

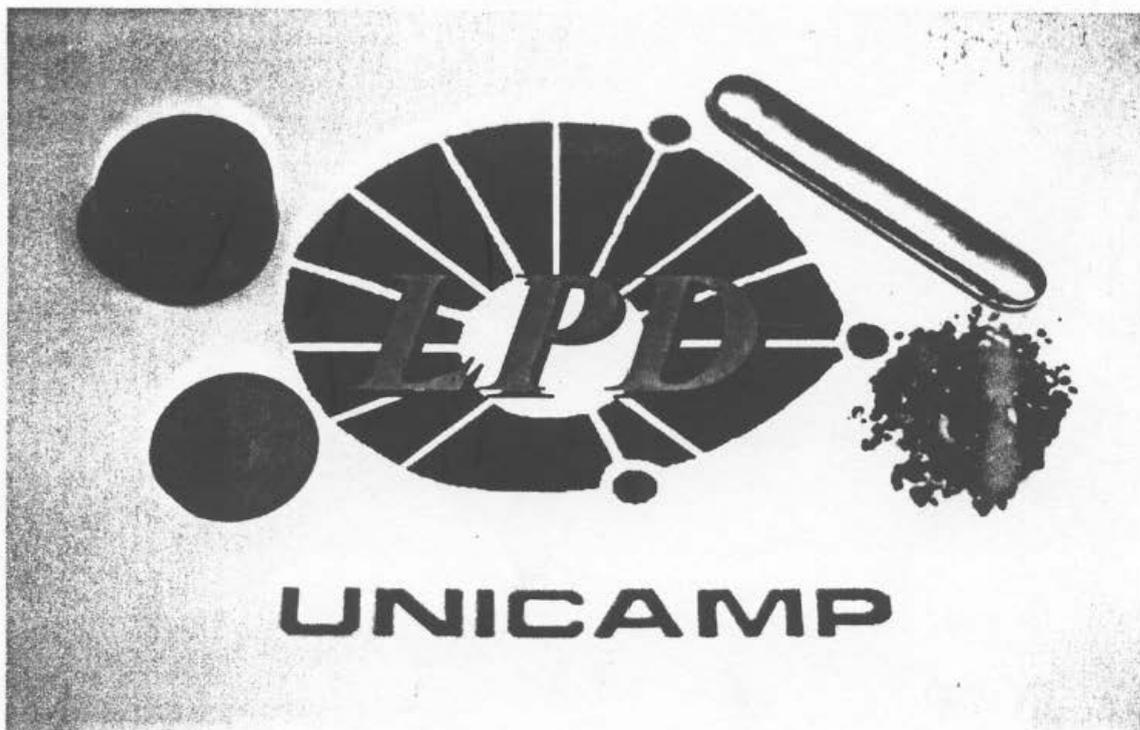
Este exemplar corresponde à redação final
da tese de mestrado defendida pelo
aluno Claudio Ronald Miskys e aprovada
pela comissão julgadora.

Campinas 18/2/97

Manoel J. de Carvalho

SÍNTESE DE FOSFETO DE ÍNDIO
PELO MÉTODO DE
SÍNTESE POR DIFUSÃO DE SOLUTO

CLAUDIO RONALD MISKYS



SÍNTESE DE FOSFETO DE ÍNDIO
PELO MÉTODO DE
SÍNTESE POR DIFUSÃO DE SOLUTO

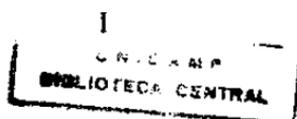
CLAUDIO RONALD MISKYS

ORIENTADOR

MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Esta-
dual de Campinas, como parte dos re-
quisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em FÍSICA.

Campinas, Novembro de 1996



UNIDADE IFGW
N.º CHAMADA:
T/Unicamp
M. 687s
V. Ex.
TOMBO BS/ 30347
PROC. 281197
C D
PREÇO R\$ 11,00
DATA 21/05/97
N.º CPDC 4.00097688-1

IF/1064

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Miskys, Claudio Ronald

M687s

Síntese de Fosfeto de Índio pelo método de Síntese por Difusão de Sóluto / Claudio Ronald Miskys. – Campinas, SP : [s.d.], 1996.

Orientador: Mauro Monteiro Garcia de Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1.*Síntese por Difusão de Sóluto. 2. Fosfeto de Índio. I. Carvalho, Mauro Monteiro Garcia de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
CLÁUDIO RONALD MISKYS

DATA: 18.12.96

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO (Orientador)

- Prof. Dr. IRAJÁ NEWTON BANDEIRA

- Prof. Dr. RICHARD LANDERS

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Valteris e Anita Miskys, que sempre me apoiaram na concretização dos meus objetivos

AGRADECIMENTOS

Ao Deus único e verdadeiro, Senhor dos Céus e da Terra.

Agradeço sem qualquer dúvida ao meu orientador Prof. Mauro M. G. de Carvalho pelo apoio, paciência e atenção dispendida em todas as horas na realização deste trabalho. Concede liberdade aos seus alunos para que possam aprender com seus próprios erros e acertos, mas sem omissão quando sua presença é necessária. Será difícil encontrar outro orientador com essas qualidades.

Aos meus pais que souberam esperar aparecer este primeiro fruto da minha carreira profissional.

Não poderia jamais esquecer de tecer loas ao meu companheiro nas pesquisas Clóvis E. M. de Oliveira, que desde que ingressei no LPD me orientou, apoiou e aturou transformando-se num dos pivôs para o êxito deste trabalho.

Bastante tenho a agradecer a Ariovaldo de S. Pinto, que muito além de ser um companheiro de laboratório sempre ofereceu apoio nas horas difíceis e acompanhou meus passos desde o primeiro dia que comecei a trilhar os caminhos da pesquisa científica.

Ao Prof. César Mendonça que me iniciou na complicada tarefa de estudar a matéria à luz de um raio *laser*. Primeiro, o auxílio nas medidas de fotoluminescência, e depois a descontração das conversas de corredor recheadas com ensinamentos.

À Prof(a). Mônica A. Cotta que por diversas vezes me auxiliou e aconselhou tornando meu trabalho menos trabalhoso.

Aos técnicos da vidraria José Carlos e Roberto pelos muitos serviços, ora complicados, de confecção de peças em Quartzo para as sínteses.

Aos Prof. Fernando Ikawa e Prof(a). Maria J. Brasil do grupo de pesquisas óticas do IFGW que permitiram o uso dos equipamentos para as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Ribeiro por ter me apresentado no LPD em 1989 e pelas medidas de espectroscopia de raio-x.

Aos amigos e conhecidos que me ajudam desde meu ingresso neste grupo de pesquisa: Beny, Márcio, Márcia, Kimie, João Hermes, Lino, Antônio Augusto, Celso, Elaine, Eneida, Alexandre, Guilherme, Jefferson, Edson, Rubens, Newton, Charles e ainda tantos outros...

À CAPES, PADCT-FINEP, ao CNPq e à TELEBRÁS pelo suporte financeiro.

RESUMO

Desenvolvemos neste trabalho um sistema para realizar a síntese de **InP** a partir dos elementos Índio e Fósforo utilizando o método de crescimento a partir de solução SSD (Síntese por Difusão de Soluto).

Com este sistema obtivemos tarugos de 125g com 3,7cm de diâmetro. Modificações do processo de síntese foram feitas ao longo do trabalho visando otimizar a qualidade elétrica e ótica do cristal.

Também investigamos o uso do carbono-vítreo como alternativa à utilização do Quartzo para os cadinhos de síntese. Este material alternativo possui propriedades químicas e mecânicas convenientes para aplicação no crescimento de cristais.

A caracterização elétrica de amostras crescidas em cadinhos de Quartzo mostrou uma concentração de portadores na faixa de $1,2$ a $3,5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ com mobilidades de 38100 a $45900 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Estes resultados estão entre os melhores relatados na literatura, indicando que o sistema implementado está bem adaptado para a síntese de **InP** através do método SSD.

ABSTRACT

In this work we developed an **InP** synthesis system where we apply the SSD (Synthesis, Solute Diffusion) solution growth method starting from elemental Indium and Phosphorus.

With this system we obtained **InP** bulks with 125g and 3,7cm diameter. Changes in the process were performed during the work to optimize the electrical and optical qualities of the crystal.

We also investigated the use of glassy-carbon instead of Quartz as an alternative crucible material due to its mechanical and chemical properties which seem suitable for crystal growth.

The electrical characterization of samples grown using Quartz crucibles showed carrier concentration in the range of 1,2 to $3,5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$, with mobilities from 38100 to $45900 \text{cm}^2/\text{Vs}$. These results are among the best reported in literature, indicating that that our system is well adapted to **InP** synthesis with the SSD method.

SUMÁRIO

<u>1 - INTRODUÇÃO TEÓRICA</u>	1
1.1 - Princípios Físicos da Solidificação e Crescimento de Cristais	1
1.1.1 - Nucleação	2
1.1.2 - Crescimento de cristais	5
1.2 - Dinâmica do crescimento: análise através de diagramas de fase	7
1.3 - Referências bibliográficas	10
<u>2 - SÍNTESE DE FOSFETO DE ÍNDIO</u>	11
2.1 - Métodos de Síntese de InP	13
2.1.1 - Síntese a partir de líquido estequiométrico	13
2.1.2 - Síntese a partir de solução de In-P	17
2.1.3 - Análise termodinâmica da síntese de InP pelo método SSD	20
2.1.4 - Aperfeiçoamentos técnicos para o método SSD	22
2.1.5 - Resultados e dados comparativos do método SSD	27
2.2 - Referências bibliográficas	29
<u>3 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE SÍNTESE DE InP</u>	31
3.1 - O primeiro sistema de síntese	31
3.2 - Projeto e construção do novo forno	33
3.2.1 - Dimensionamento da região fria do forno	34
3.2.2 - Dimensionamento da região quente do forno	37
3.2.3 - Conformação dos elementos resistivos	37
3.2.4 - Estrutura e configuração do forno	39
3.2.5 - Sistema de deslocamento da ampola	43
3.3 - Levantamento do perfil preliminar do forno	44
3.4 - Sistema de vácuo para tratamento térmico e selagem de ampolas	45
3.5 - Referências bibliográficas	50
<u>4 - TRABALHO EXPERIMENTAL</u>	51
4.1 - Introdução	51
4.2 - Procedimento para as sínteses de nº1 a nº9	51

4.2.1 - Preparação dos materiais	51
4.2.2 - Selagem da ampola	54
4.2.3 - Síntese de InP	56
4.2.4 - Final da síntese	57
4.2.5 - Abertura da ampola	59
4.2.6 - Análise do InP sintetizado	61
4.3 - Conclusões referentes às primeiras sínteses	62
4.4 - As sínteses de nº10 a nº25	63
4.4.1 - Síntese nº10	64
4.4.2 - Síntese nº11	66
4.4.3 - Síntese nº12	69
4.4.4 - Síntese nº13	70
4.4.5 - Síntese nº14	72
4.4.6 - Síntese nº15	74
4.4.7 - Síntese nº16	76
4.4.8 - Síntese nº17	78
4.4.9 - Síntese nº18	81
4.4.10 - Síntese nº19	84
4.4.11 - Síntese nº20	86
4.4.12 - Síntese nº21	88
4.4.13 - Síntese nº22	91
4.4.14 - Síntese nº23	95
4.4.15 - Síntese nº24	98
4.4.16 - Síntese nº25	100
4.5 - Comentários sobre as características do InP sintetizado	103
4.6 - Sumário do trabalho realizado	105
4.7 - Referências bibliográficas	107

<u>5 - CARACTERIZAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</u>	109
5.1 - Comentários finais	119
5.2 - Referências bibliográficas	120

1 - Introdução teórica

O fenômeno da solidificação é estudado e usado pela humanidade já a muitos séculos. Em várias etapas do desenvolvimento humano este processo esteve presente e modificou de maneira marcante a cultura dos povos. Materiais cerâmicos, ferro, cobre, chumbo e ouro já eram conhecidos milhares de anos atrás, gerando ferramentas, utensílios domésticos e objetos de arte de rara beleza.

Antes do aparecimento do método científico, os processos de extração, purificação, fusão e conformação de metais e ligas eram rituais alquímicos de transmutação da matéria. A busca de novos materiais e modificações de suas propriedades físico-químicas para aplicações específicas em tecnologia são hoje fundamentais no desenvolvimento da nossa civilização. Atualmente, materiais semicondutores, optoeletrônicos, amorfos e cerâmicas especiais são os principais objetos de estudo na área de Ciência dos Materiais e Física da solidificação. A cada ano, o avanço tecnológico exige materiais de alta especificidade gerando um esforço enorme em pesquisa e desenvolvimento científico colocando essas áreas em importância estratégica.

O crescimento de cristais e solidificação de materiais é um trabalho que mistura arte e técnica exigindo um conhecimento científico multidisciplinar nos campos da Física, Química, Metalurgia e tecnológico na área de altas temperaturas e controle de processos. É um fenômeno bastante complexo e por isso vamos nos deter aqui somente na descrição simplificada dos princípios fundamentais da cristalização.

1.1 - Princípios Físicos da Solidificação e Crescimento de Cristais

Solidificação ou cristalização é um fenômeno constituído das etapas de nucleação e crescimento, cujos conceitos básicos serão abordados a seguir.

1.1.1 - Nucleação

É possível resfriar um material no estado líquido a temperaturas abaixo do ponto de mudança de fase sem que ocorra a solidificação. Nesta situação o líquido está super-resfriado, num estado metaestável. O super-resfriamento é a medida de quanto além da temperatura de equilíbrio da transição de fase, o material foi resfriado, ou seja:

$$\Delta T = T - T_{eq} \quad (1)$$

onde ΔT é diferencial de super-resfriamento, T é a temperatura da fase e T_{eq} a temperatura de transição entre as fases.

A explicação do super-resfriamento do líquido para promover a solidificação foi dada por Gibbs em 1876 e permaneceu ignorada pelos cientistas até ser redescoberta por Volmer em 1920. De acordo com Gibbs, para o aparecimento de um sólido em um líquido (nucleação) dois tipos de energia competem para a energia livre deste processo: uma energia volumétrica liberada para a formação de um núcleo sólido de volume V , e outra, a energia superficial gasta para a criação da interface sólido-líquido de área S , no surgimento deste núcleo. Assim, a energia livre total na nucleação é dada por:

$$\Delta G = \Delta G_S \times S - \Delta G_V \times V \quad (2)$$

onde ΔG_S é a energia gasta para a criação de uma interface sólido-líquido por unidade de área e ΔG_V a energia liberada na transição líquido-sólido por unidade de volume. Se o núcleo sólido é esférico e de raio R , temos:

$$\Delta G = 4\pi R^2 \times \Delta G_S - 4\pi R^3/3 \times \Delta G_V \quad (3)$$

Representando graficamente a equação (2), vemos que a energia livre apresenta um máximo para um núcleo sólido de raio $R = R_{crit}$, ou seja, um ponto de equilíbrio instável.

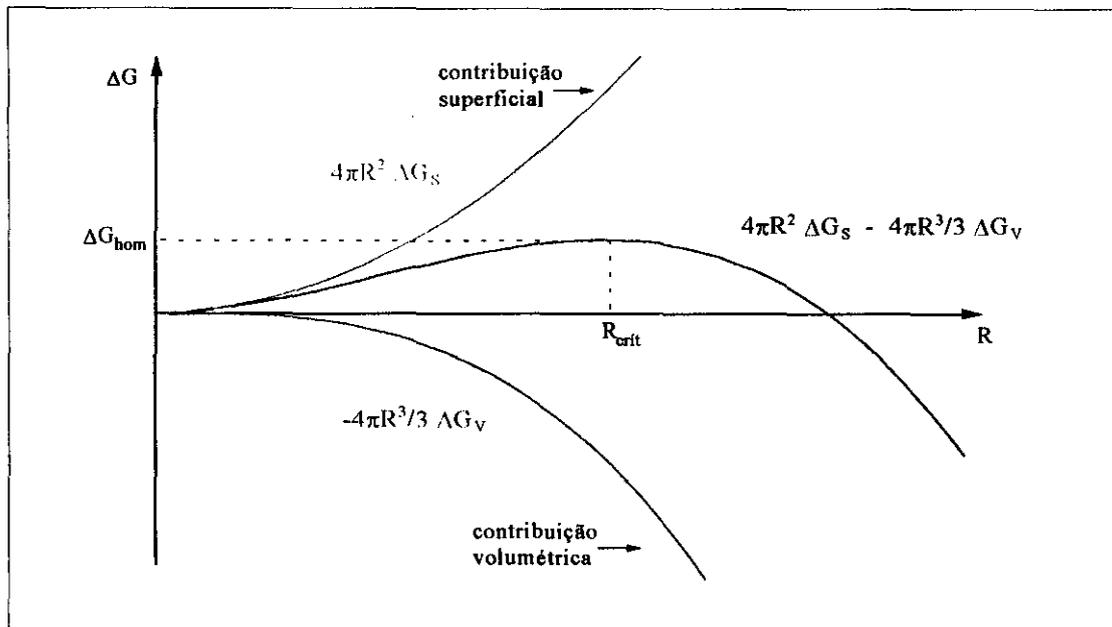


Figura 1.1: Contribuições volumétrica e superficial para a energia livre no processo de nucleação de um núcleo de raio R

Para $R < R_{crit}$, podemos observar que ΔG decresce quando R decresce; isto significa que a tendência natural é que um núcleo com esta característica se dissolva. Se, por outro lado, ocorrer no líquido a formação de um núcleo com raio $R > R_{crit}$, a energia livre total do sistema decresce quando R cresce, ou seja, este núcleo sólido tende a crescer. A energia de ativação necessária para a formação de um núcleo com o raio crítico de nucleação é dada pela equação 4 a seguir:

$$\Delta G_{hom} = (16\pi/3) \times (\Delta G_s)^3 \times (\Delta G_v)^{-2} \quad (4)$$

Esta nucleação é denominada de homogênea e exige um grande super-resfriamento do líquido para que o processo de solidificação ocorra. Os valores típicos de R_{crit} estão na faixa de 10 a 100 Angstroms. São raros até hoje experimentos de nucleação homogênea de sólidos em líquidos, pois são necessários extremos cuidados na purificação da substância envolvida e preparos especiais nas paredes do recipiente onde ela se encontra. Em geral, a presença de partículas, impurezas e a superfície do recipiente (cadinho) que contem o líquido favorecem muito o abaixamento da energia de ativação para a nucleação. Este tipo de nucleação com o auxílio de um substrato é denominada de nucleação heterogênea.

A nucleação heterogênea tem energia de ativação menor que a homogênea porque a energia livre no caso heterogêneo é função do ângulo de contato ou de molhadura entre as fases líquida, sólida e substrato. Este ângulo define o equilíbrio mecânico das forças interfaciais entre estas fases e substrato.

A figura 1.2 mostra as possibilidades de molhadura de um núcleo sólido envolto pelo seu líquido e sobre um substrato.

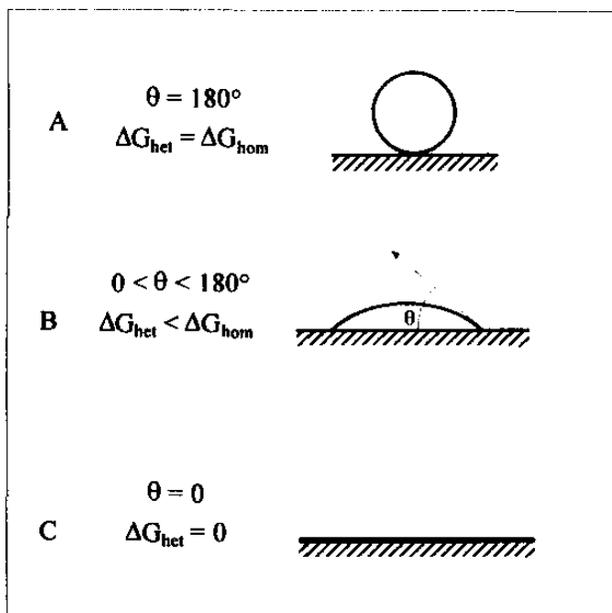


Figura 1.2: Possibilidades de equilíbrio das forças interfaciais entre as fases fluida (vapor ou líquido), sólido e substrato. No caso A não ocorre contato e a barreira para a nucleação heterogênea é igual à homogênea. Na situação C não existe barreira para nucleação heterogênea.

O ângulo de molhadura θ pode variar de 0 a 180° dependendo das energias entre as interfaces sólido-substrato, sólido-líquido e líquido-substrato. Se o ângulo de contato é pequeno significa que o núcleo sólido molha bem o substrato e, neste caso, a barreira de energia para a nucleação heterogênea é muito pequena. Ao contrário, se o ângulo está próximo de 180° não existe muita diferença entre a nucleação homogênea e heterogênea e desta forma, o super-resfriamento necessário para ativar a nucleação é muito alto.

A relação entre as barreiras de energia para nucleação homogênea e heterogênea com o ângulo de contato é:

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \times f(\theta) \quad (5)$$

onde ΔG_{het} é a barreira de energia para a nucleação heterogênea e $f(\theta)$, conhecida como função de molhadura, é dada pela equação:

$$f(\theta) = 1/4 \times (2 + \cos\theta) \times (1 - \cos\theta)^2 \quad (6)$$

Esta relação entre a energia livre e o ângulo de contato é a razão principal para explicar a nucleação preferencial da fase sólida nos centros ativos das paredes do recipiente e impurezas presentes no líquido super-resfriado.

O fenômeno da nucleação não está restrito somente à transição líquido-sólido e sim às transições de fase entre uma fase desordenada para uma fase condensada, o que envolve a liberação de calor latente. Por exemplo: transição vapor-líquido, vapor-sólido, solução-sólido. As várias maneiras de se produzir a fase sólida geram as várias técnicas usadas no crescimento de cristais. A escolha de um método específico depende do tipo de material a ser crescido e de suas características e propriedades [1.1, 1.2, 1.3, 1.4].

1.1.2 - Crescimento de cristais

Vamos agora abordar alguns aspectos físicos do crescimento de cristais supondo que já exista a fase sólida presente num ambiente fluido (líquido, vapor ou solução). Para que a fase sólida cresça é necessário um desvio fora do equilíbrio termodinâmico através da mudança em uma ou algumas variáveis termodinâmicas privilegiando o transporte de massa da fase fluida para a sólida (supersaturação). O crescimento envolve a troca de átomos ou moléculas entre a fase fluida e a cristalina. No equilíbrio termodinâmico, o balanço efetivo desta troca é nulo, ou seja, uma fase não aumenta em relação à outra.

O potencial químico (variação da energia livre de uma fase com a troca de unidades de crescimento entre as fases) é a grandeza termodinâmica que descreve o crescimento. Se o potencial químico da fase sólida é menor que seu valor de equilíbrio, a fase cristalina cresce e este desvio do equilíbrio representa a supersaturação necessária para aumentar a frequência de átomos incorporados ao sólido em relação a fase fluida.

A supersaturação para o crescimento é menor que para ativar a nucleação pois em geral, em algumas direções cristalográficas do sólido cristalino a fase fluida molha muito bem sua superfície, não criando barreiras para a nucleação. O mecanismo e a própria

cinética de crescimento em um cristal dependem da orientação cristalográfica de sua superfície e também do grau de supersaturação do fluido.

Na interface sólido-fluido ocorre a incorporação de unidades de crescimento (átomos, moléculas) governada por difusão e pela possibilidade de encontrar na superfície do sólido um sítio energeticamente mais favorável à incorporação que a permanência na fase fluida. A figura 1.3 mostra esquematicamente os dois mecanismos básicos de incorporação:

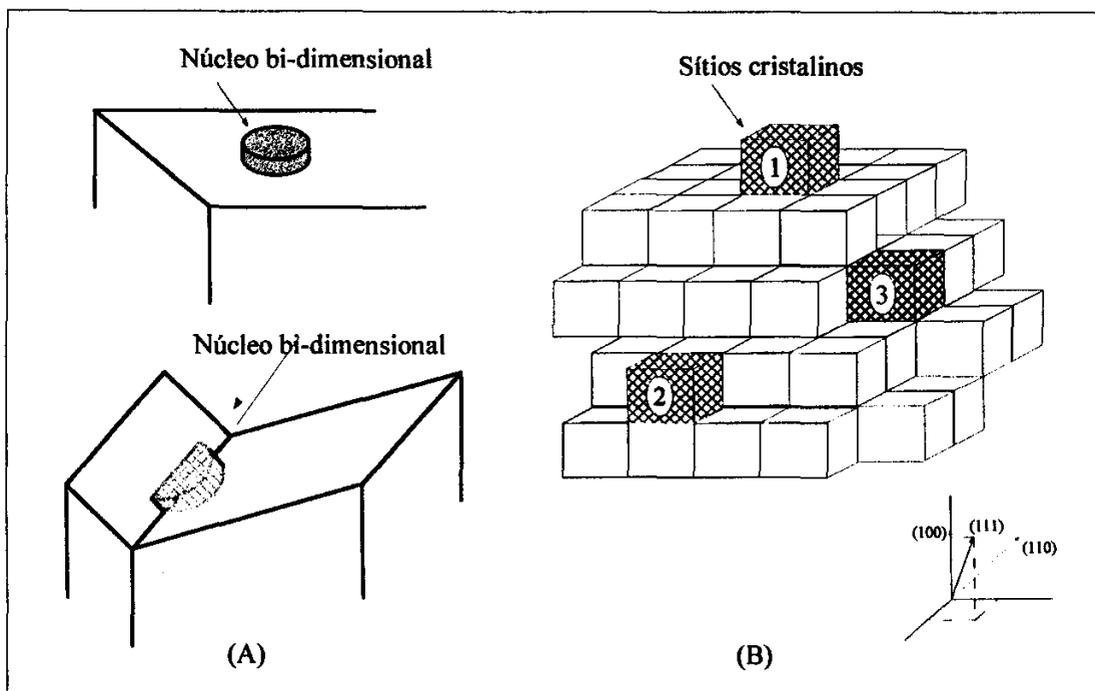


Figura 1.3: (A) Criação do degrau cristalino por nucleação bi-dimensional numa face plana e num defeito de geminação.

(B) Sítios possíveis em diferentes faces cristalográficas de cristais do sistema cúbico simples.

O mecanismo do item (A) da figura é um processo que envolve a formação de um aglomerado estável de unidades de crescimento na interface (nucleação bi-dimensional) por exemplo numa face plana ou entre duas faces cristalinas de orientação diferentes, formadas pelo defeito de geminação. O mecanismo do item (B) consiste da absorção e migração da unidade até um sítio mais favorável à incorporação. Os sítios do tipo 1 possuem uma única ligação com uma unidade no sólido e o crescimento nestas faces (100) só é possível por defeitos como deslocamentos em parafuso ou por nucleação bi-dimensional. Sítios do tipo 2 possuem duas ligações com as unidades do sólido e o crescimento destas faces (110) é por

meio da incorporação de blocos paralelamente a esta face (crescimento lateral). Sítios do tipo 3 possuem 3 ligações com as unidades do sólido e neste caso a incorporação é simplesmente o preenchimento destes sítios, sendo a direção de crescimento normal às faces (111). Esta direção é a energeticamente mais favorável para o desenvolvimento do cristal.

A existência de sítios favoráveis ao crescimento é responsável pela sensibilidade estrutural da cinética do crescimento. Esta é a idéia básica de crescimento desenvolvida por Kossel, Stranski e Volmer denominada teoria KSV. Degraus, deslocações, aglomerados de átomos e lacunas influenciam na natureza de sítios presentes na superfície cristalina e conseqüentemente na velocidade de crescimento. Faces cristalinas com diferentes orientações cristalográficas possuem diferentes estruturas de superfície. Faces atômicamente lisas (singulares) tais como a face (100) da estrutura cúbica simples ou a (111) da estrutura diamante crescem por nucleação bi-dimensional segundo a teoria KSV. Já as faces (110) da estrutura cúbica simples (não singulares), por exemplo, crescem por incorporação de sítios do tipo 2 (figura 1.3, B) necessitando a presença de degraus na interface. Faces do tipo (111) da estrutura cúbica simples só possuem sítios do tipo 1 e conseqüentemente crescem em condições de supersaturação muito baixa. Neste caso, o crescimento de difusão superficial é desprezível uma vez que os átomos podem ser incorporados diretamente. Este processo é conhecido como mecanismo normal de crescimento [1.1, 1.2, 1.3, 1.4].

Na seqüência daremos uma breve introdução à análise de crescimento de cristais sob o ponto de vista termodinâmico, utilizando diagramas de fase.

1.2 - Dinâmica do crescimento: análise através de diagramas de fase

Todos processos de crescimento de cristais são basicamente químicos na sua natureza. Compreendê-los, significa entender a química determinada pela força termodinâmica que move estes processos, e também pelas relações cinéticas que definem as velocidades com as quais eles ocorrem. Neste âmbito, os diagramas de fase descrevem as fases sólido, líquido e gasoso que existem sobre dadas condições de pressão, temperatura e composição total do sistema, em situações de equilíbrio. Isto nos permite saber se será possível crescer um cristal em dadas circunstâncias e ainda determinar sob quais

características de estequiometria o processo se realizará, influenciando diretamente o material resultante [1.5, 1.6].

Para o uso de diagramas de fase é fundamental a regra de fases de Gibbs, que fornece o número de graus de liberdade num sistema de C componentes e P fases:

$$F = C - P + 2 \quad (7)$$

O número 2 representa a temperatura e a pressão como potenciais graus de liberdade.

A figura 1.4 ilustra um diagrama de fase binário típico dos compostos III-V, mostrando somente as fases líquida (linha *liquidus*) e sólida (linha *solidus*).

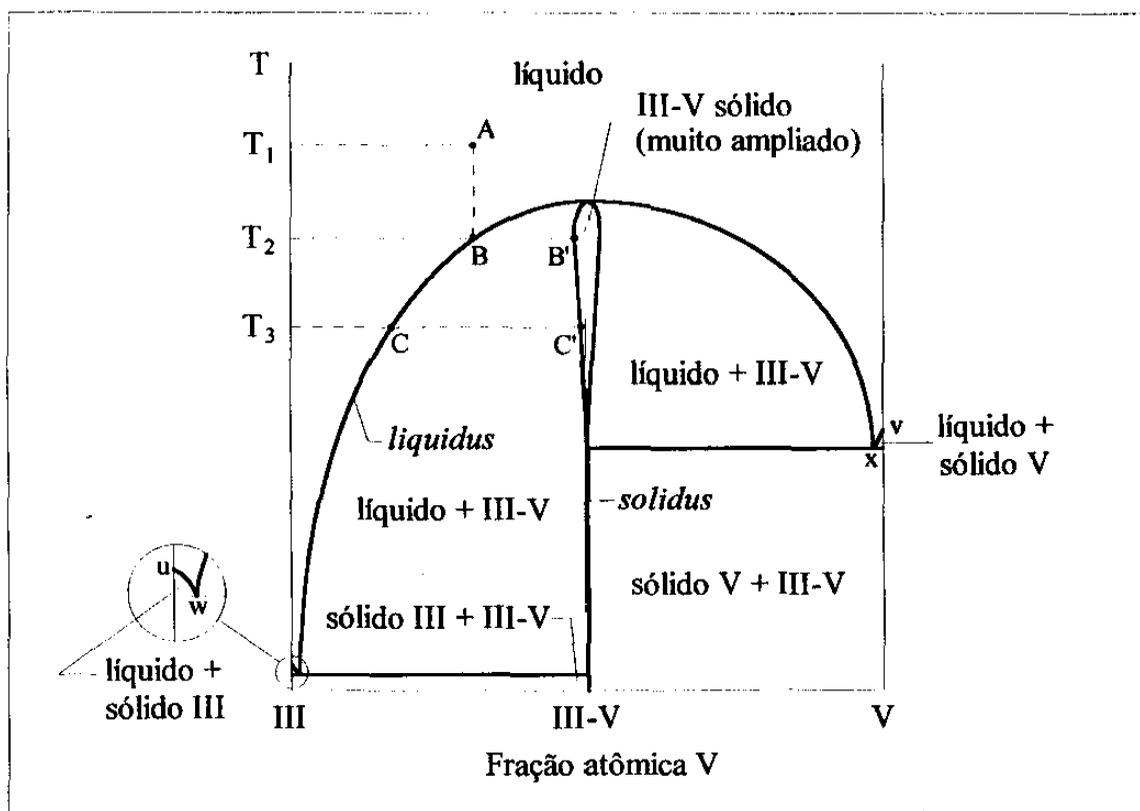


Figura 1.4: Representação esquemática de um diagrama de fase para um composto III-V típico (Temperatura versus Fração atômica do elemento do grupo V).

Exceto nos pontos $u, v, w, e x$, a curva *liquidus* representa as condições de temperatura, composição e pressão (embora não mostrada) nas quais uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase vapor podem coexistir. Em u e v , pontos de fusão dos elementos III e V, respectivamente, há três fases e um só componente e portanto nenhum grau de

liberdade (equação 7). Nos pontos eutéticos, w e x , temos dois componentes e quatro fases resultando novamente em zero grau de liberdade. Quando um líquido de composição u , v , w ou x é resfriado, a temperatura permanece constante ao atingir estes pontos, até que todo o líquido tenha se solidificado.

Em qualquer posição sobre a linha *liquidus* com três fases e dois componentes, teremos um grau de liberdade. Acima desta curva, com as fases líquida e vapor, temos dois graus de liberdade F . Então, no ponto A com temperatura T_1 da figura 1.4, podemos variar a temperatura e a composição (ou pressão parcial dos componentes) e permanecer na região de somente líquido. Entretanto, resfriando de T_1 para T_2 encontramos a linha *liquidus* em B e, neste caso, para o sistema continuar em equilíbrio, uma pequena retirada de energia resultará, em princípio, na precipitação de uma pequena quantidade do composto III-V com composição em B'. Na ausência de um núcleo cristalino pode ocorrer um leve super-resfriamento até a nucleação. Resfriando ainda mais, em T_3 a composição do líquido move-se de B para C acompanhando a linha *liquidus* e também o sólido altera sua composição de B' para C' seguindo a linha *solidus*.

A região de desvio na estequiometria para o sólido foi exageradamente aumentada para permitir sua representação no diagrama de fase da figura 1.4. Na realidade este desvio é muito pequeno da ordem de 10^{-5} na escala de fração atômica. Todavia pode ser responsabilizado pela existência de defeitos (pontuais) nativos como vacâncias, inclusões intersticiais, antisítios e complexos de tais defeitos simples, que serão formados no cristal durante o crescimento. Termodinamicamente, estas imperfeições podem ser consideradas como espécies químicas sujeitas aos usuais princípios de ação sobre massa. Cabe dizer ainda que impurezas e defeitos pontuais em uma parte por milhão podem dominar totalmente a condutividade elétrica, luminescência e outras propriedades de um semiconductor [1.7].

O comportamento descrito acima é utilizado para a técnica de crescimento via solução, epitaxia por fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy* - LPE), exceto pela existência de um substrato do cristal que entra em contato com o líquido no ponto B da figura 1.4. A precipitação do III-V ocorre na superfície deste substrato, que atua como um núcleo para a precipitação e base da epitaxia.

Foram dadas aqui as informações fundamentais para o acompanhamento da explicação termodinâmica do processo de síntese de InP , à luz dos diagramas de fase.

1.3 - Referências bibliográficas

- [1.1] J. J. Gilman, "*The art and science of growing crystals*", Wiley, New York (1963).
- [1.2] J. C. Brice, "*The growth of crystals from the liquid*", North Holland - Elsevier, New York (1973).
- [1.3] J. C. Brice, "*The growth of crystals from the melt*", North Holland - Amsterdam (1965).
- [1.4] B. R. Pamplin, "*Crystal Growth*", Pergamon Press - Oxford (1980).
- [1.5] M. B. Panish, H. Temkin, "*Gas Source Molecular Beam Epitaxy: Growth and Properties of Phosphorus Containing III-V Heterostructures*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [1.6] O. Kubaschewski and E. L. Ewans, "*Metallurgical Thermochemistry*", Pergamon, New York (1958).
- [1.7] Bardsley, D. T. J. Hurlle and J. B. Mullin, "*Crystal growth: a tutorial approach*", North Holland Publishing Company (1977).

2 - Síntese de Fosfeto de Índio

A baixa perda e as características de dispersão favoráveis de fibras monomodo de Silício (Si) nos comprimentos de onda de $1.3\mu\text{m}$ e $1.55\mu\text{m}$ (figura 2.1a) selecionam os materiais para o desenvolvimento de lasers e detectores em camadas epitaxiais de $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ de rede casada com substratos de Fosfeto de Índio (InP) (figura 2.1b).

O InP possui ainda notáveis propriedades eletrônicas e é também usado como material ativo em vários tipos de dispositivos eletrônicos (Transistor por Efeito de Campo - FET, por exemplo). Entretanto para o desenvolvimento destes dispositivos, circuitos integrados de alta velocidade e dispositivos de microondas de alta frequência, utilizando o InP são necessários substratos de alta qualidade [2.1]. As propriedades semicondutoras do InP são similares às do Arseneto de Gálio (GaAs), contudo sua tecnologia de produção é mais difícil devido à alta pressão de dissociação do Fósforo no ponto de fusão do InP (1067°C).

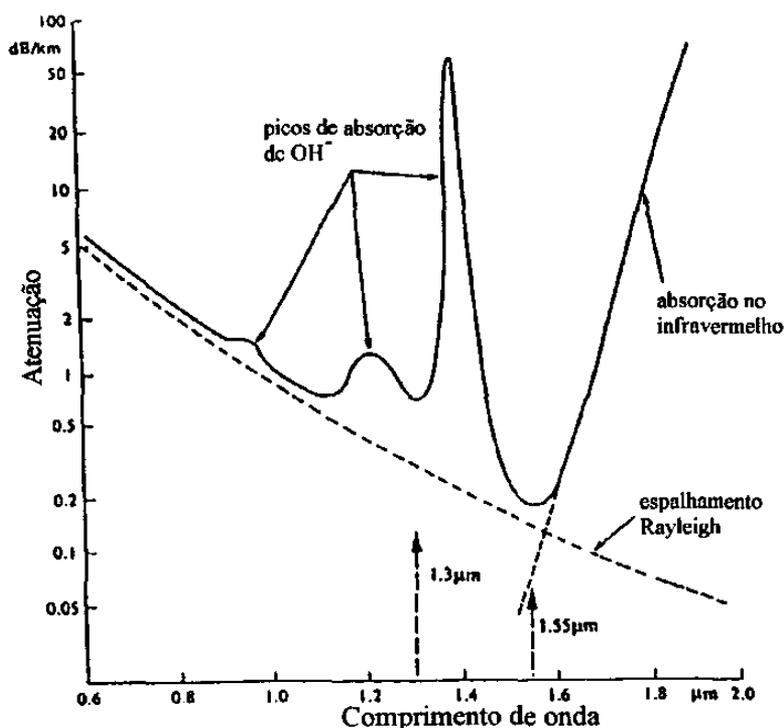


Figura 2.1 a) Atenuação típica versus comprimento de onda para uma fibra óptica de Silício. É mostrada a contribuição por espalhamento Rayleigh, assim como a absorção no infravermelho e os picos de absorção de hidroxila (OH^-) [2.1].

Descasamento da rede
em relação ao Si

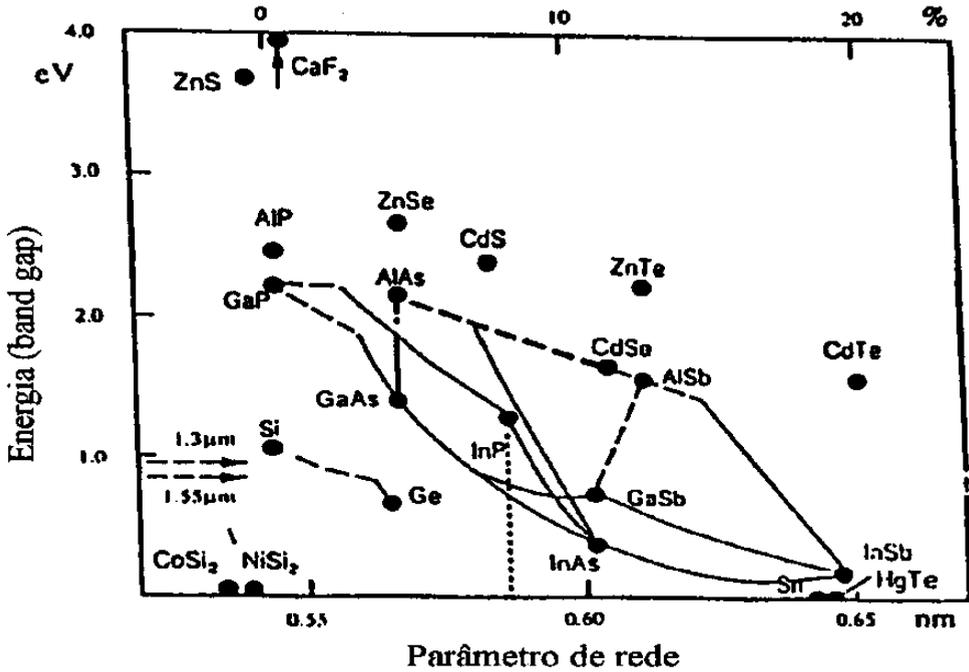


Figura 2.1 b) Banda proibida (*band gap*) de vários semicondutores e ligas cristalinas versus o parâmetro de rede. Os comprimentos de onda favoráveis de 1.3µm e 1.55µm estão marcados por setas dando as composições das ligas cristalinas de **GaInAsP** casadas (linha pontilhada) com substratos de **InP** [2.1].

