

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA

DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES INSTRUMENTAÇÃO E FOTÔNICA

Este exemplar foi examinado e aprovado da tese defendida por <u>Marcio Favoretto</u> em _____ perante a Comissão
Julgador(a) em _____ 22/5/92
<u>Jacobus Willibrordus Swart</u> Orientador

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE W E  $WSi_x$   
E ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO CONTATO SCHOTTKY SOBRE  $GaAs$

AUTOR: MARCIO FAVORETTO *5/289/*  
ORIENTADOR: PROF. DR. JACOBUS WILLIBRORDUS SWART

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Maio de 1992

Aos meus pais, José Domingos e  
Maria José, e à minha esposa,  
Andréa.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu pai, José Domingos e à minha mãe, Maria José (minha primeira professora), por todo carinho e apoio para a realização deste trabalho.

À minha esposa, Andréa, pelo carinho e paciência.

Ao meu orientador, Jacobus, pela eficiente orientação e dedicação.

Aos pesquisadores e técnicos do CPqD/TELEBRÁS, Edna, Charry, Rogério, Kazuki, Filho, Ângelo, Ederval, Antônio, Luis Carlos, Zé Maria, ao desenhista Bertan e à secretária Maura pelo auxílio prestado durante todo o trabalho.

Ao Xandão, Celso, Cristiane, Ivan, Ricardo, Augusto e Márlio pelas discussões e companheirismo nos congressos.

Ao Lisandro do IFGW/UNICAMP, pelos espectros de XRD.

À Heloisa do LSI-USP/IPT, pelas análises AES.

Ao CPqD/TELEBRÁS, pela bolsa concedida.

À todos os outros que ajudaram direta ou indiretamente neste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo das características físicas e elétricas de filmes finos de tungstênio (W) e siliceto de tungstênio ( $WSi_x$ ) em função dos parâmetros de deposição por técnica de "sputtering" tipo RF magnetron. Os filmes finos, com espessura de aproximadamente 200 nm, foram depositados sobre substratos de GaAs e  $SiO_2/Si$ . As deposições foram feitas com pressão-base (pressão-residual) de cerca de  $6 \cdot 10^{-7}$  Torr. Os parâmetros de deposição eram a pressão de Ar (argônio) e a potência RF, com variação de 5 a 50 mTorr e 300 a 700 Watts, respectivamente. Os filmes foram caracterizados quanto à resistividade (4-pontas), fase do filme (XRD) e composição (AES), sem recozimento e após tratamento térmico por RTA ("Rapid Thermal Annealing").

Diodos W/GaAs e  $WSi_x$ /GaAs foram fabricados por processo fotográfico e "plasma etching", definindo portas Schottky de 200  $\mu m$  de diâmetro sobre substrato de GaAs tipo n, (100) e resistividade  $10^{-1} \Omega cm$  ( $n \cong 1,6 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ ). A estabilidade térmica dos diodos foi estudada recozendo diferentes amostras por RTA em diferentes condições. Estes recozimentos foram realizados em ambiente com sobre-pressão de arsênio (As).

O uso de pressão de Ar elevada durante a deposição resultou em filmes de alta resistividade (fase  $\beta$ -W) e diodos fabricados a partir destes filmes apresentaram baixa estabilidade térmica (até aproximadamente  $600^\circ C$ ). Filmes de W de baixa resistividade (fase  $\alpha$ -W) foram obtidos reduzindo os valores dos parâmetros de deposição. Diodos fabricados com estes filmes apresentaram estabilidade térmica até  $820^\circ C/10s$  ou  $850^\circ C/5s$ , com altura de barreira de 0,77 eV e fator de idealidade de 1,06.

## ABSTRACT

This dissertation presents a study of the physical and electrical characteristics of W and  $WSi_x$  thin films as a function of the deposition parameters, done RF magnetron sputtering. Thin films of about 200 nm thickness were deposited on GaAs and  $SiO_2/Si$  substrates. The depositions were done after a base-pressure of about  $6 \cdot 10^{-7}$  Torr was achieved. The deposition parameters were Ar pressure and RF power, varying from 5 to 50 mTorr and 300 to 700 Watts, respectively. The films were characterized about resistivity (4-point probe), phases (XRD) and composition (AES), before and after rapid thermal annealing (RTA) treatments.

W/GaAs and  $WSi_x$ /GaAs diodes were fabricated using photography procedure and plasma etching for definition of Schottky gates with 200  $\mu m$  diameter, on n type, (100), GaAs substrates with resistivity of  $10^{-1} \Omega cm$  ( $n = 10^{16} cm^{-3}$ ). The thermal stability of the diodes was studied by annealing different samples by RTA in different conditions. These annealing were performed under an arsenic over-pressure ambient.

The deposition of W under high Ar pressure produced films of high resistivity ( $\beta$ -W phase) and diodes with low thermal stability (about 600°C). W films of low resistivity ( $\alpha$ -W phase) were obtained after reducing the pressure and power of the deposition process. The diodes made with these films presented a thermal stability up to 820°C/10s or 850°C/5s with barrier height of 0.77 eV and ideality factor of 1.06.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

1.1 - Transistores MESFET.....	1
1.1.1 - Transistor MESFET auto-alinhado.....	2
1.2 - Diodos de barreira Schottky.....	4
1.3 - Materiais usados para contato Schottky em GaAs.....	7
1.3.1 - Metais refratários.....	7
1.3.2 - Silicetos de metais refratários.....	11
1.4 - Objetivos do trabalho.....	15
1.5 - Resumo dos capítulos subsequentes.....	16
1.6 - Referências.....	17

## CAPÍTULO 2

### TEORIA DE BARREIRAS SCHOTTKY

### E PROCEDIMENTO DE MEDIDAS / EXTRAÇÃO DE PARÂMETROS

2.1 - Histórico: contato metal-semicondutor.....	20
2.2 - A formação da barreira Schottky.....	21
2.2.1 - A teoria de Schottky-Mott.....	21
2.2.2 - O efeito dos estados de superfície - modelo de Bardeen.....	25
2.2.3 - A formação da barreira Schottky - caso geral.....	28
2.3 - Transporte de corrente em barreiras Schottky.....	29
2.3.1 - Introdução.....	29
2.3.2 - Emissão dos elétrons do semicondutor sobre a	

barreira.....	29
2.3.3 - A teoria da difusão.....	31
2.3.4 - A teoria da emissão termoiônica.....	35
2.3.5 - A combinação das teorias da difusão e emissão termoiônica.....	37
2.3.6 - O efeito da força imagem na relação corrente-tensão.....	39
2.3.7 - Tunelamento quântico-mecânico através da barreira..	40
2.3.8 - Recombinação na região de carga espacial.....	43
2.3.9 - Recombinação na região neutra - injeção de lacunas.	44
2.3.10 - Sumário.....	44
2.4 - Medidas de parâmetros de barreira Schottky.....	46
2.4.1 - Método corrente-tensão para determinação de $\phi_B$ e $n$ .	46
2.4.2 - Método corrente-tensão para determinação de resistência série.....	49
2.5 - Referências.....	52
APENDICE A - A aproximação de depleção.....	54
APENDICE B - O abaixamento da altura da barreira pela força imagem.....	56

## CAPÍTULO 3

### SPUTTERING

3.1 - Sputtering como um processo de deposição.....	58
3.2 - A física de sputtering.....	59
3.2.1 - O modelo da bola de bilhar.....	59
3.3 - Crescimento do filme depositado por sputtering.....	60
3.4 - A formação do filme depositado por sputtering.....	63
3.5 - Métodos de sputtering.....	65
3.5.1 - Sistema de sputtering DC convencional.....	65

3.5.2 - Sputtering tipo RF.....	67
3.5.3 - Sputtering do tipo magnetron.....	68
3.6 - Parâmetros importantes na deposição por sputtering.....	68
3.6.1 - Vácuo-prévio ou pressão-base.....	71
3.6.2 - Gás de bombardeamento.....	71
3.6.3 - Distância alvo-substrato.....	71
3.6.4 - Pressão do gás de bombardeamento.....	71
3.6.5 - Potência fornecida ao plasma.....	72
3.6.6 - Tempo de deposição.....	72
3.7 - Descrição do equipamento de sputtering usado para a deposição de W e $WSi_x$ .....	72
3.8 - Contaminantes presente no equipamento de sputtering MRC-8667.....	74
3.9 - Referências.....	76

## CAPÍTULO 4

### DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE TUNGSTÊNIO (W) E SILICETO DE TUNGSTÊNIO ( $WSi_x$ )

4.1 - Condições e variáveis de deposição e de recozimentos dos filmes.....	77
4.1.1 - Preparação dos substratos.....	77
4.1.1.1 - Limpeza dos substratos.....	78
4.1.1.2 - Deposição de $SiO_2$ por sputtering.....	79
4.1.2 - Condições de deposição dos filmes de W e $SiO_2$ .....	79
4.1.3 - Parâmetros de deposição dos filmes de W.....	80
4.1.3.1 - Pressão do gás de bombardeamento.....	80
4.1.3.2 - Potência fornecida ao plasma.....	81
4.1.3.3 - Tempo de deposição.....	81
4.1.4 - Sistema de recozimento dos filmes de W.....	81
4.1.4.1 - Introdução.....	81
4.1.4.2 - Vantagens e problemas com o uso do RTA.....	83
4.1.4.3 - Descrição do forno RTA.....	83

4.1.4.4 - Sensor de temperatura.....	86
4.1.4.5 - O projeto do porta-amostra.....	86
4.1.4.6 - Preparação da fonte de arsênio.....	90
4.1.4.7 - Condições de recozimento.....	90
4.2 - Projeto fatorial.....	92
4.2.1 - Sequência do projeto fatorial.....	94
4.2.2 - Desenvolvimento do projeto fatorial.....	95
4.3 - Técnicas de caracterização.....	96
4.3.1 - Medida de espessura (t).....	97
4.3.2 - Análise de composição química por AES.....	98
4.3.3 - Análise da estrutura cristalográfica por XRD.....	100
4.3.4 - Medidas de resistência de folha ( $R_F$ ) e resistividade ( $\rho$ ).....	102
4.4 - Análise dos resultados e discussão.....	103
4.4.1 - Obtenção de filmes finos de tungstênio - primeira série.....	104
4.4.1.1 - Obtenção das amostras e resultados.....	104
4.4.1.2 - Discussão.....	108
4.4.2 - Obtenção de filmes finos de tungstênio - segunda série.....	116
4.4.3 - Obtenção de filmes finos de tungstênio - série final.....	119
4.5 - Estudo inicial da deposição de $WSi_x$ .....	125
4.5.1 - Condições de deposição dos filmes de $WSi_x$ .....	126
4.5.2 - Determinação do índice x.....	126
4.5.3 - Calibração dos parâmetros de sputtering.....	127
4.5.4 - Obtenção de filmes finos de $WSi_x$ .....	131
4.6 - Referências.....	134

## CAPÍTULO 5

### FABRICAÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY DE W/GAAs E $WSi_x$ /GAAs E ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA

5.1 - Recozimento para MESFET com porta auto-alinhada (SAG MESFET).....	137
5.1.1 - Experimento de recozimento após implantação iônica.....	139
5.1.2 - Escolha da faixa de temperatura de recozimento.....	140
5.2 - Fabricação dos diodos e recozimento.....	142
5.2.1 - Limpeza dos substratos.....	142
5.2.2 - Fotogravação para definição dos diodos.....	144
5.2.3 - Ataque ao filme fino de W ou $WSi_x$ .....	145
5.2.4 - Metalização de contato ôhmico.....	146
5.2.5 - Recozimento para análise de estabilidade térmica...	147
5.3 - Caracterização elétrica dos diodos.....	147
5.3.1 - Medidas de altura de barreira Schottky ( $\phi_B$ ) e fator de idealidade (n).....	148
5.3.2 - Medidas de resistência série.....	149
5.4 - Análise dos resultados e discussão.....	149
5.4.1 - Obtenção de diodos Schottky W/GaAs - primeira série.....	150
5.4.1.1 - Discussão.....	153
5.4.2 - Obtenção de diodos Schottky W/GaAs - segunda série.....	154
5.4.2.1 - Discussão.....	155
5.4.3 - Obtenção de diodos Schottky W/GaAs - série final...	161
5.5 - Estudo inicial da obtenção de diodos Schottky $WSi_x$ /GaAs.....	165
5.5.1 - Fabricação dos diodos Schottky $WSi_x$ /GaAs.....	166
5.5.2 - Análise dos resultados e discussão.....	167
5.6 - Referências.....	169

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 - Conclusões.....	171
6.2 - Sugestões.....	172

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	$= (q^2 N_d / 2 \epsilon_e k T)^{1/2}$ eq. (2.12)
$A^*$	Constante de Richardson.
$D_n$	Constante de difusão para elétrons em semiconductor tipo n.
$D_p$	Constante de difusão para lacunas.
E	Energia de um elétron.
$E_c$	Energia do mínimo da banda de condução no semiconductor.
$E_v$	Energia do topo da banda de valência no semiconductor.
$E_F$	Nível de Fermi.
$E_F^M$	Nível de Fermi no metal.
$E_F^S$	Nível de Fermi no semiconductor.
$E_g$	Intervalo de energia no semiconductor.
$E_m$	Energia na qual ocorre tunelamento de elétrons na teoria da emissão de campo termoiônica.
$E_o$	Eq. (2.32)
$E_{oo}$	Eq. (2.31)
e	Campo elétrico no semiconductor.
$\epsilon_i$	Permissividade da camada interfacial.
$\epsilon_v$	Campo elétrico na camada interfacial.
$\epsilon_{max}$	Campo elétrico máximo na barreira Schottky.
$\epsilon_o$	Permissividade do espaço livre.
$\epsilon_s$	Permissividade do semiconductor.
F(x)	Integral de Dawson = $(\exp(-x^2) \int_0^x \exp(y^2) dy)$
h	Constante de Plank.
$I_F$	Corrente eletrônica (polarização direta).
J	Densidade de corrente.
$J_d$	Densidade de corrente devido a teoria da difusão.
$J_E$	Densidade de corrente devido a emissão de campo.
$J_{OE}$	Densidade de corrente de saturação - emissão de campo.
$J_{ET}$	Densidade de corrente devido a emissão de campo termoiônica.
$J_{OET}$	Densidade de corrente de saturação - emissão de campo termoiônica.
$J_l$	Densidade de corrente devido a injeção de lacunas.
$J_{MS}$	Densidade de corrente de elétrons do metal para o semiconductor.

$J_{SM}$	Densidade de corrente de elétrons do semiconductor para o metal.
$J_r$	Densidade de corrente devido a recombinação na região de carga espacial.
$J_{ro}$	$= \left( \frac{qn_i w}{2\tau_r} \right)$ eq. (2.33)
$J_{te}$	Densidade de corrente devido a emissão termoiônica.
$J_o$	Densidade de corrente de saturação - emissão termoiônica.
$k$	Constante de Boltzmann.
$L_p$	$= (D_p \tau_p)^{1/2}$
$m^*$	Massa efetiva dos elétrons no semiconductor.
$n$	Densidade de elétrons na banda de condução no semiconductor ou fator de idealidade.
$n_i$	Concentração intrínseca de elétrons.
$N_c$	Densidade efetiva de estados na banda de condução no semiconductor.
$N_d$	Densidade de doadores.
$N_{ss}$	Densidade de estados de superfície.
$P$	Probabilidade de tunelamento de elétrons.
$P_o$	Concentração de equilíbrio de lacunas na borda da região de depleção.
$q$	Carga eletrônica.
$Q_D$	Carga por unidade de área devido a doadores não compensados.
$Q_M$	Carga por unidade de área na superfície do metal.
$Q_{ss}$	Carga por unidade de área devido a estados de superfície.
$R_F$	Resistência de folha.
$R_S$	Resistência série.
$t$	Espessura do filme de W ou $WSi_x$ .
$T$	Temperatura absoluta.
$\bar{v}$	Velocidade térmica média de elétrons ou lacunas.
$v_d$	Velocidade de difusão.
$v_r$	Velocidade de recombinação.
$V$	Polarização aplicada (positivo para polarização direta).
$V_d$	Tensão de difusão ou "encurvamento da banda".
$V_{do}$	Tensão de difusão para polarização zero.

$V_i$	Diferença de potencial através da camada interfacial.
$V_T$	Tensão total através da combinação do diodo e resistor.
$w$	Largura da região de depleção.
$X_m$	Posição do máximo da barreira.
$\beta$	$= (d\phi_0/dV)$
$\gamma$	$= (\epsilon_f/\epsilon_i + qN_{SS}\delta)$
$\gamma_i$	Taxa de injeção de lacunas.
$\delta$	Espessura da camada interfacial.
$\rho$	Resistividade ou densidade de carga.
$\xi_n$	Nível de quase-Fermi para elétrons.
$\mu$	Mobilidade de elétrons.
$\zeta$	$= (E_C - E_F^s)$
$\tau$	Tempo de vida.
$\tau_r$	Tempo de recombinação na região de carga espacial.
$\phi_B$	Altura da barreira Schottky.
$(\phi_B)_0$	Altura da barreira Schottky para polarização zero.
$\phi_0$	Altura da barreira efetiva.
$\phi_M$	Função trabalho do metal.
$\phi_S$	Função trabalho do semiconductor.
$\phi_0$	Nível neutro para estados de superfície.
$\Delta\phi_{Bi}$	Abaixamento da barreira devido a força imagem.
$(\Delta\phi_{Bi})_0$	Abaixamento da barreira devido a força imagem para polarização zero.
$\rho$	Densidade de carga.
$\chi_B$	Afinidade eletrônica do semiconductor.
$\psi$	Potencial eletrostático.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Desde o seu advento na década de 60, circuitos integrados (CI) monolíticos sobre silício (Si) são constantemente desenvolvidos objetivando maior velocidade e complexidade. Contudo, na década de 70 [1.1], e definitivamente após 1974 [1.2], semicondutores III-V, e mais particularmente arseneto de gálio (GaAs), tem sido utilizado para a produção de CIs de melhor performance.

Entre os vários compostos III-V, o GaAs mostrou ser um excelente candidato para aplicações digitais devido à sua alta mobilidade eletrônica e disponibilidade de substrato semi-isolante. Alta mobilidade eletrônica significa que elétrons podem se mover mais rápido no GaAs do que no Si, e portanto, os dispositivos podem operar a maiores frequências. Substratos de GaAs semi-isolantes oferecem isolação elétrica natural entre dispositivos ativos e reduzida capacitância parasitária.

A alta mobilidade eletrônica (seis vezes maior no GaAs tipo n do que no Si tipo n), a baixa mobilidade de lacunas (aproximadamente quinze vezes menor) [1.3] e a facilidade para formação de barreiras Schottky sobre GaAs tipo n tem naturalmente levado à escolha do transistor MESFET de canal n como o mais apropriado e simples dispositivo ativo na fabricação de CIs digitais GaAs.

### 1.1 - TRANSISTORES MESFET

O Transistor de Efeito de Campo (FET) tem sido o dispositivo dominante em GaAs para uso analógico, tais como amplificadores e osciladores, e também muito estudado para o desenvolvimento da lógica digital.

Existem basicamente três tipos de FETs (feitos com substratos de material uniforme): o FET de junção (JFET) que usa uma junção P-N para formar a porta ("gate"), o MESFET cuja porta é substituída por uma barreira retificadora tipo Schottky, de onde vem o nome do transistor - "Metal-Semiconductor Field Effect Transistor", e o MISFET - "Metal-Insulator Field Effect

Transistor", no qual uma fina camada dielétrica é colocada entre o metal de porta e o substrato com o objetivo de aumentar a altura efetiva da barreira.

Os transistores MESFETs possuem algumas vantagens em relação aos JFETs, como por exemplo maior dissipação de potência na porta refratária, maior facilidade de formação de uma barreira Schottky do que uma junção P-N (particularmente válido para GaAs) e maior velocidade de operação, característica da barreira Schottky.

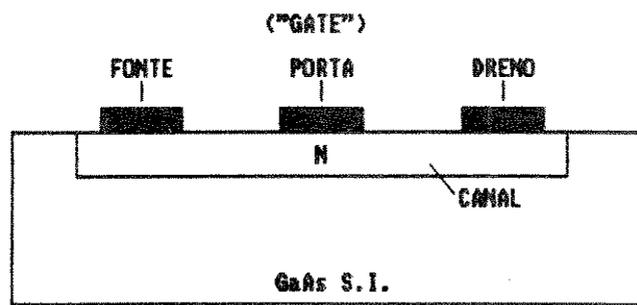
Os MESFETs são dispositivos eletrônicos que possuem três terminais, onde variando a tensão no terminal de porta podemos controlar o fluxo de corrente através dos outros dois terminais, fonte e dreno. De acordo com o processo de fabricação, os MESFETs são classificados em três tipos diferentes: o MESFET comum, com porta em desnível ("gate-recessed") e o implantado com porta auto-alinhada [1.4]. A Fig. 1.1 mostra a constituição física dos vários tipos de MESFETs.

O MESFET do tipo comum (Fig. 1.1 (a)) é simples de ser fabricado, pois é formado somente com as deposições dos metais ôhmicos e Schottky sobre o canal tipo N. Possui a desvantagem da alta resistência elétrica série de fonte e dreno. No MESFET de "gate-recessed" (Fig. 1.1 (b)) coloca-se uma camada  $N^+$  sobre o canal com a finalidade de diminuir as resistências série de fonte e dreno. Este transistor tem a desvantagem da falta de planaridade, pois os contatos estão em níveis diferentes. No MESFET implantado com porta refratária auto-alinhada não temos as desvantagens anteriores (Fig. 1.1(c)), as camadas  $N^+$  de contato para fonte e dreno são feitas por implantação iônica e recozimento, usando a própria porta como máscara para a implantação iônica (porta fica auto-alinhada).

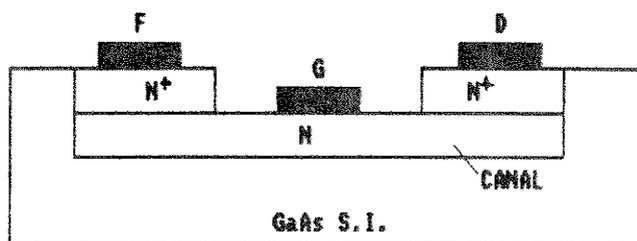
É importante que os MESFETs tenham baixas resistências série de fonte e dreno, pois elas degradam a transcondutância e a figura de ruído do transistor. Assim, um MESFET de menor resistência série possuirá uma maior frequência de operação, e portanto, maior velocidade.

#### 1.1.1 - TRANSISTOR MESFET AUTO-ALINHADO

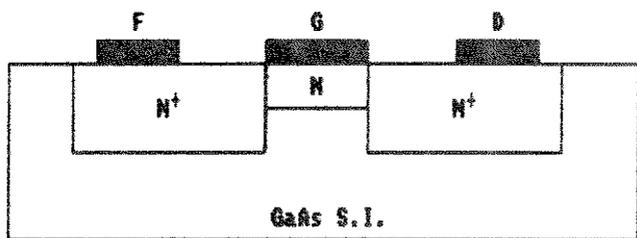
A tecnologia auto-alinhada, na qual as regiões  $N^+$  de



(a)



(b)



(c)

Fig. 1.1 - Constituição física dos tipos de MESFET em GaAs segundo o processo de fabricação.

(a) - MESFET comum

(b) - MESFET com "gate-recessed"

(c) - MESFET com porta refratária auto-alinhada

fonte e dreno são situadas próximas à porta, é efetiva na redução das resistências série de fonte/dreno. Circuitos LSI de alta velocidade foram obtidos usando a tecnologia auto-alinhada [1.3]. As etapas de fabricação do transistor MESFET auto-alinhado estão descritas na Fig. 1.2.

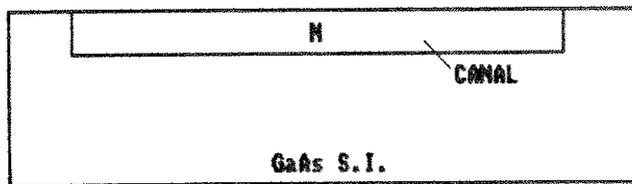
A primeira etapa do processo é formar a região N do canal através da implantação de impurezas doadoras, tipicamente íons de Si (Fig. 1.2 (a)). Os íons implantados são ativados por recozimento em forno convencional (temperatura menor ou igual a 850°C) ou em forno RTA (temperatura entre 800°C e 950°C) [1.5]. A seguir, metal refratário, entre eles W e  $WSi_x$ , é depositado sobre a amostra. "Etching" reativo é usado para definir as portas dos MESFETs (Fig. 1.2 (b)). O metal refratário de porta serve como máscara para a implantação iônica  $N^+$  das regiões de fonte e dreno, como mostrado na Fig. 1.2 (c). A amostra é novamente recozida a aproximadamente 800°C para ativação dos dopantes  $N^+$ . É importante notar que este recozimento é feito com a porta já processada, e portanto, a mesma deve suportar este recozimento a alta temperatura sem alterar as características da barreira Schottky. Finalmente, os contatos de fonte e dreno são formados através da deposição de Au-Ge-Ni [1.6].

## 1.2 - DIODOS DE BARREIRA SCHOTTKY

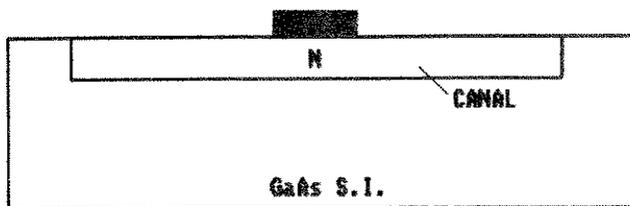
O diodo Schottky é mostrado em duas configurações na Fig. 1.3. O diodo da Fig. 1.3 (a) é planar fabricado sobre substrato semi-isolante, e o da Fig. 1.3 (b) é fabricado sobre substrato condutivo ( $n \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) no qual é formado o contato ôhmico. Este dispositivo incorpora os dois maiores elementos dos muitos dispositivos GaAs: um contato ôhmico e uma barreira Schottky.

O contato ôhmico pode ser considerado simplesmente como um contato que permite o fluxo de corrente elétrica para dentro ou para fora do dispositivo semiconductor, de um modo linear.

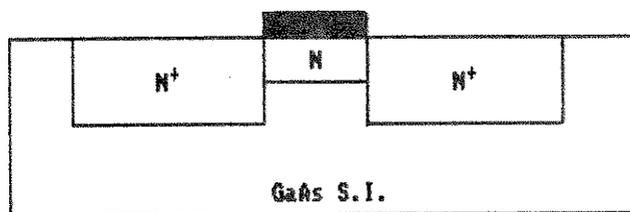
Uma barreira Schottky sobre substrato de GaAs resulta quando um metal é colocado em contato com um semiconductor de dopagem moderada ( $n$  menor que  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). O contato possui característica elétrica retificadora, como mostrado na Fig. 1.4. Uma descrição completa e detalhada do contato Schottky é o



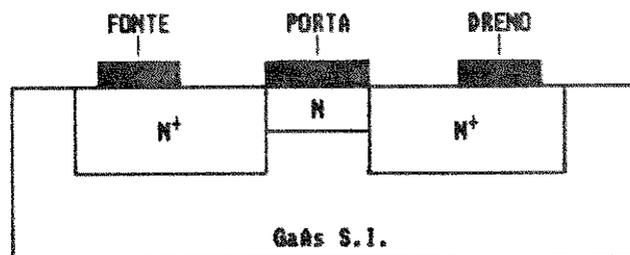
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1.2 - Etapas de fabricação do transistor MESFET auto-alinhado.

- (a) - Implantação (canal N) seguido de recozimento.
- (b) - Deposição de metal refratário e definição da porta.
- (c) - Implantação para formação das regiões  $N^+$  de fonte e dreno seguido de recozimento.
- (d) - Deposição de metal para formação de fonte/dreno.



conteúdo do capítulo 2.

No transistor MESFET o contato de porta é uma barreira retificadora tipo diodo Schottky, e como vimos na fabricação do transistor MESFET auto-alinhado, este contato deve suportar recozimento com temperaturas próximas a 800°C sem alterar suas características. Portanto, é muito importante a escolha do metal que vai ser utilizado como material para formar o contato retificador do diodo.

### 1.3 - MATERIAIS USADOS PARA CONTATO SCHOTTKY EM GaAs

Atualmente, pesquisas estão sendo feitas com o objetivo de se encontrar metalizações de barreira Schottky para GaAs que proporcionem contatos estáveis e confiáveis após ou durante exposição a elevadas temperaturas (temperaturas entre 800°C e 900°C). Metais comuns, tais como ouro e alumínio, podem ser usados para a formação de contatos de barreira Schottky reproduzíveis, contanto que a metalização não seja exposta a qualquer processo posterior a altas temperaturas.

Vamos considerar neste estudo duas classes de metalizações, que incluem os metais refratários e os silicetos de metais refratários.

#### 1.3.1 - METAIS REFRATÁRIOS

Os metais refratários tais como titânio (Ti), tântalo (Ta), tungstênio (W), molibdênio (Mo) e metais quase-nobres, platina (Pt) e paládio (Pd), são de grande interesse para metalização em dispositivos GaAs devido à estabilidade a altas temperaturas, em comparação com outros metais como ouro prata e alumínio.

A estabilidade térmica dos metais refratários e quase-nobres é analisada a seguir, mostrando os efeitos das temperaturas e tempos de recozimento sobre a estrutura do contato.

#### CONTATO Pt/GaAs e Pd/GaAs

Filme de Pt depositado por sputtering\* tipo RF sobre GaAs produz contato com altura de barreira ( $\phi_B$ ) de 0,84 eV [1.7]. Para recozimentos a 500°C ocorre difusão do metal para o

substrato. A deposição de Pd através de evaporação produz contato com  $\phi_B$  de 0,81 eV [1.8]. Após recozimento a 400°C  $\phi_B$  diminui para 0,57 eV.

\* Usaremos o termo sputtering por questão de simplicidade e pelo fato de ser amplamente utilizado na linguagem falada, ao invés de usarmos uma das traduções encontradas na literatura nacional: pulverização catódica ou espirramento catódico.

Para ambos os contatos, significativa difusão de metal para o substrato de GaAs é observada para temperaturas normalmente associadas com a fabricação de contato ôhmico (400°C a 500°C). Compostos intermetálicos são formados (PtGa<sub>2</sub>, PdGa) e a altura da barreira é afetada. Estes metais não são adequados em aplicações auto-alinhadas.

#### CONTATO Ti/GaAs

O filme de Ti depositado por evaporação produz contato com  $\phi_B$  de 0,80 eV [1.9], e mesmo na temperatura ambiente ocorre a formação de TiAs. Para temperaturas de recozimento próximas a 500°C ocorre a formação de vários compostos intermetálicos (TiAs, Ti<sub>5</sub>As<sub>8</sub>, Ti<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>, Ti<sub>5</sub>Ga<sub>4</sub>), proporcionando contato de porta instável sobre GaAs. Há também a formação de óxidos.

#### CONTATO Ta/GaAs

Este contato é estável para moderadas temperaturas (250°C a 300°C). Produz  $\phi_B$  de 0,80 eV quando depositado por "electron-beam" [1.9]. Difusão do metal para o substrato e de Ga para o metal é observada a 500°C com consequente diminuição de  $\phi_B$ . Não é estável sobre GaAs.

#### CONTATO Mo/GaAs

Quando depositado por "electron-beam" resulta em  $\phi_B$  de 0,90 eV [1.8]. O molibdênio é um contato relativamente estável, embora diferenças de expansão térmica entre o metal e o substrato resultam em levantamento de bolhas e instabilidade mecânica [1.9]. Apesar disso, o comportamento elétrico como contato retificador é mantido acima de 600°C. Se a temperatura aumenta para 800°C a 900°C observa-se comportamento ôhmico no contato [1.10] e a

formação de compostos intermetálicos ( $\text{Mo}_5\text{As}_4$ ). Não é aconselhável para tecnologia auto-alinhada.

#### CONTATO W/GaAs

Há uma forte evidência para sugerir que o contato W/GaAs é muito estável e não ocorre interdifusão com o GaAs (Fig. 1.5). O W forma dois compostos intermetálicos com o As ( $\text{W}_2\text{As}_3$ ,  $\text{WAs}_2$ ). Dados termodinâmicos indicam que arsenetos de tungstênio não são formados abaixo de  $1000^\circ\text{C}$  [1.11].

Josefowicz e colaboradores [1.11] mostraram que filmes de W com baixo stress podem ser produzidos por sputtering tipo DC magnetron. Estes filmes tinham boa aderência à superfície do GaAs e eram termicamente estáveis a recozimentos a  $850^\circ\text{C}$  por 20 minutos em forno convencional ou a  $1000^\circ\text{C}$  por 15 segundos em forno RTA. Obtiveram  $\phi_B$  de 0,65 a 0,70 eV. Este caso corresponde à condição adequada para um recozimento após implantação iônica, e portanto, adequado para tecnologia auto-alinhada. Na Fig. 1.6, Yokoyama e colaboradores [1.12] conseguiram  $\phi_B$  maior que 0,73 eV estáveis até aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ .

Resultados contraditórios foram reportados por Yu e colaboradores [1.13], que investigaram o mecanismo de degradação de barreiras Schottky de filmes de W depositados sobre GaAs por sputtering. As características elétricas dos diodos melhoraram após recozimento entre  $350$  e  $500^\circ\text{C}$  (forno convencional), ou seja, a corrente reversa (de fuga) diminuiu uma ordem de grandeza comparada com aquelas de contatos sem recozimento, o fator de idealidade diminuiu de 1,10 para 1,05 e  $\phi_B$  aumentou de 0,58 para 0,64 eV, provavelmente devido ao recozimento de danos na superfície do cristal causados pelo sputtering. Recozimentos acima de  $600^\circ\text{C}$  resultaram num grande aumento da corrente reversa e um aumento do fator de idealidade para 1,14. Para recozimentos a  $700^\circ\text{C}$ , o fator de idealidade aumentou para 1,34 e a  $800^\circ\text{C}$  observou-se comportamento ôhmico do contato.

A. K. Sinha e colaboradores [1.14] estudaram as características dos filmes de W depositados por sputtering RF. Estes contatos tinham  $\phi_B$  de 0,65 eV e estabilidade térmica até  $500^\circ\text{C}$ .

Um problema frequente que ocorre nas mais altas temperaturas de recozimento é a escamação do filme proveniente da

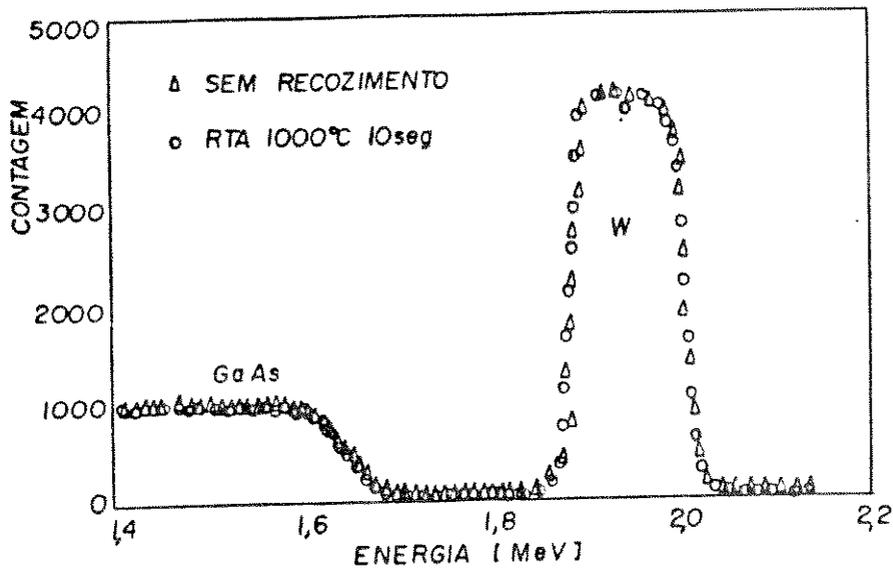


Fig. 1.5 - Espectro RBS para filme de W depositado sobre GaAs e recozido a 1000°C por 10s. Não é visível a difusão de Ga e As para o metal [1.18].

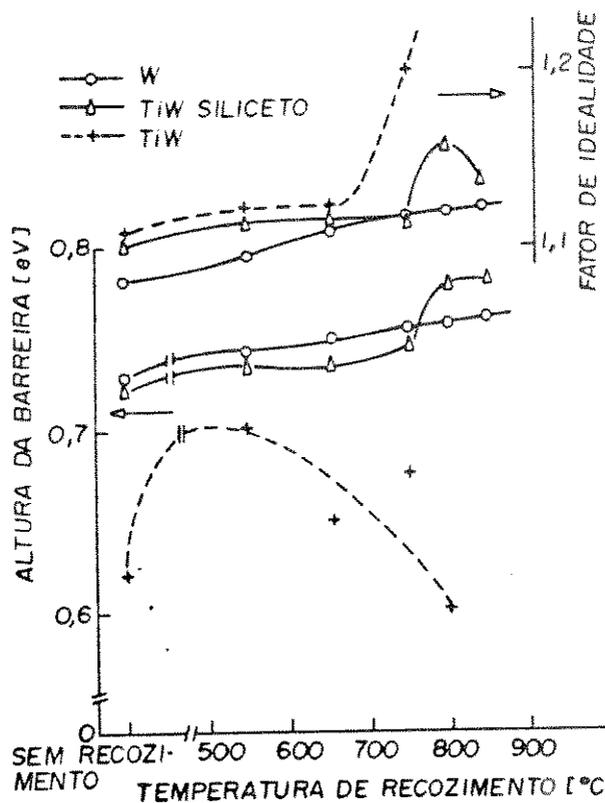


Fig. 1.6 - Altura da barreira ( $\phi_B$ ) e fator de idealidade ( $n$ ), que representa o desvio do comportamento ideal, em função da temperatura de recozimento para W, TiW e  $TiWSi_x$  sobre GaAs [1.12].

diferença de expansão térmica entre o filme de W e o substrato de GaAs.

#### CONTATO TiW/GaAs

Contatos com a liga Ti-W resultam em  $\phi_b$  de 0,70 eV (depositado por evaporação) [1.15], que são estáveis até aproximadamente 700°C. Recozimentos acima de 750°C resultam na difusão de Ga e/ou As para o metal, junto com a difusão de Ti para o GaAs. Interdifusão para temperaturas maiores de 750°C e consequente redução da altura da barreira (Fig. 1.6) limita o uso da liga para estruturas auto-alinhadas.

#### 1.3.2 - SILICETOS DE METAIS REFRAATÓRIOS

Para reduzir os problemas associados com escamação e interdifusão, compostos de metais refratários tais como  $WSi_x$ ,  $TiWSi_x$ ,  $TaSi_2$  e  $WN_x$  são geralmente utilizados para melhorar adesão e estabilidade térmica. A principal desvantagem que ocorre com o uso destes materiais é a alta resistividade de placa comparada com o filme de metal puro. Estes compostos são geralmente depositados por meio de sputtering.

Vamos analisar a seguir a estabilidade térmica dos principais compostos.

#### CONTATO $WSi_x$ /GaAs

A estabilidade térmica dos contatos com silicetos de tungstênio sobre GaAs tem sido investigada em função da quantidade de Si no siliceto. Ohnishi e colaboradores [1.16] comprovaram que a estabilidade depende da razão Si/W e que um valor aproximado para boa estabilidade elétrica e térmica é  $WSi_{0,6}$  (Fig. 1.7), que corresponde à fase cristalina  $W_5Si_3$  [1.17]. Estes contatos possuem altura de barreira Schottky de 0,72 eV a qual é estável para recozimentos a 750°C. Este resultado tem sido confirmado por outros pesquisadores [1.18] para recozimentos a 900°C. Para temperatura de 1000°C é observada a interdifusão usando a técnica RBS [1.18].

