

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RECOZIMENTO COM SOLUÇÃO DE Ga-Sn-As
AO PROCESSAMENTO DE F.E.Ts EM GaAs DOPADO POR
IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Orientador: Prof. Francisco C. Prince

Aluno: Rogério C. DE Oliveira /

Laboratório de Pesquisa em Dispositivos-L.P.D.

Departamento de Física Aplicada

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP

1989

Esta cópia é a original aprovada

em defesa realizada em 9 de agosto de 89

em defesa nos tornando alterações extras.

Leomiro Alves

ÍNDICE

CAPÍTULO I- ENFOQUE TEÓRICO

- 1-Introdução ao assunto.....pag-1
- 2-Distribuição dos íons implantados.....pag-4

CAPÍTULO II- TÉCNICA E SISTEMA DE RECOZIMENTO

- 1-Técnica de recozimento.....pag-10
- 2-Sistema de recozimento.....pag-15

CAPÍTULO III- PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS WAFERS

- 1-Preparação dos "wafers".....pag-23
- 2-Recozimento.....pag-30
- 3-Resultados dos recozimentos.....pag-34
- 4-Características elétricas das amostras
recozidas em presença de O_2pag-49

CAPÍTULO IV- FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MESFETS

- 1-Processamento dos transistores de
efeito de campo, FETs.....pag-55
- 2-Características DC dos FETs processados.....pag-61
- 3-Conclusão.....pag-66

Apêndice I.- CALCULO DA PRESSÃO DE AS_2pag-68

Apêndice II.- CALCULO DAS MEDIDAS DE EFEITO HALL...pag-71

Bibliografia.....pag-74

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos são dedicados a todos que cooperaram para a realização deste trabalho.

Aos Alunos do L.P.D do período 1986-1987.

Aos Técnicos e Pessoal de Apoio do L.P.D.

Aos Professores do L.P.D.

Ao Prof. Francisco C.Prince, pela dedicação e paciência em orientar o trabalho deste aluno.

À Coordenadoria de Areas de Dispositivos Optoeletrônicos(CADO) do CPqD TELEBRÁS, pelas facilidades oferecidas para a utilização de seus laboratórios.

Agradecimentos especiais aos Dr. C.Armiento, pelos Wafers implantados gentilmente cedidos e Dr. J.P.Souza, pelos vários implantes de Si realizados na UFRS.

Este trabalho foi financiado pela CAPES, FINEP e TELEBRÁS.

CAPÍTULO-I

ENFOQUE TEÓRICO

1-INTRODUÇÃO

A implantação iônica como técnica de dopagem de semicondutores apresenta uma série de vantagens não obtidas pelos métodos convencionais. Dentre estas vantagens podemos citar: a) Possibilidade de introduzir os dopantes nos mais variados substratos. b) Bom controle sobre a distribuição gaussiana de dopantes, bastando variar a energia dos íons, a corrente e o tempo de deposição do feixe iônico. c) Possibilita dopar com mais de um tipo de íons, sem que uma distribuição afete a outra. d) Formação de camadas com espessura submicron. e) Permite dopar um substrato além do limite de solubilidade sólida, ainda que possa haver dificuldade para ativar estes íons. f) Espalhamento lateral extremamente diminuto, permitindo aumentar a densidade de dispositivos em um circuito integrado. Esta técnica tem sido amplamente aplicada à fabricação de circuitos integrados e dispositivos dedicados a microeletrônica, principalmente dispositivos e circuitos integrados fabricados em GaAs.

Neste trabalho foram fabricados "chips" com transistores de efeito de campo(FET) em GaAs implantado com $^{29}\text{Si}^+$. As etapas de processamento dos dispositivos do tipo FET em GaAs implantado com $^{29}\text{Si}^+$ estão descritas ao longo desta monografia. O principal problema de processamento deste dispositivos está relacionado com o estado do substrato após a implantação dos íons. O objetivo

deste trabalho foi obter camadas ativas dopadas por implantação de íons adequadas para a fabricação de dispositivos do tipo FET discretos e integrados.

A implantação dos íons danifica a rede cristalina devido ao efeito do impacto de íons de alta energia contra a estrutura cristalina do material. Os íons implantados ocupam em sua maioria os interstícios da rede, bem como vários átomos que compõem o substrato. Em síntese, um grande número de defeitos cristalinos são introduzidos no substrato.

A forma de remover estes defeitos é através de um tratamento térmico que denominamos de "recozimento". O recozimento deve prover o substrato com um alto índice de ativação dos íons implantados (fazer com que os íons Si ocupem os sítios de Ga) e elétrons de alta mobilidade. No entanto o recozimento de GaAs é um processo muito delicado. Primeiro porque a pressão de vapor do As_2 em equilíbrio termodinâmico com o GaAs é alta ($>10^{-7}$ atm) nas temperaturas de recozimento, isto causa degradação da superfície do substrato. Segundo porque a taxa de evaporação do As é superior ao do Ga, isto favorece a ocupação das vacâncias de As pelo Si e este pode torna-se aceitador. Uma terceira observação cabe aos fenômenos que ocorrem durante a ativação dos íons Si, estes não são bem compreendidos sendo que alguns podem depender do método de recozimento. Por fenômenos subentende-se, complexos e defeitos cristalino que são formados antes e após o recozimento.

Recozimento é então uma etapa chave, quando estamos processando dispositivos ou circuito integrados de GaAs cuja camada ativa é implantada com íons. A técnica de recozimento que usamos em nosso trabalho denomina-se "Técnica de recozimento com

solução de Ga-Sn-As próxima ao substrato". A proteção à superfície do GaAs provem de uma atmosfera de As_2 com pressão superior à pressão de equilíbrio com o GaAs. Além do trabalho de pesquisa e desenvolvimento da técnica de implantar íons em GaAs e da tecnologia de processamento dos transistores, no decorrer do trabalho foram realizados estudos sobre: Influência do O_2 durante recozimento, nas propriedades das amostras recozidas; Tipos de limpezas que deveriam ser empregadas em cada etapa de processamento. As técnicas de caracterização utilizadas foram medidas por efeito Hall, fotoluminescência, C-V eletroquímico.

A segunda etapa do trabalho foi dedicada à fabricação de dispositivos do tipo FET e a suas caracterizações. Nem todas as etapas de processamento dos FETs foram sistematicamente estudadas pois prolongaria o trabalho demasiadamente. Nesta etapas foram utilizadas as técnicas empregadas no Laboratório de Pesquisa em dispositivos (L.P.D.) para a fabricação de laser (metalização de Au-Ge-Ni) e barreira Schottky (metalização de Al).

2-DISTRIBUIÇÃO DOS ÍONS IMPLANTADOS

As vantagens da implantação iônica como forma de dopagem foram apresentadas na introdução deste trabalho. dentre as citadas, esta aquela que se diz respeito ao controle sobre a distribuição dos dopantes. Mas como é esta distribuição?, Como esta varia com a energia, tipo de íons e tipo de substrato?. A teoria que preve esta distribuição de dopantes foi desenvolvida no início dos anos 60 por J.Lindhard, M.Scharff e H.Schiøtt [1]. é então denominada de teoria L.S.S.. Não é nosso desejo reproduzir neste trabalho a formulação desenvolvida por J.Lindhard et al. Ao invés disto tentaremos por meio de argumentações físicas apresentar o perfil de distribuição dos dopantes e descrever alguns mecanismos de dissipação de energia dos íons implantados.

Quando um íon energético penetra em um substrato, ele interage com os núcleos e elétrons (livres e ligados) e tem sua energia dissipada até que fique em equilíbrio termodinâmico em algum ponto do substrato. Os mecanismos de dissipação de energia são então divididos em dois. Mecanismo nuclear e mecanismo eletrônico, que por simplicidade são considerados independentes [2].

O mecanismo nuclear são colisões entre o núcleo do íon e núcleos de átomos do substrato. Estas colisões são elásticas com o potencial de interação blindado pela nuvem eletrônica. O cálculo da energia transferida em uma colisão é um problema de espalhamento de Rutherford. O mecanismo eletrônico são interações inelásticas que resultam em excitação do gás de elétrons e de elétrons ligados [3,4,5].

Supondo que a distribuição de átomos seja aleatória, ao deslocar uma unidade de comprimento o íon colidirá com $N \int_0^{t_{max}} d\sigma$ átomos. Onde N é o número de átomos por unidade de volume e $d\sigma$ a seção de choque diferencial. A energia dissipada do íon quando este desloca uma unidade de comprimento é:

$$-\frac{dE}{dx} = \bar{T} \cdot N \int_0^{t_{max}} d\sigma \quad (1a)$$

ou então:

$$-\frac{dE}{dx} = N \cdot \int_0^{t_{max}} T \cdot d\sigma \quad (1b)$$

Onde \bar{T} é a energia média transferida por colisão e t_{max} a energia máxima transferida em uma colisão. De (1a) para (1b) foi usada a definição de energia média transferida por colisão. A quantidade $\int_0^{t_{max}} T \cdot d\sigma$ em (1b) é conhecida por "Poder de desaceleração" e denotada por "S", usualmente é dividida em parte nuclear "S_n" e parte eletrônica "S_e".

A distância total percorrida pelo íon, medida sobre sua trajetória é denominada "alcance" e denotada por "r". A projeção do alcance, "r", ao longo da direção normal à superfície é denominada **alcance projetado**, e denotado por "r_p" (usualmente coincide com a direção de incidência do feixe iônico).

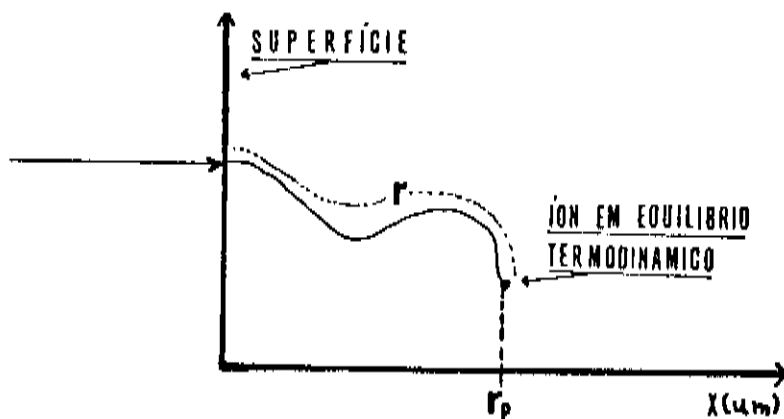


Fig-1: Conceito de Alcance e Alcance projetado.

Intuitivamente devemos esperar que o alcance seja principalmente influenciado pela energia e tipo de íon incidente, tipos de átomos que compoem o substrato, densidade, temperatura e orientação cristalográfica do substrato.

Quando o substrato é cristalino, existem direções preferenciais para o deslocamento dos íons. Estas direções são definidas pelos planos do cristal e permitem que o alcance seja maior que em substratos amorfos. Quando o íon desloca-se entre planos cristalinos dizemos que o íon está "canalizado". Neste caso, a energia dissipada do íon devido a colisão com átomos é, na média, menor que a energia média dissipada por colisão com átomos de um substrato amorfo. Isto ocorre porque a energia transferida por colisão aumenta com o angulo de espalhamento entre a direção incidência e a direção de espalhamento do íon e numa canalização este angulo é pequeno se comparado aos espalhamentos em substratos amorfos. O resultado são distribuições de íons mais profundas. [5,6,7]

A teoria L.S.S. limita-se a substratos amorfos e suas previsões são aplicaveis a substratos cristalinos em situações especiais, tal como é comentado nos próximos parágrafos.

Mesmo que os íons sejam de um mesmo tipo e energia inicial, os alcances "r" dos íons não são iguais. Logo os "rp" de cada íon também são diferentes. Isto porque o numero de colisões e a energia transferida a cada colisão varia de modo aleatório de íon para íon. O problema deve ser tratado estatisticamente. Devemos ter uma distribuição espacial de íons caracterizada por um alcance médio projetado denotado " \overline{Rp} " e o correspondente desvio padrão denotado por " $\overline{\Delta Rp}$ ". A teoria assume que as colisões são

independentes e não correlacionados. A distribuição estatística para este tipo de problema é uma guassiana caracterizada por $\overline{R_p}$ e $\overline{\Delta R_p}$.

$$N(x) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \overline{\Delta R_p}} e^{-1/2 \left(\frac{x - \overline{R_p}}{\overline{\Delta R_p}} \right)^2}; \quad \text{cm}^{-2}$$

N_0 = Dose de íons implantados; cm^{-2}

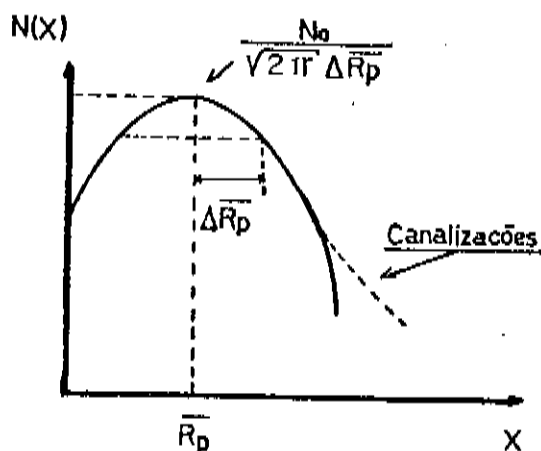


Fig-2: Distribuição dos íons implantados previsto por L.S.S. e o efeito de canalizações.

A dependência de $N(x)$ com o tipo de íons e do substrato está implícita em $\overline{R_p}$ e $\overline{\Delta R_p}$, que são obtidos a partir de equações integro-diferenciais desenvolvidas por J.Lindhard et al [1].

Atualmente $\overline{R_p}$ e $\overline{\Delta R_p}$ estão tabelados para vários tipos de íons com o número atômico variando entre 5 e 80, energia entre 10KeV a 1MeV e para substratos onde o número atômico médio dos átomos varia entre de 10 a 80 [3]. Na Fig-3 é mostrado como $\overline{R_p}$ e $\overline{\Delta R_p}$ variam para íons de Si implantados em GaAs, no intervalo de energia entre 50KeV e 200KeV. Esta é tipicamente a faixa de energia que trabalhamos para fabricar dispositivos discretos e integrados em GaAs.

Estes valores foram calculados supondo substratos amorfos, tal como exige a teoria. No entanto a distribuição prevista pela teoria é também observada em substratos cristalinos, se cuidados

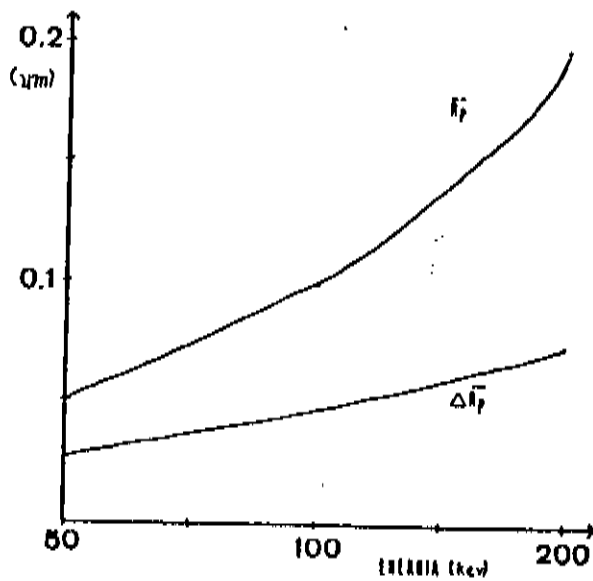


Fig-3: R_p e ΔR_p para íons Si implantados em GaAs.

Obtidos com a interpolação de dados

da tabela de B.J.Smith [3].

especiais são tomados no momento da implantação para evitar as canalizações. Nos "wafers" que trabalhamos, a superfície do substrato é paralela ao plano (1,0,0) da rede cristalina. Usualmente no momento da implantação o feixe iônico é girado de um ângulo entre 5° e 10° em relação a direção cristalográfica [1,0,0]. Outros mecanismos podem ser utilizados como por exemplo: Pré-amorfização da superfície [3], deposição de filmes de óxidos ou nitretos sobre a superfície antes da implantação [2]. O resultado é uma distribuição muito próxima da distribuição gaussiana L.S.S.. A discrepância ocorre, em geral, nas regiões mais profundas onde os valores de concentração são superiores aos previstos pela teoria. A causa desta deformação na gaussiana são as canalizações. Quando o íon energético está dentro do substrato, há sempre a possibilidade de ser canalizado e atingir regiões mais profundas [2]. Isto sempre ocorre, por melhor que seja o mecanismo para impedir as canalizações no momento que os íons penetram no substrato. Apesar da discrepância entre as distribuições real dos íons e a L.S.S., a

previsão da teoria é boa e seu resultado pode ser usado para projetar e simular dispositivos.

Tal como citado na introdução o principal problema da implantação de íons são os defeitos introduzidos no substrato, devido ao impacto dos íons energéticos com a rede cristalina do substrato. Ao colidir o íon transfere uma quantidade "T" de energia cinética para o átomo. Se "T" for maior que a energia mínima "Ed" para arrancar um átomo de seu sítio, então um defeito é criado. "Ed" é denominada energia de deslocamento. Se $T \gg E_d$, poderemos ter um processo de criação de defeitos em cascata, tendo uma colisão primária entre o íon e um átomo e colisões secundárias entre átomos do substrato [8]. Nestes processos vários átomos tornam-se intersticiais, bem como várias vacâncias são criadas. Na fig-4 estão ilustrados dois processos de formação de defeitos.

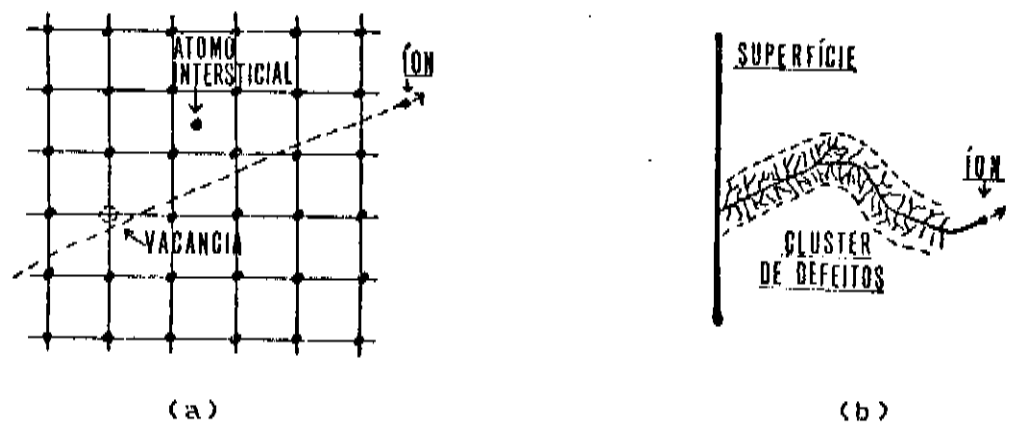


Fig-4:(a)-Formação de uma vacância acoplada com um átomo intersticial. (b)-Formação de um "cluster" de defeitos devido a um processos de formação de defeitos em cascata.

