC - 35
- Becker de quartzo
- Pinça do tipo garra

A pré-purificação é a primeira etapa desse processo de recuperação do índio a partir de soluções usadas em crescimento epitaxial a partir da fase líquida. As soluções, sólidas, são inicialmente, se necessário, limpas com solventes orgânicos, que é um meio efetivo para a remoção de contaminantes tais como graxa, óleo, pó e partículas na superfície do metal. Os solventes químicos utilizados são o tricloroetileno, acetona, iso-

propanol e metanol. Salientamos que, se as soluções excedentes do crescimento forem retiradas do cadinho e guardadas imediatamente em um recipiente próprio, não haverá necessidade de se fazer a limpeza com solventes orgânicos.

Depois de feita a limpeza, as soluções são colocadas no becker de quartzo que é aquecido na chapa quente a  $300^{\circ}$  C durante 10 minutos. Depois desse tempo, as soluções estão líquidas e misturadas. Notamos no entanto, que na parede do becker e na superfície do líquido se forma uma camada sólida (crosta) com a mesma cor das soluções iniciais (cinzenta), (figura (1a)). Ao virarmos o becker, o líquido que estava envolvido pela parte sólida sai, enquanto que a parte sólida fica grudada nas paredes do becker (figura (1b)). Medidas de caracterização apropriadas, que descrevemos posteriormente, mostraram que o líquido compõe-se essencialmente de índio.

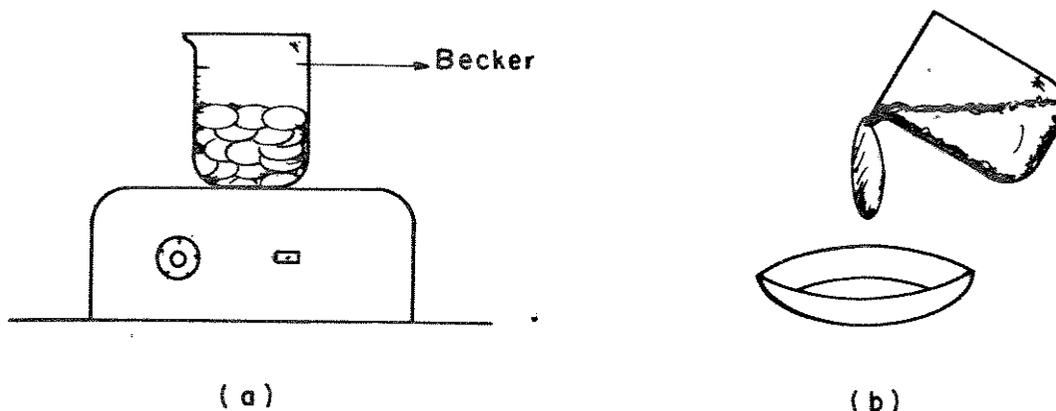


Figura (1) - Esquema do procedimento usado na pré-purificação  
1a - fase líquida-sólida  
1b - separação das fases líquida-sólida.

Ao retirarmos o índio, devemos despeja-lo no cadinho onde será feita purificação no forno à vacuo, próxima etapa do processo.

### 2.3. PURIFICAÇÃO NO FORNO A VÁCUO

O ambiente exerce um papel fundamental no processo de purificação.

O ambiente deve evitar a contaminação dos materiais em processo. O vácuo normalmente proporciona de longe o melhor ambiente de processo em

comparação com o ambientes que utilizam gases inertes. Por exemplo, soldas de metais como titânio-aço realizadas em vácuo de  $1 \times 10^{-1}$  Torr, apresentam melhores propriedades mecânicas do que as realizadas em argônio ultra puro ou nitrogênio puro<sup>(9)</sup>. No nosso caso, trabalhamos numa atmosfera de  $1 \times 10^{-4}$  Torr.

Parâmetros essenciais da purificação no forno à vácuo são a temperatura, controlada, e a pressão de vapor do índio.

A baixa pressão de vapor do índio possibilita a evaporação de algumas das impurezas voláteis, de alta pressão de vapor, que não reagem com o índio, tais como zinco e cádmio. No nosso caso, o índio que está sendo purificado vem de soluções diversas tais como In+P, In+Ga+As e In+Ga+As+P. Devido a alta pressão de vapor, fósforo e arsênio, são facilmente removidos através do aquecimento em vácuo.

As soluções citadas acima, utilizadas no crescimento de camadas de dispositivos optoeletrônicos, são de pureza de grau eletrônico, o índio utilizado tem 99,9999% de pureza, e o fósforo, o arsênio e o gálio entram na forma de compostos InP, InAs e GaAs não dopados intensionalmente, portanto estão sujeitos apenas a dopagem residual do sistema em que foram crescidos ou formados. Podemos afirmar então que o índio nesta etapa de purificação, está essencialmente contaminado com fósforo, arsênio e gálio. Outras impurezas aparecem em concentrações de ppm.

Como não há tecnologia suficiente para retirar todas as impurezas de um certo elemento, quando falamos de substâncias puras para fabricação de dispositivos, queremos dizer que tais elementos não contém impurezas suficientes para comprometer o funcionamento.

### 2.3.1. Sistema de Purificação

O forno é um elemento crítico no processo de purificação. Ele deve possuir algumas características essenciais tais como:

- espaço suficiente para a colocação de uma câmara de vácuo adequada.
- ter uma zona com gradiente térmico determinado, para podermos obter uma variação de temperatura ao longo do cadinho de quartzo onde se coloca o material a ser processado.
- suportar bem a temperatura em que desejamos trabalhar.

Na figura (2) vemos o esquema do forno e a câmara de vácuo.

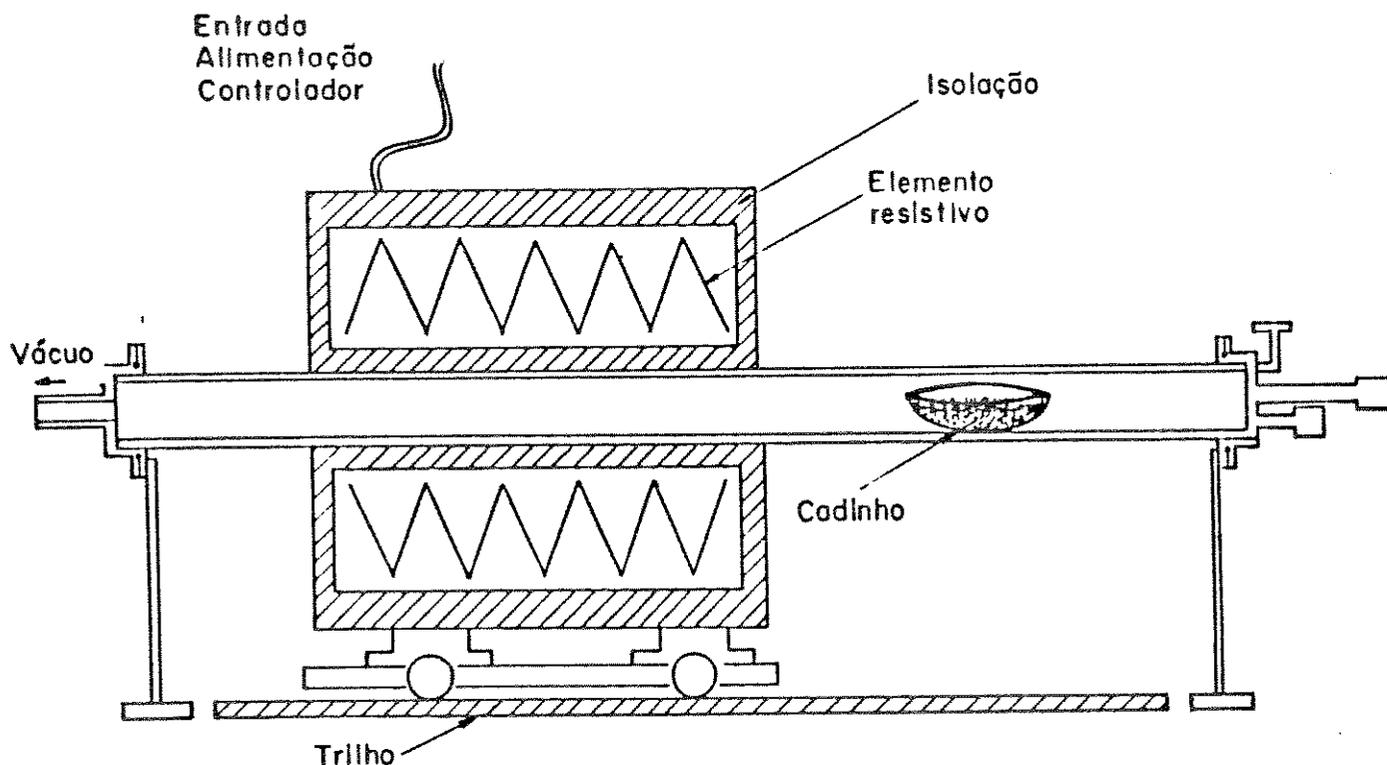


Figura (2) - Esquema do sistema de purificação à vácuo.

O perfil de temperatura desejado, um patamar plano, é obtido e controlado por um controlador de temperatura com sensores de termopar.

Centralizada no forno temos uma câmara de vácuo. Esta câmara é constituída de um tubo de quartzo, que é vedado em suas extremidades através de um sistema de flanges de aço inox 316 e anéis de elastômero (viton) como vemos na figura (3). O quartzo apresenta um baixo coeficiente de condução de calor que ajuda na estabilidade da temperatura do sistema. Outra vantagem é dispensar a refrigeração das flanges desde que a distância do forno até as flanges seja suficiente para permitir a dissipação de calor de modo que a temperatura dos anéis de elastômero não ultrapasse a  $180^{\circ}\text{C}$ .

A câmara de vácuo é fixa e o forno pode ser movimentado ao longo do tubo sobre trilhos. Como o cadinho, após o processo, deve ser resfriado dentro da própria câmara, para evitar a contaminação do material e do próprio cadinho por oxidação e pelo ambiente, deslocamos o forno para outra

parte da câmara, posicionando o cadinho fora do forno.

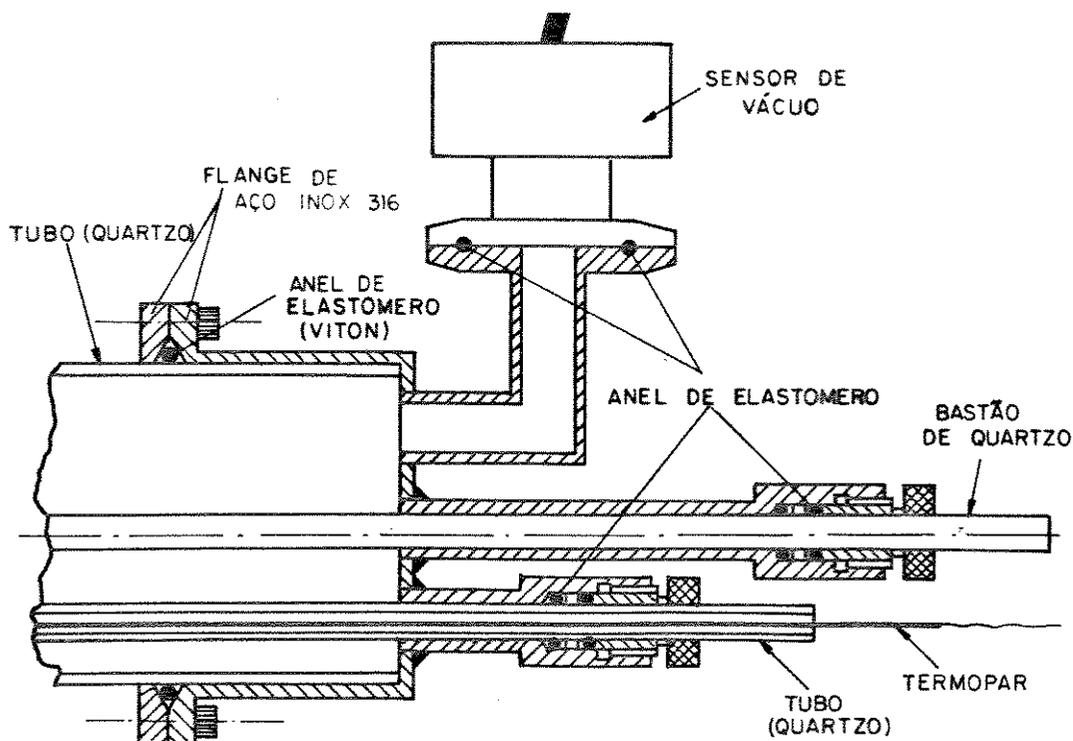


Figura (3) - Esquema do sistema de flanges, usado na extremidade da câmara de purificação.

Numa das extremidades da câmara há uma saída para posicionar o sensor de vácuo tipo "Penning" que fornece a medida do vácuo na câmara.

Um termopar tipo R (platina/platina-rodio 13%) introduzido dentro de um tubo de quartzo fixo com a extremidade interna fechada dentro da câmara, para evitar contaminações, permite o monitoramento da temperatura ao longo do cadinho. É usado um medidor de temperatura digital da marca Fluke, modelo 2190A, permitindo monitorar a faixa de 200° C a 1200° C.

O controle de temperatura é executado pelo equipamento Alfa 3162-LPD.

O bombeamento da câmara é feito por uma bomba difusora acoplada a uma bomba mecânica de pré vácuo. Com este sistema obtem-se um vácuo residual na câmara de  $1 \times 10^{-5}$  torr. Na boca de entrada da bomba difusora está colocada uma armadilha fria de N<sub>2</sub> líquido conforme mostra a figura (4). Esta armadilha é necessária para condensar o vapor de óleo que sobe da bomba difusora e tende ir para a câmara de vácuo. O óleo em contato com as paredes geladas condensa, não contaminando a câmara de vácuo.

Também há uma armadilha fria de nitrogênio líquido localizada entre o sistema de vácuo e a câmara conforme esquema da figura (4). Esta armadilha serve para condensar os elementos evaporados tais como arsênio e fósforo. Ela é fundamental para que não haja contaminação do óleo da bomba difusora e mecânica por esses elementos. Além de que serve também como um segundo anteparo para bloquear os vapores de óleo do sistema de vácuo evitando a contaminação da câmara. Portanto, durante o processo é de extrema necessidade a manutenção de nitrogênio líquido nas armadilhas frias.

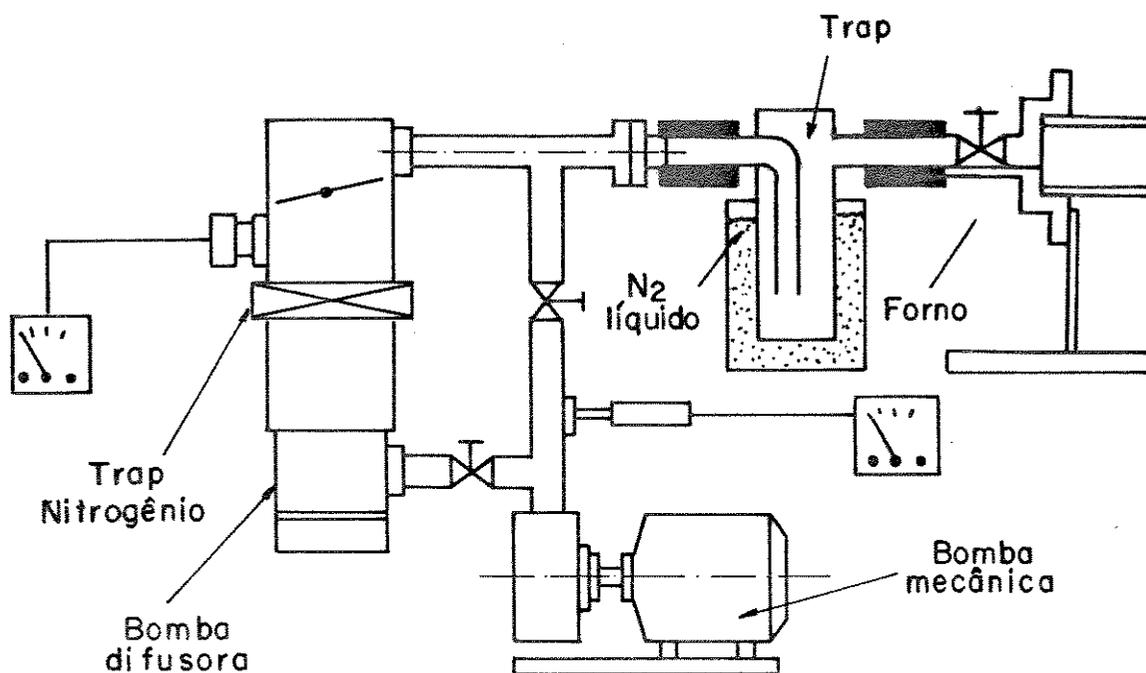


Figura (4) - Esquemática do sistema de vácuo.

### 2.3.2. Procedimentos Experimentais

Alguns procedimentos básicos são necessários nesta etapa de purificação. O cadinho de quartzo deve ser, sequencialmente, fervido em tricloroetileno por 10 minutos, em acetona por mais 10 minutos, banhado em metanol e em álcool isopropílico, e seco em jato de  $N_2$ . Depois o cadinho é atacado quimicamente com  $HF:H_2O$  DI (1:1) por 3 minutos. É lavado com  $H_2O$  DIE seco com jato de  $N_2$  e em seguida deve ser guardado em uma estufa a  $70^\circ C$  e retirado dela só quando for usado.

A pressão de vapor dos elementos envolvidos na solução são mos-

trados na figura (5)<sup>(10,11)</sup>. A partir destes dados faz-se a escolha da temperatura e da pressão de trabalhado.

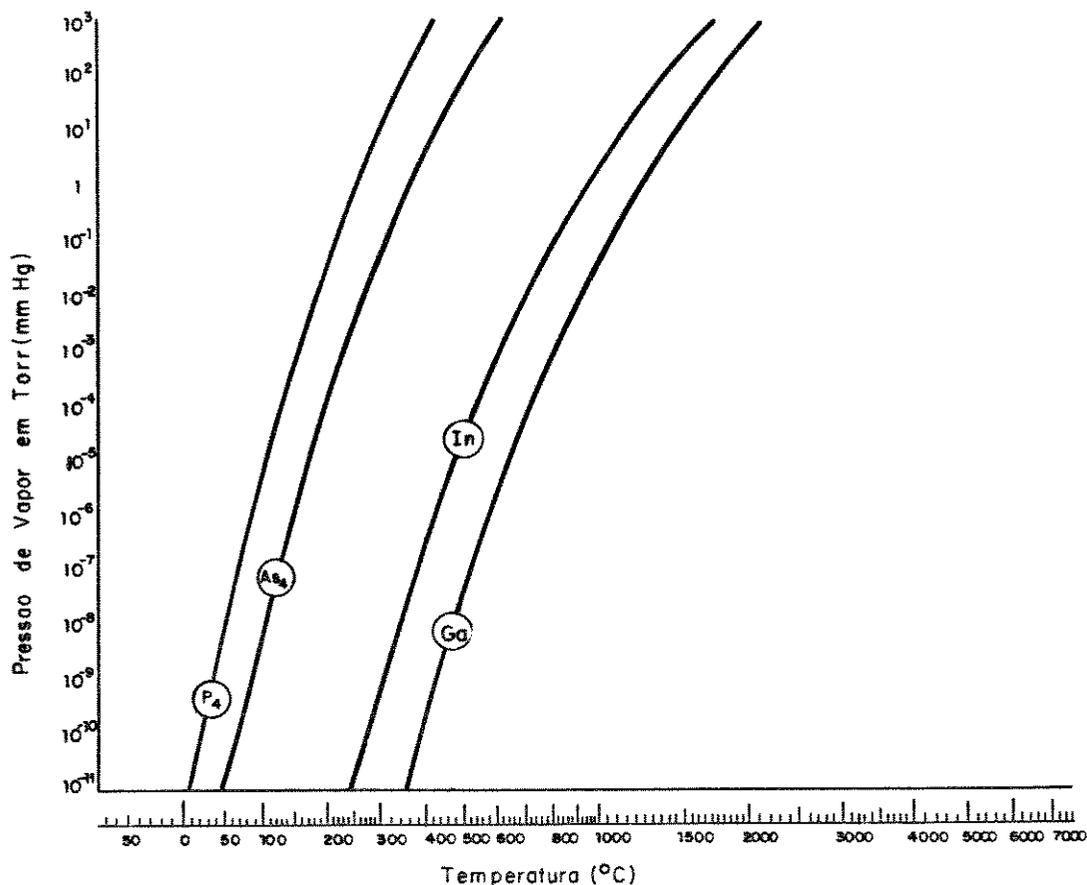


Figura (5) - Curva da pressão de vapor dos elementos In, Ga, As e P.

A solução pré purificada é colocada no cadinho de quartzo e introduzido dentro do sistema, ficando durante três horas à uma temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  e pressão de  $1 \times 10^{-4}$  Torr.. Nestas condições o ambiente é limpo o suficiente e não ocorre evaporação de índio. Ao retirarmos o cadinho do sistema notamos uma crosta cinzenta na superfície que é removida por um ataque químico com HCl (ácido clorídrico). Lavamos o índio com bastante água deionizada, secamos com jato de  $\text{N}_2$  e o introduzimos novamente na câmara de vácuo. Repetimos o processo até que, quando retirado do sistema de aquecimento, o índio não apresenta mais a crosta na superfície.