A síntese direta do **InP** (fusão dos elementos elevando-se a temperatura até o ponto de síntese) utilizando-se um encapsulante, como é feito com **GaAs**, é tecnológica e praticamente inviável dado que a pressão de vapor do Fósforo aumenta quase exponencialmente com a temperatura, ultrapassando 5000 atm no ponto de síntese do **InP** (1067°C). Ainda ocorreria a evaporação do Fósforo antes que o encapsulante pudesse envolver e aprisionar os elementos durante a etapa de aquecimento. A figura 2.2 ilustra uma extrapolação [2.2] da pressão de vapor do Fósforo vermelho em função da temperatura:

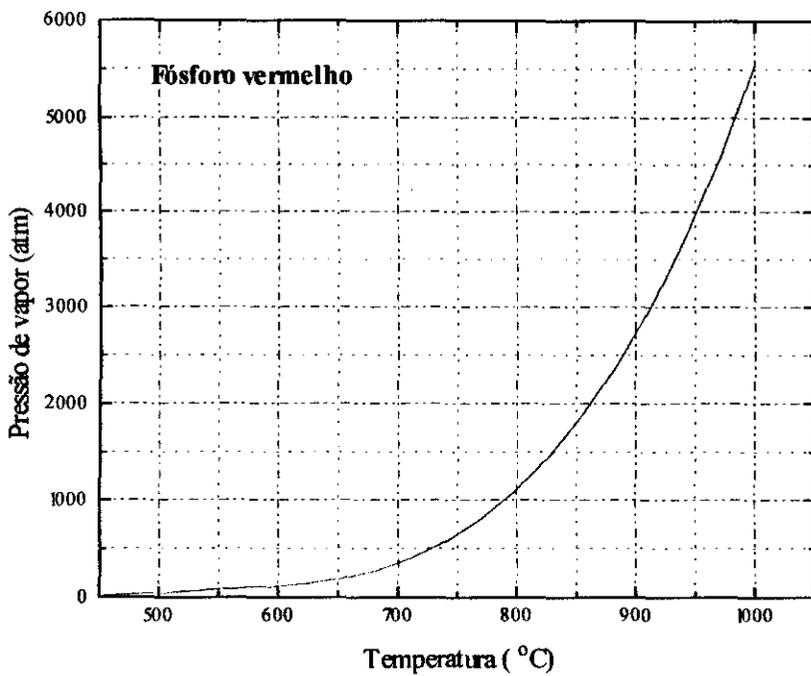


Figura 2.2: Pressão de Vapor do Fósforo vermelho versus temperatura.

2.1 - Métodos de Síntese de InP

Os métodos utilizados na produção de **InP**, uma vez que a síntese direta não é possível, têm como princípio básico a manutenção de duas regiões de temperatura distintas. Uma região de baixa temperatura onde o Fósforo é levado ao estado de vapor e outra região de alta temperatura onde o Índio (**In**) é colocado no interior de um cadinho e ocorre a síntese [2.3].

2.1.1 - Síntese a partir de líquido estequiométrico

Basicamente, duas técnicas de síntese a partir de um sistema de Fósforo e Índio estequiometricamente equilibrado são utilizadas para a obtenção de **InP** policristalino: Bridgman ou sistema de Resfriamento por Gradiente de Temperatura (*Gradient-Freeze*) e o método de Farges.

O sistema consiste basicamente de uma ampola de quartzo onde são colocados o Fósforo numa extremidade e na outra um bote de quartzo ou de Nitreto de Boro Piro-lítico (*Pyrolytic Boron Nitride - PBN*) contendo o Índio, como mostra a figura 2.3. A ampola é então selada e posicionada em relação às duas regiões de temperatura alta e baixa e o sistema confinado numa câmara de alta pressão.

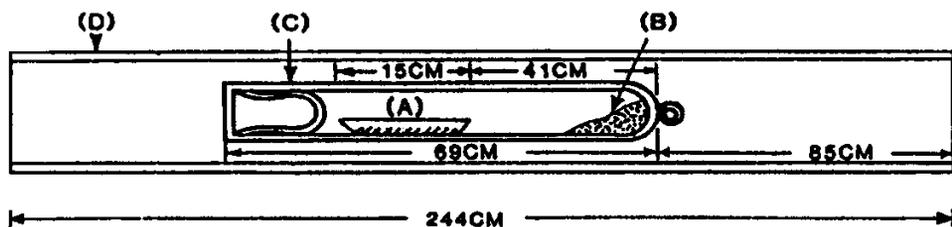


Figura 2.3: Disposição da ampola: (A) índio; (B) fósforo; (C) ampola de quartzo (posicionamento dependente do perfil de temperatura); (D) tubo suporte de quartzo [2.6].

A síntese ocorre à temperatura de fusão do InP (1067°C) e à pressão de dissociação do Fósforo no InP , igual a 27.5atm submetida a um perfil de temperatura com duas regiões, uma para o Fósforo e outra para o Índio, representadas na figura 2.4. A pressão do Fósforo é controlada na região de temperatura mais baixa onde pedaços de Fósforo são colocados.

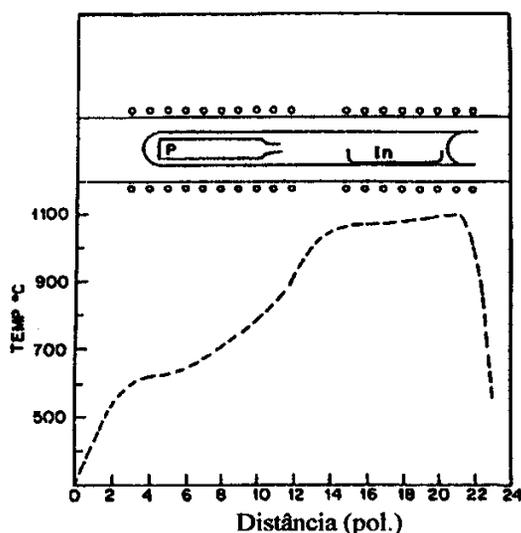


Figura 2.4: Perfil térmico do forno de *Gradient-Freeze* para síntese de InP [2.4].

Na técnica Bridgman a ampola ou o forno são movimentados para o resfriamento do material sintetizado, já no método *Gradient-Freeze* é o perfil de temperatura que se desloca em relação à ampola para o resfriamento do material. O ponto fraco deste processo de síntese está no controle preciso da pressão no interior da ampola em função da pressão na câmara. Explosões e implosões são relatadas com frequência na literatura [2.4, 2.5, 2.6].

O perfil de temperatura da figura 2.4 utilizado por W. A. Bonner [2.4] em conjunção com o ciclo de síntese mostrado na figura 2.5 resultaram em 150 lingotes de InP de 110g sem explosões para um período de aproximadamente uma semana por síntese.

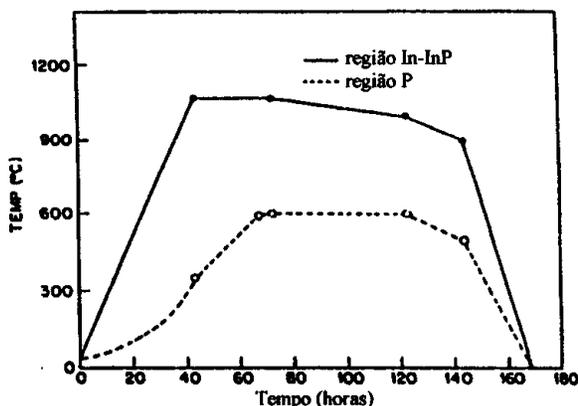


Figura 2.5: Ciclo de temperatura para síntese de InP a uma pressão de Fósforo de 27.5atm e temperatura igual a 1070°C [2.4].

Um sistema bem mais complexo desenvolvido por W. P. Allred et al. [2.5] utilizando um fole de quartzo ligado a um transdutor de pressão (figura 2.6) e acoplado a um servo mecanismo controla a diferença de pressão entre a ampola e a câmara evitando o risco de explosões.

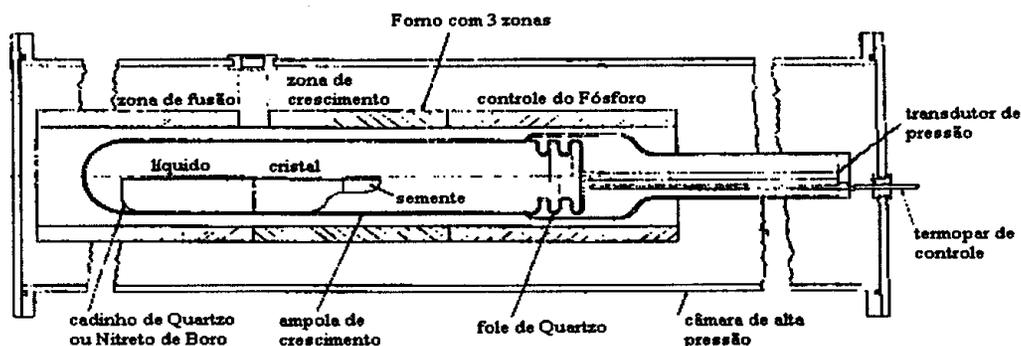


Figura 2.6: Ampola de quartzo e fole usados para conter o InP fundido e gerar informações sobre a diferença de pressão entre a ampola e a câmara [2.5].

Com este sistema foram obtidos lingotes de **InP** policristalino de 2kg sintetizados em apenas algumas horas, porém o autor menciona as dificuldades encontradas na fabricação do fole e na operação do servo mecanismo que resultaram em explosões e implosões das ampolas.

Método de Farges

Utilizando um reator para crescimento Czochralski modificado [2.7] o método consiste em injetar Fósforo gasoso dentro do Índio fundido através de um tubo capilar atravessando uma camada de B_2O_3 usada como encapsulante (figura 2.7).

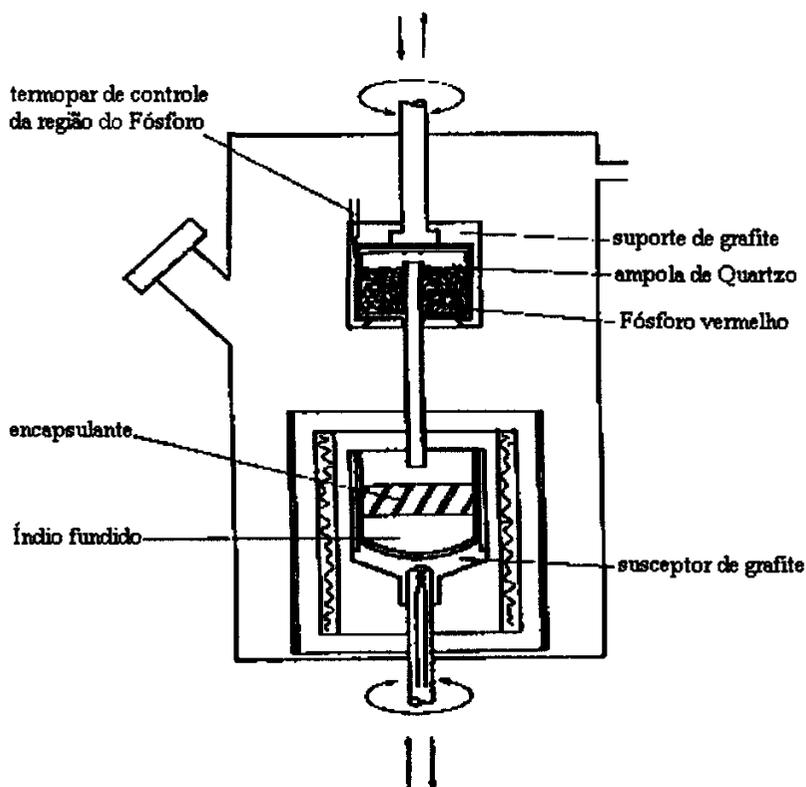


Figura 2.7: Desenho esquemático do sistema para síntese direta de **InP** [2.7].

A câmara é pressurizada a 60atm com um gás inerte (Argônio). Com o Índio já fundido o reservatório de Fósforo é descido até o tubo capilar atravessar o encapsulante. No sistema utilizado por Farges [2.7] a proximidade entre o reservatório de Fósforo e o cadinho com Índio fundido provoca o aquecimento do Fósforo em estado sólido e o conseqüente borbulhamento dentro do líquido. Num sistema equivalente e mais aperfeiçoado desenvolvido posteriormente por D. J. Dowling et al. [2.8] há duas zonas de

aquecimento, uma para o Fósforo e outra para o Índio, como mostra a figura 2.8. Deve-se ressaltar a necessidade de um controle preciso da pressão no interior da câmara para evitar que o Índio vá para o reservatório do Fósforo ou que ocorra um borbulhamento excessivo dentro do cadinho.

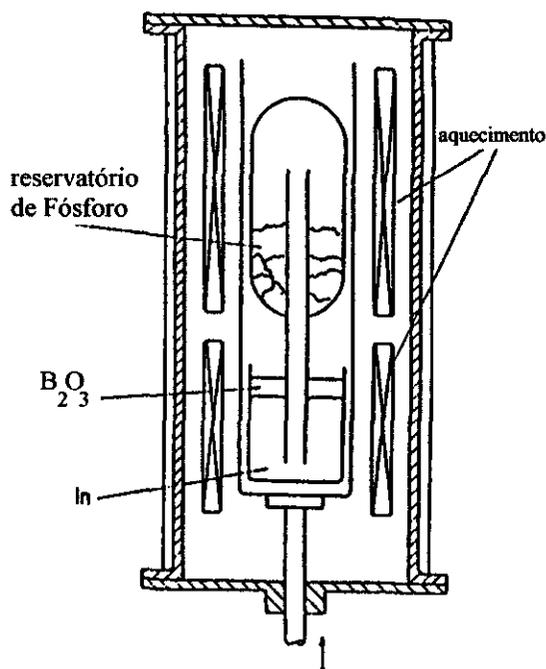


Figura 2.8: Sistema para síntese direta de InP policristalino [2.8].

Tanto Farges quanto Dowling obtiveram policristais de InP de grande tamanho (1kg e 11kg respectivamente). No trabalho de Dowling o material obtido mostrou características elétricas ligeiramente inferiores em relação a outros métodos de síntese [2.8]. Apesar do sistema concebido por Farges ser interessante pois permite fazer a síntese e o crescimento num só processo, outros métodos obtiveram maior aceitação, entre eles a Síntese por Difusão de Solutos (*Synthesis, Solute Diffusion - SSD*).

2.1.2 - Síntese a partir de solução de In-P

Os métodos a partir de solução de In-P utilizam os mesmos princípios da Epitaxia de Fase Líquida (*Liquid Phase Epitaxy - LPE*) com características de pureza semelhantes e a vantagem de operarem a baixa pressão de Fósforo, na faixa de 1 a 3atm. Um desses

métodos, o SSD ou Crescimento de Solução por Gradiente de Temperatura (*Temperature Gradient Solution Growth - TGS*), foi desenvolvido por Kaneko et al. [2.9] para crescer tarugos monocristalinos de Fosfato de Gálio (**GaP**) de alta qualidade e para evitar a necessidade de equipamento de crescimento de alta pressão usado na técnica Czochralski com Encapsulamento Líquido (*Liquid Encapsulated Czochralski - LEC*). A configuração básica deste sistema é esquematicamente mostrada na figura 2.9.

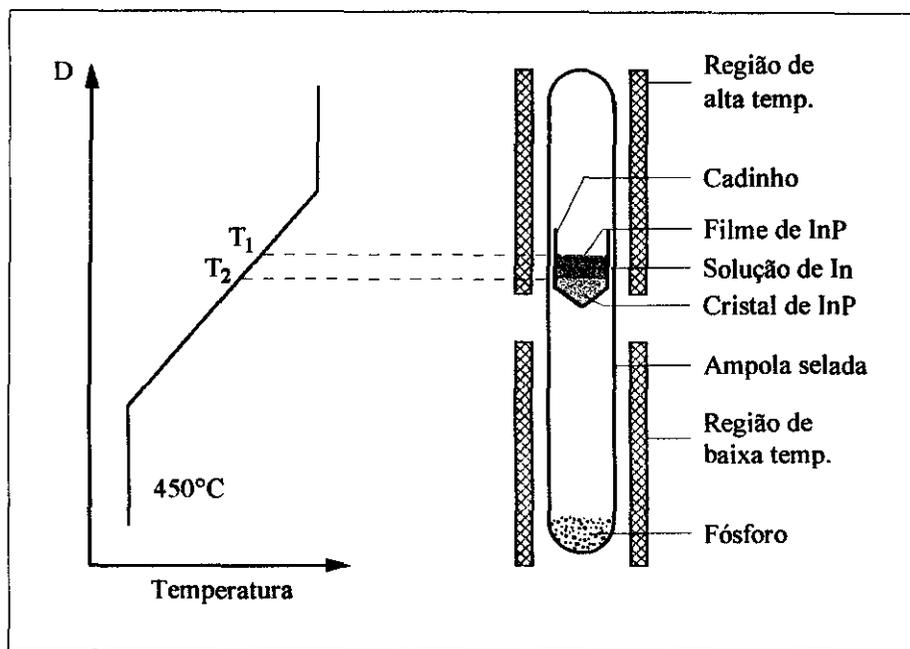


Figura 2.9: Método SSD para crescimento de **InP** [2.9].

Um cadinho contendo Índio (**In**) fundido (o mesmo processo é válido para o **GaP**) é posicionado num gradiente de temperatura tal que a superfície do líquido fique exposta a uma pressão de Fósforo de 1atm, correspondendo à temperatura do Fósforo de aproximadamente $T_p = 450^\circ\text{C}$. **InP** sintetizado na superfície dissolve-se no Índio líquido saturando a solução, o cristal então começa a crescer na região de menor temperatura, do fundo do cadinho para cima. Para manter o filme de **InP** na superfície do Índio fundido, a pressão de vapor do Fósforo deve ser maior que a pressão de dissociação do **InP** à temperatura T_1 da figura 2.9.

No SSD, analogamente ao Método de Solvente Móvel (*Travelling Solvent Method - TSM*) (figura 2.10) onde uma fina zona de solução percorre o cristal quando um brusco gradiente de temperatura é aplicado [2.10], não é necessária, a princípio, a movimentação das partes do sistema.

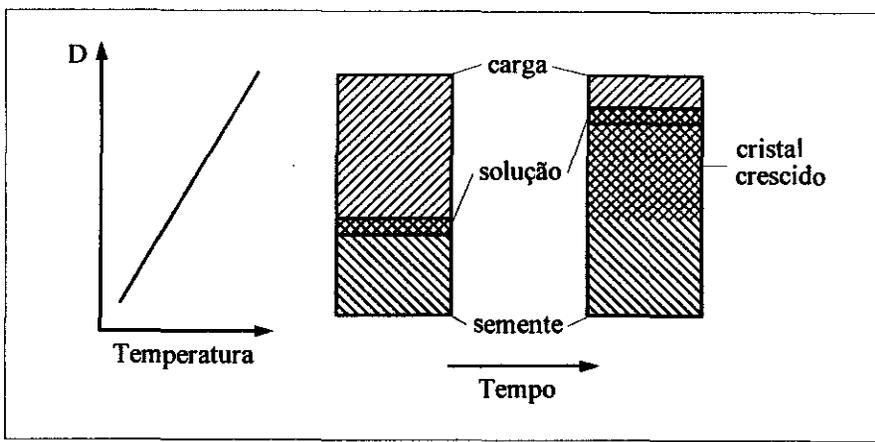


Figura 2.10: Método TSM esquematicamente [2.10].

Várias modificações do método SSD são possíveis. Dentre elas podemos citar:

- movimentação da carga (material a ser crescido) com velocidade igual à taxa de crescimento. Neste caso, um perfil de temperatura constante pode ser mantido na interface de crescimento (temperatura T_2 na figura 2.9).
- utilização de uma semente do cristal no fundo do cadinho.
- sistema SSD aberto com um condensador no topo da câmara para capturar o Fósforo.

Uma variante do SSD com movimentação da ampola através do forno é similar a um método usado para o crescimento de cristais de **GaP** reportado por Rodot et al. [2.11]; entretanto, em contraste com o SSD usual, um gradiente adicional de temperatura foi aplicado na interface de crescimento. Ainda, para o crescimento de cristais de **GaP** e **InP** utilizou-se o método SSD com uma semente do material colocada no fundo do cadinho para favorecer um crescimento monocristalino [2.9, 2.11, 2.12].

A taxa de crescimento é dependente da diferença de temperatura entre o topo da solução (superfície de **GaP** ou **InP**) e a temperatura da interface de crescimento e é limitada pelo processo de difusão do soluto. Esta taxa pode ser calculada teoricamente e se adapta razoavelmente a valores experimentais [2.9, 2.13].

Cristais de **GaP** de 19mm de diâmetro e com comprimentos de até 52mm foram obtidos [2.9, 2.14]. Estas amostras eram monocristalinas com pequenas regiões policristalinas provavelmente causadas por nucleações nas bordas do cadinho. No caso de

SSD aplicado para crescimento de InP, monocristais de até 22mm de diâmetro e comprimento de até 42mm foram obtidos utilizando cadinhos de fundo plano de quartzo, carbono-vítreo (*glassy-carbon*) e Nitreto de Boro (*Boron Nitride - BN*) contendo sementes de orientação (111)B [2.5]. Os cristais crescidos são do tipo n com concentração de portadores variando de 10^{15} a 10^{17} cm⁻³.

A baixa temperatura de crescimento resulta numa reduzida taxa de crescimento (< 10mm/dia), sendo uma desvantagem em termos de produção industrial. Em compensação pode-se obter InP de alta qualidade e pureza comparável à técnica de epitaxia por fase líquida (*Liquid Phase Epitaxy - LPE*) no crescimento de filmes além do seu baixo custo de implementação, em relação à outros métodos [2.16].

2.1.3 - Análise termodinâmica da síntese de InP pelo método SSD

Se a solubilidade de uma substância num solvente aumenta com a temperatura, que é o caso para uma grande gama de combinações, então a substância pode ser crescida da solução através de dois processos básicos:

- 1) A solução é saturada em uma dada temperatura e finalmente resfriada (método de temperatura programada. Como a solubilidade diminui com a queda da temperatura, a substância é forçada a precipitar.
- 2) A solução é mantida num gradiente de temperatura com a extremidade mais quente saturada com a substância (método de gradiente de temperatura, *Temperature Gradient Method - TGM* [2.17]). Aqui o soluto é transportado por difusão para a extremidade mais fria, quando então solidifica devido à menor solubilidade.

O segundo processo é largamente utilizado, abrangendo os métodos de LPE e também SSD. No caso do InP (e na maioria dos outros compostos III-V) a escolha mais óbvia para o solvente é o componente do grupo III, Índio, com baixo ponto de fusão (156,4°C) e baixa pressão de vapor em relação ao elemento do grupo V, Fósforo.

O diagrama de fase binário In-P da figura 2.11a será utilizado para a compreensão da dinâmica de crescimento do método SSD (ou TGM). A linha *liquidus* no lado rico em Índio do diagrama fornece a solubilidade do Fósforo no Índio a uma dada temperatura. Por

exemplo, em $T = 1000^\circ\text{C}$ a solubilidade do Fósforo é de aproximadamente 11 atômico %. A linha *solidus* é praticamente vertical a 50% de Fósforo, isto significa que o sólido precipitado da solução saturada de In-P é a composição estequiométrica InP, independente da temperatura ou da composição na linha *liquidus*. Para temperaturas próximas do ponto de fusão do InP (1067°C) existem desvios mensuráveis na estequiometria (como já foi explanado no item 1.2 do capítulo anterior), mas que serão desconsiderados nesta análise.

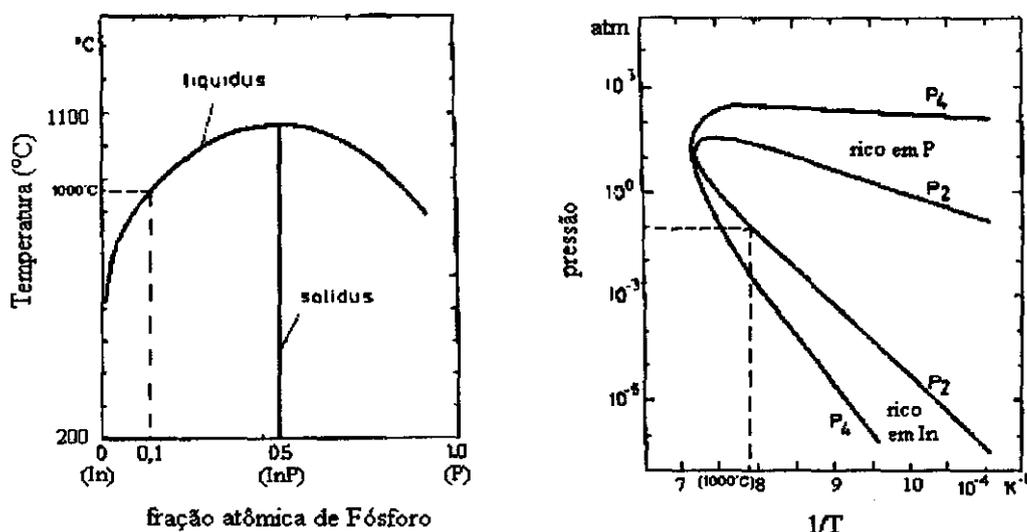


Figura 2.11: a) Diagrama de fase In-P [2.18].

- b) Pressões de dissociação de P_2 e P_4 ao longo da linha *liquidus* no sistema In-P [2.19].

Outro ponto importante são as curvas da pressão de vapor apresentadas na figura 2.11b em equilíbrio com a linha *liquidus* da figura 2.11a. Ao longo do lado rico em Índio da linha *liquidus* o Fósforo consiste principalmente de P_2 , pois acima de 800°C as moléculas de P_4 começam a se dissociar na forma diatômica [2.20]. Então a pressão de dissociação de P_2 no Índio a 1000°C é da ordem de 10^{-1}atm . Isto significa que se o Índio líquido a 1000°C entrar em contato com vapor de Fósforo a uma pressão maior que 10^{-1}atm , uma crosta de InP será formada na superfície do fluido.

Com estas informações do diagrama de fase podemos entender o princípio da dinâmica de crescimento pelo método SSD ilustrado anteriormente na figura 2.9. Inicialmente o Índio fundido contido no cadinho é posicionado em um gradiente de

temperatura tal que a extremidade inferior do líquido fique tipicamente a 950°C e a superfície em torno de 1000°C. O cadinho está fixado na ampola que contem pedras de Fósforo no seu fundo. A região do Fósforo fica sujeita a uma temperatura típica de 450°C para a qual a pressão no interior da ampola deve ser da ordem de 2 a 3atm. Esta região de menor temperatura controla a pressão de Fósforo que preenche toda a ampola na forma de vapor. Na superfície de Índio exposta se formará uma crosta (filme) de **InP**. Esta “crosta” não deve ser considerada como uma camada espessa sobre o líquido, pois é continuamente dissolvida na solução. O Fósforo é então transportado por difusão para o fundo do cadinho, onde a temperatura é menor. Consequentemente cai a solubilidade do Fósforo no Índio (ao longo da linha *liquidus* no diagrama de fase da figura 2.11a e o **InP** precipita.

Este processo de evaporação do Fósforo, formação e dissolução da crosta, transporte de soluto e precipitação do **InP** continuará até que todo o Fósforo ou todo o Índio seja exaurido.

2.1.4 - Aperfeiçoamentos técnicos para o método SSD

Um gradiente de temperatura na região de crescimento abrupto é muito importante no processo de crescimento. Essa condição propicia o início de crescimento monocristalino e inibe formação de inclusões de Índio no material crescido, problema mais sério no crescimento de cristais a partir de solução [2.21]. Qualquer material constituindo uma segunda fase num cristal é conhecido como uma inclusão. Embora solução aprisionada seja a inclusão mais comum, partículas e bolhas são também frequentemente encontradas com a solução. As inclusões podem constituir a maior fonte de impurezas, de espalhamento e absorção de radiação *laser*, bem como responsáveis pela introdução de muitas dislocações nos cristais.

Do critério de gradiente de supersaturação [2.22], o gradiente de temperatura na superfície do cristal é da maior relevância, determinando a qualidade do cristal. Teoricamente grandes gradientes de temperatura são desejáveis para a eliminação da supersaturação constitucional. Particularmente sob taxas de difusão limitadas, o que ocorre nas baixas temperaturas de crescimento dos métodos via solução, a maior supersaturação nos cantos e bordas do cristal gera um crescimento mais rápido nestas regiões. O aumento

progressivo no gradiente de supersaturação leva primeiramente à formação de pontos elevados na superfície da interface sólido-líquido, então ao desenvolvimento de terraços e finalmente ocorre a formação de dendritos nas direções de maior supersaturação constitucional sobre a interface do cristal com a solução. Se o crescimento prosseguir preferencialmente na direção paralela à interface a partir desses platôs e bordas, muito provavelmente inclusões serão formadas nas regiões da interface onde a supersaturação é menor [2.23].

Segue desses fatos que o gradiente de temperatura próximo a interface sólido-líquido deve ser suficientemente abrupto para um crescimento preferencial na direção perpendicular à interface de crescimento com um mínimo de inclusões.

Também, quanto maior o gradiente de temperatura, maior a velocidade de crescimento pois o coeficiente de difusão do Fósforo dentro do Índio líquido é determinada pela temperatura no interior do cadinho. A velocidade de movimentação da ampola deve ser aproximadamente igual a velocidade de crescimento para manter constante a temperatura na interface sólido-líquido. Para controlar precisamente a velocidade de movimentação da ampola durante o crescimento, um método de ganho de peso do cadinho e um método que se baseia no consumo de Fósforo foram desenvolvidos [2.24] além da utilização de motores com caixas de redução.

Para implementar o gradiente de temperatura controlado na região de crescimento algumas soluções também foram apresentadas.

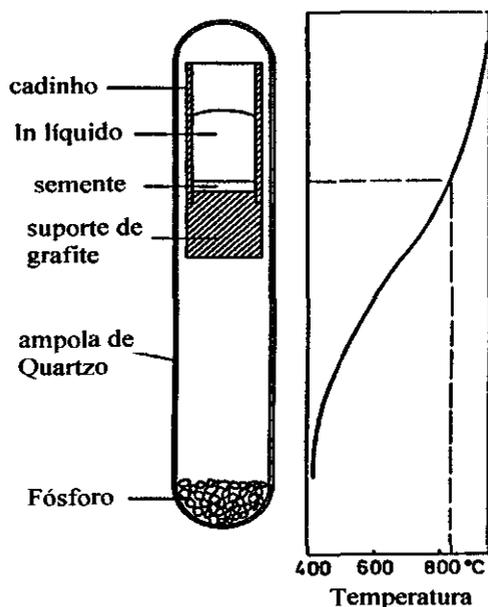


Figura 2.12: Ampola para crescimento de InP com perfil de temperatura [2.15].

Marshall e Gillessen [2.15] utilizaram um suporte de grafite fixado abaixo do cadinho, como mostra a figura 2.12, aumentando assim a condução de calor do material fundido para as partes mais baixas da ampola resultando num gradiente de temperatura mais abrupto.

Com a mesma finalidade Moravec e Novotny' [2.23] desenvolveram um sistema utilizando uma "grade térmica" de aço (*Thermal Screen* na figura 2.13a atuando como um dissipador, com a vantagem do cilindro acompanhar a frente de crescimento. A grade térmica permite assim que as condições de crescimento sejam mantidas constantes durante todo o processo. O efeito no gradiente de temperatura é mostrado na figura 2.13b.

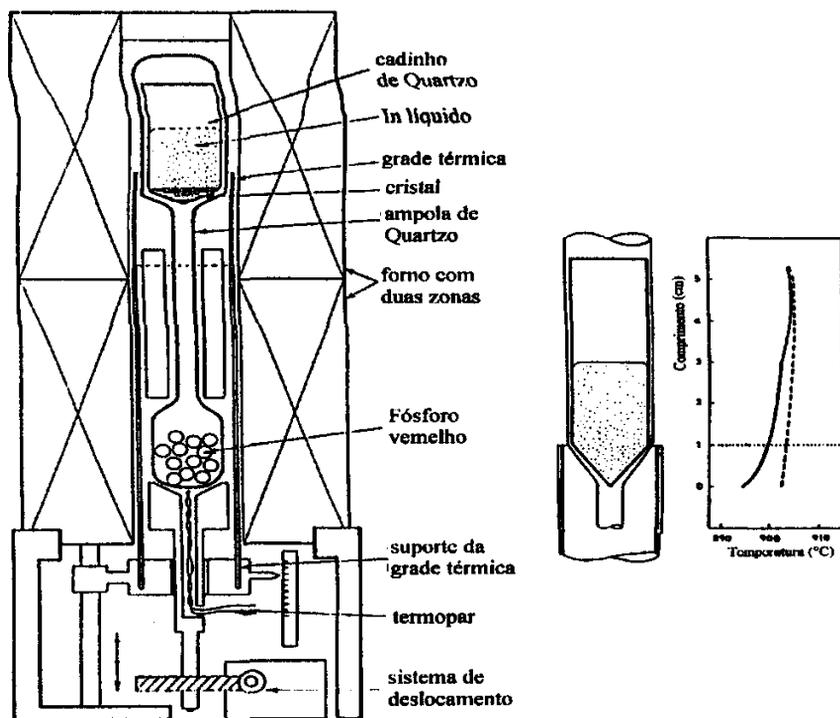


Figura 2.13 a) Diagrama esquemático do sistema de crescimento SSD com a utilização de uma grade térmica [2.23].

- b) Perfis de temperatura na região do cadinho. Linha cheia: perfil de temperatura com a grade térmica na posição marcada. Linha tracejada: perfil de temperatura sem a grade térmica. As temperaturas foram medidas dentro do Índio fundido ao longo do eixo de rotação do cadinho [2.23].

Para a obtenção de InP monocristalino como também para diminuir o tempo de crescimento Kubota e Sugii [2.25] desenvolveram o SSD com taxa de crescimento controlada (*Growth Rate Controlled SSD - GRC-SSD*) pelo qual o super-resfriamento

constitucional é eliminado com o aumento do gradiente de temperatura na interface de crescimento e com o deslocamento da ampola na mesma velocidade da taxa de crescimento. Adicionalmente, a interface de crescimento foi mantida plana através da rotação da ampola. Nesta configuração, um gradiente de temperatura suficientemente grande para suprimir o super-resfriamento constitucional foi obtido utilizando-se dois aquecedores em forma de anel adicionados na parte inferior do forno de 1000°C (figura 2.14). Quando a velocidade de movimentação de ampola é ajustada para acompanhar a taxa de crescimento, aumenta o tamanho dos domínios cristalinos na direção de crescimento [2.26]. A rotação do cadinho melhora a homogeneidade da distribuição de temperatura nas bordas do cadinho resultando numa interface de crescimento plana.

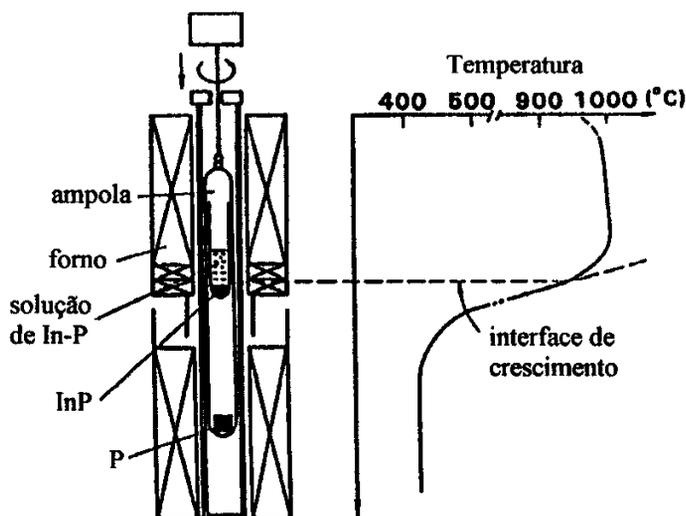


Figura 2.14: Sistema GRC-SSD e o respectivo perfil de temperatura [2.25].

Com a técnica SSD, a taxa de crescimento é baixa na faixa de 1 à 10mm/dia. Pode-se aumentar essa velocidade para temperaturas de crescimento (T_G) maiores na direção do ponto de fusão do InP (1067°C). Exemplificando, a taxa de crescimento para $T_G=1000^\circ\text{C}$ é aproximadamente 2,5 vezes maior que para $T_G=900^\circ\text{C}$, com o mesmo gradiente de temperatura na interface de crescimento. Mas deve-se considerar que as características (elétrica, ótica) do cristal pioram com o aumento da temperatura, em função do desvio na estequiometria do material [2.25].

A síntese requer cuidados especiais na preparação do material a ser sintetizado assim como na escolha e limpeza dos cadinhos e ampolas a serem utilizados [2.27, 2.28]. Tais cuidados são necessários para minimizar a contaminação do cristal por impurezas presentes durante o crescimento.

Analisando o processo de contaminação do InP pelo Si, Kubota e Katsui [2.28] demonstram que a utilização de um tubo capilar colocado dentro da ampola, conforme a figura 2.15, reduz significativamente a concentração de Si no cristal melhorando suas características elétricas.

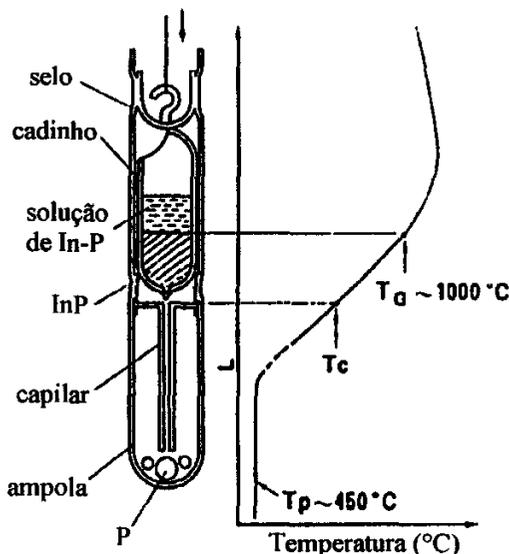
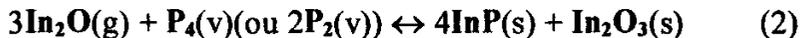


Figura 2.15: Configuração do sistema SSD com tubo capilar [2.28].

A contaminação por Si ocorre principalmente devido à reação com o cadinho de Quartzo. Esta reação [2.29] pode ser expressa por:



A concentração de Si na solução de In-P aumenta com o acréscimo da temperatura, subsequentemente In_2O em estado vapor condensa-se na forma de In_2O_3 na região de baixa temperatura da ampola obedecendo a reação:



A condensação de vapor de In_2O na reação (2) resulta num pequeno mas contínuo ataque no cadinho de quartzo dada pela reação (1) durante o crescimento. O aumento na temperatura de condensação do In_2O [2.28] inibe sua formação (1) reduzindo a incorporação de Si na solução de In-P. O tubo capilar é utilizado com este propósito,

agindo como uma barreira para minimizar a difusão de In_2O gasoso para a região de baixa temperatura.

Uma pequena pressão de In_2O forma-se durante o longo período de crescimento, permanecendo na região de alta temperatura e deslocando o equilíbrio na reação (1) para a esquerda, inibindo com isso a reação com o cadinho de quartzo.

No trabalho de Kubota e Katsui [2.29] a utilização do capilar levou-os ao crescimento de cristais de InP de alta pureza, com mobilidade de portadores maior que $10^5 \text{cm}^2/\text{Vs}$ a 77K, para uma temperatura de crescimento de 1000°C . A figura 2.16 mostra comparativamente a relação entre concentração de portadores com e sem a utilização do tubo capilar.

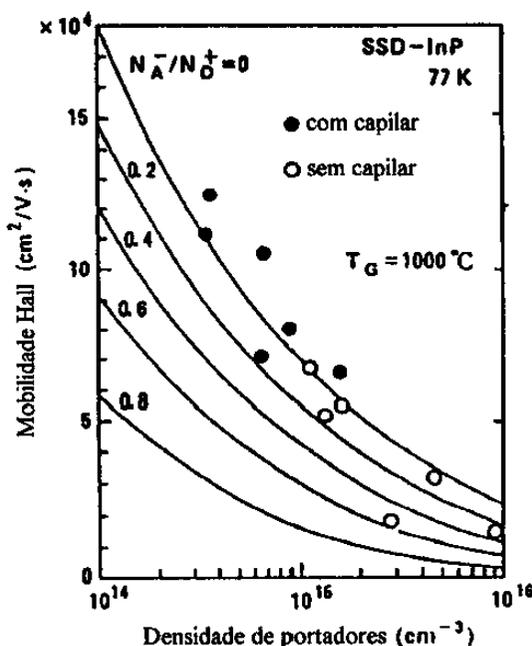


Figura 2.16: Relação entre concentração de portadores e mobilidade de cristais de InP crescidos pelo método SSD a 1000°C com e sem a utilização do tubo capilar [2.29].

2.1.5 - Resultados e dados comparativos do método SSD

O gráfico comparativo (figura 2.17) entre os métodos SSD, LPE e Bridgman Horizontal (*Horizontal Bridgman* - HB) em função do número de portadores e da

mobilidade e a tabela I a seguir ilustram alguns resultados obtidos utilizando o método SSD [2.30, 2.31].