A forma de remover estes defeitos e reestabelecer a ordem é através do recozimento, assunto que trataremos a seguir.

CAPÍTULO II

TÉCNICA E SISTEMA DE RECOZIMENTO

1-RECOZIMENTO COM SOLUÇÃO DE Ga-Sn-As

O tratamento térmico para remover os danos causados ao substrato pelo impacto de íons energéticos e ativar os íons implantados denomina-se recozimento. O recozimento de GaAs é um processo muito delicado, pois pode haver degradação da superfície do GaAs quando o "wafer" é submetido às temperaturas típicas do recozimento (entre 800°C e 1000°C). Acima de ~630°C a pressão de vapor do As em equilíbrio com o GaAs é superior à do Ga e predomina a evaporação do As [9]. Pode haver Ga líquido sobre a superfície, se a evaporação de As for muito intensa. Quando este processo ocorre, há degradação da superfície e são criadas vacâncias de As (V_{As}). Nas fig-5 é mostrado como variam as pressões de vapor para o As e o Ga em equilíbrio com o GaAs, juntamente com fotos de uma superfície onde houve degradação. O aspecto esbranquiçado da superfície deve-se a presença de Ga líquido.

Ao recozer o GaAs dopado com implantação de $^{29}Si^+$, desejamos que os íons tornem-se substitucionais em sítios de Ga da rede (ativar o Si), desta forma o Si é um doador e obtemos GaAs tipo "n". No entanto o Si é um dopante anfotérico (pode ser aceitador quando substitucional ao As), se houverem muitas V_{As} os íons tendem a ocupá-las e podemos ter um efeito de compensação, resultando em baixa ativação [10,11]. O ponto chave para os recozimentos de GaAs é então evitar a degradação da superfície.

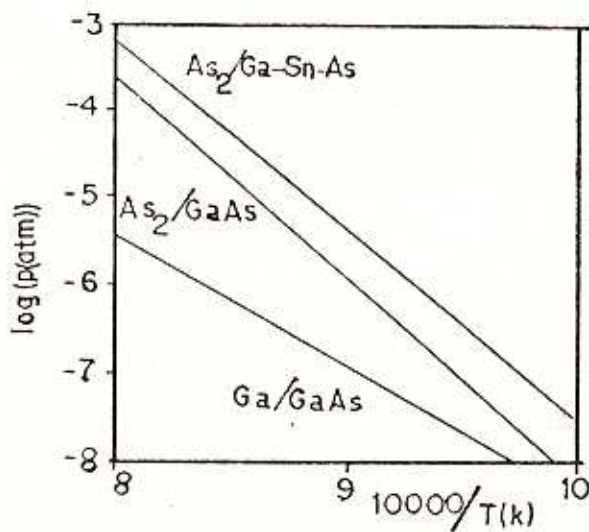


Fig-5a: Relação entre as pressões de vapor para As e Ga em equilíbrio com o GaAs.



Fig-5b: Aspectos de uma superfície comprometida pela degradação devido a demasiada evaporação de As.

Várias técnicas de recozimento têm sido desenvolvidas com diferentes mecanismos para preservar a superfície da degradação. Basicamente podemos dividir estas técnicas em dois grupos que diferem quanto ao mecanismo de proteção à superfície; temos

recozimento com ou sem encapsulamento.

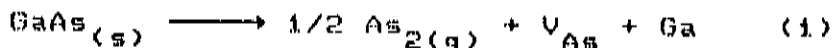
Nas técnicas de recozimento com encapsulamento é depositado um filme dielétrico^[12] (SiO_2 , Si_3N_4 ou AlN) sobre a superfície implantada para evitar a evaporação de As e conseqüentemente a degradação da superfície. Entretanto estas técnicas exigem mais uma etapa no processamento dos dispositivos (etapa de deposição do filme dielétrico) e apresentam problemas de interdifusão^[12] e "stress"^[13], entre o filme dielétrico e o GaAs, que podem afetar a ativação dos dopantes e logo as características dos dispositivos.

As técnicas sem encapsulamento são mais promissoras por simplificarem o processamento dos dispositivos, não apresentarem os problemas de encapsulamento e pelos índices de ativação obtidos. Estas técnicas fazem uso de uma atmosfera inerte com As_2 e/ou As_4 sobre a superfície do GaAs para evitar a degradação. Os mecanismos usados para suprir esta atmosfera com As_2 variam de técnica para técnica, por exemplo: introduzir AsH_3 no ambiente^[14], colocar outro "wafer" de GaAs ou Si sobre a superfície^[15], pó de GaAs colocado sobre ou próximo a superfície^[16], etc...

A pressão parcial do As_2 nesta atmosfera deve ser maior que a pressão de vapor do As em equilíbrio térmico com o GaAs. Desta forma a proteção à superfície é mais eficaz e favorece a ocupação das V_{Ga} pelos íons de Si, que foram implantados^[10].

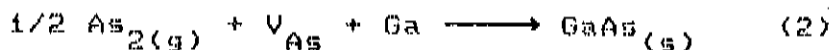
Para compreender porque os recozimentos sem encapsulamento são mais promissores para a proteção à superfície e ativação do Si, devemos investigar os fenomenos que resultam na degradação da superfície. Supondo que não haja nenhum mecanismo de proteção, a degradação da superfície pode ser modelada pela reação química da

eq. 1)



A eq. 1 indica o processo de dissociação do GaAs sólido em moléculas de As_2 , vacâncias de As e átomos de gálio que podem permanecer ligado ao substrato ou formar gotas de gálio quando a degradação for demasiada. Quando este processo ocorre o Si tende a ocupar as V_{As} e temos um efeito de compensação na ativação, como mencionado anteriormente.

Na presença de uma atmosfera inerte contendo As_2 com a pressão parcial do As_2 superior à pressão de vapor do As em equilíbrio com o $\text{GaAs}_{(s)}$, a reacção química entre a atmosfera e o GaAs ocorre no sentido contrario ao da eq. 1.



A eq. 2 descreve o processo de "recuperação" da superfície do GaAs, com as moléculas de As_2 combinando com vacâncias de As e átomos de gálio, presentes no substrato. Existe uma diferença sutil entre as eq. 1 e 2. As vacâncias de As da eq. 1 têm como origem somente a degradação da superfície. Enquanto que as vacâncias de As presentes na eq. 2 provêm da degradação da superfície e do próprio substrato, onde estas naturalmente existem.

Em todo recozimento com presença de atmosfera de As_2 estão presentes as reacções descritas pelas eq. 1 e 2. A reacção descrita pela eq. 2 deve ocorrer com maior intensidade enquanto houver uma quantidade "consideravel" de vacâncias de As próprias do substrato. Quando esta situação não ocorrer deve haver equilíbrio

entre as reações das eq. 1 e 2. O resultado líquido das reações 1 e 2, é a diminuição da quantidade de vacâncias de As presente no GaAs durante o recozimento. Esta situação é desejada quando estamos recozendo GaAs implantado com Si, pois o mecanismo de ativação do Si ($Si + V_{Ga} \rightarrow Si_{Ga} + e^{-}$) é favorecido. O processo de ativação satura quando houver escassez de vacâncias de Ga.

A técnica de recozimento usada neste trabalho denominar-se "Técnica de recozimento com solução de Ga-Sn-As próxima ao substrato de GaAs". Nesta técnica, o As_2 presente na atmosfera é suprido pela solução de Ga-Sn-As. Esta técnica baseia-se no aumento da solubilidade do composto III-V em uma solução de Sn, tal como publicado por Antypas [17]. Para uma mesma temperatura a fração atômica de As em equilíbrio com uma solução líquida de Ga-Sn-As é maior que a fração atômica de As em solução líquida de GaAs. A pressão de vapor do As em equilíbrio com a solução de Ga-Sn-As é aproximadamente 3 vezes maior que a pressão de vapor do As em equilíbrio com o GaAs, na faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C, veja fig-5a. O cálculo da relação $P(As_2) \times T$, está no apêndice I.

Em relação às outras técnicas de recozimento sem encapsulamento, a técnica com a solução de Ga-Sn-As é promissora, pois é fácil de ser implementada e não oferece riscos (por ex: devido à presença de AsH_3). A técnica pode ainda ser aplicada a tratamento térmico de outros semicondutores do tipo III-V, bastando mudar a composição da solução e seu princípio físico aplicado às técnicas de recozimento rápido. [20,21]

O sistema montado para fazer recozimentos com a solução de Ga-Sn-As é apresentado a seguir.

2-SISTEMA DE RECOZIMENTO

Para que fosse possível fazer recozimento dos substratos implantados, foi montado um sistema com esta finalidade. O sistema inicialmente concebido para fazer recozimentos pela técnica da solução de Ga-Sn-As deveria ter: Um recipiente que contivesse o "wafer" e a solução, tubo fechado com atmosfera em fluxo de N_2 e que pudesse trabalhar com temperaturas entre $800^\circ C$ e $900^\circ C$.

Na primeira versão do sistema tínhamos um forno TRANSTEMP, tipo transparente, onde adaptamos um tubo de quartzo ($\phi_{ext}=8.5cm$, $\phi_{int}=8,0cm$ e $L=130cm$). A limpeza do tubo foi feita com água régia. Uma extremidade do tubo foi estrangulada para conectar uma linha de N_2 . Na outra extremidade foi colocada uma tampa de aço inox, que quando está aberta permite carregar/descarregar o porta-amostra. Esta tampa tem uma saída de gases e permite a passagem de uma haste com termo-par para deslocar o box dentro do forno. Quando está fechada, o interior do tubo fica isolado do meio externo, esta vedação é feita com O-rings. Um cilindro de N_2 foi colocado junto ao forno para suprir a atmosfera interna e afim de evitar contaminações que são comuns em longas linhas de gases. O gás que sai do forno passa por um borbulhador e é liberado no sistema de exaustão de uma capela. O fluxo de N_2 era estimado pelo número de bolhas por segundo e pelo volume estimado para cada bolha.

$$V_{bolha} \sim 5cm^3$$

$$\text{Para } 1l/\text{min de } N_2 \rightarrow N^\circ \text{ de bolhas} \sim (1000cm^3/60s)/5cm^3$$

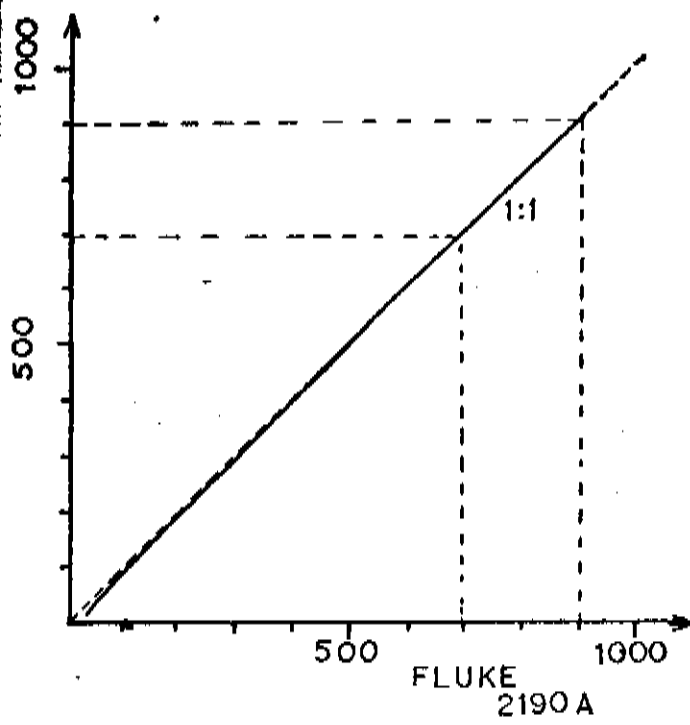
$$N^\circ \text{ de bolhas} \sim 3/s$$

A determinação da temperatura ao longo do interior do forno e junto ao porta-amostra é feita com um termo-par tipo K colocado dentro da haste de puxar/empurrar o box de grafite. O termômetro e o controlador de potência foram montados em nosso laboratório. Para calibrar o termômetro foi usado como padrão, outro termômetro da marca "FLUKE" modelo 2190A. A precisão obtida é de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ na faixa de 750°C à 860°C . Na fig-6 da página seguinte é mostrado a curva de calibração. O controlador de potência é do tipo liga/desliga e usa como referência um termo-par tipo K colocado junto a resistência do forno.

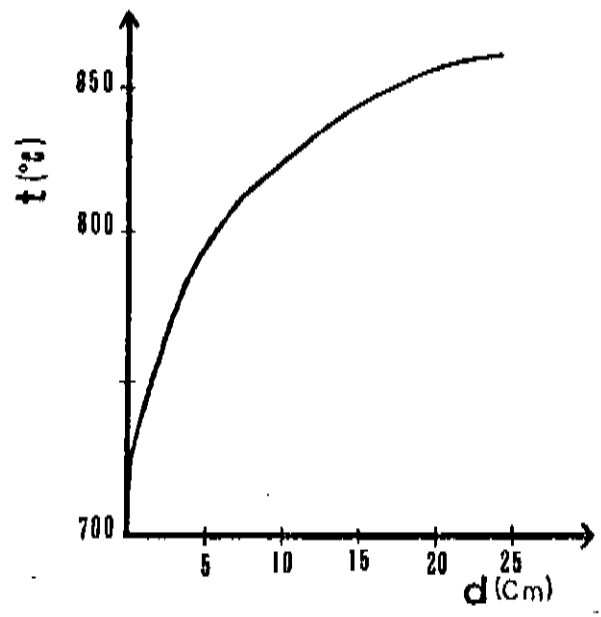
Com a evolução dos trabalhos tornou-se necessário um controle melhor sobre alguns parâmetros do sistema que influenciam nas propriedades das amostras recozidas. Estes parâmetros são: a taxa de O_2 e o fluxo de N_2 presentes no interior do forno. O sistema foi então melhorado acrescentando monitor de O_2 , "trap" de N_2 líquido e um fluxometro. Na fig-7 da página seguinte é mostrado o sistema em sua atual configuração.

A conexão com uma linha de O_2 foi necessária para realizar um estudo sobre a influência do O_2 nas características das amostras recozidas. Em série com as válvulas da linha de O_2 foi colocado um filtro para umidade, que está presente na linha de O_2 . Neste filtro o material ativo é a sílica-gel e mais um filtro para partículas.

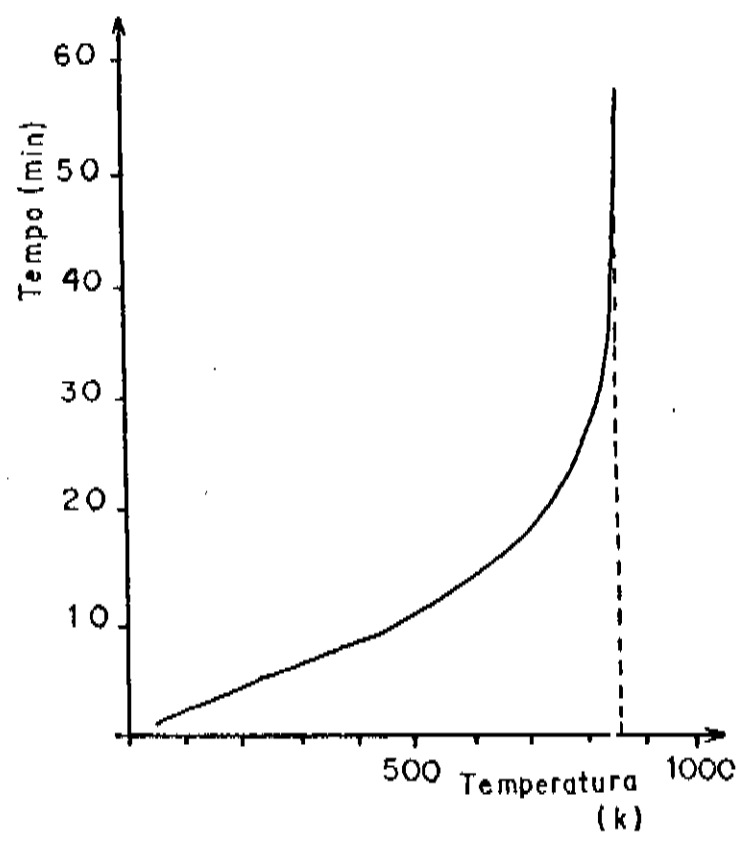
O sistema na configuração atual tem-se mostrado bom para recozimentos até 850°C . A impossibilidade de trabalhar a temperaturas mais altas, deve-se ao fato de o forno ser transparente e ter pouca massa. Algumas tentativas foram feitas para obtermos temperaturas mais altas, mas os resultados não foram



(a)



(b)



(c)

Fig-6: (a) Curva de calibração do termometro

(b) Perfil de temperatura do forno.

(c) Rampa de aquecimento do forno na região mais quente.

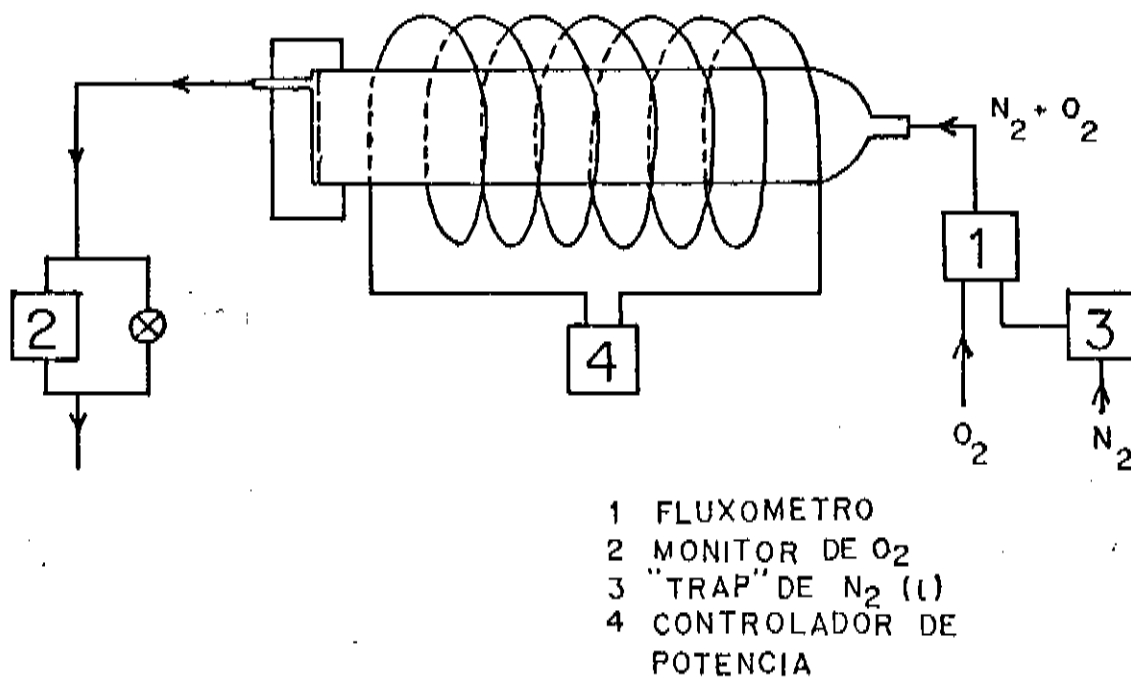


Fig-7: Atual configuração do sistema de recozimento.

animadores. Na Fig-6 da página anterior é mostrado a curva de aquecimento na região mais quente e o perfil de temperatura ao longo do forno.