Baixa razão Si/W (x menor que 0,6) tem apresentado boa estabilidade térmica e elétrica após recozimento [1.17]. Difusão de W para o substrato tem sido observada em altas temperaturas

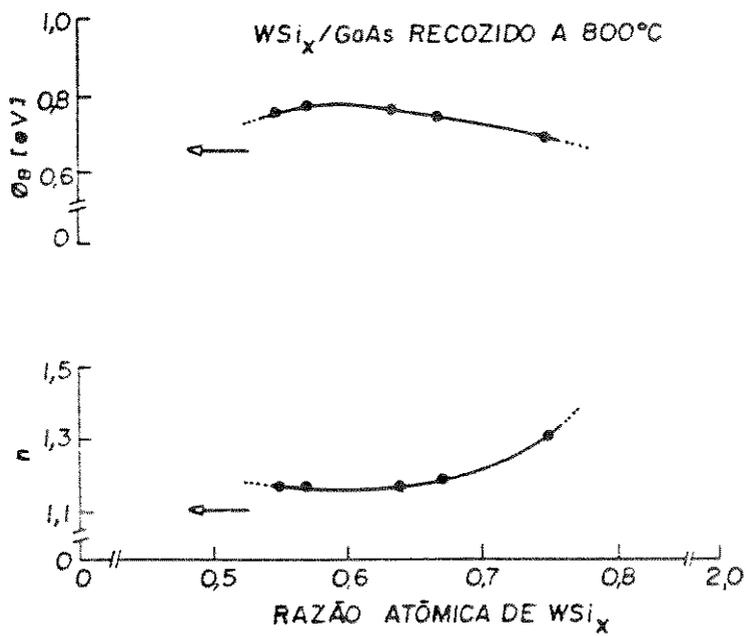


Fig. 1.7 - Altura da barreira e fator de idealidade em função da razão Si/W para contatos  $WSi_x$  sobre GaAs [1.16].

para filmes com pequeno conteúdo de Si ( $x \approx 0,2$ ) [1.17]. Silicetos rico em Si contém a fase  $WSi_2$  e são geralmente instáveis sobre GaAs [1.19].

#### CONTATO $TiWSi_x/GaAs$

A estabilidade térmica do contato TiW pode ser melhorada com a adição de Si durante a deposição por sputtering para produzir o siliceto. A Fig. 1.6 ilustra melhor a estabilidade do contato de siliceto em comparação com o contato de TiW. A altura da barreira é de 0,73 eV e estável para temperaturas até 700°C [1.12] e, a partir daí, tem um pequeno aumento. Análise SIMS indica difusão de Ti para o GaAs para temperaturas acima de 850°C [1.20].

#### CONTATO $TaSi_2$

Este sistema de metalização tem sido estudado por diversos autores e tem mostrado boa estabilidade térmica [1.21].

Tseng e colaboradores [1.22] estudaram este tipo de contato depositado por sputtering. O perfil Auger indicou uma interface estável para temperaturas acima de 800°C, e a não evidência de interdifusão. A altura da barreira destes contatos eram baixas inicialmente ( $\approx 0,60$  eV) mas aumentaram para 0,80 eV a 350°C, e a partir daí permaneceram constante.

Trabalhos mais recentes sobre este sistema de metalização ( $TaSi_{1,4}$ ) confirmam os resultados anteriores [1.23].

#### CONTATO $WN_x/GaAs$

Filmes de nitreto de tungstênio são preparados por sputtering reativo, ou seja, alvo de W num ambiente contendo  $N_2$ . O conteúdo de  $N_2$  na mistura do gás de bombardeamento é normalmente abaixo de 20%, resultando em filmes  $WN_x$  com x entre 0,04 e 0,14 [1.24]. O filme depositado é policristalino. Sob recozimento, este filme se cristaliza acima de 600°C para produzir as fases  $\alpha$ -W e  $W_2N$  [1.11]. A metalização tem mostrado ser estável mecânica e eletricamente sobre GaAs a temperaturas acima de 800°C em fornos convencionais e 975°C em RTA [1.24]. A altura da barreira Schottky após recozimento é geralmente reportada de 0,72 eV a 0,74 eV [1.25].

Na tabela 1 resumimos os resultados de altura de

TABELA 1 - DESEMPENHO DAS PRINCIPAIS METALIZAÇÕES PARA CONTATO SCHOTTKY SOBRE GaAs.

MATERIAL	TÉCNICA DE DEPOSIÇÃO	$\phi_B$ [eV]	$T_{MAX}$ [°C]	REFERENCIA
Pt	sputtering RF	0,84	500	[1.7]
Pd	evaporação	0,81	400	[1.8]
Ti	evaporação	0,80	500	[1.9]
Ta	electron-beam	0,80	500	[1.9]
Mo	electron-beam	0,90	600	[1.8] [1.9] [1.10]
W	sputtering DC magnetron	0,65-0,70	850 (CA) 1000 (RTA)	[1.11]
W	sputtering	0,64	500	[1.13]
W	sputtering RF	0,65	500	[1.14]
TiW	evaporação	0,70	700	[1.15]
WSi <sub>x</sub>	sputtering RF	0,72	750	[1.17]
WSi <sub>x</sub>	sputtering RF magnetron	0,75	900	[1.19]
TiWSi <sub>x</sub>	sputtering RF magnetron	0,73	700	[1.12]
TaSi <sub>x</sub>	sputtering	0,80	800	[1.22]
WN <sub>x</sub>	sputtering	0,72-0,74	800 (CA) 975 (RTA)	[1.24]

Observações: CA - Recozimento em forno convencional.

RTA - Tratamento térmico rápido.

$T_{MAX}$  - Temperatura máxima de recozimento sem ocorrer degradação do contato.

barreira de acordo com o material usado na metalização e a temperatura de recozimento. Os dados são obtidos da literatura e são os mostrados no texto.

Consideramos neste item os principais metais refratários e silicetos de metais refratários pesquisados atualmente para a tecnologia auto-alinhada. Os trabalhos indicam resultados contraditórios quanto à estabilidade térmica do contato W/GaAs. Por outro lado, a baixa resistividade (resistividade de volume do W  $\cong 5,6 \mu\Omega\text{cm}$ ) e facilidade na corrosão (através de plasma de  $\text{CF}_4$  ou  $\text{SF}_6$ ) são características dos filmes de W que os tornam de interesse para o uso em microeletrônica.

Entre os compostos de metais refratários, os contatos  $\text{WSi}_x$ ,  $\text{TaSi}_x$  e  $\text{WN}_x$  apresentam boa estabilidade térmica e são fortes candidatos para uso em tecnologia auto-alinhada.

#### 1.4 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Pretendemos neste trabalho obter subsídios tecnológicos visando o desenvolvimento de MESFET auto-alinhado. Entre este objetivo maior escolhemos o tópico do estudo da porta de material refratário. Dentro das diferentes possibilidades descritas acima, optamos pelo estudo de W e  $\text{WSi}_x$ . Optamos pelo W devido à maior facilidade de processamento (deposição e decapagem), baixa resistividade e resultados contraditórios quanto à estabilidade térmica (tabela 1). Escolhemos o  $\text{WSi}_x$  por ser um dos materiais compostos com boa estabilidade (tabela 1) e por termos à disposição um equipamento de deposição do tipo co-sputtering a partir de dois alvos.

O principal objetivo deste trabalho é estudar as condições de deposição (controle de impurezas) e parâmetros de deposição (potência e pressão, por exemplo) para a obtenção de filmes finos de W e  $\text{WSi}_x$  de excelente qualidade, ou seja, filmes puros de baixa resistividade e com estabilidade térmica após tratamentos térmicos a elevadas temperaturas.

O segundo objetivo do trabalho é fabricar diodos de barreira Schottky (W/GaAs e  $\text{WSi}_x$ /GaAs) e verificar a estabilidade térmica dos mesmos após recozimentos a temperaturas elevadas.

## 1.5 - RESUMO DOS CAPÍTULOS SUBSEQUENTES

Apresentamos no capítulo 2 o estudo da teoria da formação da barreira Schottky, os mecanismos de transporte de corrente através das barreiras e os procedimentos de medidas/extração dos principais parâmetros das mesmas. Este estudo ajuda a explicar os mecanismos de degradação do contato metal/GaAs quando submetidos a recozimentos a temperaturas elevadas.

Mostramos no capítulo 3 um resumo da teoria do sputtering como um processo de deposição, que inclui a física do sputtering, a formação do filme utilizando esta técnica, os sistemas de sputtering existentes (com maior ênfase ao equipamento usado no nosso trabalho) e os possíveis contaminantes presentes neste tipo de equipamento.

O capítulo 4 apresenta o estudo experimental da deposição de filmes finos de W com os principais resultados de resistividade do filme, nível de contaminantes, estrutura cristalina e estabilidade mecânica dos mesmos após tratamento térmico. Apresentamos também um estudo inicial da deposição de filmes finos de  $WSi_x$ .

Apresentamos no capítulo 5 a fabricação de diodos de barreira Schottky W/GaAs e  $WSi_x$ /GaAs utilizando os filmes finos desenvolvidos no estudo experimental do capítulo anterior. Estudamos a estabilidade térmica destes dispositivos a temperaturas compatíveis com aquelas usadas para recozimentos de ativação eletrônica de íons de  $^{29}Si^+$  implantados em GaAs. Os recozimentos dos diodos são realizados em forno RTA com sobre-pressão de arsênio.

As conclusões do trabalho estão resumidas na capítulo 6, onde também apresentamos sugestões para continuação deste trabalho.

## 1.6 - REFERÊNCIAS

- [1.1] - W. Jutzi, "Direct Coupled Circuits with Normally-off GaAs MESFET at 4.3 K", Arch. Elektron und Übertragungstech (AEUD), Vol. 25, pp. 595 - 598, (1971).
- [1.2] - R. Van Tuyl, L. Rory and C. A. Liechti, "High Speed Integrated Logic with GaAs MESFETs", IEEE J. Solid State Circuits, Vol. SC-9, pp. 269 - 276, (1974).
- [1.3] - Marc Rocchi, "High-Speed Digital IC Technologies", Artech House, (1990).
- [1.4] - S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Segunda Edição, John Wiley & Sons, New York, (1981).
- [1.5] - J. P. de Souza and D. K. Sadana, "Ion Implantation in Gallium Arsenide MESFET Technology", IEEE, Trans. Electron Devices, Vol. 39, n. 1, p. 166, (1992).
- [1.6] - J. H. Magerlein, et al., "Characterization of GaAs Self-Aligned Refractory-Gate Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor (MESFET) Integrated Circuit", J. Appl. Phys., n. 61(8), (1987).
- [1.7] - A. K. Sinha and J. M. Poate, Japan J. Appl. Phys. Supp., n. 2, p. 841, (1974).
- [1.8] - C. Y. Nee, et al., IEEE Electron Device Letters, EDL-4, p.315, (1988).
- [1.9] - D. V. Morgan et al., Internal University of Leeds Report for SERC, (1977).
- [1.10] - H. Matino et al., "Contact Resistances of Several Metals and Alloys to GaAs", J. Electrochem. Soc., n. 116, p. 709, (1969).
- [1.11] - J. Y. Josefowicz et al., "High-Temperature Stable W/GaAs Interface and Application to MESFETs and Digital Circuits", J.

Vacuum Sci. Technol., B.5, p.1707, (1987).

[1.12] - N. Yokoyama et al., IEEE J. Solid State Circuits, SC-18, p. 520, (1983).

[1.13] - K. M. Yu et al, "Schottky Barrier Degradation of the W/GaAs System after High-temperature Annealing", J. Appl. Phys., n. 60, Vol. 9, p. 3235, (1986).

[1.14] - A. K. Sinha and J. M. Poate, Appl. Phys. Letters, n. 23, p. 600, (1973).

[1.15] - N. J. Yokoyama et al., IEDM Tech. Dig. 8, paper 4.1, (1981).

[1.16] - T. Ohnishi et al., "Characterization of  $WSi_x$ /GaAs Schottky Contacts", Appl. Phys. Letters, n. 43, p. 600, (1983).

[1.17] - A. G. Lahav et al., " $WSi_x$  Refractory Metallization for GaAs Metal-Semiconductor Field Effect Transistors", J. Vacuum Sci. Technol., p. 1785, (1988).

[1.18] - Z. Zhongde et al., "Tungsten Silicide Schottky Contacts on GaAs", J. Vacuum Sci. Technol., B.4, p. 1398, (1986).

[1.19] - D. A. Allan, IEE Proc. 133, p.18, (1986).

[1.20] - N. T. Jackson et al., "Capacitance-Voltage Characterization of Silicide-GaAs Schottky Contacts", J. Vacuum Sci. Technol., B.3,p. 1676, (1985).

[1.21] - N. Yokoyama et al., IEEE Trans. Electron Devices, ED-29, p. 1541, (1982).

[1.22] - W. F. Tseng et al., IEDM Tech. Dig., p. 174, (1982).

[1.23] - D. V. Morgan et al., "High-Temperature Metallization Systems for Transient Annealing of GaAs", Electron Letters, n. 23, p. 1154, (1987).

[1.24] - N. Uchitomi et al., "Characterization of Reactively Sputtered  $W_N_x$  Film as a Gate Metal for Self-Alignment GaAs MESFETs", J. Vacuum Sci. Technol., B.4,p. 1392, (1986).

[1.25] - H. Yamagishi, Japan J. Appl. Phys., n.23, L895, (1984).

## CAPÍTULO 2

# TEORIA DE BARREIRAS SCHOTTKY E PROCEDIMENTO DE MEDIDAS / EXTRAÇÃO DE PARÂMETROS

### 2.1 - HISTÓRICO: CONTATO METAL-SEMICONDUTOR

As primeiras observações experimentais sobre o sistema retificador metal-semicondutor datam de 1874 e devem-se a Braun que descobriu a natureza assimétrica da condução elétrica entre contatos metálicos e semicondutores [2.1].

O início do entendimento da ação retificadora do contato metal-semicondutor ocorreu em 1931, quando Schottky, Störmer e Waibel mostraram que se há um fluxo de corrente então a queda de potencial ocorre quase que inteiramente no contato, portanto implicando na existência de alguma espécie de barreira de potencial.

Em 1938 Schottky e, independentemente, Mott mostraram que a direção observada da retificação poderia ser explicada supondo que os elétrons passavam por sobre a barreira de potencial através do processo normal de deriva e difusão. Schottky (1939) supôs que a região da barreira continha uma densidade constante de impurezas carregadas e que o campo elétrico aumentava linearmente e o potencial eletrostático quadraticamente, de acordo com a equação de Poisson, assim que o metal era aproximado.

Após 1945, trabalhos sobre contato metal-semicondutor foram estimulados pela intensa atividade no campo da física dos semicondutores que levou à invenção do transistor de contato-pontual.

A realização da evaporação de filmes metálicos num sistema de alto vácuo produziu contatos que eram muito mais estáveis e reprodutíveis do que os contatos-pontuais, produzindo uma grande atividade nas décadas de 50 e 60. Esta atividade foi inspirada no considerável aumento da importância dos contatos na tecnologia dos semicondutores, e foi largamente relacionada com o trabalho teórico de Bardeen [2.2], Crowell e Sze [2.3], e com o trabalho experimental de Goodman, Archer, Mead e Cowley.

Durante os últimos 20 anos, componentes baseados em barreira Schottky tem sido cada vez mais utilizados na

microeletrônica, e a pesquisa continua com o objetivo de obter um completo entendimento da física da formação da barreira e do transporte de corrente através da interface metal-semicondutor.

## 2.2 - A FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY

### 2.2.1 - A TEORIA DE SCHOTTKY-MOTT

A formação da barreira Schottky é observada quando um metal entra em contato com um semicondutor, supondo inicialmente que o metal e o semicondutor estão ambos eletricamente neutros e separados um do outro. O diagrama de bandas de energia é mostrado na Fig. 2.1(a) para um semicondutor do tipo n com uma função trabalho menor do que a do metal; este é o caso mais importante na prática, e vamos supor que não há estados de superfície presente.

Se o metal e o semicondutor são conectados eletricamente por um fio, elétrons passam do semicondutor para o metal (o material de menor função trabalho cederá elétrons para o de maior função trabalho, pois deste modo os elétrons podem reduzir suas energias) e os dois níveis de Fermi são forçados a coincidirem como mostrado na Fig. 2.1(b). Há um campo elétrico  $\epsilon_i$  na separação  $\delta$  dos sólidos dirigido da direita para esquerda. Existe uma carga negativa na superfície do metal equilibrada por uma carga positiva no semicondutor. A carga sobre a superfície do metal consiste de elétrons de condução extra contidos numa distância de aproximadamente  $0,5 \text{ \AA}$  [2.1]. Desde que o semicondutor é do tipo n, a carga positiva será fornecida pelos elétrons de condução retirados da superfície, deixando íons doadores positivos não compensados numa região depletada de elétrons. Devido à concentração de doadores ser muitas ordens de grandeza menor do que a concentração de elétrons no metal, os doadores não compensados ocupam uma camada de apreciável espessura  $w$  (100  $\text{\AA}$ ) [2.4], e as bandas no semicondutor são encurvadas para cima como mostrado na Fig. 2.1(b). A diferença  $V_i$  entre os potenciais eletrostáticos fora das superfícies do metal e do semicondutor é dada por  $V_i = \delta \epsilon_i$ . Se o metal e o semicondutor se aproximam,  $V_i$  tende a zero se  $\epsilon_i$  permanecer finito (Fig. 2.1(c)) e, quando eles finalmente se tocam (Fig. 2.1(d)), a barreira devido ao vácuo desaparece totalmente e estamos com um contato metal-semicondutor

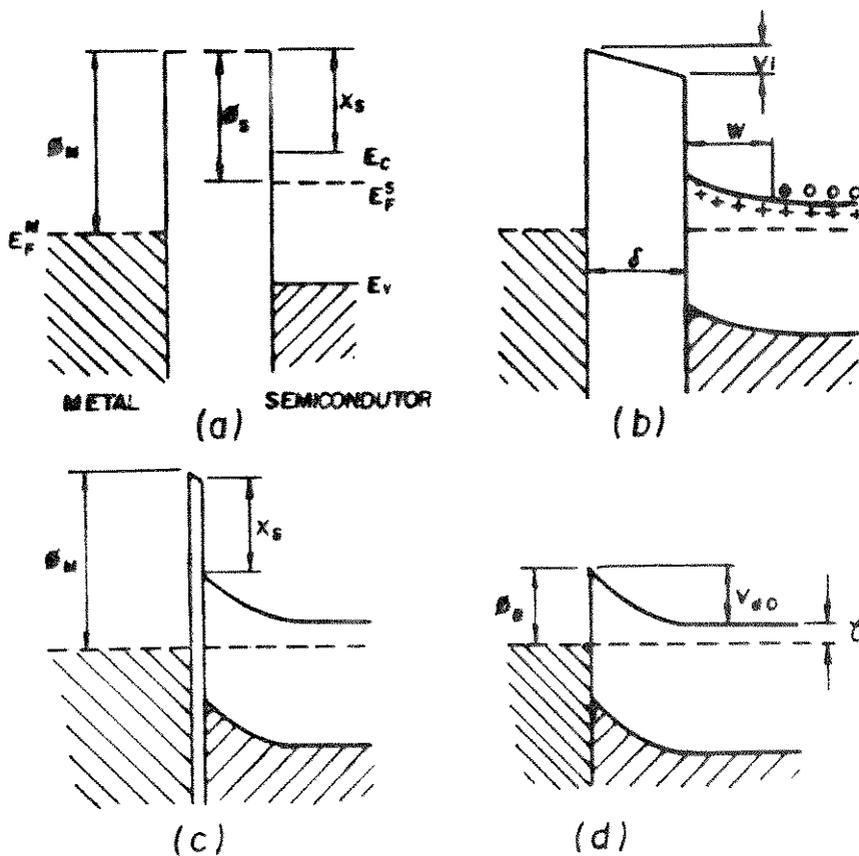


Fig. 2.1 - Formação de barreira entre metal e

semicondutor.

(a) Neutros e isolados

(b) Conectados eletricamente

(c) Separados por um estreito intervalo

(d) Em perfeito contato

• - significa elétron na banda de condução

+ - representa ions doadores

ideal. Com o fato de que  $V_i$  tende a zero, a altura da barreira  $\phi_B$  medida com relação ao nível de Fermi é dada por:

$$\phi_B = \phi_M - \chi_S \quad (2.1)$$

sendo  $\phi_B$  a altura da barreira que deve ser superada pelos elétrons para fluírem do metal para o semicondutor.

Na prática a maioria dos contatos metal-semicondutor (situação ideal mostrada na Fig. 2.1(d)) nunca é alcançada porque há normalmente uma fina camada de óxido isolante, cerca de 10 a 20 Å, sobre a superfície do semicondutor. Este filme isolante é frequentemente referido como uma camada interfacial. Um contato prático é portanto mais parecido com o mostrado na Fig. 2.1(c); porém, a barreira apresentada para os elétrons pela camada de óxido é normalmente tão estreita que elétrons podem tunelar através dela facilmente, e a Fig. 2.1 (c) é quase que indistinguível da Fig. 2.1(d) com relação à condução de elétrons. Além disso, a queda de potencial  $V_i$  no filme de óxido é tão pequena que a equação (2.1) é ainda uma boa aproximação.

Embora seja normalmente atribuída a Schottky, a equação (2.1) foi primeiro determinada por Mott [2.5] e é referida como o limite de Schottky-Mott.

No modelo proposto por Schottky (1938) e elaborado por Schottky e Spence (1939), o semicondutor é suposto ser homogêneo desde o contato com o metal, de modo que os doadores não compensados ocasionam uma carga espacial uniforme na região de depleção. A intensidade do campo elétrico aumenta portanto linearmente com a distância a partir da borda da região de depleção, de acordo com o teorema de Gauss, e o potencial eletrostático aumenta quadraticamente (Fig. 2.2). A barreira parabólica resultante é conhecida como a barreira Schottky.

A descrição mencionada anteriormente se aplica para o semicondutor do tipo n com função trabalho  $\phi_S$  menor que a função trabalho  $\phi_M$  do metal (Fig. 2.3(a)). Será visto posteriormente que tal contato se comporta como retificador. Se um estudo similar for desenvolvido para o caso quando  $\phi_S$  é maior do que  $\phi_M$ , obtemos um diagrama de bandas da forma mostrada na Fig. 2.3(b). Evidentemente, se tal contato é polarizado de tal modo que elétrons fluem do semicondutor para o metal, eles não encontrarão barreira de potencial. Se a polarização é feita de modo a fluir

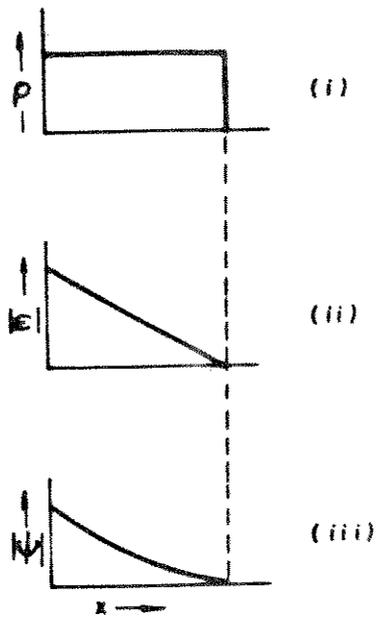


Fig. 2.2 - Barreira Schottky

(i) - Densidade de carga ( $\rho$ )

(ii) - Intensidade de campo elétrico ( $\mathcal{E}$ )

(iii) - Potencial eletrostático ( $\psi$ )

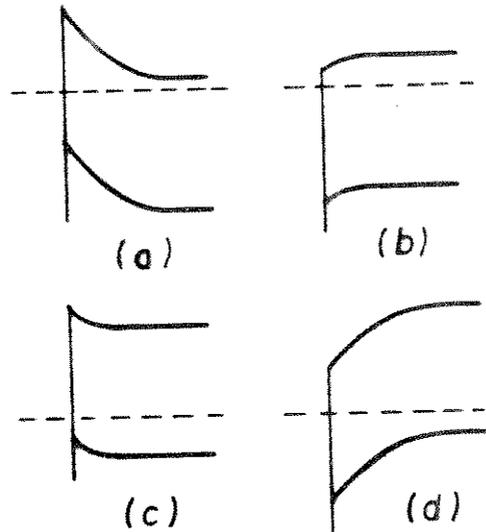


Fig. 2.3 - Barreiras de potenciais para semicondutores de diferentes tipos e funções trabalho.

Tipo n: (a)  $\phi_M > \phi_S$  - contato retificador

(b)  $\phi_M < \phi_S$  - contato ôhmico

Tipo p: (c)  $\phi_M > \phi_S$  - contato ôhmico

(d)  $\phi_M < \phi_S$  - contato retificador

elétrons na direção oposta, a concentração relativamente alta de elétrons na região onde as bandas do semiconductor são encurvadas para baixo (normalmente referida como uma região de acumulação) se comporta como um cátodo o qual é facilmente capaz de proporcionar uma abundante fonte de elétrons. Tal contato é chamado de contato ôhmico. Este tipo de contato possui uma resistência suficientemente baixa para a corrente ser determinada mais pela resistência do volume do semiconductor do que pelas propriedades do contato.

Para um semiconductor tipo p no qual  $\phi_M$  é maior que  $\phi_S$ , obtemos o diagrama mostrado na Fig. 2.3(c), que também representa um contato ôhmico. O caso do semiconductor tipo p no qual  $\phi_S$  é maior que  $\phi_M$  é mostrado em 2.3(d). Como as lacunas tem dificuldade de se mover por debaixo da barreira, vemos que a Fig. 2.3(d) é o tipo p análogo à Fig. 2.3(a) e proporciona um contato retificador.

As Figs. 2.3(b) e 2.3(c) são incomuns na prática, e a maioria das combinações metal-semiconductor formam contatos retificadores. As discussões posteriores serão concentradas no caso de semicondutores do tipo n com  $\phi_M > \phi_S$ , que é o caso mais importante na prática.

### 2.2.2 - O EFEITO DOS ESTADOS DE SUPERFÍCIE - MODELO DE BARDEEN

De acordo com a equação (2.1) (teoria de Schottky-Mott) a altura da barreira  $\phi_B$  depende da função trabalho do metal  $\phi_M$ . Experimentalmente descobriu-se que a altura da barreira é uma função menos sensível de  $\phi_M$  do que a equação (2.1) poderia sugerir e que, sobre certas circunstâncias,  $\phi_B$  pode ser independente da escolha do metal.

Uma interpretação desta fraca dependência sobre  $\phi_M$  foi formulada por Bardeen [2.2], que sugeriu que a discrepância pode ser devido ao efeito dos estados de superfície.

Os estados de superfície podem surgir de imperfeições na superfície do semiconductor (interrupção da perfeita periodicidade da rede cristalina) ou da presença de impurezas adsorvidas na superfície. A deposição por sputtering pode também criar um grande número de defeitos na interface, e é muito provável que estes defeitos se estendam por diversas camadas abaixo da superfície do GaAs [2.6].

Suponha que o metal e o semiconductor estejam separados por uma fina camada isolante como mostrado na Fig. 2.4 e que há uma distribuição contínua de estados de superfície presente na interface entre o semiconductor e o isolante, caracterizado por um nível neutro  $\phi_0$  ( $\phi_0$  é a posição que o nível de Fermi deve assumir para que a carga efetiva nos estados de interface seja nula).

Se estados abaixo de  $\phi_0$  estão vazios a superfície tem carga positiva, enquanto que se estados acima de  $\phi_0$  estão ocupados a superfície tem carga negativa.

Na ausência de estados de superfície, a carga negativa  $Q_M$  sobre a superfície do metal deve ser igual e oposta às cargas positivas  $Q_D$  devido aos doadores não compensados, porque a junção como um todo é eletricamente neutra. Na presença de estados de superfície, a condição de neutralidade se torna  $Q_M + Q_D + Q_{SS} = 0$ , onde  $Q_{SS}$  é a carga nos estados de superfície. A ocupação dos estados de superfície é determinada pelo nível de Fermi, que é constante por toda a região da barreira na ausência de polarização aplicada, e para a maioria dos propósitos é bom o suficiente usar a aproximação do "zero absoluto" no qual os estados são supostos serem ocupados na região abaixo do nível de Fermi e vazios acima dele.

Se o nível neutro  $\phi_0$  estiver acima do nível de Fermi  $E_F$ , como na Fig. 2.4, os estados de superfície contém uma carga positiva e  $Q_D$  deve portanto ser menor do que se os estados de superfície estivessem ausentes. Isto significa que a largura  $w$  da região de depleção será correspondentemente reduzida e que o encurvamento da banda será diminuído. A altura da barreira  $\phi_B$  é igual ao encurvamento da banda  $V_{do}$  mais  $\zeta$  (diferença de energia entre a banda de condução e o nível de Fermi no volume do semiconductor) (Fig. 2.1(d)), logo  $\phi_B$  será reduzida. A redução de  $\phi_B$  tem o efeito de empurrar  $\phi_0$  em direção a  $E_F$ , isto é, tende a reduzir a carga positiva nos estados de superfície. Por outro lado, se  $\phi_0$  estiver abaixo de  $E_F$ ,  $Q_{SS}$  é negativa e  $Q_D$  deve ser maior do que se os estados de superfície estivessem ausentes. Isto significa que  $w$  e  $\phi_B$  irão ambos ser aumentados e  $\phi_0$  será puxado em direção a  $E_F$ . Se a densidade de estados de superfície é grande,  $E_F$  será aproximadamente igual a  $\phi_0$ .

Normalmente na literatura a medida de  $\phi_0$  é feita a partir da parte de cima da banda de valência. Neste caso a altura

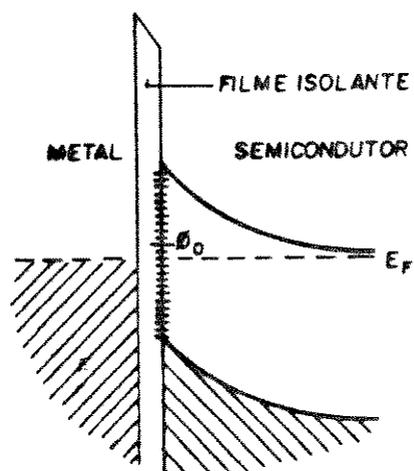


Fig. 2.4 - Contato metal-semicondutor com a presença de estados de superfície.

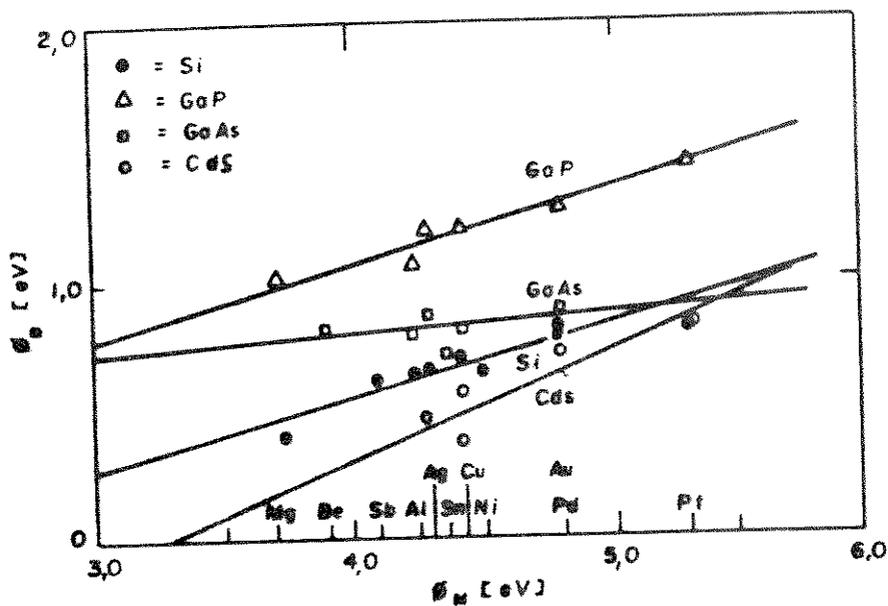


Fig. 2.5 - Resultados experimentais de alturas de barreiras para diversos metais sobre GaP, GaAs, Si e CdS.

da barreira será dada por:

$$\phi_B = E_G - \phi_0 \quad (2.2)$$

Este é o limite de Bardeen. A altura da barreira é "fixada" pela alta densidade de estados de superfície, ou seja, a altura da barreira é determinada pela propriedade da superfície do semiconductor e independe da função trabalho do metal.

### 2.2.3 - A FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY - CASO GERAL

Em geral o valor da energia da barreira  $\phi_B$  estará entre o limite de Schottky (2.1) e o limite de Bardeen (2.2). Consideremos a interface metal-semiconductor ilustrada na Fig. 2.4, onde o semiconductor é do tipo n e possui permissividade  $\epsilon_s$ ; a camada interfacial tem espessura  $\delta$  e permissividade  $\epsilon_f$ ; e os estados de superfície são caracterizados por uma densidade  $N_{ss}$  e o nível neutro  $\phi_0$ . Cowley e Sze [2.7] foram os primeiros a analisar este caso geral e, segundo seus resultados, a energia da barreira é dada por:

$$\phi_B = \gamma(\phi_M - \chi_S) + (1 - \gamma).(E_G - \phi_0) \quad (2.3)$$

onde:

$$\gamma = \epsilon_f / (\epsilon_f + qN_{ss} \delta) \quad (2.4)$$

O parâmetro adimensional  $\gamma$  varia entre 0 e 1, dependendo da densidade dos estados de superfície. Se  $qN_{ss} \delta \ll \epsilon_f$ , então  $\gamma \cong 1$  e a equação (2.3) reduz ao limite de Schottky. Se  $qN_{ss} \delta \gg \epsilon_f$ , então  $\gamma \ll 1$  e a equação (2.3) reduz ao limite de Bardeen.

Assumindo  $\delta = 10 \text{ \AA}$  e um valor para  $\epsilon_f$  típico de filmes isolantes,  $N_{ss}$  deveria exceder  $10^{18}/\text{cm}^2 \text{ eV}$  para "fixar" o nível de Fermi em  $\phi_0$ . Uma densidade de  $10^{18}/\text{cm}^2 \text{ eV}$  corresponde a aproximadamente 1 estado de superfície para cada 500 átomos do semiconductor na interface metal-semiconductor [2.8]. Esta alta concentração de estados de superfície foi medida sobre muitos semicondutores III-V preparados por "etching" químico. Logo, diodos Schottky formados sobre tais superfícies exibem valores de  $\phi_B$  que são independentes do metal utilizado, bem como a afinidade eletrônica do semiconductor.

Resultados experimentais de alturas de barreiras para o sistema metal-semiconductor para diversos metais depositados sobre GaP, GaAs, Si e CdS são mostrados na Fig. 2.5 [2.9]. Notamos a

fraca dependência de  $\phi_B$  sobre  $\phi_M$  para o GaAs.

A maioria das superfícies de semicondutores covalentes possuem uma alta densidade de estados de superfície ou defeitos próximos a  $1/3$  do intervalo a partir da borda da banda de valência [2.9, 2.10]. O nível de Fermi tende a ficar "fixado" neste nível de energia  $\phi_0$ , produzindo uma altura de barreira  $E_G - \phi_0 \cong 0,91$  eV [2.7].

Variações de altura de barreira de 0,68 a 0,90 eV, determinadas a partir de medidas  $I \times V$ , foram interpretadas em termos de uma fina camada de óxido na interface metal/GaAs, de acordo com A. Callegari e colaboradores [2.6].

## 2.3 - TRANSPORTE DE CORRENTE EM BARREIRAS SCHOTTKY

### 2.3.1 - INTRODUÇÃO

O transporte de corrente em barreiras metal-semicondutor é devido principalmente aos portadores majoritários, ou seja, os elétrons.

Os vários modos nos quais elétrons podem ser transportados através da junção metal-semicondutor, sobre polarização direta, estão mostrados esquematicamente na Fig. 2.6 para um semicondutor tipo n.

Os mecanismos de transporte são:

- (a) - Emissão de elétrons do semicondutor sobre a barreira
- (b) - Tunelamento quântico-mecânico através da barreira
- (c) - Recombinação na região de carga espacial
- (d) - Recombinação na região neutra (injeção de lacunas)

É possível na prática fazer diodos de barreira Schottky no qual o mecanismo de transporte (a) seja o mais importante, e tais diodos são geralmente referidos como "quase ideais". Os processos (b), (c) e (d) causam desvios do comportamento ideal. Portanto, será feito um estudo mais detalhado do mecanismo (a) de transporte de corrente em barreiras Schottky [2.1].

### 2.3.2 - EMISSÃO DE ELÉTRONS DO SEMICONDUTOR SOBRE A BARREIRA



Os elétrons, antes de serem emitidos por sobre a barreira para o metal, devem primeiramente ser transportados do interior do semiconductor para a interface. Ao percorrerem a região de depleção no semiconductor, os elétrons tem seus movimentos governados pelos mecanismos normais de difusão e deriva no campo elétrico da barreira. Quando eles alcançam a interface, suas emissões para o metal são determinadas pela taxa de transferência desses elétrons através da fronteira entre o metal e o semiconductor. Estes dois processos são efetivamente em série, e a corrente é determinada predominantemente pelo mecanismo que causar o maior impedimento do fluxo de elétrons.

De acordo com a teoria da difusão de Wagner [2.17] e Schottky e Spence [2.18], o primeiro destes processos é o fator limitante, enquanto que, de acordo com a teoria da emissão termoiônica de Bethe [2.19], o segundo processo é o mais importante.

### 2.3.3 - A TEORIA DA DIFUSÃO

Para derivar a característica corrente-tensão de acordo com a teoria da difusão, escrevemos a densidade de corrente na região de depleção na maneira usual, como:

$$J = qn\mu\epsilon + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.5)$$

onde  $n$  é a concentração de elétrons no semiconductor tipo  $n$ ,  $\mu$  a mobilidade,  $D_n$  a constante de difusão,  $\epsilon$  o campo elétrico na barreira e  $-q$  a carga do elétron.

A expressão para a corrente só é possível ser escrita de forma simples (eq. 2.5) se considerarmos o conceito de mobilidade e difusão constantes, as quais são independentes do campo elétrico. Este não é o caso próximo ao topo da barreira onde  $\epsilon$  possui o seu valor máximo. Contudo, se tal simplificação não for feita, a análise se torna extremamente difícil; vamos então assumir a validade da equação (2.5).

Vamos introduzir agora o nível de quase-Fermi  $\zeta$ , que é um nível de energia hipotético definido para descrever o comportamento dos elétrons em condições de não equilíbrio.

De acordo com a teoria da difusão, a concentração de elétrons de condução no semiconductor imediatamente adjacente à

interface não é alterada pela polarização aplicada. É o equivalente a assumir que na interface o nível de quase-Fermi no semiconductor coincide com o nível de Fermi no metal. Neste caso o nível de quase-Fermi enclina para baixo através da região de depleção, como mostra a Fig. 2.7.

Definindo o nível de quase-Fermi para elétrons por  $\xi_n$  temos que a concentração de elétrons será [2.11]:

$$n = N_c \cdot \exp(-q(E_c - \xi_n)/kT) \quad (2.6)$$

onde  $N_c$  é a densidade efetiva de estados na banda de condução e  $E_c$  é o potencial do mínimo da banda de condução. Substituindo a eq. (2.6) em (2.5) e fazendo uso da relação de Einstein  $\mu/D_n = q/kT$ , é possível escrever (2.5) na forma:

$$J_d = q\mu n \left( \frac{d\xi_n}{dx} \right) \quad (2.7)$$

que mostra que o gradiente de  $\xi_n$  fornece a "força" para o movimento dos elétrons.