No caso de soluções de InP, dois ciclos de 3 horas com ataque químico e lavagem foram suficiente para não mais formar a crosta. Quando as soluções foram de InGaAs ou de InGaAsP, repetimos três vezes o mesmo processo de ataque químico com HCl, lavagem e aquecimento por 3 horas.

Algumas condições experimentais que influem no processo e purificação por evaporação incluem<sup>(12)</sup>:

- a profundidade de líquido envolvido, que controla a taxa de transporte para a superfície
- a formação da crosta na superfície do líquido que reduz a taxa de evaporação;
- a área da superfície;
- a taxa de transporte da impureza à superfície do líquido é afetada pelo grau de agitação e movimento aplicado ao líquido;
- a taxa da evaporação depende das pressões relativas de vapor das impurezas e do indio. Na figura (5) são mostradas as pressões de vapor das substâncias envolvidas.

## 2.4. PUXAMENTO DE CRISTAL

### 2.4.1. Introdução - Purificação por Cristalização

Cristalização é uma das técnicas mais antigas de separação e purificação de metais.

Cristalização é um termo genérico para o processo em que um sólido cristalino é formado. É usado para indicar um processo em que um monocristal ou um policristal (aglomerado de monocristais) são produzidos a partir da fase líquida.

A recristalização de substância a partir de soluções juntamente com a destilação, são processos de purificação largamente utilizados na química. Na metalurgia, um processo comumente utilizado é o da solidificação de metais fundidos.

No processo de solidificação de metais fundidos em cadinhos, a cristalização ocorre de uma maneira não controlada, iniciando-se simultaneamente em vários pontos, adequando-se aos gradientes de temperatura locais. Os cristais formados normalmente compõem-se de uma substância mais pura que o material fundido. O fundido, que circunda cada núcleo de cristalização, carrega as impurezas. A medida que cada cristal cresce, ele encontra outros cristais. Nestas interfaces, denominadas contornos de grão, ocorre a solidificação do fundido, com alta concentração de impurezas. Portanto, para se obter determinadas distribuições de impurezas, ou purifica-

ção, durante o processo de solidificação, se faz necessário um controle sobre a formação e o crescimento dos núcleos de cristalização.

#### 2.4.2. Segregação de Impurezas

Para se abordar o fenômeno da separação ou segregação de impurezas durante o processo de solidificação descreve-se a seguir um antigo método de cristalização controlada, denominada solidificação normal.

Neste processo, um tarugo se solidifica a partir de uma das extremidades de uma solução líquida de duas substâncias A (solvente) e B (soluto) em equilíbrio, como mostrado esquematicamente na figura (6). O crescimento é direcionado.

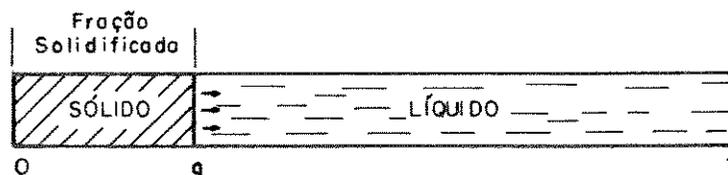


Figura (6) - Representação esquemática da solidificação normal.

Durante a solidificação, quando a quantidade de sólido é gradualmente aumentada, há uma tendência de um componente ficar no líquido e outro ficar no sólido. Ocorre uma rejeição pelo sólido, da substância de menor ponto de fusão, alterando as condições de equilíbrio do sistema sólido-líquido. Isto pode ser observado no diagrama de fases parcial do sistema binário A-B representando de uma forma idealizada na figura (7) para os casos em que a temperatura de fusão do solvente é maior (a) e menor (b) que a do soluto.

Do diagrama de fase define-se o coeficiente de segregação  $K_0 = C_s / C_l$ , como sendo a razão entre a concentração, do soluto  $C_s$  no sólido e  $C_l$  no líquido, em equilíbrio a uma temperatura  $T$ . No caso do soluto ser uma impureza, o valor do coeficiente de segregação será menor que 1 ( $um$ ), se a impureza tender a baixar o ponto de fusão do material e permanecer na fase líquida. Caso contrário, se houver um aumento no ponto de fusão do fundido, o coeficiente será maior que 1 ( $um$ ) e a concentração de impurezas no sólido será maior que no líquido.

Quanto mais  $K_0$  se afasta da unidade mais eficiente será a segregação e consequentemente a purificação.

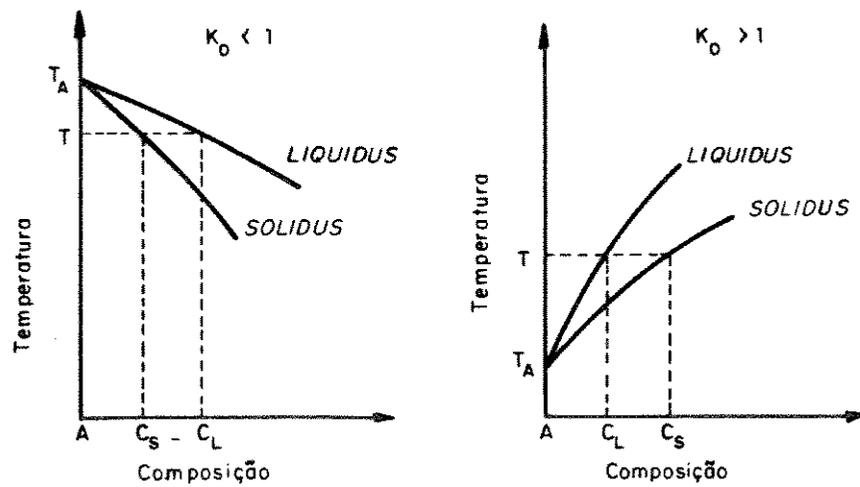


Figura (7) - Diagrama de fases parcial para a temperatura de fusão do solvente maior (a) e menor (b) que a do solvente.

#### 2.4.3. Puxamento Czochralski

No nosso trabalho, a cristalização direcional é feita pela técnica Czochralski para crescimento de tarugos de metais e semicondutores.

A técnica de crescimento de cristais por puxamento a partir do material fundido foi desenvolvido por Czochralski<sup>(13)</sup> em 1917 para metais

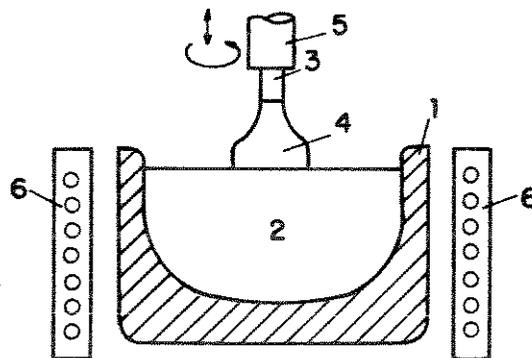


Figura (8) - Representação dos princípios básicos do puxamento de cristais, usando a técnica Czochralski.

de baixo ponto de fusão tais como estanho, chumbo e zinco.

O princípio básico para o puxamento de cristal de acordo com a técnica Czochralski é mostrado na figura (8). O cadinho (1) contém o fundido (2). A semente (3) está presa numa haste (5), a qual pode-se mover para cima, para baixo e fazer movimento de rotação. O aquecimento do cadinho e do fundido é feito por uma bobina através de rádio-frequência (6). No começo do processo de puxamento a semente é mergulhada no fundido e levantada vagarosamente formando o cristal.

A figura (9) mostra um aparato típico da técnica Czochralski.

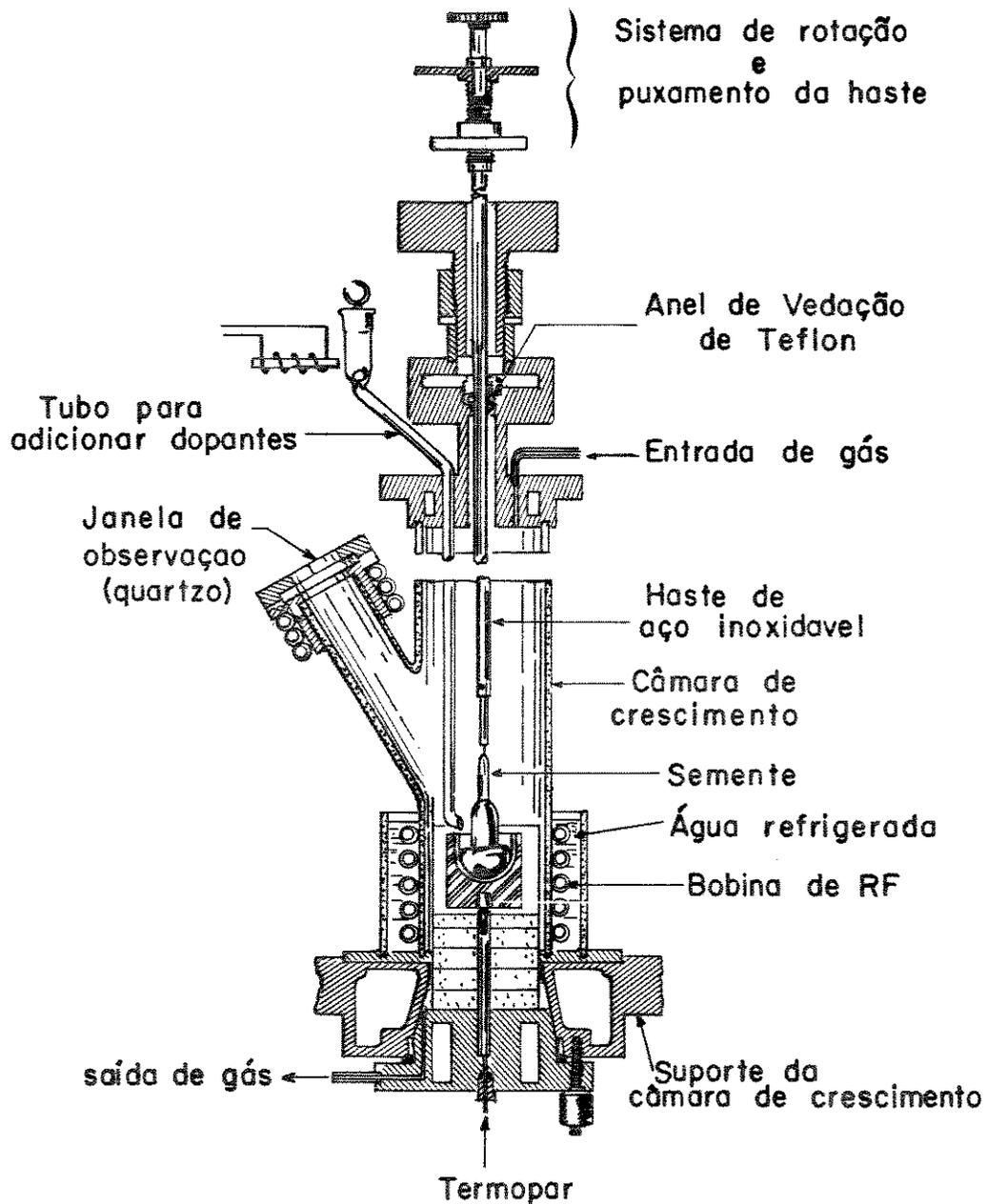


Figura (9) - Esquemática de um aparato típico de puxamento.

Algumas discussões sobre o efeito de vários parâmetros importantes no puxamento de cristal foram apresentadas por Rhodes<sup>(14)</sup> em 1964. O parâmetro que determina o processo de crescimento do cristal por puxamento é o gradiente térmico na direção normal à interface sólido/líquido. Este parâmetro é controlado pelos seguintes fatores:

- 1) Geometria do sistema de aquecimento;
- 2) Perda de calor para o ambiente;
- 3) Profundidade do material fundido no cadinho;
- 4) Velocidade de puxamento e calor latente de fusão.

Estes fatores dependem de uma grande quantidade de condições envolvidas no processo e no sistema de crescimento. Entre elas podemos citar a disposição e simetrias do sistema de aquecimento, sistema de resfriamento, tamanho e posição do cadinho, tamanho do cristal, condutividade térmica do cristal, gradiente térmico no cadinho, refletividade das paredes da câmara, emissividade da superfície do material fundido.

Uma das possibilidades da técnica de puxamento de tarugos é que o crescimento pode ser observado visualmente através de janelas possibilitando o controle visual da formação do cristal.

O puxamento de monocristais sem o uso de uma semente<sup>(15)</sup> pode ser começado com um fio de aço inoxidável. A figura (10) esquematiza o crescimento sem semente. A cristalização nucleada espontaneamente começa a ser formada ao redor do fio. A massa policristalina formada é crescida até um certo tamanho e então reduz-se o diâmetro do tarugo formando uma espécie de pescoço. Isto pode ser feito aumentando um pouco a temperatura durante o puxamento ou aumentando a velocidade de puxamento. Na prática, o aumento da velocidade de puxamento é um método muito difícil. Na formação do pescoço poderemos ter a formação de um cristal único que vai atuar como semente para o crescimento de monocristais.

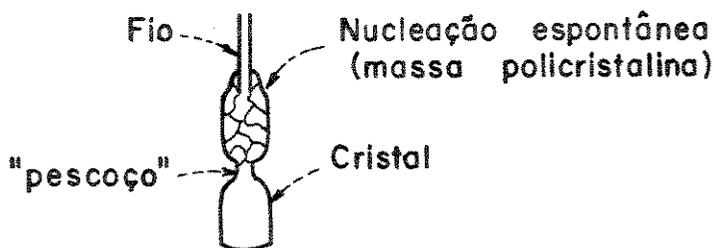


Figura (10) - Esquema do crescimento sem semente.

Feita a diminuição do diâmetro do tarugo policristalino e continuando o processo normal de crescimento, poderemos conseguir um tarugo monocristalino ou ter um tarugo com poucos domínios monocristalinos predominantes dos quais poderemos extrair sementes para outros crescimentos. Essa técnica de obtenção de cristais através de um fio é detalhada na figura (10).

#### 2.4.4. Sistema de Puxamento

Para o crescimento de tarugos de índio, construímos um sistema de puxamento similar ao sistema Czochralski.

A figura (11) esquematiza o sistema de puxamento desenvolvido.

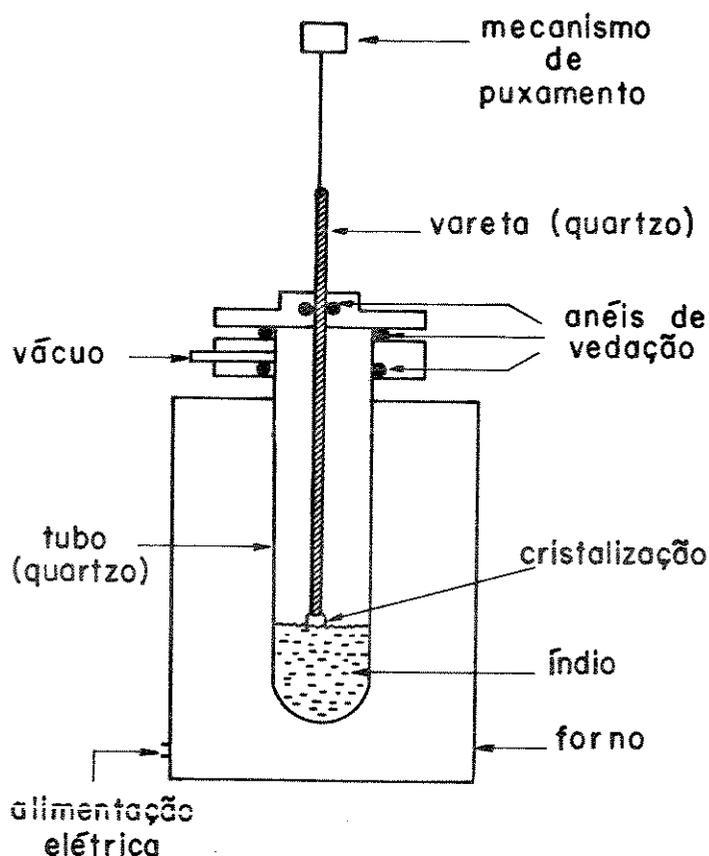


Figura (11) - Esquema do sistema de puxamento.

O sistema de puxamento consiste do forno, câmara de quartzo, mecanismo de puxamento e do sistema de vácuo.

O forno é aquecido por uma resistência e a temperatura é controlada por um controlador Genesis construído no LPD-IF- Unicamp. A câmara de

quartzo é fechada de um lado, e é introduzida no forno verticalmente. O outro lado é fechado por uma flange de aço inox com vedação de anéis de elastômero (viton). Um tubo de quartzo é usado para fazer o puxamento, substituindo o fio no crescimento de cristais sem semente.

A figura (12) detalha a extremidade onde é feito o puxamento.

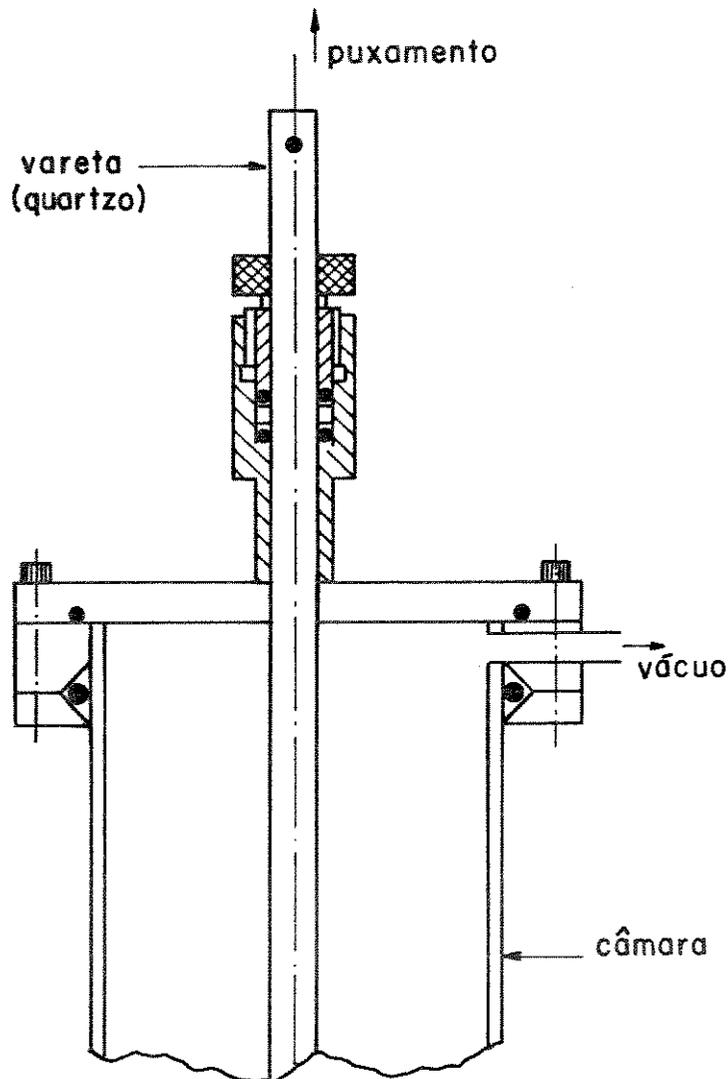


Figura (12) - Esquema da extremidade da câmara onde é feito o puxamento.

O vácuo é feito por uma bomba de adsorção Varian, usando  $N_2(l)$  e chega a  $1 \times 10^{-3}$  Torr após 15 minutos de operação.

O puxamento do tubo de quartzo é feito através de um motor de baixa rotação com velocidade de 10 cm/hora.

#### 2.4.5. Procedimentos Experimentais

O índio que já passou pelas duas primeiras etapas de purificação, inicialmente é atacado com ácido clorídrico durante tres minutos para remoção de óxidos da superfície e lavado com água deionizada. É então colocado na câmara onde fazemos vácuo. Quando a pressão chega a  $5 \times 10^{-3}$  Torr, fazemos o aquecimento até  $200^{\circ}$  C e deixamos durante uma hora para uniformização da temperatura do sistema. Depois desse tempo diminuímos a temperatura para  $165^{\circ}$  C e esperamos sua estabilização.

Introduzimos na solução a ponta fria, que é a vareta de quartzo, conseguindo assim a cristalização inicial ao seu redor, e começamos o puxamento.

Introduzimos no fundido a ponta fria, que é a vareta de quartzo, numa profundidade de 5 mm aproximadamente e iniciamos rapidamente o processo de puxamento. Notamos a cristalização inicial ao redor da vareta formada por nucleações espontâneas que começam a ocorrer, formando um crescimento policristalino, com domínios visíveis, que se prolongam através do tarugo que vai se formando. Se houver uma demora no puxamento, a cristalização que é rápida, formará uma bola ao redor da vareta dificultando a formação do tarugo de índio. Nesse caso, devemos parar o puxamento, aumentar a temperatura para fundir o índio, retirar a vareta do fundido e começar novamente o processo a partir da estabilização da temperatura a  $165^{\circ}$  C. As vezes pode acontecer que o tarugo inicial fique muito fino, então temos que reiniciar o processo também. Porisso, para o melhor controle da geometria do tarugo crescido, é preciso monitorar muito bem o início da cristalização.