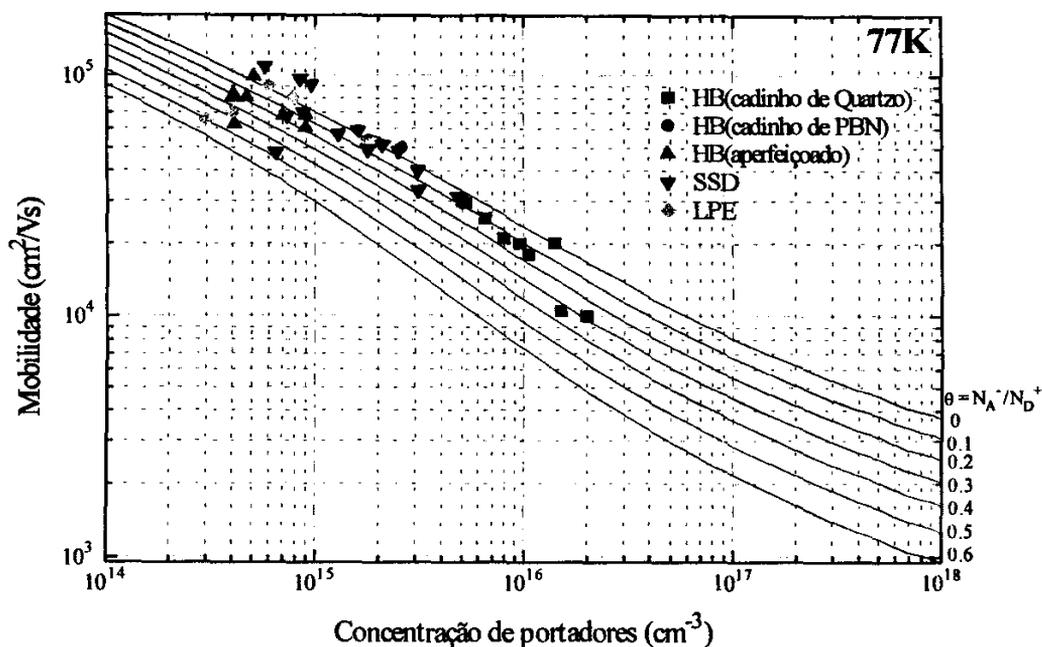


Figura 2.17: Mobilidade em relação à densidade e portadores de InP crescido por HB, SSD e LPE

Tabela I

Aperfeiçoamento utilizado	SSD com suporte de grafite [2.15]	GRC*- SSD [2.25]	SSD com tubo capilar [2.29]
Material do cadinho	Boron Nitride BN	Quartzo	Quartzo
Temperatura de crescimento (°C)	900	950	1000
Taxa de cresc. (mm/dia)	3.1	10	5.5
Gradiente de temp. (°C/cm)	120	50	27
Peso (g)	35 - 77	350	130 - 190
Concentração de portadores (cm ⁻³)	10 ¹⁷	10 ¹⁵	10 ¹⁴ - 10 ¹⁵
Mobilidade Hall (cm ² /Vs) 300K	9700	4000	5080

* GRC - Growth Rate Controlled

2.2 - Referências bibliográficas

- [2.1] G. Muller, *Physica Scripta* Vol. T35, p.201-209, 1991.
- [2.2] R. C. Weast, “*Handbook of Chemistry and Physics - 70th Edition*”, Ed. CRC Press, p. D-215,.
- [2.3] K. W. Benz, E. Bauser, K. Gillessen, A. J. Marshall, J. Hesse, “*Crystals: Growth, Properties and Applications*”, Ed. Springer (1980), Vol.3, p.1-49.
- [2.4] W. A. Bonner, *J. Crystal Growth* 54 (1981) 21.
- [2.5] W. P. Allred, J. W. Burns, W. L. Hunter, *J. Crystal Growth* 54 (1981) 41.
- [2.6] J. A. Adamski, *J. Crystal Growth* 64 (1983) 1.
- [2.7] J. P. Farges, *J. Crystal Growth* 59 (1982) 665.
- [2.8] D. J. Dowling, R. A. Brunton, D. A. E. Crouch, A. J. Thompson, J. E. Wardill, *J. Crystal Growth* 87 (1988) 137.
- [2.9] K. Kaneko et al., *Proc. Institute of Electrical and Electronics Engineers* 61 (1973) 884.
- [2.10] W. G. Pfam, *Trans. Met. Soc. AIME* 203 (1955) 961.
- [2.11] H. Rodot, A. Hruby, M. Schneider, *J. Crystal Growth* 3 (1968) 305.
- [2.12] P. J. Raknoer et al., *J. Crystal Growth* 40 (1977) 6.
- [2.13] F. Moravec, J. Novotny', *J. Crystal Growth* 33 (1976) 90.
- [2.14] K. Gillessen, A. J. Marshall, *J. Crystal Growth* 32 (1976) 216.
- [2.15] A. J. Marshall, K. Gillessen, *J. Crystal Growth* 44 (1978) 651.
- [2.16] K. Ito, *J. Crystal Growth* 45 (1978) 248.
- [2.17] K. Gillessen, A. J. Marshall, J. Hesse, “*Temperature Gradient Solution Growth: Application 1979, p. to III-V Semiconductors*”, Ed. Springer.
- [2.18] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker, “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1987), V.2, p.1388.
- [2.19] M. B. Panish, H. Temkin, “*Gas Source Molecular Beam Epitaxy: Growth and Properties of Phosphorus Containing III-V Heterostructures*”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993.
- [2.20] C. A. Hampel, “*The encyclopedia of the chemical elements*”, Reinhold Book Corporation (1968), p527.
- [2.21] W. R. Wilcox, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, “*Transport phenomena in crystal growth from solution*”, (1993), V. 26, p.184-190.

- [2.22] D. Elwell & H. J. Scheel, "*Crystal Growth from High-Temperature Solutions*", Academic Press London, 1975, p. 239-263.
- [2.23] F. Moravec & J. Novotny', J. Crystal Growth 52 (1981) 679.
- [2.24] Gillessen K., J. Crystal Growth 33 (1976) 356.
- [2.25] E. Kubota & K. Sugii, J. Crystal Growth 68 (1984) 639.
- [2.26] K. Sugii, E. Kubota, H. Iwasaki, J. Crystal Growth 46 (1979) 289.
- [2.27] W. A. Bonner & H. Temkin, J. Crystal Growth 64 (1983) 10.
- [2.28] E. Kubota, A. Katsui, Y. Ohmori, J. Crystal Growth 82 (1987) 737.
- [2.29] E. Kubota & A. Katsui, J. Crystal Growth 82 (1987) 573.
- [2.30] K. Kainosho, H. Shimakura, T. Kanazawa, T. Inoue, O. Oda, Proc. of the 16th International Symposium on GaAs and Related Compounds, Karuizawa, Japan; "*Low Fe Doped InP Single Crystals and their Ion Implantation Characteristics*", 1989.
- [2.31] Inoue, K. Kainosho, R. Hirano, H. Shimakura, T. Kanazawa, O. Oda, J. Appl. Phys. 67 (1990) 7165.

3 - Projeto e construção do sistema para síntese de InP

O projeto de síntese de InP envolveu a construção de um forno de síntese, incluindo o sistema de medida e controle da temperatura e ainda a montagem da parte de movimentação da ampola.

Basicamente, as necessidades desta etapa consistiram em:

1. Obter um perfil de temperatura adequado com um elevado gradiente de temperatura na região de transição de alta para baixa temperatura da ordem de $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ [3.1, 3.2].
2. Controlar, com bastante precisão, a temperatura da região de baixa temperatura pois é ela que controla a pressão do Fósforo no interior da ampola.
3. Construir um sistema com tais características que devem ser mantidas durante o movimento da ampola no forno e ao longo do grande período da síntese.

O terceiro item determinou a necessidade de se controlar a temperatura ambiente na sala de síntese, dado que os controladores de temperatura utilizados para a medida e controle da temperatura do forno não possuem compensação de junção fria, ou seja, variam a taxa de potência enviada se ocorrer uma mudança na temperatura ambiente.

3.1 - O primeiro sistema de síntese

Inicialmente, para verificação da aplicabilidade do método SSD foi construído um sistema de síntese, mostrado na figura 3.1, que serviu como base para o desenvolvimento do projeto definitivo, que será apresentado a seguir. Este protótipo de forno não só confirmou as expectativas em relação ao método de síntese adotado, como também indicou quais os problemas a serem resolvidos para o novo sistema.

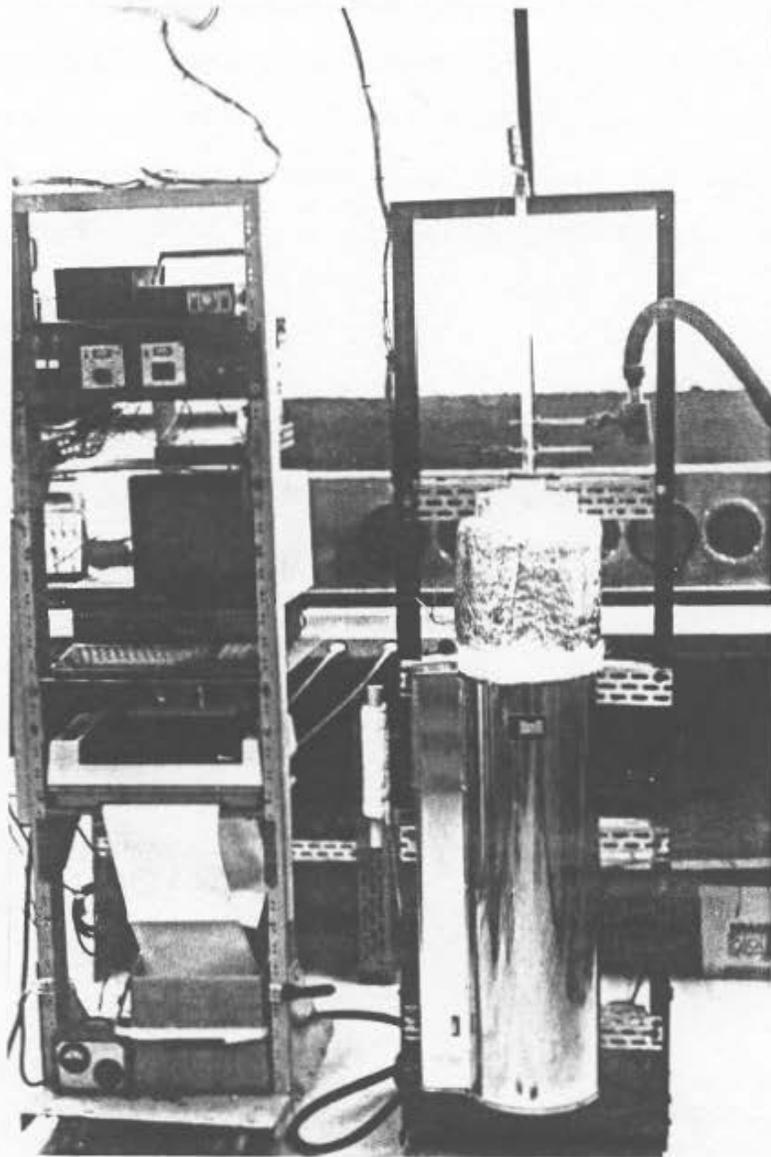


Figura 3.1: Primeiro sistema de síntese colocado em operação.

A fotografia acima mostra o forno tubular com duas regiões de temperatura e a estante com os controladores de temperatura e o computador para aquisição de dados durante a síntese. Uma ampola de Quartzo com um termopar está sendo inserida na entrada da região quente ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$). Neste primeiro sistema a ampola é suficientemente comprida para não entrar totalmente no forno, podendo estar presa através de um simples fio de cobre ao motor de deslocamento (não pode ser visto nesta imagem).

Embora na caracterização deste forno tenhamos medido um gradiente de temperatura na região quente (do cadinho) da ordem de $70^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, durante os crescimentos o gradiente real obtido foi inferior a $15^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, e ainda com grandes variações. Os elementos resistivos estavam totalmente a mercê das variações na temperatura ambiente e,

principalmente, o gradiente real medido durante a síntese mostrou que a ampola com Índio e pressão de Fósforo estava minimizando sensivelmente a diferença de temperatura entre as duas regiões quente e fria do forno. A experiência adquirida nesta etapa nos permitiu desenvolver um novo sistema onde estas dificuldades foram minimizadas para uma maior eficiência nas sínteses.

3.2 - Projeto e construção do novo forno

Para o projeto do forno necessitamos saber a potência para as regiões quente e fria. A figura 3.2 ilustra a disposição do forno vertical tubular a ser projetado. A escolha da potência máxima para atingir as temperaturas desejadas é empírica e, no nosso caso, foi baseada na experiência do próprio grupo (Laboratório de Pesquisa de Dispositivos - LPD) na construção de fornos resistivos similares.

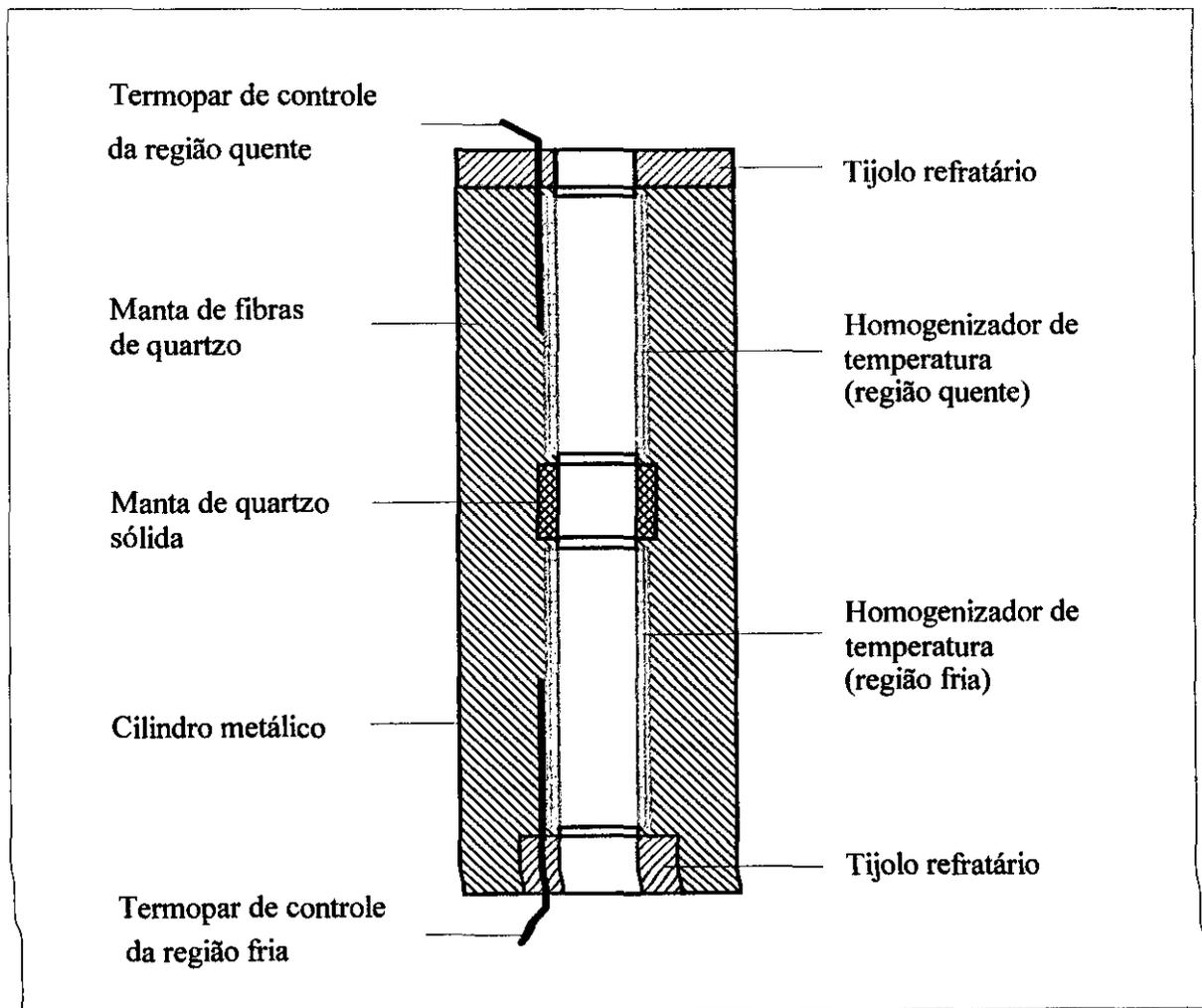


Figura 3.2: Configuração esquemática do forno para síntese de **InP**.

Os enrolamentos foram confeccionados com fio Kanthal A-1 (liga de Ferro-Cromo-Alumínio-Cobalto) de 1,10 mm de diâmetro, seguindo o procedimento do manual de utilização de elementos Kanthal [3.3]. Assim, através de cálculo iterativo de acordo com as propriedades do fio, determinamos todos os parâmetros para que a faixa de temperatura desejada seja atingida.

Os resultados a seguir representam a solução final encontrada para as duas regiões do forno.

3.2.1 - Dimensionamento da região fria do forno

A potência escolhida é de 930W para uma tensão de alimentação de 110V. A resistência pode então ser calculada com uma variação da lei de Ohm:

$$R = V^2/P = 110^2/930 = 13\Omega \text{ (8,5 m de fio Kanthal A-1 de } \phi = 1,10\text{mm)}$$

Da tabela I [3.3], obtemos para o fio de $\phi = 1,10\text{mm}$ a razão $22,65\text{cm}^2/\Omega$ para calcularmos a área superficial do elemento resistivo:

$$A_s = 22,65 \times 13 = 294,45\text{cm}^2$$

Através da área superficial determinamos a carga de superfície com a qual verificaremos se os parâmetros escolhidos satisfazem as características físicas do elemento resistivo:

$$930/294,45 = 3,16\text{W/cm}^2$$

Observando a região da figura 3.3 de carga de superfície em função da temperatura referente ao fio Kanthal A-1, para a razão de $3,16\text{W/cm}^2$ podemos operar até aproximadamente 1080°C sem comprometer a integridade do fio. Ou seja, para a região fria com temperatura em torno de 450°C a escolha da potência e do elemento resistivo é plenamente satisfatória.

Tabela I

\emptyset mm	Ω/m 20° C	cm ² /m	m/kg	g/m	Ω/kg 20° C	cm ² / Ω 20° C
6.70	0.04113	210.5	3.995	250.3	0.1643	5118
6.50	0.04370	204.2	4.245	235.6	0.1855	4673
6.30	0.04652	197.9	4.518	221.3	0.2102	4255
6.00	0.05128	188.5	4.981	200.8	0.2555	3676
5.60	0.05887	175.9	5.718	174.9	0.3367	2988
5.50	0.06103	172.8	5.928	168.7	0.3618	2831
5.30	0.06572	166.5	6.384	156.6	0.4196	2533
5.00	0.07385	157.1	7.173	139.4	0.5297	2127
4.75	0.08182	149.2	7.948	125.8	0.6503	1824
4.50	0.09117	141.4	8.856	112.9	0.8074	1551
4.25	0.1022	133.5	9.929	100.7	1.015	1306
4.00	0.1154	125.7	11.21	89.22	1.293	1089
3.75	0.1313	117.8	12.75	78.42	1.674	897.4
3.55	0.1465	111.5	14.23	70.28	2.085	761.4
3.50	0.1507	110.0	14.64	68.31	2.206	729.6
3.35	0.1645	105.2	15.98	62.58	2.629	639.7
3.25	0.1748	102.1	16.98	58.90	2.968	584.1
3.15	0.1861	98.96	18.07	55.33	3.363	531.9
3.00	0.2051	94.25	19.93	50.19	4.087	459.5
2.80	0.2355	87.97	22.87	43.72	5.387	373.5
2.65	0.2629	83.25	25.54	39.16	6.713	316.7
2.60	0.2731	81.68	26.53	37.70	7.245	299.1
2.50	0.2954	78.54	28.69	34.85	8.475	265.9
2.40	0.3205	75.40	31.13	32.12	9.979	235.2
2.36	0.3315	74.14	32.20	31.06	10.67	223.7
2.30	0.3490	72.26	33.90	29.50	11.83	207.1
2.24	0.3680	70.37	35.74	27.98	13.15	191.3
2.20	0.3815	69.12	37.05	26.99	14.13	181.2
2.12	0.4108	66.60	39.90	25.06	16.39	162.1
2.10	0.4186	65.97	40.66	24.59	17.02	157.6
2.00	0.4616	62.83	44.83	22.31	20.69	136.1
1.90	0.5114	59.69	49.68	20.13	25.41	116.7
1.80	0.5698	56.55	55.35	18.07	31.54	99.24
1.70	0.6388	53.41	62.05	16.12	39.64	83.60
1.60	0.7212	50.27	70.05	14.28	50.52	69.70
1.50	0.8205	47.12	79.70	12.55	65.40	57.43
1.40	0.9419	43.98	91.49	10.93	86.18	46.69
1.32	1.060	41.47	102.9	9.716	109.1	39.14
1.30	1.092	40.84	106.1	9.424	115.9	37.39
1.25	1.182	39.27	114.8	8.713	135.6	33.24
1.20	1.282	37.70	124.5	8.030	159.7	29.40
1.18	1.326	37.07	128.8	7.765	170.8	27.96
1.15	1.396	36.13	135.6	7.375	189.3	25.88
1.12	1.472	35.19	143.0	6.995	210.4	23.91
1.10	1.526	34.56	148.2	6.747	226.1	22.65
1.06	1.643	33.30	159.6	6.266	262.2	20.27
1.05	1.675	32.99	162.7	6.148	272.4	19.70
1.00	1.846	31.42	179.3	5.576	331.1	17.02

Carga de superfície normal e máxima em Watt/cm²
para elementos caloríferos em fornos industriais

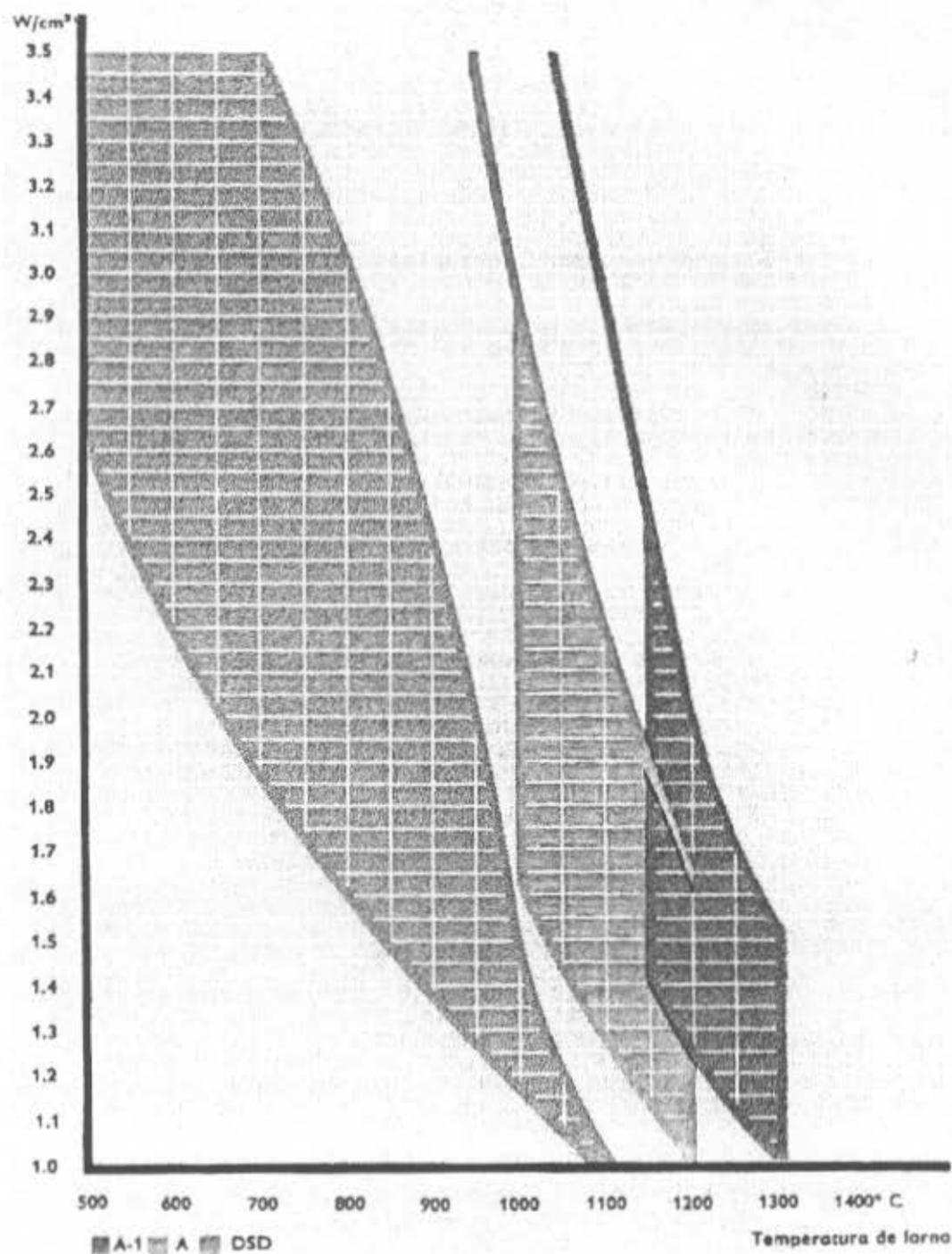


Figura 3.3: Curvas de carga de superfície em função da temperatura para fios Kanthal.

3.2.2 - Dimensionamento da região quente do forno

Para atingirmos temperaturas acima de 1000°C supomos uma potência de dissipação de 1600W. Seguindo procedimento análogo ao utilizado para a região fria, com uma tensão de 180V, teremos:

$$R = V^2/P = 180^2/1600 = 20,25\Omega \text{ (13,3 m de fio Kanthal A-1 de } \phi = 1,10\text{mm)}$$

Da tabela I vem a razão 22,65cm²/Ω e calculamos então a área superficial:

$$A_s = 22,65 \times 20,25 = 458,66\text{cm}^2$$

A carga de superfície resulta em:

$$1600/458,66 = 3,49\text{W/cm}^2$$

Da figura 3.3, para o fio Kanthal A-1, obtemos que a máxima temperatura aceitável para o elemento resistivo é de 1050°C, o que é razoável dentro das características de projeto do forno para a realização da síntese de **InP**.

3.2.3 - Conformação dos elementos resistivos

Queremos construir um forno com duas regiões de temperatura e com um grande gradiente de temperatura estável entre estas regiões. Com tal propósito foram utilizados dois homogenizadores de temperatura para criar duas faixas de temperaturas constantes, uma acima de 1000°C e a outra de 450°C. No primeiro sistema de síntese, apenas a região fria (do Fósforo) recebeu um homogenizador, mas já pudemos verificar sua eficiência no nivelamento da temperatura.

O homogenizador de temperatura (*heat-pipe*), conforme ilustra a figura 3.4, é formado por dois tubos metálicos concêntricos, selados nas pontas. A região oca entre os tubos contém vapor de Sódio (para $T < 1040^\circ\text{C}$) ou Potássio (para $T < 970^\circ\text{C}$) [3.4] que por convecção aliada à condução do próprio tubo equaliza a temperatura em toda sua extensão (uniformidade de 0,5°C) resultando numa região de temperatura praticamente constante dentro do forno.

Diâmetro externo = 9cm

Diâmetro interno = 5cm

Comprimento = 45cm



Figura 3.4: Homogenizador de temperatura.

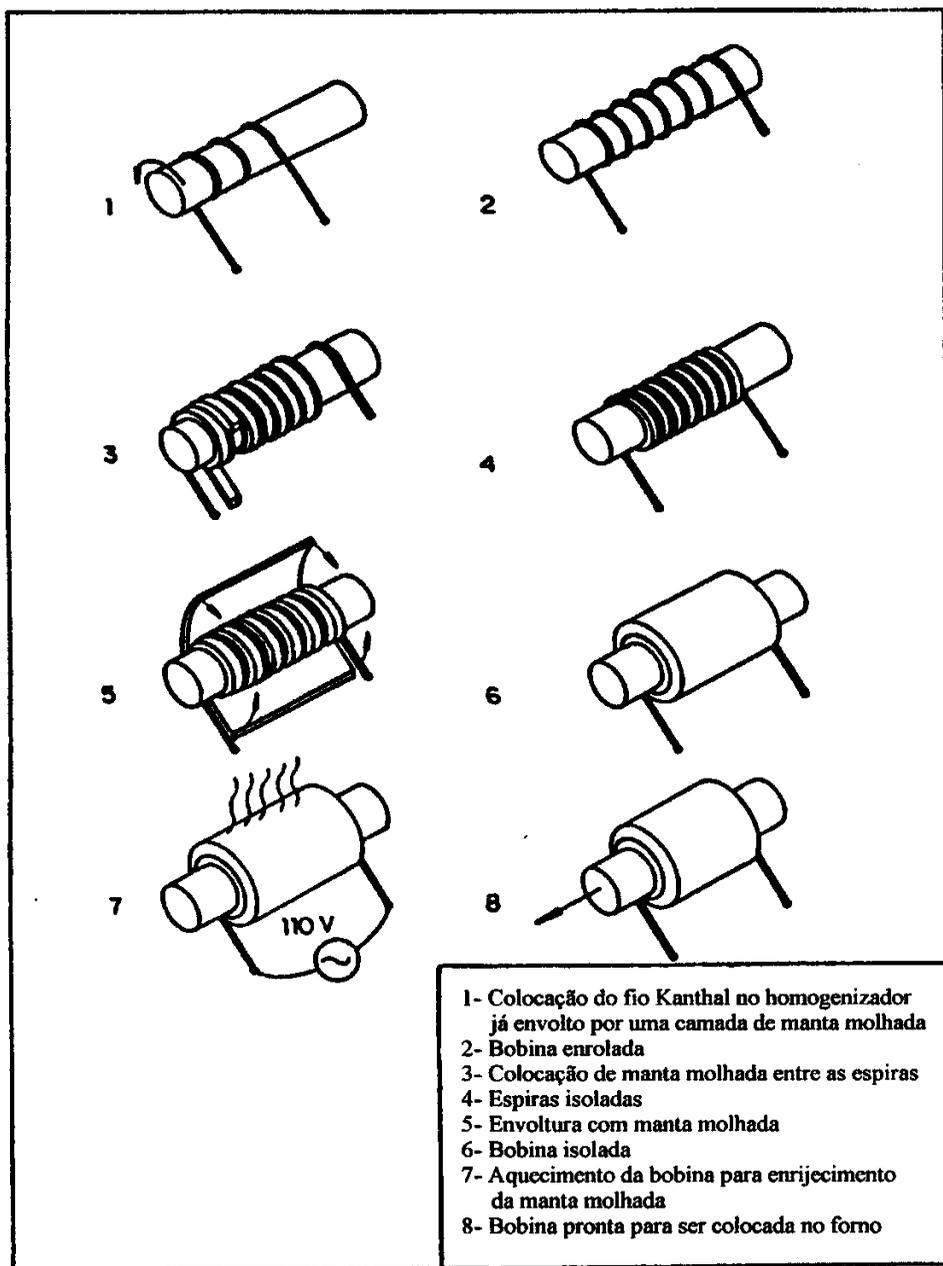


Figura 3.5: Processo de conformação dos elementos resistivos.

Cada homogenizador atua ainda como suporte do enrolamento para a formação das regiões fria e quente, como mostra a seqüência etapas da figura 3.5. Utiliza-se uma manta de fibras de Quartzo, inicialmente molhada com uma resina endurecedora, para a isolamento física entre as espiras e o tubo metálico e entre as próprias espiras de fio Kanthal.

3.2.4 - Estrutura e configuração do forno

As bobinas montadas foram posicionadas numa estrutura (caixa retangular) metálica como podemos ver na figura 3.6. Na seqüência, o isolamento térmico das bobinas contendo os elementos resistivos foi completado com o preenchimento do seu redor com manta de Quartzo seca. Durante esta etapa, inserimos os termopares de controle da temperatura situados na região com manta entre o enrolamento e o homogenizador de temperatura. Um termopar do tipo S (Platina/Platina-10% Ródio) para a região quente e um termopar tipo K (Níquel-Cromo/Níquel-Alumínio) para a região fria, ambos posicionados na metade do comprimento dos homogenizadores de temperatura.

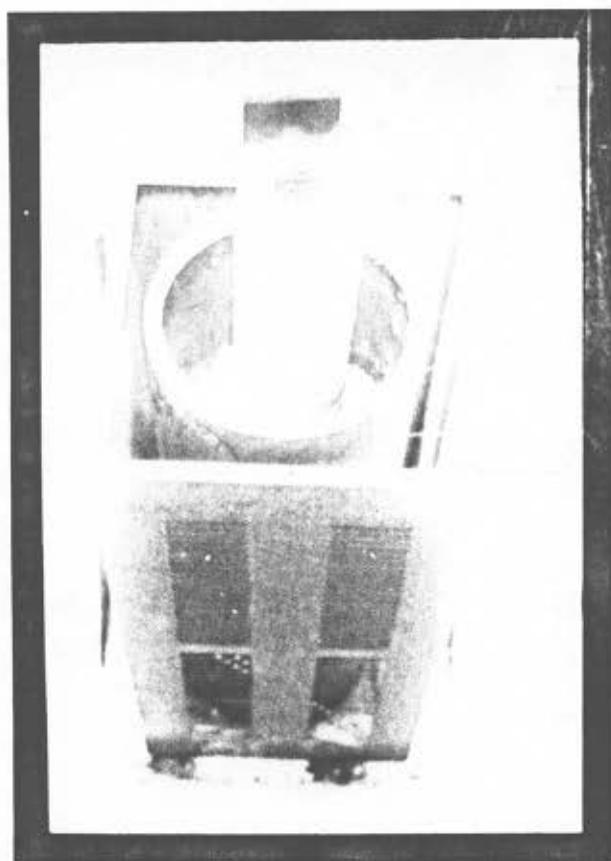


Figura 3.6: Visualização do forno durante sua construção.

Para um melhor isolamento em relação ao ambiente externo e principalmente para aumentar a segurança do sistema, o forno foi adaptado no interior de um gabinete também metálico que continha um equipamento já desativado (figura 3.7). Isto foi feito com a facilidade de se poder deslocar o forno (com rodinhas) sobre um trilho para fora do gabinete, movimento necessário para introdução e retirada das ampola de síntese.

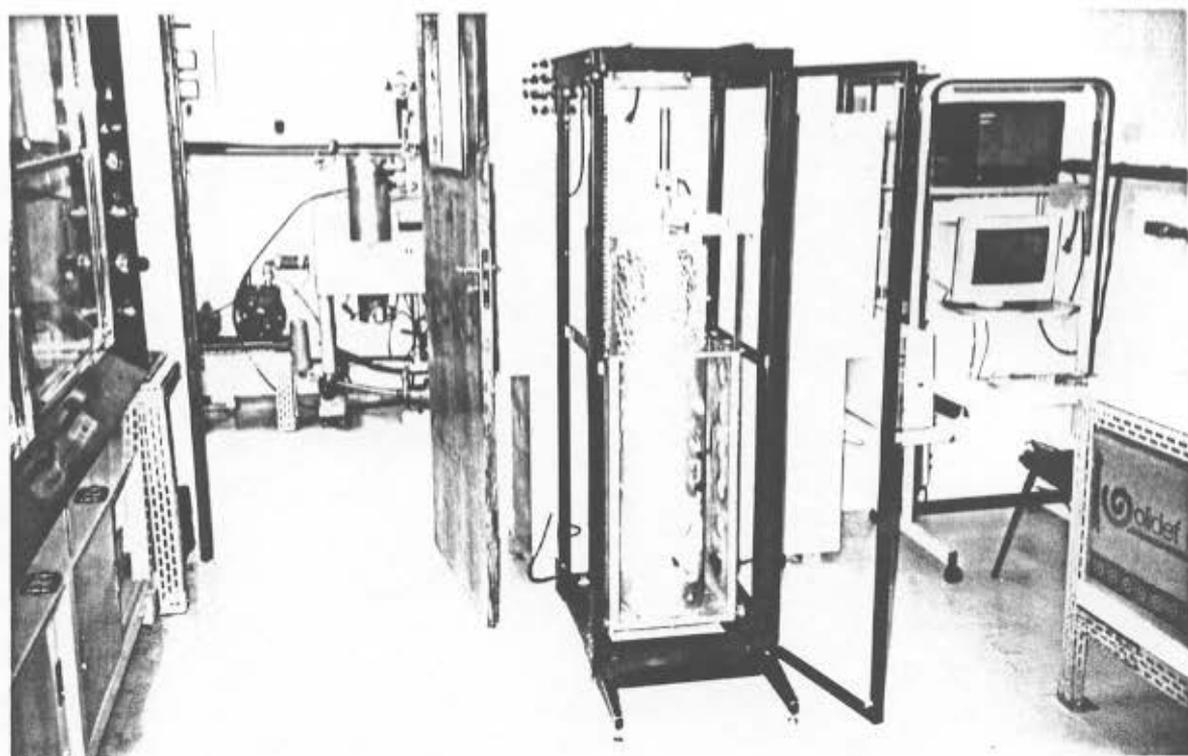


Figura 3.7: Visão do forno de síntese no interior do gabinete completamente aberto.

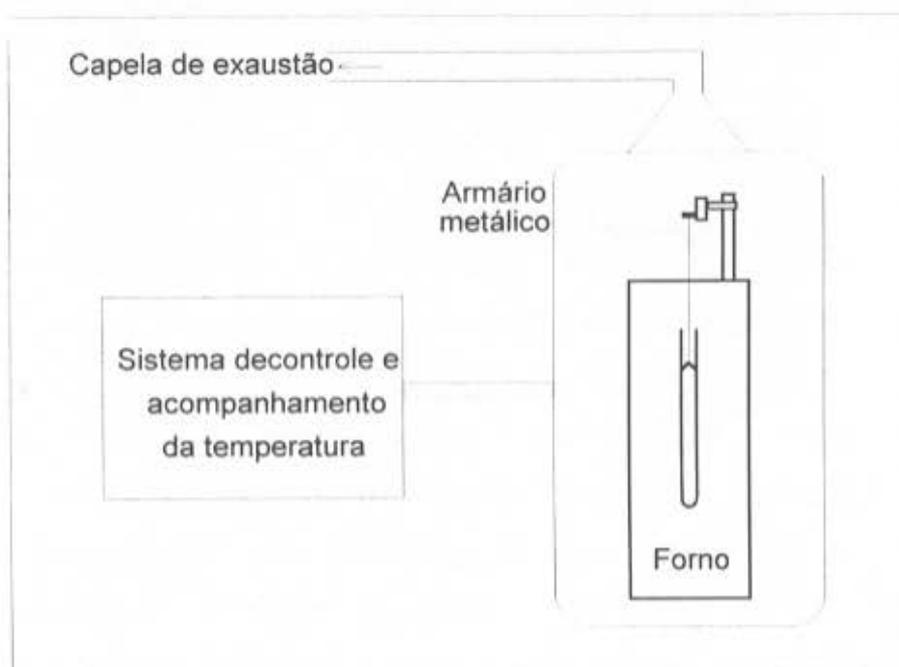


Figura 3.8: Configuração esquemática do sistema para síntese de InP .

No caso de uma eventual explosão da ampola durante o processo, a eliminação dos vapores e fumaça ocorrerá automaticamente por um exaustor localizado no teto do gabinete (figuras 3.8 e 3.9), ligado diretamente à uma capela exaustora dentro do laboratório (usada para o manuseio de produtos químicos).



Figura 3.9: Sistema para síntese de **InP** com saída exaustora.

Ao lado do forno se encontram os controladores de temperatura com os circuitos de potência bem como a parte de acompanhamento de temperatura da síntese. Registramos a temperatura nas regiões quente e fria através de dois termopares do tipo S fixados na ampola de crescimento como ilustra a figura 3.10.

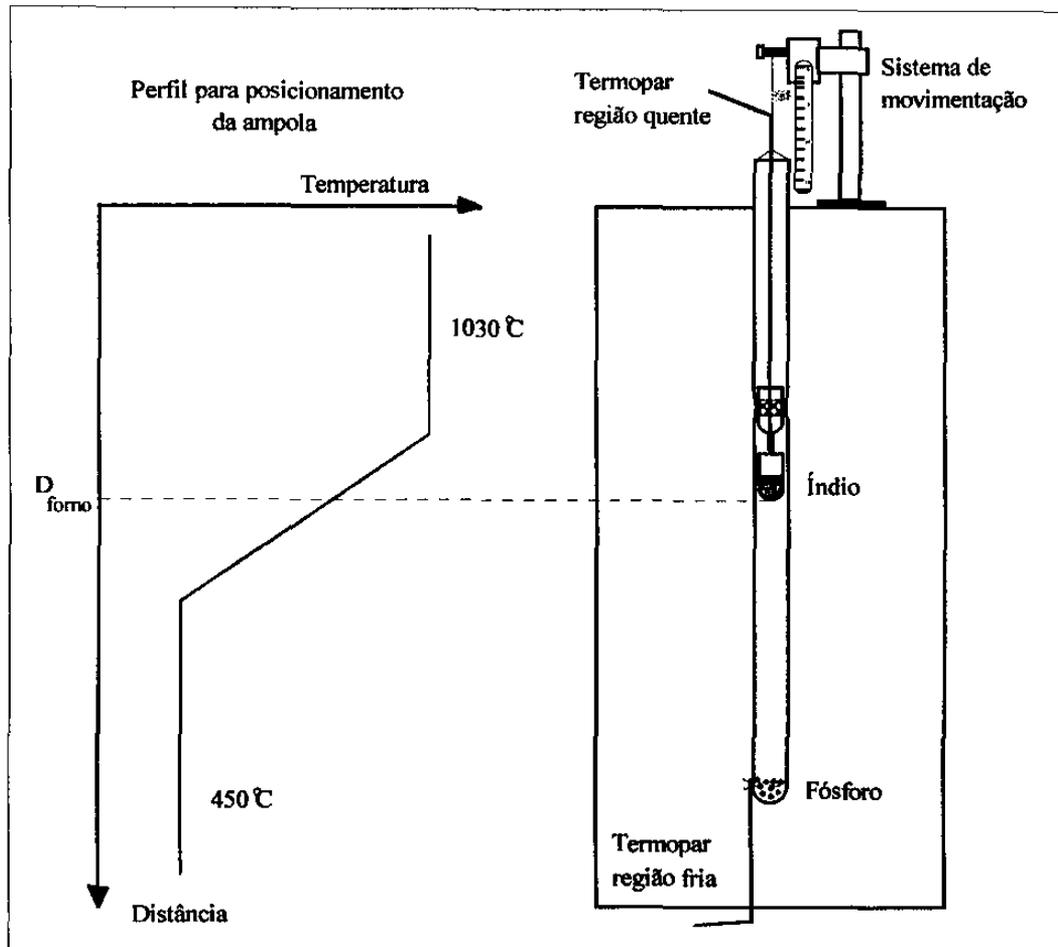


Figura 3.10: Posicionamento dos termopares e da ampola no forno de síntese.

Os termopares estão conectados a um micro-computador MSX por uma interface Analógico/Digital (A/D) projetada pelo Eng. Clóvis E. M. de Oliveira do LPD. O programa desenvolvido em linguagem BASIC armazena as temperaturas a cada 15 minutos com precisão de $0,5^{\circ}\text{C}$, permitindo uma visualização da curva de acompanhamento na tela do computador. Os dados armazenados são então transferidos para um outro computador (PC) para obtermos o perfil de acompanhamento da temperatura durante a síntese (figura 4.6 no capítulo seguinte). Estes dados representam um relatório, uma fotografia da síntese com informações sobre a ocorrência de uma eventual queda de energia, variações atípicas na temperatura, acidentes com os termopares, etc. Uma análise matemática destas curvas produz ainda estimativas do gradiente de temperatura, muito relevante para avaliação da síntese, como será mostrado no capítulo 4. Ainda, o programa elaborado se inicializa automaticamente a partir do último dado requisitado, no caso de queda e posterior retorno da energia elétrica. Com um termômetro de precisão foram feitas medidas de calibração deste sistema e de todos os termopares utilizados durante o trabalho de obtenção de **InP**.

Isto para assegurar a confiabilidade dos perfis de temperatura e do próprio controle da potência do forno.

Já no decorrer do trabalho das sínteses, para suprir as constantes faltas de energia elétrica, foi instalado e vinculado ao laboratório um gerador movido a gasolina, com autonomia de aproximadamente 7 horas.

3.2.5 - Sistema de deslocamento da ampola

O mecanismo que movimenta a ampola no forno é formado por uma base com haste (figura 3.11) onde adaptou-se um pequeno motor com caixa de redução.