Combinando as equações (2.6) e (2.7), resulta:

$$J_d = q\mu N_c \cdot \exp(-q(E_c - \xi_n)/kT) \cdot \frac{d\xi_n}{dx}$$

$$J_d = kT\mu N_c \cdot \exp(-qE_c/kT) \cdot \frac{d}{dx} (\exp(q\xi_n/kT)) \quad (2.8)$$

Integrando a equação (2.8) entre  $x = 0$  (interface) e  $x = w$  (largura total da região de depleção), resulta:

$$\frac{J_d}{kT\mu N_c} \int_0^w \exp(qE_c/kT) dx = [\exp(q\xi_n/kT)]_0^w \quad (2.9)$$

$$= \exp(q\xi_n(w)/kT) - \exp(q\xi_n(0)/kT) \quad (2.10)$$

A relação corrente-tensão é completamente determinada se  $E_c$  é conhecida como função de  $x$ , e se os valores de  $\xi_n(0)$  e  $\xi_n(w)$  podem ser especificados para um valor particular de polarização. É conveniente escolher o nível de Fermi do metal como sendo o nível de energia zero, de modo que  $\xi_n(w) = V$ , desde que a tensão aplicada  $V$  seja igual à diferença entre os níveis de Fermi nos terminais do diodo, expresso em elétron-volts (vamos desprezar qualquer queda de tensão na região neutra do semiconductor entre  $x = w$  e o contato ôhmico). A suposição feita na teoria da difusão é que a concentração de elétrons na interface do

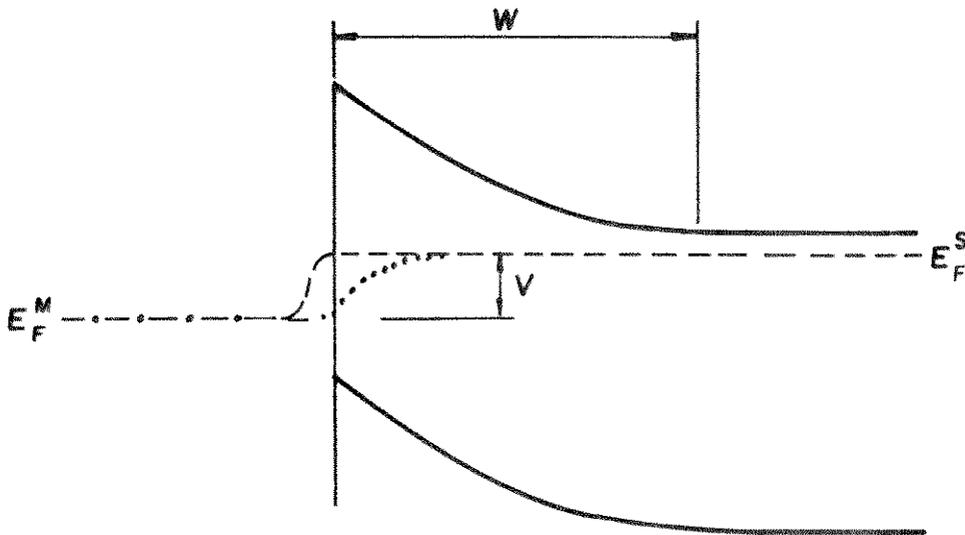


Fig. 2.7 - Níveis de quase-Fermi para elétrons numa barreira Schottky diretamente polarizada.

..... - teoria da difusão

----- - teoria da emissão termoiônica

lado do semiconductor é inalterada pela aplicação de uma polarização, isto é, que  $\xi_n(0)=0$ .

Desde que a força que movimentava os elétrons é o gradiente de  $\xi_n$ , a suposição que  $\xi_n(0) = 0$  é o equivalente a assumir que o impedimento ao fluxo de corrente é devido inteiramente aos processos de deriva e difusão na região de depleção.

O cálculo da integral do lado esquerdo da equação (2.10) usa a aproximação de depleção com a densidade de doadores constantes  $N_d$  (Apêndice A). O cálculo fornece [2.11]:

$$E_c(x) = \phi_B + \frac{qN_d}{2\epsilon_s} (x^2 - 2wx) \quad (2.11)$$

onde  $\phi_B$  é a altura da barreira e  $\epsilon_s$  a permissividade do semiconductor.

A integral então pode ser escrita na forma [2.11]:

$$\int_0^w \exp(qE_c/kT) dx = a^{-1} \exp(q\phi_B/kT) \cdot \exp(-a^2 w^2) \cdot \int_0^{aw} \exp(y^2) dy$$

$$\int_0^w \exp(qE_c/kT) dx = a^{-1} \exp(q\phi_B/kT) \cdot F(aw) \quad (2.12)$$

sendo  $a = (q^2 N_d / 2\epsilon_s kT)^{1/2}$ .  $F(aw)$  é conhecida como a integral de Dawson e está tabulada numericamente (Miller e Gordon, 1931). Se  $aw > 2$ ,  $F(aw)$  é aproximadamente igual a  $(2aw)^{-1}$  [2.11]. A condição  $aw > 2$  é equivalente a  $qV_d > 4kT$  que é geralmente satisfeita.

Fazendo esta aproximação, a equação (2.10) é escrita na forma:

$$J_d = \frac{q^2 N_d \mu N_d w}{\epsilon_s} \exp(-q\phi_B/kT) (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.13)$$

$$J_d = qN_d \mu \epsilon_{max} \exp(-q\phi_B/kT) \cdot (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.14)$$

desde que, pelo teorema de Gauss, o campo elétrico máximo é dado por  $\epsilon_{max} = qN_d w / \epsilon_s$ . A equação (2.14) fornece a relação da corrente com a tensão, como prevista pela teoria da difusão, e a dependência da densidade de corrente de saturação (pré fator do termo exponencial da tensão) com o campo elétrico máximo. Esta equação é quase da forma da característica do retificador ideal  $J = J_0 (\exp(qV/kT) - 1)$ .

### 2.3.4 - A TEORIA DA EMISSÃO TERMOIÔNICA

Na teoria da emissão termoiônica de Bethe [2.1], a suposição feita é que o processo limitador de corrente é a real transferência de elétrons através da interface entre o semiconductor e o metal. Os efeitos de deriva e difusão na região de depleção são desprezíveis, o que é equivalente a assumir uma mobilidade infinita. Segue da equação (2.7) que  $\frac{d\xi_n}{dx}$  é muito pequeno, tal que o nível de quase-Fermi para os elétrons permanece plano por toda a região de depleção e coincide com o nível de Fermi no volume do semiconductor (Fig. 2.7).

A situação pode ser visualizada imaginando a existência de uma fina camada isolante na interface através da qual os elétrons podem tunelar com probabilidade  $p$ . Se  $p \ll 1$ , a maioria dos elétrons incidentes do semiconductor serão retroespalhados para o mesmo e permanecerão em equilíbrio térmico com os elétrons no volume do semiconductor. A concentração de elétrons na interface do lado do semiconductor é agora dada por [2.10]:

$$n = N_c \exp(-q(\phi_B - V)/kT) \quad (2.15)$$

Para um semiconductor com superfícies de energia-constante esféricas, estes elétrons terão uma distribuição isotrópica de velocidades, e considera-se como sendo a distribuição de Maxwell [2.1]. O número de elétrons incidentes por segundo por unidade de área na camada isolante é igual a  $n\bar{v}/4$ , onde  $\bar{v}$  é a velocidade térmica média de elétrons no semiconductor [2.1]. A densidade de corrente ( $J_{SM}$ ) devido aos elétrons passando do semiconductor para o metal é portanto:

$$J_{SM} = \frac{pqN_c \bar{v}}{4} \exp(-q(\phi_B - V)/kT) \quad (2.16)$$

desde que somente uma fração  $p$  dos elétrons podem tunelar para o metal.

Há também um fluxo de elétrons do metal para o semiconductor ( $J_{MS}$ ) que não é afetado pela aplicação da polarização porque a barreira  $\phi_B$ , vista do metal, permanece inalterada. Na ausência de polarização, a corrente do semiconductor para o metal

equilibra esta corrente, então:

$$J_{MS} = \frac{pqN_c \bar{v}}{4} \exp(-q\phi_B/kT)$$

$$\text{Portanto, } J_{te} = J_{SM} - J_{MS}$$

Logo a densidade de corrente devido a emissão termoiônica ( $J_{te}$ ) será:

$$J_{te} = \frac{pqN_c \bar{v}}{4} \exp(-q\phi_B/kT) \cdot (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.17)$$

Para uma distribuição Maxwelliana de velocidades,  $\bar{v}$  será [2.1]:

$$\bar{v} = \left( \frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

onde  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons no semiconductor.

Uma das considerações implícitas da teoria da emissão termoiônica é que, se a camada isolante imaginária torna-se muito fina fazendo  $p$  aproximar-se da unidade, o número de elétrons incidentes na interface por segundo não muda, logo a corrente pode ser calculada simplesmente colocando  $p = 1$  em (2.17). Esta é uma aproximação severa, desde que se  $p = 1$  nenhum elétron é retroespalhado para o semiconductor e a distribuição de velocidades dos elétrons no topo da barreira torna-se unidirecional. Baccarani e Mazzone [2.20] calcularam as trajetórias dos elétrons atravessando a barreira, assumindo uma distribuição Maxwelliana isotrópica na borda da região de depleção. Eles encontraram que a distribuição de velocidades dos elétrons atravessando a barreira é muito próxima da distribuição Maxwelliana unidirecional, e que a concentração desses elétrons é aproximadamente igual à metade da concentração prevista pela equação (2.15). A velocidade média da distribuição unidirecional na direção normal à interface é  $\frac{\bar{v}}{2}$ , logo a densidade de corrente de elétrons fluindo do semiconductor para o metal é muito próxima da prevista pela equação (2.16) com  $p = 1$ . Tal conclusão foi obtida posteriormente por Berz (1985) [2.16].

Substituindo  $p = 1$ ,  $\bar{v}$  e  $N_c = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$  [2.11] na equação (2.17), temos a característica corrente-tensão de acordo com a teoria da emissão termoiônica:

$$J_{te} = A T^2 \exp(-q\phi_B/kT) \cdot (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.18)$$

onde 
$$A^* = \frac{4\pi m^* qk^2}{h^3} \quad (2.19)$$

sendo  $h$  a constante de Planck e  $A^*$  a constante de Richardson.

Na característica corrente-tensão fornecida pela teoria da emissão termoiônica (eq. 2.18), a densidade de corrente varia exponencialmente com a tensão, como no caso da teoria da difusão, mas agora a densidade de corrente de saturação (pré fator do termo exponencial da tensão) depende da temperatura.

### 2.3.5 - A COMBINAÇÃO DAS TEORIAS DA DIFUSÃO E EMISSÃO TERMOIÔNICA

Diversos autores, entre eles Crowell e Sze [2.3], combinaram as teorias da difusão e da emissão termoiônica considerando os dois mecanismos sendo em série.

A teoria desenvolvida introduz a velocidade de recombinação ( $v_r$ ) no topo da barreira. Em termos da teoria da emissão termoiônica, a qual assume que elétrons que passam sobre o máximo da barreira de potencial não são retroespalhados para o semiconductor,  $v_r = \frac{\bar{v}}{4}$ .

Se considerarmos a posição do nível de quase-Fermi  $\xi_n(0)$  na interface como sendo um parâmetro ajustável, a equação (2.17) pode ser adaptada para fornecer a densidade de corrente devido à emissão termoiônica ( $J_{te}$ ),

$$J_{te} = qN_c v_r \exp(-q\phi_B/kT) (\exp(q\xi_n(0)/kT) - 1) \quad (2.20)$$

A equação (2.10) é usada para fornecer a densidade de corrente pela teoria da difusão ( $J_d$ ),

$$J_d = \frac{kT\mu N_c (\exp(qV/kT) - \exp(q\xi_n(0)/kT))}{\int_0^w \exp(qE_c/kT) dx} \quad (2.21)$$

onde substituímos  $\xi_n(w) = V$ .

Desde que a densidade de corrente devido à emissão termoiônica deve ser igual à densidade de corrente determinada pela teoria da difusão,  $\xi_n(0)$  pode ser eliminado entre as equações (2.20) e (2.21) e, escrevendo  $J_{te} = J_d$ , obtém-se [2.1]:

$$J_{te} = J_d = \frac{qN_c v_r \exp(-q\phi_B/kT) (\exp(qV/kT) - 1)}{1 + \frac{qv_r}{\mu kT} \exp(-q\phi_B/kT) \int_0^w \exp(qE_c/kT) dx} \quad (2.22)$$

a qual, segundo Crowell e Sze [2.3], pode ser escrita na forma:

$$J_{te} = J_d = \frac{qN_c v_r}{1 + (v_r/v_d)} \exp(-q\phi_B/kT) (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.23)$$

onde:

$$v_d = \left[ \frac{q}{\mu kT} \exp(-q\phi_B/kT) \int_0^w \exp(qE_c/kT) dx \right]^{-1} \quad (2.24)$$

A integral na expressão de  $v_d$  (velocidade de difusão) pode ser expressa em termos da integral de Dawson, como na equação (2.12) e, se adotarmos as mesmas aproximações usadas para derivar (2.14), a equação (2.24) simplifica para  $v_d = \mu \epsilon_{max}$ .

Se  $v_d \gg v_r$  a equação (2.23), que representa a densidade de corrente devido à combinação das duas teorias, reduz-se à (2.17) com  $v_r$  substituído por  $\frac{v}{4}$  e  $p = 1$ ; o impedimento ao fluxo de corrente é a real emissão de elétrons para o metal e, neste caso, vale a teoria da emissão termoiônica. Se  $v_d \ll v_r$  a equação (2.23) reduz-se à (2.14) quando  $v_d$  é substituído por  $\mu \epsilon_{max}$ ; a corrente é controlada pela deriva e difusão na região de depleção, e vale a teoria da difusão.

Crowell e Beguwala [2.21] calcularam a posição do nível de quase-Fermi na interface e concluíram que, para semicondutores com mobilidade razoavelmente alta tais como Ge, Si e GaAs, o encurvamento do nível de quase-Fermi através da região de depleção  $[\xi_n(w) - \xi_n(0)]$  é negligenciável. A mesma conclusão foi confirmada por Rhoderick (1972), que calculou  $\xi_n(0)$  para vários diodos inserindo, na equação (2.21), a característica  $J \times V$  determinada experimentalmente. Segundo Rhoderick, a diferença  $[\xi_n(w) - \xi_n(0)]$  é aproximadamente  $10^{-3}$  eV para as mais altas densidades de corrente. Existem ambas as razões teórica e experimental para acreditar que diodos Schottky feitos de semicondutor com alta mobilidade devem obedecer melhor a teoria da emissão termoiônica do que a teoria da difusão.

Concluimos que diodos Schottky feitos de semicondutor com alta mobilidade, tal como o GaAs, a corrente direta é limitada pela emissão termoiônica.

### 2.3.6 - O EFEITO DA FORÇA IMAGEM NA RELAÇÃO CORRENTE-TENSÃO

A relação corrente-tensão prevista pela teoria da emissão termoiônica (equação (2.18)) é da forma característica de um retificador ideal,

$$J_{te} = J_o (\exp(qV/kT) - 1)$$

onde:

$$J_o = A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT)$$

Mesmo conseguindo um contato perfeito sem camada interfacial, a altura da barreira é reduzida como resultado da força imagem (força entre um elétron e a superfície de um metal) de uma quantidade  $\Delta\phi_{Bi}$  (Apêndice B) [2.1]. A barreira efetiva  $\phi_e$  que os elétrons devem superar antes de alcançarem o metal pode portanto ser escrita como:

$$\phi_e = \phi_B - \Delta\phi_{Bi} \quad (2.25)$$

Supondo que  $\frac{d\phi_e}{dV}$  seja constante e igual a  $\beta$  ( $\beta$  especifica a curvatura da parábola), podemos escrever [2.1]:

$$\phi_e = (\phi_B)_o - (\Delta\phi_{Bi})_o + \beta V \quad (2.26)$$

onde  $(\phi_B)_o$  e  $(\Delta\phi_{Bi})_o$  se referem a zero de polarização.

A densidade de corrente se torna:

$$J_{te} = A^* T^2 \exp[-q((\phi_B)_o - (\Delta\phi_{Bi})_o + \beta V)/kT] \cdot (\exp(qV/kT) - 1)$$

$$J_{te} = J_o \exp(-\beta qV/kT) \cdot (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.27)$$

onde:

$$J_o = A^* T^2 \exp[-q((\phi_B)_o - (\Delta\phi_{Bi})_o)/kT]$$

Podemos escrever a equação (2.27) na forma:

$$J_{te} = J_o \exp(qV/nkT) \cdot (1 - \exp(-qV/kT)) \quad (2.28)$$

onde:

$$\frac{1}{n} = 1 - \beta = 1 - \left(\frac{d\phi_e}{dV}\right) \quad (2.29)$$

sendo  $n$  chamado de "fator de idealidade" (representa o desvio do comportamento ideal). O fator de idealidade  $n$  deve ser igual a 1 para um diodo Schottky com fluxo de corrente via emissão termoiônica. Para valores de  $V$  maiores que  $3kT/q$ , o segundo termo em exponencial da equação (2.28) aproxima-se de 0, o que resulta,

$$J_{te} = J_0 \exp(qV/nkT) \quad (2.30)$$

### 2.3.7 - TUNELAMENTO QUANTICO-MECANICO ATRAVÉS DA BARREIRA

O aumento da concentração de dopantes no semiconductor causa o aparecimento de outro mecanismo de fluxo de corrente através da interface metal-semiconductor. Assim que a região de depleção diminui com o aumento da dopagem ( $w \propto N_d^{-1/2}$ ), pode haver tunelamento quântico-mecânico de elétrons através da barreira. Para altas dopagens, a barreira pode ser estreita o suficiente para permitir apreciável emissão de campo. Para moderadas dopagens somente elétrons com suficiente energia térmica podem tunelar próximo ao topo da barreira e produzir um fluxo de corrente. Este último processo é conhecido como emissão de campo termoiônica (Fig. 2.8). Emissão de campo é independente da temperatura, enquanto emissão de campo termoiônica depende da temperatura. Ambos os tipos de tunelamento podem levar ao comportamento ôhmico os contatos em semicondutores.

As teorias de emissão de campo e emissão de campo termoiônica foram desenvolvidas por Padovani e Stratton [2.12] e por Crowell e Rideout [2.13]. Ambas as análises são matemáticas e mostraremos somente as características essenciais das mesmas.

A probabilidade de transmissão  $P$  que um elétron de energia  $E$  tem de tunelar através de uma barreira de potencial de forma triangular, com tensão de difusão  $V_d$ , é dada por:

$$P = \exp\left(-\frac{2(qV_d - E)^{3/2}}{3E_{oo}(qV_d)^{1/2}}\right)$$

onde:

$$E_{oo} = \frac{hq}{4\pi} \left(\frac{N_d}{m^* \epsilon_s}\right)^{1/2}$$

O parâmetro  $E_{oo}$  tem dimensão de energia e é muito útil na determinação da faixa de dopagem e temperatura na qual emissão de campo, emissão de campo termoiônica ou emissão termoiônica é válida.

Assumindo uma concentração de dopantes  $N_d$  uniforme e desprezando o abaixamento da barreira pela força imagem, Padovani e Stratton [2.12] calcularam o fluxo de elétrons que tunelam do

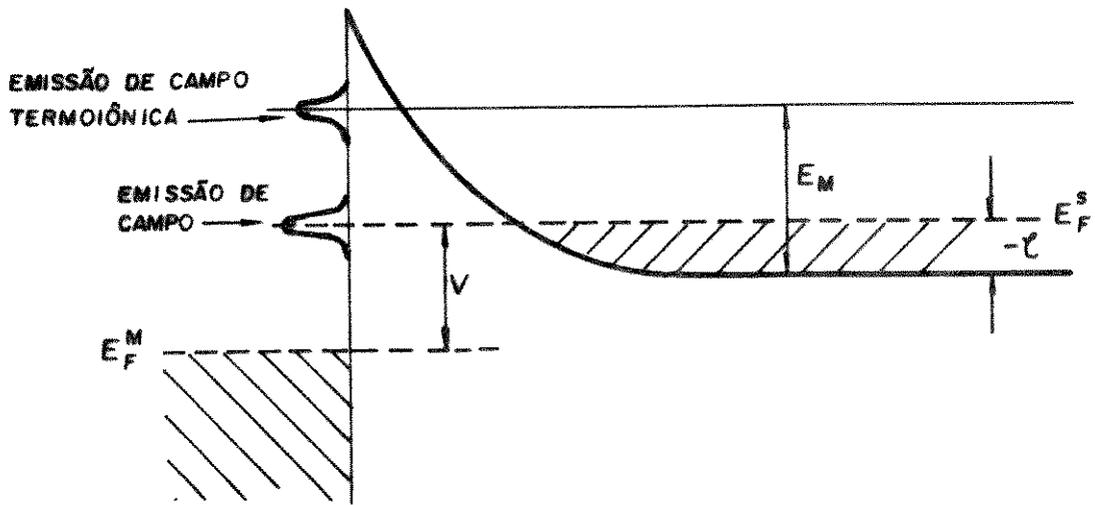


Fig. 2.8 - Emissão de campo e emissão de campo termoiônica sobre polarização direta. O semiconductor está altamente dopado (degenerado) e apresenta  $\zeta$  negativo.

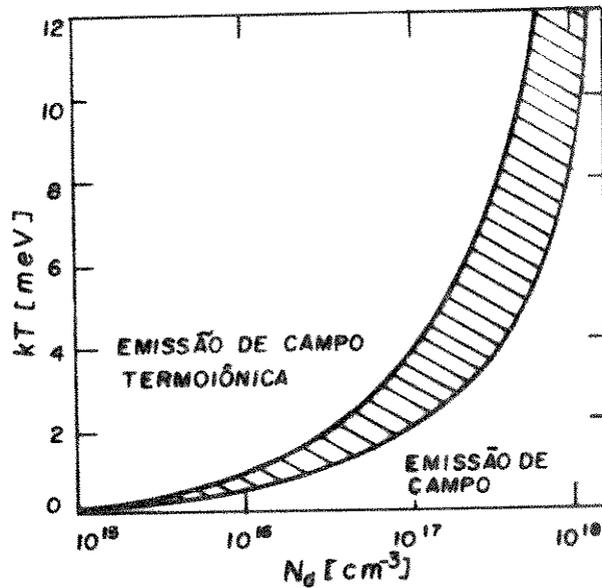


Fig. 2.9 - Faixas de temperaturas e concentrações na qual barreiras Schottky (GaAs) exibem emissão de campo e emissão de campo termoiônica.

semicondutor para o metal sobre polarização direta. Suas expressões analíticas para a característica corrente-tensão são resumidas a seguir.

1 - Para altas dopagens e baixas temperaturas, onde  $E_{oo} \gg kT$ , elétrons tunelam por emissão de campo diretamente de estados no nível de Fermi do semicondutor para o metal, e

$$J_E = J_{oE} \exp(qV/E_{oo}) \quad (2.31)$$

onde:

$$J_{oE} = \frac{\pi A^* T}{k C_1 \operatorname{sen}(\pi k T C_1)} \exp(-q\phi_B/E_{oo})$$

$$C_1 = (2E_{oo})^{-1} \ln[-4(\phi_B - V)/\zeta]$$

Desde que  $\zeta = E_C - E_F^S$ ,  $\zeta$  será negativo para um semicondutor degenerado.

A característica corrente/tensão (2.31) exhibe uma fraca dependência da temperatura através de  $J_{oE}$ , e o fator exponencial  $E_{oo}^{-1}$  independe da temperatura.

2 - Para moderadas temperaturas e dopagens, onde  $E_{oo} \cong kT$ , elétrons tunelam na energia  $E_m$  relativa ao mínimo da banda de condução, e

$$J_{ET} = J_{oET} \exp(qV/E_o) \quad (2.32)$$

onde:

$$J_{oET} = \frac{A^* T \pi E_{oo} q(\phi_B - V - \zeta)^{1/2}}{k \cosh(E_{oo}/kT)} \exp\left(-\frac{q\zeta}{kT} - \frac{q}{E_o} (\phi_B - \zeta)\right)$$

$$E_o = E_{oo} \coth(E_{oo}/kT)$$

Este é o caso da emissão de campo termoiônica e a energia na qual ocorre tunelamento será:

$$E_m = q(\phi_B - V - \zeta) \cosh^{-2}(E_{oo}/kT)$$

3 - Em altas temperaturas e baixas dopagens, onde  $E_{oo} \ll kT$ , os portadores são emitidos termicamente por sobre a barreira e a característica corrente/tensão é dada pela teoria da emissão termoiônica,

$$J_{te} = J_o \exp(qV/nkT)$$

Para o GaAs tipo n na temperatura ambiente a transição da emissão termoiônica para a emissão de campo termoiônica ocorre para dopagens de aproximadamente  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [2.8]. A Fig. 2.9

indica as faixas de temperaturas e concentrações na qual barreiras Schottky (GaAs) exibem emissão de campo e emissão de campo termoiônica.

No nosso trabalho desprezamos o processo de tunelamento, pois usaremos semicondutores GaAs tipo n com baixa concentração de portadores ( $n \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) a temperatura ambiente.

### 2.3.8. - RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO DE CARGA ESPACIAL

A recombinação na região de carga espacial normalmente ocorre via estados com energias próximas ao centro da banda proibida. A importância da recombinação nesta região foi demonstrada por Yu e Snow [2.14], e a densidade de corrente para baixas polarizações é dada aproximadamente por:

$$J_r = J_{ro} \exp(qV/2kT) (1 - \exp(-qV/kT)) \quad (2.33)$$

onde:

$$J_{ro} = \frac{qn_i w}{2\tau_r}$$

sendo  $n_i$  a concentração intrínseca de elétrons, proporcional a  $\exp(-qE_g/2kT)$ ,  $w$  é a espessura da região de depleção e  $\tau_r$  é o tempo de vida dos portadores dentro da região de depleção.

Supondo a validade da equação (2.33), a densidade de corrente total  $J_t$  é dada por:

$$J_t = J_{te} + J_r = J_o (\exp(qV/kT) - 1) + J_{ro} \exp(qV/2kT) (1 - \exp(-qV/kT))$$

$$J_t = (J_o \exp(qV/kT) + J_{ro} \exp(qV/2kT)) (1 - \exp(-qV/kT)) \quad (2.34)$$

onde  $J_{te}$  representa a densidade de corrente assumindo a teoria da emissão termoiônica (eq. 2.18) e desprezamos o abaixamento da barreira pela força imagem.

A razão  $J_{te}/J_r$  é proporcional a:

$$T^2 \tau_r \exp(q(E_g + V - \phi_B)/2kT)$$

Esta razão aumenta com  $T$ ,  $\tau_r$ ,  $V$  e  $E_g$ , e diminui com  $\phi_B$ . Logo, a componente de recombinação é provável ser mais importante em altas barreiras, em materiais com pequeno tempo de vida, a baixas temperaturas e baixa polarização direta.

A recombinação é mais importante em GaAs do que em Si.

Corrente de recombinação é uma causa comum de desvios do comportamento ideal em diodos Schottky.

### 2.3.9 - RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO NEUTRA - INJEÇÃO DE LACUNAS

Se a altura da barreira Schottky sobre material tipo n é maior que metade de  $E_g$ , como ocorre frequentemente, a região do semiconductor adjacente ao metal torna-se tipo p e contém alta densidade de lacunas. Podemos supor a difusão de algumas dessas lacunas para a região neutra do semiconductor sobre polarização direta, originando a injeção de lacunas.

A densidade de corrente devido à injeção de lacunas é dada por [2.9]:

$$J_l = \frac{qD_p p_0}{L_p} (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.35)$$

onde  $p_0 (= n_i^2/N_d)$  é a concentração de equilíbrio de lacunas na borda da região de depleção,  $D_p$  e  $L_p$  são a constante de difusão de lacunas no volume do semiconductor e o comprimento de difusão na região neutra, respectivamente.

Desde que a densidade de corrente é dada por (2.18) se assumirmos a teoria da emissão termoiônica, a taxa de injeção de lacunas  $\gamma_l$  é dada por:

$$\gamma_l = \frac{J_l}{J_l + J_{te}} \approx \frac{J_l}{J_{te}} = \frac{qD_p n_i^2}{N_d L_p A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT)} \quad (2.36)$$

A taxa de injeção aumenta com  $\phi_B$  devido à redução de  $J_{te}$ , e diminui com o aumento de  $N_d$  devido à diminuição em  $p_0$  e conseqüente redução em  $J_l$ . Se substituirmos valores típicos de  $\phi_B = 0,8$  eV,  $n = 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  e  $L = 5 \cdot 10^{-4}$  cm, encontramos  $\gamma_l \cong 10^{-4}$  [2.11]. Portanto, na prática a injeção de lacunas é geralmente desprezível em diodos. É por esta razão que diodos Schottky são frequentemente descritos como dispositivos "portadores majoritários" ou unipolares.

Injeção de lacunas é mais importante em Ge do que em Si e GaAs [2.11]. Desprezamos no nosso estudo o efeito da densidade de corrente via injeção de lacunas.

### 2.3.10 - SUMÁRIO

Apresentamos a seguir um resumo dos vários modos nos quais elétrons podem ser transportados através da junção metal-semicondutor.

- EMISSÃO DE ELÉTRONS DO SEMICONDUTOR SOBRE A BARREIRA

Diversos autores combinaram as teorias da difusão e emissão termoiônica considerando os dois mecanismos sendo em série. Existem ambas as razões teórica e experimental para acreditar que diodos Schottky feitos de semicondutor de alta mobilidade (GaAs por exemplo) devem obedecer melhor a teoria da emissão termoiônica do que a teoria da difusão.

A relação corrente-tensão prevista pela teoria da emissão termoiônica é da forma característica de um retificador ideal,

$$J_{te} = J_o \exp(qV/kT - 1)$$

onde:

$$J_o = A^* T^2 \exp(-q\phi_B / kT)$$

- TUNELAMENTO QUANTICO-MECANICO ATRAVÉS DA BARREIRA

Assim que a região de depleção no semicondutor diminui com o aumento da dopagem, pode haver tunelamento quântico-mecânico de elétrons através da barreira. Elétrons podem tunelar via emissão de campo ou emissão de campo termoiônica.

Para o GaAs tipo n na temperatura ambiente a transição da emissão termoiônica (emissão sobre a barreira) para a emissão de campo termoiônica ocorre para dopagens de aproximadamente  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Desprezamos no nosso trabalho o processo de tunelamento, pois usamos GaAs tipo n com baixa concentração de portadores ( $n \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ).

- RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO DE CARGA ESPACIAL

A densidade de corrente para baixas polarizações é dada por:

$$J_r = J_{ro} \exp(qV/2kT) (1 - \exp(-qV/kT))$$

onde

$$J_{ro} = \frac{qn_i w}{2\tau_r}$$

A componente de recombinação é mais importante em altas barreiras, em materiais com pequeno tempo de vida e em baixas temperaturas. A corrente de recombinação é mais importante no GaAs do que no Si e é uma causa comum de desvios no comportamento ideal

em diodos Schottky.

#### - RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO NEUTRA - INJEÇÃO DE LACUNAS

A densidade de corrente devido à injeção de lacunas é dada por:

$$J_l = \frac{qD_p p_0}{L_p} (\exp(qV/kT) - 1)$$

Na prática a injeção de lacunas é geralmente desprezível e é muito mais importante em Ge do que em Si e GaAs. desprezamos no nosso estudo a densidade de corrente via injeção de lacunas.

### 2.4 - MEDIDAS DE PARÂMETROS DE BARREIRA SCHOTTKY

Existem basicamente quatro métodos usados para a medida de altura de barreira e fator de idealidade de junções metal-semicondutor: corrente-tensão, capacitância-tensão, energia de ativação e método fotoelétrico [2.9]. Os dois primeiros métodos são os mais simples e rápidos para caracterização. Medidas de altura de barreira que dependem do movimento de condução de elétrons do semicondutor para o metal e vice-versa produzem a quantidade  $\phi_B - \Delta\phi_{Bi}$ , a qual chamamos altura efetiva da barreira  $\phi_*$  (método I-V), enquanto que, as medidas que dependem da carga espacial na região de depleção (método capacitância-tensão), fornecem  $\phi_B$  sem o efeito da força imagem.

No nosso trabalho usamos o método I-V pela disponibilidade e facilidade da medida com o analisador de parâmetros de semicondutores, HP4145B. Assim, medimos a barreira efetiva, considerando o efeito da força imagem (item 2.3.6).

Embora a quantidade  $\phi_*$  seja a maneira correta de representar a altura efetiva da barreira que os elétrons devem superar para alcançar o metal, talvez fosse mais apropriado representá-la por  $\phi_B$  como é normalmente encontrada na literatura. Por todo o restante deste trabalho vamos trocar  $\phi_*$  por  $\phi_B$ , mas o significado correto deve ficar claro neste contexto.

#### 2.4.1 - MÉTODO CORRENTE-TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DE $\phi_B$ E $n$

Como foi visto no item (2.3.5) diodos Schottky feitos de semicondutores de alta mobilidade possuem característica

corrente-tensão dada pela teoria da emissão termoiônica. De acordo com esta teoria,

$$J_{te} = J_o (\exp(qV/kT) - 1) \quad (2.18)$$

onde  $J$  é a densidade de corrente (corrente/unidade de área) e,

$$J_o = A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT)$$

Na prática os diodos nunca satisfazem a equação ideal (2.18) exatamente, mas podem ser aproximadamente descritas pela equação modificada (item 2.3.6),

$$J_{te} = J_o \exp(qV/nkT) (1 - \exp(-qV/kT)) \quad (2.28)$$

Para valores de  $V$  maiores que  $3kT/q$  o segundo termo em exponencial da equação acima aproxima-se de 0, o que resulta:

$$J_{te} = J_o \exp(qV/nkT) \quad (2.30)$$

Aplicando a função logarítmica em ambos os lados da equação, obtemos:

$$\ln(J) = \ln(J_o) + \frac{qV}{nkT} \quad ; \text{ para } V > 3kT/q$$

Portanto, fazendo um gráfico logarítmico de  $J$  como função de  $V$  resultaria numa linha reta com inclinação  $q/nkT$  que intercepta o eixo  $J$  no ponto  $J_o$  como mostrado na Fig. 2.10. Para valores de corrente suficientemente altos ou baixos a relação linear não é mantida, mas é precisa sobre várias ordens de grandeza da corrente.

Medidas feitas a partir da inclinação permitem calcular o fator de idealidade  $n$ :

$$n = \frac{q}{kT} \cdot \frac{dV}{d(\ln J)} \quad (2.37)$$

Conhecendo o valor de  $J_o$  (onde a curva intercepta o eixo  $J$ ), a altura da barreira pode ser calculada a partir da equação (2.18)

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_o}\right) \quad (2.38)$$

A determinação de alturas de barreiras a partir da característica I-V somente é confiável se estivermos seguros que a corrente é determinada pela teoria da emissão termoiônica. Para que seja verdadeiro, a parte direta da característica I-V deve ser

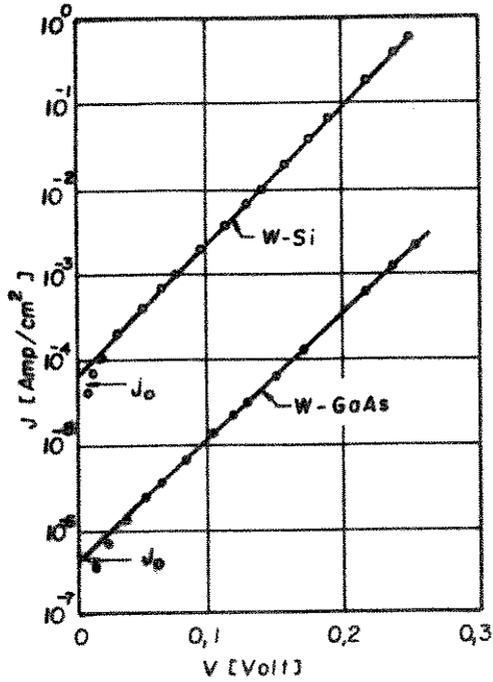


Fig. 2.10 - Densidade de corrente direta em função da tensão para diodos de W/Si e W/GaAs [2.9].

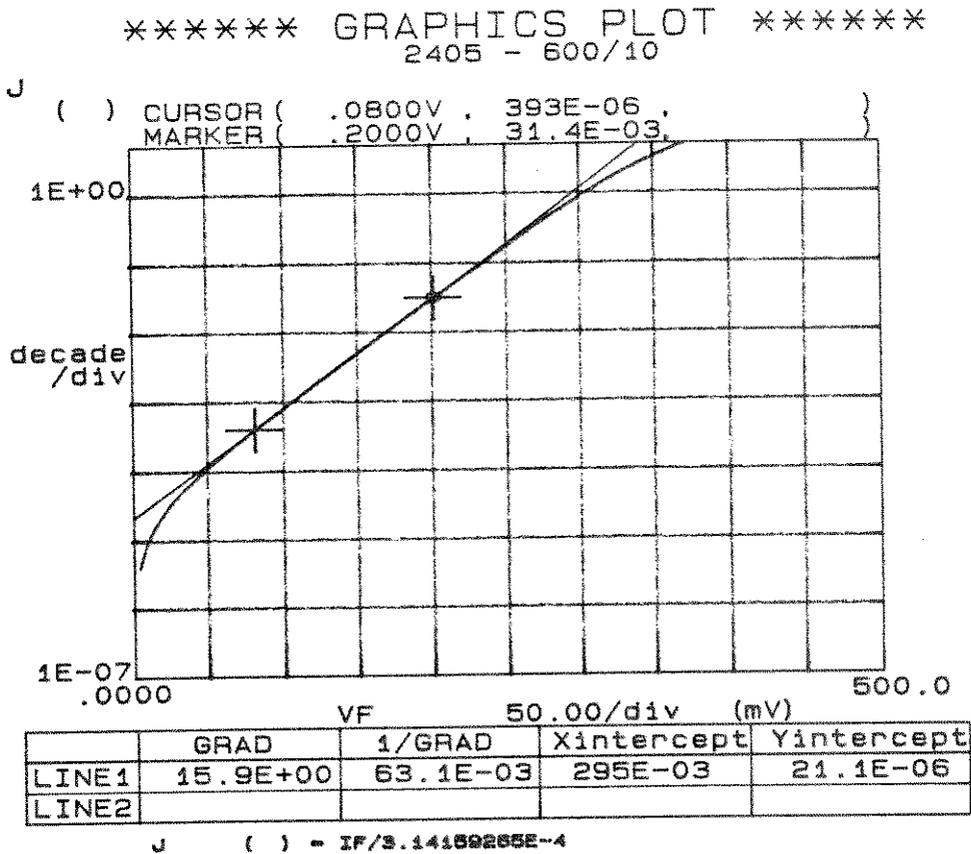


Fig. 2.11 - Característica J-V típica para diodos Schottky W/GaAs obtida no HP4145B.

linear por mais de uma década, com um baixo valor de  $n$  ( $n < 1.10$ ) [2.1]. Para valores elevados de  $n$  ou característica não linear, o diodo desvia do comportamento ideal, provavelmente devido à presença de uma espessa camada interfacial ou recombinação na região de carga espacial, e a corrente não será determinada pela teoria da emissão termoiônica.