## CAPÍTULO 3

### CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISE E RESULTADOS

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Para a caracterização do processo de purificação, foram analisadas amostras das crostas formadas na etapa de pré purificação por meio de microanálise (EMPA) e difratometria de raio-x.

O índio purificado foi utilizado no crescimento de camadas epitaxiais de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  sobre substrato de InP, que foram caracterizadas quanto suas propriedades elétricas.

#### 3.2. ANÁLISE DAS CROSTAS

##### 3.2.1. Introdução - Sobre a Formação da Crosta

Consideremos o caso da solução In + InP que é utilizada no crescimento de camada epitaxial binária de InP sobre o substrato de InP. Neste caso devemos levar em conta um parâmetro importante que é a solubilidade, definida como a quantidade máxima de soluto, no caso o elemento P, que dissolve em uma dada quantidade de solvente, no caso o elemento In a uma temperatura determinada. Quando essa solução estiver em equilíbrio a uma temperatura acima daquela correspondente a solubilidade, teremos apenas a fase líquida. Mas se resfriarmos a solução sem contato com o substrato, ela passará a ser supersaturada com excesso de P, quando a temperatura atingir àquela correspondente a solubilidade. Continuando o resfriamento, passaremos a ter a nucleação de microcristais de InP na superfície, formando uma segunda fase, sólida. Se a temperatura for descendo lentamente, poderemos observar visualmente a formação de pequenos cristais na superfície da solução. A nucleação ocorre na superfície devido ao gradiente de temperatura na solução. A superfície se encontra em temperatura mais baixa que o interior da solução, pois por ela se faz a dissipação de calor. A medida que a temperatura cai, a solubilidade do P no In diminui, fazendo com que o excesso de P se cristalize na forma de pequenos cristais de InP, formando a crosta e segregando o fósforo. Quando a solução é constituída de outros

elementos como o Ca e o As, estes também farão parte da composição da crosta, separando-se do índio.

Na figura 13 mostramos os diagramas de fase do índio com os elementos fósforo, arsênio e gálio<sup>(16)</sup>.

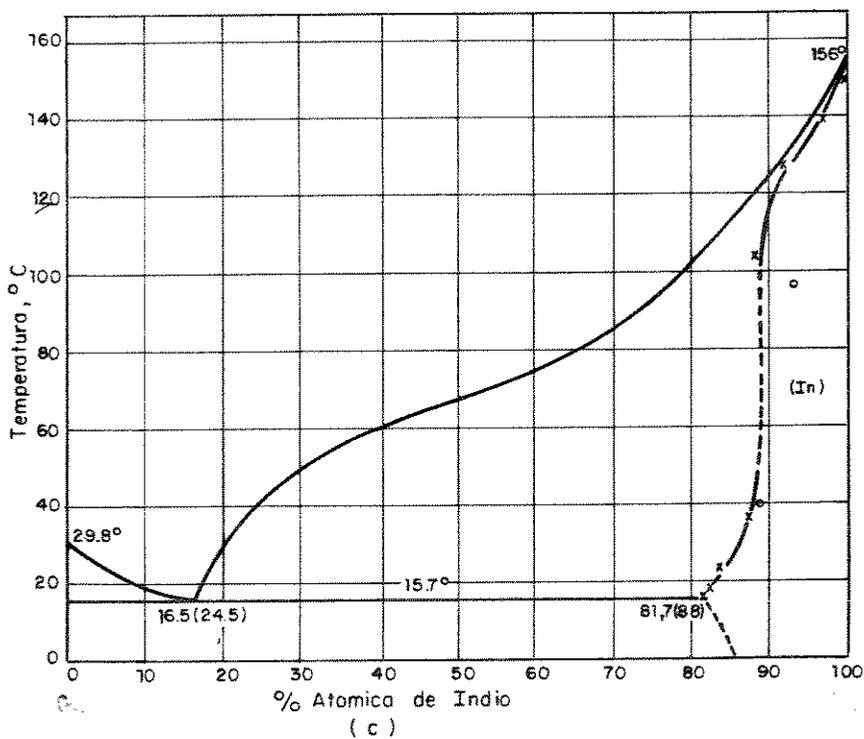
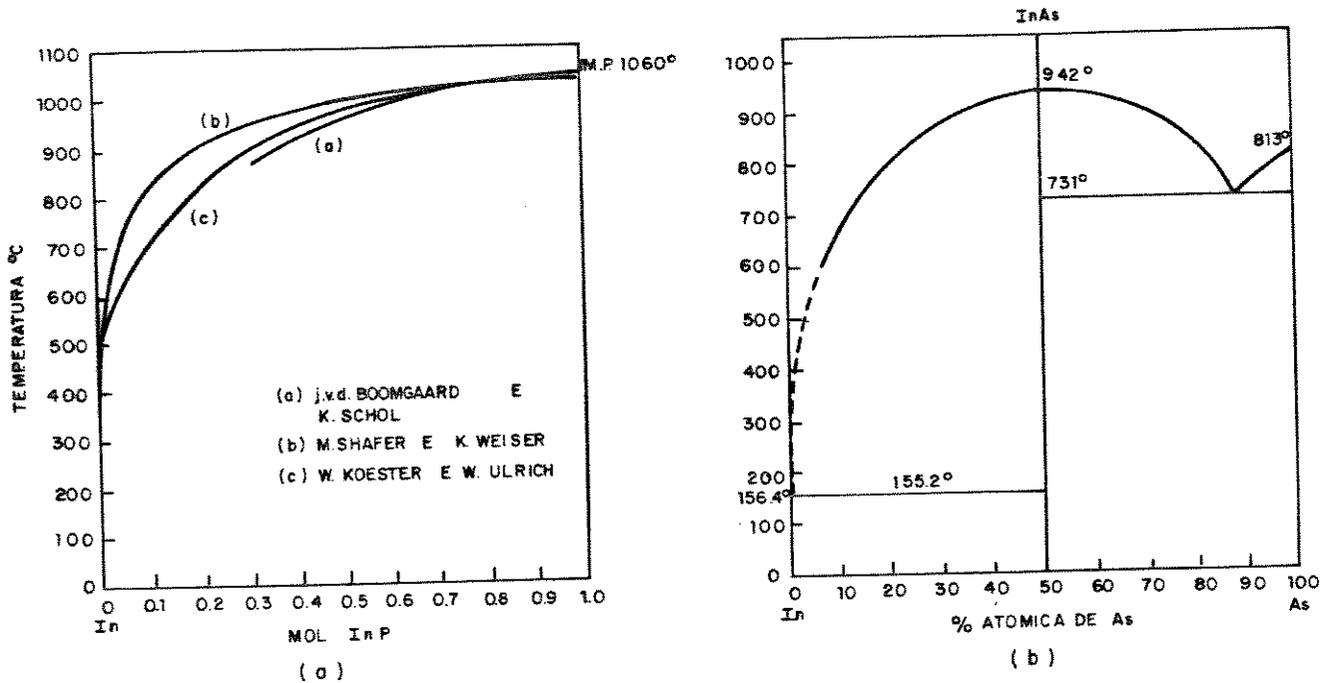


Figura (13) - diagramas de fase. a) In-P b) In-As c) In-Ga.

Através do diagrama de fase (Figura (13)) mostramos a relação do índio e os demais elementos considerando a composição, temperatura e pressão.

### 3.2.2. Análise da Crosta por Microanálise (EMPA)

Para caracterizar a crosta formada na etapa de pré-purificação na superfície da solução aquecida no becker, retiramos uma amostra de 5 mm de lado por 1 mm de espessura e fizemos uma microanálise na parte superior, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (EMPA - eletron microprobe analysis). A figura (14) esquematiza esse sistema de microanálise.

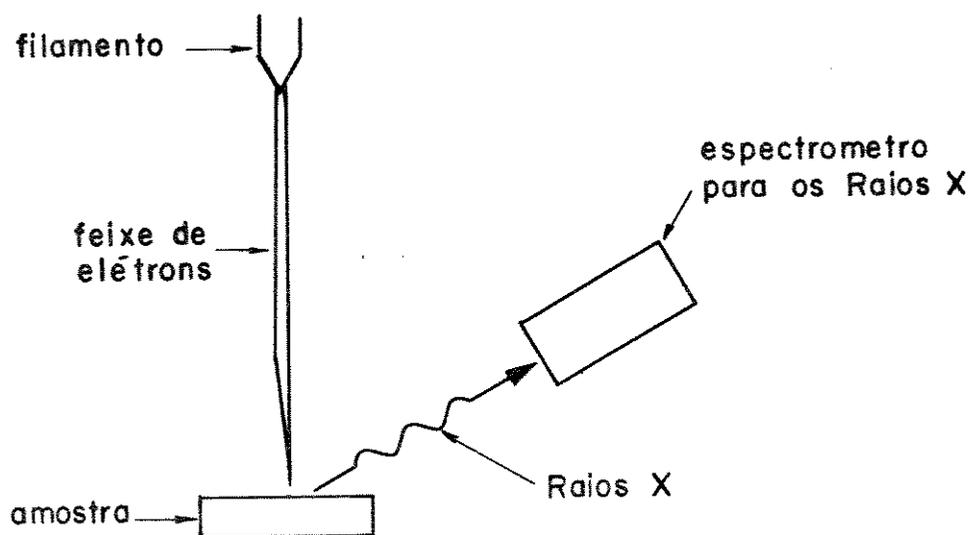


Figura (14) - Esquemática do sistema de microanálise no microscópio eletrônico de varredura.

Neste tipo de análise é feita uma contagem dos raios-x característicos do In; P; Ga e As. Esses raios-x característicos são gerados quando elétrons acelerados em potenciais da ordem de 20 keV incidem sobre a amostra. Quando se tem uma camada crescida o resultado é normalizado de maneira que a soma  $(In+Ga)+As$  seja 1, determinando-se  $x$  e  $y$  na composição sólida da liga  $In_{1-x}Ga_xAs$ . Mas no nosso caso existe a formação de um composto de InGaAs de composição variada.

O limite de detecção para uma boa amostra na microsonda é de 150 ppm para os elementos envolvidos, no entanto, dependendo da amostra, o limite de detecção pode ficar entre 150 a 500 ppm.

Os resultados obtidos por esta microanálise em porcentagem atômica dos elementos na amostra citada acima foram:

Ga = 14,66%

As = 48,45%

In = 36,89%

Notamos uma grande concentração de Ga e As na superfície da solução. Foi feita também a análise do lado interior da amostra, isto é, o lado correspondente à parte interna da solução, à apenas 1 milímetro da superfície. Como resultado, somente o índio foi detectado, não havendo detecção nem de Ga e nem de As dentro dos limites da microsonda.

### 3.2.3. Análise da Crosta por Difratomia de Raio-x

Foi analisada, por difratometria de pó, uma amostra retirada da parede do becker, depois de feita a separação da parte sólida da parte líquida na etapa de pre-purificação.

Difratometria de pó é o método mais utilizado na caracterização de materiais policristalinos. Permite a identificação (caracterização) dos materiais sem destruí-los.

Apesar de se tratar de um método específico para amostra em pó, pode eventualmente ser utilizado, com os cuidados necessários, para analisar monocristais ou amostras que possuam orientação preferencial.

No arranjo experimental foi empregado um difratômetro Philips de 2 kw de potência, um anticatodo (anodo) de cobre, um detetor de cintilação e um registrador xy para a saída do diagrama num papel.

A geometria típica de um difratômetro para amostras policristalinas é apresentada na figura (15). Geralmente são feitas medidas com a amostra e o detetor acoplados (varredura  $\theta:2\theta$ ), ou apenas a rotação da amostra com o detetor fixo (varredura  $\omega$  também conhecida como "rocking curve").

O plano da amostra é colocado no centro do círculo do difratômetro, onde toca a fonte de raio-x e o ponto focal do feixe refletido.

A superfície da amostra sempre forma o ângulo  $\theta$  com o feixe de raio-x central incidente, enquanto que o feixe refletido forma um ângulo  $2\theta$ . Portanto a relação de giro entre o detetor e a amostra sempre manterá uma razão de 2:1. Por isso o método é frequentemente chamado de varredura  $\theta:2\theta$ . O limite de detecção do método é de aproximadamente 1%. Elementos com menores porcentagens não são detectados.

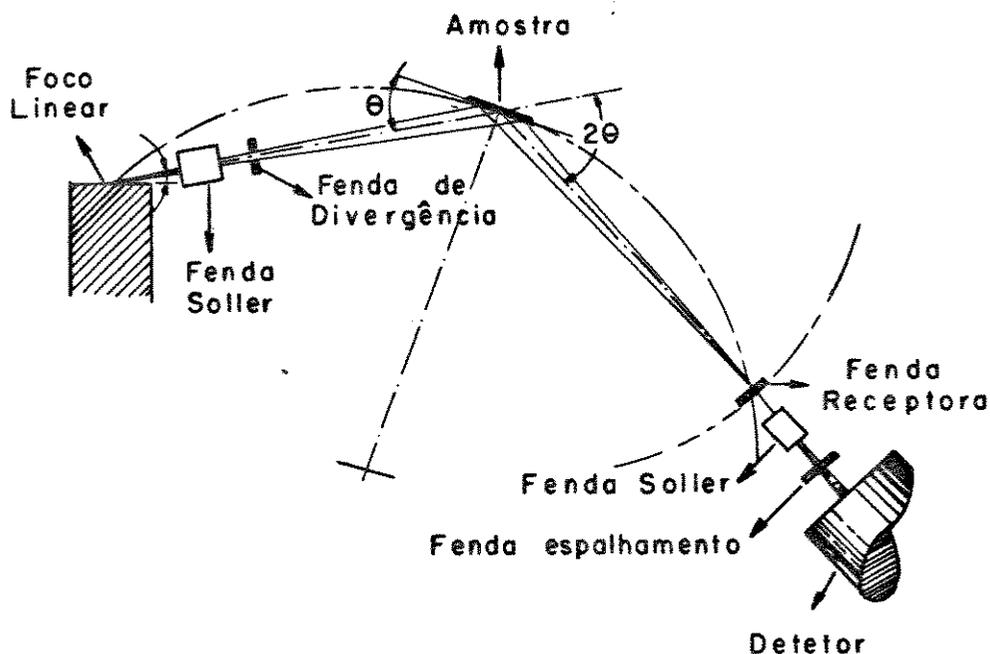


Figura (15) - Geometria típica de um difratômetro para amostras policristalinas.

Na análise, no lado interno da amostra, isto é, na parte brilhante que esteve em contato com o índio líquido durante a pré-purificação, obtivemos em  $2\theta$  somente picos de difração correspondentes ao índio.

O resultado do outro lado da amostra, onde houve a formação da crosta, pode ser visualizado no gráfico da figura (16). Os picos que aparecem em  $2\theta = 26,01^\circ$ ,  $43,25^\circ$ , e  $51,23^\circ$ , foram identificados<sup>(17)</sup> como os compostos  $(\text{GaIn})_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-GaInO}_3$ ,  $\beta\text{-GaInO}_3$ , respectivamente e os de  $32,95^\circ$ ;  $63,24^\circ$ ,  $69,20^\circ$  e  $79,39^\circ$  correspondem aos elementos As, In, In e As respectivamente.

Baseado nas análises do microscópio eletrônico de varredura e na difratometria de pó, concluímos que, durante o processo de pré-purificação, há realmente uma separação grosseira do índio dos demais componentes da mistura das soluções.

### 3.3. CRESCIMENTO EPITAXIAL A PARTIR DA FASE LÍQUIDA - (LPE)

#### 3.3.1. Introdução - Crescimento de Cristais a Partir de Soluções

Os métodos de crescimento de cristais a partir de soluções

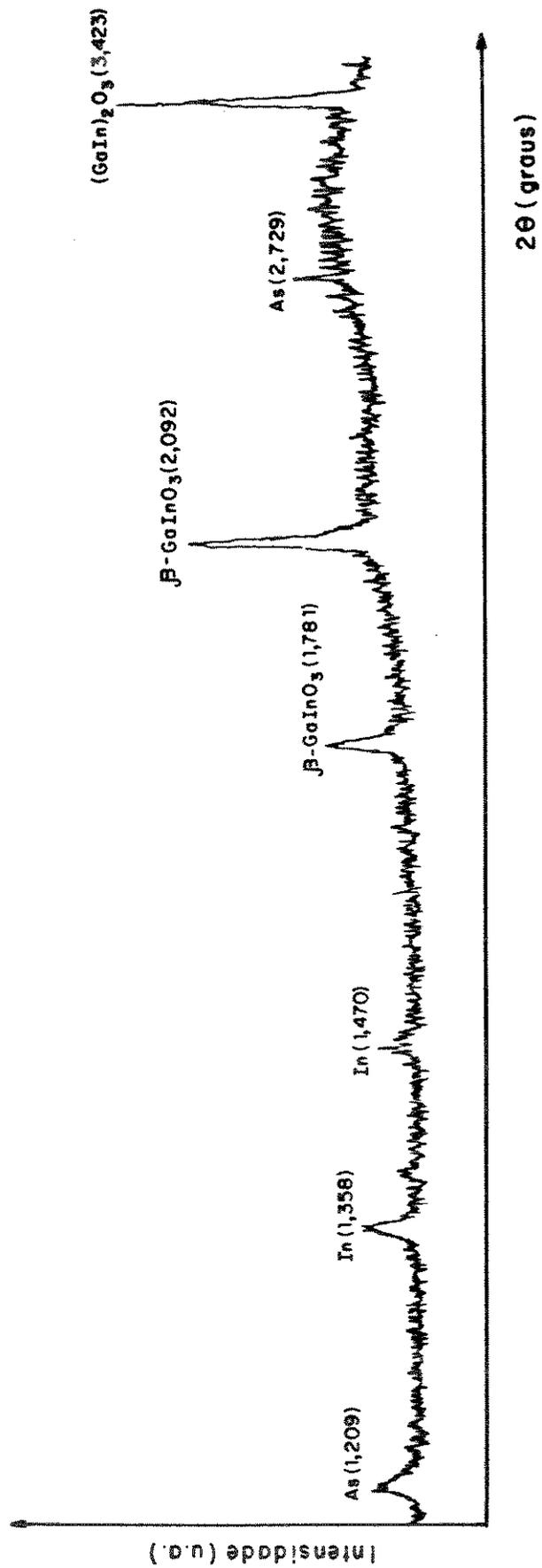


Figura (16) - Gráfico da intensidade por 2θ.

líquidas envolvem o uso de um material, que é o solvente, um ou mais de um componente adicional que irá formar o cristal, denominado soluto e, se necessário, o elemento dopante. Uma das desvantagens associada aos métodos é a dificuldade de crescimento devido a presença do solvente que pode se incorporar ao cristal. Portanto esses métodos somente são usados quando não é possível obter os cristais desejados diretamente à partir do material fundido. Por exemplo: quando um composto sofre uma transformação irreversível na temperatura de fusão, ou então quando a transformação é reversível mas ocorre evaporação de um dos componentes. Por outro lado, usando-se uma solução, é possível trabalhar com temperaturas mais baixas, uma vez que se adiciona o solvente ao material formador do cristal de modo a abaixar seu ponto de fusão. Isto é uma grande vantagem que pode ser visualizada pelos seguintes fatos:

- a) Evita variações de fases indesejadas;
- b) A pressão de vapor é menor;
- d) Impede a decomposição;
- e) Facilita as experiências para o crescimento;
- f) Diminui a concentração de vacâncias e portanto, a densidade de deslocamentos, além de reduzir as tensões térmicas presentes em altas temperaturas;
- g) Possibilita a obtenção de uma distribuição de impurezas que não é possível em temperaturas elevadas, uma vez que poderá ocorrer a volatilização da impureza adicional.

Além disso, devido a menor temperatura de processo, existe uma diminuição na reatividade química do solvente.

Dois aspectos básicos devem ser notados nos crescimentos a partir da solução:

### 1) Velocidade de Crescimento

A velocidade de crescimento, qualquer que seja a técnica utilizada, é lenta se comparada com crescimento a partir do material fundido. No caso do material fundido a velocidade depende da taxa de nucleação e da dissipação do calor de solidificação.

Já no caso do crescimento a partir da solução a velocidade é controlada por três processos sucessivos:

- a) *Difusão do soluto*: Como a composição da fase líquida é bastante diferente da fase sólida, as moléculas do soluto abrem caminho através das moléculas do solvente, por difusão, até chegarem a zona de solidificação;
- b) *Reação na superfície*: Na zona de solidificação, que é a interface do substrato com a solução, as moléculas da solução reagem formando núcleos na superfície. Este processo é muito sensíveis à estrutura da superfície;
- c) *Dissipação do calor de solidificação*: Como a velocidade de crescimento é pequena, praticamente não existe problema quanto a dissipação do calor latente de solidificação.

## 2) Escolha do Solvente

O solvente deve ser completamente insolúvel no material sólido ou, então, se houver uma ligeira solubilidade, deve ser eletricamente inerte. Inversamente, o material sólido deve ser solúvel no solvente. A viscosidade do solvente deve ser baixa para permitir a migração das moléculas do soluto por difusão ou por agitação, de modo a não comprometer a velocidade de crescimento.

### 3.3.2. Crescimento Epitaxial a Partir da Fase Líquida - L.P.E. (Liquid Phase Epitaxy)

A combinação de duas palavras gregas: "epi" que significa "parte de fora" ou "em cima de" e "taksis" que significa "arranjo" ou "ordem" deram origem a palavra epitaxia.