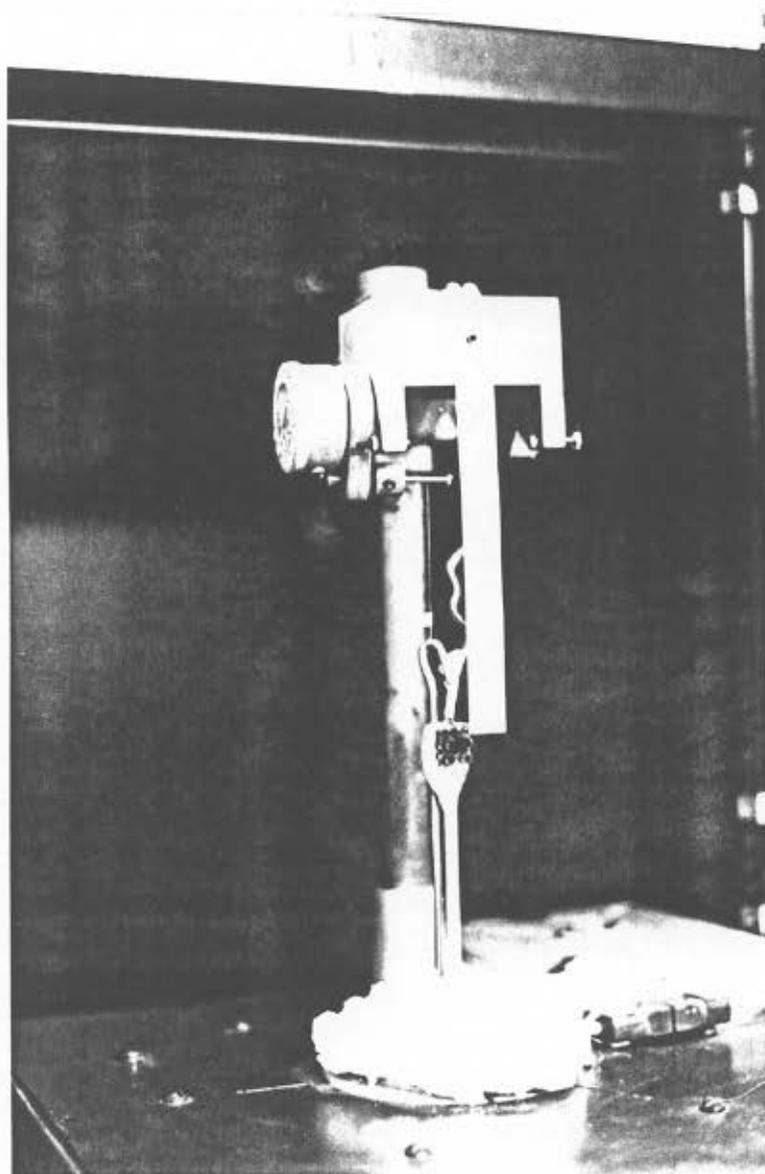


Figura 3.11: Mecanismo de movimentação da ampola.

Pode-se ajustar a distância do motor ao forno de acordo com o posicionamento da ampola. Bobinas usinadas em alguns diâmetros encaixadas no motor de 1/2 rotação por dia permitem a escolha da velocidades de movimentação de 3 a 5mm/dia. Estas velocidades foram adotadas em função da própria taxa de crescimento estimada para temperaturas de síntese de 850 à 950°C [3.5].

A determinação da posição da ampola é feita com uma régua fixada no bloco de Alumínio que sustenta o motor. Uma fita presa ao fio de sustentação da ampola serve como referência para a marcação da distância percorrida durante o crescimento (de 3 a 5cm aproximadamente).

3.3 - Levantamento do perfil de temperatura preliminar do forno

Com o forno construído e tendo como referência sua borda superior, medimos a temperatura ao longo de sua cavidade interna. Foi aplicada uma tensão de 110V e 55V nos enrolamentos da região quente e região fria, respectivamente. Isolamos as duas extremidades do forno com tampões de manta de Quartzo e com um termômetro digital, conectado a um termopar do tipo S, obtivemos o perfil da figura 3.12.

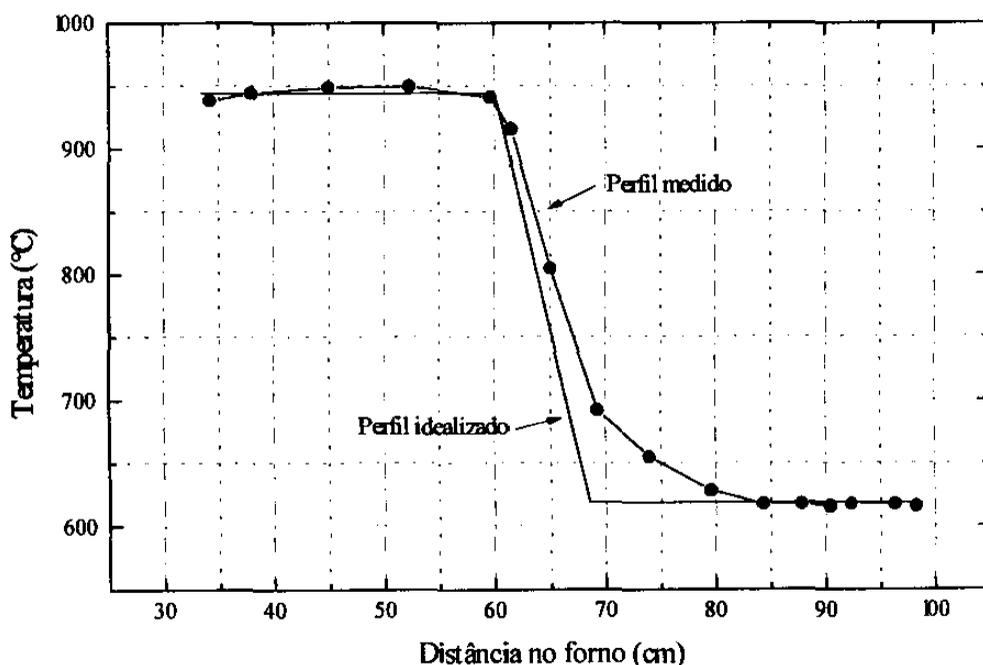


Figura 3.12: Perfil de temperatura preliminar do forno de síntese.

Podemos observar a boa coerência entre o perfil medido e o idealizado se considerarmos a grande diferença de temperatura entre as regiões quente e fria em uma curta distância de 7cm entre os homogenizadores. Num outro levantamento nas condições de temperatura de uma síntese (1040°C na região quente e 450°C na região fria), o gradiente calculado foi da ordem de 50°C/cm. Evidentemente, a ampola com Índio e vapor de Fósforo representa uma carga que afetará a distribuição de temperatura no sentido de minimizar este desbalanceamento térmico entre as regiões do forno.

Finalizando, o sistema de síntese projetado permite utilizar ampolas de até 5cm de diâmetro (adotamos ampolas de $\phi = 1,7\text{cm}$ e $\phi = 4,5\text{cm}$), e, temos ainda uma região com um maior e mais estável gradiente de temperatura (comparado ao primeiro forno implementado), onde será posicionado o cadinho com Índio, e uma região com perfil de temperatura plana, que o Fósforo no interior da ampola percorrerá.

3.4 - Sistema de vácuo para tratamento térmico e selagem de ampolas

Um sistema de alto vácuo foi reformado para a etapa tratamento térmico da vidraria e dos materiais de crescimento (Índio e Fósforo) e também para a selagem das ampolas. Após a troca dos anéis de vedação ressecados, limpeza e troca de óleo da bomba mecânica (estágio primário) e da bomba difusora (estágio secundário) atingimos um vácuo de 10^{-6} torr na saída deste sistema, representado esquematicamente na figura 3.13.

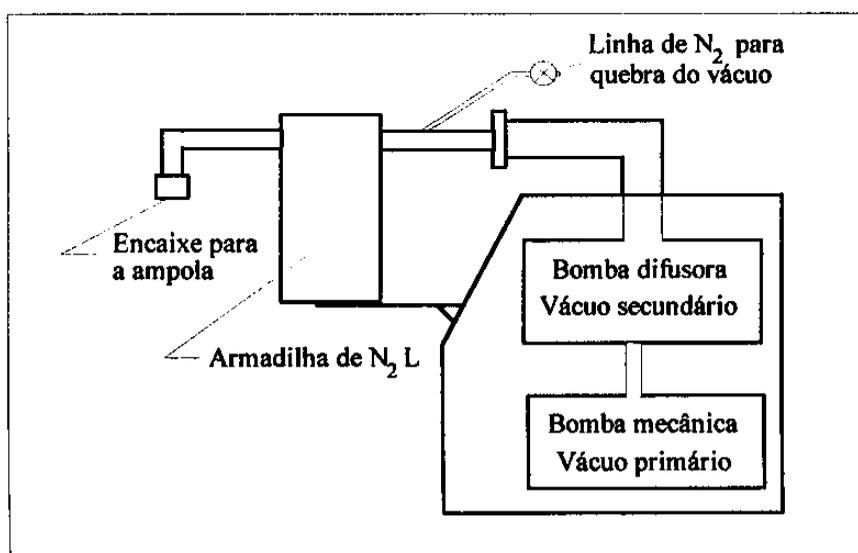


Figura 3.13: Configuração esquemática do sistema de vácuo utilizado na síntese de InP.

Para o tratamento térmico adaptou-se um pequeno forno resistivo de 1300W à uma base móvel com uma haste (figura 3.14). Logo abaixo deste forno instalamos um outro elemento resistivo, isolado com manta térmica, para aquecer a região do fundo da ampola. A alimentação é feita através de dois VARIAC(s) que permitem o ajuste da tensão da rede na faixa de 0 a 110V.

O forno permite ser elevado até a posição da ampola. Uma armadilha de Nitrogênio líquido (N_2L) conectada entre a ampola e o sistema de vácuo impede que durante o tratamento térmico de várias horas óxidos e, principalmente, Fósforo contaminem e mesmo deteriorem a tubulação, vedações e as bombas de vácuo. A armadilha de N_2L deve ser sempre cuidadosamente limpa para não acumular resíduos sólidos para a próxima síntese.

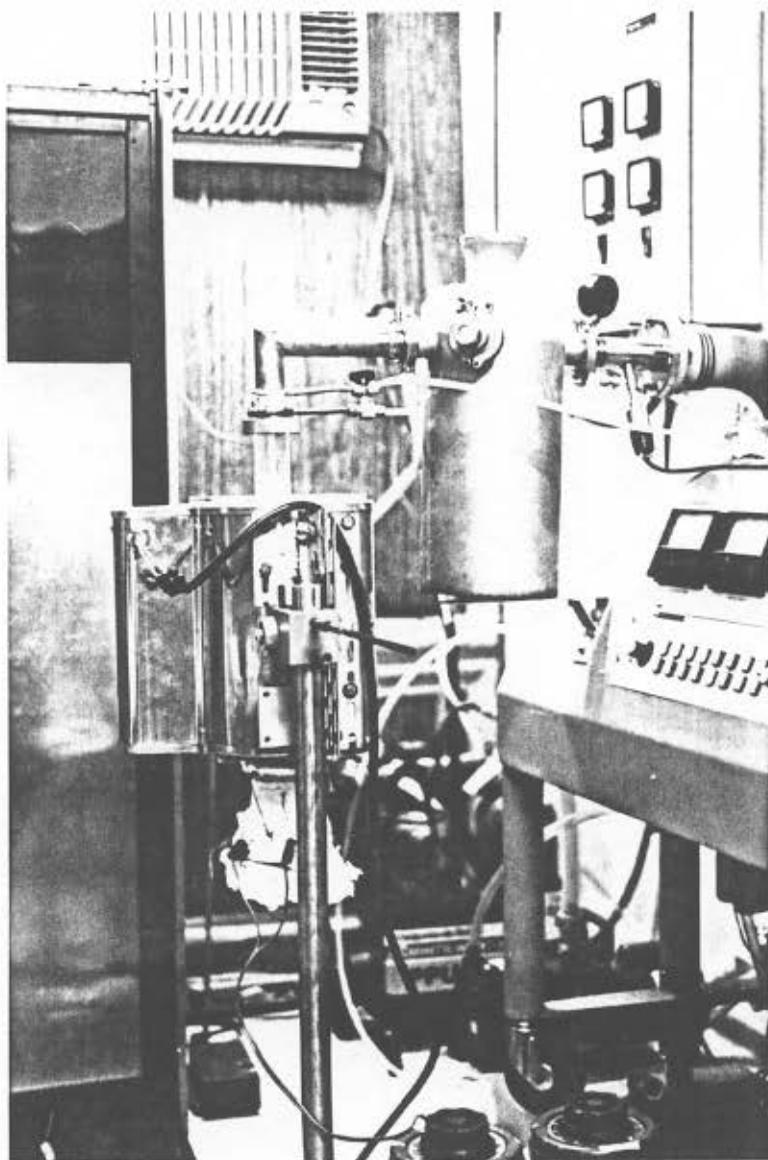


Figura 3.14: Ampola sob vácuo posicionada no forno de tratamento térmico.

A selagem é realizada imediatamente após o tratamento térmico para isolar o interior da ampola do ambiente externo. Na figura 3.15, a seqüência mostra esquematicamente o procedimento de uma selagem à vácuo, utilizando um maçarico de acetileno para amolecer o Quartzo. Durante a síntese, a ampola fica submetida à temperaturas acima de 1000°C, logo, não podemos utilizar materiais de menor ponto de fusão como o vidro comum ou Pyrex,.

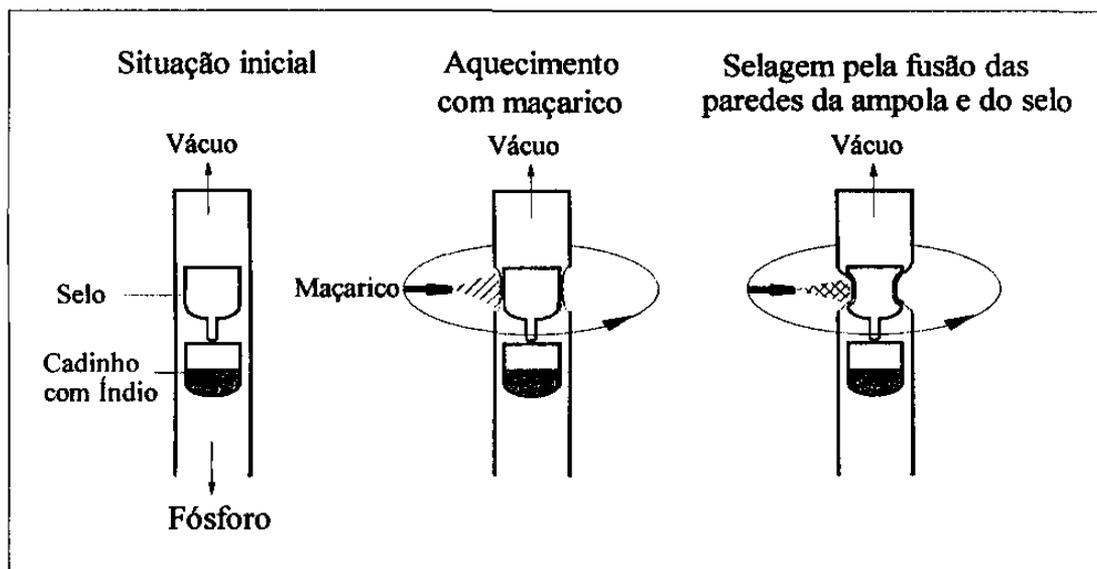


Figura 3.15: Procedimento de selagem da ampola.

Com o maçarico inicialmente aquecemos a ampola circundando (figura 3.15) a região do selo até que a parede da ampola encoste nele. A selagem se realiza em seguida com a fusão das paredes do selo e da ampola com o jato do maçarico no máximo de aquecimento. Esta etapa pode ser realizada com o devido esmero em cerca de 30 minutos. Para evitar a respiração de sílica vaporizada pelo aquecimento utilizamos uma máscara protetora com o filtro apropriado. A fotografia da figura 3.16 foi feita durante uma das selagens pré-síntese.

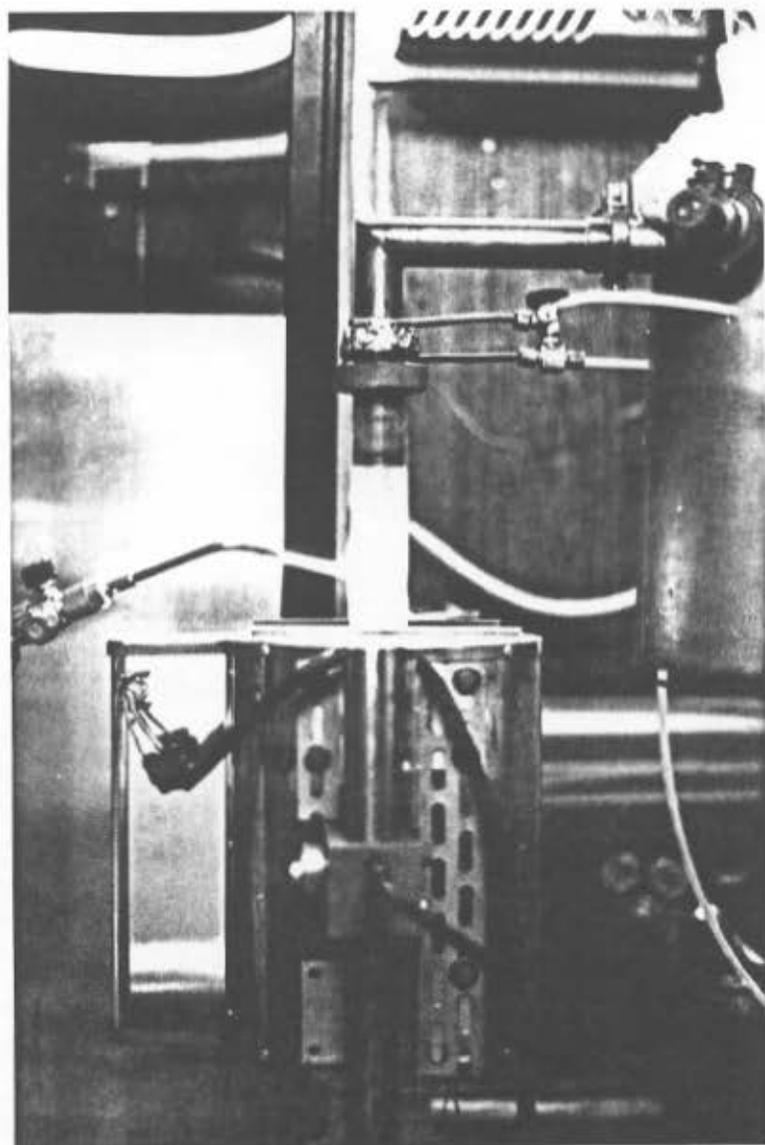


Figura 3.16: Momento da fase de aquecimento do Quartzo para a selagem da ampola.

Para finalizar a figura 3.17 mostra em detalhe a faixa com óxidos e impurezas depositadas na parte superior da ampola, devido ao tratamento térmico dos materiais Índio e Fósforo. Abaixo desta região o estrangulamento da ampola indica que já foi feita a selagem.

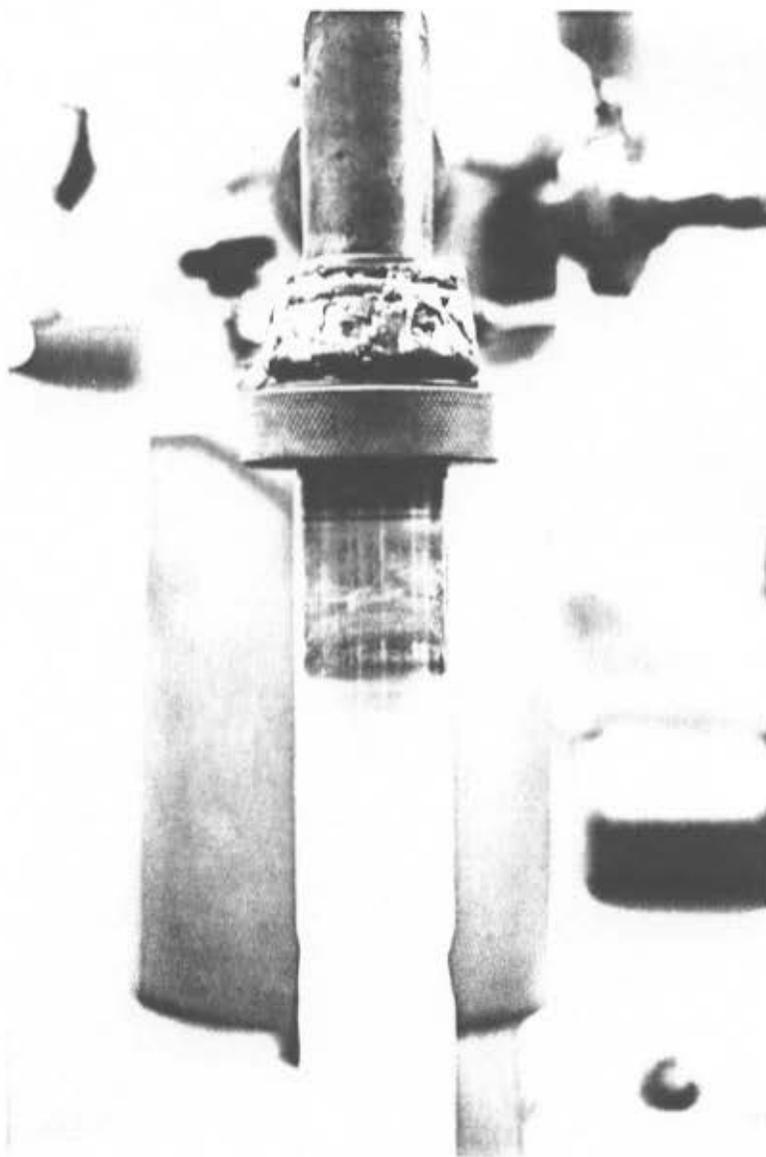


Figura 3.17: Faixa de óxidos e impurezas, residual do tratamento térmico á vácuo.

Deixamos esta camada de resíduos (provavelmente também Índio e Fósforo) na ampola e damos prosseguimento ao processo iniciando a síntese de **InP** no forno projetado.

3.5 - Referências bibliográficas

- [3.1] E. Kubota & K. Sugii, J. Crystal Growth 68 (1984) 639.
- [3.2] F. Moravec & J. Novotny, J. Crystal Growth 52 (1981) 679.
- [3.3] Manual KANTHAL, Bulten Kanthal AB, Hallstahammer, Suécia, (1971)
- [3.4] J. A. Adamski, J. Crystal Growth 64 (1983) 1.
- [3.5] K. Sugii, E. Kubota & H. Iwasaki, J. Crystal Growth 46 (1979) 289.

4 - Trabalho experimental

4.1 - Introdução

As primeiras sínteses realizadas (de nº1 a nº9) demonstraram a aplicabilidade do método SSD com a obtenção de pequenos tarugos (~5g) de **InP** policristalino. Descobrir a temperatura ideal para a região do Fósforo e o seu próprio manuseio, foram alguns dos problemas enfrentados nesta parte do trabalho. A construção de um novo forno (descrito no capítulo 2) tornou-se imprescindível para minimizar as grandes oscilações de temperatura, principalmente na região do cadinho. Após a caracterização do novo sistema, feito através das sínteses 8 e 9, aumentamos o diâmetro da ampola de 1,7cm para 4,5 cm o que resultou em tarugos de 3,7cm de diâmetro e massa de 65g a 127g. O material obtido nesta última fase da pesquisa (nº11 a nº25) forneceu os dados de caracterização para a avaliação final do projeto de síntese de **InP**.

A seguir uma descrição do procedimento utilizado na realização das sínteses de nº1 a nº9, mas que também é basicamente válida para os outros experimentos, com algumas modificações que serão relatadas na descrição das sínteses de nº10 a nº25.

4.2 - Procedimento para as sínteses de nº1 a nº9

4.2.1 - Preparação dos materiais

Esta fase inclui a limpeza química das peças de Quartzo (ampola, selo e cadinho), o cálculo e a pesagem das quantidades de Índio e Fósforo. Na figura 4.1 temos as dimensões do conjunto que será utilizado.

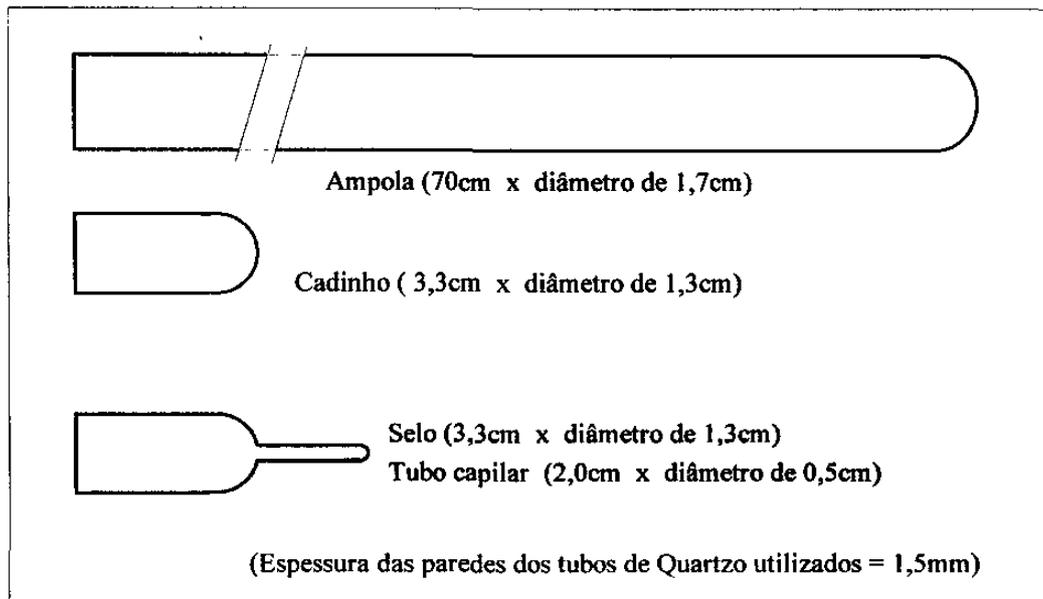


Figura 4.1: Ampola, cadinho e selo com tubo capilar.

Em cada síntese as partes de Quartzo passaram por uma limpeza química com produtos de pureza para análise, seguindo a ordem abaixo:

- solventes orgânicos (na seqüência): Tricloroetileno (C_2HCl_3), Acetona (CH_3COCH_3) e Metanol (CH_3OH)
- lavagem abundante com água deionizada (H_2O DI)
- ataque do selo e da ampola com ácido fluorídrico (HF) diluído em H_2O DI na proporção 1:10
- lavagem abundante com H_2O DI
- secagem com jato de Nitrogênio (N_2)

O Índio retirado de uma barra de 51g com 99,9999% (6N) de pureza de acordo com o fabricante - MCP. Devido à exposição ao ar durante o manuseio, a carga de Índio recebe um ataque químico de ácido clorídrico (HCl-para análise) durante 3 minutos, após o qual é lavado com H_2O DI e secado com N_2 . A decapagem decorrente do ataque retira uma camada de oxidação superficial e causa uma perda em massa de aproximadamente 1%. Executa-se este procedimento imediatamente antes do Índio ser introduzido no cadinho. Contudo, abandonamos este procedimento após as sínteses iniciais pela dúvida de que talvez esta decapagem com HCl, de pureza inferior à do próprio Índio, estivesse sujando a

superfície do material ao invés de limpá-la. Nenhuma medida foi realizada para checar a influência deste ataque no resultado das sínteses.

A figura 4.2 mostra uma fotografia do Índio e do Fósforo utilizados no trabalho.

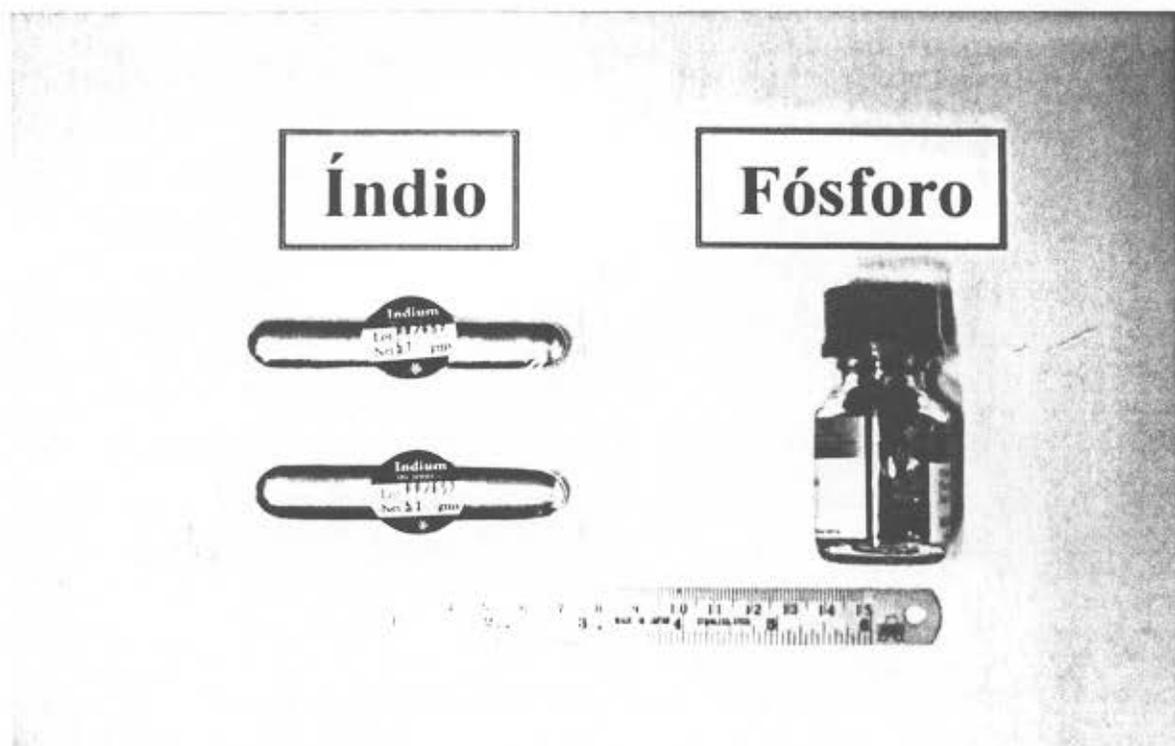


Figura 4.2: Visão das barras de Índio (6N) e do recipiente contendo pequenas pedras de Fósforo vermelho com especificação *grade 1*.

Realiza-se toda a manipulação química com luvas cirúrgicas e no interior de uma capela de aço com exaustão (figura 4.8). O Fósforo vermelho, em pequenas pedras, de alta pureza (*grade 1*, segundo a especificação do fabricante - Johnson Matthey), é colocado diretamente na ampola, sem receber qualquer tratamento químico. Em seguida deslizamos o cadinho com o Índio até a sua posição na ampola. O tempo para esses itens é de aproximadamente 3 horas.

Calcularemos a seguir a proporção em massa dos elementos de acordo com os respectivos pesos atômicos, para compor a massa do InP :

$$\begin{array}{l} m_{\text{Índio}} = 114,8 \text{ u.m.a} \\ m_{\text{Fósforo}} = 31,0 \text{ u.m.a.} \end{array} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_{\text{Índio}}}{m_{\text{Fósforo}}} = 3,7$$

Podemos agora determinar a quantidade em gramas de cada elemento usando esta proporção, a densidade do **InP** sólido ($d_{\text{InP}} = 4,81\text{g/cm}^3$) e o volume que poderemos ocupar no cadinho, correspondente ao volume do tarugo.

Diâmetro interno do cadinho medido (figura 4.1): $D = 0,98\text{cm}$

Volume do tarugo: $V_t = \pi \times (D/2)^2 \times \text{comprimento} = \pi \times (0,98/2)^2 \times 1,5 = 1,12\text{cm}^3$

$m_{\text{InP}} = V_t \times d_{\text{InP}} = 1,12 \times 4,81 = 5,41\text{g}$

$m_{\text{InP}} = m_{\text{Índio}} + m_{\text{Fósforo}}$ e $m_{\text{Índio}} = 3,7 \times m_{\text{Fósforo}}$ logo:

$$m_{\text{Índio}} = \frac{3,7}{4,7} \times m_{\text{InP}} = 4,26\text{g} \quad \text{e} \quad m_{\text{Fósforo}} = \frac{1}{4,7} \times m_{\text{InP}} = 1,15\text{g}$$

Devemos ter uma quantidade superior de Fósforo para garantir sua presença até o final da síntese, mantendo assim, a pressão de fósforo no interior da ampola constante durante todo o processo. Para tal arbitramos uma razão entre os elementos dada por:

$$\frac{m_{\text{Índio}}}{m_{\text{Fósforo}}} = 3,4 \text{ (equivalente a um excesso de Fósforo igual a 8,8\%)}$$

De acordo com as considerações anteriores, utilizamos uma quantidade de Fósforo igual a $m_{\text{Fósforo}} = 1,25\text{g}$. Os elementos são então pesados numa balança com precisão de 10^{-3}g dando prosseguimento ao roteiro para síntese de **InP**.

4.2.2 - Selagem da ampola

Após o último enxague, fazemos uma pré-degasagem das peças de Quartzo, aquecendo-as com um maçarico. Com a ampola conectada ao sistema de vácuo, continuamos com o aquecimento até não mais observarmos variações no ponteiro do medidor de vácuo secundário da câmara. Três rebaixos a 120° em torno da ampola para sustentação do cadinho são feitos como indica a figura 4.3.

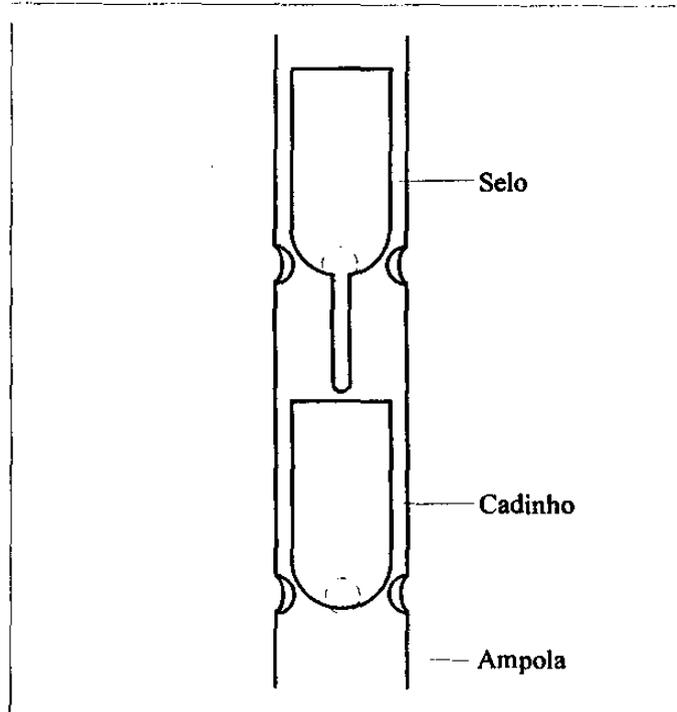


Figura 4.3: Visão dos rebaixos para sustentação do cadinho e do selo.

Em função do perfil de temperatura do forno determina-se a localização destes pontos de sustentação. Para o sistema de síntese projetado, o cadinho fica a 30cm do fundo da ampola.

Com os rebaixos para o cadinho feitos, quebramos o vácuo com N_2 e a ampola é retirada para a introdução do Fósforo e, em seguida, do cadinho com o Índio. Sob vácuo novamente, fazemos mais três rebaixos, agora para sustentação do selo (figura 4.3), que é finalmente posicionado na ampola, fechando esta seqüência.

O próximo passo seria o tratamento térmico à vácuo do Índio e Fósforo na ampola, porém, nas primeiras sínteses, a meta foi de verificar a eficiência do método SSD, portanto, não foi utilizado este aprimoramento.

Sendo assim, processa-se a selagem da ampola como já foi esquematizado na figura 3.15 do capítulo anterior. Na seqüência a figura 4.4 mostra uma ampola das primeiras sínteses após a selagem, onde podemos ver o cadinho com Índio no centro da fotografia e o Fósforo na parte inferior.

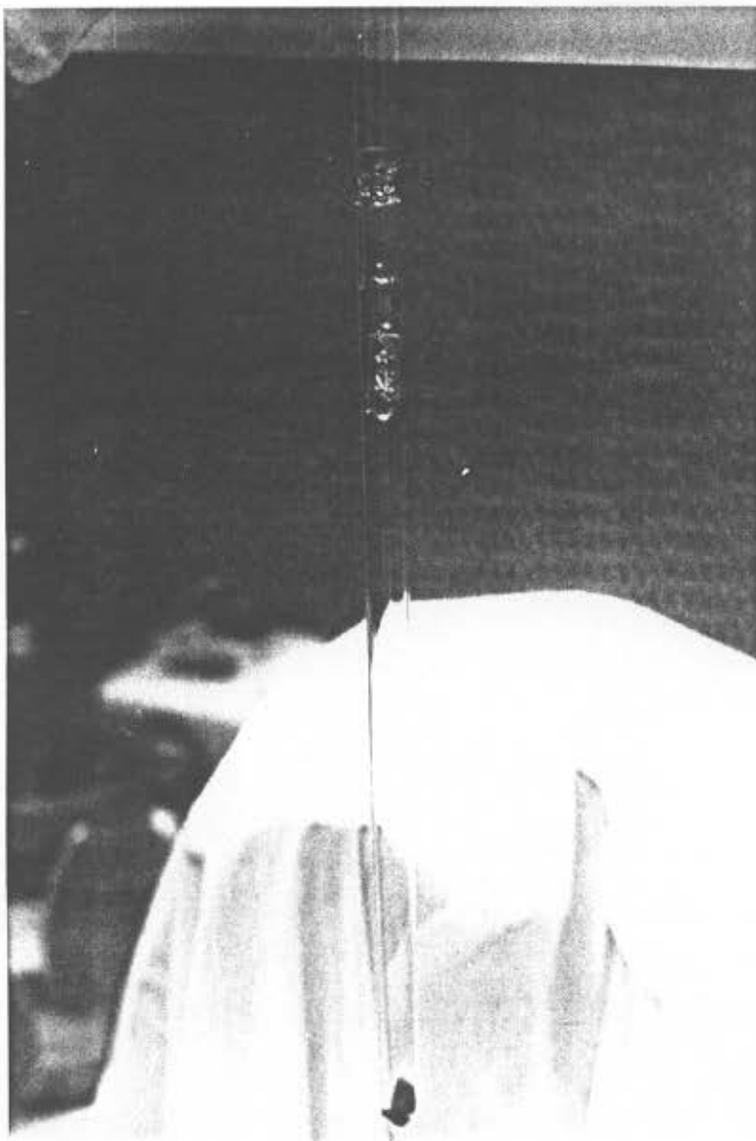


Figura 4.4: Ampola da 5ª síntese após a selagem.

Esta etapa do trabalho pode ser concluída num período de aproximadamente 3 horas.

4.2.3 - Síntese de InP

Os termopares para acompanhamento da temperatura são adaptados à ampola, que é então colocada no forno de tal forma que a ponta (fundo) do cadinho fique na posição correspondente à temperatura de crescimento escolhida. A figura 4.5 ilustra esta situação.

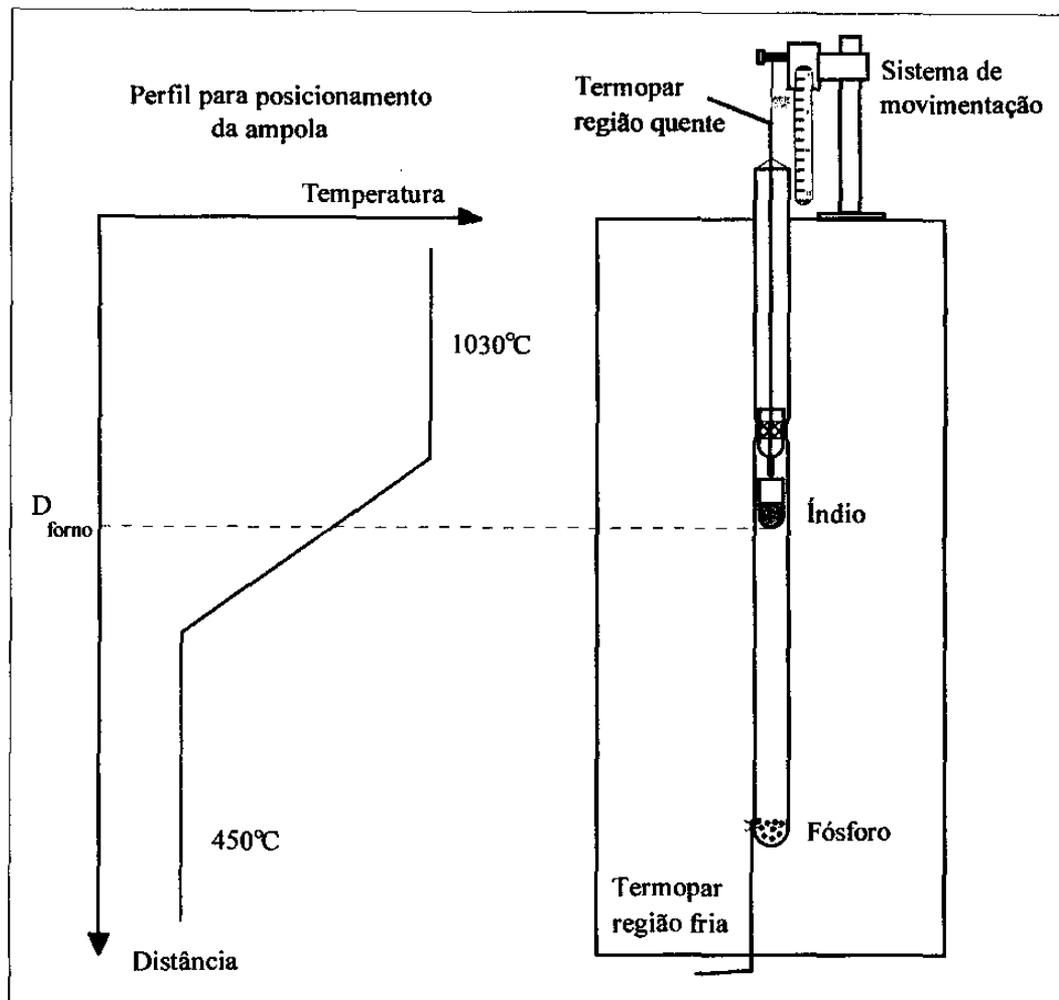


Figura 4.5: Posicionamento dos termopares e da ampola no forno de síntese.

O sistema atinge o equilíbrio térmico em 24 horas, quando então é acionado o motor de movimentação da ampola. Este tempo de 24h para o acionamento do motor é aproximadamente igual ao período necessário para que aconteça a saturação mínima da solução de In-P , quando então a precipitação de InP é possível [4.1, 4.2]. O micro-computador Expert registra as temperaturas acima do cadinho e na região do Fósforo em intervalos de 15 minutos, ininterruptamente, desde que não ocorra corte da energia elétrica.