Box de grafite com o porta-amostra

Um ponto chave para a utilização da técnica de recozimento com solução de Ga-Sn-As é o box de grafite com o porta-amostras.

Este box é composto de duas partes. A primeira parte é um recipiente, o qual denominamos "poço", onde é colocada a solução de Ga-Sn-As e a segunda parte é o porta-amostra. O porta-amostra está localizado logo abaixo do poço e foi projetado para trabalhar com 1 "wafer" de 2 polegadas de diâmetro e de forma que a superfície do "wafer" esteja a aproximadamente a 0.5mm da parede externa do fundo do poço.

O fundo do poço é todo perfurado com furos de 0.02 polegadas de diâmetro numa densidade ~50 furos/cm². Estes furos permitem que o arsênico liberado pela solução crie a atmosfera de As₂ sobre o "wafer", afim de evitar a degradação da superfície do GaAs. Na fig-8 da página seguinte é mostrado uma foto do box.

Antes de ser usado para recozimentos, o box foi limpo com tricloroetileno, acetona e metanol. O processo de limpeza empregado foi o seguinte:

- 1-Lavado em tricloroetileno por 15min no ultra-som.
- 2-Lavado em acetona por 15min no ultra-som.
- 3-Lavado em metanol e secado com N₂.
- 4-Deixado na estufa a ~80°C por um dia.
- 5- 3 horas no forno a temperatura ambiente com N₂ e mais um dia a 800°C, desde então raramente é retirado do forno.

Solução de Ga-Sn-As

Esta solução é preparada com materiais de alta pureza, usualmente utilizados em trabalhos de crescimento de camadas. A



Fig-B: Box de grafite usado nos recozimentos carregado com a solução de Ga-Sn-As e um "wafer".

confeccção desta solução pode inicialmente ser dividida em duas partes: 1-Preparação da solução de Ga-Sn; 2-Saturação com As.

A proporção entre Sn e Ga é de 40g de Sn para 15g de Ga. O processo de limpeza para estes materiais está esquematizado abaixo:

Limpeza do estanho(Sn).

- 1-Lavar as bolinhas de Sn em HCl por 3min.
- 2-Lavar com H₂O DI várias vezes.
- 3-Secar em N₂ e guardar em uma placa de petri até o momento de pesar.

Limpeza do gálio(Ga).

- 1-Lavar as barras de Ga no HCl fervendo por 5min.
- 2-Lavar com H₂O DI várias vezes.
- 3-Colocar em metanol e retirar as bolinhas de Ga à medida que se solidificam.
- 4-Secar as bolinhas de Ga e guardar em uma placa de petri até o momento de pesar.

Após pesar, os dois compostos são colocados no poço do box grafite e deixados dentro do forno em fluxo de N₂, ~100ml/min, por um dia. Esta etapa é necessária para evitar oxidações durante o aquecimento do forno. A temperatura para a formação desta solução foi 800°C por 3hs, embora o ponto de fusão de ambos os materiais sejam ~30°C para o Ga e ~210°C para o Sn. O aspecto de superfície desejado é totalmente espelhada quando a solução está a 800°C e cor prata com rugosidade muito fina à temperatura ambiente. Caso este aspecto não seja observado, a superfície deverá ser raspada, a solução lavada em HCl fervendo por 3min, enxaguada com H₂O DI, secada em N₂ e repetir todo o processo relativo ao forno. Este ciclo pode ser repetido várias vezes. Estas impurezas na superfície da solução são originárias do grafite e/ou do Sn e Ga.

A saturação com As é feita dissolvendo substratos policristalinos de GaAs na solução. O processo de limpeza destes substratos está esquematizado abaixo:

Limpeza do GaAs-policristalino.

- 1-Deixado no "etch A" ($H_2SO_4(3) + H_2O_2(1) + H_2O(1)$), por 1min.
- 2-Lavado com H_2O DI por várias vezes.
- 3-Secado em N_2 e guardado em placa de petri.

Após a limpeza, o box é carregado com dois substratos de GaAs-poli e todo o ciclo de forno utilizado para fazer a solução de Ga-Sn é repetido, mas deixando o box a $800^\circ C$ por apenas 1 hora. Substratos GaAs-poli são adicionados à solução e o processo repetido até que o GaAs policristalino não seja dissolvido na solução de Ga-Sn. A disposição dos substratos de GaAs-poli dentro do box é mostrado na fig-9 da próxima página.



Fig-9: Disposição dos substratos de GaAs-poli junto à solução de Ga-Sn, dentro do box.

CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS WAFERS

1-PREPARAÇÃO DOS "WAFERS"

Os processos de limpeza dos "wafers" são empregados antes de cada etapa de processamento. Estas etapas podem ser ordenadas da seguinte forma:

- 1-Implantação dos íons de $^{29}\text{Si}^+$.
- 2-Recozimento das amostras.
- 3-Caracterização por fotoluminescência, C-V eletroquímico e as medidas de efeito Hall.

Limpeza antes da implantação dos íons

Antes da implantação dos íons os "wafers" de GaAs semi-isolante(SI) são submetidos a um "etching"(ataque químico corrosivo) de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, na proporção de 8:1:1. Este "etching" é utilizado para remover defeitos superficiais presentes numa camada de até ~34m abaixo da superfície. O volume de solução preparado a cada vez é ~100ml. A solução é muito exotérmica e ferve nos primeiros instantes da mistura, são observadas temperaturas de ~110°C. Após a mistura, a solução é deixada em repouso até que sua temperatura seja de 70°C. Isto corresponde a ~20min, com a temperatura ambiente de ~23°C. Este mesmo

procedimento é usado com "etchings" do mesmo tipo, mas com a proporção de H_2SO_4 diferente. Por exemplo: "Etching A", (3:1:1).

O tempo para o ataque químico é 1min, isto corresponde a ~34m. Antes de submeter o "wafer" ao "etching" é dado um jato de N_2 sobre sua superfície para retirar partículas, pois estas podem causar defeitos superficiais. Após o "etching", o "wafer" é lavado em H_2O DI por várias vezes. Neste procedimento usualmente é utilizado um total de 250ml de H_2O . Concluída a lavagem, o "wafer" é secado com jato de N_2 e guardado em um recipiente adequado até o momento da implantação. Este recipiente tem o fundo concavo e o "wafer" é colocado com a superfície voltada para o fundo concavo, tal como é mostrado na Fig-10.



Fig-10: "Wafer" dentro do recipiente adequado para guarda-lo.

A superfície está voltada para baixo.

O processo de secagem com jato de N_2 merece cuidados especiais devido à grande área superficial do "wafer". A forma correta consiste em incidir o jato de N_2 sobre o "wafer", com movimentos circulares do centro para a borda.

Limpeza antes do recozimento

O processo de limpeza das amostras empregado antes do recozimento é fundamental para obter uma boa superfície pós-recozimento. A presença de partículas sobre a superfície produz estragos na superfície em torno de cada partícula. Resíduos de solventes orgânicos, ácidos ou umidade sobre a superfície, produzirão manchas sobre a amostra.

Durante a fase inicial do trabalho dedicamos parte do tempo para estudar as formas de limpeza que posteriormente poderíamos utilizar. Nosso objetivo foi definir um processo padrão de limpeza para nossos recozimentos. Os processos de limpeza para GaAs são de uma forma geral divididos em duas partes:

- 1-Limpeza com solventes orgânicos para remover gorduras. Estes solventes podem ser tricloroetileno, acetona, metanol e isopropanol.
- 2-limpeza com ácido para remover óxidos, resíduos orgânicos ou mesmo para decapar a superfície.

Vários processos de limpeza foram testados durante os primeiros 25 ciclos de recozimentos, totalizando 68 amostras com o numero de amostras por recozimento variando entre 1 e 4.

A conclusão que chegamos é que o padrão de limpeza deve, em verdade, depender do histórico da amostra. Se a amostra está guardada a muito tempo(mais de 1 mes), ainda que em recipiente adequado, o padrão de limpeza a ser aplicado consiste em:

Limpeza com solventes orgânicos.

- 1-tricloroetileno fervendo por 5min.
- 2-Acetona fervendo por 5min.
- 3-Metanol fervendo por 5min.
- 4-Isopropanol fervendo por 5min. Em todas as etapas acima, a amostra deve ser movimentada dentro do becker.
- 5-Lavar várias vezes em H₂O DI.

Limpeza com ácido.

- 1-Ácido clorídrico diluído em H₂O DI, na proporção de 3:1.
- 2-Lavar várias vezes em H₂O DI.
- 3-Secar com N₂ e levar para o box de recozimento.

No caso de amostras que já tenham sido, recentemente, submetidas ao processo de limpeza descrito acima e estão guardadas em local adequado, é necessário somente a limpeza com ácido HCl(3:1). Um estudo comparativo entre estes dois tipos de limpeza foi feito no recozimento n° 33, utilizamos amostras de um "wafer" novo. Duas amostras foram limpadas pelos processos acima; uma só com HCl(3:1) e a outra com solventes orgânicos e HCl(3:1). A morfologia das superfícies após o recozimento é a mesma para as duas amostras, isto mostra que podemos optar pelo processo de limpeza a base de HCl(3:1). Outro estudo foi realizado no recozimento n° 25 para verificar a causa de manchas esbranquiçadas nas bordas de várias amostras, após o recozimento. O problema agrava-se quando as dimensões das amostras são menores que 5x5mm².

O problema poderia estar relacionado com a limpeza destas amostras, pois o manuseio de amostras pequenas durante o processo de limpeza é mais delicado. Preparamos ~1/4 de "wafer", que foi decapado com "etching" de H₂SO₄(5) + H₂O₂(1) + H₂O(1). Após a

limpeza a placa foi clivada em tiras de larguras diferentes e recozidas com a disposição mostrada pela foto da fig-11. Nenhuma das tiras apresentou qualquer mancha, inclusive aquelas que formavam a borda do pedaço original do 1/4 de "wafer". Com este resultado concluímos que a origem das manchas estava no processo de limpeza das amostras menores.

Observações nos recozimentos posteriores indicam que a causa mais provável destas manchas seja a secagem das amostras, junto à borda. Ainda assim, observações microscópicas mostram que próximo das bordas, a morfologia da superfície é sempre alterada pela presença de rugas. Este problema pode ser intrínseco do método de recozimento.

Limpeza antes de medidas

Limpeza antes de medidas no C-V Polaron[®].

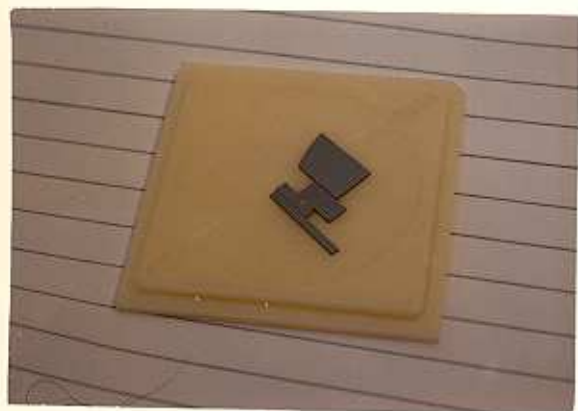
Antes de realizar as medidas de perfil no Polaron[®] as amostras devem ser limpas com HCl(3:1), para remover óxidos.

Limpeza antes de medidas de Efeito Hall e resistividade.

Para realizar estas medidas é necessário colocar contatos ôhmicos, de In. As etapas do processo estão descritas abaixo:

- 1- Limpeza do In com HCl puro por 10min.
- 2- Limpeza das amostras com HCl(3:1) por 1min.
- 3- Colocar as bolinhas de In sobre as amostras.
- 4- Fazer a liga à 450°C por 1min.

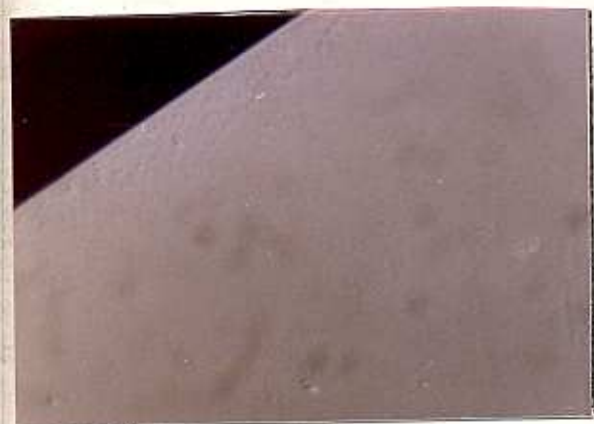
Abaixo são mostrados fotos de problemas relacionados com a limpeza das amostras e a seguir descrevemos o processo de recozimento.



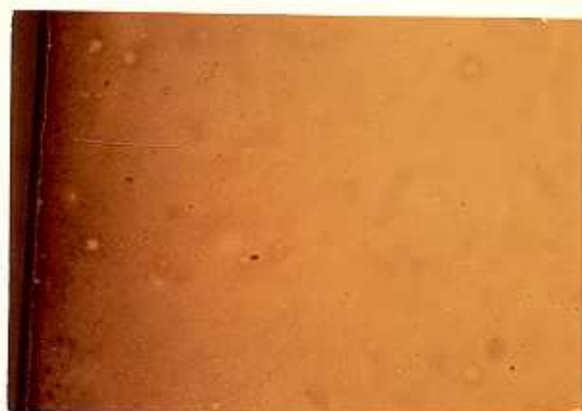
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig-11: (a) Disposição das amostras dos recozimento n^o 25. (b) Morfologia da superfície próximo a borda p/ a amostra de menor

largura do recozimento nº 25, aumento de 625 vezes. (c) e (d) Morfologia da superfície próximo à borda. Observa-se com microscópio a presença de rugas, a observação macroscópica mostra manchas esbranquiçadas próximo da borda.



(e)



(f)

Fig-11:(e) Morfologia da superfície de uma amostra do recozimento 33, o processo de limpeza usado contém solventes orgânicos. (f) Outra amostra do recozimento 33. A limpeza foi feita com HCl(3:1).

2-RECOZIMENTOS

Os primeiros recozimentos realizados, foram dedicados à observação dos aspectos morfológicos das superfícies recozidas. O objetivo foi obter superfícies, após o recozimento, com o mesmo aspecto espelhado apresentado pelo "wafer" não recozido. As superfícies foram observadas a nível macroscópico e microscópico (com aumento de 1250 vezes), para verificar se estaria havendo degradação da superfície do GaAs. Nestes primeiros recozimentos a morfologia das superfícies das amostras variavam de recozimento para recozimento e até mesmo de amostra para amostra de um mesmo recozimento. Estes problemas foram contornados após a definição do padrão de limpeza (tal como descrito no capítulo anterior) e com a diminuição da taxa de O_2 presente no interior do forno durante o recozimento.

Os recozimentos foram realizados numa faixa de temperatura entre $800^\circ C$ e $850^\circ C$ e por 20min cada. O procedimento padrão para fazer recozimentos pode ser esquematizado da seguinte forma:

- 1-Limpeza das amostras.
- 2-Colocar as amostras no porta-amostras e deixar no forno frio em fluxo $1l/min$ de N_2 até a concentração interna de O_2 cair para $\sim 5ppm$.
- 3-O recozimento propriamente dito.
- 4-Resfriamento natural.

A parte 1 está comentada no capítulo 3. A parte 2 é necessária para evitar oxidações no grafite, na solução de Ga-Sn-As e danos a superfícies das amostras. A importância desta etapa foi marcante quando verificamos que a presença de O_2 alterava a superfície das amostras. Estas observações iniciaram no recozimento nº 30. Foi verificado, que quando observadas em microscópio com aumento de 1250 vezes, algumas amostras apresentavam suas superfícies "mais" enrugadas que o normal e uniforme sobre toda a amostra. Desconfiamos de tres fatores que poderiam estar danificando as superfícies:

1ª hipótese - Limpeza das amostras.

2ª hipótese - A forma de resfriamento após o recozimento.

3ª hipótese - A qualidade da atmosfera interna do forno.

A primeira hipótese foi descartada pois nesta etapa do trabalho o processo de limpeza estava dominado. Além disto problemas de limpeza não apresentam uniformidade sobre toda a superfície.

A segunda hipótese foi também descartada ao variarmos a forma de resfriamento após o recozimento. Basicamente, ao terminar o recozimento podemos deixar o box de grafite dentro do forno resfriando naturalmente ou puxa-lo gradualmente para zonas mais frias ($\sim 400^\circ\text{C}$). Estes dois procedimentos foram realizados mas nenhuma alteração foi observada.

Para verificar a terceira hipótese o sistema de recozimento teve de ser melhorado, como está apresentado no capítulo 2. Até então não havia controle sobre a atmosfera interna do forno, que deveria ser de N_2 com um fluxo estimado em $1\text{l}/\text{min}$. Foi adicionado ao sistema, um monitor de O_2 , "trap" de N_2 líquido na linha de N_2

e um fluxometro para até 3l/min(veja o capítulo 2).

Ao simular os procedimentos de recozimento anteriores, verificou-se que o fluxo de N_2 era ~160ml/min(~6 vezes menor que o valor esperado) e a concentração de O_2 , com o forno frio oscilava entre 15ppm e 30ppm. Este problema foi solucionado com a correção do fluxo para 1l/min, um ligeiro aumento da pressão interna e a utilização do "trap" com N_2 líquido. No recozimento n° 34 obtivemos 4ppm com forno frio e 2ppm com o forno quente(~840°C). Estes valores são considerados bons(a concentração de O_2 no N_2 fornecido pelo vendedor é menor que 5ppm) e atualmente são obtidos regularmente.