Inicialmente o método parece incômodo porque a resposta depende do conhecimento da constante  $A^*$  (constante de Richardson) e da área do contato Schottky (que é necessária para calcular a densidade de corrente). Para dispositivos reais tais como FETs, o comprimento da porta pode ser muito pequeno de modo que a área seja difícil de ser medida com precisão. Mas, devido a estes dois termos aparecerem dentro da função logarítmica, a altura da barreira  $\phi_B$  é relativamente insensível a erros nestes termos. Um valor sugerido para  $A^*$  é  $120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  [2.9]. Os valores de  $\frac{dV}{d(\ln J)}$  (que é o inverso da inclinação da curva  $J \times V$ ) e  $J_0$  são obtidos da curva característica  $J \times V$  do diodo traçada graficamente no equipamento HP-4145B (analisador de parâmetros de semiconductor). Um exemplo típico obtido está mostrado na Fig. 2.11. No eixo vertical (logarítmico) colocamos a densidade de corrente  $J$  (corrente direta  $I_F$ /área do diodo) com variação de  $1.10^{-7} \text{ A/cm}^2$  a  $1.10^0 \text{ A/cm}^2$ . No eixo horizontal (linear) colocamos  $V_F$  (tensão direta) com variação de 0 a 0,5 V.

O equipamento possui recursos que permitem traçar uma reta para a obtenção da inclinação da curva e  $J_0$ , respectivamente "grad" e "Yintercept" na tabela mostrada abaixo do gráfico. Com o valor de "1/grad" ( $=\frac{dV}{d(\ln J)}$ ) calculamos  $n$  na equação (2.37) e com o valor de "Yintercept" ( $=J_0$ ) calculamos  $\phi_B$  na equação (2.38).

#### 2.4.2 - MÉTODO CORRENTE-TENSÃO PARA DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA SÉRIE

A característica corrente-tensão de um diodo Schottky segundo a teoria da emissão termoiônica é dada por:

$$J_{I_0} = J_0 \exp(qV/nkT) \quad (2.30)$$

onde:

$$J_0 = A^* T^2 \exp(-q\phi_B/kT)$$

O efeito da resistência série ( $R_S$ ) é geralmente

considerada como uma combinação em série de um diodo e um resistor de resistência  $R_S$ , através dos quais há o fluxo de corrente  $I_F$  [2.15]. A tensão  $V$  no diodo pode então ser expressa em termos da queda de tensão total ( $V_T$ ) através da combinação série do diodo e resistor. Assim,  $V = V_T - R_S I_F$  e a equação (2.30) torna-se:

$$J_{10} = J_0 \exp\left[\frac{q}{nkT}(V_T - I_F R_S)\right] \quad (2.39)$$

Substituindo  $J_0$  na equação acima e reescrevendo, temos:

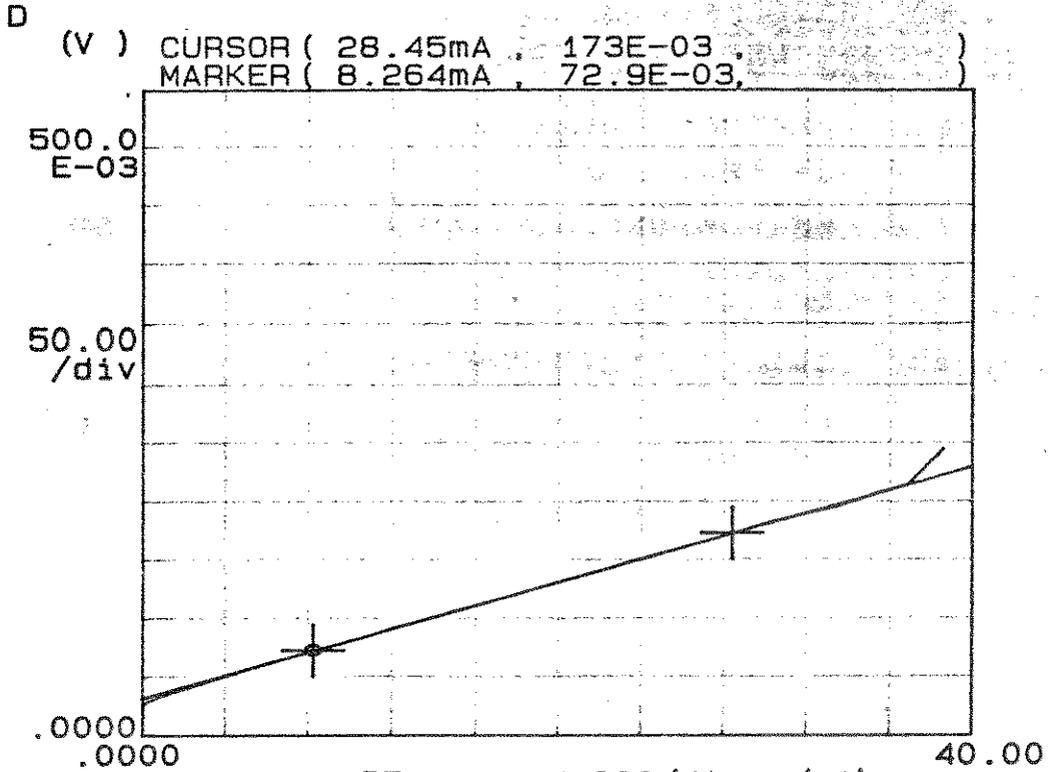
$$V_T = R_S I_F + n\phi_B + \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J}{A^* T^2}\right) \quad (2.40)$$

Diferenciando a equação (2.40) com relação a  $J$  e rearranjando os termos, obtemos:

$$I_F \frac{dV}{dI_F} = R_S I_F + \frac{nkT}{q} \quad (2.41)$$

Portanto, traçando um gráfico  $I_F(dV/dI_F)$  X  $I_F$  no HP4145B, temos que a inclinação da reta será a resistência série  $R_S$ . Um exemplo típico está mostrado na Fig. 2.12. No eixo vertical colocamos  $I_F(dV/dI_F)$  com variação de 0 a 0,5 V e, no eixo horizontal, colocamos  $I_F$  com variação de 0 a 40 mA. O valor de "grad" na tabela abaixo do gráfico indica o valor de  $R_S$ .

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
 2407 - S/ RECOZ.



	GRAD	1/GRAD	Xintercept	Yintercept
LINE1	4.97E+00	201E-03	-6.42E-03	31.9E-03
LINE2				

D (V) = IF\*(ΔV/ΔIF)

Fig. 2.12 - Característica  $I_F(dV/dI_F) \times I_F$  típica para diodos Schottky W/GaAs obtida no HP4145B.

## 2.5 - REFERÊNCIAS

- [2.1] - E. H. Rhoderick, "Metal-Semiconductor Contacts", Second Edition, Oxford Science Publications, (1988).
- [2.2] - John Bardeen, "Surface States and Rectification at a Metal-Semiconductor Contact", Physical Review, Vol. 71, n 10, (1947).
- [2.3] - C. R. Crowell, S. M. Sze, "Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers", Solid-State Electronics, Vol. 9, pp. 1035 - 1048, (1966).
- [2.4] - Frank J. Blatt, "Physics of Electronics Conduction in Solids", McGraw-Hill Book Company, (1968).
- [2.5] - N. F. Mott, Proc. Cambr. Phil. Soc., n. 34, p. 568, (1938).
- [2.6] - A. Callegari, E. Latta, G. D. Spiers, "Effect of Interface States on the Electrical Properties of  $W$ ,  $WSi_x$  and  $WAl_x$  Schottky Contacts on GaAs", J. Appl. Phys., 62(12), 15 December (1987).
- [2.7] - A. M. Cowley, S. M. Sze, "Surface States and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems", J. Appl. Phys., 36,(10), (1965).
- [2.8] - Carl W. Wilmsen, "Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces", Plenum Press, New York, (1985).
- [2.9] - S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Second Edition, New York: Wiley, (1981).
- [2.10] - V. L. Rideout, "A review of Theory, Technology and Applications of Metal-Semiconductor Rectifiers", Thin Solid Films, 48, (1978).
- [2.11] - H. A. de Mello, R. S. de Biasi, "Introdução à Física dos Semicondutores", Editora Edgar Blucher, (1975).

- [2.12] - F. A. Padovani, R. Stratton, "Field and Thermionic Field Emission in Schottky Barriers", *Solid-State Electronics*, Vol. 9, pp. 695-707, (1966).
- [2.13] - C. R. Crowell, V. L. Rideout, *Solid-State Electronics*, 12, 89, (1969).
- [2.14] - A. Y. C. Yu, E. H. Snow, "Surface States on Metal-Silicon Contacts", *J. Appl. Phys.*, Vol. 39, n. 7, p. 3008, (1968).
- [2.15] - S. K. Cheung, N. W. Cheung, "Extraction of Schottky Diodes Parameters from Forward I/V Characteristics", *Appl. Phys. Letters*, Vol. 49, n. 2, p. 85, (1986).
- [2.16] - F. Berz, *Solid State Electron.*, n. 28, p.1007, (1985).
- [2.17] - C. Wagner, *Phys. Z.*, 32, p. 641, (1931).
- [2.18] - Schottky e Spenke, *Wiss. Veroff. Siemens-Werken*, 18, p. 225, (1939).
- [2.19] - H. A. Bethe, *MIT Radiation Lab. Rep.*, 43-12, (1942).
- [2.20] - Baccarani e Mazzone, *Electron. Letters*, 12, p. 59, (1976).
- [2.21] - Crowell e Beguwala, *Solid-State Electron.*, 14, p. 1149, (1971).

APÊNDICE A  
A APROXIMAÇÃO DE DEPLEÇÃO

Vamos considerar o caso de um semiconductor tipo n. Fora da região de depleção o semiconductor é neutro e, dentro da região de depleção, a densidade de carga é igual a  $qN_d$ . A variação da densidade de carga com a distância é mostrada na Fig. A.1(a).

O campo elétrico é relacionado com a densidade de carga pelo teorema de Gauss, tal que  $\frac{d\epsilon}{dx} = \frac{qN_d}{\epsilon_s}$ . A intensidade do campo elétrico aumenta linearmente, partindo de 0 em  $x = w$  para um valor igual a  $\frac{qN_d w}{\epsilon_s}$  na interface, pois  $\epsilon = \frac{-qN_d}{\epsilon_s}(w - x)$  (Fig. A.1(b)) [2.1].

Se considerarmos o potencial eletrostático sendo 0 na região neutra ( $\psi(w) = 0$ ), o potencial em  $x$  será:

$$\psi(x) = \int_x^w \epsilon \cdot dx = - \int_x^w \frac{qN_d(w - x)dx}{\epsilon_s} = \frac{qN_d}{2\epsilon_s}(w - x)^2$$

A intensidade de  $\psi$  aumenta quadraticamente assim que o metal é aproximado, e é igual a  $\frac{qN_d w^2}{2\epsilon_s}$  na interface (Fig. A.1(c)).

A energia do mínimo da banda de condução relativa ao nível de Fermi no metal é dada por:

$$E_c(x) = \phi_B + (\psi(0) - \psi(x))$$

Portanto,

$$E(x) = \phi_B + \frac{qN_d}{2\epsilon_s}(x^2 - 2wx)$$

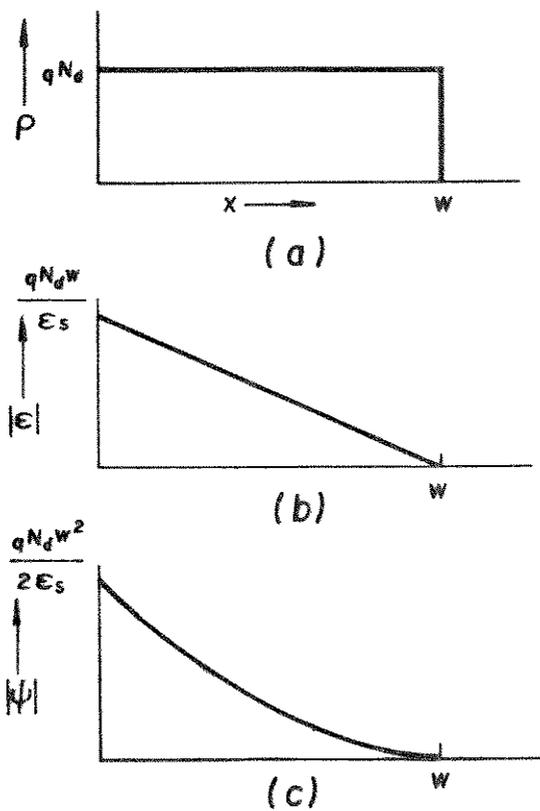


Fig. A.1 - Variação da (a) densidade de carga, (b) intensidade do campo elétrico, e (c) potencial eletrostático com a distância de acordo com a aproximação de depleção.

## APÊNDICE B

### O ABAIXAMENTO DA ALTURA DA BARREIRA PELA FORÇA IMAGEM

Um elétron com carga  $-q$  situado numa distância  $x$  da superfície de um metal estabelece linhas de campo elétrico como mostrado na Fig. B.1. Estas linhas de campo agem como se uma carga imagem  $+q$  estivesse situada em  $-x$ . A força de atração entre o elétron e a carga positiva induzida, chamada força imagem, é dada por:

$$F = -q\epsilon = \frac{-q^2}{4\pi(2x)^2\epsilon_0} = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (\text{B.1})$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do espaço livre.

Desde que  $\epsilon = -d\psi/dx$  e a energia potencial é zero em  $x = \infty$ , obtemos de (B.1):

$$\psi(x) = \frac{1}{q} \int_x^\infty F \cdot dx = \frac{-q}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (\text{B.2})$$

A equação acima corresponde à energia potencial de um elétron a uma distância  $x$  da superfície do metal, e a medida é feita para baixo do eixo  $x$  (Fig. B.2).

Quando um campo externo  $\epsilon$  é aplicado, a energia potencial total como função da distância é dada por [2.15]:

$$\psi(x) = \frac{-q}{16\pi\epsilon_0 x} - \epsilon x \quad [\text{eV}]$$

O abaixamento da barreira Schottky,  $\Delta\phi_{Bi}$ , e a posição do potencial máximo,  $X_m$ , são dados pela condição  $\frac{d}{dx}[E(x)] = 0$ , então:

$$X_m = \left( \frac{q}{16\pi\epsilon_0 \epsilon} \right)^{1/2} \quad [\text{cm}]$$

$$\Delta\phi_{Bi} = \left( \frac{q\epsilon}{4\pi\epsilon_0} \right) = 2\epsilon X_m \quad [\text{Volts}]$$

O abaixamento de  $\phi_B$  pela quantidade  $\Delta\phi_{Bi}$  como resultado da força imagem e do campo elétrico é chamado de "efeito Schottky".

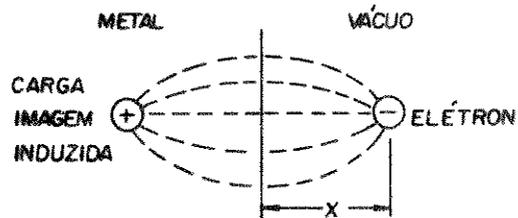


Fig. B.1 - Elétron com carga  $-q$  situado numa distância  $x$  da superfície de um metal.

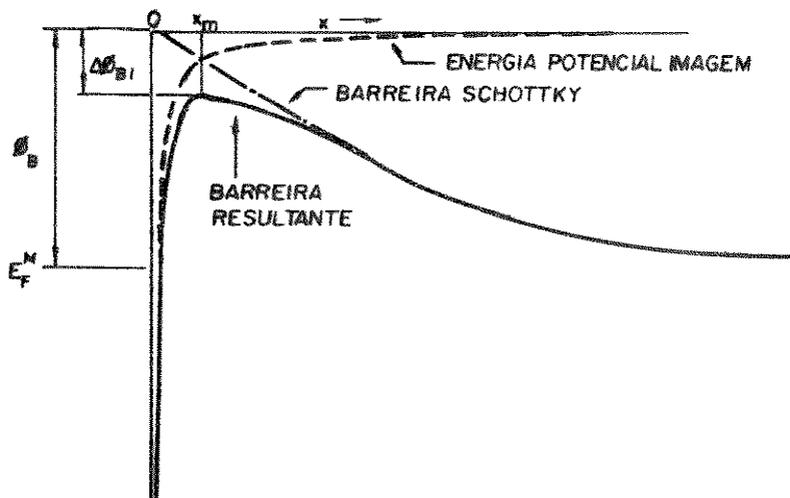


Fig. B.2 - Abaixamento da barreira considerando a força imagem.

## CAPÍTULO 3

### SPUTTERING

#### 3.1 - SPUTTERING COMO UM PROCESSO DE DEPOSIÇÃO

O termo "sputtering" é usado para descrever o mecanismo no qual átomos são deslocados da superfície de um material (alvo) por colisão com partículas de alta energia. Como tradução do termo encontram-se pulverização catódica e espirramento catódico. Por simplicidade e devido ao seu uso corriqueiro, usaremos o termo original "sputtering". Esta técnica de deposição tornou-se amplamente utilizada para a deposição de uma variedade de filmes metálicos na fabricação de CIs tipo VLSI [3.1].

O interesse no sputtering como uma técnica de deposição de filmes finos é devido à dificuldade de evaporar muitos materiais por métodos convencionais de aquecimento [3.2]. Entre estes materiais estão os metais do tipo refratário, como o Ti (ávido pelo oxigênio), Ta, Mo e W (apresentam alto ponto de fusão) e silicetos de metais refratários. O sputtering não depende do calor para vaporizar o material, é um processo átomo por átomo, ou seja, o alvo é bombardeado por íons que fisicamente retiram átomos do alvo, que em seguida se depositam sobre o substrato.

A técnica de sputtering tem substituído a evaporação em muitos casos, devido às seguintes vantagens [3.1]:

- Uso de alvos com grande área, os quais facilitam a obtenção de filmes com boa uniformidade.

- Melhor controle da espessura do filme. Ajusta-se os parâmetros de processo (pressão, potência) e integra-se o tempo.

- Permite depositar ligas mais facilmente e com melhor controle sobre a deposição.

- Muitas propriedades importantes dos filmes, tais como cobertura de degrau e estrutura granular, são controlados variando a polarização negativa e temperatura da amostra. Stress e aderência são controlados por potência e pressão.

- É possível fazer limpeza "in-situ" em vácuo por sputtering. Com "electron-beam" também é possível a limpeza "in-situ", porém com maior dificuldade e custo.

- Há menos radiação que no caso da evaporação por feixe

eletrônico.

As principais desvantagens do uso do sputtering são: o alto custo do equipamento, ocorrência de maior incorporação de impurezas (processo é realizado em pressão-média), e a possibilidade de haver degradação do fotorresiste quando presente.

Em geral, o processo de sputtering consiste de quatro etapas: 1 - os ions são gerados e direcionados ao alvo; 2 - os ions bombardeiam os átomos do alvo; 3 - os átomos ejetados do alvo são transportados para o substrato, onde; 4 - eles condensam e formam um filme fino.

### 3.2 - A FÍSICA DO SPUTTERING

Quando uma superfície sólida é bombardeada por átomos, ions ou moléculas, muitos fenômenos podem ocorrer. Os eventos que acontecem na colisão dependem da energia cinética das partículas incidentes. Para baixas energias ( $<10$  eV) a maioria das interações ocorrem somente na superfície do material do alvo. Para energias muito baixas ( $<5$  eV) pode ocorrer reflexão ou adsorção física das espécies incidentes. Para energias que excedem as energias de ligações do material do alvo ( $5$  eV  $< E < 10$  eV), ocorrem fenômenos como migração superficial e danos superficiais. Para energias muito altas ( $>10$  KeV) é provável que as partículas incidentes penetrem no alvo, e este é o mecanismo básico da implantação iônica. Para energias entre os dois extremos ( $10$  eV  $< E < 10$  KeV) dois outros efeitos podem ocorrer: 1 - alguma fração de energia dos ions incidentes é transferida para o sólido em forma de calor e danos na rede cristalina e; 2 - outra fração da energia causa desalojamento dos átomos da superfície e ejeção dos mesmos na forma de gás (sputtering).

#### 3.2.1 - O MODELO DA BOLA DE BILHAR

O mecanismo exato que faz com que átomos sejam ejetados da superfície de um sólido sobre bombardeamento iônico não é conhecido. Alguns detalhes, contudo, são razoavelmente bem entendidos e podem ser descritos por um modelo relativamente simples de transferência de momentum.

O sputtering é tradicionalmente descrito como um jogo

de bilhar tridimensional, jogado com átomos. Usando esta analogia é possível visualizar como os átomos podem ser ejetados da superfície como resultado de duas colisões binárias, quando a superfície é bombardeada por uma partícula com velocidade normal à superfície (átomo A na Fig. 3.1(a)). Colisão binária é aquela na qual uma primeira partícula colide com uma segunda partícula ou objeto, e transfere uma significativa fração de sua energia para a segunda partícula, conservando a fração de energia restante. Como consequência da colisão, o átomo B pode deixar o ponto de impacto com um ângulo maior que  $45^\circ$ . Se o átomo B sofre então uma segunda colisão com o átomo C, o ângulo no qual o átomo C deixa o segundo ponto de impacto pode novamente ser maior que  $45^\circ$ . Assim, é possível que o átomo C tenha uma componente de velocidade com direção maior que  $90^\circ$  e deste modo ser deslocado para fora da superfície. Como resultado, há uma probabilidade finita que o átomo C seja ejetado da superfície a partir do bombardeamento do átomo A. Na Fig. 3.1(b) temos o processo de colisão responsável pelo sputtering.

A faixa de energia dos átomos ejetados é tipicamente de 10 - 40 eV [3.1], e os átomos incidentes também recuam com alguma energia. Assim, a superfície do alvo é uma fonte de átomos ejetados bem como espécies energéticas retroespalhadas.

### 3.3 - CRESCIMENTO DO FILME DEPOSITADO POR SPUTTERING

Após o bombardeamento do alvo pelos íons do gás, é desejável que os átomos retirados do alvo sejam depositados sobre o substrato, formando o filme fino. Para realizar este objetivo, o alvo e o substrato são tipicamente separados de 5 a 10 cm um do outro. O livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos átomos ejetados numa pressão típica de sputtering é menor que esta distância ( $\lambda = 1$  cm para 5 mTorr de pressão) e, provavelmente, os átomos ejetados sofrerão colisões com os átomos do gás antes de alcançarem o substrato (Fig. 3.2). Os átomos ejetados do alvo podem portanto alcançar o substrato com energia reduzida (aproximadamente 1 - 2 eV) [3.1] devido às colisões, podem ser retroespalhados para o alvo ou para as paredes da câmara, ou ainda perder suficiente energia e serem transportados por difusão, do mesmo modo que os átomos neutros do gás.

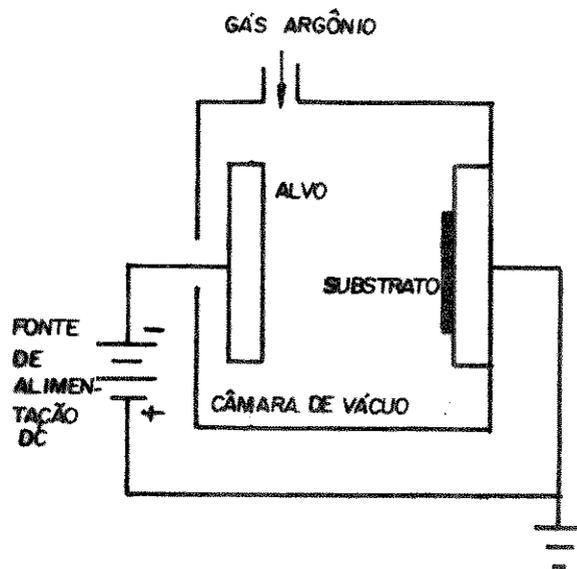


Fig. 3.5 - Esquema de um sistema de sputtering DC convencional.

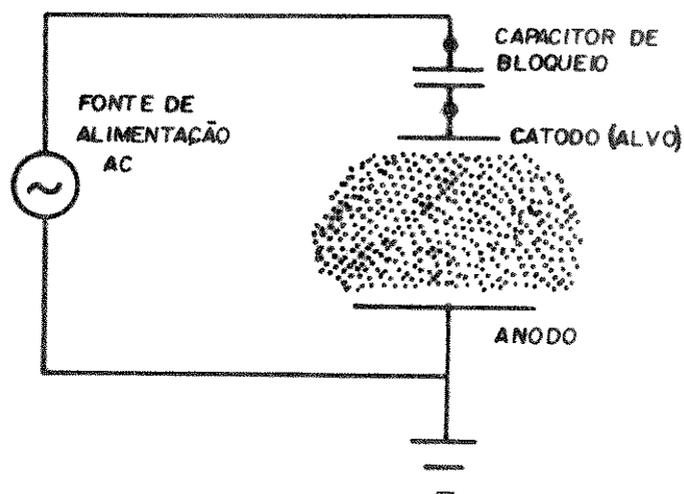


Fig. 3.6 - Circuito de descarga RF com capacitor de bloqueio.

O sputtering realizado por este método é conhecido como descarga em gases DC. Esta configuração é o sistema mais simples de descarga em gases.

Em geral, o sputtering DC possui diversas limitações que não o tornam adequado para a maioria das aplicações em VLSI. Como consequência dois outros modos de sputtering baseados em descargas em gases são usados. São eles o sputtering tipo RF (Rádio Frequência) e o sputtering tipo magnetron.

### 3.5.2 - SPUTTERING TIPO RF

Um dos inconvenientes do sputtering tipo DC é que ele não pode ser usado com alvo de material tipo isolante (dielétrico). Este problema ocorre porque a descarga em gases não pode ser mantida com tensão DC se os eletrodos estão cobertos com camadas de material isolante. Isto representa uma significativa limitação do equipamento, tais como a não deposição de filmes de  $\text{SiO}_2$  e limpeza "in-situ" de camadas finas de óxido nativo sobre Si e Al.

Uma técnica foi desenvolvida para solucionar o problema acima. Consiste na aplicação de uma tensão AC nos eletrodos, e o processo de sputtering baseado neste método é conhecido como sputtering tipo RF.

A deposição de filmes por sputtering tipo RF é normalmente feita num sistema semelhante ao da Fig. 3.5. A alta frequência (geralmente 13,56 MHz) é aplicada entre os eletrodos. Evidentemente, para que haja eficiência na deposição do filme, é preciso que a tensão no alvo seja predominantemente negativa, isto é, tenha em cada ciclo um valor médio negativo.

Geradores de RF simétricos são geralmente empregados para sputtering. Mas como o sinal de RF entre os eletrodos tem que ser assimétrico (mais negativo no alvo) emprega-se um capacitor em série com os eletrodos e eletrodos de áreas diferentes (anodo maior que catodo), conforme o esquema da Fig. 3.6. Esse capacitor tem o nome de capacitor de bloqueio. No processo de sputtering tipo RF é possível a deposição de materiais isolantes pois o bombardeamento alternado de íons e elétrons transfere para o alvo, durante um ciclo de RF, uma carga total exatamente nula.

O sputtering tipo RF comporta-se em muitos aspectos

como o sputtering DC, isto é, elétrons secundários ainda são emitidos do alvo e acelerados através da região escura. Além disso, o sputtering RF é sujeito à mesma ineficiência da utilização desses elétrons secundários, ou seja, desde que muitos elétrons emitidos do alvo são coletados pelo anodo, e não causam ionização, a produção de íons não é significativamente maior do que o sputtering DC. Assim, para processos que necessitam de alta taxa de deposição, o sputtering RF não é um sistema adequado.

### 3.5.3 - SPUTTERING DO TIPO MAGNETRON

Em ambos os tipos de sputtering (DC e RF) a maioria dos elétrons secundários emitidos do alvo não causam ionização dos átomos de Ar. Os elétrons secundários acabam sendo coletados pelo anodo, substratos, etc., causando aquecimento não desejado.

A técnica de deposição conhecida como sputtering do tipo magnetron aumenta a porcentagem de elétrons que causam colisões que provocam ionização, utilizando campos magnéticos para confinar os elétrons próximos à superfície do alvo (Fig. 3.7). Como resultado, temos que elétrons secundários são mantidos próximos à superfície do alvo (pela combinação dos campos elétrico e magnético) e continuam seus movimentos até colidirem com átomos de Ar. Com o uso do sputtering tipo magnetron, a densidade de corrente no alvo pode ser aumentada para 10 a 100 mA/cm<sup>2</sup>, em comparação com 1 mA/cm<sup>2</sup> para configurações não magnetron [3.1]. Mesmo que eventos de ionização não ocorram em todas as colisões, muito mais íons são gerados nesta configuração de sputtering do que as anteriores, aumentando portanto o bombardeamento do alvo e a taxa de deposição. Existem sistemas de sputtering do tipo DC magnetron e do tipo RF magnetron.

A Fig. 3.8 mostra um esquema com os principais componentes de um sistema de sputtering.

### 3.6 - PARÂMETROS IMPORTANTES NA DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING

Como visto anteriormente, a técnica de sputtering é muito usada para a deposição de metais e dielétricos devido principalmente à aderência, stress, estequiometria dos filmes, controle da espessura e uniformidade. A técnica apresenta muitas

A faixa de pressão de operação possui um valor mínimo que é a pressão necessária para manter a descarga gasosa (2 a 3 mTorr para sputtering tipo magnetron), e um valor máximo devido ao espalhamento dos átomos ejetados do alvo pelos íons do gás (aproximadamente 100 mTorr) [3.11].

Inicialmente, quanto maior for a pressão de operação, maior a taxa de deposição.

### 3.6.5 - POTÊNCIA FORNECIDA AO PLASMA

A taxa de ionização do gás e conseqüentemente a taxa de deposição é diretamente afetada pela potência fornecida ao plasma. Sistemas de sputtering tipo magnetron são normalmente operados com tensões de catodo entre 300 e 700 V. As densidades de potência estão na faixa de 1 a 36 W/cm<sup>2</sup>.

### 3.6.6 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Desde que fixadas a potência fornecida ao plasma e a pressão do gás de bombardeamento, o tempo de deposição é o parâmetro mais simples para o controle da deposição. Ele determina a espessura desejada do filme.

## 3.7 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO DE SPUTTERING USADO PARA A DEPOSIÇÃO DE W E WSi<sub>x</sub>

O CPqD/TELEBRÁS possui instalado no prédio 12 (DIT/CADO) um equipamento de sputtering fabricado pela MRC - "Materials Research Corporation" - modelo 8667 para a deposição de metais e/ou dielétricos, operando no modo RF-magnetron.

O equipamento dispõe de 3 alvos de 6,5" de diâmetro e mais um aquecedor que permite aquecer substratos até 400°C. Os 3 alvos e o aquecedor são colocados a 90° um do outro, conforme a Fig. 3.9. Os alvos são planares e o campo magnético é criado por um ímã circular colocado atrás do mesmo. A MRC é a fornecedora dos alvos, que são fabricados com alta pureza (99,97%). Obturadores ("shutters"), situados entre os alvos e a plataforma, podem ser usados para proteger, quando necessário, as amostras presentes sobre a plataforma. É possível depositar 3 materiais

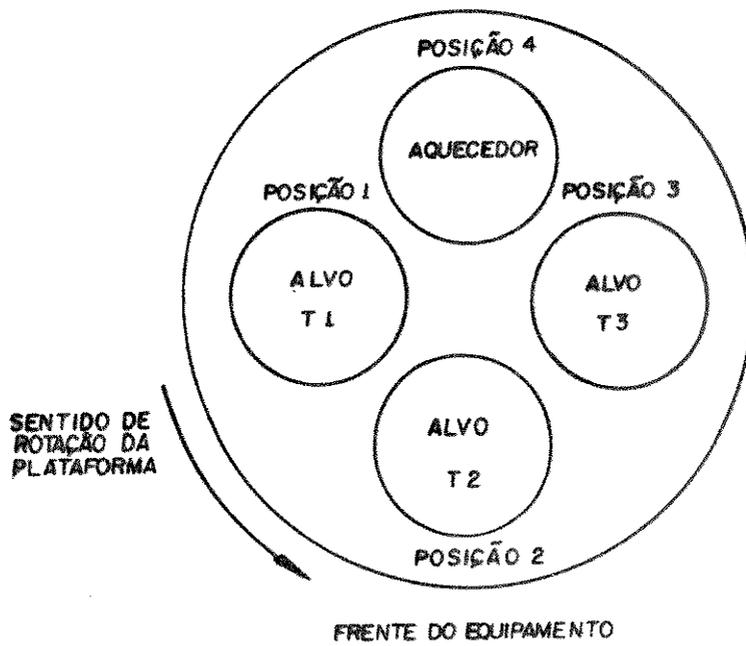


Fig. 3.9 - Posição dos alvos e aquecedor no sputtering

MRC - 8667.

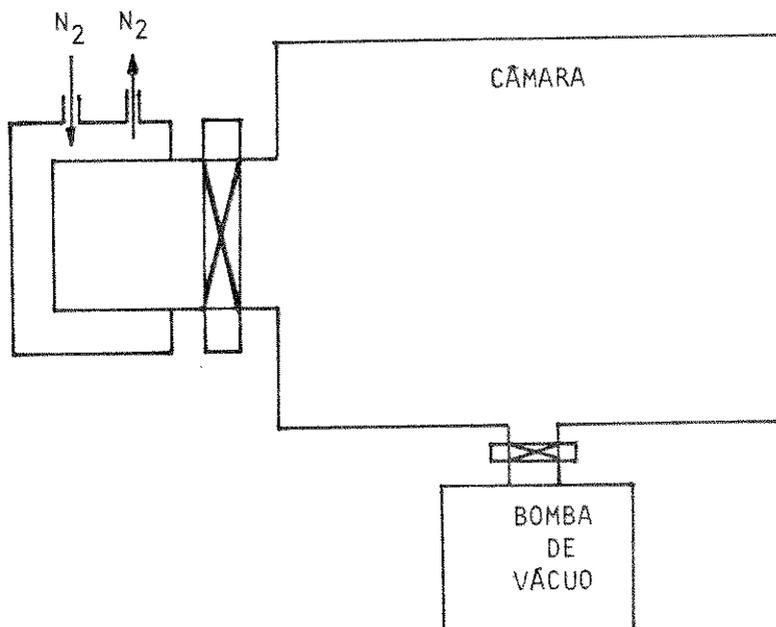


Fig. 3.10 - Armadilha ("trap") de N<sub>2</sub> líquido.

individualmente ou de modo sequencial (a plataforma possui sentido de rotação anti-horário), bem como fazer limpeza do substrato ("sputter-etch") pelo plasma.

A potência aplicada pode ser de até 3000 W para cada alvo, e 1500 W para a limpeza, por plasma, do substrato. O gerador de RF opera na frequência de 13,56 MHz e um complexo circuito de sintonia, ajustável pelo painel de controle, permite casar as impedâncias do circuito do gerador e do plasma para cada alvo e material que é depositado.

O painel tem 6 indicadores: 4 para a tensão de pico (RF) de cada alvo e da plataforma de substratos, 1 para a potência RF transmitida e um para a potência refletida. Esta deve ser nula quando o sistema estiver completamente sintonizado.

O equipamento é protegido, não sendo possível realizar a operação de sputtering sem fluxo de água adequado, ou quando a pressão é muito elevada.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica SARGENT WELCH para vácuo primário, e uma bomba criogénica CTI-8 (CTI-CRYOGENICS) de 1000 l/s operando em ciclo fechado de Hélio comprimido. As válvulas são pneumáticas e operadas automática ou manualmente, conforme um painel de controle. O Ar é admitido na câmara por uma válvula agulha, operada manualmente. O gás é ultra puro e fornecido pela L'Air Liquide. É possível fazer sputtering reativo, bastando para isso injetar  $N_2$  ou  $O_2$  através da mesma válvula agulha por onde é admitido o Ar. Um medidor PIRANI com calibração precisa permite medir a pressão durante a deposição. Um sistema de medição de vácuo GRANVILLE-PHILIPS faz a medida de pressão durante o ciclo de bombeamento.

### 3.8 - CONTAMINANTES PRESENTE NO EQUIPAMENTO DE SPUTTERING MRC-8667

A superfície do substrato, na qual desejamos depositar um filme formado pelos átomos do material do alvo, é também sujeita à deposição de muitas outras espécies durante o processo de formação do filme. Entre as espécies mencionadas no item 3.3 temos os contaminantes presente na forma de gás residual: carbono e oxigênio.

As principais fontes de gases residuais são: gás de bombardeamento impuro, liberação de gás presente nos substratos,

plataforma e paredes da câmara, fugas no equipamento através de "O'rings" e válvulas.

Para minimizar os problemas da incorporação de gases residuais nos filmes, diversos procedimentos foram utilizados, sendo eles: (a)- bombeamento da câmara de deposição até atingir pressão-base de  $10^{-7}$  Torr antes de injetar o Ar para iniciar o processo de deposição, (b)- aquecimento da plataforma, "shutters" e parede da câmara, durante o ciclo de bombeamento, para liberar gases residuais e (c)- uso de gás Ar ultra puro (Ar > 99,995%).

Os filmes de W e  $WSi_x$  foram depositados por sputtering tipo RF magnetron sobre substrato de GaAs e  $SiO_2/Si$ . As impurezas nos filmes, tais como carbono e oxigênio, foram analisadas pela técnica AES.

Uma solução adicional recomendada para diminuir o nível de oxigênio incorporado nos filmes é a colocação de armadilhas ("traps") de  $N_2$  líquido na câmara de deposição, conforme desenho esquemático da Fig. 3.10. Esta solução mantém um bombeamento eficiente e contínuo de vapores após a introdução do gás de Ar e a obstrução da bomba criogênica pela válvula borboleta, controladora da pressão [3.5].

3 - Após 1 hora de bombeamento com a bomba criogênica a pressão é de 2 a  $3.10^{-6}$  Torr. Inicia-se neste momento o aquecimento da parede da câmara e da plataforma, mantendo sempre ligada a bomba criogênica. A parede da câmara é aquecida através de uma cinta térmica colocada do lado externo da câmara. O aquecimento da plataforma é realizado pelo aquecedor (posição 4 na Fig. 3.9) situado dentro da câmara. Como este aquecedor é fixo, gira-se a plataforma para obter um aquecimento mais uniforme da mesma, mas toma-se o cuidado para evitar o aquecimento da posição da plataforma onde está colocada a amostra. O tempo de aquecimento é de 1 hora e durante este período a pressão na câmara eleva-se para 5 a  $6.10^{-6}$  Torr, o que indica que está havendo liberação de gases (principalmente  $H_2O$ ) das partes que estão sendo aquecidas.

4 - A etapa final de bombeamento consiste em manter a bomba criogênica ligada por mais 2 horas após o ciclo de aquecimento. Este tempo é suficiente para o equipamento voltar à temperatura ambiente. Portanto, o ciclo completo de bombeamento tem 4 horas de duração. A pressão-base na câmara é de  $6.10^{-7}$  Torr. As amostras são posicionadas a  $180^\circ$  do alvo do material a ser depositado. Desloca-se o obturador ("shutter") que esta sob este alvo.

Antes do início efetivo da deposição o alvo a ser usado é bombardeado por 5 min., período no qual são feitos os ajustes precisos dos parâmetros de deposição. A partir daí gira-se a plataforma de  $180^\circ$  e a amostra é posicionada debaixo do alvo, iniciando assim a deposição do filme.

#### 4.1.3 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE W

As propriedades cristalinas e elétricas dos filmes de W depositados por sputtering RF magnetron são estudadas em função dos parâmetros de deposição (item 4.4). Os principais parâmetros de processo e os limites usados neste trabalho são considerados a seguir.

##### 4.1.3.1 - PRESSÃO DO GÁS DE BOMBARDEAMENTO

De um modo geral, os equipamentos de sputtering que funcionam no modo RF magnetron operam numa faixa de pressão de

operação que possui um valor mínimo de 2 a 3 mTorr, que é a pressão necessária para manter a descarga gasosa, e um valor máximo de 100 mTorr devido ao espalhamento dos átomos ejetados do alvo pelos íons do gás.