O crescimento epitaxial a partir da fase líquida, é um dos métodos de crescimento a partir da solução. É aplicado principalmente aos semicondutores e consiste no crescimento de uma camada epitaxial sobre um substrato a partir de uma solução líquida saturada ou supersaturada. A camada monocristalina forma-se reproduzindo a estrutura cristalina do substrato. É muito usado na obtenção de camadas semicondutoras de elementos do grupo III-V onde o crescimento ocorre em temperaturas suficientemente baixas de modo que a volatilidade do As (arsênio) e do P (fósforo) comumente usados para GaAs e InP e suas respectivas ligas (que normalmente causam problemas no crescimento a partir do material fundido) é baixa.

Como o solvente para ligas de GaAlAs é o Ga e para as ligas InGaAsP é o In, e estes solventes estão contidos na composição química da solução e também no próprio substrato onde são feitos os crescimentos, não há introdução de impurezas na estrutura cristalina.

Este tipo de crescimento, que ficou conhecido como epitaxia por fase líquida (LPE) e também por "tipping" (inclinação), foi desenvolvido em meados de 1963, por H. Nelson<sup>(18)</sup>. Na figura (17), mostramos o diagrama por ele utilizado.

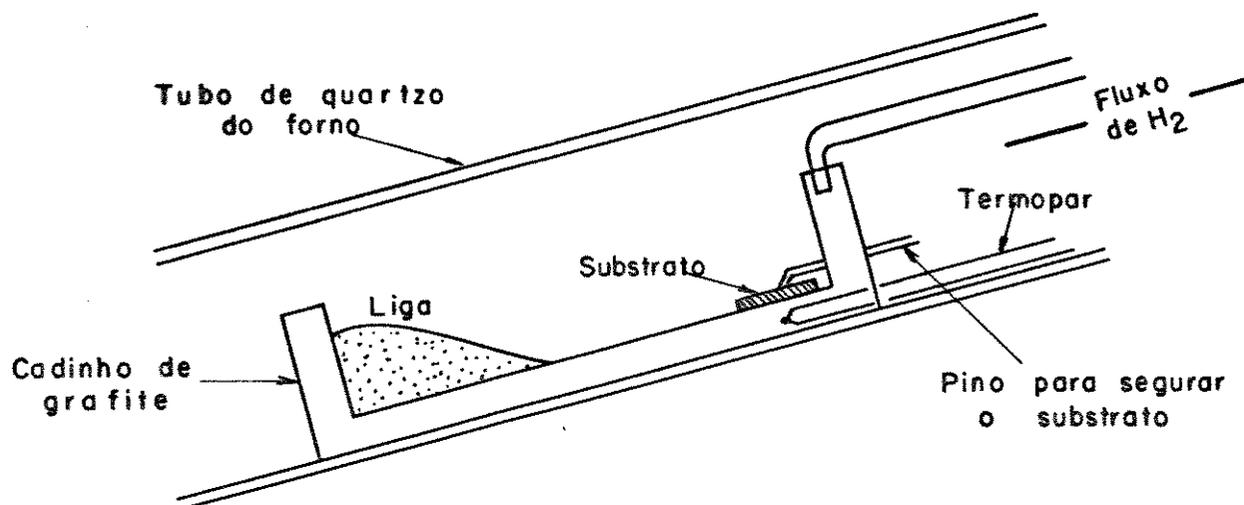


Figura (17) - Diagrama esquemático do primeiro sistema de crescimento por L.P.E..

Basicamente o sistema consiste de um forno, que pode ser inclinado, onde é inserido um cadinho de grafite. Numa extremidade do cadinho fica preso o monocristal (substrato) e na outra, a solução saturada. O cadinho é aquecido e sempre é mantido um fluxo de hidrogênio no sistema. Após a homogeneização da solução, o forno é inclinado e a solução entra em contato com o substrato. O forno é então resfriado lentamente numa taxa de  $0.2^{\circ}\text{C}$  a  $0.5^{\circ}\text{C}$  por minuto. Depois da camada crescida, volta-se o forno para a posição horizontal inicial e o substrato estará separado da solução.

Nesse processo conseguia-se uma única camada por vez com apresentação de grande rugosidade e muitos defeitos na superfície, comprometendo as propriedades elétricas. Ocorria também a formação de uma camada de óxidos na superfície da solução durante o processo a qual muitas vezes impedia o crescimento.

Com o passar do tempo, foram desenvolvendo-se novos processos e

técnicas de crescimento tornando a epitaxia por fase líquida a base da tecnologia de fabricação dos dispositivos semicondutores tais como lasers, fotodetectores, leds, células solares e outros.

Outro processo de crescimento por epitaxia é o "dipping" (imersão) desenvolvida por Woodall e outros<sup>(19)</sup>. Neste caso o crescimento é feito num sistema de forno vertical, como mostra a figura (18). Quando atingida a temperatura de crescimento, o substrato é mergulhado na solução entrando em contato direto com a parte interna da solução, livre de óxidos, e conseqüentemente consegue-se fazer camadas uniformes e de boa morfologia de superfície, mas com uma única camada por vez. Uma vantagem é que o sistema permite a introdução de dopante através de uma entrada própria durante o ciclo de crescimento permitindo portanto a obtenção de junção p-n, no mesmo crescimento.

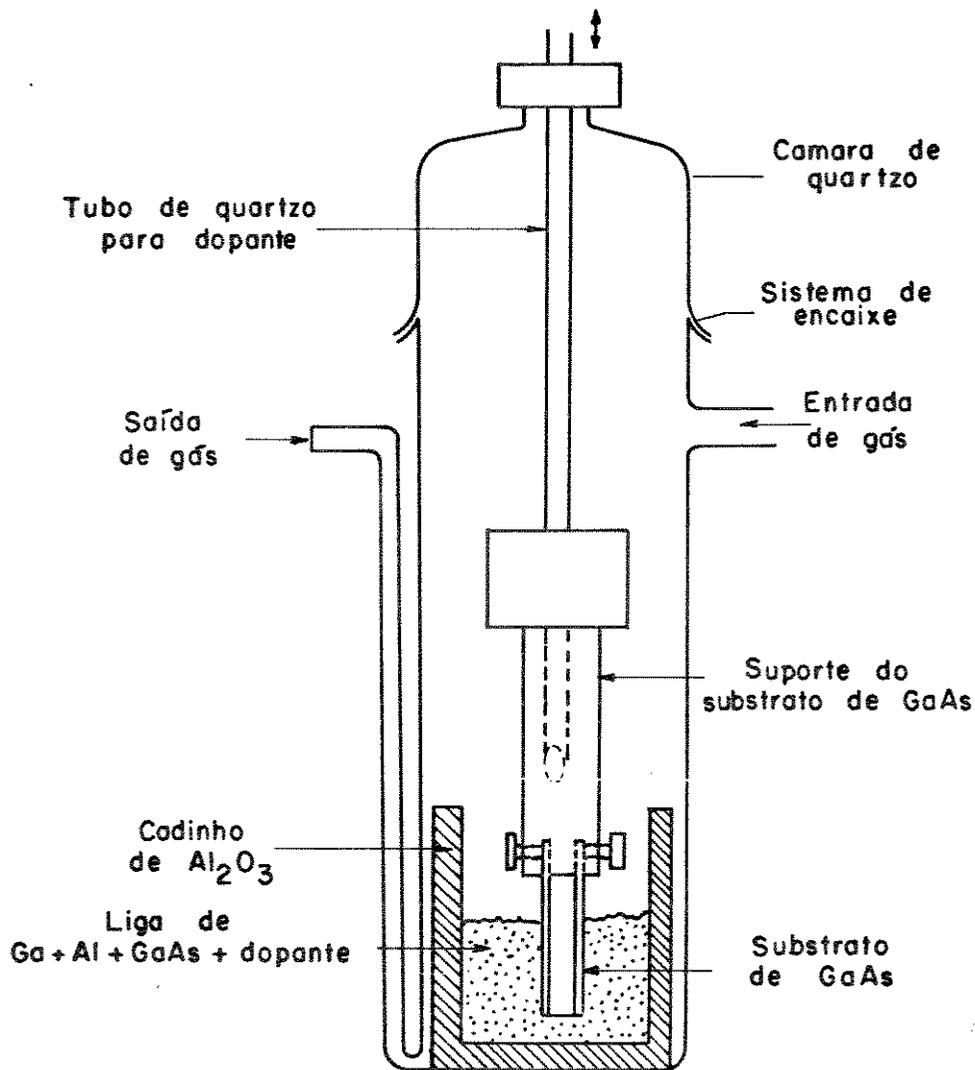


Figura (18) - Diagrama esquemático do sistema de crescimento por L.P.E., utilizado por Woodall.

Além dos processos descritos, há também o sistema "múltibim" (múltiplos reservatórios)<sup>(20,21)</sup>, além de sistemas derivados desses três tipos. O sistema de múltiplos reservatórios consiste de um cadinho de grafite ultra puro com várias repartições. A figura (19) detalha o cadinho. Notamos que uma régua pode ser movimentada através do cadinho deslocando o substrato de uma repartição para outra. Com o uso de solução específica para cada repartição, podemos crescer várias camadas sobrepostas de diferentes espessuras e de diferentes concentrações de dopantes do tipo p ou n. Esse sistema de crescimento também foi usado por H. Nelson<sup>(22)</sup> tendo sido patenteado nos Estados Unidos em 1971. A partir do início da década de 70 houve um grande desenvolvimento e aperfeiçoamento desse sistema. Foram feitas muitas pesquisas com a finalidade de obter camadas semicondutoras de boa qualidade e com inúmeras aplicações. Esse processo permitiu um avanço significativo na confecção de dispositivos semicondutores, pois com ele, é possível fabricar estruturas de multicamadas com controle de dopagem e espessura de cada camada.

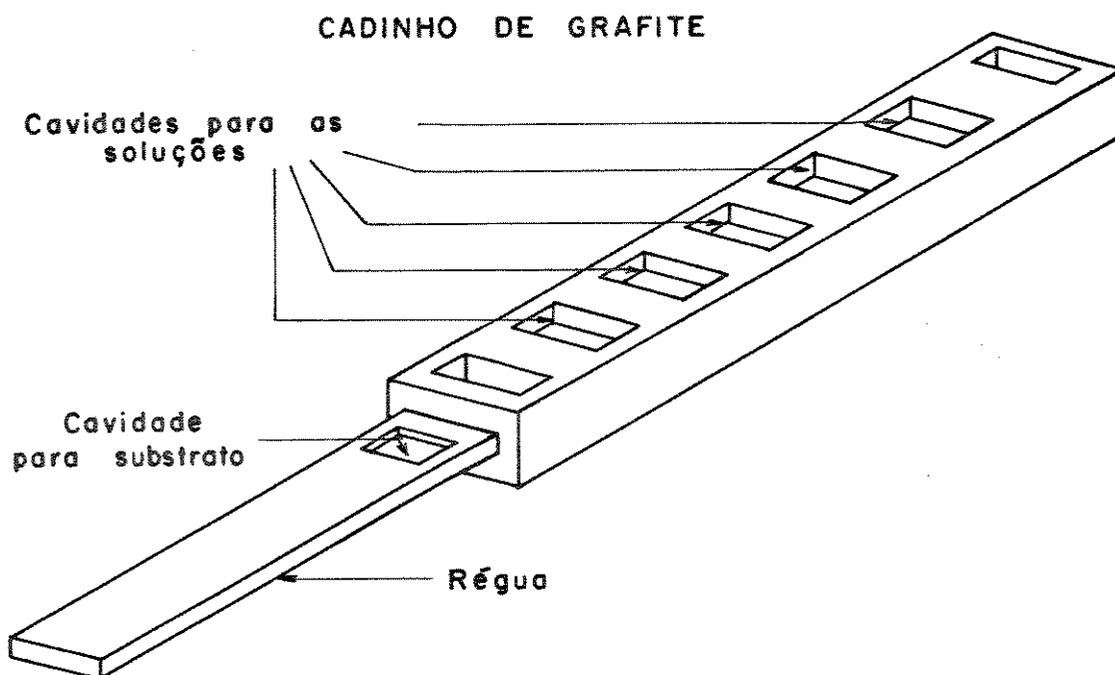


Figura (19) - Diagrama esquemático do cadinho de grafite com múltiplos reservatórios.

O sistema de múltiplos reservatórios foi utilizado na realização do nosso trabalho, portanto descreveremos nos próximos itens deste capítulo, os passos necessários para a obtenção de camadas de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  por este processo.

### 3.3.3. Técnicas de Crescimento por LPE - Processo de Múltiplos Reservatórios

A precipitação dos elementos da solução sobre o substrato mediante a queda controlada de temperatura, tem como objetivo a obtenção de uma camada com espessura desejada, conseguida no tempo em que o substrato estiver em contato com a solução, com o parâmetro de rede da camada crescida similar ao do substrato.

Nos crescimentos por L.P.E. de camadas da liga  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ , a determinação do momento de se colocar em contato a solução e o substrato, deu origem ao desenvolvimento de quatro técnicas básicas<sup>(23)</sup>:

- a) Resfriamento por degrau (step cooling)
- b) Super resfriamento (super cooling)
- c) Resfriamento em equilíbrio (equilibrium cooling)
- d) Crescimento por solução em duas fases (two phase solutions)

#### a) Resfriamento por Degrau

Uma solução saturada e homogênea, com material que se quer depositar, e em equilíbrio térmico constante a uma temperatura inicial ( $T_i$ ), é resfriada a uma temperatura final ( $T_f$ ), numa taxa tal que não haja nucleação espontânea na solução.

Na temperatura ( $T_f$ ), o substrato é colocado em contato com a solução e mantido por um tempo determinado, durante o qual se forma uma camada monocristalina.

O tempo de contato entre a solução e o substrato deve ser limitado, pois a partir de um certo momento a solução e o substrato podem entrar em equilíbrio cessando o crescimento da camada que portanto atinge uma espessura máxima.

#### b) Super-resfriamento

A única diferença entre essa técnica e a de resfriamento por degrau é que quando o substrato entra em contato com a solução na temperatura  $T_f$ , o forno continua sendo resfriado à mesma taxa constante. O substrato é mantido por um tempo determinado e em seguida é retirado de baixo da solução.

### c) Resfriamento em Equilíbrio

Quando o substrato é colocado em contato com uma solução em equilíbrio na temperatura inicial ( $T_1$ ) e a partir daí o sistema é resfriado numa razão constante durante o tempo suficiente para se obter a camada na espessura desejada, dizemos que o crescimento foi feito em equilíbrio.

A solução deve estar em perfeito equilíbrio com o substrato à temperatura ( $T_1$ ), pois se ela estiver saturada, haverá uma deposição da solução sobre o substrato.

Utilizar esta técnica para o crescimento epitaxial a partir da fase líquida é bastante difícil pois deve-se ter muita precisão nos pesos dos componentes e na temperatura absoluta da solução.

A figura (20) mostra esquematicamente as quatro maneiras diferentes de se obter a precipitação da solução (liga) sobre o substrato.

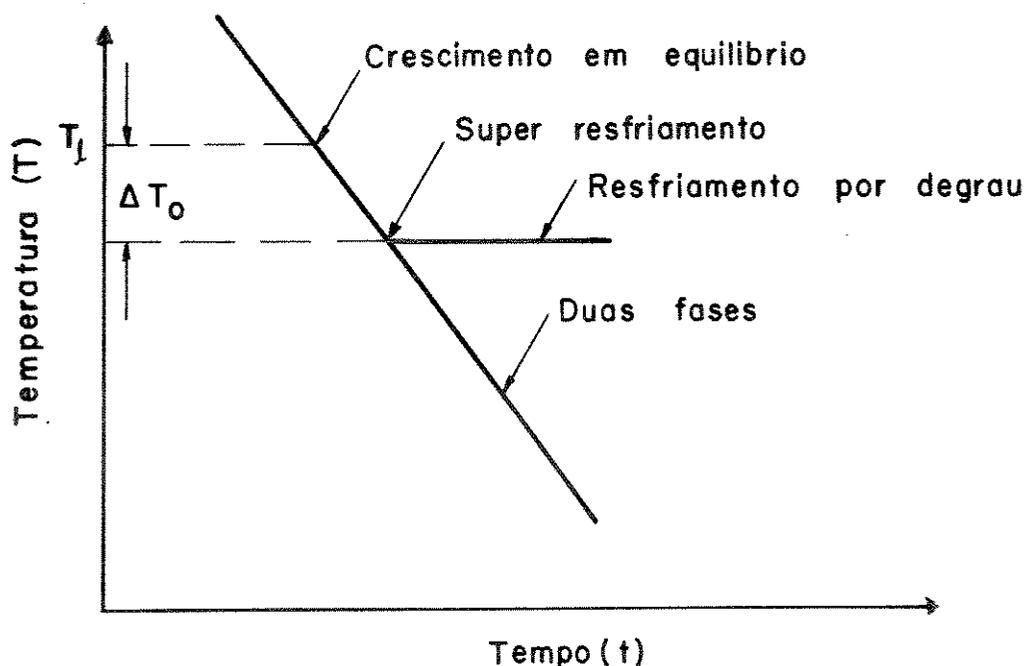


Figura (20) - Representação gráfica dos diferentes métodos de crescimento por L.P.E..

### d) Resfriamento em Duas Fases

Nessa técnica é possível fazer o crescimento epitaxial a partir da fase líquida de modo que a solução possua duas fases (líquida e sólida).

da). Há duas maneiras diferentes de fazer o crescimento em duas fases.

Na primeira, quando a solução está em equilíbrio, fazemos um resfriamento até que num certo momento ocorram nucleações espontâneas, formando microcristais na solução. Continuando a diminuir a temperatura do sistema, colocamos o substrato em contato com a solução. Deste modo dizemos que o crescimento foi feito em duas fases.

Na segunda maneira já partimos de uma solução com duas fases, isto é, colocando excesso do componente na formação da solução.

Em seguida o sistema é resfriado até a temperatura de crescimento quando então o substrato é colocado em contato com a solução e mantido pelo tempo necessário para o crescimento da camada desejada.

### 3.3.4. Procedimento Experimental: Crescimento Epitaxial de $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{InP}$

Um dos requisitos do crescimento epitaxial é que o parâmetro de rede do substrato usado seja igual ao parâmetro de rede da camada epitaxial crescida. Além disso, as bandas proibidas devem ter as energias requeridas pelos dispositivos. Devido ao valor da energia da banda proibida ( $E_g$ ) e do parâmetro de rede, o substrato de InP tornou-se atrativo e conveniente para a epitaxia das ligas de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ .

A figura (21) mostra a variação da energia da banda proibida e do comprimento de onda em função do parâmetro de rede da liga quaternária de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ .

O substrato de InP, que possui um parâmetro de rede igual a  $5,86875 \text{ \AA}^{(24)}$ , foi usado por nós numa série de crescimentos, utilizando índio purificado e índio comercial de 6 noves como solvente, seguindo os procedimentos do capítulo II.

No crescimento epitaxial à partir da fase líquida sobre o substrato de InP, tem sido estabelecida uma faixa de temperatura que varia entre  $570^\circ$  a  $660^\circ\text{C}$ . Notamos na figura (21) a linha pontilhada do InP até o composto  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ , onde estão contidas todas as composições cujos parâmetros de rede coincidem com o parâmetro de rede do substrato InP.

Com o uso do substrato de InP podemos fazer crescimento de camadas epitaxiais com a liga  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  que cobrem a faixa de energia entre 0,75 a 1,35 eV.

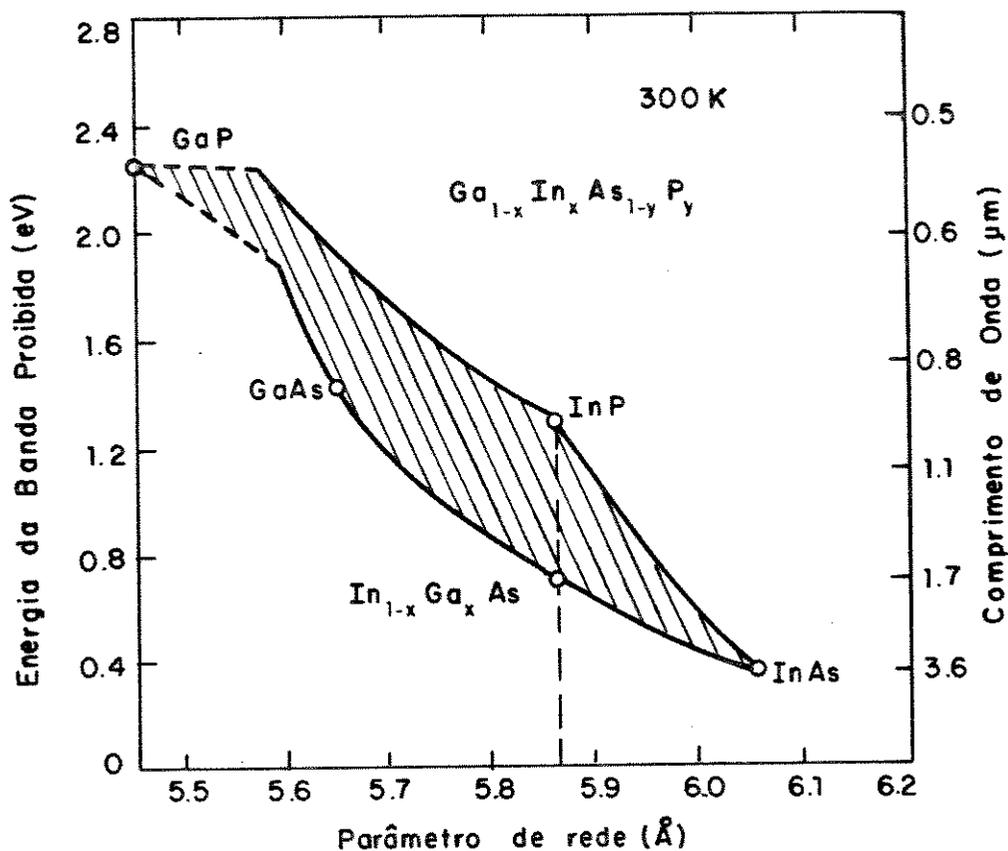


Figura (21) - Diagrama da variação do parâmetro de rede em função da energia da banda proibida e do comprimento de onda.