A parte 3 ou recozimento, é todo o procedimento realizado deste o momento em que o forno é ligado até ser desligado. Antes de descrever um ciclo típico de recozimento, vamos definir uma coordenada d, que define a posição do box de grafite ao longo do tubo. O posicionamento do box é sempre descrito pela distância entre a entrada do forno e a borda do box oposta ao encaixe com a haste de puxar/empurrar.

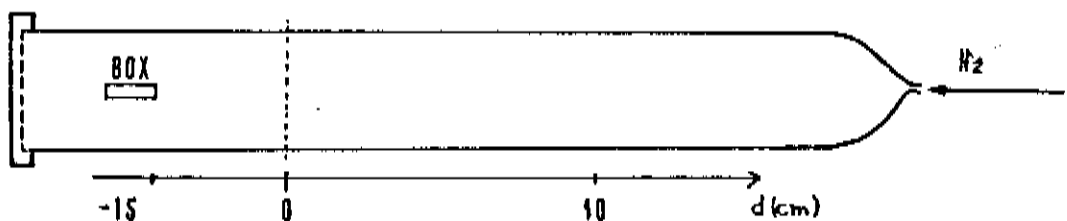


Fig-12: Posicionamento do box de grafite ao longo do tubo.

O ciclo começa com o box em $d \sim -15$ cm. O forno é então ligado e sua temperatura na região mais quente($d \sim 40$ cm) é estabilizada de acordo com as características desejadas para o recozimento. É

possível passar a haste de puxar/empurrar por cima do box de grafite, e levar o termo-par a qualquer ponto do forno (o termo-par está no interior da haste). Quando a temperatura em $d=40\text{cm}$ está estabilizada em 850°C , a temperatura do box em $d=15\text{cm}$ é $\sim 110^\circ\text{C}$. A temperatura do box de grafite é sempre medida sobre o centro da tampa do poço com a solução.

Antes de levar o box para o centro do forno, $d=40\text{cm}$, é necessário fazer o pré-aquecimento para evitar que a temperatura do forno diminua demasiadamente e demore a se estabilizar novamente. O box é então colocado na entrada do forno. A posição correta é aquela que permita estabilizar a temperatura do box em $\sim 600^\circ\text{C}$, logo dependerá do perfil de temperatura do forno. Valores típicos são $d=7\text{cm}$, quando a temperatura é 850°C em $d=40\text{cm}$. O tempo deste pré-aquecimento está entre 1-2min.

Completado o pré-aquecimento o box é levado para $d=40\text{cm}$ e então inicia-se a contagem do tempo de recozimento, usualmente 20min. Este movimento deve ser muito delicado pois é possível haver precipitação de material proveniente da solução sobre as amostras, caso hajam trancos durante o deslocamento. As medidas de temperaturas podem ser tomadas sobre a tampa ou por baixo do porta-amostras. Esta segunda opção de medida difere em $\sim +5^\circ\text{C}$. Ao término do tempo de recozimento, inicia-se o processo de resfriamento.

O processo de resfriamento consiste inicialmente em desligar o forno e esperar que a temperatura do box seja inferior a $\sim 600^\circ\text{C}$, quando então é puxado para a entrada do forno. Esperamos então que sua temperatura seja inferior a $\sim 200^\circ\text{C}$ e o puxamos para $d=15\text{cm}$. A seguir são comentado os resultados obtidos para os recozimentos realizados.

No decorrer deste trabalho foram realizadas 41 recozimentos totalizando 85 amostras. A origem dos substratos recozidos são diversas, tal como é mostrado na tabela I da página seguinte.

As implantações de íons foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da General Telephonic and Electronic,¹ G.T.E..

Apresentaremos a seguir os resultados obtidos para as principais amostras de interesse em nosso trabalho. A ordem de apresentação e dos respectivos comentários serão:

- 1^o Resultados do C-V Polaron[®].
- 2^o " " das medidas de resistividade e efeito Hall.
- 3^o " " medidas de fotoluminescência.

Resultados do C-V Polaron[®]

As medidas de CxV são realizadas para determinar o perfil de distribuição de portadores (No nosso caso são elétrons). O equipamento para fazer estas medidas é da marca Polaron[®], disponível no CPQD da Telebrás em Campinas, São Paulo. Usualmente é utilizado para caracterizar difusões e camadas crescidas com concentrações de portadores maiores que 10^{17} cm^{-3} e mais profundas

¹ Algumas das amostras que trabalhamos foram gentilmente cedidas pelo Dr. Craig A. Armiento do Centro de Pesquisa e desenvolvimento da G.T.E..

TABELA 1

| RECOR. N ^o | Código da amostra | Irradiação | | | | Temperatura (°C) Tempo (min) |
|--------------------------|-------------------|------------|---|------------------|-----|---------------------------------|
| | | Origem | Dose ₅ (cm ²) | Energia (Kev) | Ion | |
| 1 | R1 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 2 | R2A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 2 | R2B | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 3 | R3 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 3 | PM1 | UFRS | ? | ? | Mo | 850°C, 20min |
| 4 | R4 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 4 | PM2A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 4 | PM2B | UFRS | ? | ? | Mo | 850°C, 20min |
| 5 | R5 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 5 | PM3A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 5 | PM3B | UFRS | ? | ? | Mo | 850°C, 20min |
| 6 | R6 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 6 | EC1A | UFRS | - | - | Sn | 850°C, 20min |
| 6 | EC1B | UFRS | - | - | Sn | 850°C, 20min |
| 7 | HL1A | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 7 | HL1B | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 8 | R7A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 8 | R7B | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 8 | HL2A | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 8 | HL2B | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 8 | EC2 | UFRS | ? | ? | Mo | 850°C, 20min |
| 9 | R8A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 9 | R8B | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 9 | HL3 | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 9 | EC3 | UFRS | ? | ? | Mo | 850°C, 20min |
| 10 | R9A | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 10 | R9B | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 10 | HL4A | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 10 | HL4B | USP | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 10 | EC4A | UFRS | ? | ? | Sn | 850°C, 20min |

| Recoz. N° | Codigo da amostra | Implantacao | | | | Temperatura (°c) Tempo (min) |
|-----------|-------------------|-------------|-------------------------|---------------|-----|---------------------------------|
| | | Origem | Doss (cm ²) | Energia (KeV) | Ion | |
| 10 | EC4B | UFRS | ? | ? | Sn | 850 °c, 20min |
| 11 | R10 | - | - | - | - | 850 °c, 20min |
| 11 | HL5 | USP | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 11 | EC5 | UFRS | ? | ? | Sn | 850 °c, 20min |
| 12 | R11 | - | - | - | - | 850 °c, 20min |
| 12 | HL6 | USP | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 12 | EC6 | UFRS | ? | ? | Sn | 850 °c, 20min |
| 13 | R12 | - | - | - | - | 850 °c, 20min |
| 13 | HL7 | USP | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 13 | EC7A | UFRS | ? | ? | Sn | 850 °c, 20min |
| 13 | EC7B | UFRS | ? | ? | Sn | 850 °c, 20min |
| 14 | R13 | - | - | - | - | 800 °c, 20min |
| 14 | PM4 | UFRS | ? | ? | Mo | 800 °c, 20min |
| 15 | R14 | - | - | - | - | 800 °c, 20min |
| 16 | R15 | - | - | - | - | 800 °c, 20min |
| 17 | R16 | - | - | - | - | 850 °c, 20min |
| 17 | HL8 | USP | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 18 | R17A | UFRS | 3E12 | 100 | Si | 800 °c, 20min |
| 18 | R17B | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 800 °c, 20min |
| 18 | R17C | UFRS | 1E13 | 100 | Si | 800 °c, 20min |
| 18 | R17D | UFRS | 5E13 | 100 | Si | 800 °c, 20min |
| 19 | R18A | UFRS | 3E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 19 | R18B | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 19 | R18C | UFRS | 1E13 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 19 | R18D | UFRS | 5E13 | 100 | Si | 850 °c, 20min |
| 20 | R19 | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 850 °c, 30min |
| 21 | R20 | - | - | - | - | 850 °c, 40min |
| 22 | R21 | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 800 °c, 20min |
| 23 | R22A | UFRS | 3E12 | 100 | Si | 750 °c, 20min |
| 23 | R22B | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 750 °c, 20min |
| 23 | R22C | UFRS | 1E13 | 100 | Si | 750 °c, 20min |
| 23 | R22D | UFRS | 5E13 | 100 | Si | 750 °c, 20min |
| 24 | PM5A | - | - | - | - | 750 °c, ~1h |
| 24 | PM5B | UFRS | ? | ? | Mo | 750 °c, ~1h |

| Regoz. N° | Código da amostra | Implantação | | | | Temperatura (°C) Tempo (min) |
|-----------|-------------------|-------------|-------------------------|---------------|-----|---------------------------------|
| | | Origem | Dose (cm ²) | Energia (KeV) | ion | |
| 24 | PM5C | P.QUAN | - | - | - | 750°C, ~1h |
| 25 | RBORDA | - | - | - | - | 800°C, 30min |
| 26 | RS1 | UFRS | 3E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 26 | RS2 | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 26 | RS3 | UFRS | 1E13 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 26 | RS4 | UFRS | 5E13 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 26 | LPD-GTE1 | GTE | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 27 | R23A | UFRS | 3E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 27 | R23B | UFRS | 7E12 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 27 | R23C | UFRS | 1E13 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 27 | R23D | UFRS | 5E13 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 28 | LPD-GTE2 | GTE | 7E12 | 100 | Si | 870°C, 20min |
| 29 | LPD-GTE3 | GTE | 7E12 | 100 | Si | 830°C, 20min |
| 30 | HL9A | USP | 7E12 | 100 | Si | 845°C, 20min |
| 30 | HL9B | USP | 7E12 | 100 | Si | 845°C, 20min |
| 30 | HL9C | USP | 7E12 | 100 | Si | 845°C, 20min |
| 31 | LPD-GTE4 | GTE | 5E13 | 100 | Si | 850°C, 20min |
| 31 | PM6 | - | - | - | - | 850°C, 20min |
| 32 | R24 | - | - | - | - | 830°C, 20min |
| 33 | R25 | - | - | - | - | 830°C, 20min |
| 34 | R26 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 35 | R27 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 36 | R28 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 37 | R29 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 38 | R30 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 39 | R31 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 840°C, 20min |
| 40 | R32 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 830°C, 20min |
| 41 | R33 | UFRS | 1E14 | 100 | Si | 830°C, 20min |

As medidas dos perfis implantados são problemáticas porque na superfície a concentração de portadores é baixa (10^{17} cm^{-3}) e a região de depleção torna-se suficientemente grande para encobrir quase toda a distribuição dos íons. Além do mais, para obtermos o perfil com precisão devemos escolher um "step" (espessura de camada por medida) menor que os parâmetros que caracterizam o perfil. Os "steps" escolhidos foram $\leq 0.005 \mu\text{m}$, menor que $\overline{\Delta R_p}$. Estes valores usualmente não são utilizados quando trabalhamos com o Polaron[®], e concluímos que tenham comprometido algumas das medidas. No entanto estas medidas podem fornecer uma estimativa da dose implantada, com base no pico de concentração e no valor esperado para a ativação dos íons.

$$\text{Dose} \sim N_{\text{max}} \times (\sqrt{2\pi} \Delta R_p) / (\text{Ativação})$$

Comentaremos inicialmente as amostras do recozimento n^o26. Amostras RS1, RS2, RS3, RS4 e LPD-GTE1. O processo de limpeza desta amostras e o procedimento de recozimento empregado estão descritos no capítulo 3. A curva de temperatura durante o ciclo do recozimento é mostrada na próxima página. Nas páginas seguintes são apresentados os perfis obtidos juntamente com a distribuição prevista pela teoria L.S.S., exceto para RS1 e RS2. Não foi possível obter o perfil para estas duas amostras porque a concentração era baixa e o Polaron[®] tem limitações para fazer as medidas.

A diferença entre o resultado experimental e o resultado da teoria L.S.S são devidos a uma série de razões. A principal é que o perfil L.S.S. é atômico e o medido pelo Polaron[®] é um perfil

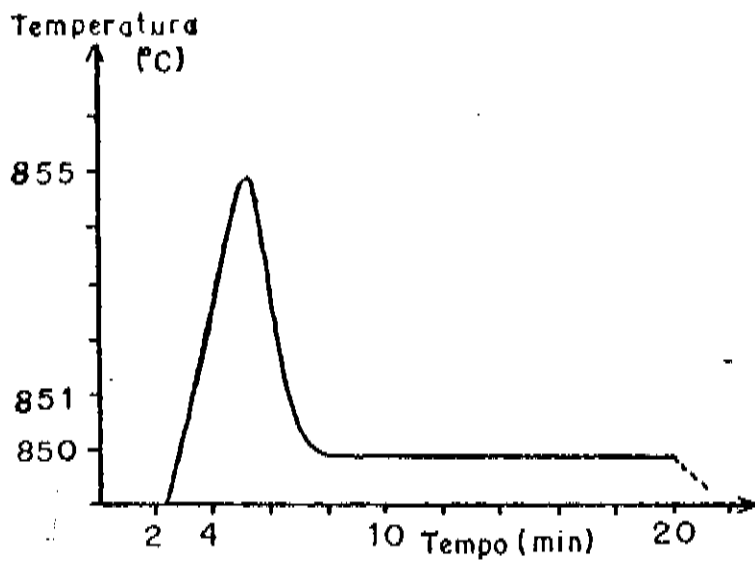


Fig-13: Curva de temperatura em função do tempo durante o ciclo do recozimento 26.

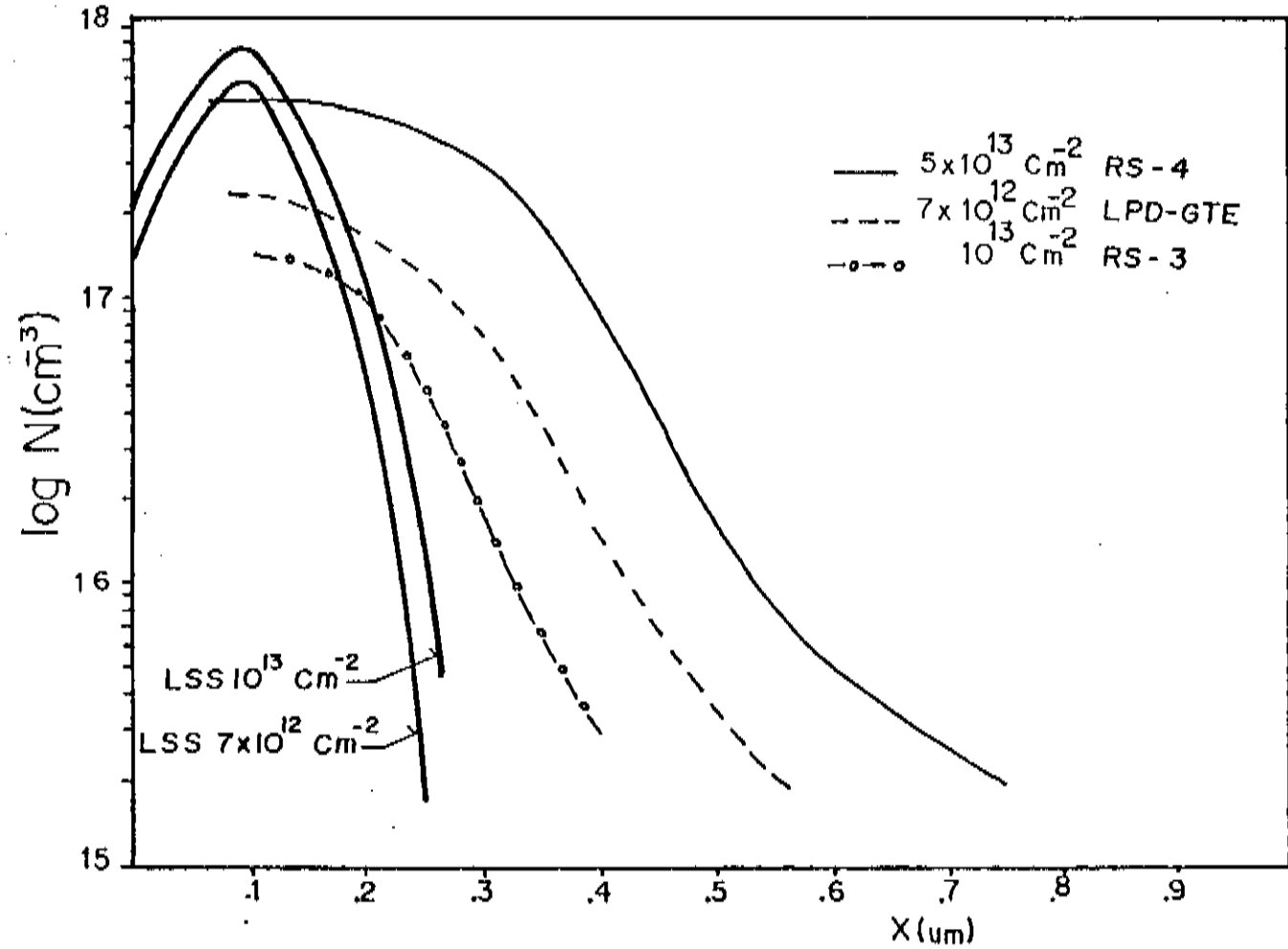


Fig-14: Perfis de distribuição medidos pelo Polarón para RS1-RS4 e LPD-GTE1.

elétrico. Outras fatores que podemos listar são: Canalizações e difusão. A comparação entre os perfis mostra que as curvas das amostras RS3 e RS4 estão abaixo e pouco acima, respectivamente, da curva da amostra LPD-GTE1. O interessante é que as doses previstas para RS3 (10^{13} cm^{-2}) e RS4 ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) são maiores que a dose de LPD-GTE1 ($7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$). Este fato, juntamente com os problemas para medidas de RS1 e RS2, levou-nos a supor que as doses efetivamente implantadas em RS1 \rightarrow RS4 são inferiores às previstas. Resultados posteriores com medidas por efeito Hall confirmaram nossa suposição.