A faixa de pressão de operação usada neste trabalho tem um mínimo de 5 mTorr e máximo de 50 mTorr. Valores de pressão fora destes limites não são possíveis devido às limitações do equipamento.

#### 4.1.3.2 - POTÊNCIA FORNECIDA AO PLASMA

A taxa de ionização do gás de bombardeamento e conseqüentemente a taxa de deposição é diretamente afetada pela potência fornecida ao plasma.

A faixa de potência de operação usada compreende entre 300 e 700 Watts. Potências menores que 300 Watts não são possíveis devido às limitações do equipamento e potências maiores que 700 Watts não são aconselháveis devido ao aumento de oxigênio incorporado no filme (ver item 4.4).

#### 4.1.3.3 - TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Desde que escolhidas a pressão do gás de bombardeamento e a potência fornecida ao plasma, determina-se a taxa de deposição. O tempo de deposição é escolhido de modo a obter um filme de W de aproximadamente 2000 Å.

#### 4.1.4 - SISTEMA DE RECOZIMENTO DOS FILMES DE W

##### 4.1.4.1 - INTRODUÇÃO

As propriedades dos filmes de W são estudadas com relação à estabilidade térmica quando expostos a tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. Descrevemos neste item o sistema de recozimento dos diodos W/GaAs e  $W\text{Si}_x/\text{GaAs}$ , que é o mesmo equipamento usado para o recozimento da estrutura W/SiO<sub>2</sub>/Si. Portanto, por todo o restante deste item devemos lembrar que o forno e o porta-amostra usados para recozer os diodos é o mesmo onde é feito o recozimento dos filmes de W.

Diodos Schottky num circuito integrado podem ser sujeitos a tratamentos térmicos a elevadas temperaturas durante a fabricação. Estes recozimentos podem ser diretamente relacionados

ao diodo Schottky (formação de siliceto) ou pode ser associado com outro dispositivo no circuito (porta de transistor MESFET). Nestes casos é importante que as características dos diodos não sejam seriamente afetadas durante a etapa de tratamento térmico.

Para que não ocorra degradação das características mecânicas e elétricas dos contatos Schottky torna-se necessário reduzir as temperaturas das etapas de recozimento e/ou diminuir os tempos de exposição das amostras às altas temperaturas.

A diminuição da temperatura nem sempre é possível devido à própria característica do processo. Por exemplo, recozimentos subsequentes à implantação iônica são realizados em forno convencional (FA - "furnace annealing") a temperaturas próximas a 850 °C ou com tratamento térmico rápido (RTA - "rapid thermal annealing") a temperaturas entre 800 °C e 950 °C e tempos entre 5 e 10 segundos [4.3]. Portanto, o uso de tempos relativamente curtos de exposição das amostras às altas temperaturas é uma alternativa para evitar degradação dos contatos.

Os mecanismos de aquecimento em um forno são a condução térmica, convecção e radiação. Os dois primeiros mecanismos são muito lentos, pois envolvem o transporte de calor pela matéria, sendo rápido apenas o mecanismo de radiação.

O emprego de fornos convencionais para recozimentos, onde o aquecimento das amostras se dá principalmente por condução e convecção do gás existente no interior do forno, impossibilita obter altas taxas de aquecimento (taxas típicas de aproximadamente 1°C por segundo). Neste tipo de forno o gás em seu interior é aquecido, normalmente, por uma resistência elétrica, que não é uma boa fonte de radiação.

O desenvolvimento de fornos RTA possibilita a realização de aquecimentos com taxas de até 300 °C por segundo e taxas de resfriamento de 100 °C por segundo [4.4]. Neste tipo de forno predomina o mecanismo de aquecimento por radiação, pois é o único mecanismo rápido de aquecimento. Assim, no forno rápido a amostra é aquecida absorvendo a radiação proveniente da fonte de aquecimento, ou fonte de radiação.

Neste trabalho fabricamos diodos de barreira Schottky W/GaAs estáveis após recozimentos a altas temperaturas, usando forno RTA. Como mencionamos, a necessidade do uso de aquecimento

rápido é para evitar degradação das características dos diodos quando sujeitos ao tratamento térmico. Os ciclos de aquecimento por RTA são idênticos aos utilizados para ativação dos íons implantados para formação das regiões  $N^+$  de fonte e dreno [4.3]. Sem o uso de aquecimento rápido podemos gastar muito tempo em temperaturas inferiores às necessárias para ativação dos íons implantados, e portanto, expor os diodos por muito tempo a altas temperaturas, dificultando a análise de estabilidade dos mesmos.

A fabricação destes diodos torna possível o desenvolvimento de transistores MESFET/GaAs de porta refratária com fonte-dreno auto-alinhados à porta.

#### 4.1.4.2 - VANTAGENS E PROBLEMAS COM O USO DO RTA

Recozimento térmico rápido oferece várias vantagens em relação ao recozimento convencional quando aplicado para recozer amostras de GaAs implantadas [4.5]. É possível limitar a difusão de impurezas através do controle preciso da temperatura e tempo de processo. Portanto, grande ativação elétrica dos dopantes introduzidos por implantação iônica e alta mobilidade podem ser obtidas sem significativo alargamento do perfil de impurezas. Os requerimentos para proteger a superfície das amostras de decomposição durante tratamento térmico é menos crítico para o RTA comparado com os longos tempos de recozimento num forno convencional. A estabilidade térmica dos substratos pode ser menos problemática durante o ciclo de RTA do que em forno convencional [4.5].

Os fornos RTA também estão sendo usados para a abtenção de contatos ôhmicos de menor resistência em processos de sinterização [4.6].

Ainda que, como mencionado acima, o RTA apresente várias vantagens sobre o forno convencional, alguns problemas o tornam difícil para o uso comercial. A medida da temperatura das amostras durante recozimento é difícil e erros grosseiros podem acontecer. Um problema particular é o processamento de amostras ("wafers") inteiras, pois pode ocorrer não uniformidade de temperatura nas mesmas [4.5].

#### 4.1.4.3 - DESCRIÇÃO DO FORNO RTA

Para realizar o processamento térmico rápido são

disponíveis várias fontes de radiação, tais como "lasers", fontes de micro-ondas, resistências de grafite e lâmpadas de arco-voltaico ou de tungstênio-halogênio [4.7]. Esta última é de uso predominante em sistemas comerciais de aquecimento rápido.

No nosso trabalho usamos um forno, RTA cujo aquecimento é através de lâmpadas de tungstênio-halogênio. O forno foi desenvolvido e fabricado, a partir de um primeiro protótipo [4.4], no laboratório de pesquisas em dispositivos (LPD) do instituto de física da UNICAMP.

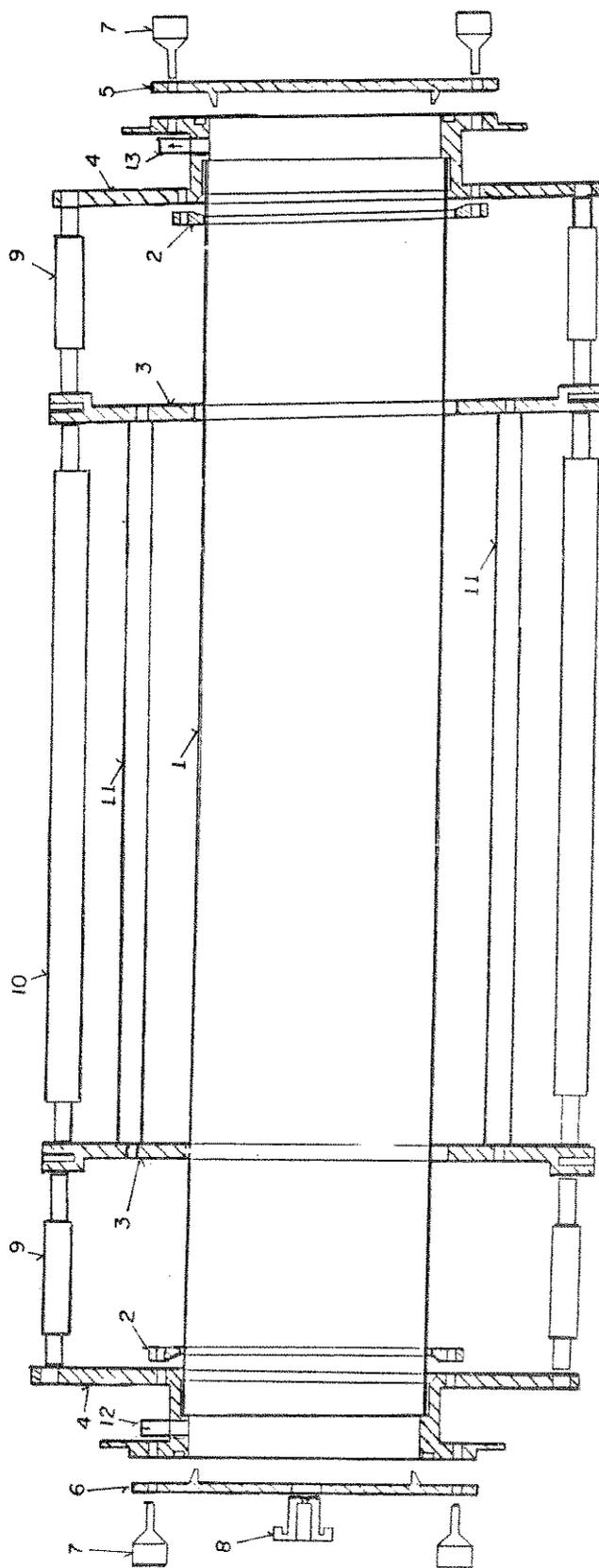
A câmara, onde são colocadas as amostras a serem processadas, é formada por um tubo de quartzo (transparente à radiação), dezoito lâmpadas de tungstênio-halogênio de 1000 Watts cada uma, dois refletores e quatro flanges circulares (para sustentação do conjunto).

O tubo de quartzo, com diâmetro de 80 mm, é totalmente vedado e as amostras são colocadas em seu interior. As lâmpadas são colocadas fora do tubo de quartzo, distribuídas radialmente ao tubo. A disposição das lâmpadas e dos refletores garante uma iluminação uniforme na amostra, produzindo um aquecimento homogêneo. A Fig. 4.1 mostra a disposição dos principais componentes da câmara de aquecimento.

Temos duas portas que dão acesso ao interior da câmara. A primeira, porta traseira, é por onde é feita a entrada do sensor de temperatura. A segunda, porta frontal, serve para introduzir e retirar as amostras no interior da câmara. Existem ainda mais duas entradas para o interior do tubo de quartzo. Uma delas serve para injetar  $N_2$  no interior do tubo (tem a finalidade de criar uma atmosfera inerte durante o recozimento), e a outra é por onde é feita a exaustão do gás injetado.

O controle do fluxo de gás para o interior do tubo é feito através de uma válvula agulha e um fluxômetro. A válvula serve para o ajuste do fluxo de  $N_2$ , e o fluxômetro para a medida deste. Podemos controlar o fluxo desde 0,1 l/min. até 8 l/min.

O controle da temperatura e tempo de processo é feito via microprocessador. Podemos, através de um controle sobre a potência das lâmpadas, realizar patamares no processo de aquecimento, com um controle preciso de tempo e temperatura de cada patamar. Há também um controle manual de temperatura.



- 1-Tubo de Quartzo.  
 2-Anel de vedação.  
 3-Disco dianteiro/traseiro  
 4-Disco para suporte do tubo de quartzo.  
 5-Porta dianteira.  
 6-Porta traseira.  
 7-Borboleta para fixação da porta.  
 8-Porca para fixação do termpar.  
 9-Barra para suporte de discos.  
 10-Barra para suporte de discos.  
 11-Lâmpada de Tungstênio-Halógeno.  
 12-Entrada de Nitrogênio.  
 P/ suporte das lâmpadas.

Fig. 4.1 - Câmara de aquecimento do forno RTA.

#### 4.1.4.4 - SENSOR DE TEMPERATURA

Um dos problemas do uso do RTA é a dificuldade na medida de temperatura das amostras durante o recozimento. No mecanismo de aquecimento normalmente usado em fornos RTA (radiação) somente a amostra é aquecida, enquanto o tubo de quartzo (transparente à radiação) permanece praticamente na temperatura ambiente. Logo, a medida de temperatura deve ser feita diretamente na amostra, ou em algum sensor, colocado dentro do forno, para simular a temperatura da amostra durante o tratamento térmico.

No nosso trabalho usamos como sensor de temperatura uma réplica do porta amostra, e é nela que é feita a medida da temperatura. O sensor de temperatura propriamente dito é um termopar tipo K (cromel-alumel) composto por dois fios de 0,25 mm de diâmetro. A junção dos dois fios é uma pequena bola de 0,50 mm de diâmetro que vai alojada num furo lateral do disco de base do porta-amostra sensor de temperatura.

A justificativa de se usar um sensor idêntico ao porta-amostra ao invés de medir a temperatura diretamente num único porta-amostra, é que isso simplifica a montagem mecânica do termopar, já que sua colocação no porta-amostra não é prática, além da dificuldade de manipulação deste último.

#### 4.1.4.5 - O PROJETO DO PORTA-AMOSTRA

A superfície do GaAs decompõe-se por evaporação incongruente a temperaturas acima de 600 °C, com uma maior taxa para o As comparada com o Ga. O desequilíbrio estequiométrico na superfície induzido pela evaporação durante a etapa de tratamento térmico pós-implantação pode reduzir consideravelmente a ativação eletrônica dos dopantes implantados em GaAs [4.3]. Portanto, deve-se evitar ao máximo a perda de As da superfície da GaAs durante o ciclo de aquecimento.

Existem basicamente dois métodos para minimizar a perda de constituintes voláteis da superfície de compostos III-V durante o ciclo de RTA [4.8]. O primeiro método, para o caso do GaAs, utiliza um filme dielétrico tal como  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para prevenir a perda de As da superfície da amostra. O uso de um filme dielétrico, contudo, pode resultar em stress entre este filme e o substrato [4.9], bem como uma possível interdifusão entre os

átomos do filme e do substrato [4.10]. Em adição, este método requer o desenvolvimento de capacidade de deposição de filmes dielétricos de alta qualidade, os quais devem suportar ciclos térmicos rápidos a elevadas temperaturas sem quebrar ou escamar.

O segundo método elimina a necessidade de encapsulamento através do uso de uma sobre-pressão local de As, que é formada colocando a superfície da amostra de GaAs a ser processada em contato ("close proximity") com a superfície de uma lâmina de silício ou de GaAs. Este método conta com a captura de átomos de As perdidos da amostra de GaAs (contato com a lâmina de silício ou de GaAs, que neste caso serve como fonte de As) para minimizar a decomposição da superfície. O método inerentemente envolve a perda de As da superfície da amostra para proporcionar a sobre-pressão de As. Outro inconveniente do método é que ele requer um contato íntimo entre as duas amostras para formar a atmosfera rica em As, e portanto, partículas ou desvios na planicidade podem diminuir a eficiência do método.

Neste trabalho utilizamos um porta-amostra semelhante ao desenvolvido na tese de mestrado [4.4], que segue o mesmo princípio do método anterior (da proximidade), ou seja, criar um vapor que contenha arsênio gasoso no ambiente em que se encontra a amostra a ser processada. Este vapor irá saturar a atmosfera ao redor do cristal com arsênio (mais conhecido como sobre-pressão de As), fazendo com que a perda deste pela superfície do cristal entre em equilíbrio dinâmico e se mantenha uma concentração normal de As na superfície. A fonte de As, neste caso, são lâminas de GaAs poli-cristalinas de alta pureza que foram moídas até atingirem a forma de um pó bastante fino.

Na Fig. 4.2 mostramos um desenho do porta amostra onde podemos ver as posições da amostra e da fonte de As no seu interior. O porta-amostra é constituído de 3 discos e um anel. Foi fabricado com um tipo de grafite de alta pureza, o mesmo usado na fabricação de cadinhos ("boats") de grafite para fornos de crescimento do tipo LPE (epitaxia por fase líquida). Uma propriedade importante deste grafite é a alta condutividade térmica. Na Fig. 4.3 mostramos o desenho detalhado de cada peça do porta-amostra.

A amostra de GaAs a ser processada é colocada sobre o disco de base, e é através deste disco que a amostra é aquecida.

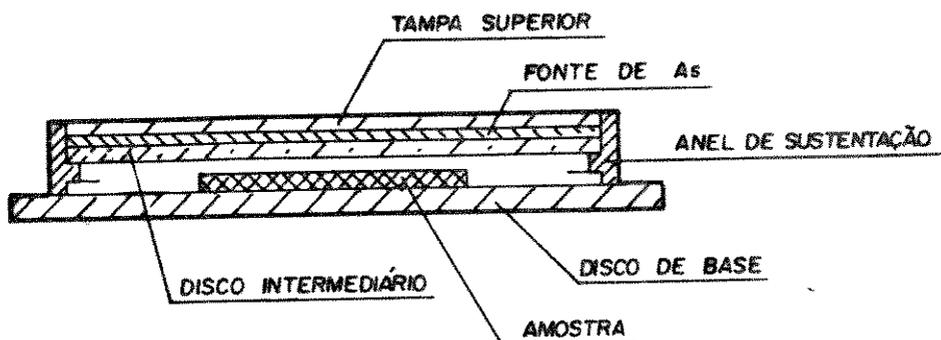


Fig. 4.2 - Desenho em corte do porta-amostra mostrando a posição da amostra e da fonte de arsênio.

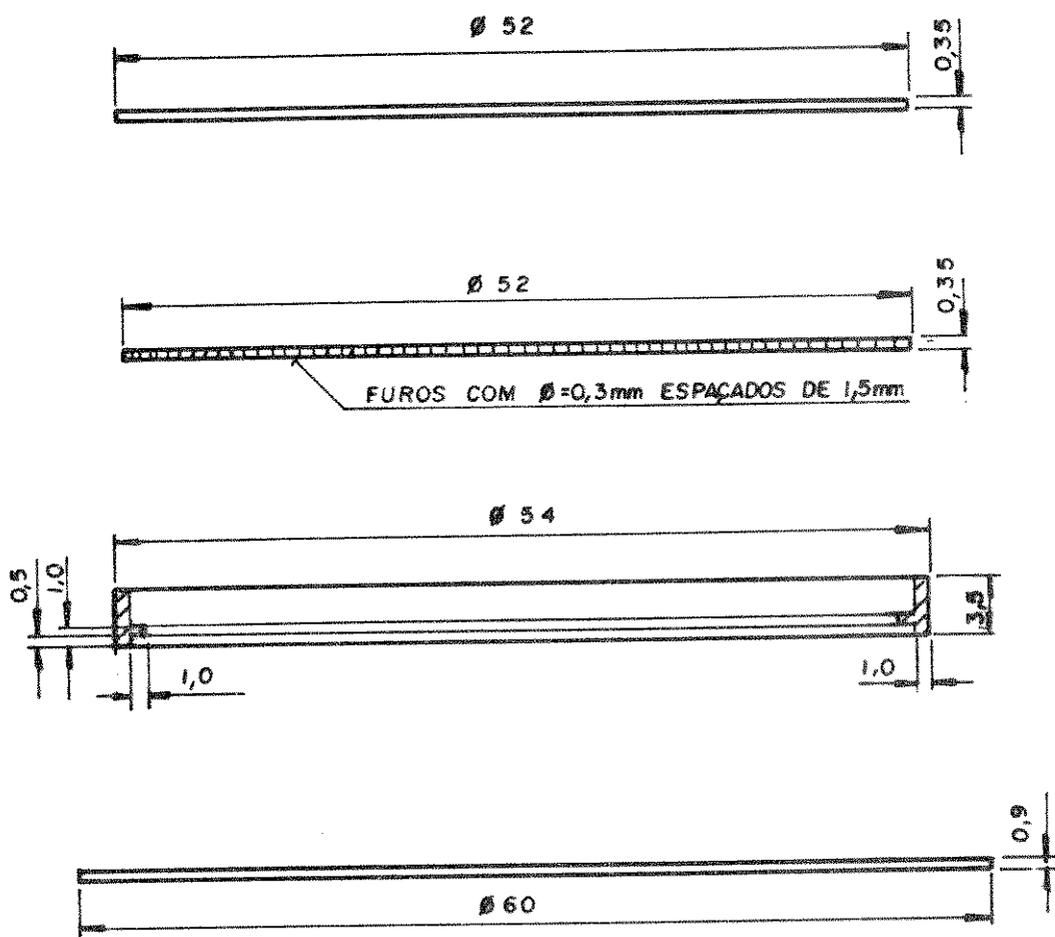


Fig. 4.3 - Desenho das partes constituintes do porta-amostra (dimensões em milímetro).

- a - Tampa superior
- b - Disco intermediário
- c - Anel de sustentação
- d - Disco de base

Sobre a amostra é colocado outro disco com aproximadamente 900 furos de diâmetro 0,3 mm (disco intermediário), com espaçamento de cerca de 1,5 mm um do outro. Sobre este disco intermediário é colocada a fonte de arsênio.

Durante o recozimento, os vapores da fonte alcançam a amostra através dos furos existentes no disco. Conseguimos garantir que o vapor alcance a amostra de maneira uniforme porque a fonte é distribuída uniformemente sobre o disco com furos. Por último, sobre a fonte, é colocado o disco ou tampa superior, que serve para aquecer a fonte bem como impedir uma grande perda de vapor da mesma para o interior do forno. O disco intermediário, a tampa superior e a fonte de As são sustentados por um anel, também de grafite, que é colocado sobre o disco de base. Esse anel mantém o disco intermediário a uma distância de 0,50 mm da amostra em seu interior.

O porta amostra deve ser feito com discos bem finos para que tenha baixa capacidade térmica e apresente, portanto, alta taxa de aquecimento. As espessuras e diâmetros dos discos e anel do porta-amostras estão indicados nos desenhos da Fig. 4.3.

Como já mencionamos, fabricamos dois porta-amostras idênticos. No primeiro colocamos a junção dos dois fios do termopar (pequena bola de 0,50 mm de diâmetro) que vai alojada num furo lateral do disco de base com 0,50 mm de diâmetro e 10 mm de profundidade. Deste modo o termopar é fixado no grafite, fazendo um bom contato térmico e medindo adequadamente a temperatura do disco de base, que por conseguinte, é a temperatura da amostra. Este porta-amostra sensor de temperatura permanece fixo no interior da câmara de aquecimento, e também possui fonte de As.

O segundo porta-amostra é onde efetivamente ocorre o tratamento térmico das amostras. Ambos os porta-amostras possuem a mesma quantidade de fonte de arsênio. Como o sensor de temperatura e o porta-amostra são idênticos, podemos a princípio garantir que ambos tenham uma mesma variação de temperatura.

Após a fabricação, os porta-amostras foram limpos com solventes orgânicos (item 4.1.1.1) e secos com jato de nitrogênio. Depois disso foram colocados numa solução de ácido clorídrico e ácido nítrico,  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ , numa proporção 3:1, por 8 horas, e em seguida enxaguados em água DI por 4 horas. A secagem foi feita primeiro a 100 °C por 2 horas em forno convencional e depois em

forno RTA a 900°C por 60 segundos, isso em ambiente de N<sub>2</sub> ultra puro. Esta limpeza e secagem garantem um porta-amostra livre de contaminantes.

Para facilitar a colocação e melhorar a estabilidade mecânica do porta-amostra e do sensor de temperatura no interior do tubo de quartzo construímos dois suportes de quartzo para os mesmos. A Fig. 4.4 mostra o desenho do suporte de quartzo com as respectivas dimensões. Observamos que o porta-amostra é sustentado por quatro pequenas pontas de quartzo do suporte. O contato entre as pontas e o disco de base é feito o menor possível, pois as pontas são frias (transparentes à radiação) e estes contatos podem criar uma variação de temperatura na região do disco próxima ao ponto de contato. A Fig. 4.5 mostra uma fotografia do porta-amostra colocado sobre o suporte de quartzo.

Enfatizamos ainda que o uso de porta-amostra como descrito apresenta uma grande vantagem de uniformidade da amostra, garantida pela boa condutividade térmica e dimensão do disco de grafite. Contornamos assim um problema ainda bastante atual [4.5].

#### 4.1.4.6 - PREPARAÇÃO DA FONTE DE ARSÊNIO

A fonte de As foi obtida através de lâminas de GaAs poli-cristalinas de alta pureza moídas até atingirem a forma de um pó bastante fino. Antes de moer, as lâminas foram limpas com solventes orgânicos (item 4.1.1.1) e em seguida com uma solução de ácido sulfúrico, água oxigenada e água deionizada, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O(DI), numa proporção 8:1:1, à temperatura ambiente, por 60 segundos. Após o ataque químico a amostra é enxaguada com bastante água DI e seca com jato de N<sub>2</sub> ultra puro. Para moer as lâminas usamos um pequeno pilão de cerâmica com um socador.

O uso do GaAs na forma de pó significa que temos uma área de superfície do pó muito maior que a área da superfície da amostra. Logo, o pó irá perder muito mais arsênio do que a superfície da amostra, evitando a decomposição desta última.

#### 4.1.4.7 - CONDIÇÕES DE RECOZIMENTO

Após a colocação das amostras, injetamos nitrogênio ultra puro no interior da câmara de aquecimento a um fluxo de 8 l/min. durante 5 min., para formar uma atmosfera inerte. Diminuimos o fluxo para 0,1 l/min. durante o recozimento, e

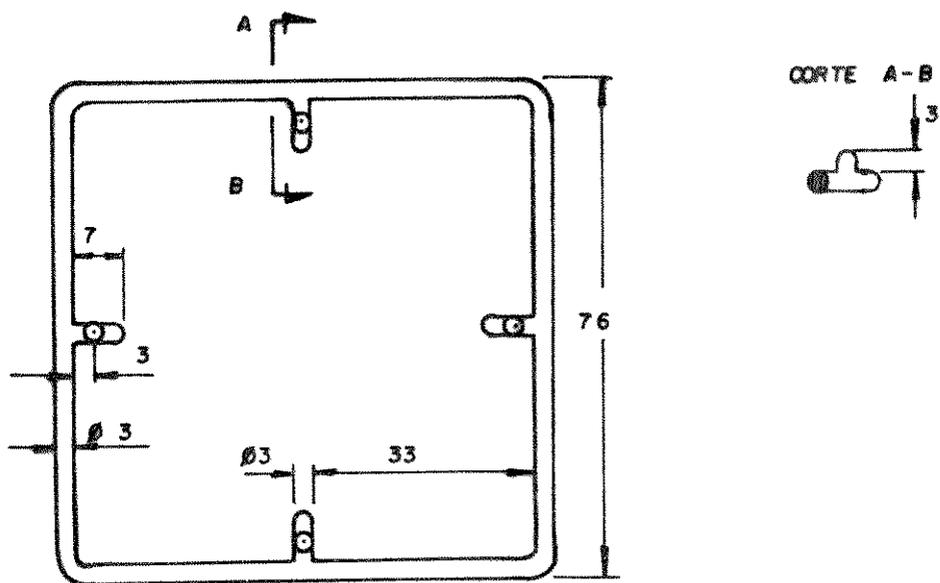


Fig. 4.4 - Desenho do suporte de quartzo.

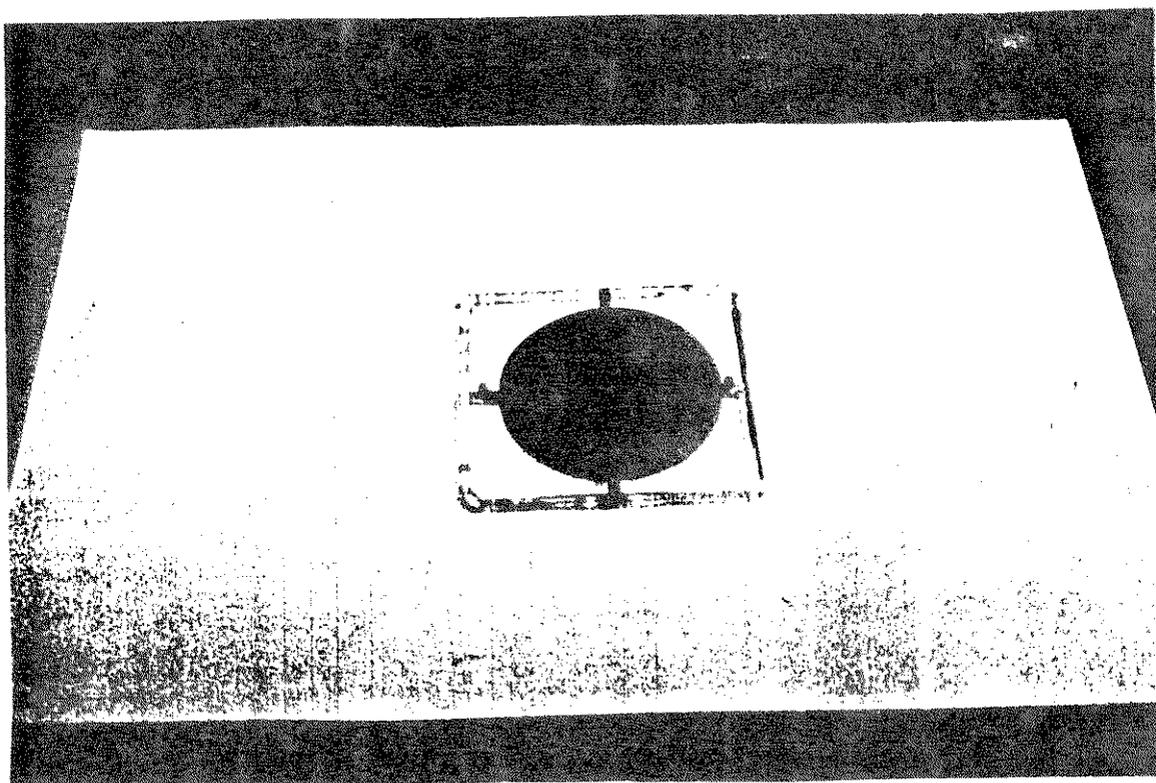


Fig. 4.5 - Fotografia do conjunto porta-amostra e suporte de quartzo.

aumentamos novamente para 8 l/min. no início do resfriamento. Retiramos as amostras do forno a temperaturas próximas a 80 °C.

Num forno RTA com aquecimento por lâmpadas, os tempos de processo são considerados a partir do instante em que é alcançada a temperatura desejada. O aquecimento até a temperatura escolhida é feito em duas etapas. A primeira, até 400 °C e em seguida até a temperatura final. O pré-aquecimento a 400 °C por 20 segundos é necessário para estabelecer uma temperatura fixa para o início do aquecimento, eliminando a dependência com o ciclo final do processamento anterior (efeito memória).

Sendo o porta-amostra do tipo tubo aberto, há uma perda de As do porta-amostra para o interior do tubo de quartzo, para temperaturas de processo acima de 600 °C. Como as paredes da câmara estão relativamente frias, há deposição de filme (condensação de vapor) nas mesmas tornando-as opacas, o que prejudica a transmissão de radiação das lâmpadas para o porta-amostra. Logo, após cada processo é necessário uma limpeza do tubo de quartzo, que é feita com lenço de papel embebido com isopropanol.

A máxima taxa de aquecimento conseguida pelo nosso forno é de aproximadamente 60 °C/s, usando o porta-amostra descrito no item 4.1.4.5. Mesmo que esta taxa pareça baixa para um forno rápido, ela é suficiente para os nossos propósitos. A taxa máxima de resfriamento é de 25 °C/s. A Fig. 4.6 mostra um ciclo térmico (temperatura em função do tempo) típico usado no nosso trabalho. Neste caso temos um pré-aquecimento de 400 °C por 20 segundos e processo a 800 °C por 10 segundos.

#### 4.2 - PROJETO FATORIAL

Duas grandes áreas da estatística são o projeto de experimentos e análise dos resultados. Projeto diz respeito como os experimentos são planejados e a análise preocupa-se com os métodos de extração das relevantes informações dos resultados obtidos. Das duas áreas, o projeto de experimentos é o mais importante. Se os experimentos são planejados corretamente, métodos simples de análises podem produzir uma grande quantidade de informação.

Os experimentos são frequentemente realizados para

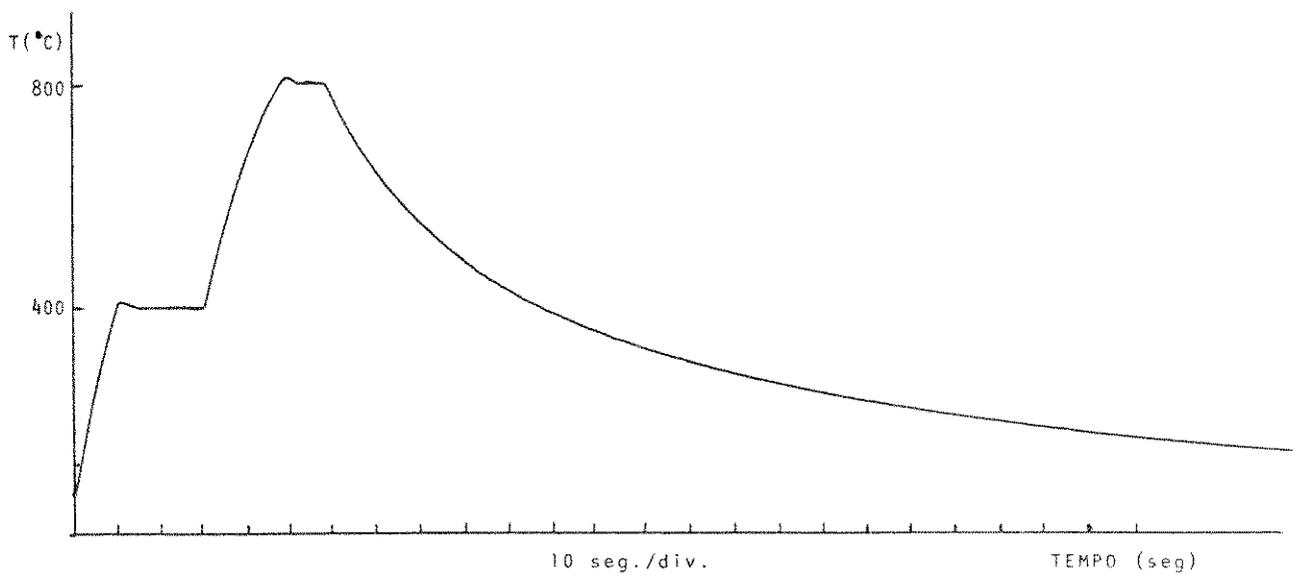


Fig. 4.6 - Ciclo térmico no forno RTA.

Pré-aquecimento: 400 °C - 20 seg.

Processo: 800 °C - 10 seg.

medir os efeitos de um ou mais parâmetros numa determinada resposta de interesse. Projetos fatoriais são extremamente úteis para este propósito, especialmente projetos fatoriais a dois níveis (dois valores para cada parâmetro). Estes projetos são simples e fáceis de serem usados e podem proporcionar uma grande quantidade de informação.

Os projetos fatoriais a dois níveis são de grande importância devido às seguintes razões:

1 - Muitos parâmetros podem ser estudados ao mesmo tempo, sendo possível determinar as interações entre os mesmos. Isto é impossível se for usado o procedimento habitual de mudar um parâmetro por vez, onde cada parâmetro é mudado com todos os restantes mantidos constantes.

2 - O pesquisador pode prosseguir sequencialmente, constantemente adaptando seus experimentos de acordo com as informações mais recentes, incluindo aquelas por ele mesmo obtidas. Em particular, projetos fatoriais são úteis mesmo no início do experimento quando pouca informação é conhecida sobre o sistema.

3 - Projetos fatoriais são eficientes quando o propósito é investigar determinados parâmetros, ou seja, selecionar de um grande número de parâmetros aqueles que são mais importantes.

4 - O projeto requer relativamente poucos experimentos por parâmetro estudado.

5 - A interpretação dos resultados produzidos pelos projetos começam em grande parte usando o bom senso e aritmética elementar.

#### 4.2.1 - SEQUÊNCIA DO PROJETO FATORIAL

Para executar um projeto fatorial, um pesquisador seleciona um número fixo de níveis para cada um dos parâmetros e então realiza experimentos com todas as possíveis combinações.

A sequência do projeto para um experimento fatorial é descrita abaixo [4.1].

1 - Decidir sobre o número de parâmetros a serem examinados.

2 - Decidir sobre os níveis dos parâmetros,

lembrando-se das condições limites dos mesmos.

3 - Dividir o projeto em blocos, se necessário.

4 - Realizar os experimentos, controlando todos os fatores externos.

5 - Analisar os resultados obtidos.

6 - Catalogar significantes interações e explicá-los, se possível.

7 - Realizar novos experimentos, considerando as análises dos resultados anteriores.

A ordem na qual os experimentos são realizados deve ser escolhida de modo aleatório. Isto é necessário porque, com experimentos feitos sequencialmente, pode haver uma tendência em algum parâmetro do processo a cada passo da sequência de experimentos (temperatura ambiente pode estar variando, o equipamento ou parte dele pode estar deteriorando, a habilidade do operador pode estar aumentando). Portanto, o uso de uma sequência aleatória minimiza a influência de outros parâmetros, conhecidos ou não, que podem invalidar as conclusões tiradas dos resultados.

Os experimentos devem também ser repetidos para poder ter uma estimativa do erro experimental. Esta repetição permite também determinar a reprodutibilidade (consistência) dos resultados, que é essencial em pesquisa tecnológica.

#### 4.2.2 - DESENVOLVIMENTO DO PROJETO FATORIAL

A fim de entender melhor esta técnica é necessário primeiro entender um simples sistema de código que simplifica o projeto e o mecanismo dos experimentos fatoriais. Neste sistema de código os vários tratamentos de um experimento fatorial são designados por letras minúsculas (a, b, ab, etc) que são escolhidas para representar a combinação particular dos níveis baixo e alto dos parâmetros pertencentes ao tratamento em questão.

Vamos ilustrar esta técnica com um simples experimento de dois parâmetros, a potência RF fornecida ao plasma e a pressão do gás de bombardeamento, num equipamento de sputtering. A potência é representada pelo símbolo A e a pressão pelo símbolo B. O tratamento no qual a potência está no seu nível alto e a pressão no nível baixo é representado pela letra minúscula a. O tratamento

no qual a potência está no seu nível baixo e a pressão no nível alto é representado pela letra minúscula b. O tratamento no qual ambos os parâmetros estão nos seus níveis altos é representado por ab. O tratamento restante, no qual ambos os parâmetros estão nos seus níveis baixos, é dado a designação (1).

Assim, em qualquer tratamento os parâmetros que estiverem fixados em seus níveis altos são representados pela letra minúscula conveniente. Os parâmetros que estiverem em seus níveis baixos não são mencionados.

Mostramos abaixo a matriz deste desenvolvimento. A primeira linha inicia com (1) porque é o tratamento no qual todos os parâmetros estão em seus níveis baixos. Multiplicamos então a linha (1) por a, porque o parâmetro A é a primeira variável, e portanto obtemos os dois tratamentos (1) e a. Multiplicamos então estas duas linhas por b e obtemos b e ab. A lista total de tratamentos é portanto (1), a, b e ab.

#### MATRIZ PARA UM EXPERIMENTO DE DOIS PARAMETROS

CÓDIGO	PARAMETROS		RESULTADOS
	A	B	
(1)	baixo	baixo	
a	alto	baixo	
b	baixo	alto	
ab	alto	alto	

Os resultados dos projetos fatoriais usados neste trabalho, bem como o método de interpretação, serão vistos no item 4.4.3.

A bibliografia completa sobre planejamento fatorial pode ser encontrada nas referências [4.1], [4.11] e [4.12].