A figura (22) mostra as variações da banda proibida e do parâmetro de rede do sistema  $In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$  em função da composição sólida da liga<sup>(25)</sup>, na temperatura ambiente.

As linhas tracejadas indicam parâmetros de rede constantes, enquanto que as linhas cheias indicam energias da banda proibida constante. Podemos observar que existe um único ponto onde o parâmetro de rede da liga é igual ao parâmetro do composto InP para mesma energia de banda proibida de 0,75 eV (1,65 μm). Tal ponto corresponde a  $y = 1$  e  $x = 0,47$ .

O valor de  $x$  varia com a composição líquida, isso quer dizer que até certa espessura da camada crescida teremos a mesma composição. A partir daí haverá uma mudança na composição da camada, pois a medida que o material da solução vai sendo depositado no substrato, a composição vai se alterando também.

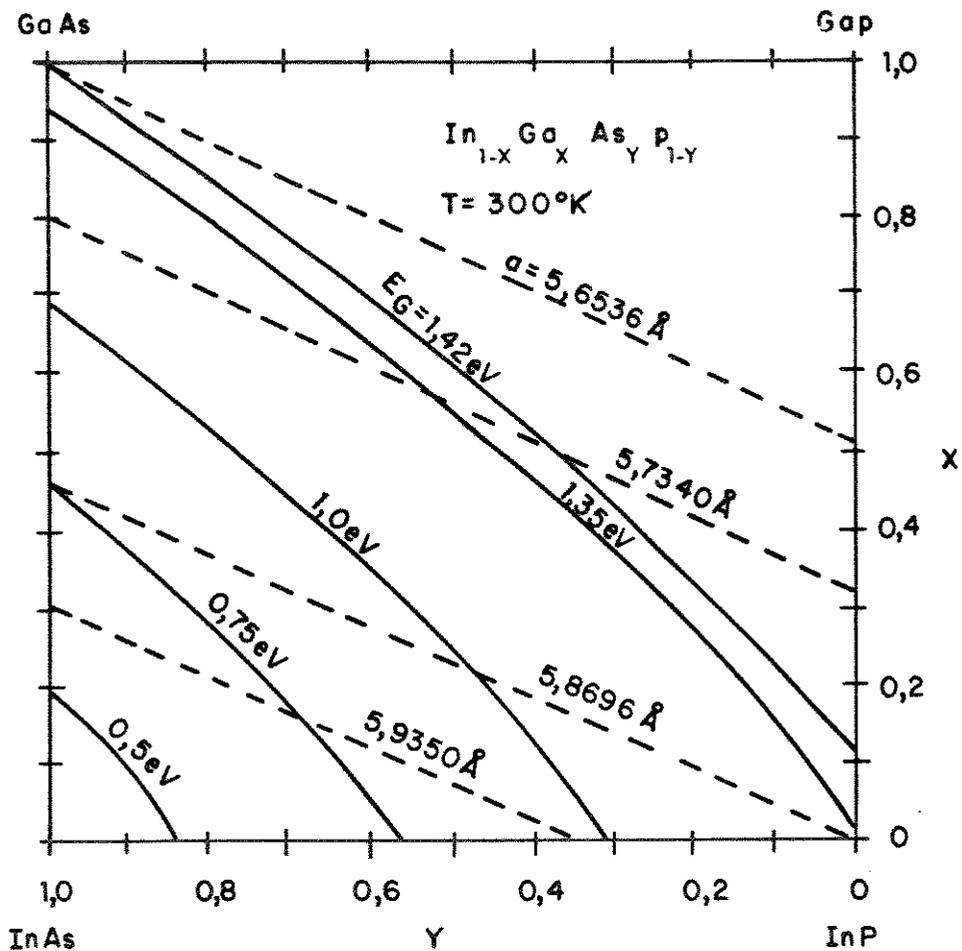


Figura (22) - Diagrama do parâmetro de rede e energia ( $E_g$ ) em função da composição sólida.

### 3.3.4.1. Condições para o crescimento de camadas de $In_{1-x}Ga_xAs$

Relação entre a fração atômica e o peso para o sistema ternário  $In_{1-x}Ga_xAs$  <sup>(25)</sup>;

Por definição, fração atômica de um elemento numa solução é:

$$X_{\text{elemento}}^1 = \frac{\text{número de átomos do elementos}}{\text{número total de átomos}}$$

A soma das frações atômicas da solução deve ser unitária. Para o sistema ternário In-Ga-As temos:

$$X_{Ga}^1 + X_{As}^1 + X_{In}^1 = 1 \quad (1)$$

Podemos considerar uma "molécula" de InGaAs e podemos escrever o seu peso atômico como:

$$X_T = X_{Ga}^L M(Ga) + X_{As}^L M(As) + X_{In}^L M(In) \quad (2)$$

onde:

M(i) é o peso atômico do elemento i.

Para facilidade experimental, usamos compostos binários, GaAs e InAs que são os solutos, e o In puro ou purificado que é o solvente. Então a contribuição em peso que devemos colocar para a molécula desejada e que satisfaça a equação (1) e (2) é:

$$P(GaAs) = \frac{X_{Ga}^1 M(GaAs)}{X_T} \times \frac{P(In)}{W_0}$$

$$P(InAs) = \frac{(X_{As}^1 - X_{Ga}^1) \cdot M(InAs)}{X_T} \times \frac{P(In)}{W_0}$$

onde:

$$W_0 = \frac{(X_{In}^1 - X_{Ga}^1 - X_{As}^1) \cdot M(In)}{X_T};$$

P(In) é o peso de In usado como solvente.

### 3.3.4.2. Diagrama de fase

No crescimento a partir da solução, a mais importante consideração sobre o equilíbrio diz respeito a solubilidade da liga trabalhada e seu diagrama de fase.

O conhecimento do diagrama de fase em equilíbrio nos fornece a relação da composição dos componentes de crescimento com a temperatura.

As informações exatas do diagrama de fase são importantes para se obter as condições necessárias para o crescimento.

Com o diagrama de fase, poderemos ter o conhecimento da fração atômica dos componentes da solução em equilíbrio à temperatura escolhida

para fazer o crescimento. Devemos tomar o diagrama de fase como uma referência, ou melhor, como um ponto de partida para os primeiros crescimentos. Mas para o ajuste da composição exata dos componentes é necessário uma série de crescimentos para determinar corretamente os pesos dos materiais envolvidos a fim de se conseguir um perfeito casamento do parâmetro de rede entre o substrato e camada crescida.

A composição das camadas de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  (isto é, o peso dos materiais InAs e GaAs na solução de In) foi obtida através de um programa de computador<sup>(26)</sup>.

Esse programa foi escrito com base em dados experimentais utilizando a técnica da dissolução da semente<sup>(27)</sup>. Por essa técnica um substrato de InP (semente) é usado como meio para se determinar a solubilidade de As na solução ternária de In-Ga-As. O substrato de InP à temperatura de 620° C, é colocado em contato com a solução durante duas horas. Depois o substrato é examinado para se verificar a morfologia da camada (crescimento regular em toda superfície, superfície espelhada e as alturas dos terraços imperceptíveis ao microscópio ótico com aumento de 1000x). Quando se obtém um boa morfologia, o ajuste fino da concentração de As é feito através da medida de descasamento do parâmetro de rede (obtida por raio x) da camada crescida.

Uma vez obtida a composição a temperatura de 620° C, através de cálculos<sup>(28)</sup> é possível determinar os pesos dos materiais para qualquer temperatura de crescimento na faixa de 590° C a 660° C.

Através do programa, obtemos para a composição  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ , os seguintes pesos de GaAs e InAs para um grama de índio para o crescimento à temperatura de 642° C com 5° C de supersaturação:

0,035885 gramas de GaAs e

0,068164 gramas de InAs

Os resultados obtidos por esse programa apresentaram boa concordância com os obtidos por Nakagima e outros<sup>(29)</sup>, e tem produzido crescimentos com boa qualidade e repetibilidade.

### 3.3.5. Sistema de Crescimento LPE

#### 3.3.5.1. Reator de crescimento

O reator de crescimento LPE utilizado para a série de crescimen-

tos de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$  do nosso trabalho, está montado no L.P.D. do I.F. - Unicamp. A figura (23) mostra um esquema do reator epitaxial. É constituído de um forno Lindberg de 3 zonas e um câmara fechada feita com um tubo de quartzo de diâmetro externo de 32mm, e com flanges de aço inox 316 nas extremidades. Estas peças foram projetadas de maneira que numa das extremidades possamos fazer vácuo no sistema, e ter entrada para  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  purificado, e um termopar para monitorar a temperatura no cadinho.

Na outra extremidade situam-se a saída dos gases e um sistema de rosca e anéis de borracha que podemos abrir para introduzir e retirar o cadinho de grafite no qual é feito o crescimento. Nessa extremidade há um bastão de quartzo que serve para posicionar ou retirar o cadinho do forno.

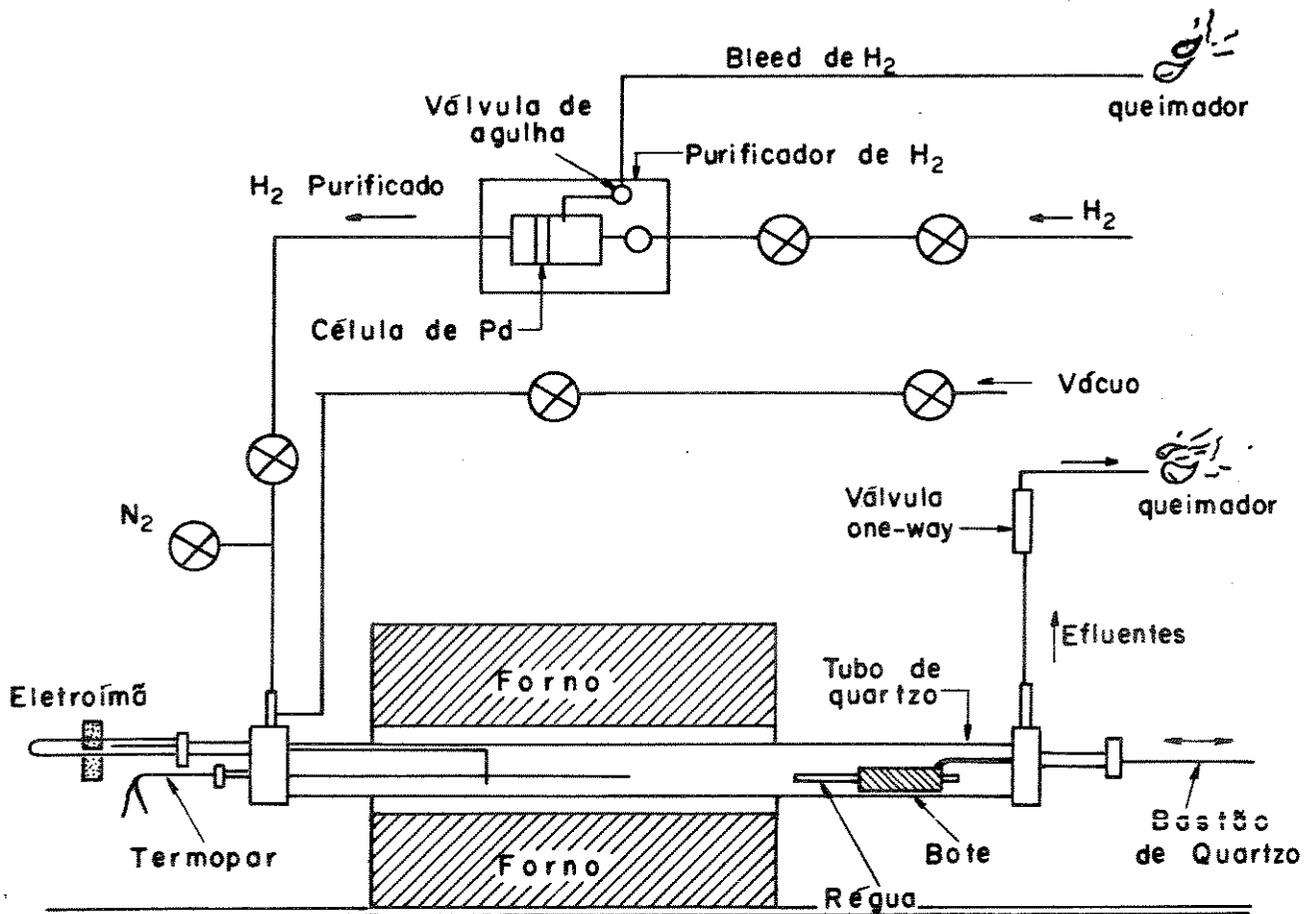


Figura (23) - Representação esquemática do sistema de crescimento L.P.E..

No lado em que entram os gases, existe um tubo de quartzo fechado

na extremidade externa e aberto para dentro da câmara de crescimento. Dentro deste tubo há um pequeno bastão de ferro preso num bastão de quartzo. Com um eletroímã (figura (24)) envolvendo o bastão de ferro, podemos movimentar o conjunto. Com este mecanismo é possível movimentar a régua onde se encontra o substrato. Como essa régua passa dentro do cadinho de grafite, podemos colocar o substrato sob as soluções de crescimento.

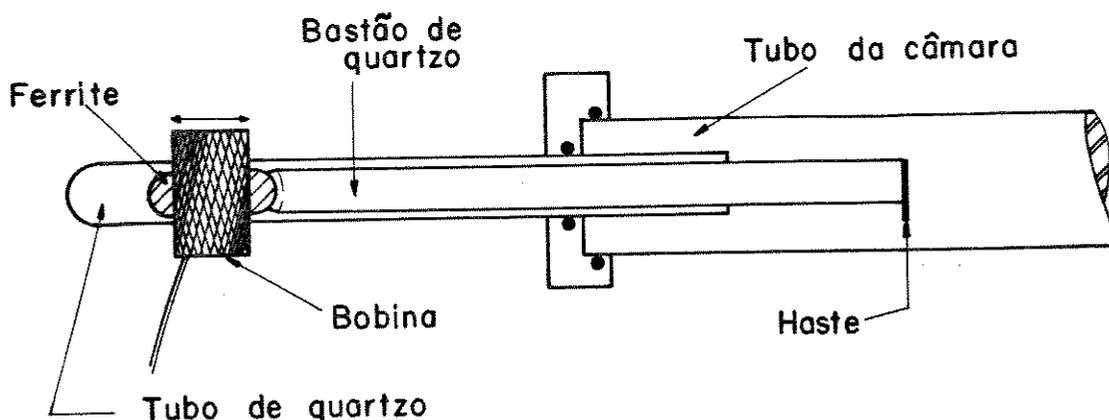


Figura (24) - Esquemática do sistema de eletroímã para empurrar a régua do cadinho.

### 3.3.5.2. Sistema de gases

Utilizamos dois tipos de gases, o nitrogênio e o hidrogênio. A figura (25) mostra o esquema do sistema de gases.

O crescimento das camadas epitaxiais é feito numa atmosfera de hidrogênio ultra puro. A purificação do hidrogênio é feita com um purificador Matheson que contém uma membrana de platina-paládio e trabalha numa faixa de temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  a  $450^{\circ}\text{C}$ . Antes de passar pelo purificador, o hidrogênio passa por um filtro removedor de oxigênio e por um filtro removedor de  $\text{H}_2\text{O}$  e óleo. O hidrogênio é fornecido pelo Laboratório de Hidrogênio do I.F. - Unicamp e tem todas as especificações comerciais de hidrogênio puro.

O nitrogênio é injetado diretamente na câmara de crescimento e é utilizado quando se retira e introduz o cadinho de grafite da câmara. Inicialmente fechamos o fluxo de hidrogênio que está passando pela câmara e deixamos passar nitrogênio durante aproximadamente 20 minutos. Este cuidado é necessário para expurgar o hidrogênio antes de abrir a câmara, pois o ar

que penetra no sistema pode ocasionar uma explosão pela reação do oxigênio e do hidrogênio dentro do forno quente. Quando introduzimos o cadinho na câmara deixamos passar nitrogênio por um tempo de 30 minutos para expurgar o ar da câmara. Após esse tempo o hidrogênio ultrapuro é introduzido na câmara de crescimento.

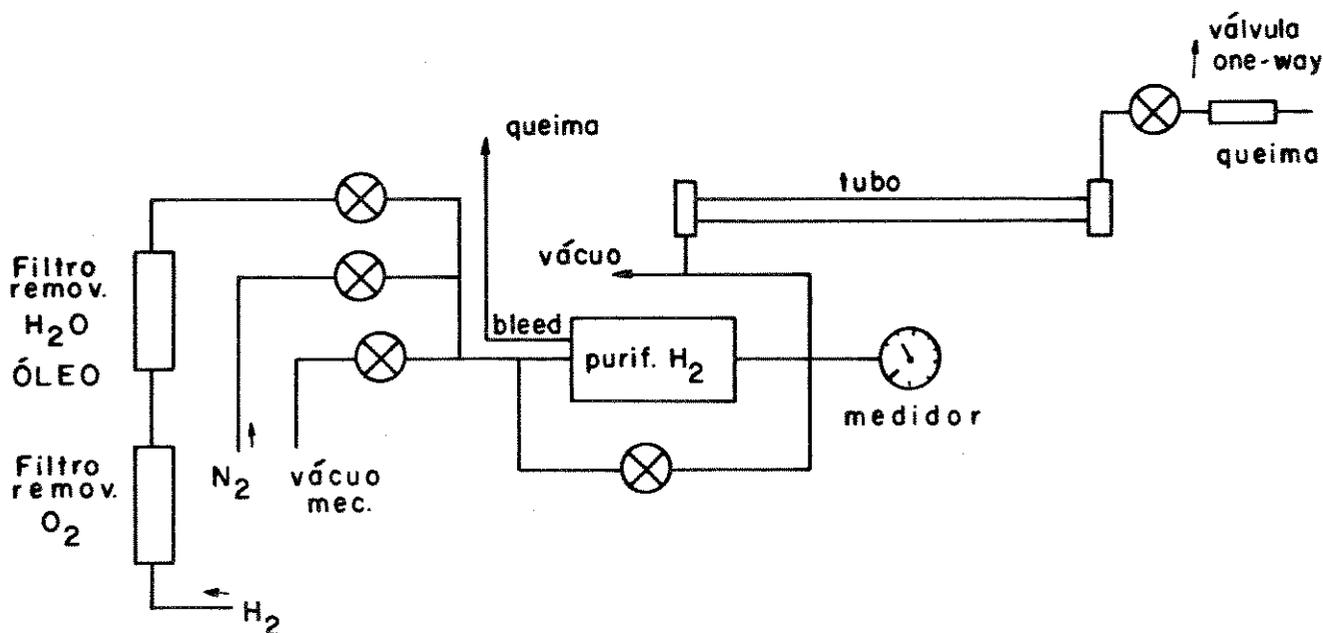


Figura (25) - Esquema do sistema de gases.

### 3.3.5.3. Sistema de vácuo

Apesar de termos um sistema de vácuo acoplado ao sistema de crescimento, nós não o utilizamos. Esse sistema consiste de um conjunto de duas bombas de adsorção e uma bomba iônica com velocidade de bombeamento de oito litros por segundo. Todas as bombas são da Varian. O vácuo primário é conseguido com uma das bombas de adsorção resfriada com nitrogênio líquido. O resfriamento é feito num recipiente de isopor com nitrogênio líquido onde a bomba é submersa. Após quinze minutos desse resfriamento podemos abrir a valvula para o sistema e depois de vinte minutos de bombeamento do sistema conseguimos uma pressão de  $1 \times 10^{-3}$  torr. Daí podemos acionar a bomba iônica levando a pressão a  $2 \times 10^{-5}$  torr. O sistema de vácuo esta esquematizado na figura (26).

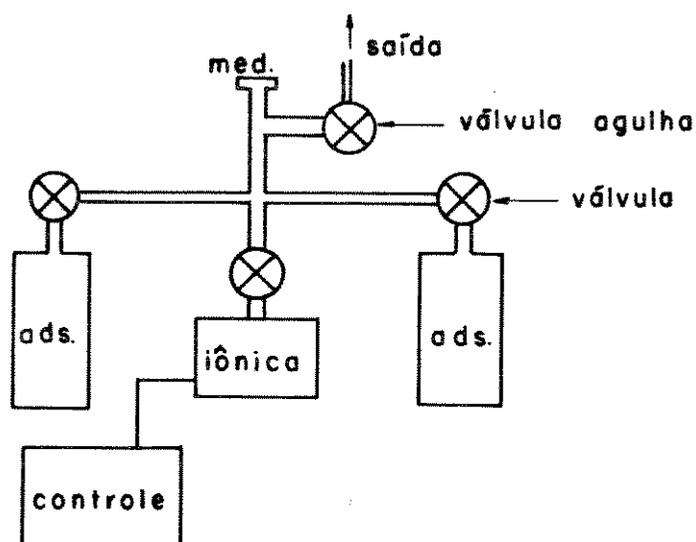


Figura (26) - Esquema do sistema de vácuo.