Observamos que a região de máxima concentração, em cada um dos perfis, está excessivamente larga. A principal causa para esta deformação é erro de medida do Polaron[®]. Isto foi comprovado depois que medimos o perfil de portadores da amostras RS4 e LPD-GTE1 com a técnica de efeito Hall com decapagem. As distribuições que obtivemos foram menos profundas e com o ponto $\overline{R_p}$ de concentração máxima melhor definido e próximo do valor estimado pela teoria L.S.S. ($\overline{R_p} \sim 0,094\mu$). Os valores máximo de concentração obtido pelas duas técnicas, são muito próximos:

| | |
|----------|---|
| RS4 | $N_{\text{max}} \sim 5.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$ Polaron [®] . |
| | $N_{\text{max}} \sim 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$ Efeito Hall com decapagem. |
| LPD-GTE1 | $N_{\text{max}} \sim 2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$ Polaron [®] . |
| | $N_{\text{max}} \sim 2.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \rightarrow$ Efeito Hall com decapagem. |

Embora a técnica de efeito Hall com decapagem seja mais confiável para determinar o perfil de portadores, esta é problemática para valores de concentração abaixo de 10^{16} cm^{-3} . As

amostras tornam-se muito resistivas, dificultando as medidas, por este motivo não usamos esta técnica nas outras amostras.

Resultados das medidas por efeito Hall e resistividade

A determinação da resistência de placa das amostras foi feita pela técnica de L.J.van der Pauw. Esta técnica está descrita no apêndice 1. Os resultados obtidos são a média de uma série de seis medidas por amostra. As medidas de concentração e mobilidade dos portadores foram obtidas a partir da técnica de efeito Hall. Os resultados obtidos são a média entre duas medidas por amostras, onde trabalhamos com a maior e a menor corrente (10 e 30mA) usadas para determinar a resistência de placa. Em materiais do tipo N estas medidas são realizadas sobre duas condições: com e sem luz à temperatura ambiente. A luz que usamos é branca. Estes dois tipos de medidas são importantes em materiais tipo N, pois é possível alterar a população dos estados eletrônicos próximos a superfície com a excitação de elétrons que estão presos a níveis da região da banda proibida e mesmo elétrons da banda de valência.

As medidas realizadas nas amostras RS1 → RS4 novamente são problemáticas para RS1 e RS2 devido à alta resistividade das amostras. Não obtivemos medidas de RS1. Nas tabelas 2 e 3 da página seguinte são mostrados os valores obtidos. A exemplo dos resultados apresentados pelo Polaron[®], podemos verificar que as concentrações de RS3 e RS4 estão abaixo ou muito próximas da concentração de LPD-GTE1.

O melhor resultado obtido para a ativação é 30% para a amostra LPD-GTE1, as outras amostras apresentam valores que estão próximos de 10%.

A ativação elétrica é definida como a razão entre a concentração de portadores da placa pela dose de íons implantados. Reflete, portanto, a fração de íons ativados ou quanto eficiente é o recozimento.

$$A(\%) = \frac{\text{Concent. de portadores}}{\text{Dose implantada}} \times 100$$

TABELA 2
RESULTADOS DAS MEDIDAS ELÉTRICAS

| Amostra | Dose prevista $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ | Concentração de placa $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ | | Resistência de placa Ω/\square | | Mobilidade $\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | |
|----------|---|---|-------|--|-------|---|-------|
| | | s/luz | c/luz | s/luz | c/luz | s/luz | c/luz |
| RS1 | 3.0 | * | | | | | |
| RS2 | 7.0 | 0.0069 | 0.39* | 22K* | 9304* | 47K* | 1732* |
| RS3 | 10.0 | 0.69 | 1.03 | 3019 | 1095 | 2987 | 3191 |
| RS4 | 50.0 | 4.20 | 4.40 | 495 | 470 | 3005 | 3006 |
| LPD-GTE1 | 7.0 | 1.99 | 2.44 | 855 | 658 | 3661 | 3884 |

* Resultados obtidos para amostra muito resistiva.

TABELA 3
FRAÇÃO ATIVADA

| Amostra | RS1 | RS2 | RS3 | | RS4 | | LPD-GTE1 | |
|---------------|-----------|-----|-------|-------|-------|-------|----------|-------|
| | | | s/luz | c/luz | s/luz | c/luz | s/luz | c/luz |
| Ativação % | sem dados | | 6.8 | 10.3 | 8.4 | 8.8 | 32.7 | 33.5 |

A mobilidade dos portadores reflete a ordem cristalina e a densidade de centros de espalhamento presentes no substrato. Se muitos defeitos persistem após o recozimento, então a mobilidade dos portadores é prejudicada. Os resultados para mobilidade obtidos na tabela 2, estão de acordo com resultados já divulgados por outros trabalhos. [18,19,20]

Cabe-nos, agora, fazer uma avaliação destes resultados. Primeiramente não temos informações sobre as distribuições dos íons antes do recozimento. Mas não é razoável que amostras de um mesmo recozimento apresentem as taxas de ativação muito diferentes, se as doses previstas são próximas. Os resultados obtidos para LPD-GTE1 são bons se consideramos que não conhecemos o estado da amostra anterior ao recozimento e que a qualidade dos "wafers" de GaAs semi-isolante variam de ponto a ponto sobre a superfície. O valor real para a ativação das amostras deve, numa primeira aproximação, estar próximo dos 30% obtidos para LPD-GTE1. Estamos desprezando a dependência da taxa de ativação com a dose, para recozimentos a uma mesma temperatura e intervalo de tempo. Podemos então estimar as doses efetivas que foram implantadas em

RS1-RS4. As doses efetivamente implantadas estão calculadas como segue-se.

$$\text{No}^{\text{of}} \sim \frac{\text{Concentração de portadores}}{0.3} \text{ cm}^{-2}$$

TABELA 4
DOSES ESTIMADAS

| Amostra | RS1 | RS2 | RS3 | RS4 |
|-----------------------------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Dose Prevista | 3×10^{12} | 7×10^{12} | 10^{13} | 5×10^{13} |
| Efetiva cm ⁻² | Não há medidas | 1.3×10^{11} | 2.3×10^{12} | 1.4×10^{13} |

Usando a técnica de efeito Hall com decapagem, investigamos a dependência das propriedades elétricas com a profundidade para a amostra RS4 e LPD-GTE1. Os resultados estão apresentados nos gráficos da página seguinte. A distribuição de portadores mostra-se menos profunda que o resultado apresentado pelo Polaron, tal como foi comentado ao longo da análise dos resultados do Polaron[®]. Para a amostra RS4, a mobilidade dos portadores apresenta valores próximos a $1500 \text{ cm}^2/\text{vs}$ a $0.02 \mu\text{m}$ da superfície e aumenta nas regiões mais profundas para valores entre $3000 \text{ cm}^2/\text{vs}$ e $4000 \text{ cm}^2/\text{vs}$. Para a amostra LPD-GTE1, os valores obtidos em $0.02 \mu\text{m}$ são $\sim 3200 \text{ cm}^2/\text{vs}$ (sem luz) e $\sim 4400 \text{ cm}^2/\text{vs}$ (com luz). Nas regiões mais profundas os valores obtidos são $\sim 4000 \text{ cm}^2/\text{vs}$ (sem luz) e

$\sim 3200 \text{ cm}^2/\text{vs}(\text{com luz})$. Podemos notar que, exceto para a curva

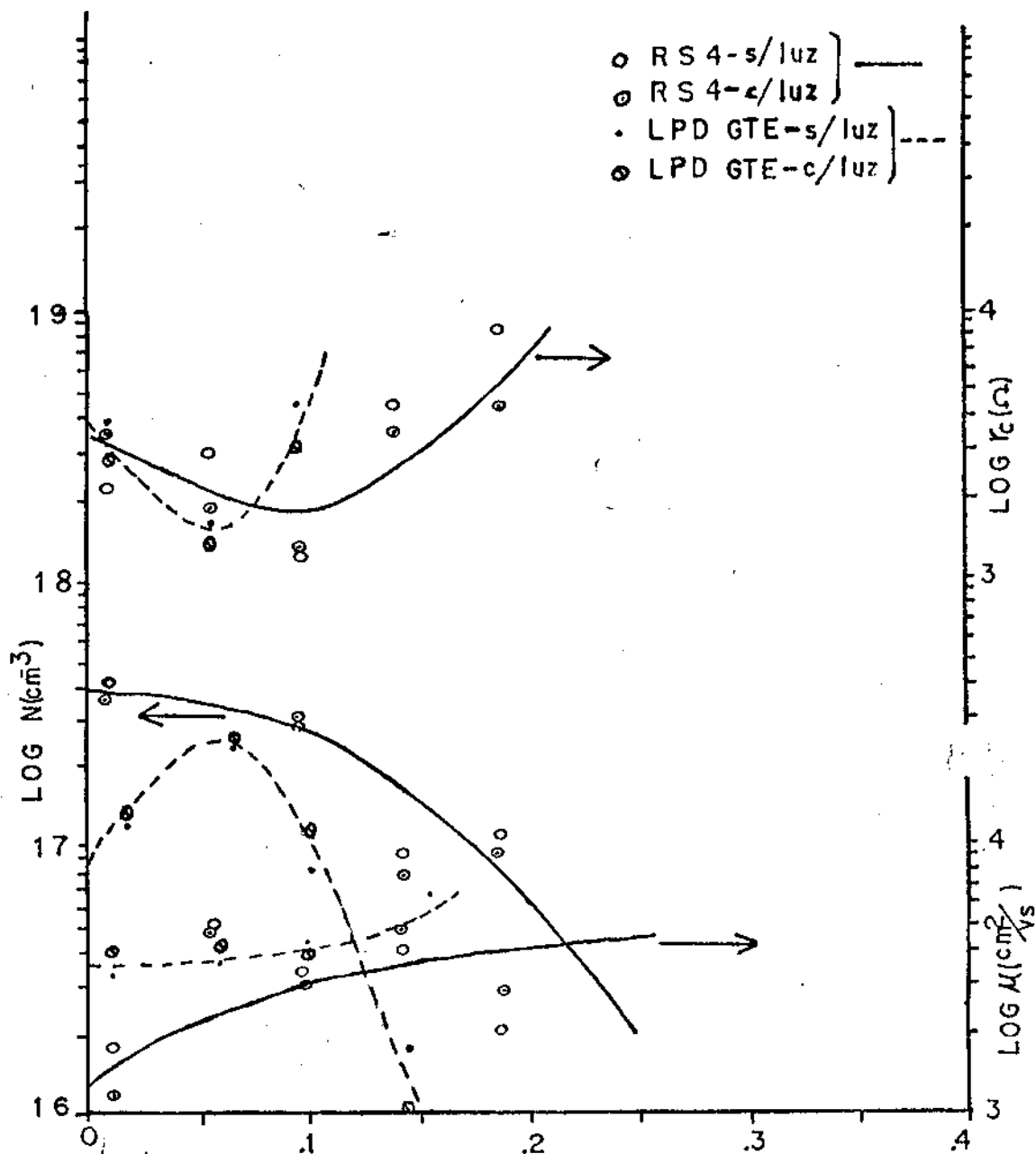


Fig-15: Resultados obtidos com a técnica de efeito Hall com decapagem, para as amostras RS4 e LPD-GTE1.

obtida para LPD-GTE1 sem luz, a mobilidade aumenta entre a superfície e a região de máxima concentração, quando então cresce de forma mais lenta. Este resultado é esperado, pois a mobilidade dos portadores diminui com o aumento de centros

espalhamentos(dopantes e defeitos cristalinos). No caso de implantação de íons, a concentração de defeitos causados pelo impacto dos íons energéticos é máxima próximo do ponto do pico da gaussiana(mesmo após o recozimento). A curva obtida para a resistividade da amostra RS4 apresenta um ponto de mínimo($\sim 1.2K\Omega$) próximo da região de máxima concentração previsto pela teoria L.S.S.($\sim 0.09\mu m$). O resultado obtido para LPD-GTE1 apresenta o valor mínimo de $\sim 1.6K\Omega$ para a resistividade, na região de concentração máxima da distribuição experimental. Os resultados obtidos para as duas amostras são esperados, porque a resistividade é proporcional ao inverso da concentração de portadores. Nas nossas amostras, o comportamento da resistividade é principalmente influenciado pela concentração de portadores, pois a mobilidade varia suavemente(no máximo duplica) enquanto a concentração de portadores varia mais de uma ordem de grandeza.

Alguns dos resultados que obtivemos pela técnica de efeito Hall com decapagem apresentam-se inesperados. Primeiramente, para a amostra RS4 foi obtido que a camada próxima à superfície apresenta maior resistência quando incidimos luz branca. Em segundo lugar, a curva mobilidade para a amostra LPD-GTE1, obtida quando incidimos luz branca, decresce da superfície para o interior do GaAs e inicialmente é superior a curva de mobilidade obtida sem luz branca. Ainda não podemos concluir, baseado somente nesses resultados, se há algum fenômeno físico envolvido. O mais provável são erros experimentais, pois o controle sobre a taxa de decapagem não é fácil e após as primeiras decapagem a amostra torna-se bastante resistiva.

Os resultados das medidas de fotoluminescência para as amostras RS1→RS4 e LPD-GTE1 são mostrados nos espectros e tabela 5 das páginas seguinte. Os resultados não indicam qualquer relação entre as doses e a intensidade relativa dos picos, tal como é mostrado na tabela 5. Esperávamos alguma relação entre as doses e a intensidade relativa dos picos de exciton ligado ao doador neutro(D^0, X), exciton ligado ao aceitador neutro(A^0, X). As relações esperadas deveriam indicar, ao menos, o aumento da intensidade relativa destes picos com o aumento das doses. Não observamos nenhuma relação entre dose e intensidade luminosa, e portanto não foi possível obter qualquer conclusão a partir destas medidas. O melhor resultado obtido foi para a amostra LPD-GTE1, indicando intensidade relativas de 35 e 29 para (D^0, X) e (A^0, X), indicando claramente que a maior parte do Si tornou-se doador após o processo de recozimento.

Os picos de intensidade relativos a carbono(C e A^0), Cu substitucional ao Ga(Cu_{Ga}) e Mn substitucional ao Ga(Mn_{Ga}) indicam a presença desta impureza no substrato. Estas impurezas são originárias do processos de crescimento do substrato(Tecnologia LEC) e a concentração destas impurezas pode variar de forma aleatória em cada "wafer". Não devemos, a priori, esperar nenhuma relação entre as doses e as intensidades relativas destes picos, inclui-se também nesta condição o pico de complexos relacionados à vacâncias de Ga. Entretanto a observação deste picos é útil, pois a intensidade destes picos é um indicativo da qualidade dos "wafers".

TABELA 5

RESULTADOS DE FOTOLUMINECÊNCIA

| Amostra | Intensidade relativa dos picos | | | | | |
|----------|--------------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| | (D^0, X) | (A^0, X) | $(C e-A^0)$ | (Cu_{Ga}) | (Mn_{Ga}) | (V_{Ga}) |
| RS1 | 15 | 31 | 114 | 1.63 | — | 0.11 |
| RS2 | 30 | 43 | 273 | 4.25 | 6.51 | 0.16 |
| RS3 | 12 | 15 | 151 | 2.43 | 2.41 | 0.11 |
| RS4 | 7 | 10 | 133 | — | 3.86 | 0.26 |
| LPD-GTE1 | 35 | 29 | 440 | 3.05 | — | 0.18 |

A seguir são comentados os resultados obtidos para as amostras relativas aos recozimentos 34, 35, 36, 37, 38 e 39. Esta série de recozimentos constitui um estudo sobre as características elétricas das amostras recozidas em presença de

O_2 .

4-CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DAS AMOSTRAS

RECOZIDAS EM PRESENÇA DE O₂.

A segunda série de amostras que comentaremos corresponde aos recozimentos 34, 35, 36, 37, 38 e 39. Estes recozimentos são parte de um estudo sobre as propriedades de amostras recozidas em atmosferas de N₂ contendo O₂ [22]. O objetivo foi verificar porque algumas amostras de recozimentos anteriores apresentavam superfícies com uma rugosidade muito fina, observável em microscópio com aumento de 1250 vezes, e se a causa desta rugosidade poderia estar relacionada com o índice de ativação (30%) dos íons. Além do fato de que várias técnicas de recozimento são do tipo sem encapsulamento e portanto sujeitas a problemas de contaminação do sistema de recozimento por O₂.

A configuração do sistema, a preparação das amostras e o procedimento de recozimento usados neste estudo estão mostrados nos cap. 2 e 3. No procedimento de recozimento das amostras deste estudo temos uma etapa adicional para ajustar a concentração de O₂ no interior do forno. O "wafer" de GaAs semi-isolante usado é da marca Wacker e foi implantado com ²⁹Si⁺. A dose e energia dos íons são 10¹⁴/cm² à 100Kev. Os valores escolhidos para concentração de O₂, ajustados com o forno frio, foram 4,100,200 e 500ppm. O fluxo total de N₂+O₂, a temperatura e o tempo para cada recozimento são, respectivamente, 1.5l/min, 840°C e 20min. Em cada ciclo de recozimento a concentração de O₂ foi monitorada durante todo o ciclo, tal como é mostrado na fig-16 da página seguinte. Na fig-16, podemos notar que a concentração de O₂ diminui durante o

ciclo de recozimento e aumenta após o término. A diminuição da concentração de O_2 deve-se a vários fatores; expansão do gás

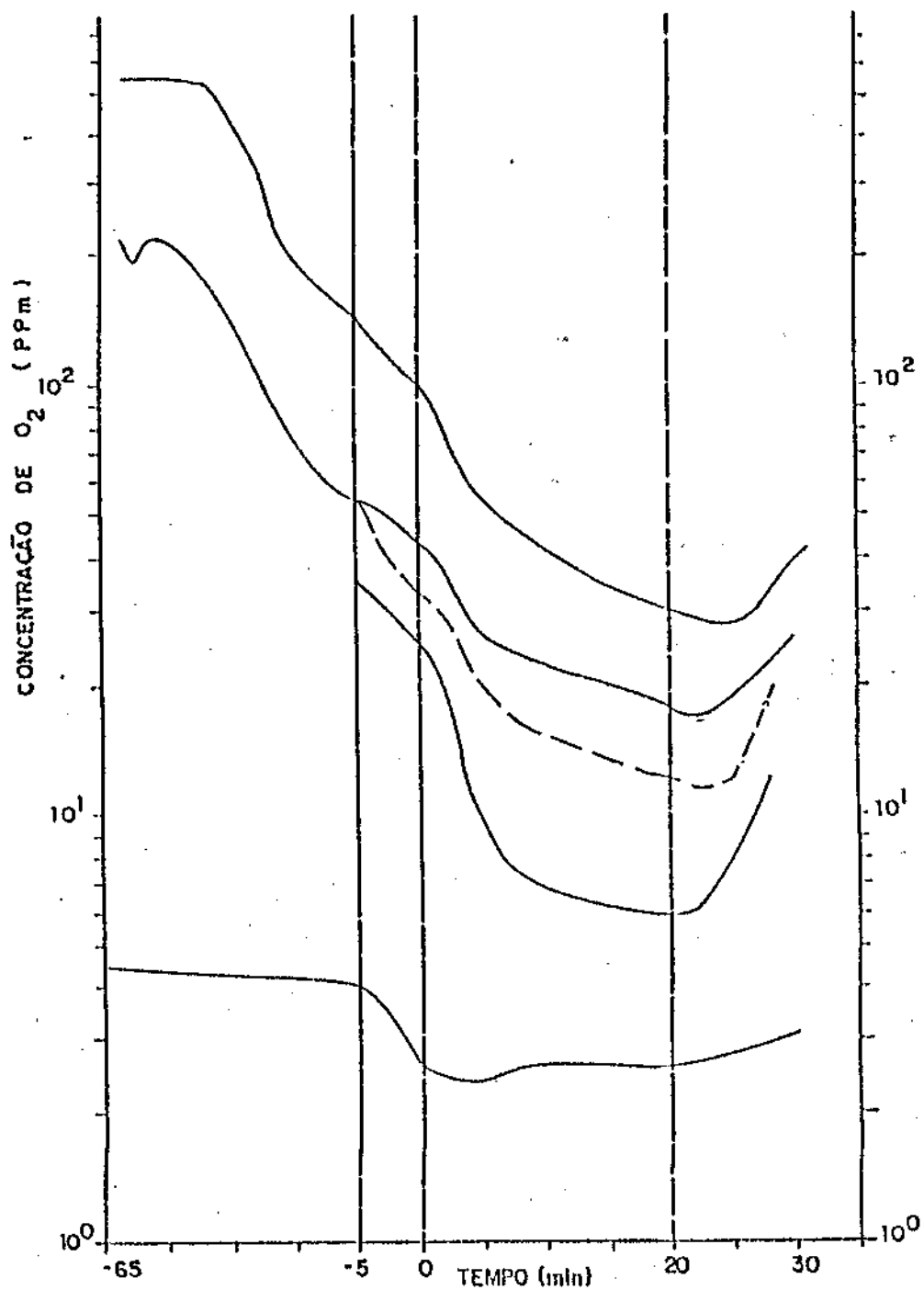


Fig-16: Variação da concentração de O_2 durante os ciclos de recozimento. A linha pontilhada é uma simulação de recozimento com o box de grafite sem amostras e a solução de Ga-Sn-As.

durante o aquecimento do forno e incorporação de O_2 pelo grafite(box) e pela solução de Ga-Sn-As durante o pré-aquecimento e o recozimento. Ao finalizar o ciclo o forno é desligado, o box retirado da zona quente e a concentração de O_2 aumenta novamente. A incorporação de O_2 pelo sistema de recozimento é um fator positivo desta técnica, pois o sistema tende a ser livre de contaminação de O_2 .