4.2.4 - Final da síntese

Consideramos encerrada a síntese quando o cadinho tiver percorrido, no mínimo, a distância relativa ao próprio comprimento estimado do tarugo a ser formado. Iniciamos então, a etapa de desligamento do sistema de síntese desligando o aquecimento da região

quente. Quando a temperatura na região do cadinho estiver 100°C acima da temperatura da região fria todo o forno e o computador são desligados. Adota-se este procedimento para que o Fósforo gasoso se condense apenas nas imediações do fundo da ampola, evitando assim, deposição sobre o cadinho.

O arquivo de dados do programa de acompanhamento nos fornece o diagrama da temperatura em função do tempo de síntese, como exemplifica a figura 4.6:

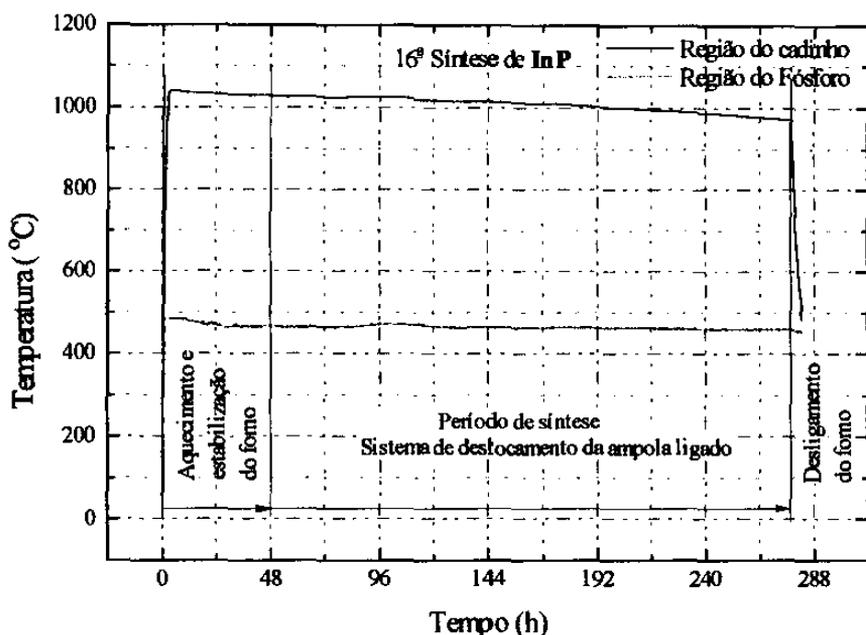


Figura 4.6: Diagrama de temperatura versus tempo de uma síntese típica.

O gradiente de temperatura é calculado com os dados armazenados desde o acionamento do motor de deslocamento das ampola até o desligamento do forno. A figura 4.7 ilustra o perfil de temperatura que representa o percurso feito pelo termopar, localizado e fixado acima do cadinho, durante a 15ª síntese de InP.

Podemos estimar o gradiente de temperatura através da derivação da curva de regressão polinomial de 2ª ordem, calculada através do perfil de temperatura medido (figura 4.7). O ponto D = 60,5cm ($\nabla T = 23^{\circ}\text{C}/\text{cm}$) representa a posição que a ponta do cadinho estava no início do processo (figura 4.5). O gradiente de temperatura resultante deste procedimento é usado como referência para comparação entre as sínteses, pois não estamos medindo o gradiente de temperatura real do crescimento, no interior da solução de In-P. Quando o termopar localizado acima do cadinho passa pela posição já

percorrida pelo material líquido, alguns centímetros abaixo, as condições térmicas já não são mais as mesmas.

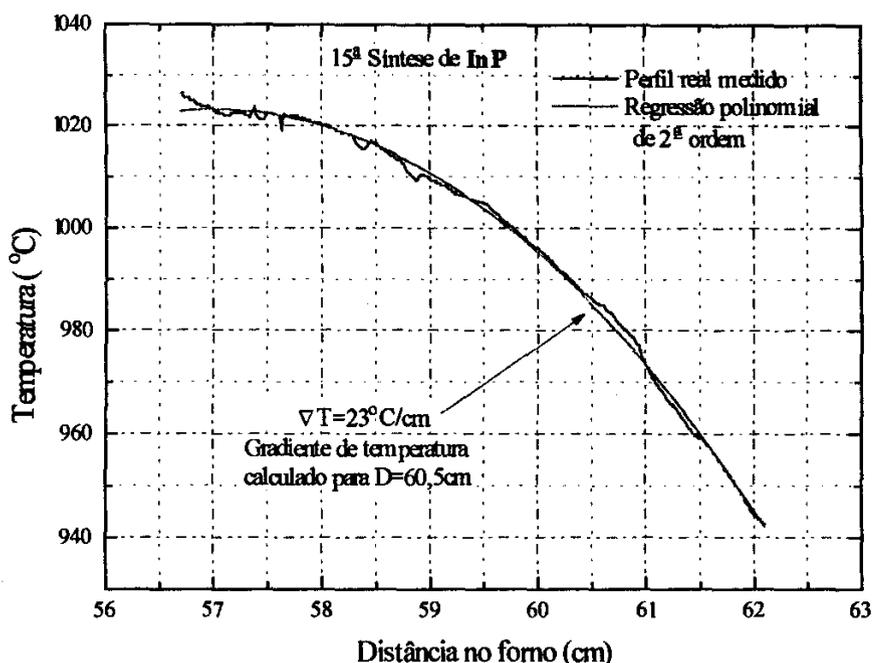


Figura 4.7: Perfil de temperatura típico para avaliação do gradiente de temperatura.

Na configuração adotada para as sínteses nº22 a nº25 (itens 4.4.13 a 4.4.16), com um termopar praticamente embaixo do cadinho, o gradiente de temperatura avaliado é mais confiável em relação ao gradiente ao qual a solução de In-P está sujeita.

4.2.5 - Abertura da ampola

Após 24 horas de resfriamento do forno, a ampola pode ser retirada. Dentro da capela e com o auxílio de uma serra (figura 4.8) a ampola, ainda sob vácuo, é serrilhada circularmente até o corte, quando, rapidamente, o cadinho deve ser retirado.

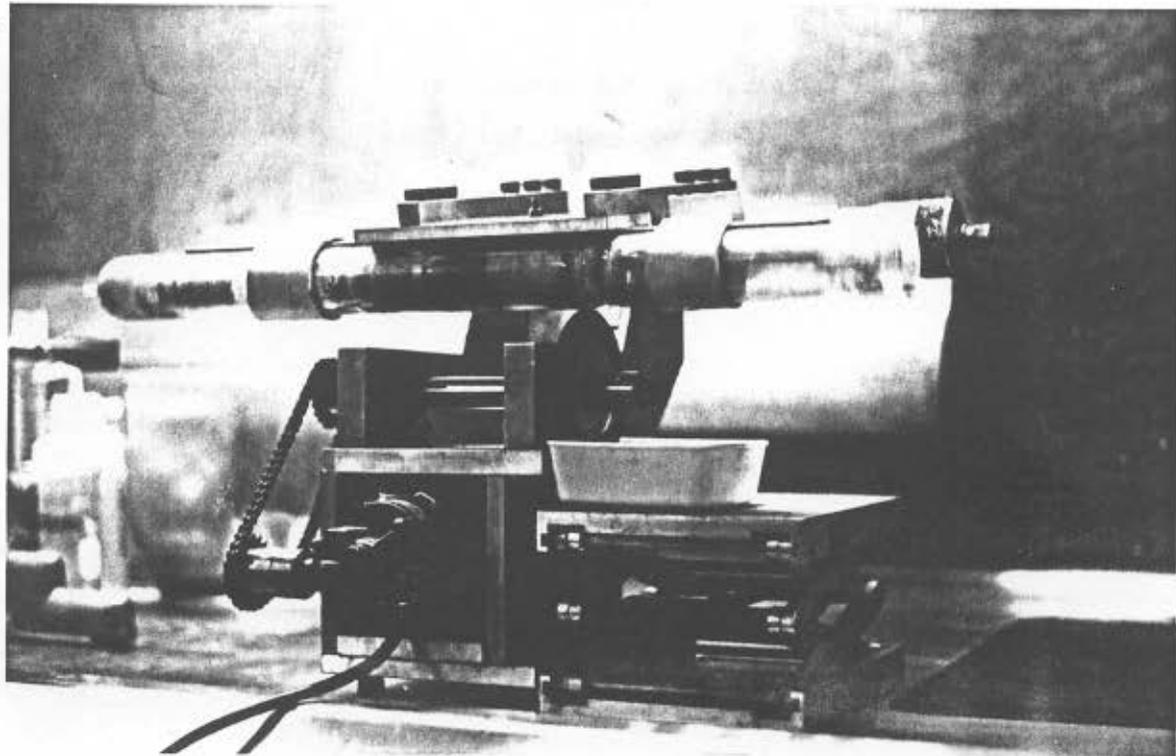


Figura 4.8: Corte da ampola para retirada do cadinho.

A parte da ampola cortada com as pedras residuais de Fósforo é preenchida com água o que inibe sua ignição [4.2]. Num outro dia, promovemos a queima destes resíduos sob uma placa de cerâmica como mostra a figura 4.9.

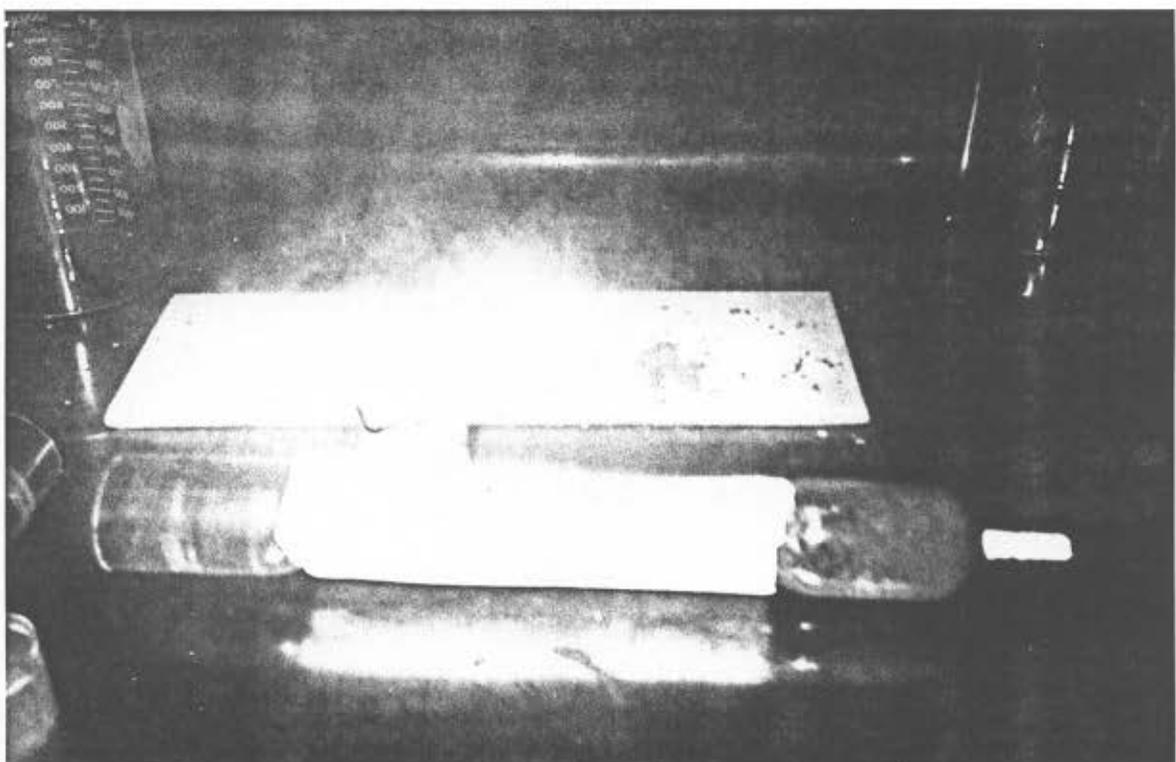


Figura 4.9: Eliminação dos resíduos de Fósforo da síntese de InP.

A operação para o saque do cadinho é bastante delicada pois parte do Fósforo gasoso no interior da ampola pode se condensar na forma de Fósforo branco na etapa de resfriamento [4.3]. Esta outra morfologia, ao contrário do Fósforo vermelho, é extremamente instável entrando em combustão espontaneamente em contato com o ar. Caso ocorra combustão do Fósforo antes do corte estar completo, imergimos a ampola por alguns segundos num isopor cheio de N_2 líquido.

Com uma solução de água régia ($3HCl:1H_2NO_3$) as partes de Quartzo podem ser limpas para serem reaproveitadas na confecção de uma nova ampola.

4.2.6 - Análise do InP sintetizado

O tarugo crescido é analisado para anotação de características como morfologia superficial, topografia do seu final, massa e qualquer peculiaridade visível relevante.

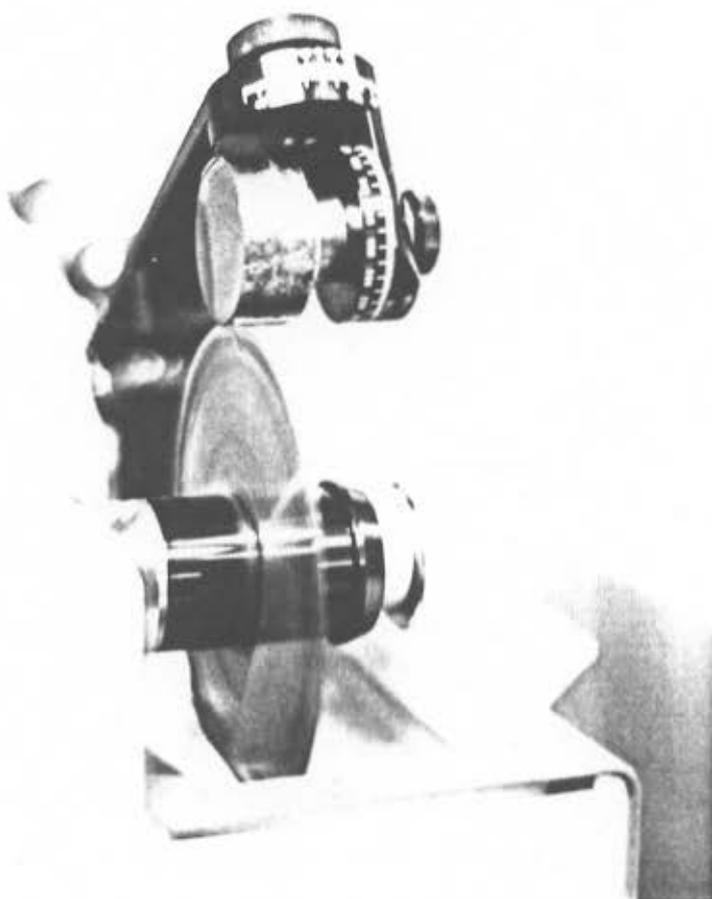


Figura 4.10: Corte de lâminas do tarugo de **InP** sintetizado.

Segue então o corte de lâminas (figura 4.10) para a obtenção de amostras (figura 4.11) que serão utilizadas na caracterização elétrica por efeito Hall (método de Van der Pavn) e caracterização ótica por fotoluminescência.

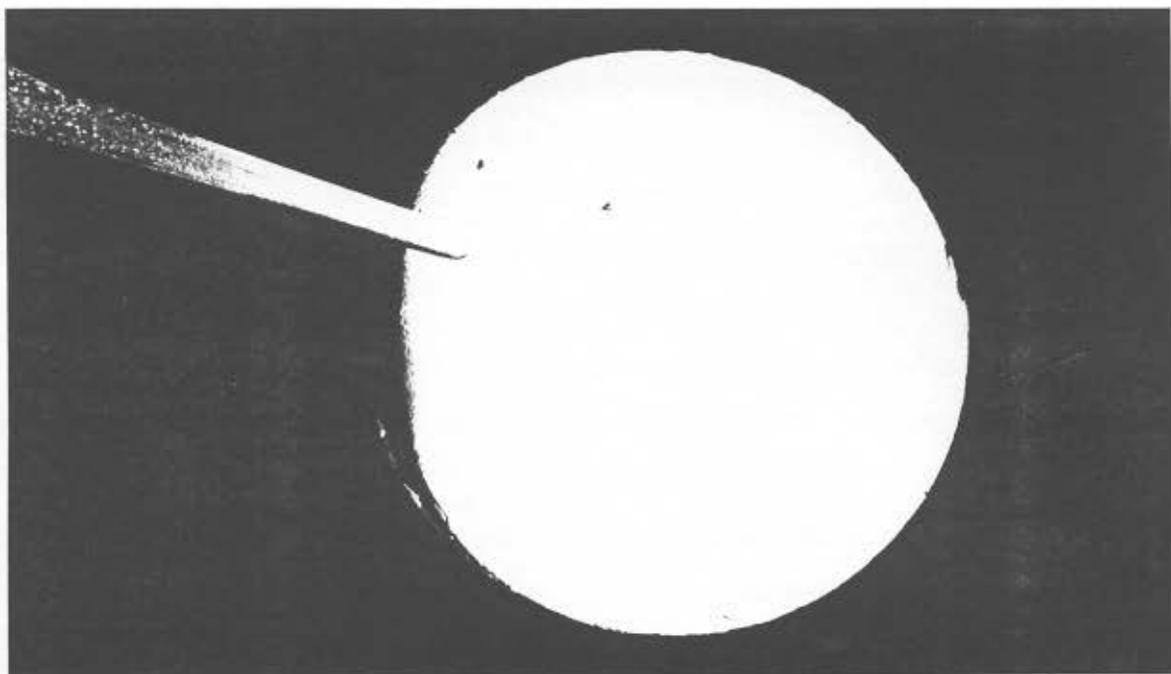


Figura 4.11: Lâmina de **InP** polida.

Associando todas as informações podemos, além de verificar a eficiência do método e dos procedimentos adotados, articular a otimização do processo de síntese visando melhorar a qualidade do cristal.

4.3 - Conclusões referentes às primeiras sínteses

Utilizando o primeiro forno de síntese construído, para uma temperatura de crescimento de 1000°C, temperatura na região do fósforo de 420°C e velocidade de deslocamento da ampola de 5mm/dia obtivemos tarugos policristalinos de aproximadamente 5g, diâmetro de 1cm e comprimento igual a 2cm com os domínios cristalinos variando de 9mm² no início a 1mm² no final do cristal. Entretanto, visíveis regiões de Índio no final do tarugo e entre o **InP** e o cadinho de Quartzzo indicavam que as condições de crescimento não eram adequadas. Baixa pressão de Fósforo no interior da ampola e um gradiente de temperatura baixo (estimado menor que 10°C/cm) associado a uma velocidade de deslocamento do cristal neste gradiente maior que a taxa de crescimento são provavelmente

responsáveis por esta grande quantidade de Índio residual nas bordas e no final do tarugo. Nas lâminas cortadas estavam presentes também muitas inclusões de Índio na forma de regiões pontuais observáveis com pequeno aumento microscópico (5×). Estas inclusões, também relatadas por outros autores [4.4, 4.5], são inerentes ao processo de crescimento via solução onde empregamos temperaturas de crescimento menores que o ponto de fusão do composto (item 2.1.3 no capítulo anterior). No decorrer das sínteses, aumentamos a temperatura na região do Fósforo de 420 para ~ 460°C [4.6] o que resultou, na maioria das sínteses, no consumo total do Índio para a formação de **InP**, à exceção das inclusões de Índio, inerentes ao processo.

Após a selagem da ampola pudemos observar uma camada opaca (provavelmente de óxidos) sobre o Índio, ainda líquido pelo aquecimento, dentro do cadinho. Então, para aprimorar as condições iniciais de pureza, introduzimos a etapa de tratamento térmico à vácuo dos elementos Índio e Fósforo (item 3.4) nas próximas sínteses.

Com estes resultados obtidos verificamos a aplicabilidade do método SSD adotado e nos motivamos para a construção de um novo forno de síntese que permitisse um gradiente de temperatura mais elevado (da ordem de 50°C/cm [4.7]) e mais estável durante o longo período de crescimento de 10 a 12 dias.

4.4 - As sínteses nº10 a nº25

Com a experiência das primeiras sínteses, determinamos que a temperatura da região do Fósforo deve ser superior a 455°C para uma bom rendimento na formação do **InP** a partir dos elementos Índio e Fósforo. Com o novo sistema construído, realizamos crescimentos com maior carga de Índio e Fósforo e, para isto, a ampola teve seu diâmetro aumentado de 1,7 para 4,5cm. No decorrer desta etapa do trabalho, como será mostrado, modificamos ainda a configuração da ampola com o propósito de aumentar o gradiente de temperatura ao qual o cadinho é submetido. Cabe ainda dizer que devido ao longo espaço de tempo necessário para o processo total da síntese (15 a 17 dias em média) alguns dos parâmetros de crescimento como o tempo de síntese (τ_s) e o tempo de acionamento do motor de deslocamento da ampola (τ_M) mudam de uma corrida para a outra dependendo muitas vezes do dia da semana e da hora em que a seqüência foi iniciada.

O período de tratamento térmico à vácuo do Índio e do Fósforo foi, em média, de 20 horas, já descontadas cerca de 4 horas, tempo necessário para o forno atingir a temperatura desejada. No caso do tratamento térmico dos recipientes de crescimento, a partir da 17ª síntese, o período foi de aproximadamente 17 horas em média.

A velocidade do motor de deslocamento da ampola foi escolhida inicialmente igual a 0,5cm/dia, um pouco maior que a taxa de crescimento estimada em ~ 3mm/dia para temperaturas de 950 a 1000°C [4.7].

Na seqüência, descrever-se-ão as características relevantes das sínteses de nº10 a nº25 com as observações referentes aos resultados práticos alcançados.

4.4.1 - Síntese nº10

Esta foi a primeira síntese com a nova ampola mostrada na figura 4.12. Uma haste de fio Kanthal de 6mm de espessura (resistente à oxidação em alta temperatura) faz a conexão entre o motor de movimentação e a ampola, através da alça que compõe o selo de Quartzo (figura 4.13). Nesta mesma figura podemos observar o posicionamento da ampola na região de 7cm entre os dois homogenizadores de temperatura de acordo com a temperatura escolhida para a síntese.

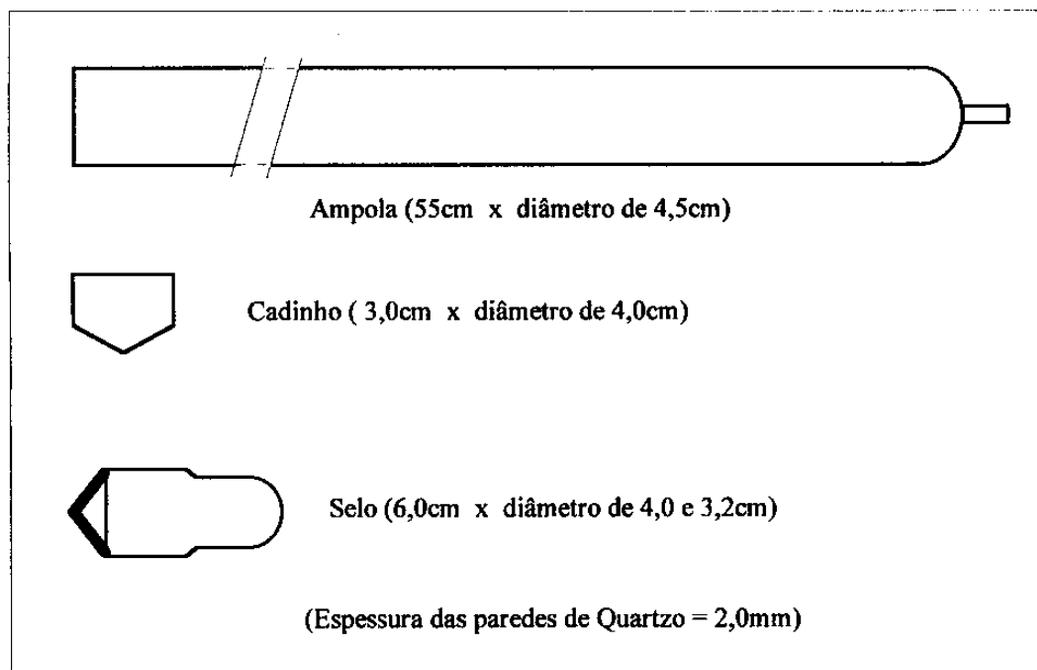


Figura 4.12: Ampola nº1, selo e cadinho de Quartzo.

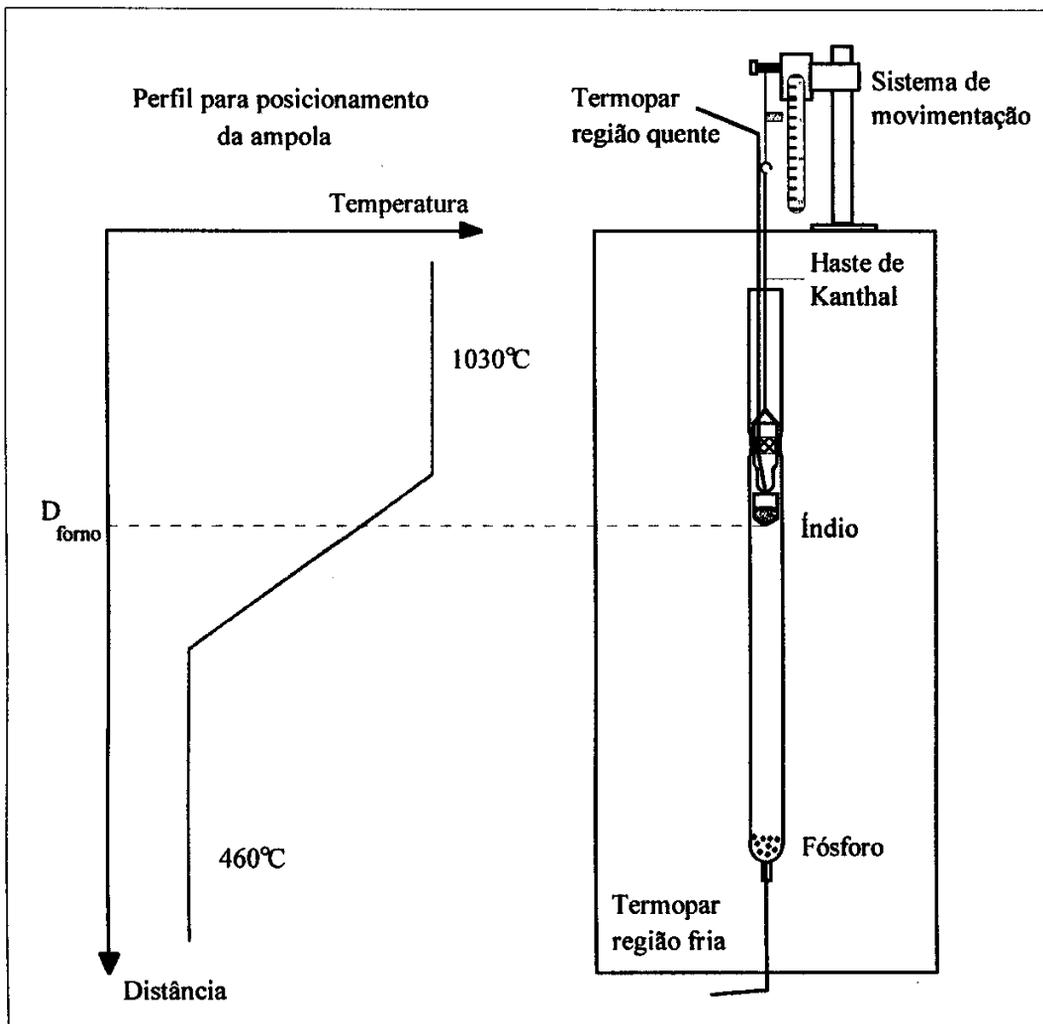


Figura 4.13: Posicionamento no forno da ampola conectada ao sistema de movimentação.

O procedimento da síntese é análogo à descrição dos itens 4.2.1 ao 4.2.6 (a procedência do Índio e Fósforo é a mesma citada no item 4.2.1). As características do processo são dadas a seguir:

- Ampola nº1, cadinho de fundo cônico - (figura 4.12)
- Duração total (preparação e síntese): 10 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 33,68\text{g}$ (após ataque com HCl), $m_{\text{Fósforo}} = 9,90\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 800^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 90^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 133,5\text{h}$ (5,56 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 930^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 25^\circ\text{C/cm}$

- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 24h$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 2,5cm$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5cm/dia$
- Massa do tarugo de InP: $m_{InP} \sim 25g$

Resultados observados:

⇒ no final da síntese, com a ampola na temperatura ambiente e ainda sob vácuo, constatamos a presença de pequenas gotículas transparentes na região do Fósforo

A síntese foi interrompida prematuramente quando partiu o fio de cobre que sustenta a haste com a ampola, formando-se assim, apenas uma pequena massa de InP. Seria necessário o dobro do tempo de síntese para que todo o Índio fosse consumido. Não foi possível fazer qualquer caracterização do cristal. Calculamos o gradiente de temperatura médio igual a $25^\circ C/cm$ em função dos dados armazenados pelo computador durante a síntese (item 4.2.4).

A partir desta síntese introduzimos a etapa de tratamento térmico à vácuo da ampola para eliminação de óxidos superficiais e purificação do Índio e do Fósforo antes da selagem e após a degasagem da ampola. A temperatura para tratamento do Índio ($\sim 800^\circ C$) foi escolhida em função da literatura [4.8, 4.9]. Já para o Fósforo, começamos nesta síntese com uma temperatura baixa ($\sim 90^\circ C$) para verificar a perda por evaporação, que certamente ficaria acumulada nas paredes da armadilha de N_2 líquido do sistema de vácuo (figura 3.13). Para esta temperatura nada foi observado transcorridas as 12 horas de tratamento.

Acreditamos que as gotículas no fundo da ampola sejam de ácido fosfórico, composto líquido incolor de baixa pressão de vapor a $20^\circ C$ ($37,5 \times 10^{-6} atm$ [4.2]). Como o Fósforo é um material altamente higroscópico, a umidade por ele retida poderia resultar na formação deste composto fosfórico. Este fato indicou que a temperatura de tratamento térmico na região do Fósforo deveria ser aumentada nas próximas sínteses.

4.4.2 - Síntese nº11

Introduzimos um tubo de Quartzo selado à vácuo (figura 4.14), preenchido com manta térmica (usada também para o isolamento do forno, cap.3), na tentativa minimizar a

condução térmica no interior da ampola gerada pela grande diferença de temperatura entre a região do cadinho, a 1000°C , e do Fósforo, abaixo de 500°C . Isolando melhor as duas regiões, conseqüentemente, teremos um aumento no gradiente de temperatura. O próprio tubo agora serve como suporte para o cadinho dispensando os rebaixos na ampola, anteriormente necessários.

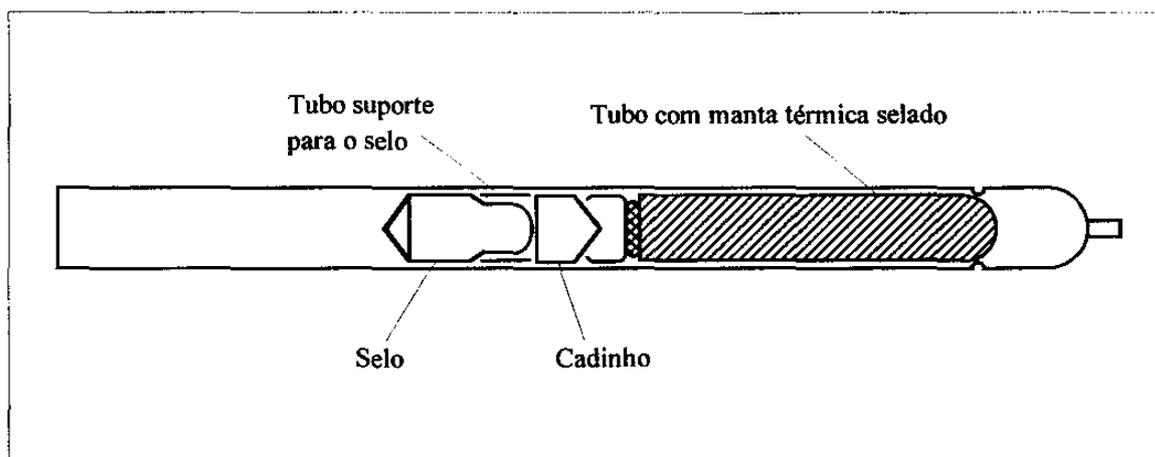


Figura 4.14: Ampola n°2 incluindo o tubo com manta térmica e cadinho.

Aumentamos a temperatura de tratamento térmico do Fósforo de 90°C para 200°C para minimizar a formação de gotículas observáveis no final da 11ª síntese. As condições de crescimento são dadas a seguir:

- Ampola n°2, cadinho de fundo côncavo - (figura 4.14)
- Duração total (preparação e síntese): 20 dias (duas etapas de síntese)
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 51\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 16\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 700^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_S = \tau_{S1} + \tau_{S2} = 98 + 164 = 262\text{h}$ (10,9 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 30^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_{M1} = 24\text{h}$, $\tau_{M2} = 21,75\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D_1 = 1,7\text{cm}$, $D_2 = 3,3\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de InP : $m_{\text{InP}} = 64,3\text{g}$ (diâmetro de $3,7\text{cm}$, altura de $2,3\text{cm}$)

Resultados observados:

- ⇒ todo o Índio foi consumido à exceção de inclusões de Índio no interior do tarugo, mas o **InP** ficou muito policristalino, com domínios de cristal menores que 2mm^2
- ⇒ o **InP** não aderiu ao cadinho de Quartzo, porém constatamos uma rugosidade opaca na região do cadinho em contato com tarugo
- ⇒ formação de bolhas e dendritos de $\sim 8\text{mm}$ de altura no final do cristal (figura 4.15)
- ⇒ gotículas na região do Fósforo presentes, mas em menor quantidade que na síntese nº10.

A síntese foi realizada em duas etapas devido à ruptura do termopar de acompanhamento da temperatura acima do cadinho. Para sua substituição o sistema teve que ser desligado.

A utilização do tubo com manta resultou num pequeno aumento do gradiente de temperatura em comparação com a síntese anterior. A formação de bolhas e dendritos tubulares verticais é provavelmente devido a uma falta de Fósforo (figura 4.15). Esta falta se explica pelo tratamento térmico a 200°C , que causou visível acúmulo de Fósforo na armadilha de N_2 líquido e, se comprova também, por quase nenhum resíduo pós-síntese observável no fundo da ampola, ao contrário das sínteses anteriores.

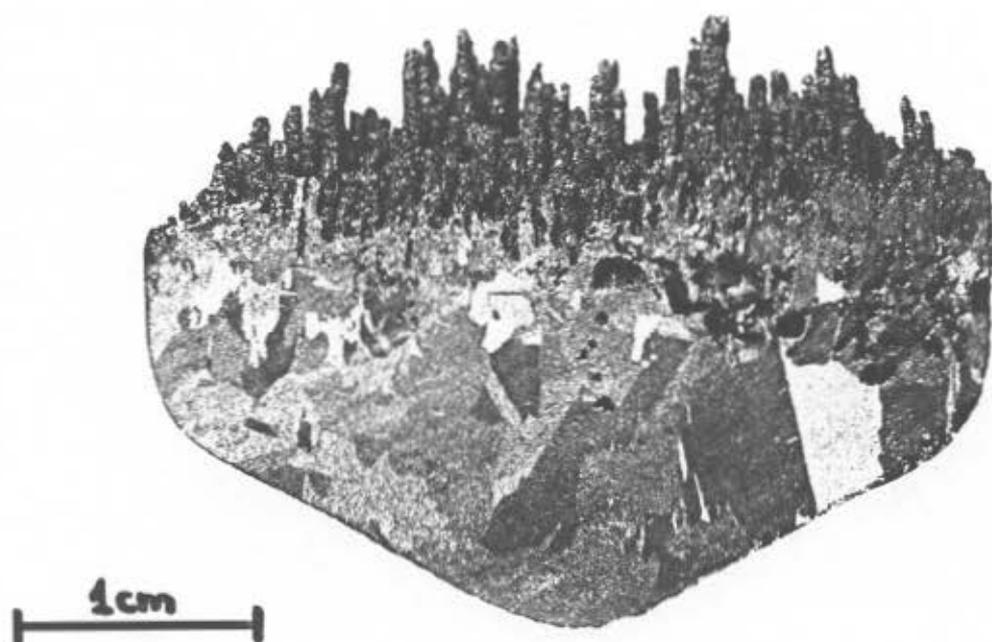


Figura 4.15: Corte longitudinal do tarugo da 11ª síntese.

4.4.3 - Síntese nº12

As condições de crescimento para esta síntese:

- Ampola nº2, cadinho de fundo cônico - (figura 4.12)
- Duração total (preparação e síntese): 13 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 51\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 25\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 700^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 262,75\text{h}$ (10,9 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 30^\circ\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 47\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,6\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 64,5\text{g}$

Resultados observados:

⇒ os domínios (domínios) cristalinos aumentaram já permitindo o corte de pequenas regiões monocristalinas ($4 \times 4\text{mm}^2$) para a caracterização elétrica e ótica (capítulo 4)

⇒ o final do tarugo apresentou a formação de dendritos tubulares menores (3mm) que na síntese nº11 (8mm) - figura 4.16

⇒ ocorreu reação entre o Quartzo e o **InP** que trincou na parte final do cadinho em contato com o tarugo

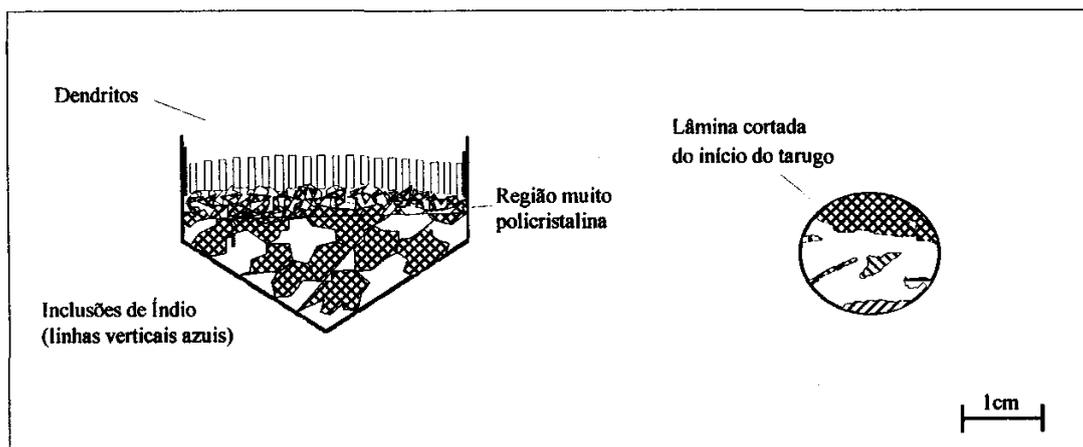


Figura 4.16: Ilustração de um corte longitudinal e transversal do tarugo da 12ª síntese.

A quantidade de Fósforo colocada foi mais que suficiente para compensar as perdas durante o tratamento térmico, restando um resíduo no fundo da ampola de uns 3 a 4g. Com relação às gotículas na região do Fósforo, não houve alteração perceptível em comparação com a síntese anterior.

4.4.4 - Síntese nº13

Ainda com a mesma configuração de ampola com tubo interno, as características desta síntese:

- Ampola nº2, cadinho de fundo cônico - (figura 4.14)
- Duração total (preparação e síntese): 22 dias (duas etapas de síntese)
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 51\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 25\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 700^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_S = \tau_{S1} + \tau_{S2} = 248,5 + 161 = 409,5\text{h}$ (17 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 30^\circ\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_{M1} = 47,75\text{h}$, $\tau_{M2} = 35\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D_1 = 4,45\text{cm}$, $D_2 = 2,8\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 64,5\text{g}$

Resultados observados:

Após 10 dias de síntese desligamos o sistema apenas para substituir o fio que sustenta a ampola ligada ao motor de deslocamento. Sem que a ampola fosse retirada do forno, reiniciamos o processo no dia seguinte à parada. A figura 4.17 mostra a ampola após os 17 dias de síntese.

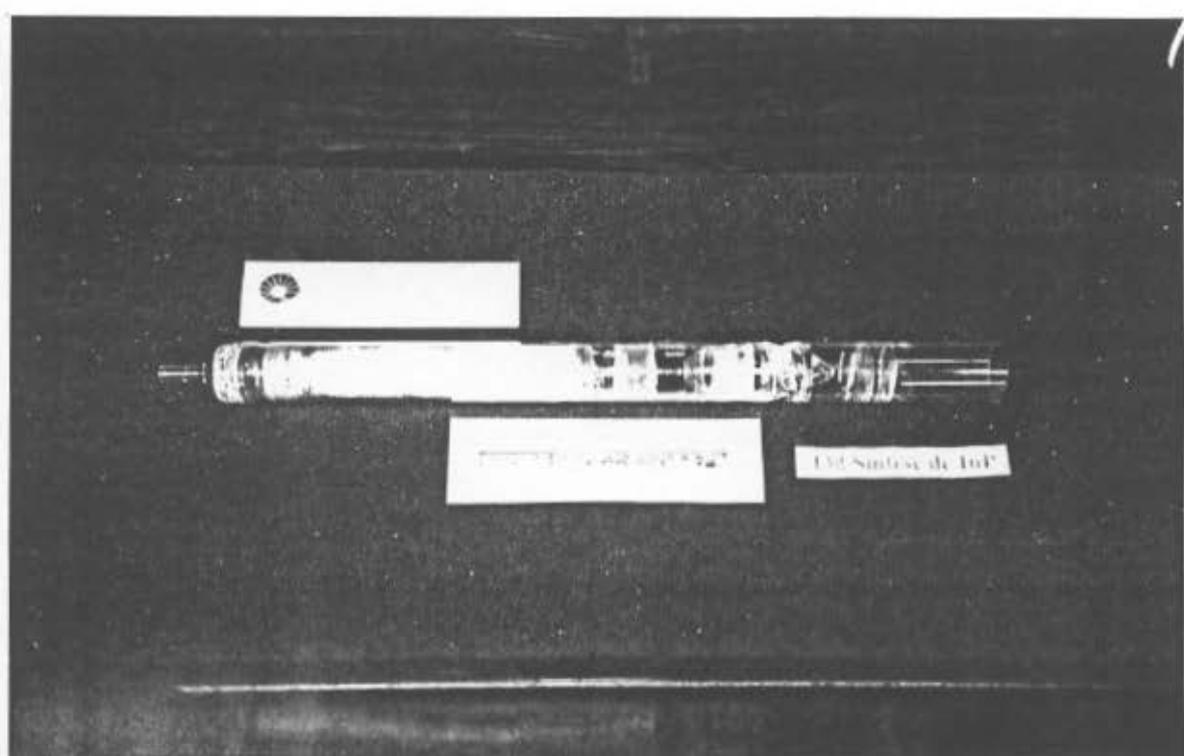


Figura 4.17: Ampola da 13ª síntese após a retirada do forno.