#### 3.3.5.4. Sistema de controle de temperatura

O controle da temperatura é feito com instrumentos da firma Eurotherm. O forno Lindberg usado no nosso sistema possui 3 zonas de aquecimento. A temperatura de cada zona é controlada independentemente. Isso facilita muito o controle do gradiente de temperatura. Usamos um controlador para cada unidade de potência. A zona central é controlada através de um programador controlador digital.

Com esses controladores consegue-se um patamar de temperatura na região central, de processo, que corresponde a toda extensão do cadinho (aproximadamente de 15 cms), com estabilidade de  $0.1^{\circ} \text{C}$ .

#### 3.3.6. Crescimento de Camadas de $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$

##### 3.3.6.1. Limpeza do sistema de crescimento

Antes do crescimento das camadas de  $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}$ , foi feita uma limpeza no sistema. O tubo de quartzo foi retirado e colocado em água régia ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3$ , 3:1) por 20 horas, lavado com água deionizada e, em seguida, seco com jato de  $\text{N}_2$ .

Os anéis de elastômero (viton) foram trocados por novos.

Para limpeza das peças de quartzo (tubo para termopar, vareta

para empurrar e retirar o cadinho de grafite, e vareta para posicionar o substrato nas repartições do cadinho) também foi usado água régia.

Foi feito um teste para verificação de vazamentos.

O cadinho foi submetido a um aquecimento de  $960^{\circ}$  C durante 24 horas em ambiente com fluxo de  $H_2$  ultra puro.

Depois da limpeza e ajuste do patamar de temperatura, iniciamos os crescimentos de  $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ . Para conservar sempre o sistema limpo, o forno é mantido aquecido com um fluxo constante de hidrogênio ultrapuro. O cadinho de grafite é sempre mantido dentro da câmara.

### 3.3.6.2. Preparação da superfície do substrato para o crescimento

O polimento é a fase inicial da preparação do substrato para o crescimento. Os substratos são comprados na forma de lâminas numa espessura de aproximadamente  $680 \mu m$ . Na especificação levamos em conta uma tolerância para o desbaste mecânico e químico, que são feitos para adequar a espessura à altura da cavidade da régua do cadinho de crescimento, onde se coloca o substrato.

Fazemos os polimentos manualmente, o que é prático e facilita o controle de espessura.

O desbaste mecânico é feito com pó abrasivo. O abrasivo mais adequado é a alumina ( $Al_2O_3$ ), cujos diâmetros de grão variam de  $0,125 \mu m$  até  $10 \mu m$ .

O polimento é feito dentro de uma capela de ensaio.

Descrevemos a seguir todos os passos necessários para um bom polimento.

#### a) Fixação do Substrato no Suporte de Polimento

O substrato é colado com piche num suporte de vidro plano que está colado num bloco de aço inoxidável, como mostrado na figura (27). A carga que o bloco de aço inox aplica sobre o substrato é de  $90 g/cm^2$ .

#### Procedimento:

- Colocar uma pequena quantidade de piche sobre o vidro do bloco de po-

limento;

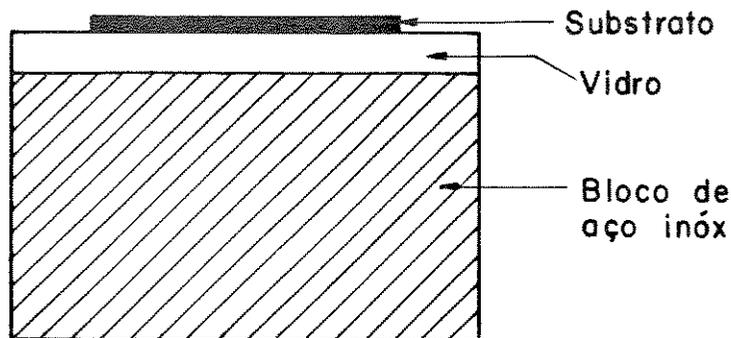


Figura (27) - Fixação do substrato no bloco de aço inox.

- Colocar o bloco em uma placa quente;
- Quando observar que o piche está derretendo no vidro, espalhá-lo sobre a superfície do vidro;
- Colocar o substrato sobre o piche e aperta-lo contra o vidro com um cotonete. Movimenta-lo lentamente para retirar o excesso de piche que ficou entre o substrato e o vidro;
- Tirar o bloco do aquecedor e esperar esfriar;
- Depois de frio, lavar o substrato e o vidro com tricloroetileno para retirar o exesso de piche. As manchas (de piche) que ficarem, retirar com cotonete embebido em tricloroetileno;
- Lavar com álcool metílico e secar com jato de  $N_2$ ;
- Verificar se não há nenhum impedimento para iniciar o polimento, isto é, se não há mancha de piche no substrato, se não há nenhuma quebra na borda do substrato; durante o processo de colagem podem-se clivar pedaços minúsculos na borda do substrato que podem-se desprender durante o polimento e provocar riscos na superfície do substrato.

## b) Polimento do Substrato

### ◦ Polimento Mecânico:

O pó abrasivo é colocado no vidro próprio para fazer o polimento, é molhado de maneira que forme uma pasta bem úmida. Em seguida colocamos o substrato em contato com o pó abrasivo e deslizamos o suporte suavemente fazendo movimentos na forma de um 8.

Para observar a espessura, lavamos bem o substrato com água deionizada.

### ◦ Polimento Químico:

- O polimento químico é feito em uma cuba de vidro sobre um papel próprio que deve ser colocado no fundo da cuba (fundo plano) pelo menos 12 horas antes (se colocado na hora, ele pode se desprender durante o polimento, enrugando e causando danos à superfície do substrato).

#### Procedimento:

- Preparar uma solução de Bromo-metanol (1%):

99 ml de metanol com 1 ml de bromo.

Cuidados no manuseio: o bromo é muito tóxico, ataca a pele, irrita fortemente as mucosas quando respirado (é bastante volátil). Caso seja despejado bromo ou bromo-metanol por acidente, deve-se misturá-lo com ciclohexano. O composto obtido continua tóxico mas é menos volátil.

Esta solução dá um ataque na superfície do InP (também usado para GaAs) para plano (100), É um ataque isotrópico, isto é, ataca em todas as direções cristalográficas com mesma taxa.

A concentração de bromo no metanol foi estudada e verificamos que a uma porcentagem de 10% de bromo a superfície do substrato fica com ondulações bem acentuadas como casca de laranja. A medida que vamos diminuindo a concentração essas ondulações vão diminuindo. A porcentagem mais apropriada é de 1%.

- Colocar o bromo-metanol na cuba até molhar o papel de polimento;
- Colocar o substrato em contato com o papel de polimento e deslizar o suporte suavemente fazendo movimentos na forma de um 8. Quando

perceber que o papel não está mais molhado, colocar mais solução, deixando o papel sempre úmido;

- Para poder observar a superfície ou medir a espessura do substrato, levantar suavemente o bloco, lavar o substrato e o vidro com metanol em um recipiente e secar com jato de  $N_2$ ;
- A cada 10 minutos, lavar o papel de polimento da cuba com metanol (esguichar);
- Quando o substrato estiver na espessura desejada e bem polido, começar o processo de descolagem do substrato.

### *c) Descolagem do Substrato*

O descolamento do substrato deve ser feito com cuidado, pois se o bloco ficar muito quente, o piche pode reagir com a superfície do substrato, danificando-a, ou o substrato pode ficar muito difícil para descolar, com risco de quebra.

#### Procedimento:

- Colocar o bloco na placa quente. Depois de notar se o bloco está bem quente, forçar vagarosamente o substrato com uma pinça. Se o substrato não deslizar sobre o vidro esperar mais um pouco;
- Preparar um becker com tricloroetileno quente;
- Deslizar o substrato suavemente para dentro do becker;
- Fazer com que o becker com tricloroetileno quente fique inclinado para que o impacto do substrato com o fundo do becker, seja menor;
- Levar o becker com o substrato até a capela e lavá-lo bastante, esguichando tricloroetileno;
- Retirar cuidadosamente o substrato do becker com uma pinça e secá-lo com jato  $N_2$ .

### *d) Limpeza e Clivagem do Substrato Depois do Polimento*

A limpeza do substrato é feita de maneira cuidadosa para não dei-

nar riscar a superfície. Deve-se evitar que o substrato fique com a face polida em contato com fundo do becker, o que provoca riscos minúsculos e é prejudicial ao crescimento.

O substrato deve sempre ser pego pela borda com um pinça própria sempre pelo mesmo canto.

O ambiente e o recipiente a serem usados devem estar bem limpos.

A limpeza do substrato é feita em vapor de tricloroetileno e acetona, em recipientes especiais como o mostrado na figura (28).

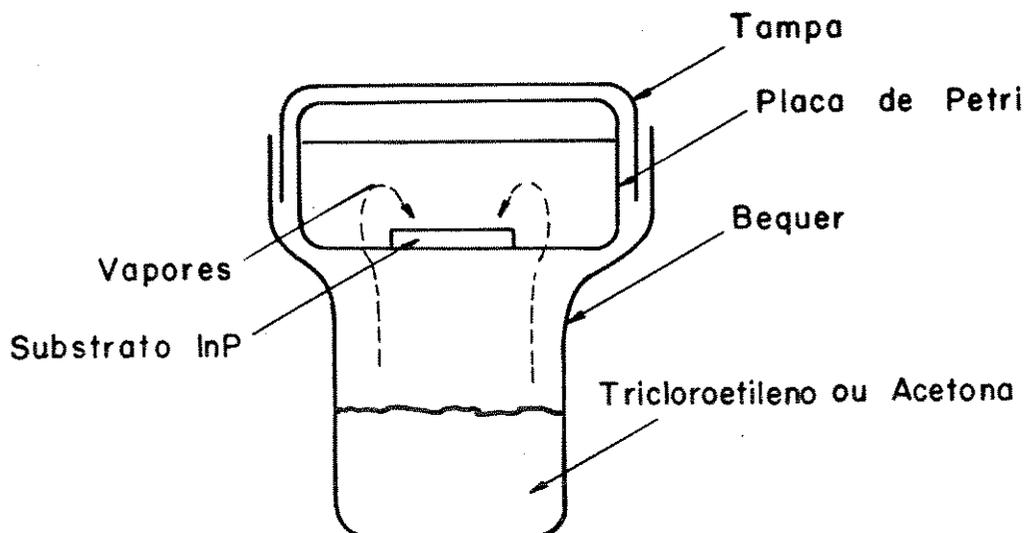


Figura (28) - Recipiente de quartzo usado para a limpeza do substrato em vapor de tricloroetileno e acetona.

#### Procedimento:

- Colocar o substrato no recipiente e deixar 20 minutos no vapor de tricloroetileno;
- Retirar o substrato do recipiente de tricloroetileno e colocá-lo no recipiente de acetona, deixando por 20 minutos no vapor;
- Retirar o substrato do recipiente de acetona, e lavá-lo em esguicho de metanol, esguicho de isopropanol e secar com  $N_2$ ;

Em seguida, o substrato deve ser clivado em vários pedaços do mesmo tamanho da cavidade da régua de grafite do cadinho e guardado num dissecador. O processo de clivagem pode ser feito sobre um papel milime-

trado e com o auxílio de um riscador de diamante. É feito um risco na borda do cristal onde desejamos fazer a clivagem. Em seguida, o substrato é virado e pressionado com uma pinça do lado oposto onde foi riscado. Ao pressionar o substrato, ele irá clivar ao longo do plano  $\langle 110 \rangle$  ou da mesma família.

O riscador foi fabricado por nós, colando com epoxy o diamante da agulha de um toca disco na ponta de uma pena de caneta de 0,5 mm de diâmetro.

#### *e) Notas Importantes sobre o Polimento*

É necessário ressaltar alguns cuidados básicos que devem ser observados durante os polimentos.

O papel especial para polimento deve ser adequado ao tipo de solução química usada. Normalmente, dentro da variedade disponível é difícil encontrar no mercado aqueles que preencham os requisitos adequados. Um dos lados do papel deve ser adesivo para ser colado no fundo da cuba de polimento. O papel mais apropriado que encontramos foi o da Buehler.

- A solução Bromo-Metanol deve ser feita só quando se vai iniciar o polimento, pois o bromo é muito volátil. Se a solução ficar muito tempo exposta, ocorre mudança na proporção da solução;
- A borda do substrato torna-se arredondada pelo frequente contacto com um maior volume de solução;
- É preciso tomar muito cuidado para não riscar a superfície, principalmente quando se estiver chegando perto da espessura desejada, pois normalmente é necessário um novo desbaste de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$  para eliminar a região danificada. As vezes, em riscos profundos, o desbaste deve ser ainda maior. Deste modo pode-se diminuir a espessura aquém da desejada;
- A figura (29), mostra como o ataque químico se processa. A figura (29a) mostra a variação da espessura após o desbaste mecânico com abrasivo. A figura (29b) mostra a variação da espessura após o polimento químico. Nota-se que o ataque químico se processa igualmente em toda a superfície, acompanhando todas as irregularidades. As medidas foram feitas nos mesmos pontos com um relógio comparador (micrômetro).

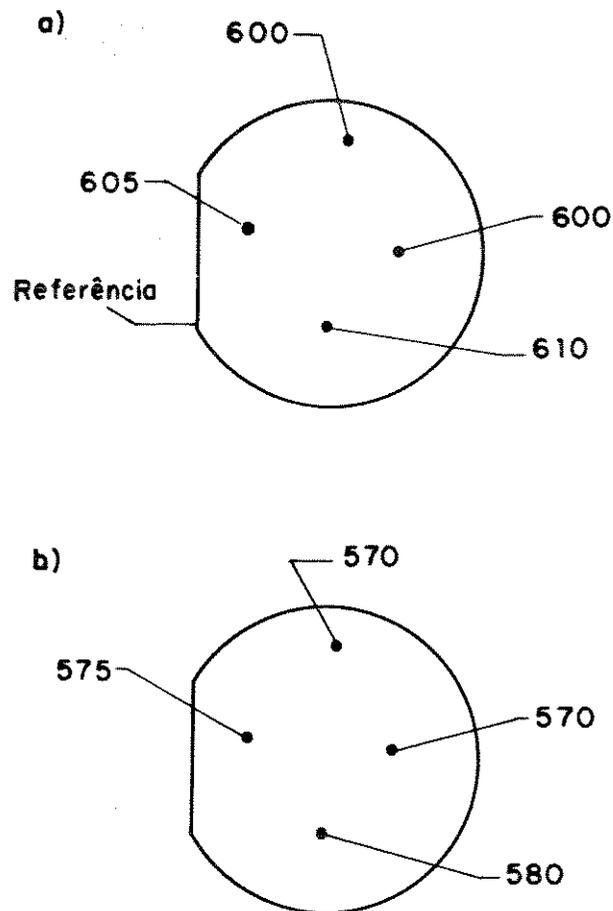


Figura (29) - a) Variação da espessura do substrato após o desbaste mecânico;  
 b) Variação da espessura após o ataque químico.

- No crescimento de camadas quaternárias de InGaAsP, a distância entre a superfície do substrato e a parte superior da régua mostrada na figura (30), deve ser de aproximadamente  $50 \mu\text{m}$ . Como temos um rebaixo de  $460 \mu\text{m}$  na régua onde é colocado o substrato, a espessura do substrato poderá ser de  $410 \mu\text{m}$ . Se essa distância for maior que a necessária, quando empurrarmos o substrato de uma solução para a outra, pode-se carregar parte de uma solução para outra.
- Para camadas ternárias de InGaAs e binárias de InP, a distância é muito crítica, não devendo ultrapassar a  $30 \mu\text{m}$ .

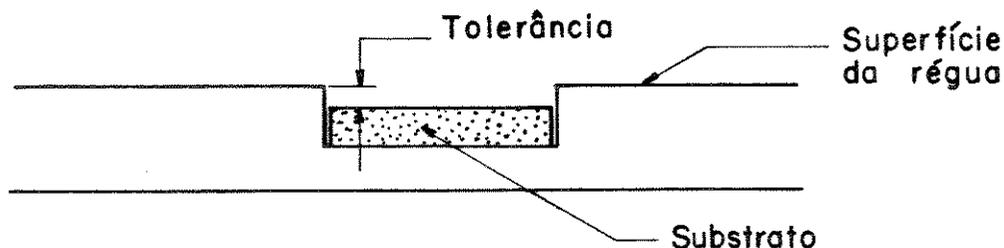


Figura (30) - Esquemática da tolerância entre a superfície do substrato e a parte superior da régua.

### 3.3.6.3. Crescimento das camadas

Procuramos manter sempre os mesmos parâmetros de crescimento como a taxa de resfriamento ( $0,7^{\circ}$  C/min.), tempo de crescimento (60 segundos), e a concentração química da solução.

#### Procedimento:

Utilizamos um processo de crescimento com as seguintes etapas:

- O índio é pré-pesado e atacado quimicamente com HCl durante três minutos, lavado com água deionizada e seco com fluxo de  $N_2$ ;
- Após nova pesagem, o índio é colocado no cadinho, ficando no forno a uma temperatura de  $800^{\circ}$  C com fluxo de hidrogênio ultra puro por 18 horas;
- O GaAs é fervido em HCl por três minutos e em seguida é lavado com água deionizada e seco sob fluxo de  $N_2$ ;
- O InAs é aquecido em uma solução de ácido clorídrico e glicerina (1:1). Quando a solução começa a ferver, o InAs é lavado com água deionizada e seco com fluxo de  $N_2$ ;
- O GaAs e o InAs são pesados.

Todas as pesagens são feitas numa balança analítica com capacidade para pesar até 10 microgramas.

- O ataque químico e a pesagem do GaAs e do InAs são feitos após o cozimento do índio, enquanto o cadinho esfria;
- Depois da pesagem, abrimos a extremidade da câmara e retiramos o cadinho e colocamos o GaAs e o InAs junto ao índio;
- O cadinho é empurrado novamente para dentro do forno e deixado durante 18 horas à uma temperatura de 702° C para se obter uma solução homogênia;
- Após a Homogeneização o cadinho é retirado do forno para resfriar. Enquanto o cadinho esfria, fazemos a limpeza do substrato que já esta clivado no tamanho certo.

Essa limpeza consiste na seguinte sequência:

- a) banho em vapor de tricloroetileno por 10 minutos;
  - b) banho em vapor de acetona por 10 minutos;
  - c) esguicho de metanol;
  - d) esguicho de isopropílico;
  - e) ataque com  $H_2SO_4$  por um minuto;
  - f) ataque com  $H_2SO_4:H_2O:H_2O$  (3:1:1) a 60° C por três minutos;
  - g) lavagem com água deionizada e secagem com fluxo de  $N_2$ .
- Após a limpeza, o substrato é levado imediatamente para o cadinho. O cadinho é empurrado para dentro do forno e mantido durante 40 minutos para que a temperatura se estabilize em 672°C e haja a homogeneização da solução;
  - Após esse tempo, iniciamos uma rampa de resfriamento com taxa de  $R = 0,7^\circ C/\text{minuto}$ ;
  - Quando a temperatura atinge 642° C, o substrato é empurrado para baixo da solução, iniciamos o processo de crescimento. O substrato fica em baixo da solução pelo tempo necessário até que a camada chegue a espessura desejada (este tempo, já foi previamente calculado através de crescimentos, por exemplo, para 20 segundos obtem-se camada com espessura de 2,5  $\mu m$ , e para 60 segundos, camadas de 4,5  $\mu m$ );
  - O substrato é empurrado para fora da solução e o cadinho retirado do forno.

A figura (31) esquematiza o ciclo de temperatura de todo o processo de crescimento.