Os resultados das caracterizações elétricas não indicam qualquer relação entre as propriedades elétricas e as concentrações de O_2 . Os desvios nas medidas são atribuídos a erros próprios das medidas, qualidade do "wafer" e com pouca possibilidade à implantação dos íons. Isto porque as características do "wafer" e da implantação podem ter flutuações ao longo da superfície. Na fig-17 são mostrados os perfis de portadores obtidos pelo Polaron[®], podemos notar que os perfis são praticamente iguais. Na tabela 5 são mostrados os resultados das medidas de resistividade e por efeito Hall. O índice de ativação para todas as amostras é ~10%, este resultados bem como as outras medidas elétricas estão de acordo com resultados presentes na literatura [21]. Embora as características elétricas das amostras não tenham sido afetadas pela presença de O_2 , foi notado que a morfologia das superfícies é sensível a presença de O_2 . Na fig-18 estão mostradas as superfícies obtidas para os vários recozimentos em presença de O_2 . A fig-18a mostra a superfície da amostra recozida com a mais baixa concentração inicial de O_2 . Esta superfície está praticamente espelhada, livre de rugas. Nas outras amostras podemos notar a presença de rugas e o aumento da granulação das rugas com o aumento da concentração de O_2 . A

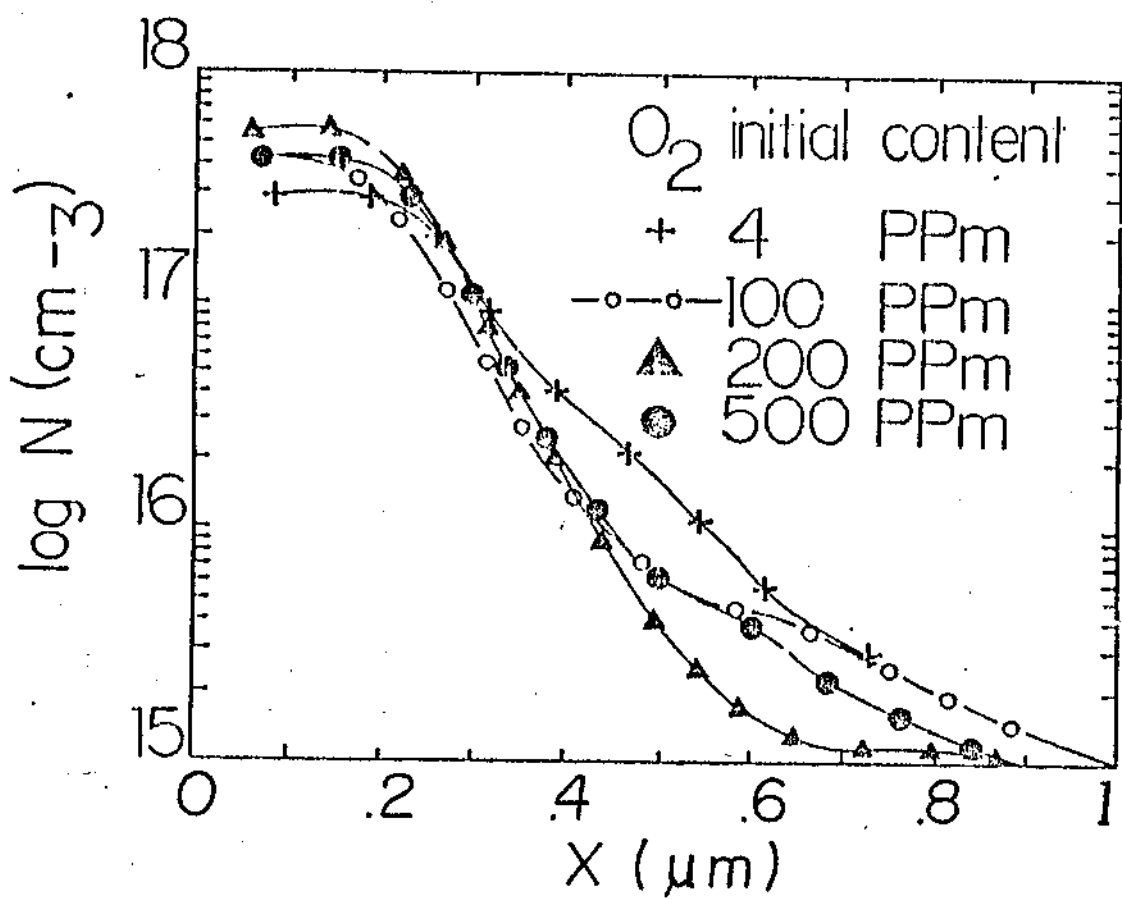


Fig-17: Perfis de concentração de portadores medidos pelo Polaron.

TABELA 5

RESULTADOS DE MEDIDAS ELÉTRICAS

| DOSE cm^{-2} | CONCENT. OXIGENIO ppm | CONCENT. PLACA cm^{-2} | RESISTENCIA PLACA Ω/\square | MOBILIDADE HALL cm^2/vs |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|--|---|
| 10^{14} | 4 | 9.75×10^{12} | 346 | 1852 |
| 10^{14} | 100 | 8.75×10^{12} | 327 | 2195 |
| 10^{14} | 200 | 9.87×10^{12} | 250 | 2812 |
| 10^{14} | 500 | 9.87×10^{12} | 405 | 1556 |



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig-18: Morfologia das superfícies das amostras recozidas, para diferentes concentrações de O_2 .

(a) 4ppm, (b) 200ppm, (c) 500ppm,

(d) é uma situação onde houve descontrolo

na concentração de O_2 .

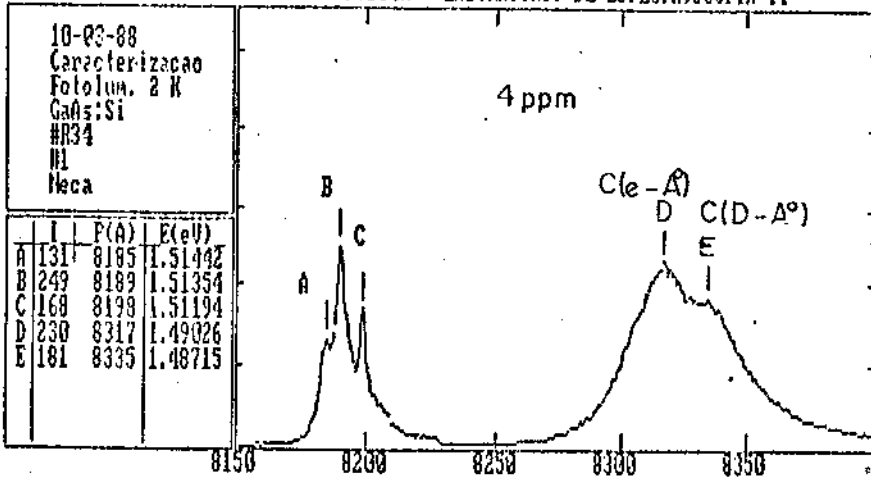
fig-18d mostra a superfície que foi bastante afetada pela presença de O_2 , nestes casos houve aumento abrupto na concentração de O_2 (supõe-se $>1000\text{ppm}$) durante o recozimento. A amostra mostrada na fig-18d foi recozida a 840°C por 15min, quando então o recozimento foi interrompido devido um aumento abrupto na concentração de O_2 . Ainda assim, esta amostra foi caracterizada eletricamente e apresenta resultados equivalente aos obtidas para as outras amostras deste estudo. Nenhuma caracterização foi feita para a amostra da fig-18f.

A presença desta rugas é atribuída a alguma reação química entre o O_2 e a superfície do GaAs. Esta suposição é baseada no aumento da rugosidade com o aumento da concentração de O_2 . A reação resultaria na dissociação da superfície em óxido de gálio e/ou óxido arsênico e mais $Ga_{(g)}$ e/ou $As_{(g)}$, que são possíveis de serem formados sobre as condições impostas durante o recozimento [22].

Para concluir são mostrados na fig-19, da página seguinte, os resultados das medidas de fotoluminescência das amostras relativas aos recozimentos 34 e 39. Podemos notar que os espectros são essencialmente idênticos e este fato reforça a hipótese de que o O_2 reagiu somente sobre superfície das amostras.

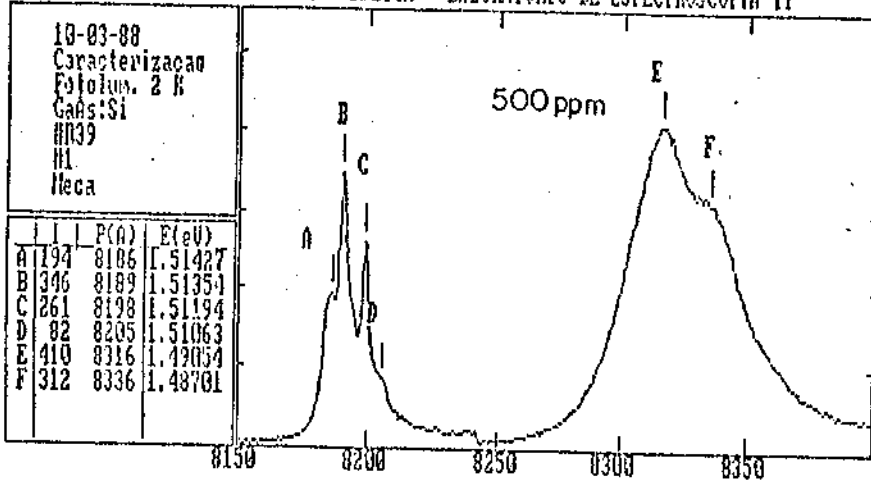
A seguir são apresentados os processos utilizados para a fabricação dos dispositivos do tipo FET e comentamos os resultados das caracterizações DC, obtidos para os FETs processados.

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



excitacao: 51450 (10amp) potencia: 30 mW + DO=2.0 filtros: .73 + INT.
 detetor: 150 CUP (12000) eletrometro: 1/3 x10^{xx-9} amp
 espectrometro: 1200 l/mm fenda: 100:100 microns

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



excitacao: 51450 (10amp) potencia: 30 mW + DO=2.0 filtros: .73 + INT.
 detetor: 150 CUP (12000) eletrometro: 1/3 x10^{xx-9} amp
 espectrometro: 1200 l/mm fenda: 100x100 microns

Fig-19: Espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras dos recozimento 34(4ppm) e 39(500ppm).

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MESFETS

1-PROCESSAMENTO DOS TRANSISTORES DE EFEITO DE CAMPO

A etapa final deste trabalho foi dedicada à fabricação dos transistores de efeito de campo de metal-semicondutor (MESFET) usando os materiais que foram recozidos na primeira etapa. O processamento dos FETs envolve etapas desde o "lay-out" das máscaras de processo até a caracterização dos dispositivos.

Os FETs que projetamos têm as seguintes dimensões:

Comprimento de "gate" (L) = $4\mu\text{m}$

Larguras de "gate" (Z) = $40\mu\text{m}$ e $80\mu\text{m}$

Distância dreno-fonte = $12\mu\text{m}$.

Áreas de mesa = $40 \times 40\mu\text{m}^2$ e $40 \times 80\mu\text{m}^2$

O processamento das máscaras de processo foi feito no Laboratório de Eletrônica e Dispositivos (LED) da Faculdade de Engenharia Elétrica de Campinas¹.

Optamos pela forma mais simples de processamento para nossos transistores. Para isolar um dispositivo dos outros no "chip" usamos a estrutura tipo mesa. Esta estrutura é fácil de ser processada pois envolve somente duas etapas já anteriormente dominadas (fotogravação e "etching"). As etapas de processamento dos dispositivos são ordenadas da seguinte forma:

¹ O processamento das máscaras de processo foi feito pela Eng^a Cassia M. Arcaro Coghi.

1- Processamento das "mesas".

2- Processamento dos contatos ôhmicos para dreno e fonte.

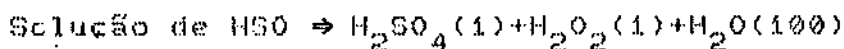
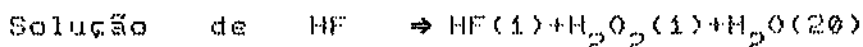
3- Processamento do "gate".

Comentaremos a seguir cada uma destas etapas.

1-Processamento das "mesas"

Esta etapa inicia-se com a deposição do fotoresiste AZ 1350J, que é feita à 6500 rot/min, seguida de 20min na estufa à 80°C. A exposição da máscara para "mesas" é feita por 8 segundos com luz de lampada de vapor de mercúrio e segue-se mais 20min na estufa a 80°C. O padrão das mesas é revelado com o revelador o MF- 312 diluído na proporção de 1:1 em H₂O DI e o tempo de revelação é aproximadamente 30 segundos à temperatura ambiente de 23°C.

Concluída a fotogravação, o material é submetido a um "etching" que definirá a geometria da mesa. A escolha do tipo de "etching" é feita considerando a altura e inclinação da rampa desejadas para a mesa. Usualmente temos trabalhado com as seguintes soluções ácidas:



Estas soluções fazem com que as rampas das mesas tenham inclinações suaves e iguais em todos os lados da mesa. Este aspecto é particularmente importante pois uma rampa muito inclinada ou com inclinação invertida (obtida com "etching" cristalográficos) pode resultar em ruptura das metalizações junto

às bordas ou introduzir resistências adicionais ao dispositivo. O valor típico para a altura de uma mesa é $0.7\mu\text{m}$, este valor é suficiente para haver isolamento elétrico entre as mesas. A inclinação da rampa é $\sim 0^\circ$ para a solução de HF e $\sim 50^\circ$ para a solução de H_2SO_4 . A solução de HF é mais promissora pois a rampa é mais suave. Na fig-19 da página seguinte são mostradas as curvas de calibração para as duas soluções e uma fotografia de uma mesa.