#### 4.3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As propriedades dos filmes finos de tungstênio tais como morfologia, composição química e estrutura cristalina foram estudadas através das medidas de espessura dos filmes e análises AES e XRD.

A morfologia, que compreende as propriedades estruturais de um filme sobre um substrato, tais como espessura, largura, rugosidade, estrutura de grãos, é geralmente determinada através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (SEM) ou microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Neste trabalho, como estávamos interessado em medir primordialmente a espessura do filme de W depositado sobre a estrutura  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , optamos por fazê-la mecanicamente por meio de um medidor de degraus ("α-step").

A análise da composição química de materiais envolve uma variedade de técnicas. Quando a superfície de um sólido é bombardeada por elétrons ou raio-x, ambos são emitidos da superfície do mesmo. Algumas destas espécies emitidas podem conter informação (na forma de energia) sobre os elementos presentes na superfície ou no volume da amostra bombardeada. As quatro técnicas analíticas baseadas na detecção de tais elétrons e raio-x são a análise AES (espectroscopia de elétrons Auger), XES (espectroscopia de emissão de raio-x), XPS (espectroscopia fotoeletrônica de raio-x) e XRF (espectroscopia de fluorescência de raio-x). A análise de composição química dos nossos filmes foi feita através de espectroscopia de elétrons Auger.

Estrutura cristalográfica e defeitos em substratos e filmes depositados são determinados principalmente por métodos de difração de raio-x (XRD), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Pode-se ainda, através destes métodos, determinar a orientação cristalina e tamanho de grão de cristais em polisilício, silicetos e filmes finos metálicos, identificar fases cristalinas e localizar regiões amorfas. Usamos no nosso trabalho a análise XRD para a identificação das fases cristalinas dos filmes de W depositados por sputtering.

A caracterização elétrica dos filmes de W, ou seja, medida de resistência de folha ("sheet resistance"), foi realizada através de um medidor 4-pontas ("four point probe"). Com os valores da espessura dos filmes e da resistência de folha podemos determinar a resistividade do filme depositado e estudar a dependência desta com os parâmetros de deposição.

#### 4.3.1 - MEDIDA DE ESPESSURA (t)

As espessuras dos filmes de W foram medidas através de um medidor de degraus ("α-step") fabricado pela Tencor Instruments, e instalado no CPqD-TELEBRÁS. O erro na medida da espessura é de 25 Å na escala utilizada (50 Å/divisão).

A caracterização da espessura é feita através de um degrau entre as superfícies da amostra e do filme. O degrau é formado protegendo-se metade da amostra com fotorresiste (shipley 1400-26, espalhado manualmente por meio de um conta-gotas) e atacando-se a outra metade com uma solução alcalina ("tungsten etchant - type TFW") fabricado pela Transene Company Inc. Esta solução não ataca o filme de SiO<sub>2</sub> da estrutura W/SiO<sub>2</sub>/Si. A taxa de ataque é de 1600 Å/min a 20 °C. Portanto, como a espessura do filme é calculada para ser próxima a 2000 Å, temos um tempo de exposição na solução por volta de 1 min. e 15 segundos. Após realizada a corrosão, enxagua-se a amostra com água por 1 min. e retira-se o fotorresiste com acetona. Medidas de degrau (α-step) indicam forma abrupta e uniformidade de espessura numa mesma amostra. A Fig. 4.7 mostra um perfil típico de medida de espessura em nossos filmes.

#### 4.3.2 - ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR AES

A técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES) envolve o bombardeamento de um sólido por um feixe de elétrons energéticos (acima de 10 KeV) [4.13]. Uma certa classe de elétrons, chamados elétrons Auger, são gerados como mostrado na Fig. 4.8(b). Nesta figura um elétron incidente retira um elétron da camada K de um átomo de Si. Um elétron do nível L<sub>2</sub> do mesmo átomo decai para a camada K, emitindo um fóton neste processo. Em alguns casos este fóton escapa do material [Fig. 4.8(a)], mas em outros ele interage com o mesmo e causa a ejeção de um átomo de baixa energia (do nível L<sub>3</sub> neste caso). Elétrons ejetados de acordo com tal mecanismo são chamados elétrons Auger. Logo, três elétrons são envolvidos para criar um elétron Auger. Neste exemplo, um elétron era da camada K, um do nível L<sub>2</sub> e outro do nível L<sub>3</sub>. A energia dos elétrons Auger ejetados é característica do átomo que o ejetou.

A maioria das energias dos elétrons Auger estão entre

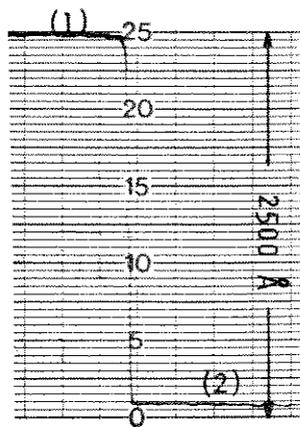


Fig. 4.7 - Perfil de uma medida de espessura.

(1) - Superfície do filme de W.

(2) - Superfície do  $\text{SiO}_2$  na estrutura  $\text{W}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

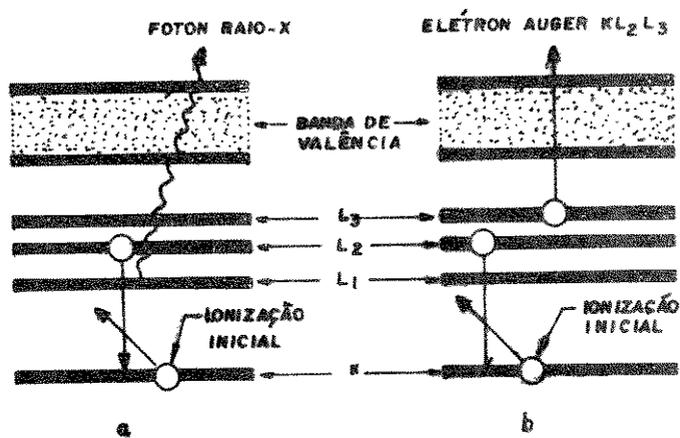


Fig. 4.8 - Emissão de elétrons Auger e raio-x.

20 e 2000 eV. A profundidade na qual eles podem escapar do sólido é geralmente menor que 50 Å. Portanto, a técnica AES pode somente proporcionar dados da composição química das camadas superficiais das amostras.

Muitas caracterizações AES requerem análises a profundidades maiores daquelas de escape dos elétrons Auger, como é o caso deste trabalho. Para obter esta informação, o filme deve ser constantemente cavado ("ion milled") de modo a criar continuamente uma nova superfície, que se move em direção ao substrato durante a análise. O espectro Auger pode então ser traçado como função do tempo de escavação ("milling time").

As análises AES deste trabalho foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) em São Paulo, em colaboração com o LSI da EPUSP. As condições típicas de análise foram: pressão-base =  $5 \cdot 10^{-10}$  Torr, pressão de trabalho =  $7 \cdot 10^{-8}$  a  $3 \cdot 10^{-7}$  Torr, gás no canhão de íons = Ar ultra-puro, corrente de emissão do canhão de elétrons = 3 mA, tensão do canhão de íons = 3 KV, corrente de emissão do canhão de elétrons = 0,1 a 0,2  $\mu$ A, tensão do canhão de elétrons = 3 KV, sensibilidade do detetor de elétrons = 20x, constante de tempo RC = 0,3 seg., taxa de varredura = 1 eV/seg. e tensão da multiplicadora de elétrons = 1000 V.

#### 4.3.3 - ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALOGRAFICA POR XRD

A análise da posição angular e da intensidade do raio-x difratado pelo material cristalino pode revelar informações sobre a estrutura do cristal e fases cristalinas presentes na amostra. A difração de raio-x ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita [4.14]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x,  $d$  é o espaçamento interplanar,  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg e  $n$  é um número inteiro que dá a ordem da difração.

Medidas mais precisas dos parâmetros de rede são obtidas com o uso de difratômetros, como mostra a configuração da Fig. 4.9. Um feixe de raio-x monocromático incide na superfície do filme num ângulo  $\theta$ . A amostra é lentamente girada e um detetor move-se simultaneamente ao longo da circunferência de um círculo

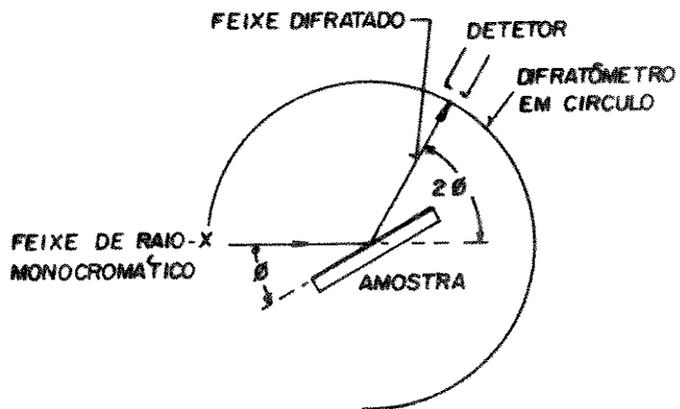


Fig. 4.9 - Configuração do raio-x com difratômetro.

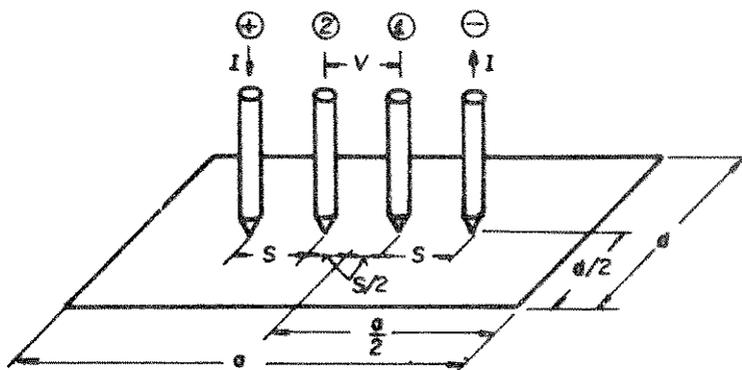


Fig. 4.10 - Disposição de um medidor 4-pontas numa amostra retangular.

com o mesmo centro da amostra. Máxima difração ocorre quando  $\theta$  coincide com o ângulo de Bragg. A medida de  $2\theta$  é usada para identificar o espaçamento interplanar (valores de  $d$ ) do material cristalino, originando os picos no espectro. A identificação de uma fase cristalina com base nos parâmetros de rede calculados depende da precisão da medida de  $\theta$ . A maioria das medidas com difratômetros oferece precisão melhor que 0,01 Å [4.14].

A identificação das fases dos nossos filmes de W foi feita com o uso de difratômetros, e as amostras foram caracterizadas no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da UNICAMP. Os parâmetros de operação utilizados foram: radiação  $\text{CuK}_\alpha$  - filtro de Ni, difratômetro de pó PHILIPS, tensão = 40 KV, corrente = 16 mA, escala =  $2 \cdot 10^3$  cps, velocidade de varredura =  $2^\circ/\text{min.}$ , velocidade do papel = 10 mm/min. e constante de tempo = 1 segundo.

#### 4.3.4 - MEDIDAS DE RESISTÊNCIA DE FOLHA ( $R_F$ ) E RESISTIVIDADE ( $\rho$ )

A resistência de folha ("sheet resistance") tornou-se um parâmetro comum na caracterização de filmes metálicos. Uma razão para isto é que a resistência é um conveniente elo de ligação entre as características físicas de uma superfície (material) e as características elétricas (corrente, tensão) da mesma.

A técnica de 4-pontas é geralmente usada para a medida da resistência de folha. Nesta técnica, a resistência é medida passando-se uma corrente conhecida ( $I$ ) através de duas pontas em contato com a superfície do filme, e medido-se a tensão ( $V$ ) entre duas outras pontas, também em contato com o filme. A disposição das pontas é geralmente colinear. A partir da corrente conhecida e da tensão medida a resistência de folha pode ser calculada se alguns fatores geométricos são conhecidos [4.15].

Na Fig. 4.10 mostramos um medidor 4-pontas sobre uma amostra retangular com dimensões  $a$  e  $d$ . No nosso trabalho as amostras também são retangulares, com  $a$  e  $d$  sendo 10 e 5 mm, respectivamente. Os espaçamentos ( $s$ ) entre as pontas é de 0,625 mm. A resistência de folha, para o caso de amostras retangulares, é dada por [4.16]:

$$R_F = \frac{V}{I} C \left( \frac{a}{d}; \frac{d}{s} \right)$$

Os valores da constante C, que depende das dimensões a, d e s, são encontrados na tabela I da referência [4.16]. Para o nosso caso o valor de C é igual a 4,0361.

O equipamento usado nas medidas é um sistema 4-pontas fabricado pela Alessi Industries, em conjunto com um voltímetro digital e uma fonte de corrente, ambos da Keithley Instruments, instalados no CPqD-TELEBRÁS.

Realizamos as medidas de corrente-tensão injetando-se, para cada amostra, cinco valores diferentes de corrente (5, 10, 20, 40 e 80 mA). Para cada valor de corrente medimos quatro vezes o valor da tensão, sendo duas vezes com a amostra numa posição inicial qualquer (desde que o alinhamento das pontas seja paralelo à dimensão a), e duas outras vezes com a amostra girada de 180°. Com este conjunto de valores calculamos a resistência de folha através de regressão linear.

Conhecendo-se os valores da espessura do filme de W depositado e da resistência de folha, a resistividade ( $\rho$ ) do filme foi calculada usando a relação:

$$\rho = R_F \cdot t$$

O erros relativos nos valores das resistividades são inferiores a 2%, considerando-se os erros nas medidas da espessura e resistência de folha.

#### 4.4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades dos filmes finos de tungstênio depositados por sputtering são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição e da quantidade de impurezas presente na câmara de sputtering durante a formação do filme. Neste item, estudamos a microestrutura (fases cristalinas dos filmes de W) e a resistividade dos filmes de W obtidos por sputtering RF magnetron, especialmente com relação à potência e pressão de deposição.

No processo de metalização por tungstênio usado na fabricação de transistores MESFET auto-alinhado e circuitos LSI (integração em larga escala), diversos requisitos devem ser satisfeitos. Os filmes depositados devem possuir baixo stress, resistividade próxima à do volume e suportar processos de

recozimento a elevadas temperaturas.

Pesquisas anteriores sobre filmes finos de W depositados por sputtering [4.17, 4.18] indicam que sua microestrutura e composição são controladas pelas condições de deposição, tais como, pela polarização do substrato, temperatura do substrato durante a deposição, espessura do filme, potência aplicada ao plasma, pressão do gás de bombardeamento e controle de impurezas. O sputtering utilizado para as nossas deposições, em particular, não possibilita polarizar a plataforma onde são colocados os substratos, bem como monitorar a temperatura da mesma durante a deposição. A espessura do filme foi escolhida para ser próxima a 2000 Å, por ser um valor típico usado para porta de transistores MESFET. Portanto, controlamos as características dos nossos filmes através do estudo da variação da potência fornecida ao plasma e pressão de Ar durante a deposição. É imprescindível que a câmara de deposição esteja livre de impurezas, pois a presença de oxigênio nos filmes, como veremos, favorece a formação da estrutura  $\beta$ -W de alta resistividade.

#### 4.4.1 - OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE TUNGSTÊNIO PRIMEIRA SÉRIE

No início do trabalho não tínhamos conhecimento algum a respeito da deposição de filmes de metais refratários no equipamento de sputtering da MRC (descrito no item 3.7). Portanto, para as primeiras deposições, os principais parâmetros de deposição, que são a potência RF fornecida ao plasma e a pressão do gás de bombardeamento, foram escolhidas próximas aos valores limites para um funcionamento seguro do equipamento.

Muitas deposições foram realizadas com o objetivo de estudar o comportamento da taxa de deposição do filme com relação à variação dos parâmetros de deposição. Os resultados destas deposições não são apresentados neste trabalho. A determinação da taxa de deposição para várias potências RF e pressões de Ar permite calcular o tempo de deposição para cada experimento.

##### 4.4.1.1 - OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS E RESULTADOS

Na tabela 4.1 apresentamos os parâmetros de deposição e as características dos filmes finos de tungstênio. Nesta primeira

TABELA 4.1 - PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE W DEPOSITADOS SOBRE SiO<sub>2</sub>/Si (PRIMEIRA SÉRIE).

AMOSTRA	POTÊNCIA DE RF [Watts]	PRESSÃO DE Ar [mTorr]	ESPESSURA DE W [Å]	TAXA-TEMPO DE DEPOSIÇÃO [Å/min]	RESISTIVIDADE [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]		
					APÓS DEPOSIÇÃO	APÓS RTA	
						600 °C/10s	850 °C/10s
0902	300	10	2150	187-11'30"	11,1±0,2	10,5±0,2	9,7±0,2
0702	500	10	2050	439- 4'40"	19,1±0,3	16,8±0,3	15,3±0,3
0703	700	10	2050	683- 3'00"	19,5±0,3	17,9±0,3	17,8±0,3
0704	300	30	2200	275- 8'00"	365±6	255±4	208±4
0706	500	30	2150	537- 4'00"	36,2±0,6	33,5±0,6	23,9±0,4
0707	700	30	2300	767- 3'00"	22,6±0,4	19,2±0,3	17,7±0,3
0705	300	50	2350	336- 7'00"	1035±17	306±5	150±2
0608	500	50	2250	642- 3'30"	170±3	81 ±1	35,7±0,6
0709	700	50	2350	940- 2'30"	105±2	75±1	56,9±0,9

série do trabalho não usamos o planejamento fatorial. As deposições foram feitas com potências de RF de 300, 500 e 700 Watts e pressões de Ar de 10, 30 e 50 mTorr. Conhecendo-se a priori a taxa de deposição, calculamos o tempo de processo para obter um filme de W com espessura próxima a 2000 Å.

As condições de deposição destes primeiros filmes não foram iguais àquelas mencionadas no item 4.1.2. O tempo de bombeamento para os primeiros experimentos consistiu em manter a bomba criogênica ligada por duas horas, e não havia aquecimento da parede da câmara e da plataforma para liberação de gases residuais. A pressão-base na câmara era de aproximadamente  $9.10^{-7}$  Torr. O gás Ar usado para o bombardeamento era proveniente de uma garrafa (Ar ultra-puro) distante do sputtering, que também era usado para alimentar outros equipamentos. Próximo ao sputtering, a tubulação de Ar era de polietileno (poly-flo).

Os recozimentos dos filmes foram realizados em forno RTA conforme as condições estabelecidas no item 4.1.4.7. As temperaturas e tempo de recozimento, para esta etapa, foram de  $600^{\circ}\text{C}/10\text{s}$  e  $850^{\circ}\text{C}/10\text{s}$  (amostras distintas para cada recozimento).

Para cada processo de deposição usávamos 4 amostras de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , sendo uma amostra para medida de espessura, uma para medida de resistividade após deposição e duas para recozimentos e posterior medida de resistividade.

A determinação da resistividade foi feita de acordo com a descrição do item 4.3.4.

Os valores das resistividades obtidos para várias combinações dos parâmetros de deposição estão mostrados na tabela 4.1. Notamos, a partir de uma simples verificação, uma grande faixa de valores de resistividade (duas ordens de grandeza entre os valores máximo e mínimo).

A análise de composição química por AES foi o ponto de partida para a interpretação dos resultados obtidos de resistividade. As amostras escolhidas para análise foram a 0702, 0704 e 0705, todas sem tratamento térmico.

Mostramos na Fig. 4.11 o espectro AES da amostra 0702 ( $\rho = 19,1 \pm 0,3 \mu\Omega\text{cm}$ ). Notamos neste filme uma baixa concentração de impurezas. Esta amostra possui aproximadamente 4% AT de oxigênio incorporado no filme.

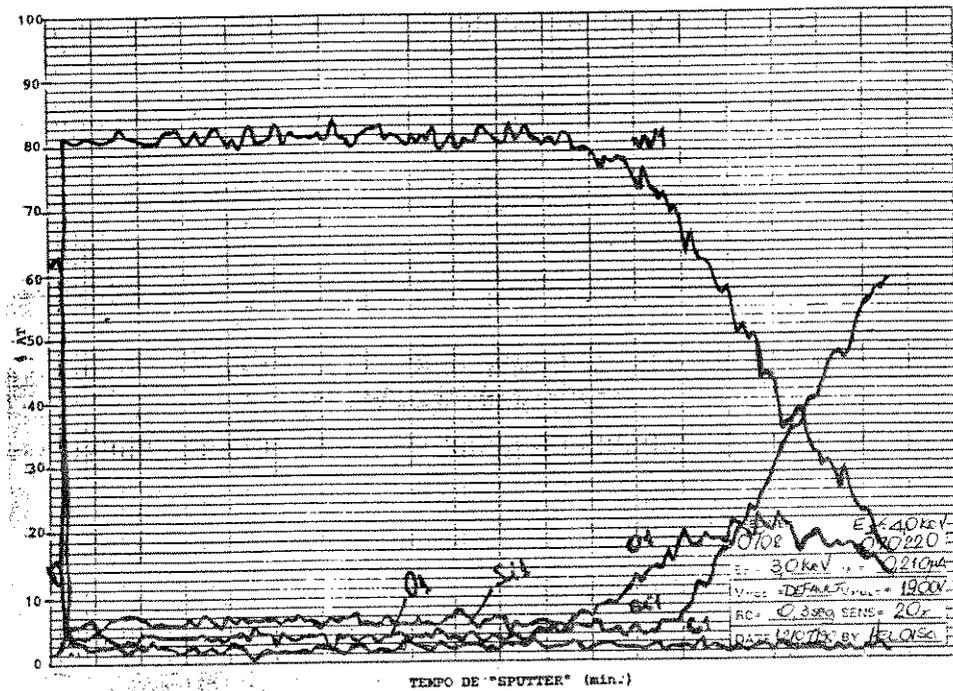


Fig. 4.11 - Espectro AES de um filme de W com baixa concentração de impurezas (amostra 0702, deposição a 500 Watts e 10 mTorr, 4% AT de O<sub>2</sub>,  $\rho = 19,1 \pm 0,3 \mu\Omega\text{cm}$ ).

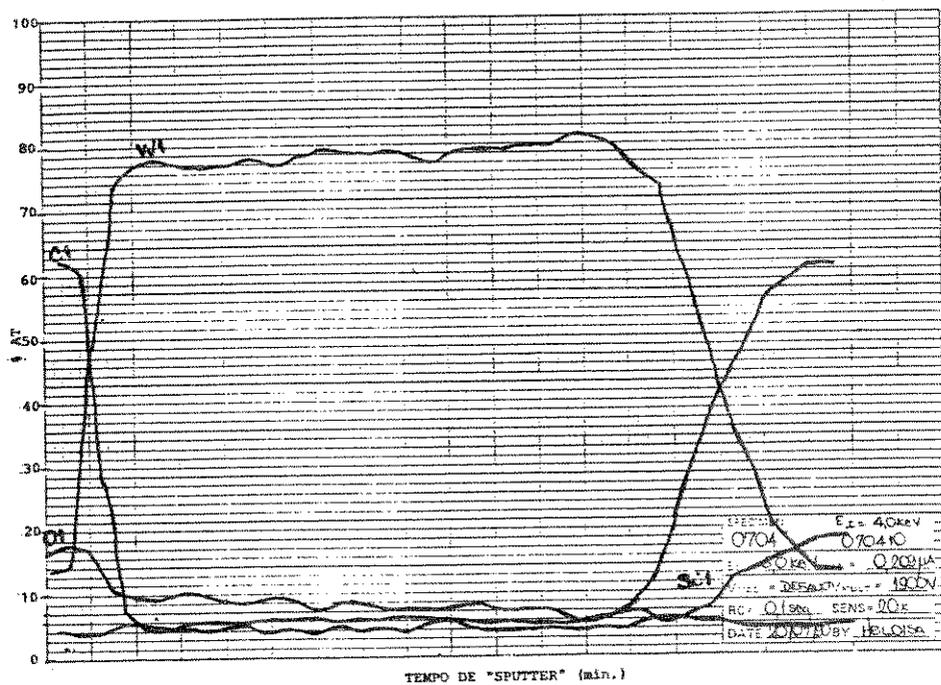


Fig. 4.12 - Espectro AES da amostra 0704.

(Deposição a 300 Watts e 30 mTorr, 7% AT de O<sub>2</sub>,  $\rho = 365 \pm 6 \mu\Omega\text{cm}$ )

O espectro AES da amostra 0704 é mostrado na Fig. 4.12. Este filme, de alta resistividade ( $\rho = 365 \pm 6 \mu\Omega\text{cm}$ ), apresentou aproximadamente 7% AT de oxigênio incorporado durante a deposição. Como as condições de deposição não mudaram no decorrer deste conjunto de experimentos, a origem deste aumento de concentração de oxigênio no filme deve-se exclusivamente à variação dos parâmetros de deposição.

A Fig. 4.13 mostra o espectro AES da amostra 0705. Este filme apresenta alta resistividade ( $\rho = 1035 \pm 17 \mu\Omega\text{cm}$ ) e aumento para 9% AT de oxigênio incorporado. Destacamos, novamente, a importância dos parâmetros de deposição. Entre as amostras 0704 e 0705 variamos somente a pressão de argônio (30 para 50 mTorr), com potência RF constante (300 Watts). Esta variação foi suficiente para aumentar em 2% AT a concentração de oxigênio no filme e triplicar o valor da resistividade.

Na Fig. 4.14 apresentamos os espectros obtidos por XRD de duas amostras (0902 e 0705), ambas sem recozimento. Para esta análise, os filmes de tungstênio foram depositados sobre substratos de GaAs. A amostra 0902 (Fig. 4.14(a)) é um filme formado predominantemente pela fase  $\alpha$ -W e apresenta baixa resistividade ( $\rho = 11,1 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$ ). Como vimos na análise AES, este filme possui baixa concentração de oxigênio.

Por outro lado, a amostra 0705 (Fig. 4.14(b)) indica a presença da fase  $\beta$ -W e apresenta um filme de alta resistividade ( $\rho = 1035 \pm 17 \mu\Omega\text{cm}$ ). A análise AES deste filme mostrou alta concentração de oxigênio.

Todos os filmes de W obtidos neste conjunto de experimentos apresentaram boa estabilidade mecânica, ou seja, não houve escamação do filme após deposição, bem como após recozimento até  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

#### 4.4.1.2 - DISCUSSÃO

Filmes finos de W depositados sobre substratos de Si ou  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [4.17] e GaAs [4.19] podem apresentar, dependendo dos parâmetros de deposição, dois tipos distintos de estruturas: filme de W fase  $\alpha$  ( $\alpha$ -W) ou filme de W fase  $\beta$  ( $\beta$ -W).

Dos resultados obtidos através de análises de composição química por AES e estrutura cristalográfica por XRD, observamos uma forte dependência da incorporação de oxigênio no

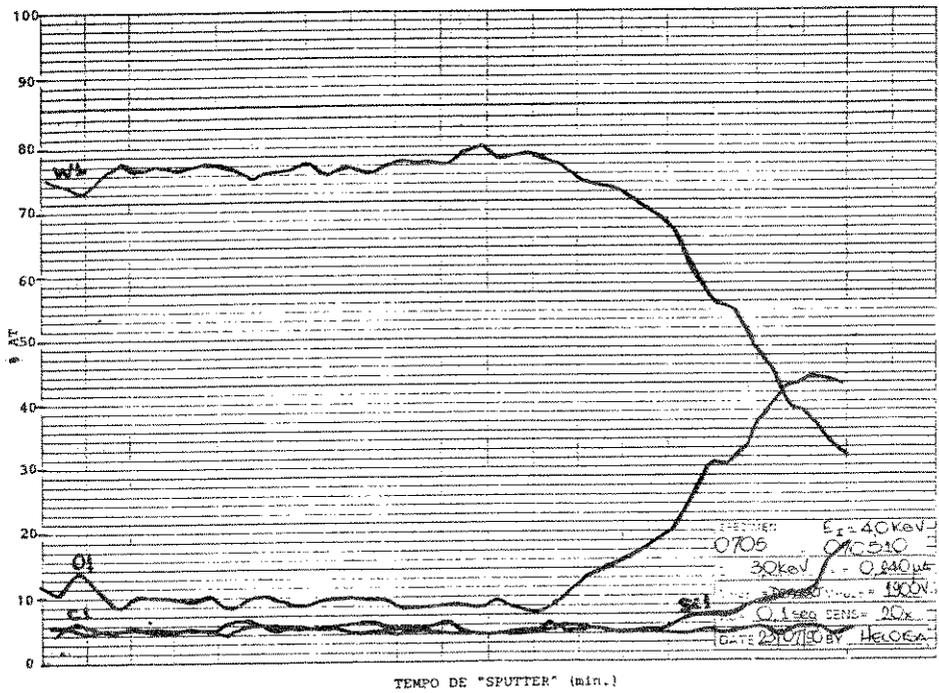
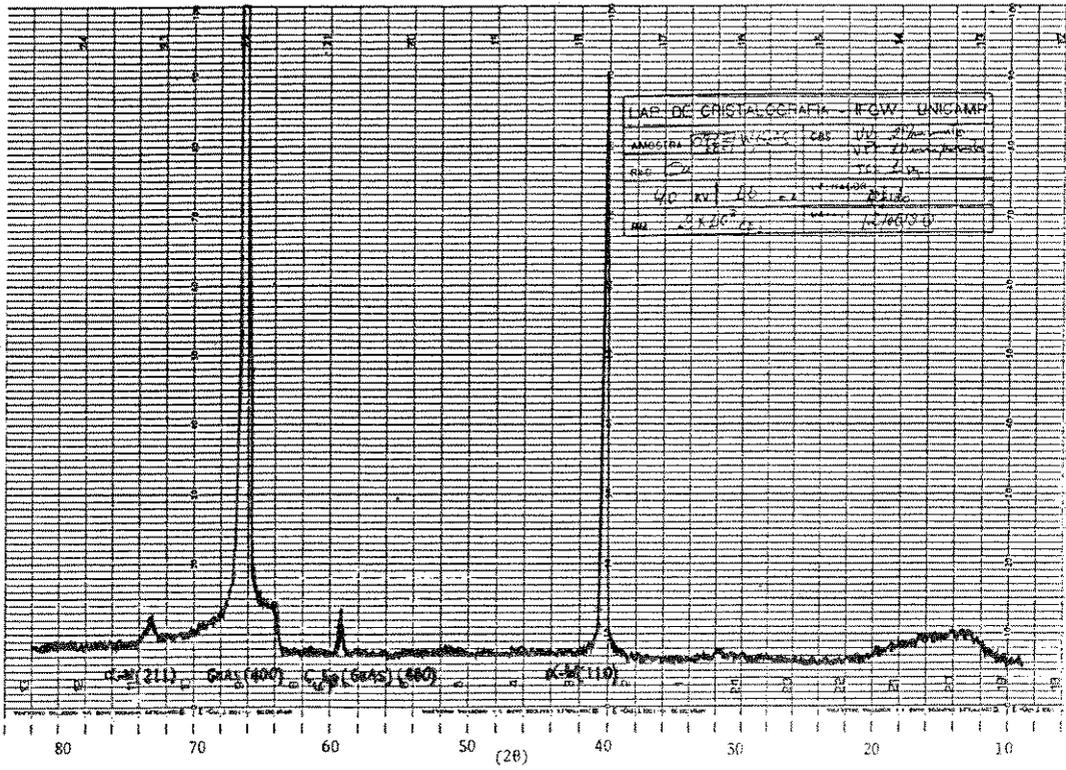
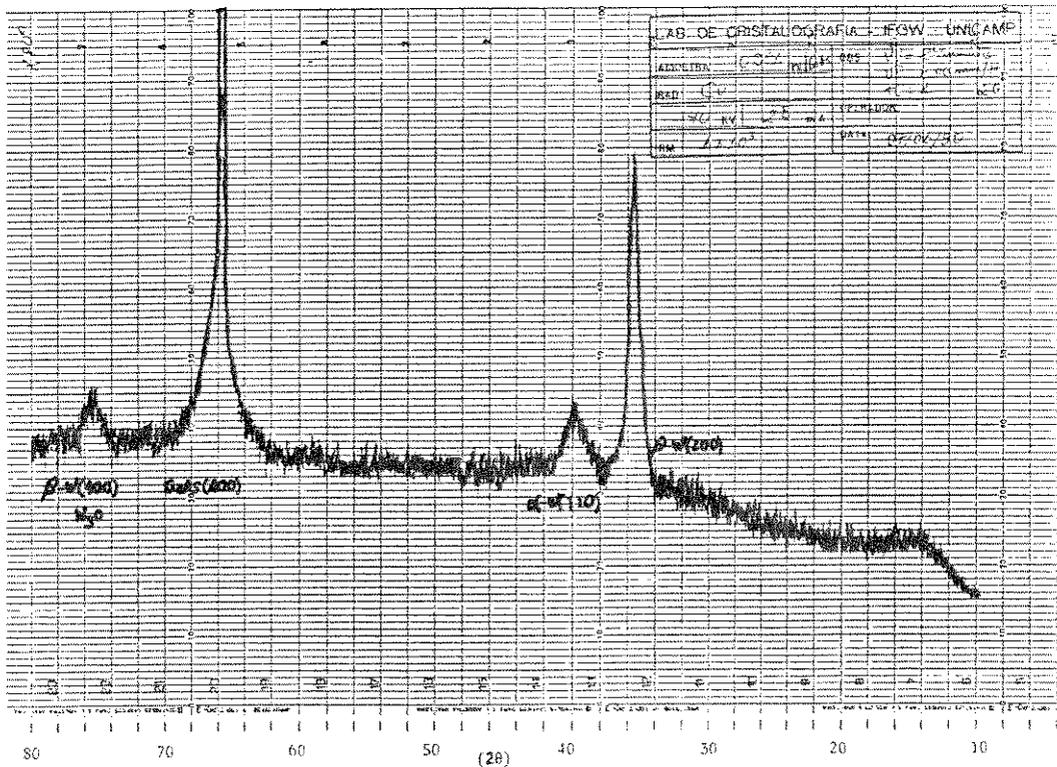


Fig. 4.13 - Espectro AES da amostra 0705.

(Deposição a 300 Watts e 50 mTorr, 9% AT de  $O_2$ ,  $\rho = 1035 \pm 17 \mu\Omega\text{cm}$ )



(a) - Amostra 0902 - Filme de W fase  $\alpha$ .



(b) - Amostra 0705 - Filme de W fase  $\alpha + \beta$ .

Fig. 4.14 - Espectros XRD de filmes de W com baixa resistividade (amostra 0902) e alta resistividade (amostra 0705).

filme e estrutura do mesmo com os parâmetros de deposição. Filme depositado a 500 Watts e 10 mTorr apresentou 4% AT de oxigênio incorporado e baixa resistividade. Mantendo-se as mesmas condições de deposição e mudando-se ambos os parâmetros para 300 Watts e 30 mTorr, resultou num filme com 7% AT de oxigênio e alta resistividade. Variando-se somente a pressão para 50 mTorr e mantendo-se a potência constante de 300 Watts, obtivemos um filme com 9% AT de oxigênio e altíssima resistividade. Neste caso a variação de pressão foi a responsável, sozinha, pelo aumento de oxigênio incorporado no filme.

A análise XRD mostrou que filme com baixa incorporação de oxigênio e, conseqüentemente, com baixa resistividade, possui a estrutura  $\alpha$ -W. Filme com alta resistividade e alta incorporação de oxigênio possui a estrutura  $\beta$ -W (amostra 0705).

Portanto, filmes com estrutura  $\alpha$ -W ou  $\beta$ -W podem ser obtidos dependendo da escolha dos parâmetros de deposição.

A fase  $\alpha$ -W, característica de um filme de W puro, possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) com constante de rede igual a 3,16 Å. Esta fase é essencialmente livre de deslocamentos ou outros defeitos cristalográficos e exibe menor resistividade do que os filmes que contêm a fase  $\beta$ -W [4.19].

A fase  $\beta$ -W é um composto  $A_3B$  com estrutura cristalina do tipo A-15 e constante de rede igual a 5,04 Å [4.17]. A célula unitária cúbica mostrada na Fig. 4.15(a) é composta por quatro camadas atômicas paralelas ao plano (100) com 2B átomos nas posições bcc e 6A átomos nos planos de base (001). Trabalhos anteriores sobre a estrutura da fase  $\beta$ -W indicam que esta fase é provavelmente formada pela fase metálica  $W_3W$  e não pelo óxido metálico  $W_3O$  [4.17]. Posteriores observações através de TEM [4.20] indicam que a fase  $\beta$ -W é mais provavelmente estabilizada por pequenas quantidades de oxigênio, originando o óxido metálico  $W_3O$ . Contudo, os padrões de difração obtidos por TEM ou raio-x não permitem distinguir se estes filmes contêm os compostos  $W_3O$  ou  $W_3W$  (Fig. 4.15(b),(c),(d)).

Estruturalmente, a fase  $\beta$ -W pode representar um estágio intermediário (metaestável) entre uma fase amorfa e uma fase de equilíbrio (estrutura bcc) [4.18]. A presença da fase  $\beta$ -W resulta em filmes de alta resistividade devido à incorporação de impurezas, tamanho de grão e alta densidade de defeitos [4.17].

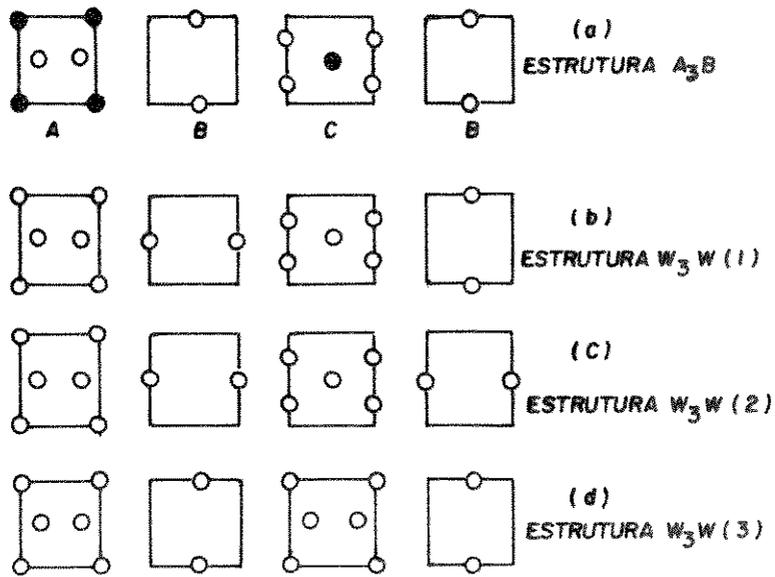


Fig. 4.15 - Disposição de 4 camadas de planos atômicos das estruturas  $A_3B$  e  $W_3W$ . As camadas A, B, C e D são espaçadas de  $\frac{1}{4}$  a. Átomos B são indicados por círculos preenchidos [4.17].

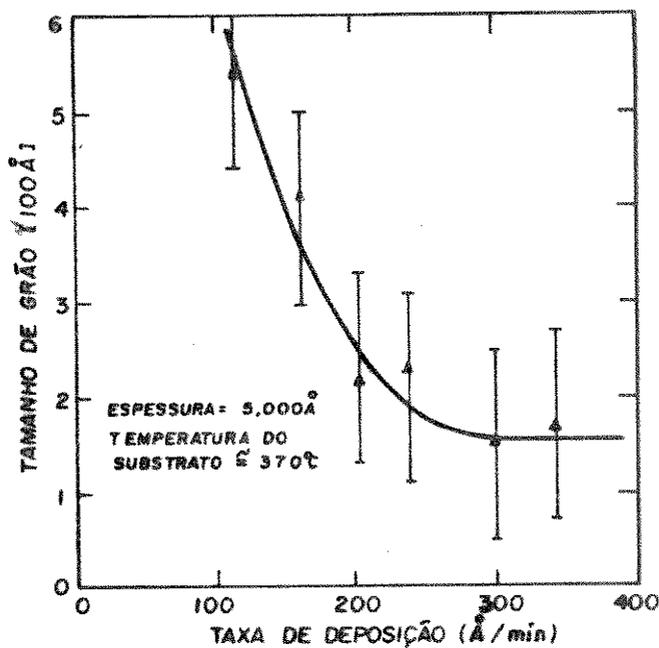


Fig. 4.16(a) - Tamanho de grão em função da taxa de deposição [4.23].