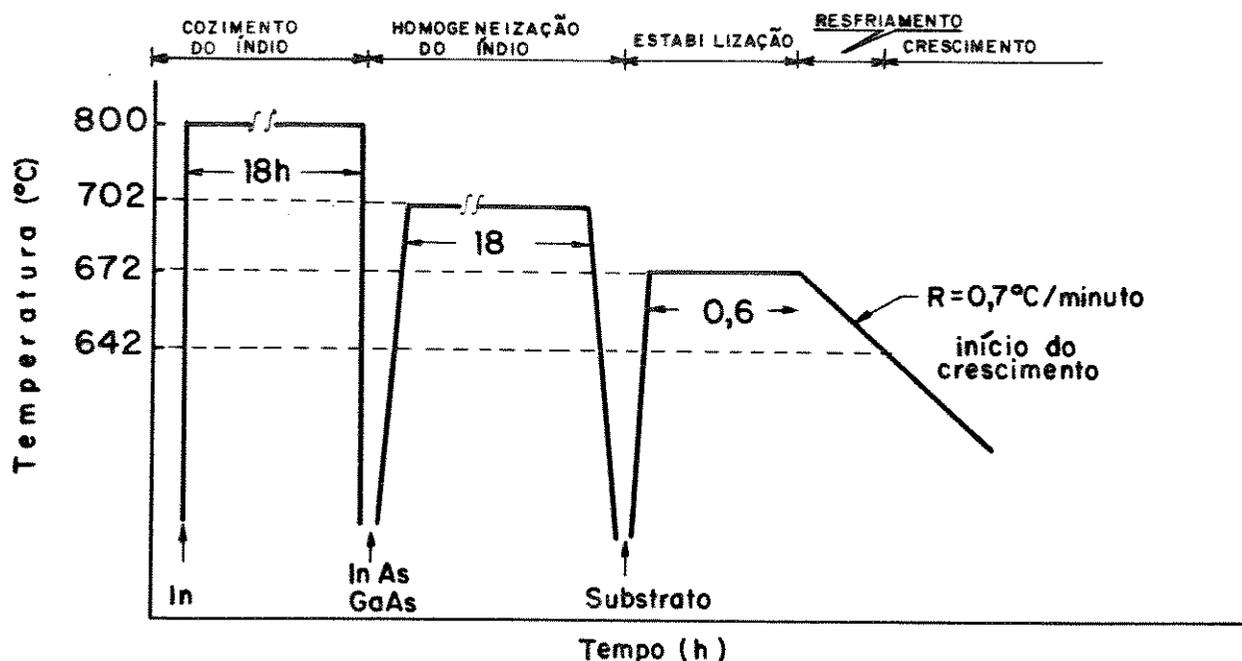


Figura (31) - Representação esquemática do diagrama de temperatura x tempo utilizado nas três etapas principais do crescimento epitaxial.

Na maioria dos crescimentos das camadas epitaxiais de InGaAs realizados utilizamos substratos semi-isolantes de InP (100) dopados com Fe e com desvio de  $2^\circ$  na direção  $\langle 110 \rangle$ , pois tínhamos poucos cristais disponíveis de InP dopados com ferro e desvio menor que  $1^\circ$ .

Os substratos com desvio de  $2^\circ$  são utilizados para o crescimento de camadas epitaxiais no sistema MOCVD do LPD.

Foram realizados crescimentos usando índio purificado e índio comercial de 99.9999% de pureza.

Fizemos crescimentos com índio procedente de cinco fontes diferentes:

- 1) Índio purificado de soluções de InP.
- 2) Índio purificado de soluções de InGaAs.
- 3) Índio purificado de soluções de InGaAsP.
- 4) Índio purificado de soluções de InGaAsP (Zn).
- 5) Índio comercial de 99.9999% de pureza.

As primeiras amostras de 1 a 4 e 6 a 8, foram feitos crescimento usando o índio purificado de soluções de InP.

Na amostra número 1, o substrato usado tinha 390  $\mu\text{m}$  de espessura. Como descrevemos anteriormente na parte de preparação do substrato para crescimento, a tolerância entre a superfície do substrato e a parte superior da régua é crítica. Como a cavidade na régua tem 460  $\mu\text{m}$ , devemos ter sempre para o crescimento, substratos com espessura de aproximadamente 430  $\mu\text{m}$ , (de preferência 430  $\mu\text{m}$  até com 450  $\mu\text{m}$  se for possível). Como a espessura era de 390  $\mu\text{m}$ , quando o substrato foi retirado debaixo da solução, sua superfície estava totalmente coberta com solução, inutilizando a amostra.

Isto demonstra claramente que a distância da superfície do substrato até a parte superior da régua deve ter uma tolerância definida.

Isso não quer dizer que não possamos usar os substratos com espessuras inferiores. Um artifício usado é de colocar debaixo do substrato uma folha de grafite, encontrada no comércio em diversas espessuras (25  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ , 90  $\mu\text{m}$ ). O pedaço de grafite é cortado e colocado no fundo da cavidade da régua sob o substrato. Isso elevará a superfície do substrato, ficando dentro da tolerância permitida para fazer o crescimento.

A amostra número 2 também foi feita com substrato de 390  $\mu\text{m}$ , mas usando um pedaço de folha de grafite de 50  $\mu\text{m}$  de espessura, o que permitiu crescer a camada epitaxial desejada.

Nas amostras de 1 a 4, e 8, usamos substratos de InP-Fe com desvio de  $2^\circ$  na direção (110), da firma crystacomm, e nos crescimentos 6 e 7 utilizamos substratos da firma MCP-Eletrônicos, com desvio menor que  $1^\circ$ .

Nas amostras de 9 a 13 utilizamos índio reaproveitado de soluções de InGaAs.

No crescimento 10 usamos substrato da firma MCP dopado com Fe e desvio menor que  $1^\circ$ .

No crescimento 12 houve uma ocorrência inesperada. Quando a solução estava homogeneizando para iniciar o crescimento, houve um corte na energia elétrica. O cadinho foi retirado do forno e deixado dentro da câmara de quartzo sob atmosfera de  $\text{H}_2$ . O crescimento só foi feito no dia seguinte.

Os crescimentos 14, 15 e 23 foram realizados com índio purificado de soluções quaternárias usadas em camadas que exigiam dopagem intencional de zinco (Zn). A amostra número 14, foi feita usando índio reaproveitado só da pré-purificação.

No crescimento da amostra 23, houve interrupção de energia elétrica com In dentro do forno a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ . O índio foi reti-

rado de dentro do forno, a temperatura do forno foi elevada a 900° C. Após ligado o purificador de H<sub>2</sub> o índio foi empurrado novamente para dentro do forno onde permaneceu por 3 horas. Então foi colocado GaAs + InAs, deixando o cadinho por 17 horas a 702° C.

Nos *crescimentos das amostras 5, 16, 19, 21 e 25* utilizamos índio de grau eletrônico (99,9999%), comercial.

No *crescimento 16*, usamos substrato InP dopado com estanho (Sn) ( $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) da Sumitomo e Índio 99,9999% da MCP.

O crescimento da amostra 19 foi feito com substrato de InP da MCP-Eletronic e índio da Alfa Products com 99,9999% de pureza. Todos os procedimentos foram idênticos aos dos outros crescimentos, menos a limpeza do InAs que foi limpo com ácido clorídrico ao invés de ácido clorídrico + glicerina (1:1).

Também usamos um pedaço de grafite (folha) de 70 μm, para elevar o substrato dentro da tolerância de espessura permitida e, o tempo de crescimento foi de 90 segundos.

Nos *crescimentos 21 e 25*, usamos índio da MCP-Eletronics passando pelo sistema de purificação a vácuo e pelo processo de puxamento (sistema Czochralski).

No *crescimento número 27*, o índio usado foi reaproveitado de soluções de InGaAsP usadas em crescimentos de camada ativa de laser semicondutor. Nestas camadas não há dopagem intencional.

Como o substrato estava medindo 320 μm, usamos uma folha de grafite de 90 μm de espessura para compensar a diferença e chegar dentro da tolerância necessária para que não houvesse arraste da solução em cima do substrato, como ocorreu com o crescimento da amostra 1.

Também houve interrupção da energia elétrica quando o índio estava em cozimento. A temperatura e a pressão da câmara estavam a 400° C e ≈ 0,1 atmosfera respectivamente quando tudo foi religado. O índio ficou mais 3 horas dentro do forno a 900° C.

#### 3.3.6.4. Caracterização das camadas

As camadas crescidas foram caracterizadas quanto a espessura, morfologia; a concentração de portadores, resistividade e mobilidade foram obtidas através de medidas de Efeito Hall feitas pelo método Van der Pauw. Para essas medidas elétricas, devemos ter um cuidado especial na confecção

dos contatos elétricos com as camadas, que devem ser ôhmicos. Como as camadas crescidas são do tipo n, os contatos são feitos colocando-se pequenos pedaços de índio nos lugares onde se deseja estabelecê-los (4 pontos distintos e simétricos). Com o auxílio de uma pinça e um microscópio ótico, apertamos os pedaços de índio no seu devido lugar deixando-os grudados na superfície da camada. Então colocamos o cristal dentro de uma barquinha de quartzo e deixamo-la na parte fria da câmara de um forno, mantido à 460° C com fluxo de nitrogênio, durante 15 minutos.

A seguir empurramos a barquinha para o centro do forno e deixamos por 3 minutos.

A esse processo de tratamento térmico damos o nome de "alloy" de contato ou sinterização de contato. A figura (32) mostra o ciclo térmico para o tratamento do contato do índio na superfície da camada.

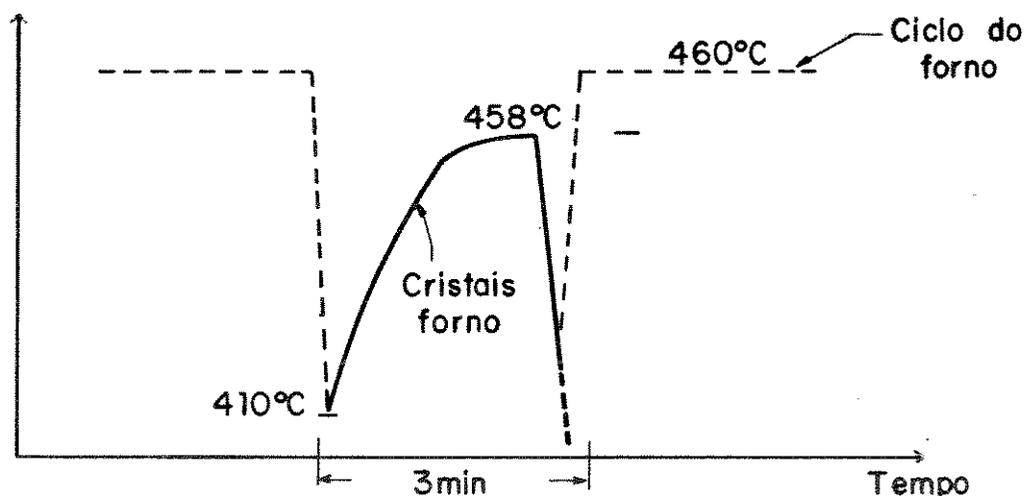


Figura (32) - Ciclo térmico usado para o tratamento dos contatos nas camadas crescidas.

Durante o aquecimento, o índio colocado na superfície irá difundir no cristal, permitindo a formação da liga na interface do índio e a superfície da camada.

Podemos citar três requisitos básicos para a obtenção de resultados confiáveis na confecção dos contatos:

- a) Os contatos devem ser suficientemente pequenos e localizados o mais perto da borda;

- b) A camada a ser medida deve ser homogênia e uniforme;
- c) A geometria do cristal deve ser de preferência quadrada.

Depois de efetuado o tratamento térmico, o pedaço de cristal é levado para um microscópio ótico onde são feitas as soldas com fio de ouro em cada contato, ligando-os a uma respectiva trilha de cobre numa placa de circuito impresso como mostra a figura (33).

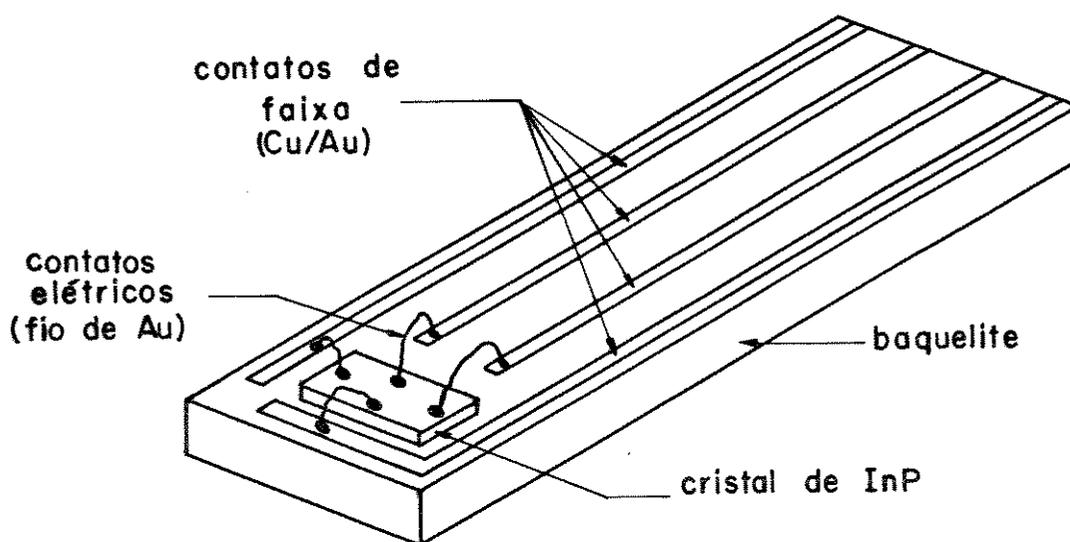


Figura (33) - Representação esquemática da montagem utilizada para as medidas elétricas através do Efeito Hall.

### 3.3.6.5. Espessura da camada

A determinação da espessura da camada de InGaAs sobre substrato de InP é direta, isto é, não há necessidade de ataque químico para revelar a junção. Basta apenas clivar uma pequena parte da amostra na forma de uma barra. Num microscópio ótico observamos a face clivada, focalizando a junção, e fazemos uma fotografia.

Com o aumento ajustado no microscópio podemos, pela fotografia, calcular diretamente a espessura da camada crescida com um paquímetro como mostra a figura (34).

No caso da camada crescida não estar visível diretamente na face clivada, pode-se, para revela-la, usar um ataque químico de  $HCl + H_2O$  deio-

nizada (1:1) por 10 segundos, lavar com bastante com água deionizada e secar com fluxo de  $N_2$ . Este ataque produz um contraste entre a camada de InGaAs e o substrato de InP.

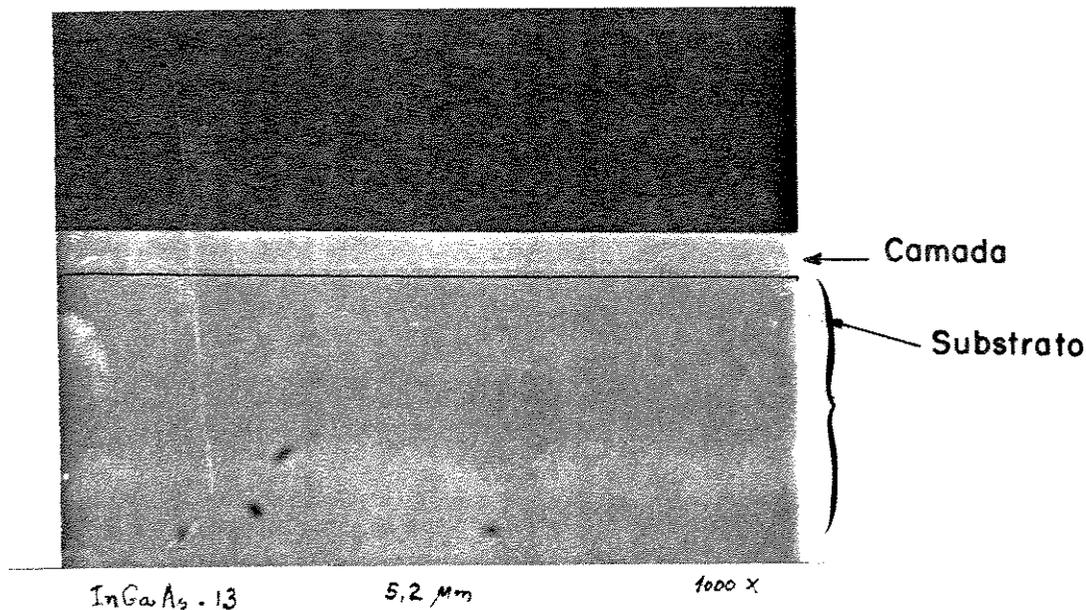


Figura (34) - Camada obtida epitaxialmente.

### 3.3.6.6. Morfologia da camada

A morfologia de um cristal é bastante crítica na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. A rugosidade da superfície do cristal obtido pelo crescimento epitaxial deve ser tal que não afete o processo de fotolitografia.

Na análise da morfologia da camada epitaxial devem-se levar em conta os defeitos e falhas no substrato que podem se prolongar para a camada.

Defeitos na estrutura cristalina e discordâncias, quando presentes na superfície, bloqueiam o crescimento da camada epitaxial<sup>(25)</sup>. Observa-se também uma sensível dependência entre a morfologia e a temperatura inicial de crescimento. Uma variação de  $1^\circ C$  provoca sensíveis mudanças na variação da espessura e na concentração de defeitos porque a solução pode passar rapidamente da fase saturada para supersaturada ou até para duas fases<sup>(25)</sup>. Podemos notar na figura (35) o comportamento da espessura da camada em relação a temperatura inicial do crescimento<sup>(25)</sup>.

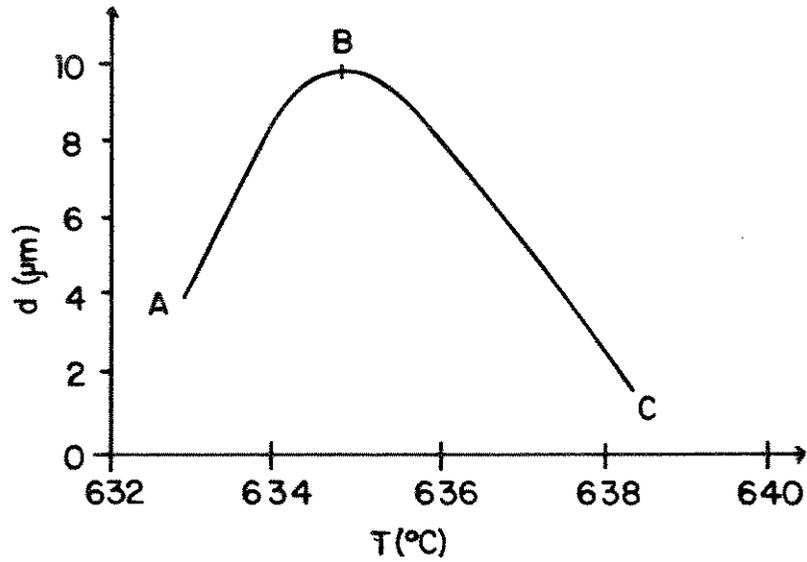


Figura (35) - Espessura da camada em função da temperatura inicial de crescimento.

Nos nossos crescimentos, a morfologia das camadas crescidas quando usado substrato com desvio de  $2^\circ$ , não são boas, pois o crescimento é feito em degraus como mostra a figura (36). Através do microscópio ótico de contraste podemos observar linhas paralelas em toda a superfície.

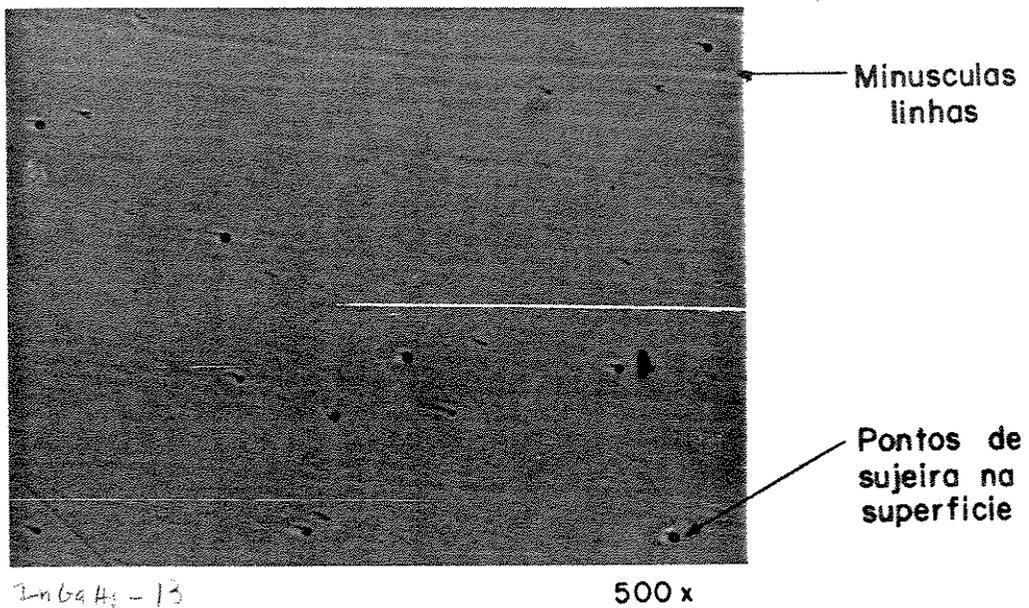


Figura (36) - Detalhes da morfologia da superfície.

No entanto a presença dos degraus não interferiram na confecção do transistor ótico de indução (TIO), realizados com os substratos por nós preparados.

Nos crescimentos com substratos com desvios menores que  $1^\circ$ , não foram observadas estas minúsculas linhas.

### 3.3.6.7. Medidas de efeito Hall

Através das medidas de Efeito Hall, conseguimos obter a resistividade, a concentração de portadores e a mobilidade das camadas crescidas<sup>(30)</sup>.

A resistividade ( $\rho$ ) é dada por:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \times \frac{V}{I} \times e$$

onde:

$\frac{\pi}{\ln 2}$  = fator de correção (constante) igual a 4,35;

$V = \frac{V_i}{4}$  sendo  $V_i = (V_1 + V_2 + V_3 + V_4)$ ;

$e$  = espessura da camada;

$I$  = corrente usada para fazer as medidas.