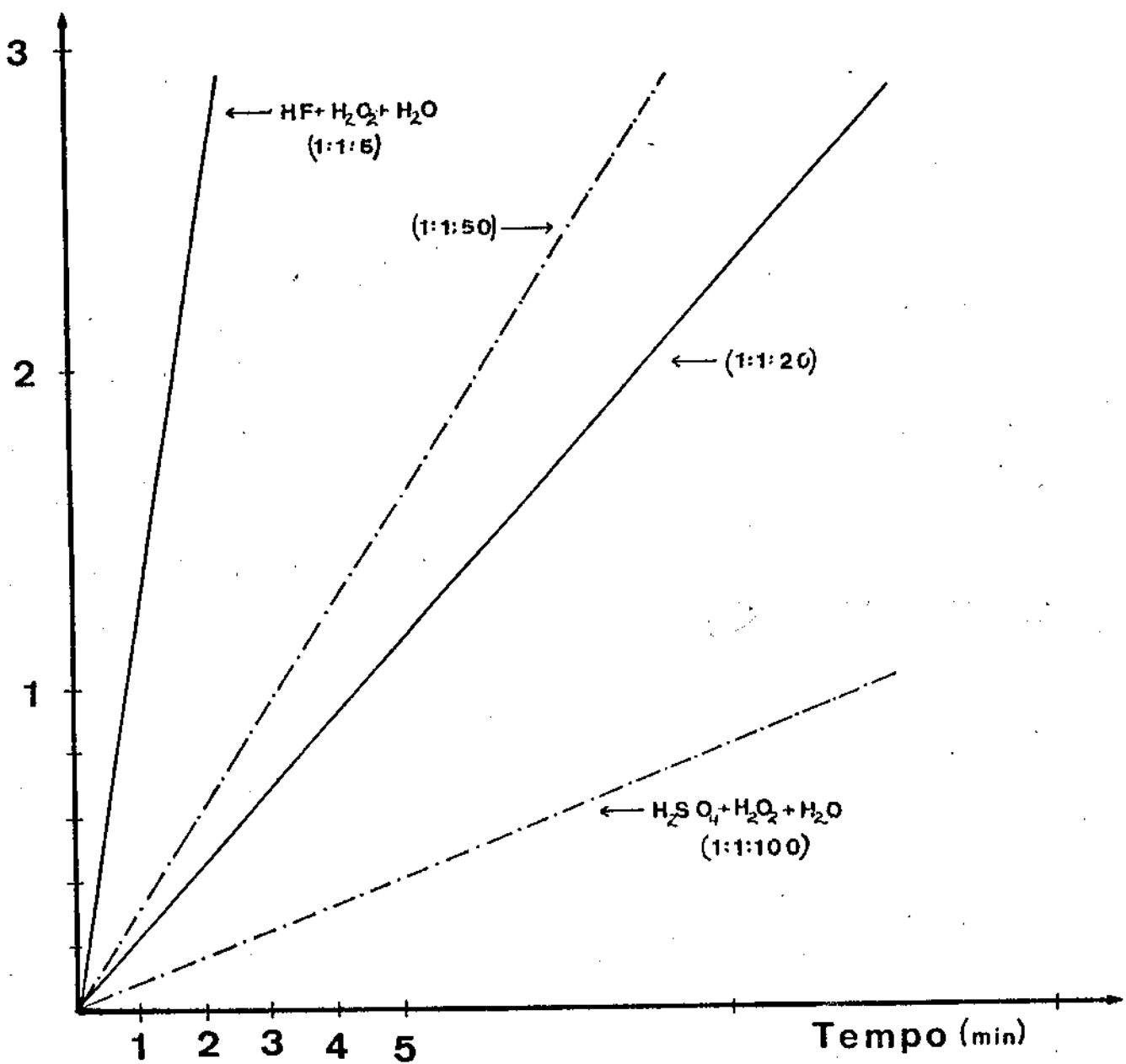


Fig-19: Curva de calibração das soluções de HF e H_2SO_4

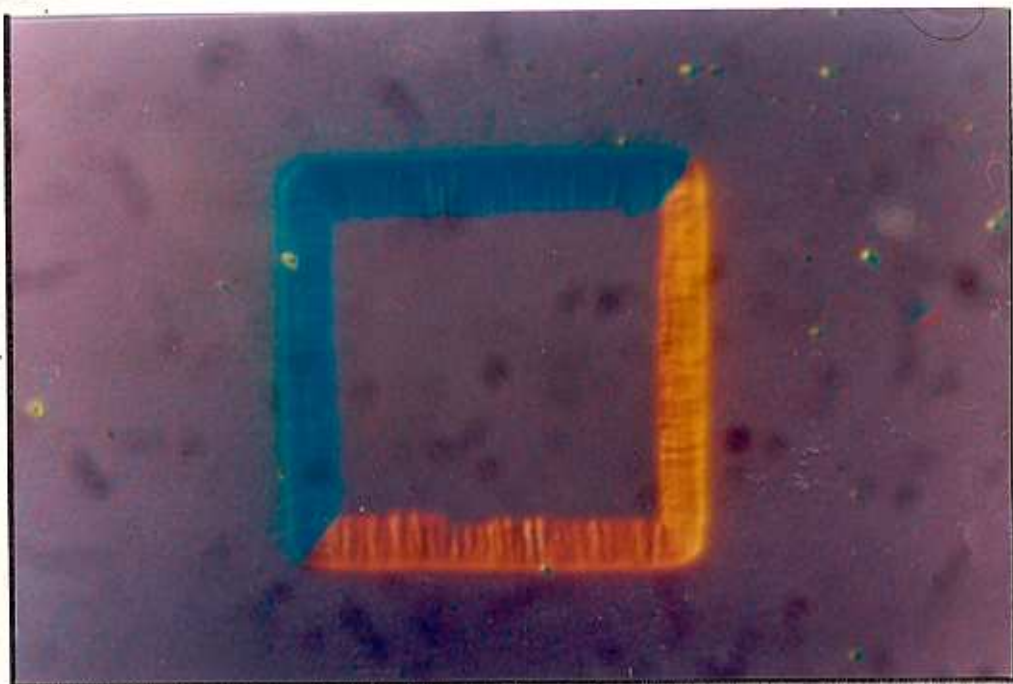
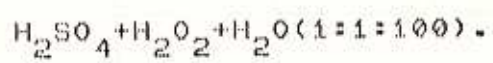


Fig-20: Vista superior de uma mesa processada com



O processamento dos contatos ôhmicos é feito pela técnica de "lift off". A deposição do fotoresiste AZ 1350J é idêntica à do processo anterior. Uma vez que o fotoresiste tenha sido depositado, a placa é deixada na estufa à 70°C por 20min. O tempo de exposição do fotoresiste para a técnica "lift off" é 1.5 vezes o tempo de exposição usado no processo anterior, isto é 12 segundos. A máscara usada é obviamente aquela que contém os padrões de dreno e fonte. Após a fotografação a placa é colocada em banho de clorobenzeno por 20min e então revelada tal como no processo anterior. O banho em clorobenzeno é necessário para tornar a superfície do fotoresiste menos sensível à ação do revelador. Antes de depositar o metal ôhmico, a placa deve ser limpa com HCl(3:1) para remover óxidos. O metal ôhmico usado é uma liga de Au-Ge-Ni, usualmente empregada com esta finalidade em outros tipos de dispositivos (por ex: Lasers).

A deposição dos metais é feita por evaporação. Este processo compoem-se de duas etapas: I- Evaporação de Au-Ge-Ni; II- Evaporação de Au-Ni. A proporção dos materiais é mostrada na tabela I:

TABELA I

| Processo | Au | Ge | Ni |
|---------------|-------|------|------|
| I-Evaporação | 80mg | 16mg | 10mg |
| II-Evaporação | 120mg | 0 | 10mg |

A espessura do filme depositado é $\sim 3000\text{\AA}$ e após a deposição o fotoresiste e o metal em excesso são retirados com acetona. O processamento dos contatos termina com um tratamento térmico à 450°C por 1-2min em atmosfera de N_2 para melhorar a interface metal-semicondutor.

3-Processamento do "gate"

O processamento do "gate" também é feito pela técnica "lift off". Após a revelação do fotoresiste, a placa deve ser limpa com $\text{HCl}(3:1)$ para remover óxidos e em seguida colocada na evaporadora.

A barreira Schottky para o "gate" é de alumínio e a espessura da camada depositada é $\sim 4000\text{\AA}$. Após a deposição da camada o fotoresiste e o excesso de Al são retirados com acetona. Na fig-21 são mostrados dois FETs totalmente processados.

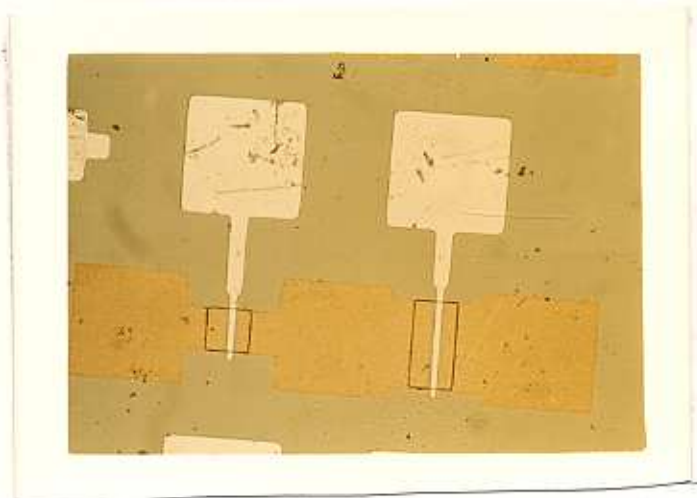


Fig-21: FET processado pela técnicas descrita acima.

$l=4\mu\text{m}$, $Z=40\mu\text{m}$ e $Z=80\mu\text{m}$.

Os transistores foram processados nas placas que correspondem às amostras RS3 e LPD-GTE1. A caracterização para determinar os parâmetros DC dos FETs foi feita com o traçador de curvas Tectronic modelo 576 ou com o Analisador de Parâmetros Semicondutores HP-4145-B.

O processo de caracterização inicia-se após o processamento dos contatos ôhmicos com as medidas de $I_{ds} \times V_{ds}$. Nesta etapa verificamos o valor da corrente de saturação, tensão de saturação (I_{dsat} e V_{dsat}) e resistência R_{D-S} . Após o processamento dos "gates", são feitas as medidas das curvas $I_{ds} \times V_{ds}$ (variando a tensão V_{gs} entre "gate" e fonte) e $I_{gs} \times V_{gs}$. A partir destas medidas determinamos a transcondutância (g_m), tensão V_p de "pinch off", $I_{dsat}(V_{gs})$, as características da barreira Schottky, etc. Os resultados obtidos para estas medidas estão na tabela II da próxima página. As figuras 22, 23, 24 e 25 mostram as curvas características de um FET processado com a placa RS3.

Os resultados obtidos não se comparam com resultados que são usualmente publicados. Entretanto, deve-se considerar que as dimensões geométricas ($L_g=4\mu m$ e $L_{D-S}=12\mu m$) são grande se comparadas com os transistores que são usualmente produzidos e citados em publicações. As características dos FETs podem ser ainda melhoradas com a otimização dos contatos ôhmicos e da barreira Schottky, pois nenhum estudo foi realizado neste sentido. No entanto, se extrapolarmos os resultados obtidos neste trabalho para um transistor com $L_g=1\mu m$ e $L_{D-S}=3\mu m$, e comparamos com

TABELA II

| Placa | I_{dsat} mA | V_{dsat} V | R_{d-s} Ω | gm mS/mm | V_{th} V |
|----------|------------------|-----------------|-----------------------|-------------|---------------|
| LPD-GTE1 | 5.8 | 4.3 | | 15 | -5.8 |
| RS3 | 4.1 | 2.4 | 400 | 43.3 | -2.50 |

***** GRAPHICS PLOT *****
GAAS FET IMPLANTED 3E12

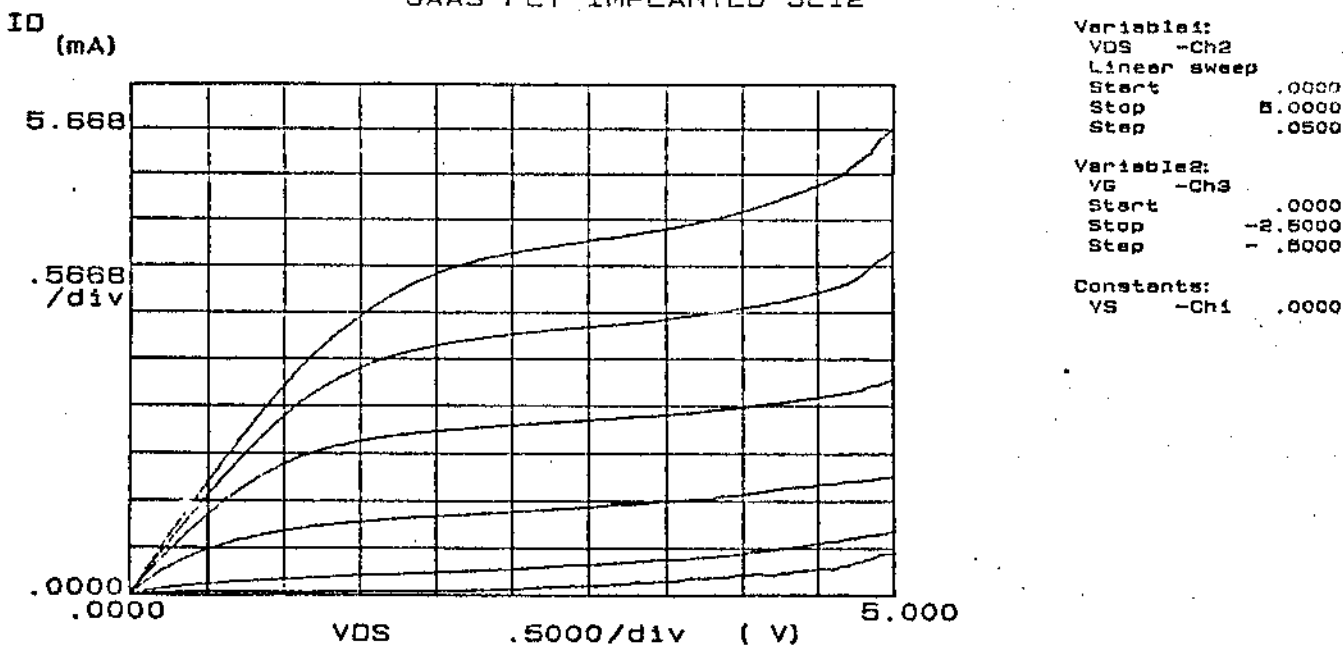
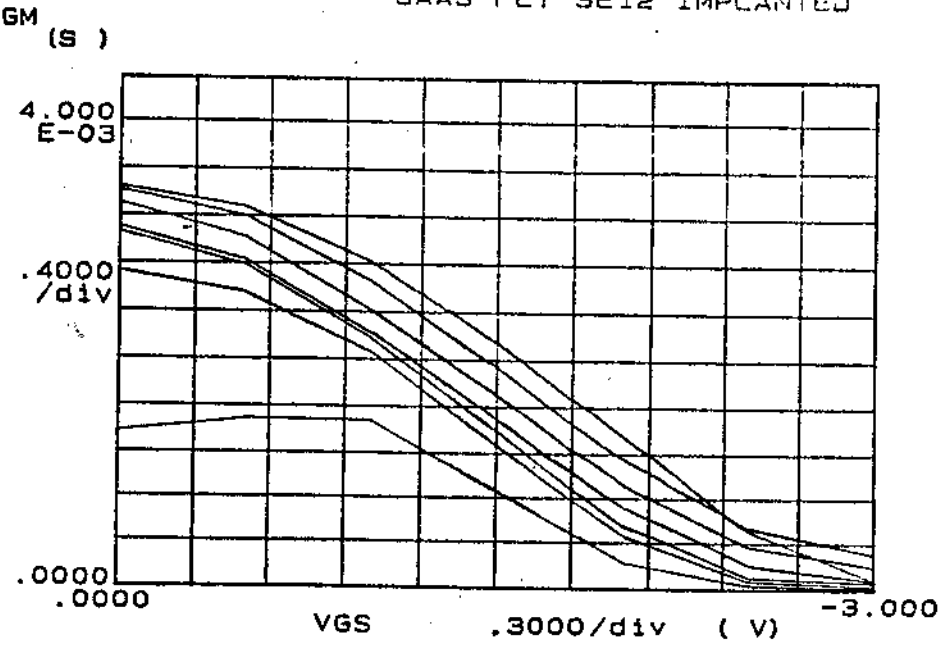


Fig-22: Curvas característica $I_d \times V_d$, placa RS3

***** GRAPHICS PLOT *****
 GAAS FET 3E12 IMPLANTED



Variable1:
 VGS -Ch3
 Linear sweep
 Start .0000V
 Stop -3.0000V
 Step -.5000V

Variable2:
 VDS -Ch2
 Start 0.0000V
 Stop 7.000V
 Step 1.0000V

Constants:
 VS -Ch1 .0000V

Fig-23: Curvas características da transcondutância, placa R53.

***** GRAPHICS PLOT *****

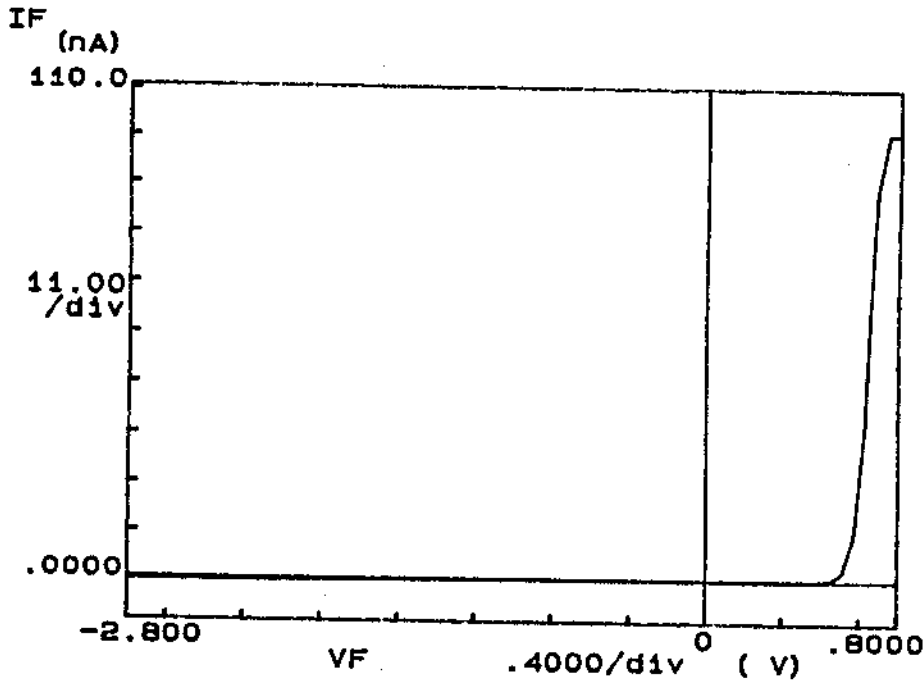


Fig-24 Curvas característica do diodo D-G

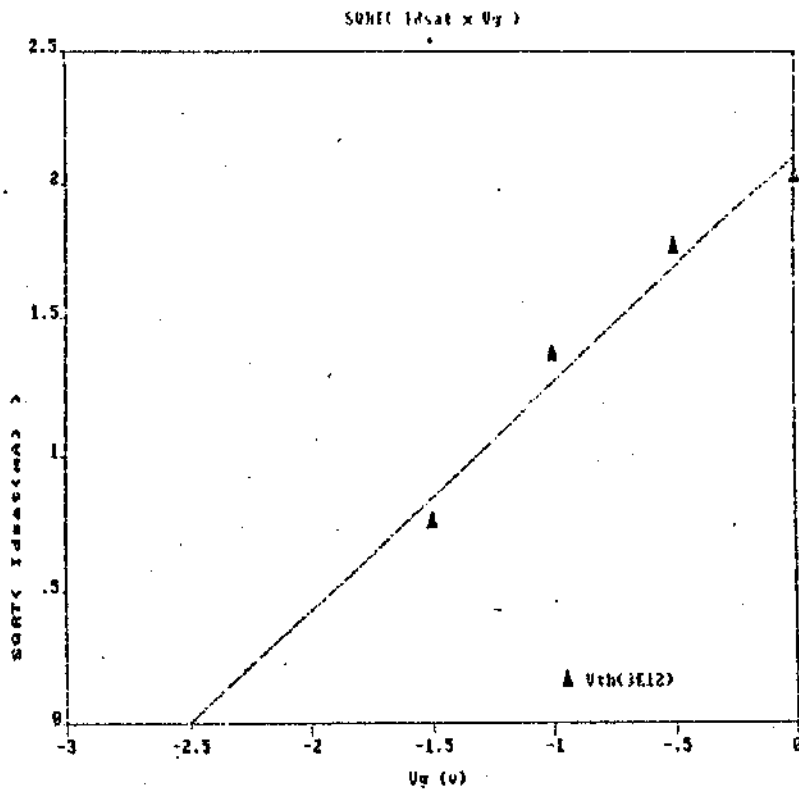


Fig-25: Curva $I_d^{1/2} \times V_g$, placa RS3.

transistores processados estão principalmente influenciadas pela geometria do FET e não pelo material recozido.