- ⇒ o longo período de síntese (17 dias no total) resultou em um tarugo com o final bastante regular, quase plano (figuras 4.18 e 4.19)
- ⇒ o tamanho dos domínios cristalinos novamente impossibilitou o corte de amostras monocristalinas para a caracterização elétrica e ótica
- ⇒ reação entre o cadinho e o InP além da presença de gotículas no fundo da ampola

Rugosidade sem dendritos

Inclusões de Índio
(linhas verticais azuis)



Região muito policristalina

Lâmina cortada
do início do tarugo



1cm

Figura 4.18: Ilustração de um corte longitudinal e transversal do tarugo da 13ª síntese.

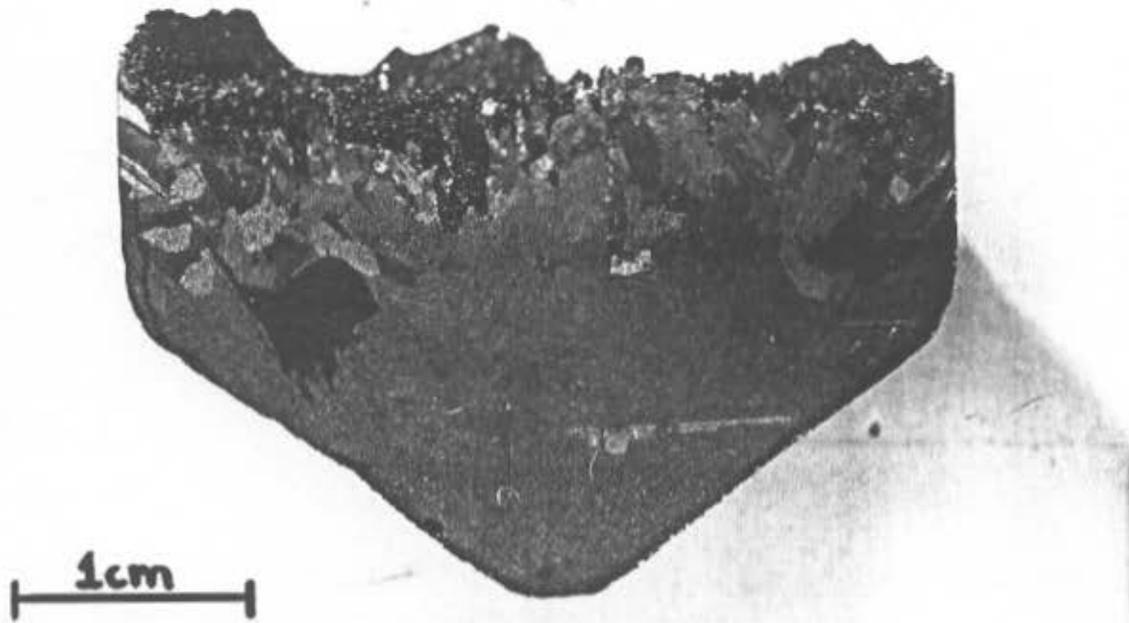


Figura 4.19: Corte longitudinal do tarugo da 13ª síntese de **InP**.

Aparentemente, também devido ao maior tempo de síntese, a reação entre o Quartzo e o **InP** foi ainda mais visível, trincando a parte final do cadinho em contato com o cristal. Ainda, não houve alteração aparente na quantidade de gotículas no fundo da ampola em relação às sínteses anteriores com tratamento térmico do Fósforo a 200°C.

4.4.5 - Síntese nº14

Modificamos novamente a ampola, seguindo o mesmo conceito de minimizar a condução térmica entre a região do cadinho e a região do Fósforo, utilizado na criação do tubo com manta térmica selado à vácuo. O final pontudo do cadinho cônico nas sínteses anteriores não favoreceu um crescimento monocristalino, então alteramos o formato do fundo do cadinho de cônico para circular, cuja execução pelo vidreiro é inclusive mais fácil.

Como pode ser visualizado na figura 4.20, a ampola sofre um estreitamento logo abaixo da posição do cadinho até a região do Fósforo. A manta colocada externamente promove agora, um melhor isolamento térmico entre as regiões quente e fria do forno. Ainda, o não uso do tubo com manta simplificou também todo o procedimento pré-síntese,

da limpeza química à colocação do elementos, pois é uma peça a menos para ser manipulada.

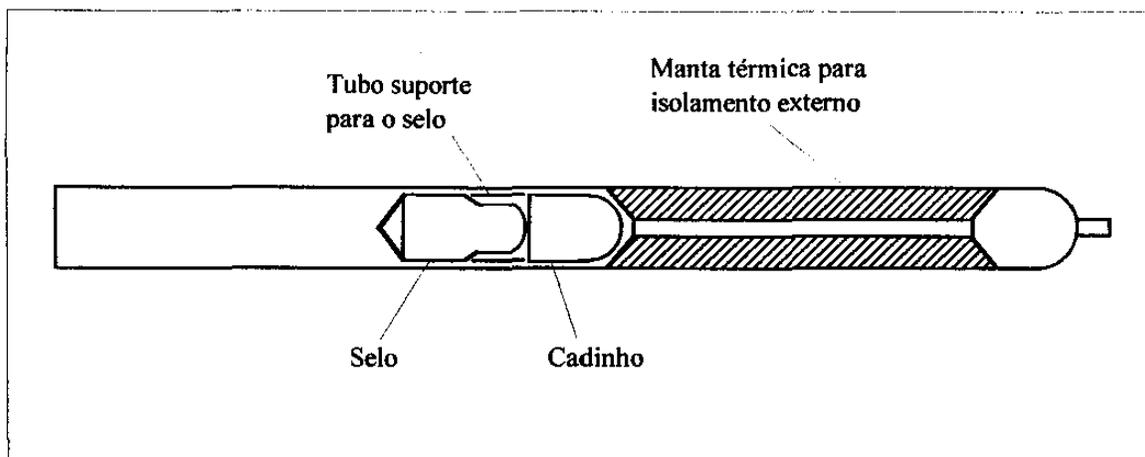


Figura 4.20: Ampola n°3 com cadinho de fundo circular.

Embora o trabalho de isolamento externo com manta seja bastante meticuloso, a ampola pode ser reaproveitada em outras sínteses, bastando para isto, a solda de um novo pedaço de tubo de Quartzo à parte existente.

No intuito de verificar o efeito do tratamento térmico nas características do cristal, a temperatura de tratamento térmico do Índio foi aumentada de 700°C para 770°C . Aumentamos também a temperatura de crescimento de 950°C para 1005°C [4.10] para observar as alterações no tamanho dos domínios cristalinos. Seguindo as mesmas etapas de preparação das sínteses passadas, as condições de crescimento são dadas a seguir:

- Ampola n°3, cadinho de fundo circular - (figura 4.20)
- Duração total (preparação e síntese): 13 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 51\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 22\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 770^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 256,75\text{h}$ (10,7 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 22^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 48,75\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,8\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de InP : $m_{\text{InP}} = 64,5\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ Cristal praticamente monocristalino até as proximidades do final do tarugo
- ⇒ final assimétrico com borda acentuada sem dendritos (figura 4.21)
- ⇒ ocorreu forte reação entre o **InP** e o cadinho, tal que uma parte da crosta sobre o cristal não pode ser retirada
- ⇒ presença de inclusões de Índio nas lâminas cortadas para caracterização
- ⇒ gotículas na região do Fósforo sem alteração

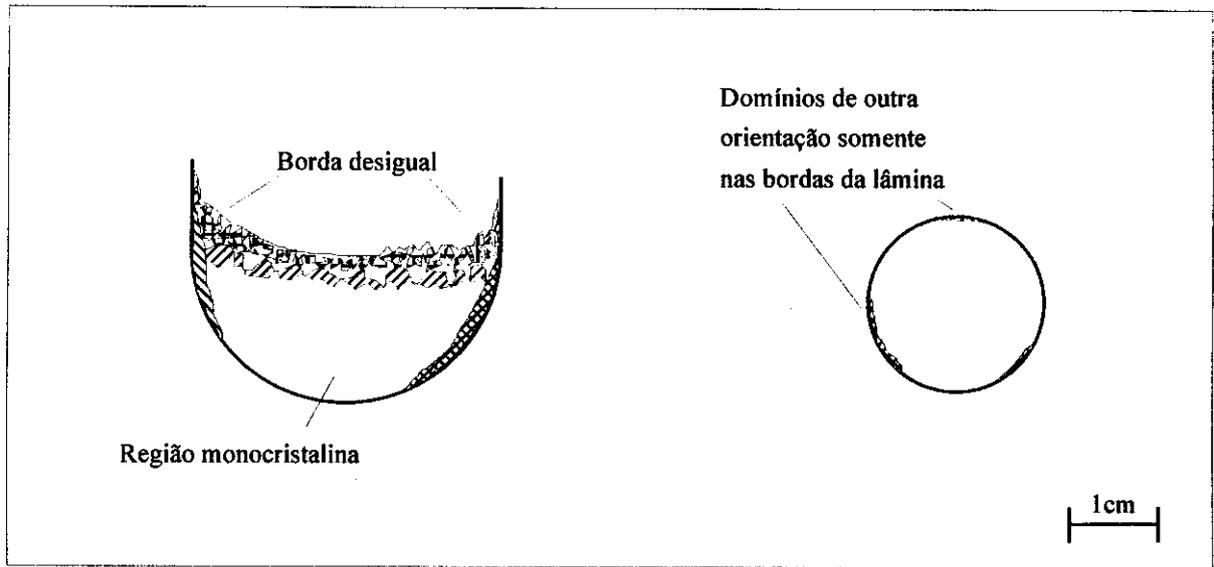


Figura 4.21: Ilustração de um corte longitudinal e transversal do tarugo da 14^a síntese.

Apesar do gradiente de temperatura ser um pouco menor em temperaturas mais altas, aparentemente o aumento da temperatura de crescimento influenciou na obtenção do cristal com basicamente um grande domínio cristalino em boa parte do tarugo. Entretanto a maior temperatura causou visivelmente uma reação maior entre o cadinho e o **InP**, descamando a superfície do Quartzo.

Desta síntese em diante, foi sempre possível obter amostras para caracterização elétrica e ótica (capítulo 4) com no mínimo $3 \times 3 \text{ mm}^2$, retiradas das lâminas dos tarugos.

4.4.6 - Síntese nº15

A partir desta síntese dobramos a carga de Índio e Fósforo (da mesma procedência), para obtenção de tarugos com maior massa de **InP**.

Com o mesmo propósito descrito no último processo, aumentamos novamente a temperatura de tratamento térmico na região do Índio. E para tentar um melhor posicionamento da ampola no gradiente de temperatura do forno a temperatura de crescimento adotada foi de 990°C ao invés de 1005°C . As condições de crescimento são dadas a seguir:

- Ampola nº3, cadinho de fundo circular - (figura 4.20)
- Duração total (preparação e síntese): 14 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 40\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 287,25\text{h}$ (11,97 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 990^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 23^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 48\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 5,4\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 125\text{g}$

Durante a síntese ocorreu uma queda de energia elétrica de aproximadamente 12 horas, causando resfriamento parcial do forno, como podemos ver no gráfico de acompanhamento da temperatura da figura 4.22.

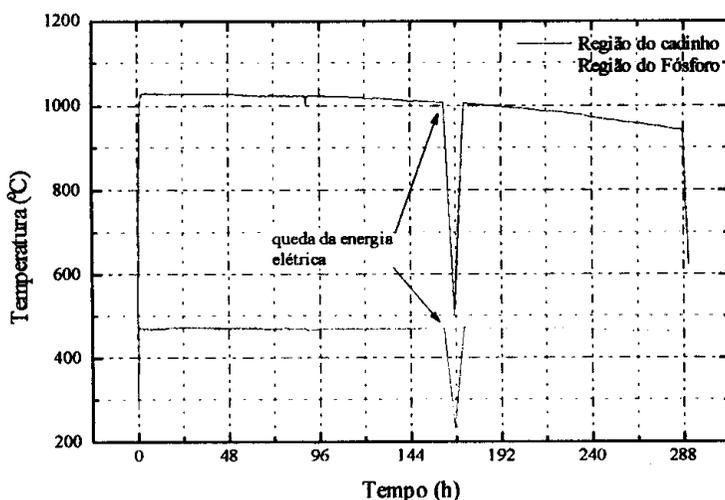


Figura 4.22: Acompanhamento da temperatura na 15ª síntese de InP

Resultados observados:

- ⇒ Cristal policristalino com o tamanho dos domínios diminuindo na direção do final do tarugo
- ⇒ final com borda bastante irregular (figura 4.23)
- ⇒ quebra do cadinho na retirada do InP
- ⇒ presença de inclusões de Índio nas lâminas cortadas para caracterização
- ⇒ gotículas na região do Fósforo

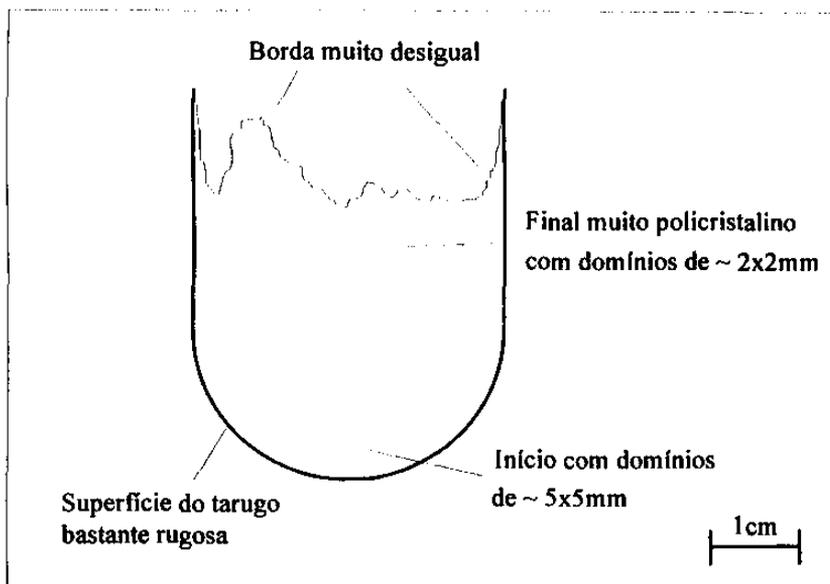


Figura 4.23: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 15ª síntese.

O gradiente de temperatura calculado praticamente não se alterou para a temperatura de crescimento de 990°C em relação a síntese anterior (1005°C) e ainda diminuiu o tamanho dos domínios cristalinos.

O lapso na energia elétrica, ocorrido durante o processo, causou um rápido resfriamento do cadinho, sendo provavelmente responsável pela topografia muito irregular do final do cristal gerada por várias frentes de crescimento simultâneas das bordas para o centro do cadinho e vice-versa.

4.4.7 - Síntese nº16

Voltamos a posicionar o cadinho em 1005°C como na 14ª síntese, onde obtivemos um cristal com um grande domínio cristalino. A seguir temos as condições de crescimento.

- Ampola nº3, cadinho de fundo circular - (figura 4.20)
- Duração total (preparação e síntese): 14 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 40\text{g}$
- Temperatura de tratamento térmico: $T_{\text{Índio}} \sim 800^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 200^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 278,25\text{h}$ (11,6 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 21^\circ\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 48\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 5,25\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de InP : $m_{\text{InP}} = 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ Cristal policristalino com o tamanho dos domínios diminuindo na direção do final do tarugo, idêntico à síntese nº15
- ⇒ nenhuma alteração visível em função da menor pressão de Fósforo no interior da ampola
- ⇒ final com borda mais regular e simétrica (figura 4.24), em comparação com as sínteses nºs 14 e 15
- ⇒ quebra do cadinho na retirada do InP , devido à reação com o Quartzo
- ⇒ presença de inclusões de Índio
- ⇒ gotículas residuais no fundo da ampola após a síntese

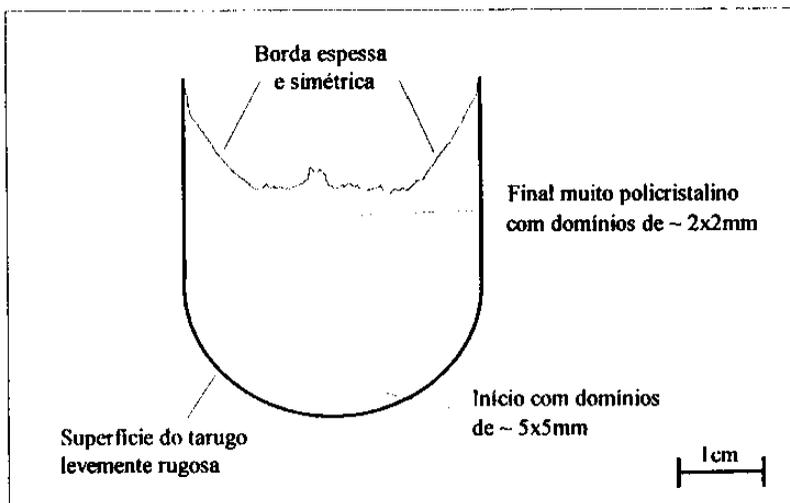


Figura 4.24: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 16ª síntese.

Não obtivemos a reprodução do resultado obtido na 14ª síntese apesar das semelhantes condições de crescimento utilizadas, principalmente pela mesma temperatura de crescimento de 1005°C.

Devido à problemas no sistema de refrigeração central, a temperatura no laboratório varia muito durante as sínteses ($\pm 10^\circ\text{C}$, entre dia e noite), perturbando os controladores temperatura do forno, que não possuem o dispositivo de compensação de junção fria. No caso da 16ª síntese, podemos ver o efeito deste inconveniente no perfil de temperatura da figura 4.25, com dados do termopar de acompanhamento localizado acima do cadinho. A grande oscilação indicada no gráfico corresponde a uma queda da refrigeração num período de aproximadamente 48h.

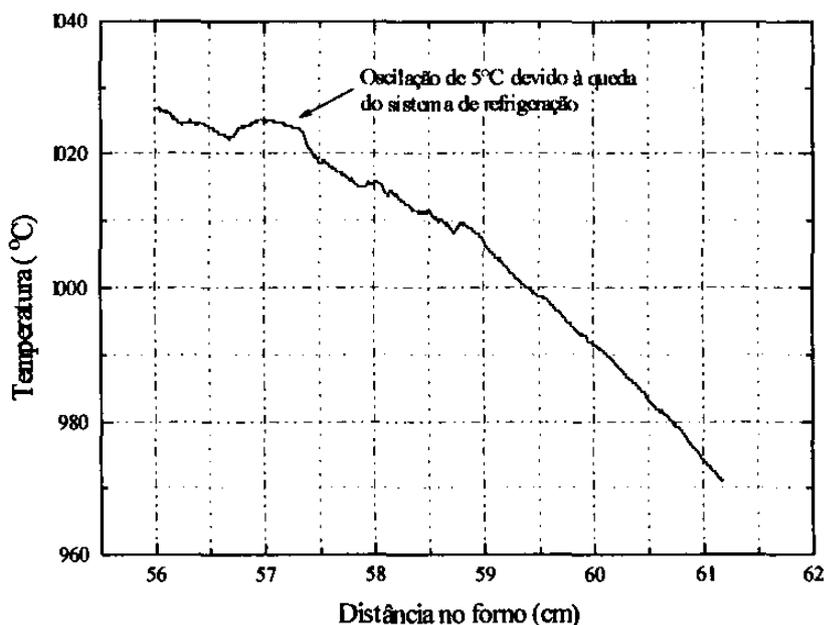


Figura 4.25: Perfil de temperatura versus distância percorrida pelo termopar (síntese nº16).

Começamos então a projetar um sistema de refrigeração local, para a sala de síntese, que consistirá de um aparelho de ar-condicionado controlado eletronicamente. Este sistema só entrou em funcionamento a partir da 20ª síntese.

4.4.8 - Síntese nº17

Tentamos eliminar as gotículas na região do Fósforo através do tratamento térmico a uma temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$. Houve realmente uma diminuição, mas não eliminação

dessas gotículas. Até agora, a vidraria (ampola e demais peças de Quartzo) era apenas secada rapidamente sob vácuo com um maçarico (item 4.2.2). Para assegurar que nenhuma umidade residual provenha de água adsorvida na superfície do Quartzo, decidimos então, introduzir a etapa de tratamento térmico à vácuo dos recipientes de crescimento. Como nos utilizamos o mesmo forno do tratamento térmico do Índio e Fósforo, não foi possível tratar a ampola inteira a uma só temperatura alta. Os valores da temperatura que serão relatados nas características do processo refletem o máximo dentro das condições que dispúnhamos.

Ainda, como aprimoramento na preparação para a síntese, o Índio e o Fósforo são introduzidos na ampola (após o tratamento térmico citado acima) sem entrar em contato com o ar ambiente. Isto é feito com o auxílio de uma câmara plástica de luvas (*glove-bag*) preenchida com fluxo constante de N_2 puro. A figura 4.26 mostra uma fotografia da câmara fixada no sistema de vácuo:



Figura 4.26: Câmara de luvas para colocação dos elementos na ampola de síntese.

A ampola, já envolvida pela câmara, é desconectada do sistema de vácuo, o Fósforo e o cadinho com Índio são, respectivamente, introduzidos na ampola e esta é finalmente reconectada ao sistema de vácuo para a etapa de tratamento térmico dos elementos.

Por um lapso no ajuste da tensão do VARIAC da região de tratamento térmico do Fósforo (item 3.4), a temperatura resultante foi de apenas 120°C ao invés de 200°C . Na

seqüência, as condições de crescimento, onde ressaltamos ainda que o cadinho não foi atacado quimicamente com HF (item 4.2.1):

- Ampola nº3, cadinho de fundo circular - (figura 4.20)
- Duração total (preparação e síntese): 15 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 37,3\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 700^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 120^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 275,5\text{h}$ (11,5 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 21^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 107,5\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 3,9\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ Cristal policristalino com o tamanho dos domínios diminuindo na direção do final do tarugo, idêntico às sínteses 15 e 16
- ⇒ borda final irregular mas de altura menor (figura 4.27), em comparação com as sínteses anteriores (14 a 16)
- ⇒ camada de Índio presente em algumas partes da borda (final do tarugo)
- ⇒ quebra do cadinho na retirada do **InP**, devido à reação com o Quartzo
- ⇒ umidade residual na região do Fósforo maior que das sínteses 14 a 16

Em função de um mal contato, o sistema de deslocamento da ampola só foi acionado 107,5 horas após o ligamento do forno, dois dias e meio a mais que o tempo habitual de 48h.

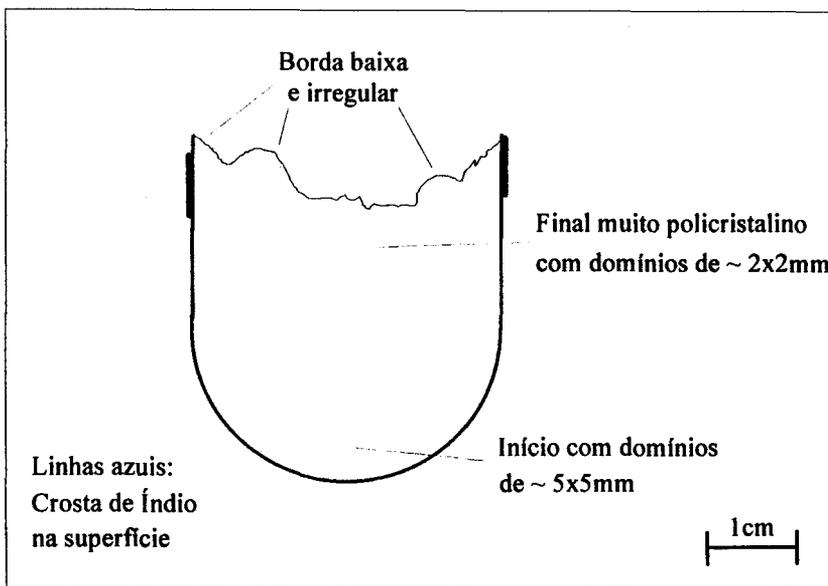


Figura 4.27: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 17ª síntese.

Com o tratamento térmico realizado também nos recipientes de crescimento, podemos concluir que a baixa temperatura de tratamento do Fósforo nesta síntese (120°C) resultou numa maior quantidade de gotículas no fundo da ampola em comparação com as sínteses anteriores (tratamento térmico a 200°C).

Finalizando, a partir dessa síntese, o cadinho não receberá mais o ataque químico de HF, que visava remover uma camada superficial do Quartzo. Não percebemos nenhuma mudança quanto a aderência entre o InP e o cadinho e no próprio cristal, sem o ataque.

4.4.9 - Síntese nº18

Com o propósito final de melhorar a qualidade do InP sintetizado, adotamos um novo procedimento para limpeza química dos materiais de Quartzo. O procedimento a ser descrito é empregado no desenvolvimento da tecnologia do Silício e só utiliza produtos químicos de grau eletrônico de pureza. Na etapa de limpeza até aqui adotada só estávamos utilizando produtos de pureza para análise (item 4.2.1).

O princípio deste novo método é simples. O Quartzo passa por três processos distintos de limpeza:

1. Desengraxante: detergente especial EXTRAM[®], 1:20 H₂O DI (mínimo duas horas)
2. Base forte: 30 minutos na solução 7 NH₃ : 2 H₂O₂ : 1 H₂O DI
3. Ácido forte: 30 minutos na solução 8 HCl : 1 H₂O₂ : 1 H₂O DI

As peças devem ser lavadas abundantemente com água deionizada após cada uma das etapas.

Os ataques com a base e o ácido fortes eliminam os resíduos de outras sínteses, quando partes da ampola são reaproveitadas.

As temperaturas de tratamento térmico do Índio e do Fósforo foram aumentadas para 740°C e 250°C respectivamente. Esperamos com isso diminuir a quantidade de gotículas na região do Fósforo.

As condições de crescimento:

- Ampola nº3, cadinho de fundo circular - (figura 4.20)
- Limpeza química com EXTRAM®, base e ácido fortes
- Duração total (preparação e síntese): 15 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 37,1\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg. Índio}} \sim 850^\circ\text{C}$, $T_{\text{Reg. Fósforo}} \sim 460^\circ\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 250^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_S = 248\text{h}$ (10,3 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 460^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 23^\circ\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 80,25\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,3\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,5\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 125\text{g}$

Resultados observados:

⇒ Cristal policristalino com o tamanho dos domínios diminuindo na direção do final do tarugo, mas sensivelmente maiores no início, em relação às sínteses 15 a 17

⇒ borda final simétrica e rugosa (figura 4.28)

⇒ quebra do cadinho na retirada do **InP**, devido à reação com o Quartzo

⇒ menor quantidade de gotículas na região do Fósforo

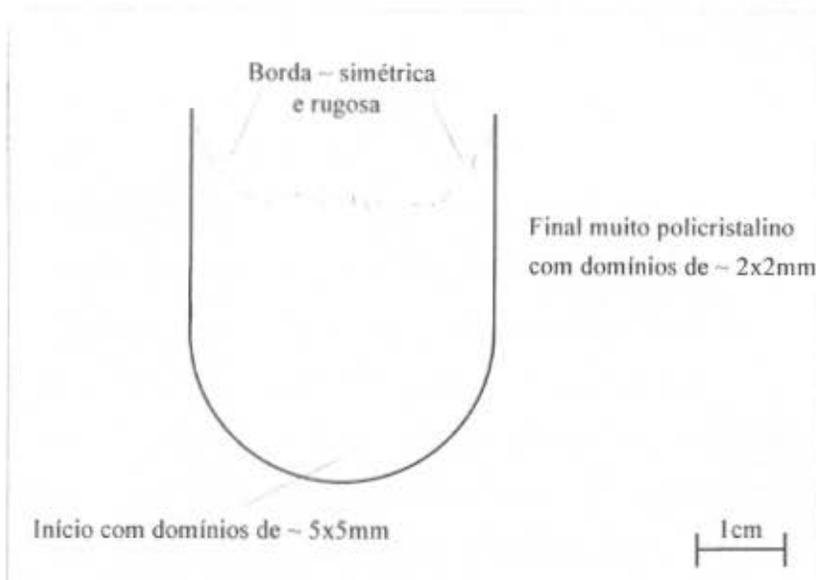


Figura 4.28: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 18ª síntese.

A menor concentração de gotículas no fundo da ampola é provavelmente resultante do tratamento térmico do Fósforo num temperatura superior às sínteses anteriores. Isto aparentemente confirma a hipótese sobre do Fósforo como principal responsável pela presença de umidade na ampola, supostamente na forma de ácido fosfórico (item 4.4.1).

A figura 4.29 mostra a ampola após a 18ª síntese de **InP**.

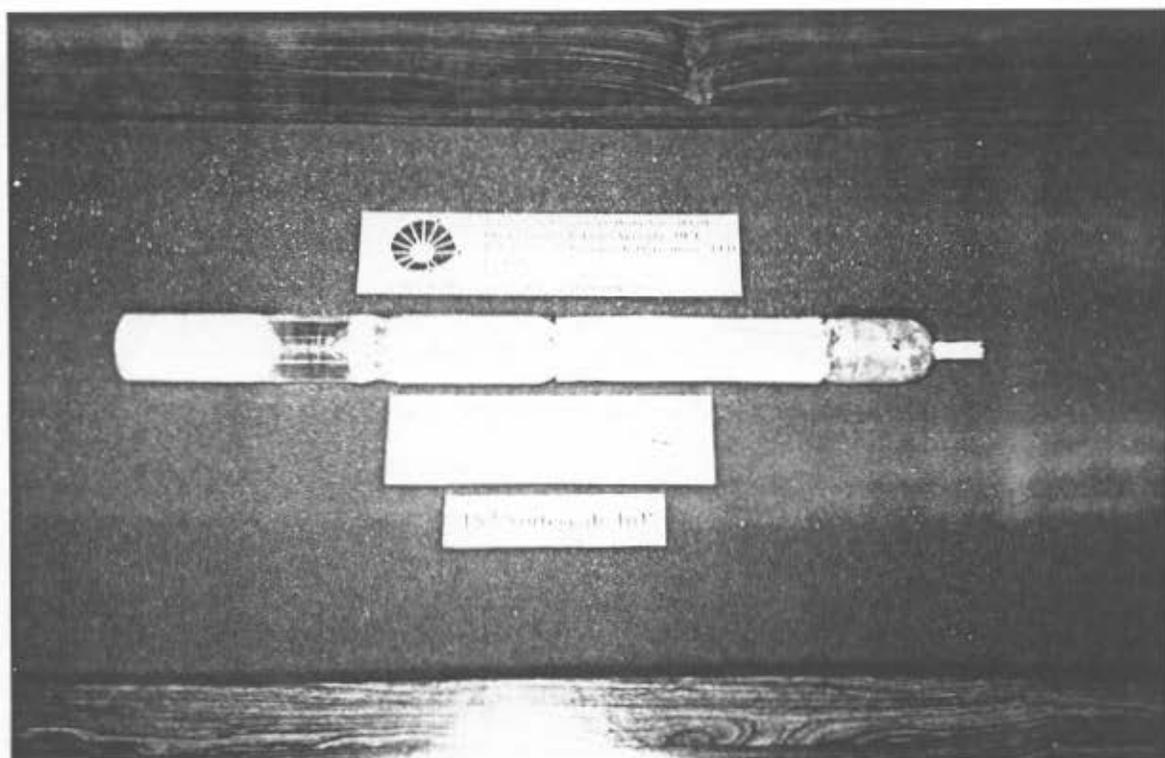


Figura 4.29: Ampola da 18ª síntese de **InP**.

A região dos contornos de grãos cristalinos atua como armadilha de impurezas residuais do cristal. Embora o propósito deste trabalho não seja a obtenção de **InP** monocristalino, desenvolvemos um novo formato de cadinho (figura 4.30) para tentar favorecer um crescimento com menor número de domínios cristalinos, melhorando assim as características (ótica, elétrica) do material crescido.

Na região da garganta na figura 4.30 esperamos que apenas uma orientação cristalina prevaleça e passe para parte superior do cadinho, gerando assim um monocristal. Dois desses cadinhos foram confeccionados para serem testados nesta e na próxima síntese.

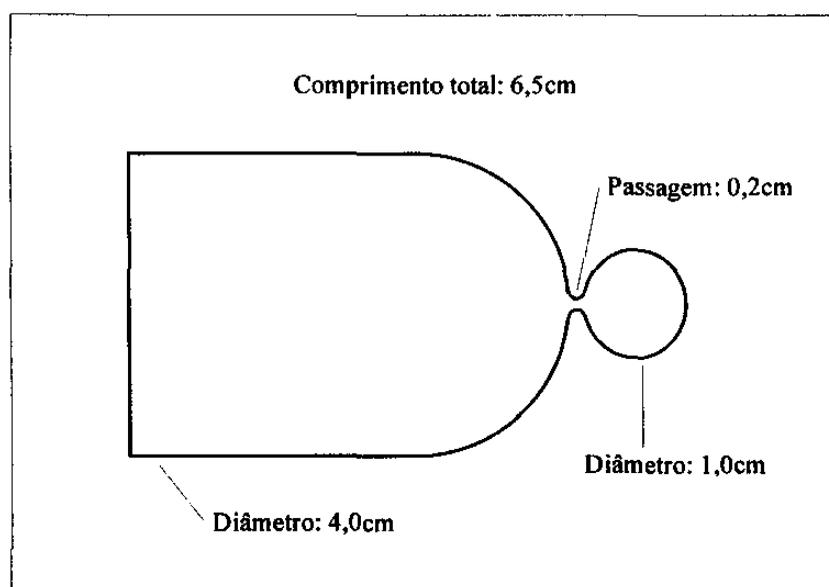


Figura 4.30: Cadinho com estreitamento.

Também para favorecer a formação de apenas um domínio cristalino, a velocidade nominal de deslocamento da ampola no forno foi alterada de 5 para 4mm/dia se aproximando mais da velocidade de crescimento, estimada em 3mm/dia [4.7].

A temperatura da região do Fósforo no forno foi aumentada de 460°C para 470°C. Queremos verificar se podemos observar algum efeito do conseqüente aumento da pressão de Fósforo no interior da ampola, estimada próxima de 4atm a 460°C e 5atm para 470°C [4.11].

A massa inicial de Fósforo foi reduzida de 37g para 30g para diminuir a quantidade de Fósforo residual no final da síntese. As condições de crescimento:

- Ampola nº3 (figura 4.16), cadinho com estreitamento (figura 4.30)
- Limpeza química com EXTRAM[®], base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 15 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 30\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 250,25\text{h}$ (10,4 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 23^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 82,75\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 3,0\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} \sim 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ fina camada de Índio envolvendo grande parte do cristal
- ⇒ borda final assimétrica com início de formação de dendritos tubulares (figura 4.31)
- ⇒ quebra do cadinho na retirada do **InP**, devido principalmente à camada de Índio entre o cristal e o Quartzo
- ⇒ apenas algumas pedras de Fósforo residual no fundo da ampola, em quantidade bem menor quando comparada com as síntese nº15 a nº18
- ⇒ presença de gotículas no fundo da ampola (semelhante ao processo anterior)

Infelizmente o cadinho não contribuiu para um crescimento monocristalino. Pelo corte do cadinho exatamente acima da garganta pudemos observar que mais de uma orientação cristalina passou para a parte de cima gerando o policristal. A garganta deveria ser mais estreita ($< 2\text{mm}$), mas isto, muito provavelmente, impediria a passagem do Índio para a bulbo inferior, devido à sua grande tensão superficial.

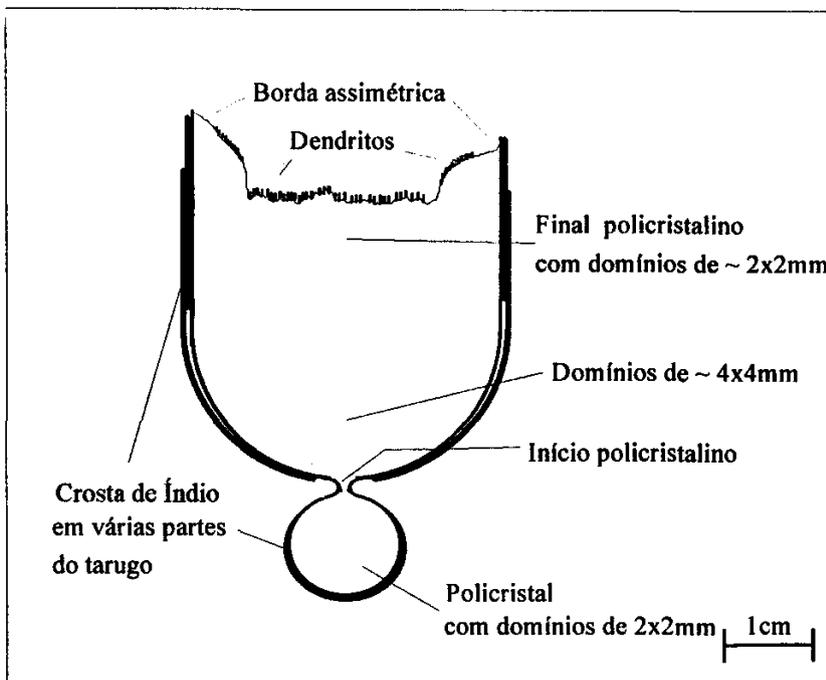


Figura 4.31: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 19ª síntese.

A camada de Índio residual indica que não houve pressão de Fósforo suficiente na superfície da solução de Índio (conclusões das primeiras sínteses, item 3.3). Uma explicação plausível veria do fato do cadinho com bulbo dificultar a passagem de Fósforo do fundo da ampola, como ilustra a figura 4.32.

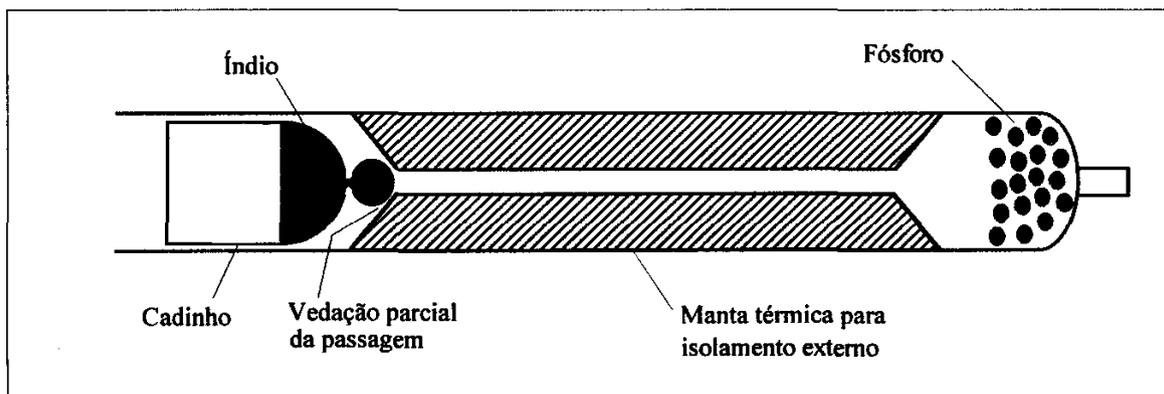


Figura 4.32: Encaixe entre o bulbo do cadinho e a ampola de síntese.

4.4.11 - Síntese nº20

Esta foi a segunda e última tentativa com o mesmo tipo de cadinho usado no processo anterior.

As condições de crescimento:

- Ampola nº3 (figura 4.20), cadinho com estreitamento (figura 4.30)
- Limpeza química com EXTRAM[®], base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 16 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 30\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 307\text{h}$ (12,8 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1005^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 23^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 85\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,0\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} \sim 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ fina camada de Índio envolvendo algumas regiões do cristal
- ⇒ borda final mais regular que na síntese nº19 (figura 4.33)
- ⇒ quebra do cadinho na retirada do **InP**, devido principalmente à reação entre o cristal e o Quartzo
- ⇒ pequena quantidade de Fósforo residual

Comprovando o resultado da síntese anterior, o cadinho com estreitamento não contribuiu para um crescimento monocristalino. Entretanto diminuiu a região do tarugo coberta com Índio e ainda, a borda final do tarugo é mais regular que no **InP**#19, provavelmente devido ao maior tempo de crescimento (2,4 dias a mais).

Na abertura da ampola, verificamos que o bulbo do cadinho estava grudado na saída para o fundo da ampola (figura 4.32), preso por uma camada de **InP**.

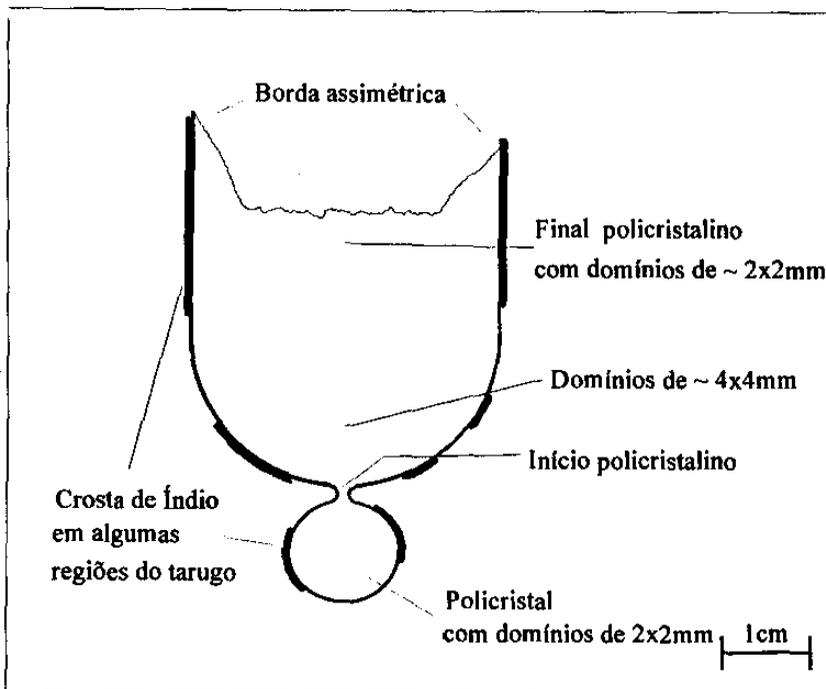


Figura 4.33: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 20ª síntese.

O sistema de refrigeração local, mencionado no item 4.4.7, entrou em operação a partir desta síntese. Este sistema é constituído de um aparelho convencional de ar-condicionado controlado eletronicamente em função de uma sensor de temperatura. O circuito eletrônico de controle foi projetado pelo Eng. Clóvis E. M. de Oliveira, do nosso grupo de pesquisa (LPD).