Para medirmos a resistividade ( $\rho$ ) da camada, injetamos corrente entre os pontos (1,2) e medimos a tensão ( $V_1$ ) entre (3,4) como demonstrado na figura (37b). Invertemos a corrente e medimos a tensão ( $V_2$ ). Para evitar efeitos não ohmicos e de simetria nos contatos, aplicamos agora a corrente ( $I$ ) entre os pontos (1,3) e medimos a tensão ( $V_3$ ) entre os pontos (2,4). Invertemos a corrente e medimos ( $V_4$ ).

Como agora conhecemos  $V_i$ , a espessura da amostra e a corrente usada podemos calcular  $\rho$ .

Para medir a mobilidade ( $\mu$ ) dada por:

$$\mu = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{cm}^2/\text{V.S})$$

e a concentração de portadores (n) dada por:

$$n = \frac{1}{qR_H\rho} \quad (\text{cm}^{-3})$$

onde:

$$q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$$

é necessário conhecer o coeficiente de Hall ( $R_H$ ) dado por:

$$R_H = \frac{V_H}{I \times B} \times e$$

onde:

$$V_H = (|(V_{(I,B)} - V_{(I,-B)})| + |(V_{(-I,B)} - V_{(-I,-B)})|)/4$$

Para calcular o  $R_H$ , usamos um arranjo convencional para medidas de Efeito Hall utilizando campo de indução magnética através de um eletro-ímã.

A amostra presa numa placa apropriada como mostrado na figura (33), é colocada no porta amostra e esta é introduzida no eletro-ímã.

Aplicamos um campo magnético (B) perpendicular à superfície da amostra e uma determinada corrente (I) é injetada entre os pontos 1 e 4 conforme a figura (37a), por causa do campo aplicado, os portadores de carga sofrem uma força magnética criando uma diferença de potencial ( $V_{(I,B)}$ ) entre os pontos 2 e 3. Esta diferença de potencial não é infinita, pois ela cria um campo elétrico transversal que irá anular a força magnética sobre as cargas.

A corrente é invertida, agora de 4 para 1 e medimos  $V_{(-I,B)}$ .

Depois o campo é invertido e é aplicada a corrente nos pontos 1 e 4 e medimos  $V_{(I,-B)}$ . É invertida a corrente de 4 para 1 e medida  $V_{(-I,-B)}$ .

Com estas medidas calculamos  $V_H$ . Como conhecemos :

$I$  = corrente usada (mA)  
 $B$  = campo magnético (0,5 T)  
 $e$  = espessura da amostra ( $\mu\text{m}$ )

podemos calcular o coeficiente de Hall ( $R_H$ ).

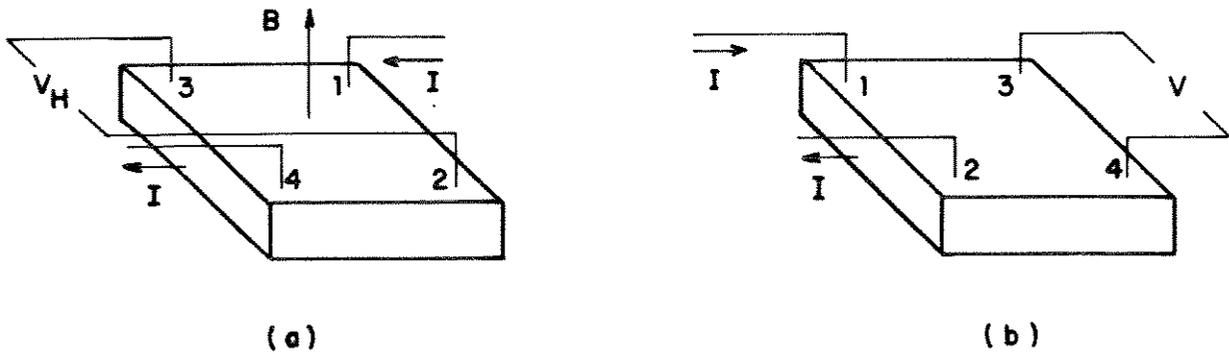


Figura (37) - a) Montagem da amostra para medidas de efeito Hall;  
 b) Montagem para medida de resistividade.

### 3.3.6.8. Resultados e análises

Na tabela I são mostradas as condições de crescimento e os resultados da caracterização das camadas de InGaAs realizadas com índio proveniente de soluções de InP.

TABELA I

Amostra	Cozim. In (hs.)	Cozim. InGaAs (hs.)	Espes. ( $\mu\text{m}$ )	Concentr. $N_D - N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilid. ( $\text{cm}^2/\text{v.s}$ )	Resistiv. ( $\Omega.\text{cm}$ )	Desvio Cristalograf.
1	62	20	---	crescimento	inutilizado	-----	2°
2	17	17	4,5	$4,17 \times 10^{15}$	$9,99 \times 10^3$	$1,50 \times 10^{-1}$	2°
3	18	17	4,7	$1,69 \times 10^{15}$	$6,83 \times 10^3$	$5,41 \times 10^{-1}$	2°
4	17	17	3,0	$2,02 \times 10^{15}$	$9,36 \times 10^3$	$3,31 \times 10^{-1}$	2°
6	18	17	4,0	$4,51 \times 10^{15}$	$9,14 \times 10^3$	$1,52 \times 10^{-1}$	1°
7	20	20	4,0	$2,53 \times 10^{15}$	$9,48 \times 10^3$	$2,60 \times 10^{-1}$	1°
8	18	18	4,4	$1,73 \times 10^{15}$	$9,93 \times 10^3$	$3,64 \times 10^{-1}$	2°

TABELA I - Resultados Obtidos dos Crescimentos Epitaxiais Usando Índio Recuperado de Soluções de InP.

Com os resultados obtidos das medidas elétricas, podemos afirmar que o índio reaproveitado de soluções que contenham apenas os componentes índio e fósforo, é de boa pureza e pode ser usado inclusive para crescimento epitaxial.

Fazendo uma comparação entre os crescimentos, notamos que não houve diferença nos resultados.

Os excelentes resultados obtidos se devem também ao processo de crescimento utilizado por nós. Salientamos que cada etapa do crescimento, desde o polimento, deve ser cuidadosamente trabalhada.

Na tabela II, estão descritas as condições de crescimento e os resultados das medidas elétricas das camadas de InGaAs onde utilizamos índio reaproveitado de soluções de InGaAs.

O resultado da concentração residual de portadores na *amostra 10* foi  $1,57 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  como mostrado na tabela II. Em experiências feitas em substratos da firma MCP com camadas de InGaAs, Carvalho<sup>(25)</sup> mostrou em seus trabalhos que pequenas formações triangulares (pirâmides) nas faces (110) e que quando suas pontas coincidiam com a superfície do substrato formavam defeitos na camada crescida. Coincidentemente, neste crescimento usamos o referido substrato, que apresentou resultados similares ao de Carvalho.

TABELA II

Amostra	Cozim. (hs.) In	Cozim. (hs.) InGaAs	Espes. ( $\mu\text{m}$ )	Concentr. $N_D - N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilid. ( $\text{cm}^2/\text{v.s}$ )	Resistiv. ( $\Omega.\text{cm}$ )	Desvio Crista lograf.
9	20	18	4,4	$3,76 \times 10^{15}$	$6,50 \times 10^3$	$2,56 \times 10^{-1}$	2°
10	20	18	6,7	$1,57 \times 10^{16}$	$6,67 \times 10^3$	$5,92 \times 10^{-2}$	1°
11	20	17	4,5	$4,10 \times 10^{15}$	$9,15 \times 10^3$	$1,66 \times 10^{-1}$	2°
12	20	18	4,0	$3,08 \times 10^{16}$	$6,43 \times 10^3$	$3,12 \times 10^{-2}$	2°
13	17	17	4,5	$6,50 \times 10^{15}$	$5,39 \times 10^3$	$1,78 \times 10^{-1}$	2°

TABELA II - Resultados Obtido de Crescimentos Epitaxiais Utilizando Índio Reproveitado de Soluções de InGaAs.

Na *amostra 12*, houve uma variação na concentração de portadores livres, devido ao corte de energia elétrica durante o processo de crescimento.

As *amostras 9, 11 e 13* apresentaram resultados não tão bons quan-

to as camadas apresentadas da tabela I, mas estão dentro de limites aceitáveis. Estas amostras foram utilizadas na confecção de transistores óticos de indução (TIO)<sup>(31)</sup>.

Na tabela III são mostradas as condições de crescimento e os resultados da caracterização das camadas de InGaAs realizadas com índio proveniente de soluções de InGaAsP dopadas com Zn.

TABELA III

Amostra	Cozim. (hs.) In	Cozim. (hs.) InGaAs	Espes. (μm)	Concentr. $N_D - N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	Mobilid. (cm <sup>2</sup> /v.s)	Resistiv. (Ω.cm)	Desvio Cristalograf.
14	18	17	5,4	$9,49 \times 10^{15}$	$6,97 \times 10^3$	$9,45 \times 10^{-2}$	2°
15	18	17	5,4	$2,49 \times 10^{15}$	$9,37 \times 10^3$	$2,68 \times 10^{-1}$	2°
23	--	17	3,3	$2,01 \times 10^{16}$	$4,45 \times 10^3$	$7,00 \times 10^{-1}$	2°

TABELA III - Resultados obtidos dos Crescimentos Epitaxiais Utilizando Índio Reaproveitado de Soluções de InGaAsP (Zn)

As amostras 14 e 15, apresentaram características elétricas boas e surpreenderam pois também estavam numa faixa aceitável para serem processadas na fabricação de dispositivos.

Destacamos na tabela IV, as condições de crescimento e os resultados da caracterização das camadas de InGaAs realizadas com índio 99,9999% de pureza (comercial).

TABELA IV

Amostra	Cozim. (hs.) In	Cozim. (hs.) InGaAs	Espes. (μm)	Concentr. $N_D - N_A$ (cm <sup>-3</sup> )	Mobilid. (cm <sup>2</sup> /v.s)	Resistiv. (Ω.cm)	Desvio Cristalograf.
5	18	16	5,0	$8,85 \times 10^{15}$	$5,44 \times 10^3$	$1,30 \times 10^{-1}$	2°
16	18	17	4,0	$3,00 \times 10^{16}$	—	—	1°
19	18	17	6,0	$2,25 \times 10^{20}$	$1,46 \times 10^3$	$1,91 \times 10^{-5}$	1°
21	18	19	2,0	$4,72 \times 10^{15}$	$6,18 \times 10^3$	$2,14 \times 10^{-1}$	2°
25	In+GaAs+InAs juntos=46 hs		2,5	$1,55 \times 10^{15}$	$7,44 \times 10^3$	$5,44 \times 10^{-1}$	2°

TABELA IV - Resultado dos Crescimentos Epitaxiais Utilizando Índio 99,9999% de Pureza.

Na amostra 16, como o substrato usado não era semi-isolante, fizemos a medida de concentração de portadores no Polaron. A figura (38) mostra o perfil da concentração de portadores ao longo da camada crescida através do Polaron. Nesse aparelho é feito a medida de densidade de portadores por capacitância em função do perfil de crescimento (profundidade), através de ataque eletroquímico.

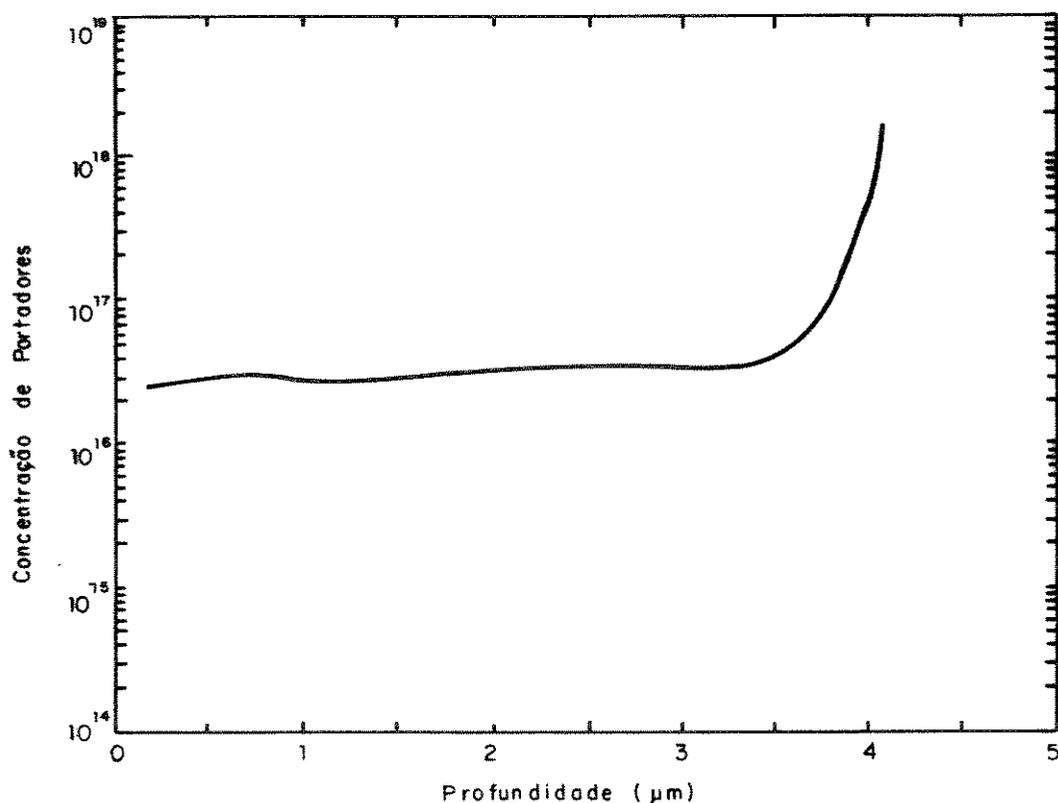


Figura (38) - Perfil da concentração de portadores ao longo da profundidade da camada da amostra 16.

Não houve diferença nos resultados em comparação, p.ex., com os obtidos em camadas crescidas com índio reaproveitado de soluções de InP.

Mostramos na tabela V as condições de crescimento e os resultados

TABELA V

Amostra	Cozim. (hs.) In	Cozim. (hs.) InGaAs	Espes. (μm)	Concentr. $N_D - N_A$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobilid. ( $\text{cm}^2/\text{v.s}$ )	Resistiv. ( $\Omega.\text{cm}$ )	Desvio Crista lograf.
27	obs.	17	2,5	$2,50 \times 10^{15}$	$9,42 \times 10^3$	$2,65 \times 10^{-1}$	$2^\circ$

TABELA V - Resultados dos Crescimentos Epitaxiais Utilizando Índio Reaproveitado de Soluções de InGaAsP.

da caracterização da camada de InGaAs da *amostra 27*, crescida com índio proveniente de soluções de InGaAsP.

Verificamos que os resultados das medidas elétricas foram bons, apesar dos imprevistos ocorridos no crescimento.

A espessura da camada foi de 2,5  $\mu\text{m}$  devido ao tempo de crescimento que foi de 20 segundos.

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os objetivos deste trabalho, qual seja a purificação e o reaproveitamento do índio de soluções metálicas de InP, InGaAs e InGaAsP, foram satisfatoriamente alcançados. A partir dos resultados obtidos, concluimos que:

- O sistema de purificação a vácuo construído é bastante útil pois, além de permitir purificações, também é usado para solda metal-metal, solda porcelana-metal, e tratamentos térmicos. Em todos esses trabalhos foram conseguido bons resultados. Podemos dizer que o cadinho e os materiais processados estão livres de contaminação e conseqüentemente possibilitando a obtenção de boas interfaces entre as junções;
- O sistema para o puxamento de cristais pela técnica Czochraslki mostrou-se muito prático e de bom funcionamento, mas destacamos que não notamos nenhuma mudança significativa entre os crescimentos com esta etapa e sem ela. Podemos dizer que não há necessidade desta etapa, no que concerne a purificação;
- Com a utilização de um reator de crescimento do LPD, foi possível desenvolver um processo eficiente de crescimento de camadas de InGaAs utilizando índio purificado e comercial. Conseguimos crescimentos de camadas de InGaAs sobre substratos de InP com concentração de portadores livres na faixa de 2 a  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Os resultados são excelentes quando comparados com os resultados da referência (2<sup>r</sup>). Algumas amostras preparadas foram utilizadas na fabricação de transistores óticos de indução, no LPD, com ótimos resultados<sup>(31)</sup>;
- Com o processo de crescimento por nós usado, foi possível obter camadas epitaxiais de morfologia de superfície muito boa, baixa densidade de portadores e alta mobilidade;
- O processo de purificação mostrou-se eficiente principalmente para ligas de InP;

- A perda de material (índio) durante o processo de purificação é de aproximadamente de 30%;
- Na questão de custos, a purificação para pequenas quantidades é viável em centros de pesquisas e indústrias onde não há necessidade da compra dos equipamentos utilizados no processo.

Para a continuação deste trabalho sugerimos ataque químico para a retirada da crosta das soluções iniciais, substituindo a pré-purificação. Experiências iniciais realizadas demonstraram que é possível reduzir a perda de material para 15%.

Também se faz necessária a otimização do processo de purificação quanto aos tempos e temperaturas de processo das várias etapas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GONÇALVES, J.L., Clerici, J.H., Tatsch, P.J., Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, S.P., pp. 1073-1075, dezembro de 1992.
- (2) WILLARDSON, Robert K., Prefácio, Willardson, Robert K. and Goering, Harvey L., In: Preparation of Compounds. USA, Reinhold Publishing Co., iii, 1962. Compound Semiconductors, vol. 1.
- (3) MACEDO, Horácio, Dicionário de Física, Rio de Janeiro, p. 189, c1976.
- (4) AFFER, D.J., Electrochem. Soc., 108, p. 357, 1961.
- (5) HARADA, R.H. and Strauss, A.J., J. Appl. Phys. 30, p. 121, 1959.
- (6) BOGATOV, A.P., Dolginov, L.M., Druzhinina, L.M., Eliseev, P.G., Sverdlov, B.N. and Sherchenko, E.G., Sov. J. Quantum Electr. 4, p. 1281, 1975.
- (7) HSIEH, J.J., Appl. Phys. Lett. 28, p. 283, 1976.
- (8) HUME, K.F. and Mullin, J.B., J. Electr. and Control 3, p. 1960 1957.
- (9) KAZOKOV, N.F., Diffusion Bounding of Materials. Moscow, Pergamon Press, p. 304, 1985.
- (10) HONIG, R.E., RCA Rev., 23, p. 567, 1962.
- (11) HONIG, R.E., Kramer, D.A., RCA Rev, 30, p. 285, 1969.
- (12) GOERING, Harvey L., Purificação de Índio. Willardson, Robert K. In Preparation of II-V Compounds, USA, Reinhold Publishing Co., cap. 7, 1962. Compound Semiconductors, vol. 1.
- (13) CZOCHRALSKI, J., Z. Physik. Chem. (Leipzig), 92, p. 219, 1917.

- (14) RHODES, R.G., Imperfections and Active Centers in Semiconductors, Macmillan, New York, p. 125ff., 1964.
- (15) LAUDISE, R.A., The Growth of Single Crystals. USA, Prentice-Hall, cap. 5, p. 176, c1970.
- (16) WEISER,, K., Pressure-Temperature-Composition (P-T-x) Diagrams. In: Willardson, Robert K. and Harvey L. Goering: Compounds Semiconductors, vol. 1, Preparation of III.V Compounds. USA, Reinhold Publishing Co..
- (17) POWDER DIFFRACTION FILE, "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS), 1973.
- (18) NELSON, H., RCA Rev., 24, p. 603, 1963.
- (19) WOODALL, J.M., Rupprecht, H. and Reuter, J. Electrochem. Soc., 116, p. 899, 1969.
- (20) ALFEROV, Zh., Andreev, V.M., Korol'kov, Portnoi, E.L. and Tret'yakov, D.N., Soc. Phys. Semicond. 2, p. 1289, 1969.
- (21) PANISH, M.B., Hayashi, I. and Sumski, S., IEEE J. Quantum Electr. p. 210, 1969.
- (22) NELSON, H., U.S. Patent 3,565,702, 1971.
- (23) HSIEH, J.J., J. Crystal Growth 27, p. 49, 1974.
- (24) DRISCOLL, C.M.H., Willoughby, A.F.W., Mullin, J.B., Stranghan, B.W., "Gallium Arsenide and Related Compounds", 1974, p. 275, Inst. of Phys., London, 1975.
- (25) CARVALHO JUNIOR, W., Crescimento Epitaxial de InGaAs e sua Utilização para Fabricação de Fotodetetores, Tese de Mestrado Apresentada ao IFGW - UNICAMP, 1984.
- (26) CLERICI, J.H., Tese de Mestrado a ser apresentada na FEE - UNICAMP.

- (27) ILEGEUS, M., Pearson, G.L., in Proc 1968 Symposium on GaAs. The Institute Of Physics and The Physical Society, London, p. 3, 1969.
- (28) WU, T.Y., Pearson, G.L., J. Phys. Chem. Solids, 33, pp. 409-415, 1972.
- (29) NAKAJIMA, K., Tamahashi, T., Akita, K., Yamaoka, T., J. Appl. Phys., 50 (7), pp. 4975-4981, 1979.
- (30) SZE, S.M., Physics of Semiconductors Devices, ed. John Wiley and Sons Inc., 2ª edição, USA, 1981.
- (31) PROJETO ESPECIAL, "Fabricação de Dispositivos em Compostos Semicondutores III-V", Finep-proc. 88/2669-1, Relatório nº 2 - (LPD-UNICAMP), 1992.