Como estamos interessados em obter filmes puros de tungstênio e de baixa resistividade, devemos escolher parâmetros de deposição adequados e evitar incorporação de gases residuais nos filmes, principalmente o oxigênio, pois o mesmo ajuda a estabilizar a fase  $\beta$ -W de alta resistividade [4.17].

Os valores de resistividades mostrados na tabela 4.1 e apresentados graficamente na Fig. 4.16(b) indicam aumento da resistividade com o aumento da pressão, independente da potência utilizada. Quando maior a pressão, maior a quantidade de impurezas na câmara de deposição (proveniente do gás de bombardeamento), e portanto, maior a incorporação de oxigênio no filme. Apenas os filmes depositados com pressão da ordem de 10 mTorr alcançam os valores de resistividade característicos de filmes puros de W fase  $\alpha$ . A menor resistividade obtida neste conjunto de experimentos foi de  $11,1 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$  (sem recozimento) e é apenas aproximadamente 100% maior do que o valor da resistividade de volume de  $5,6 \mu\Omega\text{cm}$ . A resistividade elétrica dos filmes finos é geralmente maior do que a de volume.

Verificamos também, na Fig. 4.16(b), a diminuição da variação da resistividade com o aumento da potência RF. O aumento da potência resulta numa maior taxa de deposição e, conseqüentemente, num menor tempo de deposição para obter um filme de 2000 Å. Com a diminuição do tempo de deposição menor será a incorporação de oxigênio no filme, e portanto, menor a resistividade (válido para pressões entre 30 e 50 mTorr). Para pressão de 10 mTorr ocorre inversão deste comportamento, ou seja, aumento da resistividade com o aumento da taxa de deposição. Neste caso (10 mTorr) é menor a quantidade de oxigênio devido à baixa pressão e há o predomínio do tamanho de grão nos valores de resistividade. Quanto maior a taxa de deposição menor será o tamanho de grão (Fig. 4.16(a)), resultando numa maior resistividade.

A baixa resistividade de volume do tungstênio (bcc,  $\alpha$ -W,  $\rho = 5,6 \mu\Omega\text{cm}$ ) é atribuída à sua baixa densidade de estados d no nível de Fermi [4.21]. As resistividades dos filmes de W são determinadas pela quantidade de defeitos estruturais (vacâncias, intersticiais, deslocamentos e contornos de grão) e impurezas

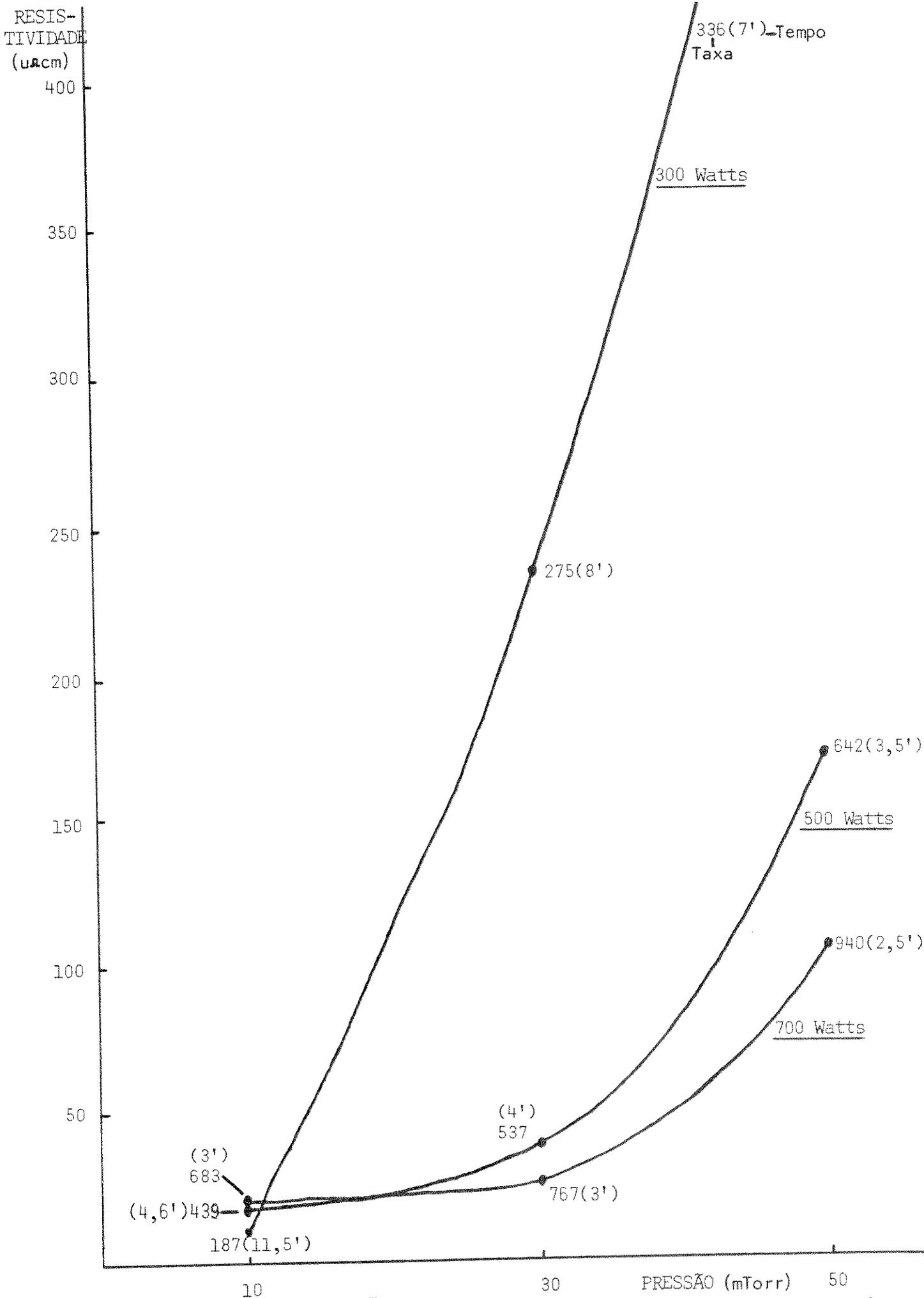


Fig. 4.16(b) - Resistividade em função da pressão de deposição para potências de 300, 500 e 700 Watts.

(oxigênio, nitrogênio e argônio). Impurezas, principalmente o oxigênio, são muito importantes durante a etapa de deposição do filme, pois podem aumentar a resistividade agindo como centro de espalhamento de elétrons de condução, ou modificando a estrutura do filme [4.18]. Diversos autores [4.17, 4.18, 4.19, 4.22] sugerem que o oxigênio estabiliza a fase  $\beta$ -W.

R. C. Sun e colaboradores [4.23] observaram que a resistividade muda principalmente devido a mudanças estruturais do filme. Encontraram uma correlação entre o decréscimo no tamanho de grão e correspondente aumento na resistividade com o aumento da taxa de deposição, como mostra a Fig. 4.16. Observaram também que o aumento na resistividade é devido a um possível aumento na densidade de deslocamentos com o aumento na taxa de deposição.

No equipamento de sputtering utilizado e na faixa de potência e pressão escolhidas, a taxa de deposição é diretamente proporcional à variação destes parâmetros. A Fig. 4.17 mostra a variação da taxa de deposição em função da pressão de Ar para o sputtering da MRC com alvo de tungstênio.

Filmes finos de W depositados por sputtering RF magnetron sobre substrato de GaAs semi-isolante foram obtidos por N. Susa e colaboradores [4.19]. Observaram um rápido aumento de concentração de oxigênio nos filmes com o aumento da pressão de Ar (potência RF constante de 50 Watts). Obtiveram os filmes com menores resistividades ( $\rho \cong 40 \mu\Omega\text{cm}$ ) para pressão de aproximadamente 30 mTorr.

Josefowicz e colaboradores [4.24] obtiveram filmes finos de W com resistividade de  $12 \mu\Omega\text{cm}$  quando depositados com pressão de 3 mTorr. Para pressões mais elevadas (24 mTorr) a resistividade era de cerca de  $20 \mu\Omega\text{cm}$ , como mostra a Fig. 4.18. O sputtering usado foi do tipo DC magnetron e substrato de GaAs semi-isolante.

Os valores de resistividades obtidos nesta primeira série de experimentos estão próximos aos encontrados na literatura para filme de tungstênio fase  $\alpha$ .

De acordo com os resultados destes experimentos, baixa pressão e baixa potência são os parâmetros de sputtering necessários para a obtenção de um filme fino de tungstênio de boa qualidade, formado pela fase  $\alpha$ -W, com baixa incorporação de

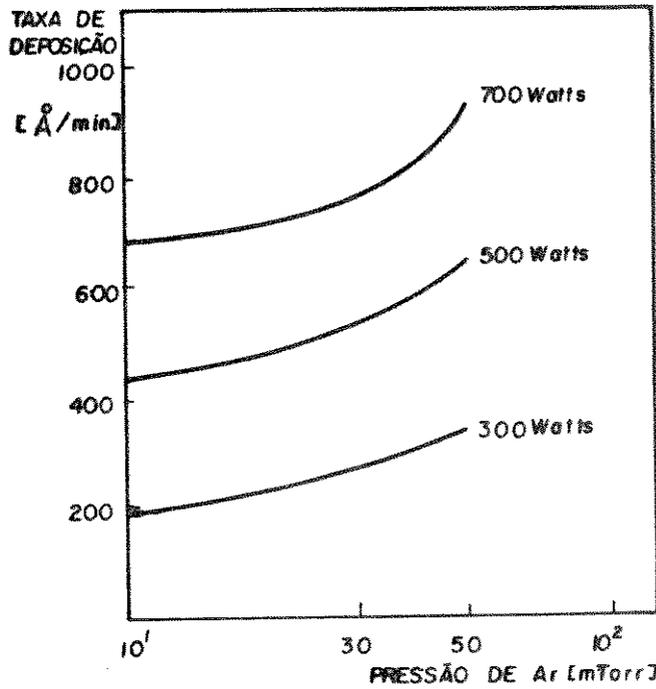


Fig. 4.17 - Taxa de deposição em função da pressão de Ar para sputtering RF magnetron (MRC) com alvo de tungstênio.

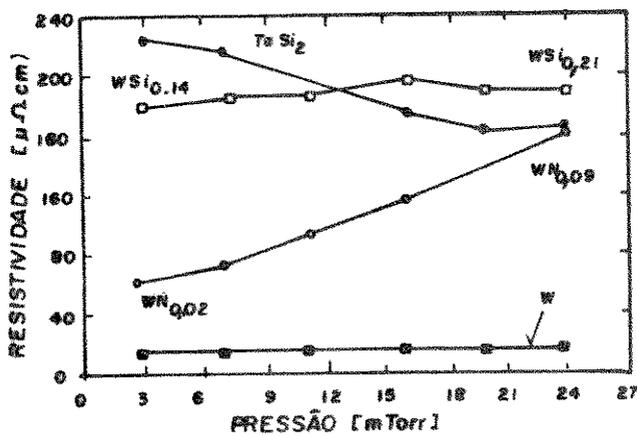


Fig. 4.18 - Resistividade de filmes de W, WSi<sub>x</sub>, WN<sub>x</sub>, e TaSi<sub>2</sub> em função da pressão de Ar para filmes depositados por sputtering [4.24].

oxigênio e pequena resistividade. Filmes de tungstênio depositados com alta potência e alta pressão apresentaram maior incorporação de oxigênio, resultando num filme formado pela fase  $\beta$ -W (composto  $W_9O$ ) de alta resistividade. Um tratamento térmico nos filmes pode diminuir a quantidade de defeitos estruturais (vacâncias, intersticiais, deslocções e contornos de grão), bem como liberar impurezas (oxigênio, nitrogênio, argônio), reduzindo assim a resistividade, como mostra a tabela 4.1. Embora o recozimento melhore a resistividade, não consegue-se obter o valor de filme originalmente mais puro.

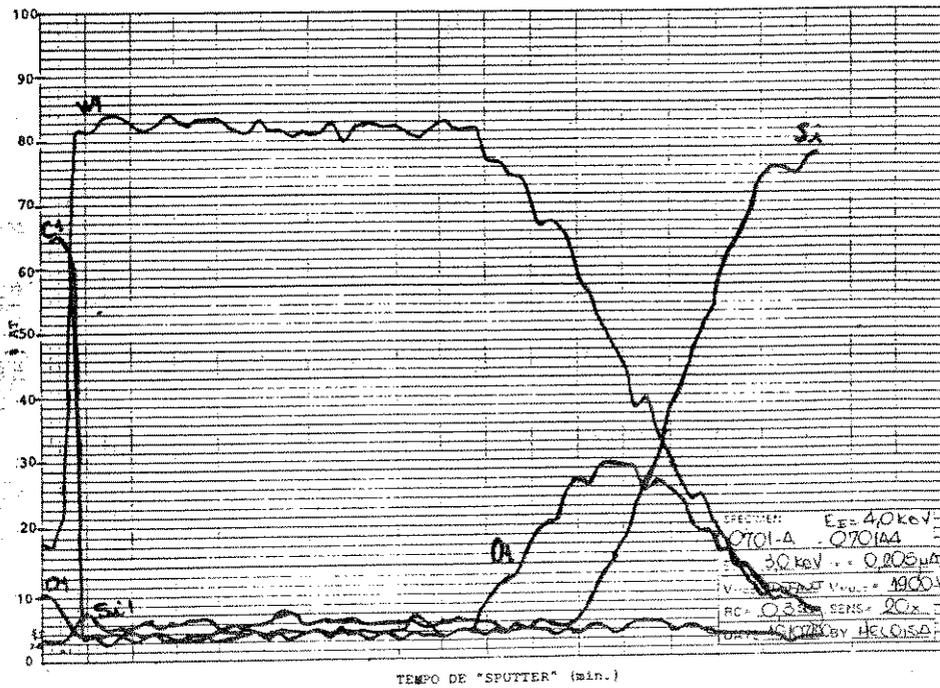
O filme dielétrico de  $SiO_2$  depositado sobre as amostras de Si tem como objetivo proporcionar uma barreira entre o filme de W (depositado posteriormente) e o substrato de Si. Se a barreira não for efetiva, ocorre a formação de siliceto de tungstênio, que poderia mascarar o valor da resistividade. A Fig. 4.19(a) mostra o espectro AES de um filme de W depositado a 500 Watts e 10 mTorr, sem recozimento (esta amostra não consta na tabela 1), e a Fig. 4.19(b) é o espectro da mesma amostra com tratamento térmico a  $950^\circ C/10s$ . Não notamos diferença entre os espectros e também não há difusão de átomos de W para o substrato em ambas as análises, não ocorrendo, portanto, a formação de siliceto.

#### 4.4.2 - OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE TUNGSTÊNIO SEGUNDA SÉRIE

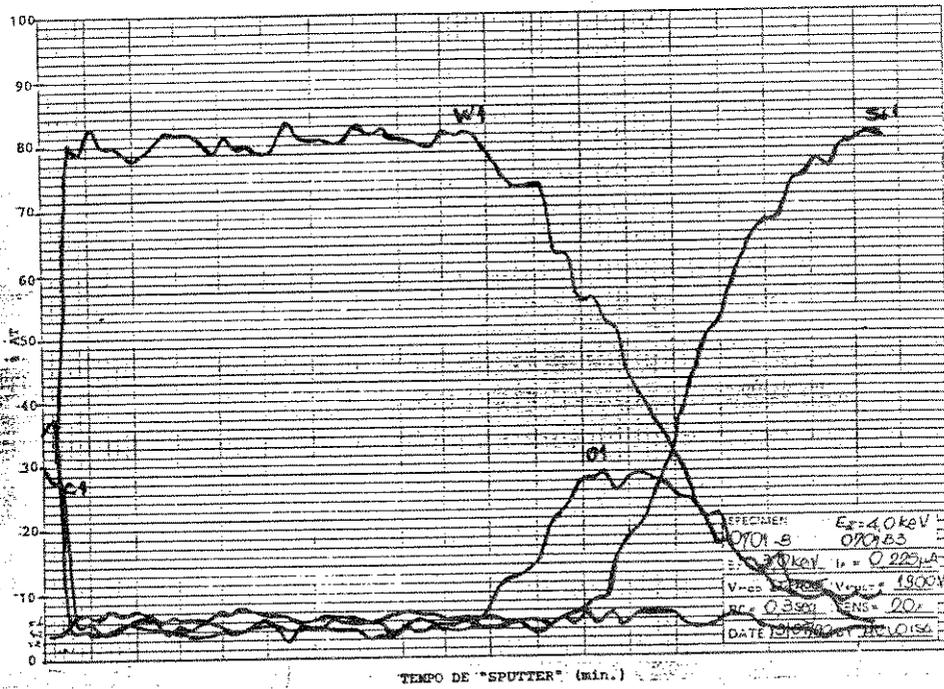
A segunda série na obtenção de filmes finos de W consiste num conjunto de seis experimentos que tem como objetivo confirmar os dados da primeira série, bem como obter valores de resistividade menores que os anteriores.

Na tabela 4.2 apresentamos os parâmetros de deposição e as características dos filmes de tungstênio. As deposições foram feitas com potências de RF de 300 e 500 Watts e pressões de Ar de 10, 20 e 40 mTorr. Não realizamos deposições a potências maiores e diminuimos os valores de pressão de Ar, pois como vimos, valores altos de potência e pressão resultam em filmes de alta resistividade.

As condições de deposição destes experimentos mudaram com relação aos experimentos anteriores. O tempo de bombeamento da bomba criogénica continuou sendo de duas horas, mas trocamos a



(a) - Sem recozimento.



(b) - Com tratamento térmico a 850°C/10s.

Fig. 4.10 - Espectros AES de um filme de W depositado a 500 Watts e 10 mTorr.

TABELA 4.2 - PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE W DEPOSITADOS SOBRE  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (SEGUNDA SÉRIE).

AMOSTRA	POTÊNCIA DE RF Watts	PRESSÃO DE Ar mTorr	ESPESSURA DE W [Å]	TAXA-TEMPO DE DEPOSIÇÃO [Å/min]	RESISTIVIDADE [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]			
					APÓS DEPOS.	APÓS RTA por 10s		
						600 °C	750 °C	850 °C
1306	300	10	1950	170-11'30"	9,6±0,2	9,2±0,2	9,0±0,2	8,9±0,2
1303	500	10	2200	440- 5'00"	12,8±0,2	12,1±0,2	12,0±0,2	12,0±0,2
1308	300	20	2100	221 - 9'30"	143±3	40,7±0,7	40,2±0,7	36,6±0,7
1302	500	20	2000	444- 4'30"	15,5±0,3	14,0±0,3	13,8±0,3	13,8±0,3
1307	300	40	2200	314- 7'00"	691 ±12	393±7	172±3	167±3
1301	500	40	2350	587- 4'00"	78±1	77±1	71 ±1	70±1

fonte de gás argônio por uma garrafa (Ar ultra puro) exclusiva para o sputtering, colocada ao lado do equipamento. Mudamos também a tubulação de Ar, que passou a ser de aço inox, para evitar contaminações e vazamentos.

Os recozimentos em forno RTA foram realizados para três temperaturas diferentes: 600°C/10s, 750°C/10s e 850°C/10s (amostras distintas para cada recozimento).

A tabela 4.2 mostra os valores de resistividade obtidos neste conjunto de experimentos. Observamos, novamente, que o uso de pressão mais elevada (20 a 40 mTorr) resulta em filmes mais resistivos. Potência RF elevada (500 Watts) em conjunto com pressão igual ou maior do que 20 mTorr também resulta em filme muito resistivo.

A menor resistividade nestes experimentos foi de  $9,6 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$  (amostra 1306, sem recozimento) e é somente 71% maior que a resistividade de volume do W. Esta resistividade, obtida com parâmetros de deposição iguais a 300 Watts e 10 mTorr, é cerca de 16% menor do que o valor da resistividade obtida com os mesmos parâmetros no experimento anterior (tabela 4.1).

A Fig. 4.20 mostra o espectro AES da amostra 1306 após tratamento térmico a 850°C/10s e  $\rho = 8,9 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$  (neste caso o substrato é GaAs semi-isolante). Verificamos aproximadamente 3% AT de oxigênio incorporado no filme de W. Esta baixa concentração de impurezas e conseqüente diminuição nos valores das resistividades, do primeiro para o segundo conjunto de experimentos, foi devido unicamente à melhoria nas condições de deposição (garrafa de Ar ultra puro exclusiva e tubulação de aço inox), pois manteve-se constantes os parâmetros de deposição nesta comparação.

De acordo com os resultados destes experimentos confirmamos, portanto, que baixa pressão de Ar e baixa potência RF são os parâmetros de deposição necessários para a obtenção de um filme fino de W puro.

Observamos novamente uma redução da resistividade com recozimento, sendo mais significativo em filmes com maior resistividade (possivelmente transformação de fase,  $\beta$ -W para  $\alpha$ -W).

#### 4.4.3 - OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE TUNGSTÊNIO - SÉRIE FINAL

A série final de deposições de filmes finos de

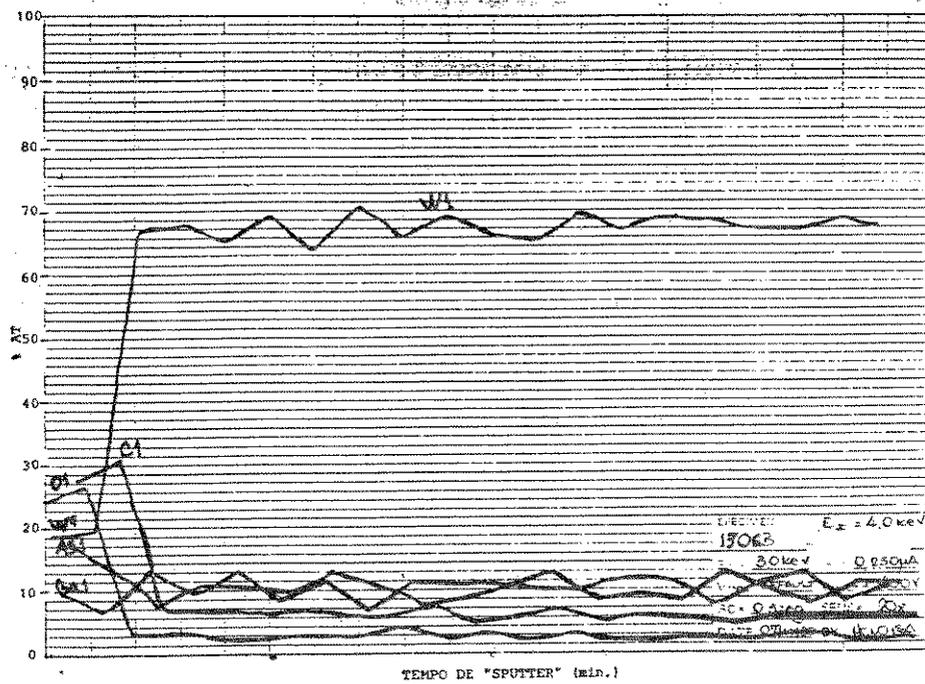


Fig. 4.20 - Espectro AES de um filme de W com baixa incorporação de oxigênio (amostra 1306, deposição a 300 Watts e 10 mTorr, 3% AT de O<sub>2</sub>,  $\rho = 8,9 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$ ).

tungstênio sobre substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  tem como objetivo determinar os parâmetros de deposição (potência, pressão) mais adequados para a obtenção de filmes puros e de baixa resistividade. Usamos nesta série o planejamento fatorial.

As condições de deposição dos experimentos desta série foram aquelas estabelecidas no item 4.1.2, no qual a bomba criogênica permanece ligada por quatro horas, e há um ciclo de aquecimento da parede da câmara e plataforma para liberação de gases residuais. Este procedimento ajuda a diminuir a incorporação de oxigênio no filme.

O planejamento fatorial consiste de dois parâmetros, potência de RF e pressão de Ar, que podem assumir dois valores (baixo e alto) convenientemente escolhidos. A potência é representada pelo símbolo A e seus níveis baixo (-) e alto (+) são 300 e 400 Watts, respectivamente. A pressão é representada pelo símbolo B com níveis baixo e alto de 5 e 10 mTorr, respectivamente. Apresentamos abaixo uma tabela com os parâmetros e valores mencionados.

SÍMBOLO	PARAMETRO	NÍVEL	
		(-)	(+)
A	POTÊNCIA [Watts]	300	400
B	PRESSÃO [mTorr]	5	10

Mostramos a seguir a matriz do projeto fatorial. A primeira linha inicia com o código (1) porque é o experimento no qual ambos os parâmetros estão nos níveis baixos. A segunda linha tem o código "a" porque a potência está no nível alto. A terceira linha, na qual a pressão está no nível alto, possui o código "b". Finalmente na última linha, representada por "ab", ambos os parâmetros estão nos níveis altos.

MATRIZ DO PROJETO FATORIAL

CÓDIGO	PARAMETRO		RESULTADO
	A	B	
(1)	300	5	
a	400	5	
b	300	10	
ab	400	10	

Foram realizados dois experimentos para cada código. Esta repetição permite verificar a reprodutibilidade (consistência) dos resultados.

A ordem na qual os experimentos foram executados foi escolhida de modo aleatório, para minimizar a influência de outros parâmetros.

A sequência de execução dos experimentos foi:

EXPERIMENTO	CÓDIGO	AMOSTRA
1	a	2401
2	b	2402
3	(1)	2403
4	b	2404

EXPERIMENTO	CÓDIGO	AMOSTRA
5	ab	2405
6	(1)	2406
7	ab	2407
8	a	2408

Na tabela 4.3 apresentamos os parâmetros de deposição e as características dos filmes de W. Destes dados observamos que o uso de pressões entre 5 e 10 mTorr e potências entre 300 e 400 Watts resultam em filmes de W de baixa resistividade. Notamos, novamente, que o menor valor de resistividade foi obtido com os menores valores de potência e pressão (amostras 2403 e 2406).

Analisamos a seguir, de um modo simples, os efeitos separados de cada parâmetro e a interação deles sobre os valores das resistividades.

1 - Efeito do parâmetro A (potência RF).

Somamos os valores de resistividade (sem recozimento) do parâmetro A no nível baixo ( $8,5 + 8,5 + 9,4 + 9,2 = 35,6$ ) e calculamos a média ( $35,6/4 = 8,9$ ). Repetimos o mesmo procedimento para os valores de resistividade do parâmetro A no nível alto ( $9,5 + 9,1 + 9,8 + 9,7 = 38,1$  e média igual a 9,5).

Determinamos a diferença entre médias, ou seja, 9,5 (média de A no nível alto) menos 8,9 (média de A no nível baixo), que resulta em  $0,6 \mu\Omega\text{cm}$ .

2 - Efeito do parâmetro B (pressão de Ar).

A soma dos valores de resistividade (sem recozimento) do nível baixo ( $8,5 + 8,5 + 9,5 + 9,1$ ) é igual a 35,6 com média de 8,9. No nível alto, a soma das resistividades de B ( $9,4 + 9,2 + 9,8 + 9,7$ ) resulta em 38,1 com média de 9,5.

A diferença entre médias ( $9,5 - 8,9$ ) resulta em  $0,6$

TABELA 4.3 - PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE W DEPOSITADOS SOBRE SiO<sub>2</sub>/Si (SÉRIE FINAL).

AMOSTRA E CÓDIGO	POTÊNCIA DE RF [Watts]	PRESSÃO DE Ar [mTorr]	ESPESSU- RA DE W [Å]	TAXA-TEMPO DE DEPOSIÇÃO [Å/min]	RESISTIVIDADE [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]			
					APÓS DEPOS.	APÓS RTA por 10s		
						600 °C	750 °C	850 °C
2403(1)	300	5	2250	161-14'00"	8,5±0,1	8,2±0,1	8,2±0,1	8,0±0,1
2406(1)	300	5	2300	164-14'00"	8,5±0,1	8,2±0,1	8,1±0,1	7,9±0,1
2401 a	400	5	4100	293-14'00"	9,5±0,1	9,1±0,1	8,8±0,1	8,8±0,1
2408 a	400	5	2350	294- 8'00"	9,1±0,2	8,8±0,1	8,8±0,1	8,6±0,1
2402 b	300	10	2050	171-12'00"	9,4±0,2	9,1±0,2	8,9±0,2	8,7±0,2
2404 b	300	10	2050	171-12'00"	9,2±0,2	8,9±0,2	8,8±0,2	8,7±0,2
2405 ab	400	10	2100	300- 7'00"	9,8±0,2	9,4±0,2	9,3±0,2	9,3±0,2
2407 ab	400	10	2150	307- 7'00"	9,7±0,2	9,3±0,2	9,1±0,2	9,2±0,2

$\mu\Omega\text{cm}$ .

3 - Efeito de AB (interação entre potência e pressão).

A soma dos valores de resistividade dos parâmetros AB no nível baixo foi feita quando um dos parâmetros está em nível baixo e o outro em nível alto ( $9,5 + 9,1 + 9,4 + 9,2$ ), resultando em 37,2 com média de 9,3. No nível alto de AB, a soma é feita quando ambos os parâmetros estão em níveis baixos ou em níveis altos ( $8,5 + 8,5 + 9,8 + 9,7$ ), que resulta em 36,5 com média de 9,1.

A diferença entre médias na interação AB ( $9,1 - 9,3$ ) é igual a  $-0,2 \mu\Omega\text{cm}$ .

Como a interação potência RF x pressão de Ar teve influência negligenciável ( $-0,2 \mu\Omega\text{cm}$ ), podemos concluir que:

- Um aumento de potência RF de 300 para 400 Watts aumenta a resistividade do filme, em média, de  $0,6 \mu\Omega\text{cm}$ .

- Um aumento da pressão de Ar de 5 para 10 mTorr aumenta a resistividade do filme, em média, de  $0,6 \mu\Omega\text{cm}$ .

Estas diferenças em média são tecnologicamente negligenciáveis.

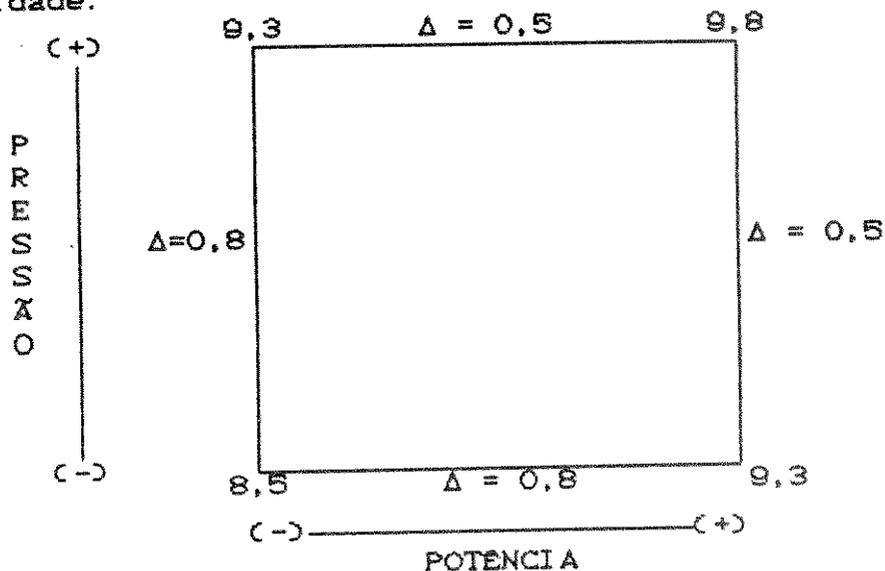
A menor resistividade obtida neste conjunto de experimentos foi de  $8,5 \pm 0,1 \mu\Omega\text{cm}$  (amostras 2403 e 2406, ambas depositadas a 300 Watts e 5 mTorr) e é somente 50% maior do que o valor de volume. De acordo com os resultados obtidos, posteriores deposições para abaixar ainda mais os valores de resistividades deveriam utilizar menores potências e menores pressões. Potências inferiores a 300 Watts e pressões menores que 5 mTorr não são aconselháveis por estarem próximas dos valores limites para um funcionamento preciso e seguro do equipamento.

A diminuição dos valores de resistividade com a redução da potência e pressão de deposição foi devido, provavelmente, à diminuição da densidade de deslocamentos com a redução da taxa de deposição, bem como com a diminuição da incorporação de oxigênio no filme, comprovado através de análise AES.

Resistividades menores do que  $8,5 \pm 0,1 \mu\Omega\text{cm}$  poderiam ser obtidas com a diminuição de oxigênio na câmara de deposição durante o processo de formação do filme. Neste caso deveríamos instalar armadilhas ("cold traps") de nitrogênio líquido para retirar vapores de água e "traps" específicos para capturar

moléculas de oxigênio.

Mostramos abaixo um gráfico que ajuda a visualizar melhor os efeitos dos parâmetros de deposição sobre a resistividade dos filmes. Em cada vértice temos a média de resistividade de duas deposições. O símbolo  $\Delta$  indica a variação de resistividade.



De acordo com os dados de resistividade desta etapa final, bem como das etapas anteriores, concluímos que baixa potência e baixa pressão são os parâmetros de deposição adequados para se obter filmes finos de W de boa qualidade.

Observamos ainda nas três séries, que o filme em si (sobre  $\text{SiO}_2$ ) apresenta boa estabilidade térmica até  $850^\circ\text{C}$  e reduz (levemente no caso de filmes mais puros e estrutura  $\alpha\text{-W}$ ) sua resistividade com recozimentos.

#### 4.5 - ESTUDO INICIAL DA DEPOSIÇÃO DE $\text{WSi}_x$ .

O desenvolvimento de contatos Schottky de silicetos de metais refratários em GaAs tem sido motivo de grande interesse nos últimos anos. Suas estabilidades a altas temperaturas os tornam adequados para material de porta de transistores MESFET com tecnologia auto-alinhada.

O siliceto de metal refratário que tem sido mais intensamente investigado, devido à alta estabilidade térmica, é o siliceto de tungstênio ( $\text{WSi}_x$ ).

T. Ohnishi e colaboradores [4.25] mostraram que a estabilidade térmica depende da razão Si/W e que a melhor composição para obter filmes de boa qualidade é  $\text{WSi}_{0,6}$ . Filmes de

$WSi_x$  ricos em tungstênio ( $WSi_{0,41}$ ) e com alta estabilidade térmica e elétrica foram obtidos por A. Callegari e colaboradores [4.26]. Estes filmes (espessura de 2000 Å), depositados por sputtering DC magnetron através de alvos de W e Si, possuíam resistividade de 158  $\mu\Omega\text{cm}$  após deposição e 114  $\mu\Omega\text{cm}$  após recozimento a 800 °C por 10 min. Willer e colaboradores [4.27] desenvolveram um processo de deposição de filmes de  $WSi_x$  (co-sputtering DC magnetron) no qual produziram filmes ( $WSi_{0,4}$ ) com boa estabilidade na interface após recozimento a 800 °C por 20 min. Estes filmes tinham resistividade de 200  $\mu\Omega\text{cm}$  após deposição e aproximadamente 160  $\mu\Omega\text{cm}$  após tratamento térmico.

Neste trabalho depositamos filmes de  $WSi_x$  com índice x de 0,2 a 0,8 e analisamos suas características sem recozimento e após tratamento térmico em forno RTA.

#### 4.5.1 - CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE $WSi_x$ .

Os estudos das características dos filmes de  $WSi_x$  depositados por co-sputtering foram realizados através da deposição dos mesmos sobre substratos de  $SiO_2/Si$ . A etapa de preparação dos substratos (limpeza e deposição de  $SiO_2$ ) foram idênticas às realizadas na deposição de filmes de W puros. A amostra para controle (medida) de espessura era de GaAs e o ataque para formação do degrau foi feito em "barril etch" com plasma de  $SF_6$  (descrito no próximo capítulo).

As condições de deposição dos filmes de  $WSi_x$  e o sistema de recozimento são idênticos àqueles mencionados nos itens 4.1.2 e 4.1.4, respectivamente.

Os filmes são formados a partir da deposição de átomos de W e Si provenientes de alvos distintos (co-sputtering). Os alvos são colocados na posição 1 (W) e posição 3 (Si), conforme a Fig 3.9. As amostras são colocadas sobre a plataforma que possui movimento de rotação no sentido anti-horário. Durante a rotação da plataforma, camadas alternadas de W e Si são depositadas até o filme atingir aproximadamente 2000 Å de espessura.

#### 4.5.2 - DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE X

A densidade (d) de um material é dada por:

$$d = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{N \cdot (\text{massa de 1 átomo do material})}{(\text{espessura}) \cdot (\text{área})}$$

onde N é o número de átomos. Vamos chamar de t a espessura do material. Isolando N, temos:

$$N = \frac{d \cdot t \cdot (\text{área})}{\text{massa de 1 átomo do material}}$$

Mas a massa de 1 átomo do material (em gramas) é a massa atômica deste material ( $M_a$ ) dividida pelo número de Avogrado (NA), logo:

$$N = \frac{d \cdot t \cdot (\text{área}) \cdot NA}{M_a}$$

Se o material for o tungstênio (W), temos,

$$N_W = \frac{d_W \cdot t_W \cdot (\text{área}) \cdot NA}{M_{aW}} \quad (1)$$

e, do mesmo modo para o Si,

$$N_{Si} = \frac{d_{Si} \cdot t_{Si} \cdot (\text{área}) \cdot NA}{M_{aSi}} \quad (2)$$

Dividindo a equação (1) pela (2), temos,

$$\frac{N_W}{N_{Si}} = \frac{d_W / M_{aW}}{d_{Si} / M_{aSi}} \cdot \frac{t_W}{t_{Si}}$$

No composto  $WSi_x$ ,  $N_W$  é igual a 1 e  $N_{Si}$  é o índice x. Então obtemos:

$$x = \frac{d_{Si} / M_{aSi}}{d_W / M_{aW}} \cdot \frac{t_{Si}}{t_W}$$

Substituindo os valores de  $d_{Si}$  ( $2,33 \text{ g/cm}^{-3}$ ),  $M_{aSi}$  (28,0855),  $d_W$  ( $19,3 \text{ g/cm}^{-3}$ ) e  $M_{aW}$  (183,85), encontrados na tabela periódica, resulta:

$$x = 0,79 \cdot \frac{t_{Si}}{t_W}$$

Portanto, através do controle das espessuras dos filmes de Si e W depositados podemos determinar a composição do siliceto.

#### 4.5.3 - CALIBRAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SPUTTERING.

Num processo de deposição por sputtering, a composição do  $WSi_x$  é facilmente alterada variando-se a taxa de deposição do Si com relação ao W, ou vice-versa. Para variar a taxa de deposição do material de um determinado alvo precisamos variar a potência fornecida ao mesmo, ou seja, precisamos controlar a tensão aplicada ao alvo, mantendo sempre constante a pressão de Ar.