Como resultado, a variação máxima de temperatura na sala de síntese caiu de 10°C para apenas 2°C, e também, uma diminuição das oscilações na temperatura do forno.

4.4.12 - Síntese nº21

Usualmente [4.12, 4.13], e também no nosso trabalho, utilizam-se cadinhos de Quartzo para a síntese, devido ao seu baixo custo e facilidade de manuseio. Entretanto, durante o longo período da síntese, ocorre a reação entre as paredes de SiO_2 e a solução de **In-P** e o próprio **InP** resultando na quebra do cadinho no resfriamento do forno, além da contaminação pelo Silício, principal impureza dopante do **InP** [4.14].

Como alternativa, pretendíamos testar Alumina e Zircônia, mas não foi possível obter cadinhos destes materiais. Outra possibilidade seria o carbono-vítreo (*glassy-carbon*) [4.15, 4.16], sintetizado a partir solução polimérica de carbono. Este material possui várias

das propriedades desejáveis para uso nos processos de crescimento de cristais: refratário, alta resistência a corrosão química, baixa pressão de vapor, impermeabilidade a gases e líquidos, moldável em diversas formas, grande dureza, alta resistência a impacto térmico.

Adquirimos então, um cadinho de carbono-vítreo (figura 4.34), da empresa brasileira FRACTAL TECNOLÓGICA [4.17], para verificar seu comportamento na síntese de **InP**. O custo é equivalente a 2× o custo de um cadinho de Quartzo comercial.

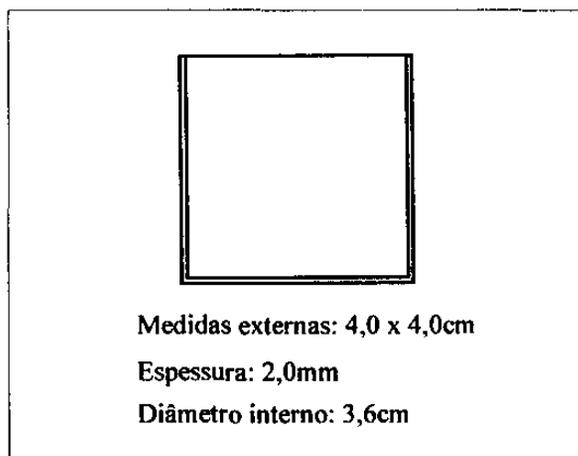


Figura 4.34: Dimensões e formato do primeiro cadinho de carbono-vítreo utilizado.

Com uma quantidade inicial de Fósforo novamente igual a 37g, estas foram condições de crescimento:

- Ampola nº3 (figura 4.20), cadinho de carbono-vítreo (figura 4.34)
- Limpeza química com EXTRAM[®], base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 16 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 37\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_S = 288,25\text{h}$ (12 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 1000^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 20^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 72\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 3,95\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} \sim 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ o **InP** não aderiu no carbono-vítreo, porém, na retirada do tarugo, o cadinho quebrou devido à uma leve deformação do seu formato cilíndrico
- ⇒ não visualizamos também nenhum ataque da superfície do cadinho
- ⇒ cristal repleto de bolhas no início e nas laterais e também no seu interior
- ⇒ Índio totalmente consumido a exceção de inclusões no interior do tarugo
- ⇒ borda final bastante irregular (figura 4.35)
- ⇒ presença de gotículas na região do Fósforo

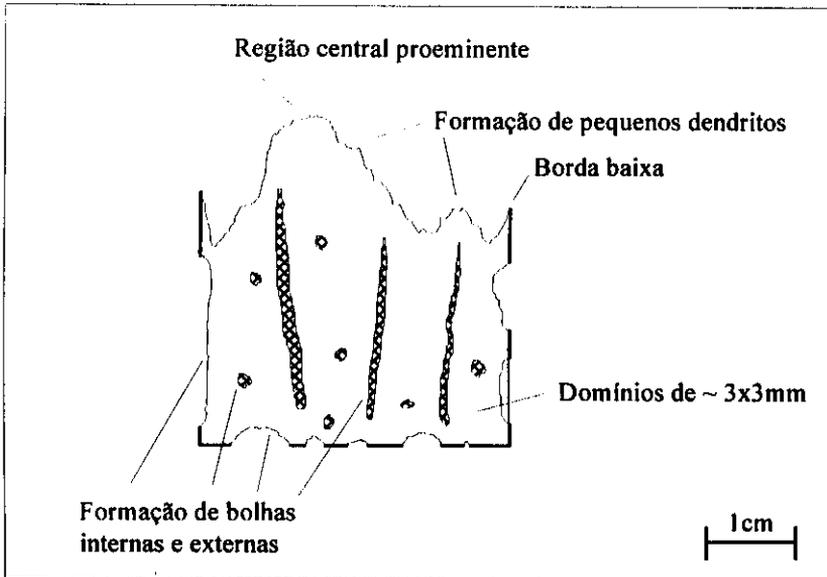


Figura 4.35: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 21ª síntese.

Para explicar o motivo pelo qual o tarugo apresentou as características citadas, devemos mencionar inicialmente que o carbono-vítreo é ótimo condutor térmico em relação ao Quartzo (isolante). Consequentemente, podemos afirmar que o gradiente de temperatura ao longo do cadinho foi praticamente anulado. A falta de um bom gradiente de temperatura significou a ausência de uma direção preferencial de crescimento o que causou a migração de Fósforo para diversas regiões do cristal, termodinamicamente mais favoráveis ao crescimento do **InP**, e, provocando a formação das bolhas. Ainda, aliberação de impurezas residuais de fabricação do próprio cadinho pode ser responsável pelas bolhas formadas na superfície do cristal [4.18].

Um novo cadinho foi encomendado, agora com uma pequena conicidade interna para evitar que o tarugo fique entalado na retirada.

4.4.13 - Síntese nº22

Com a experiência da síntese nº21 nos confrontamos com a necessidade de aumentar mais o gradiente de temperatura. O conceito aplicado na concepção das ampolas nº1 e nº2 nos itens 4.4.2 e 4.4.5, respectivamente, foi de isolar as regiões do cadinho e do Fósforo, minimizando a condução térmica. A nova ampola contará agora com um tubo de Quartzo preenchido com grafite em pó e selado à vácuo (figura 4.36). O tubo, que atua como suscepter do cadinho, conecta termicamente a região do Fósforo a 470°C com a região do Índio a 1000°C. O princípio é retirar calor por condução do fundo do cadinho, aumentando assim, o gradiente de temperatura na solução de In-P. O controlador de temperatura da região fria do forno compensa esse fluxo de energia térmica trazido da região quente, reduzindo a potência no elemento resistivo.

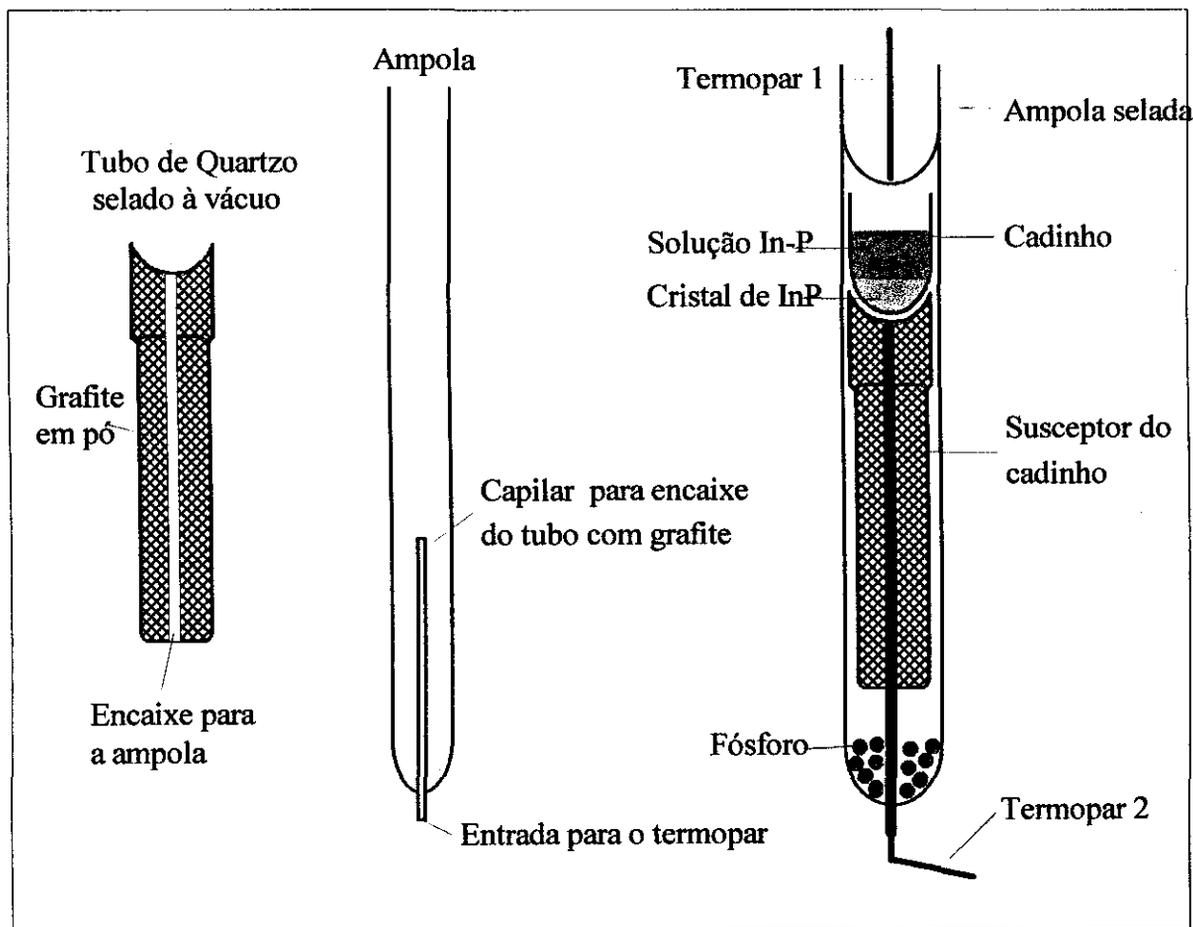


Figura 4.36: Ampola nº4 e tubo com grafite em pó, selado à vácuo.

A introdução de um termopar a 3mm do fundo do cadinho, através do tubo capilar fixado no fundo da ampola, permitirá uma avaliação mais real do gradiente de temperatura

na região do Índio. Testaremos este novo conjunto com um cadinho de Quartzo convencional. As figuras 4.37 e 4.38 mostram a ampola antes e após a síntese de **InP**, respectivamente:

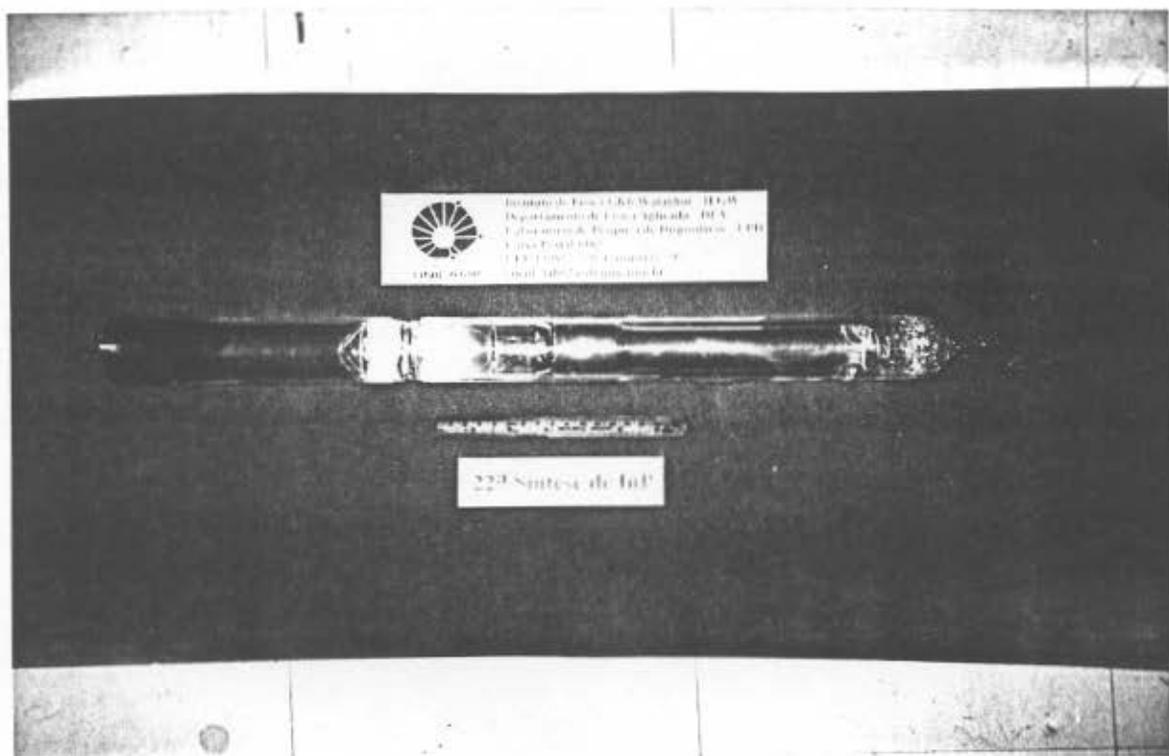


Figura 4.37: Ampola da 22ª síntese antes do crescimento.



Figura 4.38: Ampola da 22ª síntese após o crescimento.

Para entrarmos numa faixa de maior gradiente de temperatura posicionamos a ponta do cadinho em 950°C, como nas sínteses nº11 a nº13. A seguir, as condições de crescimento:

- Ampola nº4, cadinho de Quartzo - (figura 4.36)
- Limpeza química com EXTRAM[®], base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 16 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 35,9\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^\circ\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^\circ\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^\circ\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^\circ\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_s = 324,75\text{h}$ (13,5 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^\circ\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^\circ\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 37^\circ\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 44\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,95\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} \sim 125\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ percebemos, durante a selagem, uma provável presença de carbono, oriunda da peça com grafite em pó, formando bolhas entre as paredes de Quartzo fundentes
- ⇒ Tarugo com o início monocristalino e predominância de um único domínio cristalino em boa parte do cristal
- ⇒ Índio totalmente consumido a exceção de inclusões no interior do tarugo
- ⇒ menor reação entre o **InP** e o cadinho, que só aderiu na borda do tarugo
- ⇒ borda final bastante alta e simétrica (figura 4.39)
- ⇒ presença de gotículas na região do Fósforo

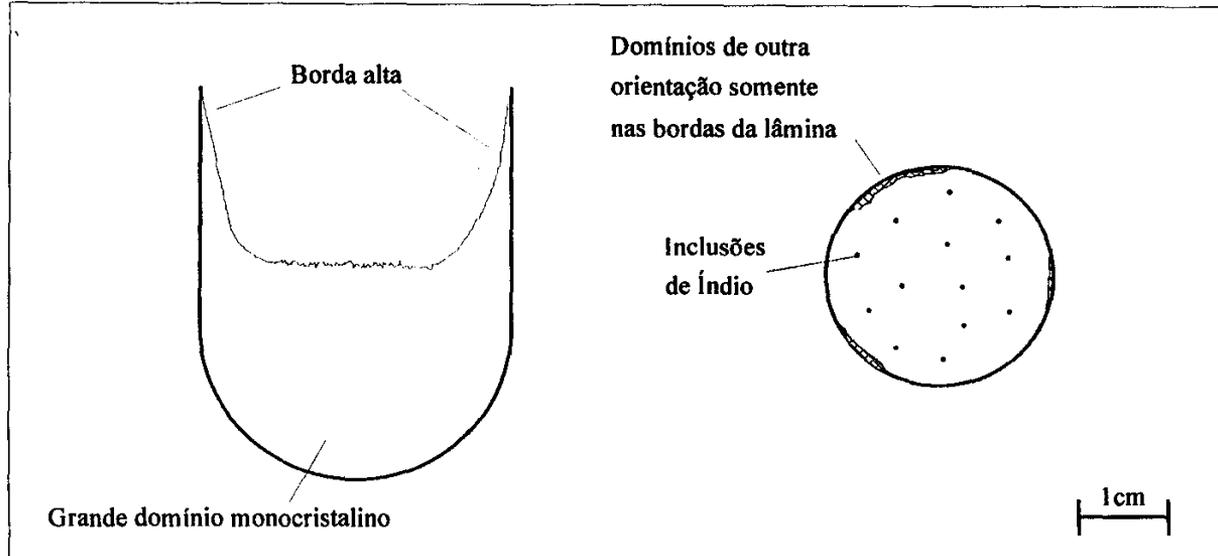


Figura 4.39: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 22ª síntese.

No diagrama da figura 4.40 podemos ver a diferença no gradiente de temperatura pela inclinação das curvas obtidas do termopar acima do cadinho (Termopar 1) e do termopar que acompanha o fundo do cadinho (Termopar 2).

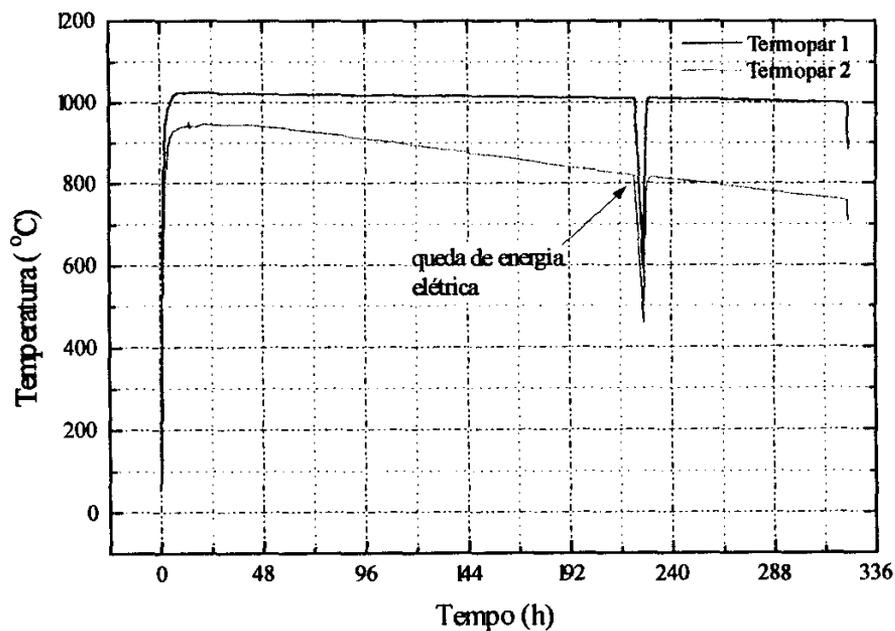


Figura 4.40: Gráfico da temperatura em função do tempo da 22ª síntese.

A figura 4.41 mostra somente os dados do termopar nº2, indicando o percurso da ponta do cadinho do início ao fim da síntese.

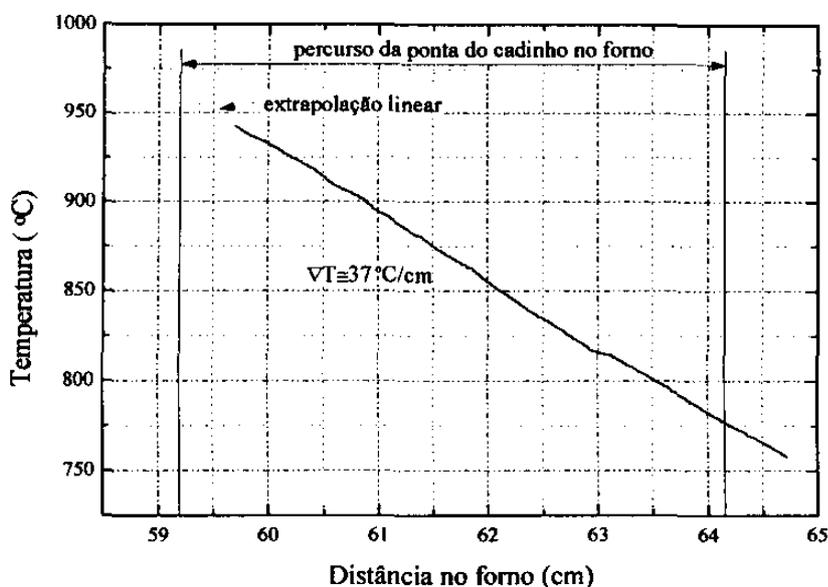


Figura 4.41: Perfil de temperatura em função da distância percorrida dentro do forno.

A configuração de ampola adotada provou sua eficiência possibilitando a aquisição de dados mais realistas do crescimento, e também, no aumento do gradiente de temperatura na região do cadinho. Em suma, foi o melhor tarugo de **InP** obtido com a utilização de cadinhos de Quartzo.

4.4.14 - Síntese nº23

Retomamos as experiências com o carbono-vítreo, mostrado na figura 3.42, com um novo formato de cadinho para evitar o entalamento do cristal na retirada.

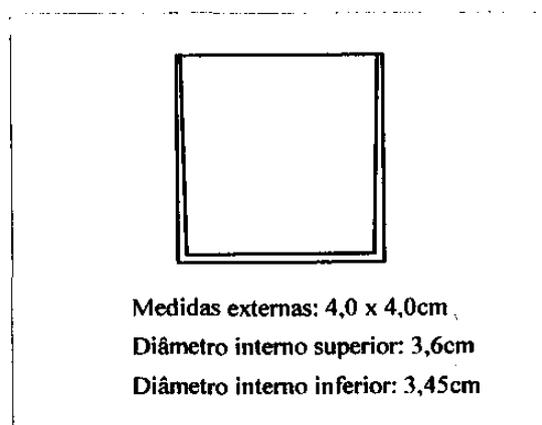


Figura 4.42: Cadinho de carbono-vítreo com leve conicidade no interior.

Preenchemos o vão entre o cadinho, de fundo chato, e o susceptor (tubo com grafite em pó) com grânulos de carbono-vítreo, proveniente do cadinho quebrado na 21ª síntese (figura 4.43).

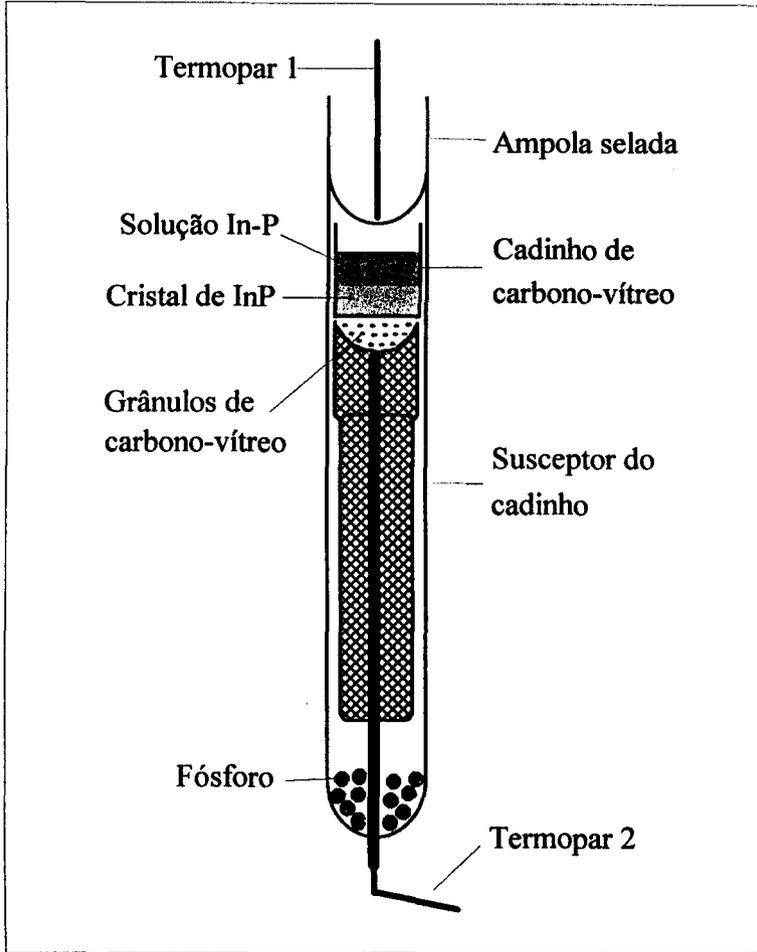


Figura 4.43: Posicionamento do cadinho sobre o susceptor.

Como nosso estoque de Fósforo *grade 1* (J.M.) acabou, passamos a utilizar Fósforo *grade A1* (J.M.) de pureza um pouco superior segundo o fabricante. Na seqüência, as condições de crescimento:

- Ampola nº4 (figura 4.36), cadinho de carbono-vítreo (figura 4.42)
- Limpeza química com EXTRAM®, base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 17 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 34\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$

- Tempo de síntese: $\tau_s = 303,5h$ (12,6 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^\circ C$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^\circ C$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 37^\circ C/cm$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 61,5h$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,3cm$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4cm/dia$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{InP} \sim 125g$

Resultados observados:

- ⇒ o **InP** não aderiu no carbono-vítreo
- ⇒ não visualizamos também nenhum ataque da superfície do cadinho
- ⇒ o tarugo foi retirado do cadinho sem nenhuma dificuldade
- ⇒ menor formação de bolhas que na primeira síntese com carbono-vítreo
- ⇒ Índio totalmente consumido
- ⇒ borda final bastante irregular (figura 4.44)
- ⇒ presença de gotículas na região do Fósforo

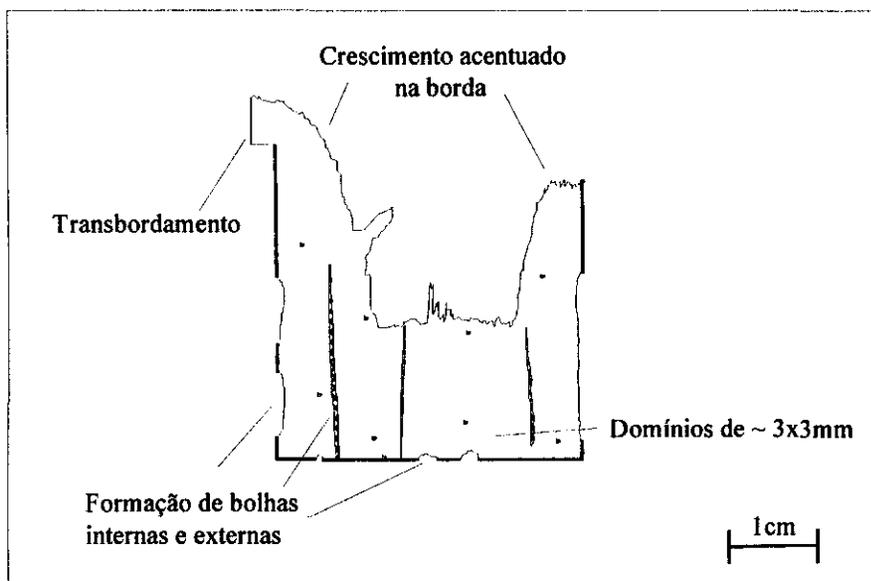


Figura 4.44: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 23ª síntese.

A borda protuberante e espessa indica que as paredes do cadinho estavam a uma temperatura menor que a região central. A condução pelo fundo do cadinho favorece esta situação. O perfil do tarugo da 21ª síntese (figura 4.35) mostra, ao contrário, a região central mais volumosa que as bordas. Naquela condição, sem o uso do susceptor com grafite, as paredes do cadinho estavam mais quentes que o centro, onde o crescimento era termodinamicamente mais favorável.

O gerador de energia elétrica citado no item 3.2.4 do capítulo 3, foi conectado ao sistema de síntese. Este já deveria ter entrado em funcionamento numa breve queda de energia que ocorreu no meio do processo. Entretanto, por uma fatalidade, um dos parafusos de fixação do rotor se soltou entre o estator e o próprio rotor, travando o gerador que estava em alta rotação. Ficamos por isso, sem uma fonte alternativa de energia elétrica até o final deste trabalho.

4.4.15 - Síntese nº24

Em substituição aos grânulos de carbono-vítreo para acomodação do cadinho, a figura 4.45 mostra a peça feita com grafite de alta pureza.

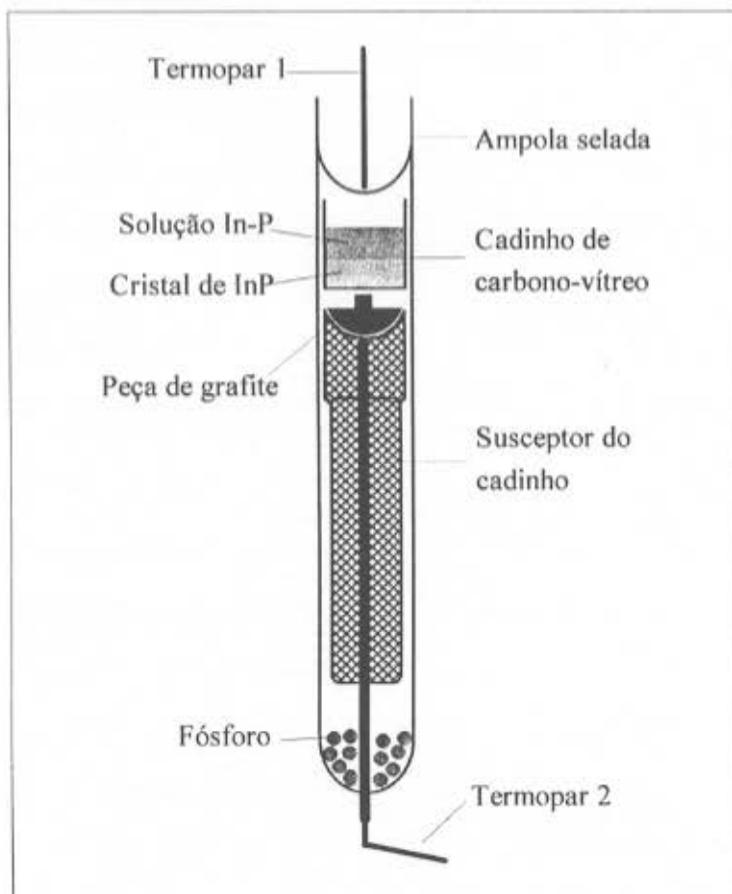


Figura 4.38: Peça de grafite para acomodação do cadinho sobre o susceptor de Quartzo.

Mais que um simples suporte, esta peça permitirá a condução térmica apenas através da área central do fundo do cadinho. Consequentemente, com o centro mais frio que as bordas, minimizamos o problema de nucleação preferencial nas paredes do cadinho, que ocorreu na última síntese.

Utilizamos o Índio de outro fabricante (J.M.), na forma de barrinhas de 9g e com a mesma pureza de 99,9999% (6N). Assim, podemos colocar uma quantidade um pouco menor (10 barrinhas de 9g ao invés de duas de 51g) para evitar um transbordamento de **InP**.

As condições de crescimento:

- Ampola nº4 (figura 4.36), cadinho de carbono-vítreo (figura 4.42)
- Limpeza química com EXTRAM[®], base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 16 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 90\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 30,9\text{g}$
- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg. Índio}} \sim 770^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg. Fósforo}} \sim 465^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 740^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_{\text{S}} = 281,5\text{h}$ (11,7 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_{\text{G}} = 950^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_{\text{F}} = 470^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 42^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_{\text{M}} = 90,25\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 3,45\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_{\text{M}} = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 114\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ início com grandes domínios cristalinos
- ⇒ formação de algumas bolhas apenas ao redor do cristal, não mais no seu interior
- ⇒ Índio totalmente consumido (apenas inclusões nas lâminas)
- ⇒ final do tarugo bem mais regular que nas sínteses 21 e 23 (figura 4.46)
- ⇒ presença de algumas gotículas na região do Fósforo
- ⇒ definitivamente o **InP** não adere no carbono-vítreo e também não o ataca
- ⇒ o tarugo foi retirado do cadinho sem nenhuma dificuldade

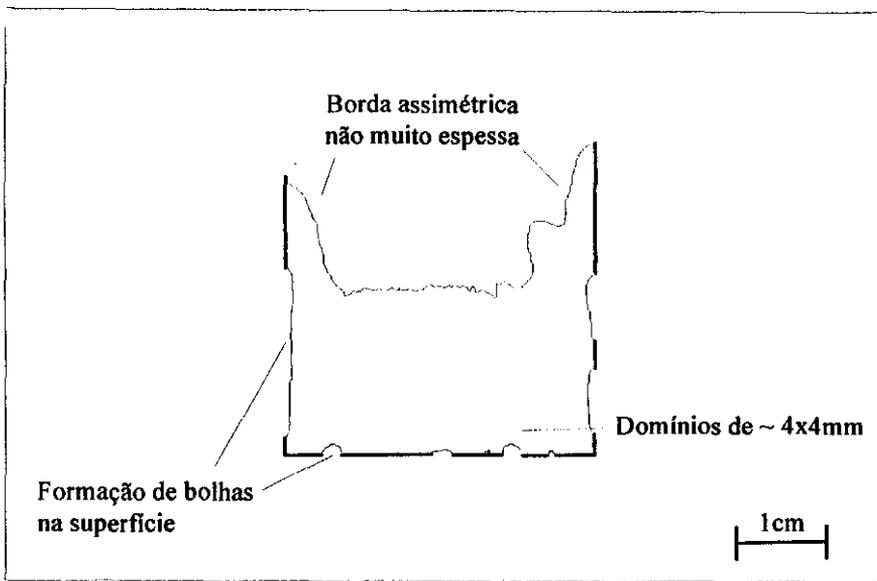


Figura 4.46: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 24ª síntese.

Este resultado já é significativamente melhor que as tentativas anteriores. A peça de grafite cumpriu seu papel na distribuição da temperatura no cadinho. O perfil mais ameno da borda (figura 4.46) já pode ser comparado com o obtido nas sínteses que utilizam cadinhos de Quartzo.

4.4.16 - Síntese nº25

Como não houve transbordamento de **InP** na 24ª síntese, voltamos a utilizar o Índio em barras de 51g da MCP.

O cadinho de carbono-vítreo passou por um processo de purificação em separado após a limpeza química usual e durante o tratamento térmico dos recipientes de crescimento. Na câmara de crescimento do sistema Czochralski do grupo, o cadinho foi tratado termicamente a 1500°C sob vácuo de 3×10^{-2} torr.

Finalmente, reutilizando o cadinho da síntese nº24, as condições de crescimento foram:

- Ampola nº4 (figura 4.36), cadinho de carbono-vítreo (figura 4.42)
- Limpeza química com EXTRAM®, base e ácido fortes (item 4.4.9)
- Duração total (preparação e síntese): 20 dias
- Massa inicial dos elementos: $m_{\text{Índio}} = 102\text{g}$, $m_{\text{Fósforo}} = 36,3\text{g}$

- Tratamento térmico dos recipientes: $T_{\text{Reg.Índio}} \sim 850^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Reg.Fósforo}} \sim 460^{\circ}\text{C}$
- Tratamento térmico dos elementos: $T_{\text{Índio}} \sim 800^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Fósforo}} \sim 300^{\circ}\text{C}$
- Tempo de síntese: $\tau_S = 315,75\text{h}$ (13,1 dias)
- Temperatura de crescimento (na ponta do cadinho): $T_G = 950^{\circ}\text{C}$
- Temperatura na região do Fósforo: $T_F = 470^{\circ}\text{C}$
- Gradiente de temperatura calculado: $\nabla T = 40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$
- Motor de movimentação da ampola acionado após: $\tau_M = 24\text{h}$
- Distância percorrida pela ampola: $D = 4,95\text{cm}$
- Velocidade do motor: $V_M = 0,4\text{cm}/\text{dia}$
- Massa do tarugo de **InP**: $m_{\text{InP}} = 127\text{g}$

Resultados observados:

- ⇒ início com grandes domínios cristalinos
- ⇒ formação apenas de um anel de pequenas bolhas ao redor do cristal
- ⇒ Índio totalmente consumido (apenas inclusões nas lâminas)
- ⇒ final do tarugo de borda um pouco menor que na síntese 24 (figuras 4.47 e 4.48)
- ⇒ presença de algumas gotículas na região do Fósforo
- ⇒ o tarugo foi retirado do cadinho sem nenhuma dificuldade
- ⇒ observada a presença de um anel condutor de carbono na parede da ampola na região do cadinho

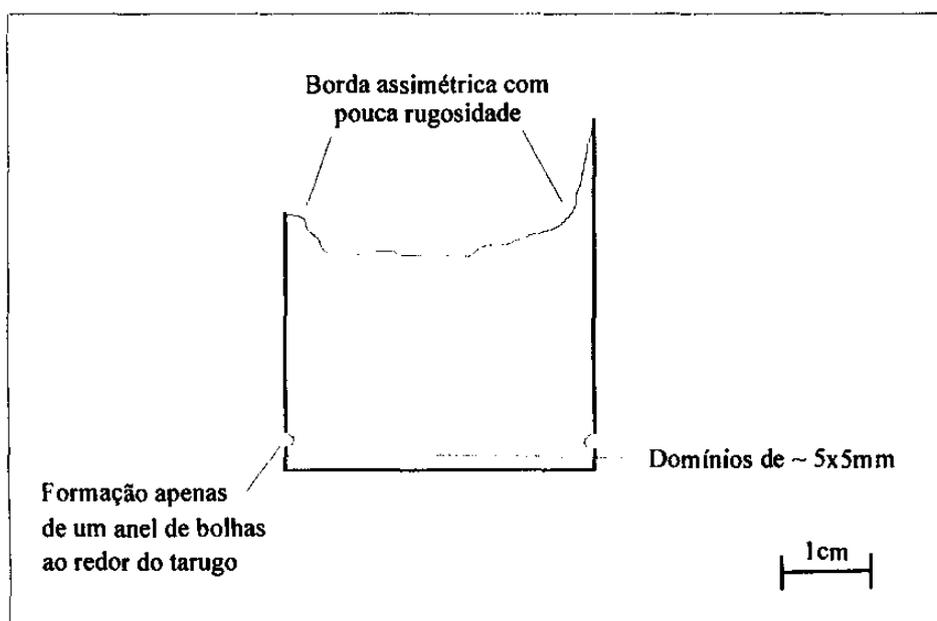


Figura 4.47: Ilustração de um corte longitudinal do tarugo da 25ª síntese



Figura 4.48: Tarugo da 25ª síntese ao lado do cadinho de carbono-vítreo.

A figura 4.49 mostra ainda as lâminas cortadas do tarugo para a etapa de caracterização:



Figura 4.49: Lâminas do 25º tarugo de InP.

Esta última síntese mostra uma nítida melhora das características macroscópicas do cristal. Na etapa de caracterização (capítulo 5) compararemos os resultados das propriedades elétricas e óticas do material obtido, para avaliar melhor a influência das condições de crescimento.

4.5 - Comentários sobre as características do InP sintetizado

No crescimento pelo método SSD, o cadinho dentro da ampola é posicionado num gradiente de temperatura com a superfície da solução de Índio a uma temperatura mais alta que no fundo do cadinho. A temperatura máxima na região quente do forno é de 1040°C devido à limitação imposta pelo homogenizador de temperatura (item 3.2.3). Nas temperaturas de crescimento utilizadas para o InP por SSD de 950°C e 1000°C [4.19] o gradiente de temperatura é então menor na região superior da solução de Índio, não sendo portanto constante ao longo do cadinho onde a síntese ocorre como mostra a figura 4.50.

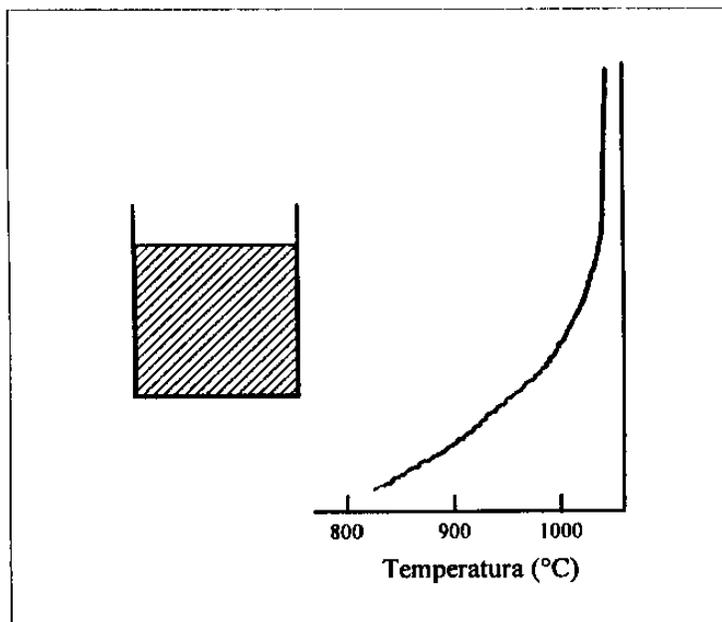


Figura 4.50: Diagrama do gradiente de temperatura ao longo do cadinho de síntese.

Na situação em que o volume inicial da solução de Índio (V_{In}) já estiver consumido, podemos expressar aproximadamente o volume de InP crescido (V_{InP}) como segue:

$$V_{InP} = V_{In} \times \rho_{In}^M / \rho_{InP}^M \approx 2 V_{In} \quad (1)$$

onde $\rho_{In}^M = 7,31\text{g/cm}^3$ e $\rho_{InP}^M = 4,79\text{g/cm}^3$ são as densidades molares da solução de Índio e do InP, respectivamente. Assim, durante a síntese no cadinho cilíndrico, a frente de crescimento ou interface entre a solução e o cristal se move a uma taxa de crescimento V

enquanto a superfície da solução que reage com o Fósforo sobe aproximadamente a uma taxa de $V/2$. Ou seja, enquanto durar a solução de Índio, tanto a frente de crescimento quanto a superfície que reage com o Fósforo se deslocam no sentido da maior temperatura no forno.

A profundidade da solução ou espaço entre a frente de crescimento e a superfície que reage com o Fósforo diminui e, conseqüentemente, a diferença de temperatura e o gradiente de temperatura ficam menores. Isto ocorre mesmo com o deslocamento da ampola a uma velocidade próxima à do crescimento no sentido de maior gradiente de temperatura.

O efeito deste comportamento, aliado a flutuações de temperatura no forno, é o principal responsável pela diminuição do tamanho dos domínios cristalinos no sentido de crescimento principalmente a partir da segunda metade do cristal [4.19], aliás como foi observado em todos os nossos tarugos.

A taxa de crescimento no método SSD é independente do diâmetro do cadinho, pois é limitada apenas pela difusão de Fósforo na solução [4.20]. Devido a isso tarugos de mesmo comprimento e diferentes diâmetros podem ser sintetizados no mesmo período de tempo. Com este fato em mente projetamos o sistema para comportar cadinhos de até 4cm de largura resultando em cristais de 3,7cm de diâmetro para compensar assim as baixas taxas de crescimento.