Estimativa de g_m e R_{D-S} para transistores
com $L_g=1\mu m$ e $L_{D-S}=3\mu m$

Considerando os resultados obtidos para os FETs da placa RS3 (dose nominal de $10^{13}/cm^2$) temos:

$$g_m(L_g=4\mu m) = 43.3mS/mm \text{ e } R_{D-S}(12\mu m) \approx 400\Omega; V_{gs}=0$$

para um transistor com $L_g=1\mu\text{m}$ a transcondutância seria:

$$g_m(L_g=1\mu\text{m}) = 4 \times g_m(L_g=4\mu\text{m}) \approx 170\text{mS/mm}$$

A resistência R_{D-S} seria:

$$R_{D-S}(3\mu\text{m}) = 3/12 \times R_{D-S}(12\mu\text{m}) = 100\Omega; V_{gs}=0$$

Estas estimativas são comparáveis a resultados publicados para transistores em GaAs implantados com Si. Tal como citados anteriormente podemos concluir que transistores melhores serão processados quando a geometria dos dispositivos for diminuída e as etapas de processamento otimizadas, pois o material recozido apresenta boas características.

Neste trabalho foi estudado uma tecnologia alternativa de recozimento para obter camadas ativas, dopadas por implantação iônica, de boa qualidade e adequadas para o processamento de dispositivos discretos e integrados. A técnica de recozimento com solução de Ga-Sn-As próxima do substrato mostrou-se fácil de ser implementada, pois não exige sistemas com grandes sofisticações e os resultados finais obtidos para os dispositivos mostraram que as camadas são realmente de boa qualidade.

Os recozimentos das amostras implantadas foram realizados preferencialmente em temperaturas próximas a 850°C , já visando o processamento dos dispositivos do tipo FET. Recozimentos a temperaturas inferiores (800°C) foram realizados (embora os resultados não tenham sido comentados) mas não apresentaram boas características elétricas desejáveis para os dispositivos.

A utilização da tecnologia de processamento de laser semiconductor facilitou em muito o processamento dos FET apresentados neste trabalho, dispositivos melhores poderão ser fabricados com o desenvolvimento de uma tecnologia própria para os FETs.

Nos trabalhos futuros deveremos utilizar as técnicas de processamento rápido dos semicondutores para a fabricação de dispositivos, incluindo a etapa de recozimento. Neste caso, a solução de Ga-Sn-As ou Ga-In-As será obtida a partir de um filme de Sn ou In depositado sobre um "wafer" de GaAs. O mesmo princípio físico de recozimento deverá ser aplicado ao recozimento de

"wafers" de InP, com os quais pretendemos fabricar dispositivos.

Encerramos este trabalho com agradecimentos especiais aos Dr. C. Armiento, pelos Wafers implantados gentilmente cedidos e ao Dr. J.P. Souza, pelos vários implantes de Si realizados na UFRS. Este trabalho foi financiado pela CAPES, FINEP e TELEBRÁS.

APÊNDICE I

CALCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DO As_2

O cálculo da pressão de vapor do As_2 em equilíbrio com a solução de Ga-Sn-As foi feito considerando a solução como um líquido ideal. Neste caso a pressão do As_2 em equilíbrio com a solução líquida é dada pela seguinte equação:

$$P(As_2) = P^{\circ}(As_2) \times X(As)^2$$

onde $P^{\circ}(As_2)$ é a pressão parcial do As_2 em equilíbrio com a solução pura de As_2 e $X(As)$ é a fração atômica de As na solução de Ga-Sn-As. $P^{\circ}(As_2)$ na faixa de temperatura entre $700^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$ é aproximadamente:

$$P^{\circ}(As_2) = 9.745 \times 10^9 \exp\left(\frac{33724}{T}\right); \quad (\text{atm})$$

A fração atômica de As na solução líquida, em uma dada temperatura, é obtida por meio do diagrama de fase ternário para a solução de Ga-Sn-As.

Método de calculo

Sejam $X(Sn)$, $X(Ga)$ e $X(As)$ as frações atômicas de Sn, Ga e As na solução de Ga-Sn-As. O ponto P do diagrama de fase líquida, Fig-1, representa a solução líquida de Ga-Sn-As com as respectivas

frações atômicas, a temperatura T da solução corresponde a isoterma sobre a qual está o ponto P . Se variarmos a temperatura de T para T' , as frações atômicas da solução líquida também variam para X'_{Sn} , X'_{Ga} e X'_{As} , que correspondem ao ponto P' sobre a isoterma T' .

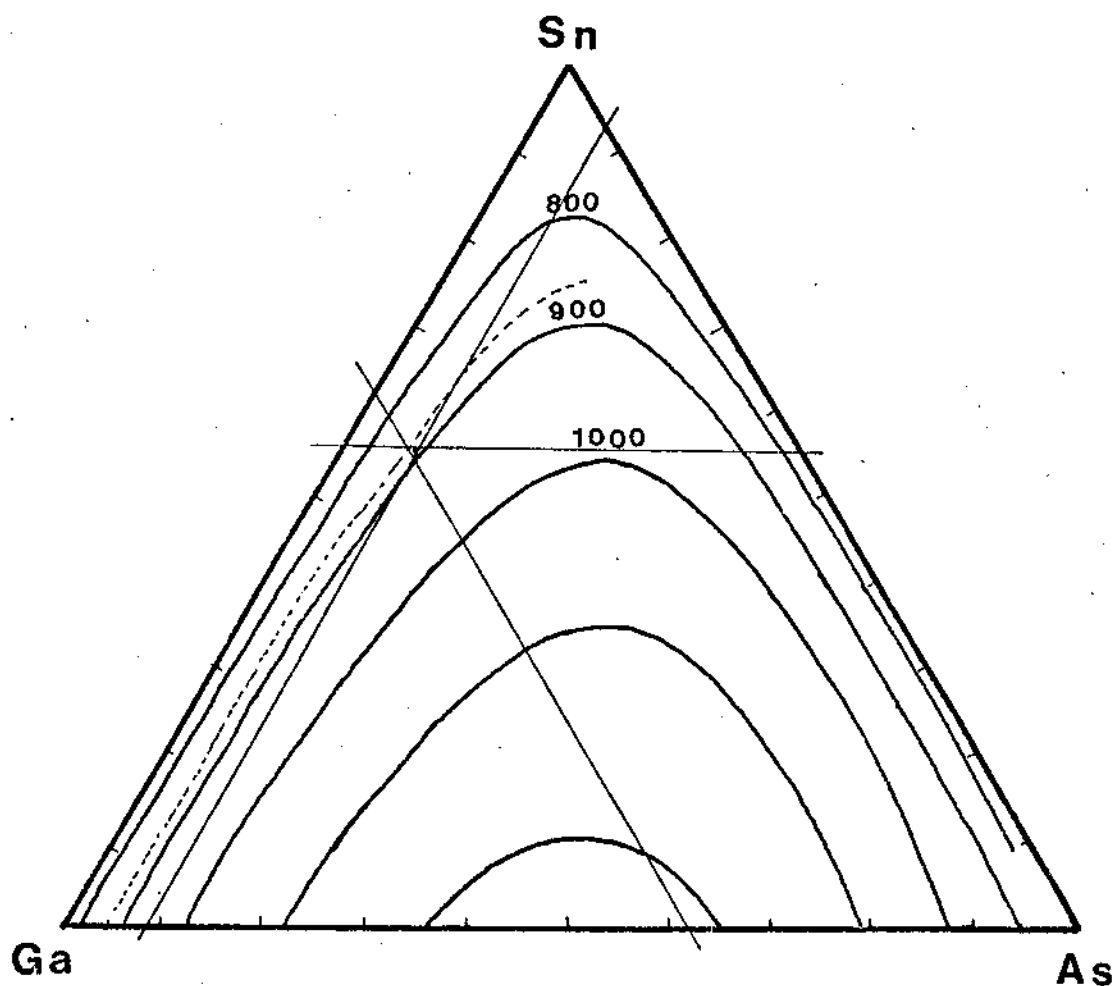


Fig-1: Diagrama de fase líquida
para a solução de Ga-Sn-As.

Para o cálculo de $X(\text{As}) \times T$ apresentado neste trabalho fizemos

a seguinte aproximação: $X(\text{Sn})$ é constante para temperaturas entre 750°C e 900°C . Desta forma ao variar a temperatura da solução, o ponto P está sempre sobre a reta que corresponde à $X(\text{Sn})$. Esta aproximação é justificável, pois a Solução foi intencionalmente preparada com uma maior fração atômica de Sn.

Supondo que a fração atômica $X(\text{As})$ seja descrita por uma exponencial, a equação obtida para $X(\text{As})$ entre 800°C e 900°C é:

$$X(\text{As}) = 127 \exp\left(\frac{-8150}{T}\right)$$

logo a pressão de As_2 em equilíbrio com a solução de Ga-Sn-As será descrita pela relação:

$$P(\text{As}_2) = 1.572 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-50024}{T}\right); \text{ atm}$$

Na fig-1 do cap. 3 é mostrado o gráfico de $P(\text{As}_2)$.

Uma das vantagens da técnica de recozimento com a solução de Ga-Sn-As, deve-se ao fato da pressão parcial do As_2 em equilíbrio com esta solução ser maior que em equilíbrio com o GaAs. Isto pode ser observado a partir do diagrama de fase líquida. Notem que para uma mesma isoterma, por exemplo $T=900^\circ\text{C}$, a fração de atômica $X(\text{As})$ será maior para a solução de Ga-Sn-As se comparado ao GaAs (desde que a solução seja preparada com proporções adequadas de Sn, Ga e As).

Medidas de resistência de placa e por efeito Hall

Para medir a resistência de placa das amostras foi usado o método de L.J. van der Pauw. Neste método são usados quatro contatos ôhmicos para injeção de corrente e medidas de tensão. A resistência de placa é obtida pela seguinte equação:

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{12,43} + R_{14,23}}{2} f \left[\frac{R_{12,43}}{R_{14,23}} \right]$$

onde $R_{12,43}$ é uma resistência definida pela razão entre a diferença de potencial entre os contatos 4 e 3, e a corrente injetada do contato de 1 para 2.

$$R_{12,43} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}}$$

$R_{14,23}$ é obtido por analogia.

f é um fator de correção devido à assimetria entre os contatos e tem como argumento a razão entre as resistências. Esta razão deve ser maior ou igual a 1, na fig-1 é mostrado como o fator de correção varia com a razão entre as resistências.

O procedimento para determinar R_{\square} , consiste em fazer seis medidas das resistências com correntes de 10, 20, 30 μ A, positivas e negativas, obter os valores médios de $R_{12,43}$, $R_{14,23}$. O fator de correção usado corresponde a razão entre os dois valores médios das resistências. R_{\square} é então determinado pela equação de L.J. van

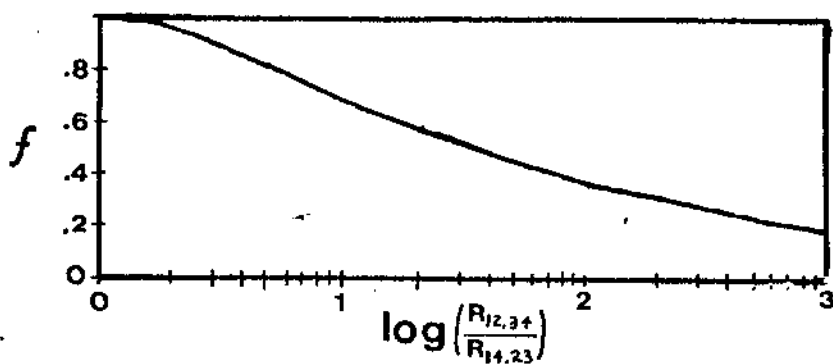


Fig-1: A função fator de correção

Medidas por efeito Hall

As características do material obtidas a partir das medidas por efeito Hall são: concentração de portadores de placa e a mobilidade, sendo que esta última depende da resistividade de placa do material. Estes parâmetros são dados pelas seguintes equações:

$$n = \frac{IB}{eV_h}; \text{ concentração de portadores.}$$

$$\mu = e \frac{V_h}{IBR_0}; \text{ mobilidade Hall}$$

onde I é a corrente de 1 para 2, B é o campo magnético, V_h é a tensão de Hall de 3 para 4.

Os resultados que apresentamos no decorrer do trabalho foram obtidos a partir de várias medidas de V_h variando I (+/-10µA, +/-20µA, +/-30µA) e B (+/-7KG). Para uma dada intensidade de corrente elétrica a tensão de Hall V_h medida é:

$$V_h(I, B) = \frac{|V_h(I^+, B^+) - V_h(I^+, B^-)| + |V_h(I^-, B^+) - V_h(I^-, B^-)|}{4}$$

Este procedimento é necessário para eliminar a tensão residual, presente em cada medida de V_h , devido a assimetria entre os contatos ôhmicos.

$$V_h(I, B) = \frac{|V_h(I^+, B^+) - V_h(I^+, B^-)| + |V_h(I^-, B^+) - V_h(I^-, B^-)|}{4}$$

Este procedimento é necessário para eliminar a tensão residual, presente em cada medida de V_h , devido a assimetria entre os contatos ôhmicos.

REFERÊNCIAS

E13-Range Concepts and Heavy Ions Range;

J.LINDHARD, K.SCHARFF & H.E.SCHIÖT,

Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33, n^o 14, 1963.

E23-Ion Implantation in Semiconductors- Part 1, Range Distribution
Theory and Experiments;

J.GIBBONS,

Proceeding of the I.E.E.E., vol. 56, n^o 3, march 1968.

E33-Ion Implantation;

G.DEARNALEY, J.H.FREEMAN, R.S.NELSON & J.STEPHEN,

Series: Defects in Crystalline Solids,

North-Holland Publish Company, 1973.

E43-A Qualitative Interpretation of The Mean Electron Excitation
Energy in Atomic Collision;

O.B.FIRSOV

Soviet Physics J.E.T.P. vol 36(9) n^o 5, 1959.

E53-Ion Implantation of Semiconductor;

G.CARTER & W.G.GRANT

[6J]-Influence of Crystal Lattice on Motion of Energetic Charged
Particles;

J.LINDHARD,

Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 34, n^o 14, 1965.

[7J]-Channeling of Si During Implantation Into GaAs For MESFET;

M.MAIER, K.H.BACHEM & J.HORNUNG,

Proceeding SIMS VI, Versailles, set. 1987.

[8J]-Handbook of Semiconductor, volume 3;

Editor: SEYMOUR R. KELLER,

Editora North-Holland- 1980.

[9J]-Transient Capless Annealing Of Ion Implanted GaAs;

R.C.CLARKE & G.W.ELDRIDGE,

I.E.E.E. Trans. Elec. Dev., vol. ED-31, n^o 8, aug. 1984.

[10J]-Activation Mechanism For Si Implanted Into S.I. GaAs;

F.HYUGA, K.WATANABE, J.OSAKA & K.HOSHIKAWA,

Appl. Phys. Lett. 48(25), 23 june 1986.

[11J]-Ion implantation in GaAs;

S.J.PEARTON, J.M.POATE, F.SETTE, J.M.GIBSON, D.C.JACOBSON and
J.S.WILLIAMS.

Nuclear Instr. Methods in Physics; 819/20, 1987.

E12J]-The Role Of Defects In The Diffusion And Activation Of
Impurities In Ion Implanted Semiconductors;

C.W.FARLEY & B.G.STREETMAN,

J. Elec. Mat., vol. 13, pp. 401-436, 1984.

E13J]-Orientation Effect Reduction Through Capless Annealing Of
Self-Aligned Planar GaAs Schottky Barrier Field Effect
Transistor;

R.A.SADLER & L.F.EASTMAN,

Appl. Phys. Lett. 43(9), 1 nov. 1983.

E14J]-Capless Anneal Of Ion Implanted GaAs In Controlled Arsenic
Vapor;

J.KASAHARA, M.ARAI & N.WATANABE,

J. Appl. Phys. 50(1), Jan 1979.

E15J]-Effect Of Crystal Stoichiometry On Activation Efficiency In
Si Implanted, Rapid Thermal Annealed GaAs;

A.R.VON NEIDA, S.J.PEARTON, M.STAVOLA & R.CARUSO,

Appl. Phys. Lett. 49(25), 22 dec. 1986.

E16J]-Capless Annealing Of Ion Implanted GaAs In Automatically
Evaporated Vapor;

C.T.LEE,

Appl. Phys. Lett. 46(6), 15 march, 1985.

[17]-Prevention Of InP Surface Decomposition In L.P.E.;

G.A.ANTYPAS,

Appl. Phys. Lett. 37(1), 1 July 1980.

[18]-Si⁻ ion implantation in GaAs and GaAlAs;

S.ADACHI,

J. Appl. Phys. 93(1), 1 Jan. 1988.

[19]-Substrate Dependent Electrical Properties of Low Dose Si
Implants in GaAs;

Y.K.YEO, R.L.HENGHOLD, Y.Y.KIM, A.EZIS, Y.S.PARK and
J.E.EHRET.

J. Appl. Phys. 58(11), 1 Dec. 1985.

[20]-Infrared Rapid Thermal Annealing of Si-implanted GaAs;

M.KUZUHARA, H.KOHZU and Y.TAKAYAMA.

Appl. Phys. Lett. 41(8), 5 Oct. 1982.

[21]-Capless Thermal Annealing of GaAs Implanted With Si
Using an Enhanced Overpressure Proximity Method

C.A.ARMIENTO, L.L.LEMHAN, F.C.PRINCE AND S.ZEMON

J. Electrochemical Society, Vol. 134, Aug. 1987.

[22]-Effect of The Presence of O₂ on The Capless Annealing of
Implanted GaAs;

R.C.OLIVEIRA and F.C.PRINCE.

A ser submetido.

[23]-The Oxyde Handbook;

G.SAMSONOV,

Editora IFI/Plenum, 1973.

[24]-The Ga-As-Sn System;

PANISH.

J.Less-common metal, 10,1966.

[25]-A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of

Disc of Arbitrary Shape;

L.J.VAN DER PAUW.

Phillips Res. Repts., 13, 1958.

[26]-Application of a Solution proximity Annealing Technique for

Fabrication of Ion Implanted GaAs integrated Circuits;

F.C.PRINCE and C.A.ARMIENTO,

I.E.E.E.- Elec. Dev. Lett., Vol. EDL-7, n^o 1, Jan. 1986.