Contudo, alguns problemas acompanham a produção de tarugos de maior diâmetro como nos pudemos observar ao longo do trabalho.

Durante o processo de resfriamento após a síntese alguns dos tarugos feitos em cadinhos de Quartzo chegaram a trincar o que não ocorreu nenhuma vez com os cristais de diâmetro menor (1,0cm) obtidos nos primeiros processos. No resfriamento, a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o InP e o SiO_2 , materiais que reagiram durante o crescimento (equação 1 do item 2.1.4), causam as trincas observadas [4.19].

O tamanho dos domínios cristalinos aumenta com o diâmetro do cristal devido à menor influência dos domínios gerados próximos às paredes internas do cadinho, como constatamos comparando os primeiros tarugos com os últimos doze produzidos. Em contrapartida o final dos cristais têm uma morfologia bastante irregular na grande maioria dos casos. O gradiente de temperatura na direção axial, como foi exposto acima, é menor na região de maior temperatura que corresponde à segunda metade do tarugo (figura 4.50). Na direção radial a temperatura é provavelmente maior na região central que nas bordas e assim o crescimento perto das bordas do cadinho se dá antes da parte central onde restará

um buraco quando todo Índio for consumido (este efeito se torna menos relevante para os cadinhos de menor diâmetro). Ainda mais, o tamanho dos domínios cristalinos diminuiu devido a maior influência das bordas na nucleação.

Praticamente todos os tarugos crescidos com diâmetro de 3,7cm apresentaram um formato de buraco no seu final sobre uma região com domínios cristalinos muito pequenos, endoçando este raciocínio apresentado. Especificamente, no caso do **InP**#13 o final foi bastante regular devido grande tempo de síntese (17 dias), fazendo com que o cadinho avançasse mais para dentro do forno onde o gradiente de temperatura é maior, reduzindo assim o efeito, no final do tarugo, do gradiente de temperatura na direção radial.

A porosidade existente no final dos cristais com dendritos e protuberâncias possivelmente resultam de uma rápida cristalização com falta de Fósforo, isto devido à acelerada taxa de resfriamento dentro da ampola quando o sistema é desligado [4.21].

4.6 - Sumário do trabalho realizado

Numa primeira etapa foi construído um forno para a síntese onde foram obtidos inicialmente 9 pequenos tarugos de **InP** policristalino com 7g e 1,0cm de diâmetro. Entretanto, os tarugos continham ainda grandes regiões de Índio residual. Este problema foi resolvido aumentando-se a pressão de Fósforo no interior da ampola até que ocorresse o consumo total do Índio à exceção de inclusões ao longo do tarugo, inerentes ao método de crescimento via solução (item 2.1.4).

Verificada a aplicabilidade do método **SSD**, um novo forno de síntese foi desenvolvido visando otimizar o controle da temperatura durante o processo. Com o novo sistema foram sintetizados tarugos livres de regiões residuais de Índio confirmando as experiências adquiridas das sínteses no antigo forno.

A partir da 11^a síntese aumentamos o tamanho da ampola e obtivemos tarugos com 125g e 3,7cm de diâmetro nas mesmas condições de temperatura de crescimento testadas anteriormente.

A etapa de preparação para o crescimento compreende a limpeza das peças de Quartzo e o tratamento térmico à vácuo do Índio e Fósforo com a finalidade de diminuir a densidade residual de dopantes (impurezas) do **InP** e, conseqüentemente, aumentar a qualidade elétrica e ótica do cristal. Assim, o processo de limpeza química e a temperatura do tratamento térmico foram modificados ao longo das sínteses para verificar sua influência na pureza do **InP** obtido.

Também outras configurações de ampolas foram implementadas para melhorar o gradiente de temperatura no forno dando continuidade ao trabalho de otimização do processo de síntese para melhorar as características do cristal.

As sínteses realizadas com cadinhos de Quartzo, apesar das diferenças morfológicas entre os tarugos e em função dos respectivos resultados de caracterização do capítulo 5, mostram que o sistema projetado está bem adaptado para o crescimento de InP pelo método SSD.

Uma pesquisa sobre materiais alternativos para os cadinhos indicou o carbono-vítreo como substituto ao Quartzo, largamente utilizado, devido ao seu baixo custo e facilidade de obtenção, se comparado por exemplo ao de Nitreto de Boro Pírolítico (*Pyrolytic Boron Nitride* - PBN). Com o cadinho de Quartzo ocorre entretanto a reação entre as paredes de SiO₂ e a solução de In-P (item 2.1.4) resultando na quebra do cadinho no final do processo, além da contaminação do InP pelo Silício.

Nas sínteses realizadas com o carbono-vítreo não houve aderência entre o InP e as paredes do cadinho. As medidas de caracterização elétrica e ótica do capítulo seguinte irão mostrar que a principal vantagem em utilizar o carbono-vítreo está na sua reutilização, dado que não reage com o cristal. O próprio processo de fabricação, realizado aqui no Brasil pela FRACTAL TECNOLÓGICA, deve ser otimizado para diminuir a concentração de impurezas oriundas da sinterização do carbono-vítreo. Mas os resultados apontam claramente que podemos atingir as boas características elétricas e óticas obtidas com cadinhos de quartzo para as mesmas condições de crescimento.

Os resultados preliminares deste estudo foram apresentados recentemente na 8ª Conferência Internacional de InP e Materiais Relativos (8th International Conference on InP and Related Materials - 8th IPRM) na Alemanha [4.22, 4.23] com o apoio da FINEP (PADCT 2). A repercussão do trabalho foi excelente pois houve grande interesse de vários pesquisadores na utilização do carbono-vítreo para o crescimento de cristais.

Como fruto desta participação no congresso estabelecemos uma colaboração com pesquisadores da ENIRISORSE, Centro Ricerche Venezia na Itália onde foi feita a caracterização química por GDMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*) do InP crescido (capítulo 5). Ainda, dois artigos de crescimento de InP pela técnica Czochralski com encapsulamento líquido (LEC) usando cadinhos de carbono-vítreo [4.24, 4.25] no trabalho do doutorando Clóvis E. M. de Oliveira do LPD da UNICAMP foram submetidos ao Journal of Crystal Growth, sendo que um já está prestes a ser publicado.

4.7 - Referências bibliográficas

- [4.1] B. Weinert, E. Buhrig & K. Hein, *Cryst. Res. Technol.* 20 (1985) 1055.
- [4.2] N. I. Sax, "*Dangerous Properties of Industrial Materials*", Van Nostrand Reinhold Company (1968), p.1020.
- [4.3] K. W. Benz, E. Bauser, K. Gillessen, A. J. Marshall, J. Hesse, "*Crystals: Growth, Properties and Applications*", Ed. Springer (1980), Vol.3, p.54-56.
- [4.4] A. J. Marshall, K. Gillessen, *J. Crystal Growth* 44 (1978) 651.
- [4.5] K. Sugii, E. Kubota, H. Iwasaki, *J. Crystal Growth* 46 (1979) 289.
- [4.6] J. A. Adamski, *J. Crystal Growth* 60 (1982) 141.
- [4.7] E. Kubota & K. Sugii, *J. Crystal Growth* 68 (1984) 639.
- [4.8] E. Kubota & K. Sugii, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 2983.
- [4.9] W. A. Bonner & H. Temkin, *J. Crystal Growth* 64 (1983) 10.
- [4.10] E. Kubota & A. Katsui, *J. Crystal Growth* 82 (1987) 573.
- [4.11] R. C. Weast, "*Handbook of Chemistry and Physics - 70th Edition*", Ed. CRC Press, p. D-215.
- [4.12] A. Yamamoto & C. Uemura, *Japan. J. Appl. Phys.* 10 (1978) 1869.
- [4.13] R. O. Engh, S. R. Peterson, J. P. Thorne, P. E. Petersen, *Appl. Phys. Lett.* 38 (1981) 243.
- [4.14] E. Kubota, A. Katsui & S. Yamada, *Electron. Letters* 22 (1986) 21.
- [4.15] J. C. Lewis, B. Redfern & F. C. Cowlard, *Solid-State Electronics* 6 (1963) 251.
- [4.16] C. Moreno-Castilla, O. P. Mahajan, P. L. Walker, H. J. Jung, M. A. Vannice, *Carbon* 18 (1980) 271.
- [4.17] A. A. Tanaka, T. A. F. Lassali, J. R. dos Santos Jr., C. Otani, M. C. Rezende, H. A. Polidoro, *J. Braz. Chem. Soc.* 2 (1991) 37.
- [4.18] J. J. Gilman, "*The art and science of growing crystals*", Wiley, New York (1963), p.366.
- [4.19] K. Kaneko, M. Ayabe & N. Isawa, *Japan. J. Appl. Phys.* 18 (1979) 861.
- [4.20] K. Kaneko, M. Ayabe, M. Dosen, K. Morizane, S. Usui, N. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 556.
- [4.21] T. Kobayashi & J. Osaka, *J. Crystal Growth* 67 (1984) 319.

- [4.22] C. R. Miskys, C. E. M. de Oliveira & M. M. G. de Carvalho, "*InP synthesis by the SSD method using glassy-carbon crucibles*", Proc. 8th Int. Conf. on InP and Rel. Mat., Germany, 1996, p. 291.
- [4.23] C. E. M. de Oliveira, C. R. Miskys & M. M. G. de Carvalho, "*Growth of InP single crystal by Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) using glassy-carbon crucibles*", Proc. 8th Int. Conf. on InP and Rel. Mat., Germany, 1996, p. 290.
- [4.24] C. E. M. de Oliveira, M. M. de Carvalho & C. R. Miskys, "*Growth of InP by LEC using glassy-carbon crucibles*", J. Crystal Growth, aceite para publicação em Julho de 1996.
- [4.25] C. E. M. de Oliveira, M. M. de Carvalho, C. A. C. Mendonça, C. R. Miskys, G. M. Guadalupi, M. Battagliarin, M. I. M. S. Bueno, "*Characterization of InP grown by LEC using glassy-carbon, Quartz and PBN crucibles*", J. Crystal Growth, submetido em Novembro de 1996.

5 - Caracterização e discussão dos resultados

A caracterização dos tarugos é feita cortando-se lâminas do seu início, meio e fim, para realização de medidas de Efeito Hall e, em algumas amostras, medidas de Fotoluminescência à 2K.

A caracterização elétrica é feita através da técnica de Van der Pauw [5.1] em amostras com dimensões de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ à $5 \times 5 \text{ mm}^2$ retiradas de um grão monocristalino das lâminas. Na maioria dos tarugos somente foi possível cortar amostras nestas condições das primeiras lâminas, isto, devido ao menor tamanho dos domínios cristalinos no restante do cristal. Os contatos elétricos foram feitos com Índio, a 300°C , sob fluxo de Nitrogênio, nos quatro cantos das amostras. Cada amostra é então soldada com fio num suporte, através de seus contatos, como ilustra a figura 5.1. As medidas elétricas foram realizadas à 300K e à 77K, utilizando o sistema automatizado para medida de efeito Hall construído no LPD [5.2].



Figura 5.1: Amostra de **InP** soldada ao suporte para caracterização elétrica.

Para as medidas de fotoluminescência as lâminas são polidas num processo mecânico-químico utilizando-se uma solução de Bromo-Metanol a 2%. Depois de polidas

cortamos as amostras com as mesmas dimensões usadas para medidas de Efeito Hall. Para a caracterização ótica a 2K foi utilizado um *laser* de Argônio para excitação, e a emissão foi analisada usando um espectrômetro de 0,5m com um detector de Arseneto de Gálio (GaAs) resfriado com Nitrogênio líquido.

Amostras das sínteses nº19, 23 e 24 foram ainda caracterizadas por espectrometria de massa através de descarga elétrica (*Glow Discharge Mass Spectrometry* - GDMS) [5.3] na ENIRISORSE - Centro de Ricerche Venezia, Itália.

As tabelas I e II mostram os dados de caracterização elétrica obtidos das sínteses com cadinho de Quartzo e carbono-vítreo, respectivamente.

Tabela I

InP - Caracterização Elétrica (cadinho de Quartzo)					
InP	n (cm ⁻³)		μ (cm ² /V.s)		θ = N _A /N _D ⁺
	300K	77K	300K	77K	77K
#12	1,5x10 ¹⁵	1,4x10 ¹⁵	4,28x10 ³	4,59x10 ⁴	0,22
#14	1,2x10 ¹⁵	1,2x10 ¹⁵	4,59x10 ³	3,86x10 ⁴	0,42
#15	1,7x10 ¹⁵	1,5x10 ¹⁵	4,32x10 ³	4,55x10 ⁴	0,20
#16	1,6x10 ¹⁵	8,3x10 ¹⁴	3,26x10 ³	4,19x10 ⁴	0,45
#17	2,6x10 ¹⁵	2,4x10 ¹⁵	4,31x10 ³	4,06x10 ⁴	0,12
#18	2,4x10 ¹⁵	1,4x10 ¹⁵	3,68x10 ³	4,36x10 ⁴	0,27
#19	1,6x10 ¹⁵	1,0x10 ¹⁵	3,75x10 ³	4,55x10 ⁴	0,33
#20	3,5x10 ¹⁵	2,7x10 ¹⁵	3,91x10 ³	3,81x10 ⁴	0,12
#22	1,4x10 ¹⁵	1,0x10 ¹⁵	3,89x10 ³	3,82x10 ⁴	0,45

Tabela II

InP - Caracterização Elétrica (cadinho de carbono vítreo)					
InP	n (cm ⁻³)		μ (cm ² /V.s)		θ = N _A /N _D ⁺
	300K	77K	300K	77K	77K
#21	7,3x10 ¹⁶	4,7x10 ¹⁶	2,49x10 ³	3,64x10 ³	0,53
#23	2,7x10 ¹⁷	2,3x10 ¹⁷	2,10x10 ³	2,54x10 ³	0,42
#24	6,8x10 ¹⁵	5,4x10 ¹⁵	4,06x10 ³	2,07x10 ⁴	0,28
#25	7,1x10 ¹⁵	5,3x10 ¹⁵	3,78x10 ³	2,03x10 ⁴	0,30

Observações:

1. Nas tabelas I e II, o fator de compensação $\theta = N_A^-/N_D^+$ representa a relação entre a densidade de aceitadores ionizados (N_A^-) e a densidade de doadores ionizados (N_D^+). Somente os valores de θ a 77K foram colocados nas tabelas, pois para materiais com baixa concentração de portadores ($< 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) a mobilidade dos portadores a 300K é praticamente insensível ao espalhamento de impurezas ionizadas. Sua contribuição para a mobilidade total cai com o aumento da temperatura prevalecendo o espalhamento por fonons na rede. Neste caso, resultados de θ mais confiáveis podem ser obtidos a partir do valor da mobilidade na temperatura do Nitrogênio líquido [5.4].
2. Como existem inclusões de Índio e, possivelmente, contornos de grãos em algumas das amostras colhidas para as medidas de Efeito Hall, estes dados de caracterização podem eventualmente não serem muito confiáveis. Mas, com o auxílio das medidas de fotoluminescência podemos complementar a análise e avaliar a coerência dos resultados da caracterização elétrica.

No gráfico da figura 5.2, com as curvas de θ de 0 a 0,6 [5.4], estão representados todos nossos resultados e também de uma amostra de um tarugo de **InP** comercial, sintetizada pelo método Bridgman (item 2.1.1).

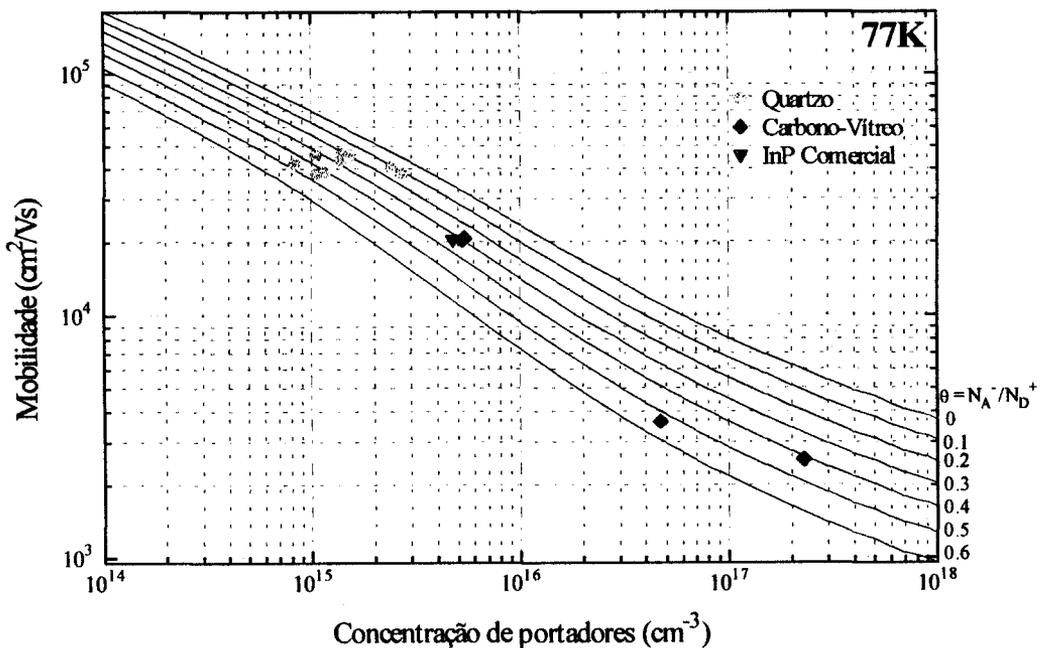


Figura 5.2: Caracterização elétrica do **InP** em relação ao fator de compensação

Podemos visualizar que os melhores resultados foram obtidos com o cadinho de Quartzo: densidade de portadores de $8,3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ a $2,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, mobilidade de carga na faixa de 38100 a $45900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ e fator de compensação variando de 0,12 a 0,45. Os dois últimos crescimentos com o carbono-vítreo têm valores de caracterização elétrica praticamente idênticos à amostra de **InP** comercial. Já em comparação com as sínteses feitas em Quartzo, o **InP** comercial é de inferior qualidade. Para complementar esta avaliação geral, a fotoluminescência da figura 5.3 compara as amostras das sínteses nº12 e nº21 e do **InP** comercial.

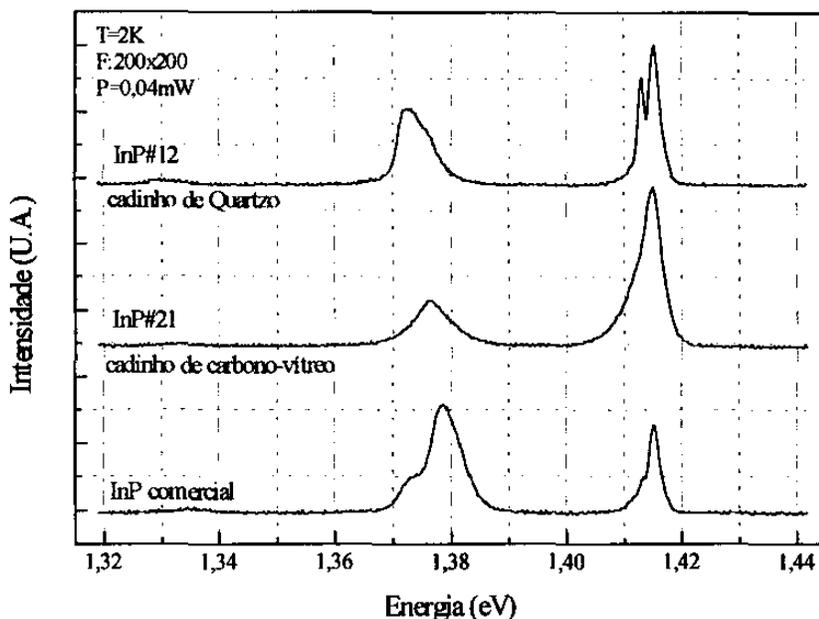


Figura 5.3: Comparação entre as amostras das sínteses nº12, nº21 e do **InP** comercial

Temos picos excitônicos ($\sim 1,415 \text{ eV}$) definidos nos espectros do **InP#12** e do **InP** comercial indicando boa qualidade ótica. Mas, comparando os picos de impurezas em relação aos picos excitônicos em cada uma destas amostras, vemos que para o **InP#12** a banda de impurezas aceitadoras ($\sim 1,375 \text{ eV}$) é menor do que para o **InP** comercial.

No caso do **InP#21** não há picos de éxcitons definidos indicando possivelmente uma maior concentração de impurezas em relação ao **InP#12**. A síntese nº21 foi utilizado o cadinho de carbono-vítreo pela primeira vez e foi observado pela análise de GDMS, a ser discutida a seguir, que o carbono-vítreo ainda não usado contém uma grande quantidade de Enxofre (doador). Estes fatos seriam responsáveis pela indefinição dos picos na região excitônica do espectro do **InP#21** (figura 5.3).

Vamos agora inserir os nossos resultados num gráfico (figura 5.4) com os melhores resultados obtidos por outros autores através das técnicas Bridgman Horizontal (HB), SSD e LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) [5.5].

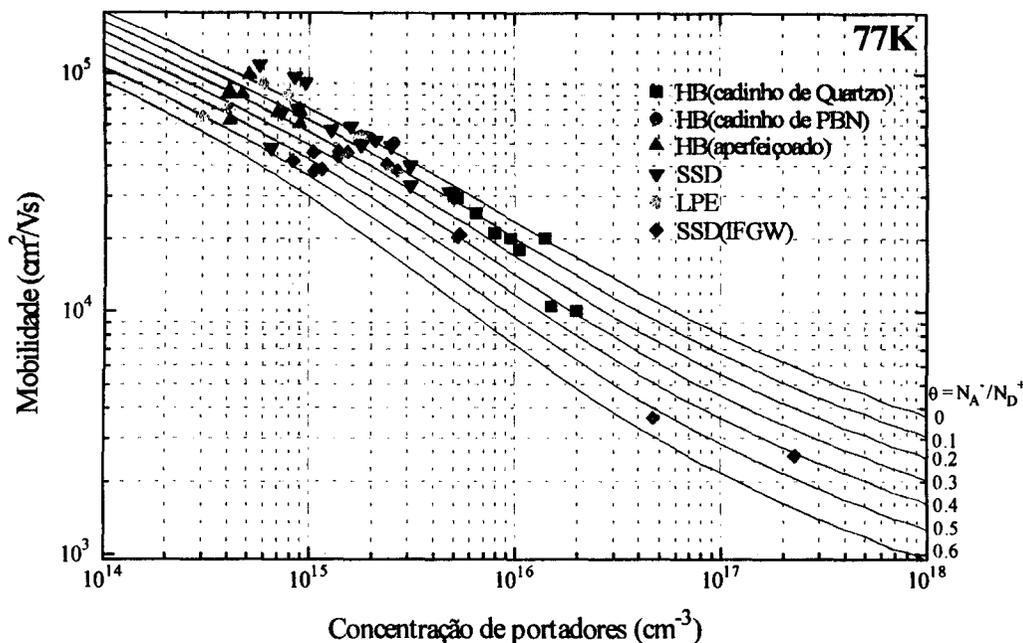


Figura 5.4: Caracterização elétrica, comparação com resultados de outros autores

À exceção dos quatro tarugos crescidos em carbono-vítreo (figura 5.2), a maioria dos nossos resultados estão bem inseridos dentro da gama de dados obtidos por outros autores, tanto para os que utilizaram o mesmo método SSD, quanto para aqueles que adotaram diferentes técnicas de crescimento. Como já pudemos observar com a caracterização de uma amostra de **InP** comercial (figura 5.2), nossos cristais usando cadinhos de Quartzo têm melhores características elétricas de mobilidade e densidade de carga que o **InP** sintetizado por HB, também em cadinhos de Quartzo.

As amostras nº 21, 23, 24 e 25 (em carbono-vítreo) apresentam maior concentração de impurezas com fator de compensação maior, em média, que o das amostras crescidas em Quartzo (tabela I e II). Através da análise de GDMS mostrada na tabela III, podemos ver a alta quantidade de Enxofre (S) nas amostras nº23 (primeira utilização do carbono-vítreo) e nº25 (terceira síntese com o mesmo cadinho de carbono-vítreo) em relação à amostra nº19 (cadinho de Quartzo).

Tabela III

GDMS - Concentração em ppb			
Elemento	Quartzo	Carbono-Vítreo	
	InP#19	InP#23	InP#25
B	< 2	< 1	< 1
C	600	400	900
N	2400	3000	3500
O	530	300	800
Na	< 1	< 1	< 1
Mg	< 1	< 1	< 1
Al	< 0,7	< 0,7	< 0,6
Si	< 0,7	< 0,7	< 0,7
S	< 4	4900	280
K	< 1	< 1	< 1
Ca	< 20	< 15	< 15
Ti	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cr	< 1	< 0,8	< 0,8
Mn	< 0,5	< 0,4	< 0,4
Fe	< 0,3	< 0,3	0,7
Ni	1	< 1	< 1
Cu	20	20	430
Zn	< 4	< 4	< 4
Ge	< 6	< 6	< 6
As	75	15	20
Se	< 10	< 10	< 10
Cd	< 5	< 5	< 5
Sn	< 2	< 2	< 2
Sb	< 0,7	< 0,7	< 0,6
Te	< 4	< 3	< 3
Hg	< 2	< 2	< 1
Pb	< 0,4	< 0,3	< 0,2
Bi	< 0,4	< 0,4	< 0,3

Todavia, há 17,5 vezes mais S no InP#23 comparado ao InP#25, onde o mesmo cadinho já fora utilizado nas sínteses nº 23 e nº 24. Acreditamos então que ocorreu um processo de purificação do carbono-vítreo durante os crescimentos com o S sendo incorporado pelos tarugos. Esta conclusão é reforçada pelos dados de caracterização elétrica (tabela II) que mostram uma maior densidade de portadores no InP#21 e InP#23 - $7,3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ e $2,7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, sínteses nas quais foram utilizados cadinhos novos (como informamos no item 4.4.12 do capítulo anterior, o cadinho da 21ª síntese se quebrou na retirada do tarugo, mesmo sem ter aderido no InP). Complementando, cabe notar ainda que 4900ppb de S são equivalentes a uma concentração de doadores de $1,94 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ no InP (concentração atômica = $3,96 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ [5.6]) e, portanto, na amostra nº23 ($n_{\text{Hall}} = 2,7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$) o S é provavelmente a principal impureza dopante [5.7, 5.8].

A análise de GDMS mostra ainda que a quantidade de Carbono (C) aumentou de 400ppb para 900ppb nas amostras nºs 23 e 25, respectivamente. A provável causa desta diferença provém de uma peça de grafite utilizada como suporte do cadinho na 24ª e 25ª sínteses. Já para a acomodação do cadinho do InP#23 foram usados grânulos de carbono-vítreo das sobras do cadinho quebrado (item 4.4.14). No processamento do InP#19 (cadinho de Quartzo), não empregamos nenhuma peça ou material que contivesse C explicitamente e, mesmo assim, temos 200ppb a mais de C que na amostra nº23. Daí podemos concluir que o carbono-vítreo não é uma fonte contaminante de C, como seria possível imaginar. A figura 5.5 nos permite interpretar o comportamento do C no InP.

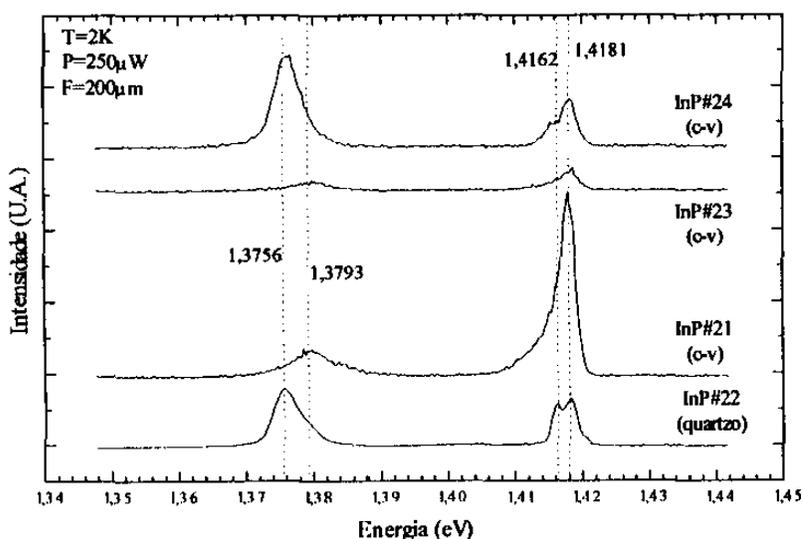


Figura 5.5: Fotoluminescência das sínteses nºs 21 a 24

Acreditamos que o carbono surge como aceitador e como doador [5.9] nos espectros da figura 5.5. Isto é possível devido ao caráter anfótero do C. Na região excitônica, ele aparece possivelmente como um éxciton ligado a doador ionizado ($D^+X_C = 1,4162\text{eV}$ [5.5, 5.10]). Na região das impurezas temos a transição banda-aceitador neutro ($BA^{\circ}_C = 1,3793\text{eV}$ [5.11, 5.12, 5.13]) e doador ligado a aceitador ($DA_C = 1,3756\text{eV}$ [5.11, 5.13]). Estas transições de energia na banda aceitadora estão representadas esquematicamente na figura 5.6:

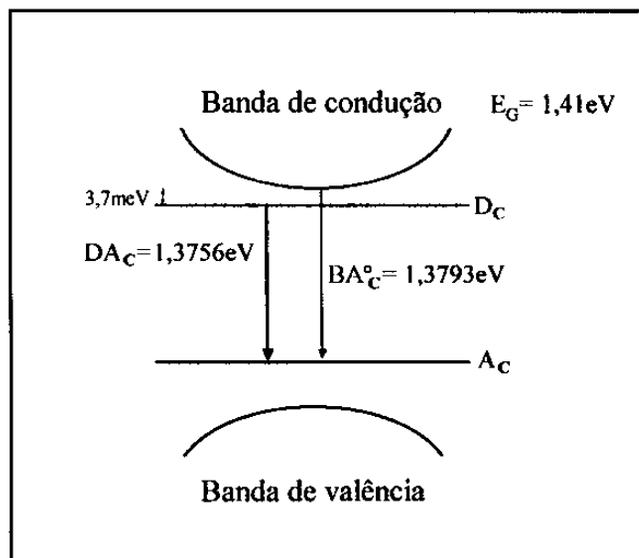


Figura 5.6: Diagrama esquemático das transições DA_C e BA°_C na estrutura de bandas

Se a concentração de C aumentar, mas em quantidade maior como doador do que como aceitador, teremos uma densidade de estados de energia maior no nível dos doadores e o favorecimento da transição DA_C de menor de energia. Isto, sem afetar significativamente a transição BA°_C porque o nível de excitação não mudou.

À luz das sínteses n^{os} 21, 23 e 24 esta explanação é justificável, considerando certas características relevantes destes crescimentos com cadinho de carbono-vítreo, quais sejam:

- **InP#24, 25:** peça de grafite para suporte do cadinho (item 4.4.15)
- **InP#23:** grânulos de carbono-vítreo para acomodação do cadinho (item 4.4.14)
- **InP#21:** nenhuma peça ou acessório de grafite na ampola de síntese (item 4.4.12)

O **InP#25** crescido na mesmas condições que o **InP#24** apresenta uma maior contaminação por C (900ppb) 2,25 vezes maior que na amostra n^o23 (400ppb). Esta diferença é muito provavelmente oriunda da peça de grafite, presente apenas nas amostras n^{os} 24 e 25.

Sob tais observações, podemos ver o pico de 1,4162eV (D^+X_C), no espectro do InP#24 (figura 5.5), se sobressaindo pela maior contaminação por C, causando simultaneamente o aumento no pico de 1,3756eV (DA_C), na banda dos aceitadores. A transição D^+X_C também está presente nos espectros das amostras n°23 e principalmente n°21, causando deformação no pico da região excitônica. Complementando, o pico DA_C praticamente não aparece nestas amostras, o que está de acordo com a explicação dada anteriormente, para o caso de uma menor concentração de C.

Como foi verificado por GDMS, a quantidade de C no InP sintetizado com cadinho de Quartzo é relativamente grande (600ppb). Esta afirmação é plausível considerando-se o resultado de fotoluminescência na figura 5.5 para o InP#22, crescido também em Quartzo. Os picos de 1,3756eV (DA_C) e 1,4162eV (D^+X_C) surgem muito claramente indicando uma possível e razoável contaminação pelo C.

Finalizando o estudo de caracterização ótica, fizemos medidas em lâminas do tarugo n°20 para verificar a homogeneidade do cristal. A figura 5.7 mostra o resultado de fotoluminescência em função da fração solidificada do tarugo (g), calculada a partir do seu comprimento ($C = 3\text{cm}$) pela equação $g = x / C$. O valor de x corresponde à distância a partir do início do cristal até a posição onde a lâmina foi cortada.

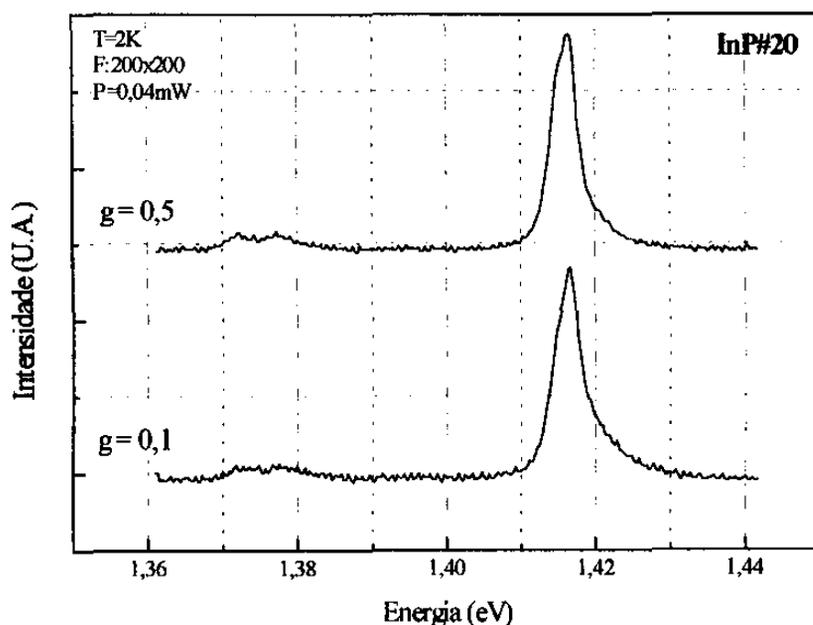


Figura 5.7: Medida para verificar a homogeneidade da amostra n°20

As amostras foram tiradas da região da borda das lâminas. Não há praticamente diferença entre os espectros o que é um bom indicio de boa homogeneidade do cristal ao longo de seu comprimento. Outra medida feita na região central e da borda de uma mesma lâmina também do InP#20 apresentou a mesma invariância nos espectros, confirmando nossa suspeita de uma boa homogeneidade do material obtido.

A figura 5.8 mostra a relação entre as propriedades elétricas e a fração solidificada do InP#25:

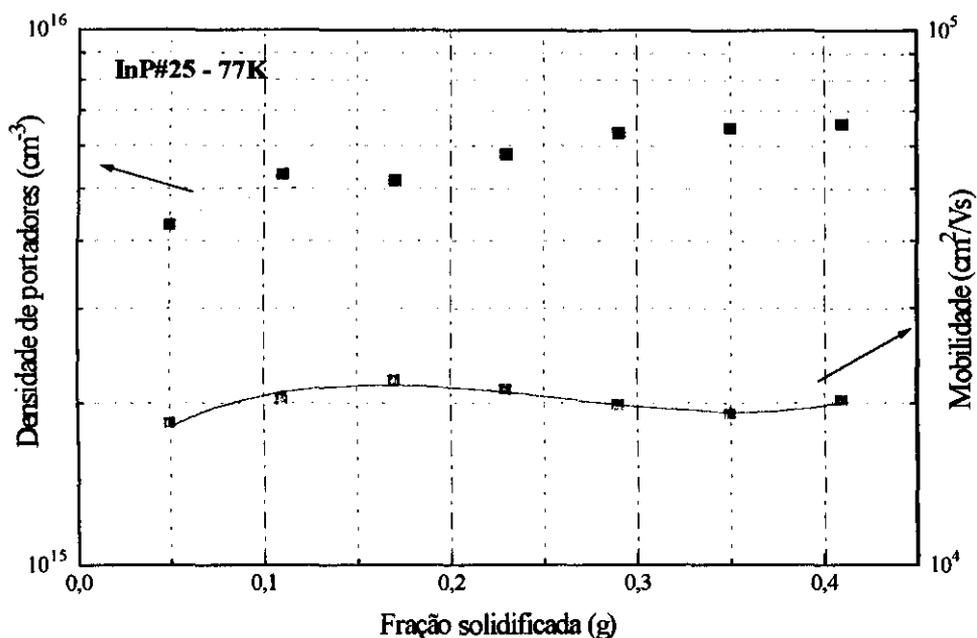


Figura 5.8: Mobilidade e densidade de portadores versus fração solidificada no InP#25

O perfil da concentração de portadores obedece a lei de solidificação normal para os cristais [5.14], as impurezas são segregadas pela interface de crescimento para a solução de In-P e conseqüentemente aumenta a densidade de portadores em relação à fração solidificada. A variação na mobilidade indica uma tendência de queda com o aumento de g, o que também é um resultado esperado considerando o aumento das impurezas neste sentido.

5.1 - Comentários finais

Na análise de GDMS (tabela III) a concentração de Cobre no InP#25 é aproximadamente 21 vezes maior que nas amostras n^{os} 19 e 23 sem nenhuma justificativa aparente em função do procedimento para as sínteses. Em contato com a ENIRISORSE na Itália que realizou a análise de GDMS, uma nova medida resultou numa concentração de Cobre menor que 200ppb, ou seja menos que a metade do valor medido inicialmente (430ppb). Segundo os responsáveis pelas medidas, a explicação está no próprio sistema de espectrometria e este valor de Cobre na amostra deve diminuir ainda mais com novas análises.

Outro dado aparentemente incoerente na análise de GDMS vem da concentração de Silício nas amostras, principalmente na amostra n^o19, crescida em cadinho de Quartzo. Foram medidos apenas traços de Si (< 0,7ppb) em todos os três cristais. O Si é considerado uma das principais impurezas doadoras no InP [5.7] e é realmente encontrado em vários trabalhos de outros autores com o método SSD [5.15, 5.16, 5.17], inclusive sendo motivo de aperfeiçoamentos técnicos para inibir sua incorporação pelo cristal, como foi discutido no item 2.1.4 do capítulo de síntese de InP. Nos nossos tarugos crescidos em Quartzo também pudemos observar a reação que ocorreu entre o cristal e as paredes do cadinho, responsável de acordo com a equação (1) no item 2.1.4, pela incorporação do Si no InP. Entretanto, até o fechamento desta tese não foi possível obter uma resposta dos pesquisadores da ENIRISORSE a esse respeito.

Em relação às mudanças das condições de crescimento ao longo das sínteses não pudemos comprovar conclusivamente, à luz das medidas de caracterização elétrica e ótica, os efeitos do tratamento térmico do Índio e do Fósforo nas amostras, em diversas temperaturas. A dificuldade provém fundamentalmente do controle das condições iniciais do processo devido à enorme quantidade de parâmetros envolvidos e, também da manutenção da estabilidade térmica do sistema, facilmente influenciável durante o longo tempo da síntese. Sem mencionar ainda as surpresas bastante frequentes envolvendo o fornecimento de energia elétrica.

Um estudo específico e mais aprofundado seria então necessário para analisar conclusivamente a influência dessa e de algumas outras características das sínteses realizadas. Isto já estaria além do objetivo principal do trabalho, cuja motivação estava na

produção de cargas de InP de alta pureza para posterior crescimento de tarugos monocristalinos pelo método Czochralski (Liquid Encapsulated Czochralski - LEC), objeto de uma tese de doutoramento [5.18] do aluno Clóvis E. M. de Oliveira, também do Laboratório de Pesquisa de Dispositivos (LPD).

Não obstante, o trabalho cumpriu integralmente seu objetivo com o desenvolvimento de um sistema para síntese de Fosfeto de Índio, de custo reduzido, e que está bem adaptado para produzir tarugos com até 3,7cm de diâmetro em cadinhos de Quartzo, com boa característica elétrica e ótica como foi explanado em detalhe ao longo deste capítulo.

5.2 - Referências bibliográficas

- [5.1] L. J. Van der Pauw, Philips Res. Rept. 12 (1958) 1.
- [5.2] C. E. M. de Oliveira & M. M. G. de Carvalho, “Sistema automatizado de caracterização elétrica por Efeito Hall”, Rev. Fis. Apl. e Inst., aceito para publicação em Julho de 1996.
- [5.3] R. J. Guidoboni & F. D. Leipziger, J. Crystal Growth 89 (1988) 16.
- [5.4] W. Walukiewicz, J. Lagowski, L. Jastrzebski, P. Rava, M. Lichtensteiger, C. H. Gatos, H. C. Gatos, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2659.
- [5.5] T. Inoue, K. Kainosho, R. Hirano, H. Shimakura, T. Kanazawa, O. Oda, J. Appl. Phys. 67 (1990) 7165.
- [5.6] Sumitomo Catalog “*Sumitomo III-V Semiconductors*”, Sumitomo Electric Inc., Japan, 1990.
- [5.7] E. Kubota, A. Katsui & S. Yamada, Electron. Letters 22 (1986) 21.
- [5.8] R. W. Jansen, Physical Review B 41 (1990) 7666.
- [5.9] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, C. R. Abernathy, W. S. Hobson, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 2014.
- [5.10] A. A. Iliadis & S. Ovadia, J. Appl. Phys. 63 (1988) 5460.
- [5.11] S. S. Bose, I. Szafranek, M. H. Kim, G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 752.

- [5.12] O. Aina, M. Mattingly, S. Steinhauser, R. Mariella, A. Melas, J. Crystal Growth 92 (1988) 215.
- [5.13] E. Kubota, A. Katsui, K. Sugii, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3841.
- [5.14] E. Kubota & K. Sugii, J. Crystal Growth 68 (1984) 639.
- [5.15] E. Kubota, A. Katsui & Y. Ohmori, J. Crystal Growth 82 (1987) 737.
- [5.16] E. Kubota & A. Katsui, J. Crystal Growth 82 (1987) 573.
- [5.17] E. Kubota & K. Sugii, J. Appl. Phys. 52 (1981) 2983.
- [5.18] E. M. de Oliveira, "Crescimento de monocristais de GaSb, GaAs e InP pelo método Czochralski", tese de doutorado a ser defendida em Dezembro de 1996.