Escolhemos para o alvo de W uma das condições de sputtering na qual obtivemos filmes de boa qualidade, ou seja, 300 Watts de potência (equivale a uma tensão de 140 V no alvo) e pressão de Ar de 10 mTorr. Sabemos que nestas condições uma deposição com duração de 12 min resulta num filme de aproximadamente 2050 Å. Para o alvo de Si a única variável é a tensão aplicada no mesmo. Se aplicarmos uma tensão elevada neste alvo, maior será a taxa de deposição de Si e mais espessa será a camada de Si depositada na amostra quando a mesma passar debaixo deste alvo, resultando num filme mais rico em Si (a espessura da camada de W depositada quando a amostra passa debaixo deste alvo é constante, pois não variamos os parâmetros de deposição).

A calibração foi feita do seguinte modo: uma amostra de  $SiO_2/Si$  foi colocada na posição 4 (Fig. 3.9) e uma amostra de GaAs na posição 2. Estas duas amostras estão protegidas pelos obturadores. Com o equipamento em operação e ajustado nos parâmetros de deposição escolhidos, gira-se a plataforma de  $90^\circ$  de modo que a amostra de  $SiO_2/Si$  pare debaixo do alvo de W e a amostra de GaAs debaixo do alvo de Si. O W sobre  $SiO_2$  é facilmente retirado (para fazer degrau e medir a espessura) através da solução "W etchant type TFW", que não ataca o  $SiO_2$ . O Si sobre GaAs é retirado através de plasma de  $SF_6$ , que não ataca o GaAs. Feita a deposição, mede-se as espessuras dos filmes.

Mostramos na tabela 4.4 os dados para calibração com tensão no alvo de W de 140 V. Como as taxas de deposição são baixas com a plataforma em rotação, calibramos também para tensão no alvo de W de 220 V (tabela 4.5). A determinação do índice x foi feita de acordo com a relação do item anterior ( $x = 0,79(t_{Si}/t_W)$ ).

Com os dados das tabelas 4.4 e 4.5 obtivemos os gráficos das Figs. 4.21 (Tensão<sub>W</sub> = 140 V) e 4.22 (Tensão<sub>Si</sub> = 220 V). Uma vez escolhido o índice x, verifica-se a espessura de Si necessária para aquela composição e, no gráfico, a correspondente

TABELA 4.4 - CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE  $x$ .  
(TENSÃO DE 140 V NO ALVO DE W)

AMOSTRA	TENSÃO <sub>W</sub> [V]	TENSÃO <sub>Si</sub> [V]	$t_W$ [A]	$t_{Si}$ [A]	$x$
2101	140	330	2150	4700	1,73
2102	140	280	2000	3600	1,42
2103	140	205	2000	1950	0,77
2104	140	145	2000	850	0,34

Pressão de Ar = 10 mTorr.  
Tempo de deposição = 12 min.

TABELA 4.5 - CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE  $x$ .  
(TENSÃO DE 220 V NO ALVO DE W).

AMOSTRA	TENSÃO <sub>W</sub> [V]	TENSÃO <sub>Si</sub> [V]	$t_W$ [A]	$t_{Si}$ [A]	$x$
1902	220	340	2250	2250	0,79
1903	220	290	2250	1750	0,61
1901	220	240	2150	1200	0,44
1904	220	180	2200	700	0,25

Pressão de Ar = 10 mTorr.  
Tempo de deposição = 5 min.

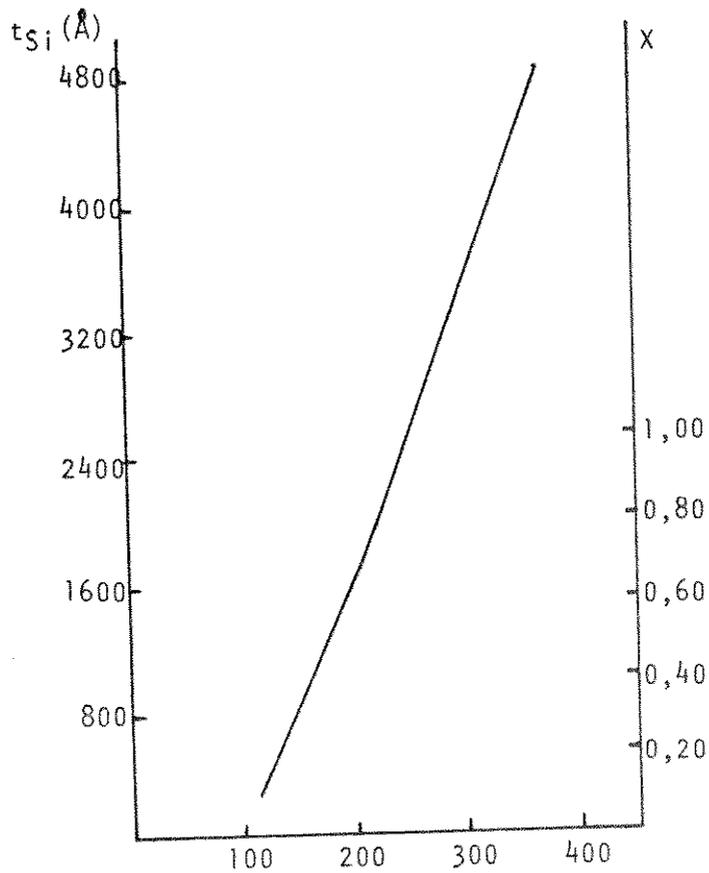


Fig. 4.21 - Espessura de Si depositado em 12 min. de processo e índice  $x$  versus tensão no alvo de Si (Tensão<sub>w</sub> = 140 V).

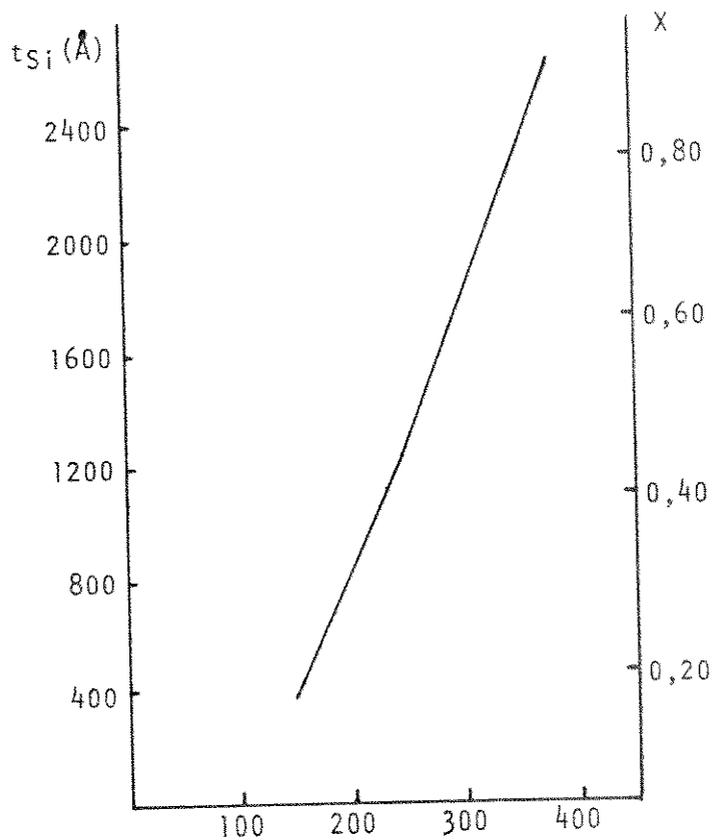


Fig. 4.22 - Espessura de Si depositado em 5 min. de processo e índice  $x$  versus tensão no alvo de Si (Tensão<sub>w</sub> = 220 V).

tensão que deve ser aplicada no alvo de Si.

#### 4.5.4 - OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DE $WSi_x$

Apresentamos a seguir os resultados obtidos para as principais amostras de interesse em nosso trabalho.

Na tabela 4.6 apresentamos os parâmetros de deposição e as características dos filmes de siliceto de tungstênio para a tensão no alvo de W de 140 V. Escolhemos índices  $x$  de 0,2 a 0,8 por serem as composições que resultaram em filmes de alta estabilidade térmica encontrados na literatura. As deposições foram feitas com pressão de Ar de 10 mTorr e sobre substratos de  $SiO_2/Si$  (medida de resistividade) e GaAs (controle da espessura). Variamos a tensão no alvo de Si para obter a composição desejada. O filme de  $WSi_x$ , formado por camadas intercaladas de W e Si, é depositado com a plataforma girando (3 RPM) e, portanto, o filme é formado somente nos momentos em que a amostra passa debaixo dos alvos de W ou Si. Isto resulta numa baixa taxa de deposição e consequente aumento do tempo de processo.

Dos dados relacionados na tabela 4.6 observamos que os valores de resistividades obtidos estão muito próximos dos resultados encontrados na literatura [4.26, 4.27]. Os resultados indicam que o aumento da quantidade de Si ( $x = 0,6$  e  $x = 0,8$ ) no composto  $WSi_x$  resulta em filmes mais resistivos. A menor resistividade para estas condições de deposição foi de  $163 \pm 3 \mu\Omega\text{cm}$  (amostra 2302, sem recozimento) com o composto  $WSi_{0,4}$ .

Um inconveniente neste conjunto de experimentos foi a baixa taxa de deposição que exigia um longo tempo de processo (50 a 65 min.) para a obtenção de filmes próximos a 2000 Å. Para solucionar este problema aumentamos a taxa de deposição com o aumento da tensão no alvo de W para 220 V. Obtivemos deste modo tempos de deposição de 21 a 30 minutos.

Os parâmetros de deposição e as características dos filmes de  $WSi_x$  para tensão no alvo de W de 220 V estão apresentados na tabela 4.7. Destes dados observamos novamente que filmes com alta resistividade são aqueles que possuem maior quantidade de Si ( $x = 0,6$  e  $x = 0,8$ ). Para filmes com baixa quantidade de Si ( $x = 0,2$  e  $x = 0,4$ ), com este conjunto de experimentos obtivemos valores menores de resistividades em

TABELA 4.6 - PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE  $WSi_x$  DEPOSITADOS SOBRE  $SiO_2/Si$ .  
(TENSÃO NO ALVO DE W DE 140 V)

AMOSTRA	INDICE	ESPESSURA DE $WSi_x$ [Å]	TAXA DE DEPOS. [Å/m.]	TEMPO DE DEPOS. [min.]	RESISTIVIDADE [ $\mu\Omega cm$ ]			
					APÓS DEPOS.	APÓS RTA por 10s		
						600°C	750°C	850°C
2301	0,2	2100	32	65	167±3	160±3	154±3	142±3
2302	0,4	1950	33	60	163±3	159±3	155±3	151±3
2303	0,6	1850	34	55	170±3	164±3	158±3	153±3
2304	0,8	1950	39	50	179±3	172±3	168±3	166±3

Pressão de Ar = 10 mTorr.

TABELA 4.7 - PARAMETROS DE DEPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FILMES FINOS DE  $WSi_x$  DEPOSITADOS SOBRE  $SiO_2/Si$ .  
(TENSÃO NO ALVO DE W DE 220 V)

AMOSTRA	INDICE	ESPESSURA DE $WSi_x$ [Å]	TAXA DE DEPOS. [Å/m.]	TEMPO DE DEPOS. [min.]	RESISTIVIDADE [ $\mu\Omega cm$ ]			
					APÓS DEPOS.	APÓS RTA por 10s		
						600°C	750°C	850°C
2601	0,2	2450	82	30	127±2	115±2	106±2	91±1
2602	0,4	2000	80	25	108±2	104±2	100±2	97±2
2603	0,6	2150	93	23	182±3	164±3	161±3	149±3
2604	0,8	2200	105	21	203±4	179±3	176±3	173±3

Pressão de Ar = 10 mTorr.

relação aos experimentos anteriores. Esta diminuição de resistividade é provavelmente devido à diminuição de incorporação de impurezas com os menores tempos de deposição. A menor resistividade nestes experimentos foi de  $108 \pm 2 \mu\Omega\text{cm}$  (amostra 2602, sem recozimento) novamente com o composto  $\text{WSi}_{0,4}$ .

No entanto, após recozimento observa-se uma redução da resistividade, resultando agora numa relação crescente entre o fator  $x$  e a resistividade. Uma explicação tentativa para a obtenção de resistividade mínima após deposição para  $x = 0,4$  pode ser a seguinte: o sputtering de Si atua como uma bomba iônica, diminuindo a pressão parcial de  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e outros radicais na câmara com o aumento da sua taxa ( $V_{\text{Si}}$ ). Este efeito causa a redução da resistividade. Como efeito paralelo temos um aumento da resistividade com a quantidade de Si no filme, resultando em resistividade mínima para  $x$  em torno de 0,4.

No próximo capítulo analisamos as características dos diodos Schottky  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$ .

#### 4.6 - REFERÊNCIAS

- [4.1] - W. E. Duckworth, "Statistical Techniques in Technological Research", (1968).
- [4.2] - V. L. Rideout, "A Review of the Theory, Technology and Applications of Metal-Semiconductor Rectifiers", Thin Solid Films, n. 48, p. 261, (1978).
- [4.3] - J. P. de Souza et al., "Ion Implantation in Gallium Arsenide MESFET Technology", IEEE, Trans. Electron. Devices, Vol. 39, n. 1, p. 166, (1992).
- [4.4] - Alexandre S. Lujan, Difusão de Enxofre em Arseneto de Gálio por Processamento Térmico Rápido, Tese de Mestrado, Instituto de Física, UNICAMP, (1991).
- [4.5] - B. J. Sealy, "Rapid Thermal Annealing of GaAs: Overview", EMIS Datareview, p. 698, March (1990).
- [4.6] - C. L. Chen et al., "Ohmic Contacts to N-type GaAs Using High-Temperature RTA for Self-Aligned Processing", Appl. Phys. Lett., Vol. 50, n. 17, p. 1179, (1987).
- [4.7] - S. R. Wilson et al., "Rapid Annealing Technology for Future VLSI", Solid State Technology, p. 185, June (1985).
- [4.8] - C. A. Armiento and F. C. Prince, "Capless Rapid Thermal Annealing of GaAs Implanted with  $\text{Si}^+$  Using an Enhanced Overpressure Proximity Method", J. Electrochem. Soc., V. 134(8), p.2010, (1987)
- [4.9] - S. J. Pearton et al., "Diffusion Phenomena and Defects Generation in Rapidly Annealed GaAs", J. Appl. Phys., n.58, p. 1500, (1985).
- [4.10] - C. W. Farley et al., J. of Electron. Materials, n. 18, p. 401, (1984).
- [4.11] - G. E. P. Box, W. B. Hunter, J. Hunter, "Statistics for

Experimenters", Wiley, New York, (1978).

[4.12] - W. G. Hunter and M. E. Hoff, "Planning Experiments to Increase Research Efficiency", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 59, n. 3, (1967).

[4.13] - S. Wolf and R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era", Lattice Press, (1986).

[4.14] - S. M. Sze, "VLSI Technology", McGraw-Hill, (1983).

[4.15] - Application Note, "Four-Point Probe Measurements - Geometrical Considerations", Resistivity Probe, n. 304, Veeco.

[4.16] - F. M. Smits, "Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe", The Bell System Technical Journal, p. 711, May, (1958).

[4.17] - P. Petroff et al., "Microstructure, Growth, Resistivity and Stresses in Thin W Films Deposited by RF Sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 44, n. 6, p. 2545, (1973).

[4.18] - R. S. Wagner et al., "Tungsten Metallization for LSI Application", J. Vac. Sci. Technol., Vol.11, n. 3, p. 582, (1974).

[4.19] - N. Susa et al., "Properties of W Film Deposited on GaAs by RF Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc.:SOLID STATE SCI. and TECHNOL., Vol. 132, n. 9, p. 2245, (1985).

[4.20] - S. Basaviah et al., "Superconductivity in  $\beta$ -Tungsten Films", J. Appl. Phys., n. 39, p. 5548, (1968).

[4.21] - N. F. Mott, Adv. Phys., 13, p. 325, (1964).

[4.22] - A. M. Haghiri-Gosnet et al., "Stress and Microstructure in W Sputtered Thin Films", J. Vac. Sci. Technol., August, (1989).

[4.23] - R. C. Sun et al, "Internal Stresses and Resistivity of Low-voltage Sputtered W Films", J. Appl. Phys., Vol. 44, n. 3, p.

1009, (1973).

[4.24] - J. Y. Josefowicz et al., "High-temperature Stable W/GaAs Interface and Application to MESFETs and Digital Circuits" J. Vac. Sci. Technol., B5, n. 6, p. 1707, (1987).

[4.25] - T. Ohnishi et al., "Characterization of  $WSi_x$ /GaAs Schottky Contacts", Appl. Phys. Letters, n. 43, p. 600, (1983).

[4.26] - A. Callegari et al., " $WSi_{0.11}$  Schottky Gates for GaAs MESFETs", J. Appl. Phys., n. 61(5), p. 2054, (1987).

[4.27] - J. Willer et al., "Characterization of  $WSi_x$  Gate Metal Process for GaAs MESFETs", Appl. Surface Sci., n. 38, p. 548, (1989).

## CAPÍTULO 5

### FABRICAÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY DE W/GAAS E WSi<sub>x</sub>/GAAS E ANÁLISE DA ESTABILIDADE TÉRMICA

A crescente procura de alta performance em dispositivos tais como MESFETs, em termos de potência e alta frequência, tem levado ao desenvolvimento de estruturas onde é essencial contatos estáveis após tratamentos térmicos.

Contatos de barreira Schottky de tungstênio e seus compostos sobre substratos de GaAs tem sido atualmente pesquisados para o uso como porta de transistores MESFET. Na tecnologia auto-alinhada, cuja estrutura compreende regiões N<sup>+</sup> de fonte e dreno situadas próximas à porta (itens 1.2 e 1.2.1), é necessário um recozimento a elevadas temperaturas para ativação dos íons implantados nestas regiões. O terminal de porta serve como máscara para a implantação iônica e, como o mesmo é processado antes da implantação dos íons, deve suportar o recozimento sem degradar as características elétricas da barreira Schottky.

Interdifusão entre o material de porta e o substrato de GaAs é o principal obstáculo no avanço da tecnologia auto-alinhada do MESFET/GaAs.

A etapa final deste trabalho foi dedicada à fabricação de diodos de barreira Schottky W/GaAs e WSi<sub>x</sub>/GaAs e análise de estabilidade térmica dos mesmos após tratamento térmico a elevadas temperaturas. Usamos os filmes de tungstênio e siliceto de tungstênio, desenvolvidos na etapa anterior, para o processamento dos diodos.

#### 5.1 - RECOZIMENTO PARA MESFET COM PORTA AUTO-ALINHADA (SAG MESFET)

Em dispositivos SAG ("Self-Aligned Gate") MESFETs, recozimentos subsequentes à implantação iônica são realizados em forno convencional (FA - "Furnace Annealing") ou em sistemas de tratamento térmico rápido (RTA - "Rapid Thermal Annealing").

O RTA atua com o objetivo de reduzir a degradação das interfaces metal/GaAs e dielétrico/GaAs. Ambos Ga e As são extremamente reativos com a maioria dos metais. A meta é diminuir

a extensão de prováveis reações limitando severamente o tempo de recozimento. Por outro lado, diferenças nas características mecânicas e térmicas dos filmes, com relação ao substrato de GaAs, podem ocasionar stress e desprender o filme do substrato durante recozimento. Este problema é geralmente acentuado com o uso do RTA, cujo aquecimento e resfriamento são muito rápidos (de 1 a 4 segundos) [5.1].

A temperatura de recozimento usada para ativação pós-implantação depende do tipo de íon que está sendo implantado, da dose do mesmo, e da energia de implantação. Silício e selênio são os íons doadores geralmente implantados em GaAs, enquanto que os íons aceitadores mais usados são os de berílio e magnésio. O silício tornou-se o doador preferido para implantação em GaAs devido à sua massa relativamente pequena (reduz danos à rede cristalina), consegue-se alta ativação eletrônica após recozimentos a moderadas temperaturas ( $T < 900^{\circ}\text{C}$ ) e, além disso, possui baixa difusividade que é ideal para o controle de dopagens rasas [5.2].

MESFETs submicron requerem perfis rasos de dopantes para controle da carga na região de canal. O controle pode ser obtido simplesmente reduzindo a energia dos íons implantados ou implantando a energias convencionais ( $>30\text{ KeV}$ ) mas usando espécies moleculares ( $\text{SiF}^+$  ao invés de  $\text{Si}^+$ ) [5.2].

Magerlein e colaboradores [5.3] fabricaram dispositivos MESFETs de enriquecimento (E) e depleção (D), sendo os canais implantados com íons  $^{47}\text{SiF}^+$  (ativação similar à do  $^{29}\text{Si}^+$  e permite implantações rasas) e energia de implantação de  $85\text{ KeV}$ . As doses usadas para obter os tipos E e D eram de  $1,5 \cdot 10^{12}$  e  $2,5 \cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ , respectivamente. As implantações de canal foram ativadas em forno convencional a  $850^{\circ}\text{C}$  por 20 min. num sistema com sobre-pressão de As. As regiões de fonte/dreno foram implantadas com perfil um pouco mais profundo usando energia de  $100\text{ KeV}$  ( $^{47}\text{SiF}^+$ ) com dose de  $3,5 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ . A implantação de fonte/dreno foi ativada com recozimento a  $800^{\circ}\text{C}$  por 10 min. para minimizar possíveis interações entre o metal de porta e o canal no GaAs. Recozimentos subsequentes à implantação iônica, quando realizados em fornos convencionais, geralmente usam temperaturas menores ou iguais a  $850^{\circ}\text{C}$  e, recozimentos em sistemas RTA, utilizam temperaturas entre  $800^{\circ}\text{C}$  e  $950^{\circ}\text{C}$  [5.2].

Dispositivos SAG MESFETs (porta de tungstênio) foram desenvolvidos por Josefowicz e colaboradores [5.4] com dose de implantação de canal de  $1,6 \cdot 10^{12}$  a  $3,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  e energia de implantação entre 40 e 60 KeV. A implantação de fonte e dreno para estrutura auto-alinhada foi realizada com dose de  $3,0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  e energia de 80 KeV. Esta implantação foi ativada por recozimento RTA a  $975^\circ\text{C}$  por 7 segundos.

O uso de temperaturas muito elevadas para recozimento pós-implantação pode resultar numa maior ativação eletrônica dos íons, mas isto não é prático para o MESFET com estrutura auto-alinhada, desde que altas temperaturas levam à degradação da metalização de porta durante o processo de recozimento.

#### 5.1.1 - EXPERIMENTO DE RECOZIMENTO APÓS IMPLANTAÇÃO IÔNICA

Realizamos um conjunto de recozimentos de amostras de GaAs implantadas com  $^{29}\text{Si}^+$  com o objetivo de verificar a porcentagem de ativação eletrônica dos íons implantados, e comparar estes dados com os obtidos na literatura.

As amostras foram implantadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul com dose de  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  e energia de implantação de 30 KeV.

Os recozimentos foram realizados no forno RTA descrito no item 4.1.4.3 e as condições são aquelas mencionadas no item 4.1.4.7. Utilizamos o mesmo porta-amostra com fonte de As que foi usado para recozer os filmes de  $\text{W/SiO}_2$  e que será usado para tratamento térmico dos diodos  $\text{W/GaAs}$ . As temperaturas e tempos de recozimento foram  $800^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$  e  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

As medidas de concentração dos portadores foram obtidas a partir da técnica de efeito Hall [5.5]. O equipamento para caracterização está instalado no CPqD-TELEBRAS. Para cada temperatura/tempo de recozimento utilizamos duas amostras distintas.

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

$$\text{AC}\% = \frac{\text{concentração de portadores}}{\text{dose implantada}} \times 100$$

Apresentamos na tabela 5.1 os resultados de ativação elétrica com os respectivos parâmetros de recozimento.

Destes dados observamos que o uso de temperaturas mais elevadas para recozimentos RTA resulta numa maior porcentagem de ativação elétrica dos íons implantados. Souza [5.2] realizou recozimentos em fornos RTA a 850°C/10s em amostras semelhantes às do nosso experimento (íons  $^{29}\text{Si}^+$ , dose =  $1.10^{19}\text{cm}^{-2}$ , 30 KeV) e obteve ativação elétrica próxima a 30% (Fig. 5.1). No nosso experimento, para 850°C/10s, obtivemos ativação elétrica de 50% e 57%. Possíveis explicações para este resultado superior são: diferenças nas condições de recozimento (sobre-pressão de As no nosso caso) ou ainda, erro na dose de implantação iônica. Diferenças na temperatura dos dois sistemas também pode ser uma causa parcial.

Portanto, verificamos que alta ativação eletrônica pode ser conseguida utilizando-se temperaturas de recozimentos compatíveis com aquelas usadas em tratamento térmico para fabricação de MESFETs auto-alinhados, ou reversamente, as portas devem apresentar estabilidade para recozimentos até a faixa de 800 a 850°C.

### 5.1.2 - ESCOLHA DA FAIXA DE TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

A análise de estabilidade térmica dos diodos W/GaAs e  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$  foi feita numa faixa de temperatura convenientemente escolhida, de acordo com os dados da literatura (recozimentos para MESFET com estrutura auto-alinhada) e com os dados do experimento de recozimento após implantação iônica (item anterior).

As medidas dos parâmetros elétricos dos diodos após deposição, ou seja, sem tratamento térmico no forno RTA, referem-se a diodos que sofreram apenas o recozimento a 460°C/30s, em forno convencional, para sinterização do contato ôhmico de Au-Ge/Ni.

O primeiro recozimento em forno RTA é realizado a 600°C/10s. Nesta temperatura o substrato de GaAs não apresenta evaporação de As da superfície, que acontece para temperaturas maiores que cerca de 630°C [5.5]. O próximo recozimento RTA é feito a 750°C/10s e, neste caso, podemos avaliar a eficiência do porta-amostra com sobre-pressão de As. Por último, realizamos

TABELA 5.1 - RESULTADOS DE ATIVAÇÃO ELÉTRICA PARA DIVERSOS RECOZIMENTOS.

ATI VAÇÃO ELÉTRICA	PARAMETROS DE RECOZIMENTO		
	800 °C/10s	850 °C/5s	850 °C/10s
AMOSTRA 1	45%	50%	50%
AMOSTRA 2	48%	51%	57%

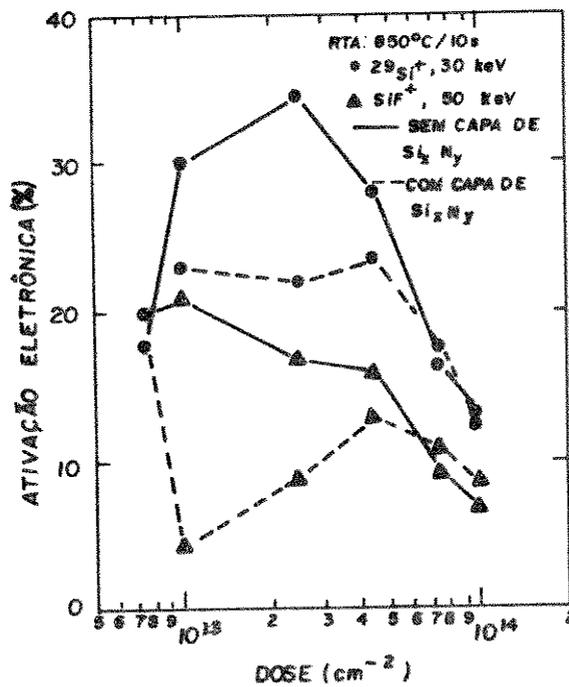


Fig. 5.1 - Ativação elétrica de Si<sup>+</sup> e SiF<sup>+</sup> para implantações com diferentes doses e RTA a 850 °C/10s [5.21].

recozimentos a  $850^{\circ}\text{C}/10\text{s}$  que, no nosso caso, apresenta alta eficiência na ativação eletrônica dos íons implantados (caso esteja-se fabricando transistor MESFET) e também está de acordo com a faixa de temperatura obtida na literatura para recozimento RTA ( $800^{\circ}\text{C} < T < 950^{\circ}\text{C}$ ) [5.2].

## 5.2 - FABRICAÇÃO DOS DIODOS E RECOZIMENTO

Damos o nome de etapas de processo às diversas fases do processamento das amostras, tais como metalizações, fotografação, recozimentos, entre outras.

A fabricação dos diodos consiste ao todo de seis etapas diferentes de processo, não considerando a limpeza do cristal no início do processo.

As etapas de processo na fabricação dos diodos são as seguintes:

1 - Deposição do filme fino de tungstênio, ou de siliceto de tungstênio, sobre todo o substrato de GaAs previamente limpo. Os filmes possuem espessura de aproximadamente 2000 Å e são depositados por sputtering tipo magnetron.

2 - Fotografação para definição dos diodos. Os diodos são círculos com  $200\ \mu\text{m}$  de diâmetro espaçados de  $500\ \mu\text{m}$ .

3 - Ataque ao filme exposto. Realizado através de plasma de  $\text{SF}_6$  ou banho úmido.

4 - Recozimento em forno RTA com sobre-pressão de As. As amostras são distintas para cada recozimento.

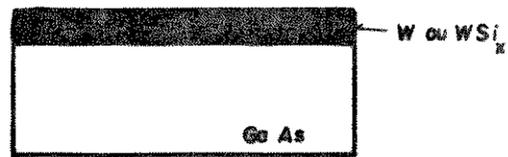
5 - Deposição de Au-Ge/Ni no lado da amostra onde não há metalização de tungstênio.

6 - Sinterização a  $460^{\circ}\text{C}$  por 30 segundos para formação do contato ôhmico. Realizado em forno convencional com ambiente de nitrogênio ultra puro.

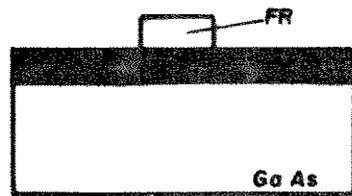
A Fig. 5.2 mostra as etapas de processo na fabricação dos diodos.

### 5.2.1 - LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

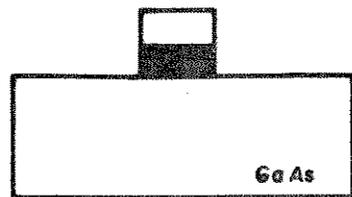
O substrato de GaAs usado é do tipo n, orientação (100), e resistividade de  $10^{-1}\ \Omega\text{cm}$  ( $n \cong 1,6 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ ). Após a fotografação e ataque ao filme exposto, o substrato é clivado em



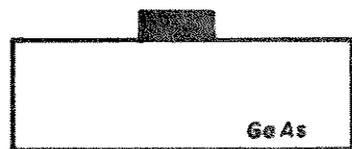
(a)



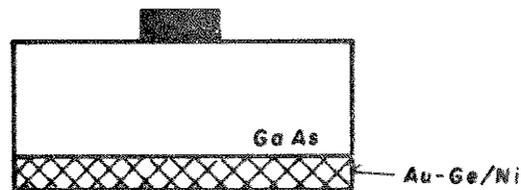
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 5.2 - Etapas de processo para fabricação de diodos Schottky.

Schottky.

(a) - Deposição de filme fino de W ou  $WSi_x$ .

(b) - Fotogravação para definição dos diodos Schottky.

(c) - Ataque ao filme exposto.

(d) - Remoção do fotorresiste e recozimento RTA.

(e) - Metalização Au-Ge/Ni e sinterização para formação

de contato ôhmico.

amostras de aproximadamente 5 x 5 mm.

As etapas de limpeza das amostras de GaAs compreendem a limpeza com solventes orgânicos (tricloroetileno, acetona, metanol e isopropanol) para remover gorduras, descrito no item 4.1.1.1, e limpeza com ácido para remover óxidos, resíduos orgânicos, ou mesmo para decapar a superfície.

As etapas de limpeza do GaAs com ácido são as seguintes:

1 - Decapagem de uma camada de 1  $\mu\text{m}$  da superfície do cristal com  $\text{H}_2\text{SO}_4(8) + \text{H}_2\text{O}_2(1) + \text{H}_2\text{O}(\text{DI})(1)$  por 60 segundos a temperatura ambiente. Este ataque é necessário para retirar possíveis defeitos gerados no seu polimento.

2 - Enxaguar em  $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$  por 10 min.

3 - Secar em  $\text{N}_2$  ultra puro.

Podemos guardar o cristal após esta limpeza, porém a sua exposição durante longo tempo à atmosfera provocará oxidação da superfície. Antes da deposição este óxido deve ser removido.

4 - Remoção do óxido na superfície com  $\text{HCl}(1) + \text{H}_2\text{O}(\text{DI})(1)$  por 60 segundos.

5 - Enxaguar em  $\text{H}_2\text{O}(\text{DI})$  por 5 min.

6 - Secar em  $\text{N}_2$  ultra puro.

Ambas as soluções ácidas mantêm a morfologia da superfície do cristal inalterada, ou seja, polida e brilhante.

Após a última limpeza com ácido, a amostra deve ser imediatamente colocada dentro da câmara de sputtering.

## 5.2.2 - FOTOGRAVAÇÃO PARA DEFINIÇÃO DOS DIODOS

A fotogravação é um processo fotográfico no qual uma fina camada de fotorresiste é espalhada sobre a amostra que vai ser fotogravada. O fotorresiste é sensibilizado com a imagem da máscara de fotogravação e revelado a seguir.

Usamos fotorresiste positivo tipo S-1400-31 fabricado pela Shipley. O espalhamento do fotorresiste é feito com o uso de uma centrífuga ("spiner") a 5000 RPM por 30 segundos, resultando numa fina camada de aproximadamente 1.5  $\mu\text{m}$  de espessura. A seguir a amostra é curada ("pré-bake"), para secagem do fotorresiste, numa temperatura de 90°C por 25 minutos.

A amostra é exposta com a imagem da máscara CFD 200 N -

círculos de 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro espaçados de 500  $\mu\text{m}$ ). A exposição é feita com luz ultra-violeta a 10 mWatts/cm<sup>2</sup> de potência por 10 segundos, em uma fotoalinhadora.

Após a exposição é feita a revelação do fotorresiste. O revelador usado é o 454 (fabricado pela Shipley) com tempo de 10 segundos. Durante a revelação o revelador irá dissolver todo o fotorresiste que foi sensibilizado (exposto), deixando sobre a amostra apenas o fotorresiste não sensibilizado. Deste modo, conseguimos áreas expostas na superfície da amostra (metal W ou  $\text{WSi}_x$ ).

A seguir a amostra é enxaguada em água DI para retirar resíduos do revelador e seca com jato de  $\text{N}_2$  ultra puro. A amostra é novamente colocada na estufa para cura ("pós-bake") a 120°C por 25 minutos, com o objetivo de aumentar a aderência do fotorresiste à amostra.

### 5.2.3 - ATAQUE AO FILME FINO DE W OU $\text{WSi}_x$

O ataque ao filme fino de W ou  $\text{WSi}_x$  exposto após fotografação foi feito através de uma solução alcalina ("tungsten etchant - type TFW") ou plasma ("plasma etching") de  $\text{SF}_6$  num "barrel etcher". A configuração deste equipamento consiste de uma câmara cilíndrica na qual potência RF é aplicada por eletrodos metálicos colocados no interior da mesma. Um "etch tunnel" (cilindro metálico perfurado) é colocado dentro da câmara e serve para confinar o plasma na região entre o cilindro perfurado e a câmara [5.6]. As amostras podem ser colocadas num suporte apropriado ou sobre o cilindro perfurado, próximo ao centro da câmara. As espécies reativas criadas pelo plasma se difundem para o "etch tunnel", mas os íons energéticos e elétrons do plasma não entram nesta região. Como não há bombardeamento iônico, o ataque é quase puramente químico.

O equipamento usado para ataque dos nossos filmes é um "barrel etcher" fabricado pela PLASMA TECHNOLOGY e está instalado no Instituto de Física da UNICAMP, LPD, sala 39. Os parâmetros de operação utilizados foram: potência RF = 100 Watts e pressão de  $\text{SF}_6$  = 100 mTorr. Com estes parâmetros o tempo de ataque varia de 1 a 5 minutos (taxa de ataque de 2000 Å/min. para W e 400 a 2000 Å/min. para  $\text{WSi}_x$ , dependendo do valor de x). O término do ataque é

determinado quando, visualmente, nota-se o desaparecimento do filme (cor dourada) e o aparecimento da superfície do substrato (cor cinza).

Após o ataque retira-se com acetona o fotorresiste restante sobre a amostra.

#### 5.2.4 - METALIZAÇÃO DE CONTATO ÔHMICO

A metalização de contato ôhmico tem como função produzir um contato ôhmico, como o próprio nome diz, de baixa resistência permitindo assim uma conexão elétrica adequada a este terminal.

A metalização utilizada para o contato ôhmico é uma composição de ouro, germânio e níquel. Usamos a liga Au-Ge (88% de Au e 12% de Ge) com pureza de 99,999% fabricado pela MRC - Materials Research Corporation. O fio de Ni possui pureza de 99,995%, marca ESPI e código K-3602 FV.

O equipamento usado para a metalização foi uma evaporadora térmica ANELVA VI-55 instalada na prédio 12 do CPqD-TELEBRÁS. Usamos 240 mg de Au-Ge que fornece aproximadamente 2000 Å de espessura e 50 mg de Ni que fornece 500 Å de espessura, para cada evaporação térmica. Antes do processo de evaporação as amostras são submetidas à limpeza orgânica conforme item 4.1.1.1.

O procedimento para a evaporação consiste em aquecer a amostra a aproximadamente 120°C por 30 minutos (dentro da câmara) para que ocorra evaporação de H<sub>2</sub>O que possa estar na superfície. Espera-se que a temperatura diminua para 60°C e inicia-se a evaporação. Primeiro evapora-se o Au-Ge com a corrente de filamento em cerca de 30 A e, em seguida, evapora-se o Ni com corrente de filamento entre 35 e 40 A. O vácuo utilizado é da ordem de 10<sup>-8</sup> Torr.

O simples fato de depositar o metal de contato ôhmico na superfície da amostra não resulta em um contato ôhmico de baixa resistência. Neste caso, para a formação do contato ôhmico é necessário o aquecimento da amostra. Esse processo de aquecimento é chamado de "alloy" de contato. Com o processo de aquecimento o Ge irá se difundir no cristal, formando uma camada superficial muito dopada e bastante rasa. Essa camada possibilita o tunelamento de elétrons entre o metal e o semicondutor, produzindo

um contato ôhmico de baixa resistência (resistência específica de contato  $\approx 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ ). O níquel tem a finalidade de evitar o aglutinamento do ouro durante o aquecimento. O Au é escolhido para a metalização devido sua alta condutividade elétrica.

A sinterização de contato é feita num forno convencional THERMCO instalado na prédio 12 do CPqD-TELEBRÁS. O forno é mantido a  $548^\circ\text{C}$  e por ele passa  $\text{N}_2$  ultra puro com fluxo de 2 l/min. A amostra é colocada numa barquinha de quartzo que tem acoplado um termopar. A barquinha e a amostra são conduzidas para a região central do forno e espera-se a temperatura atingir  $460^\circ\text{C}$ . Uma vez atingida esta temperatura, inicia-se a cronometragem de 30 segundos. Após este tempo (temperatura atinge  $464^\circ\text{C}$ ) retira-se a barquinha do interior do forno e espera-se a temperatura diminuir para aproximadamente  $60^\circ\text{C}$  e, a seguir, retira-se a amostra da barquinha.

#### 5.2.5 - RECOZIMENTO PARA ANÁLISE DE ESTABILIDADE TÉRMICA

As propriedades elétricas dos diodos fabricados foram estudadas com relação à estabilidade térmica quando submetidos a tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. Os recozimentos foram realizados no sistema RTA descrito no item 4.1.4.3. O porta-amostra fabricado para evitar a fuga de As das amostras para recozimentos a altas temperaturas e as condições de recozimento estão mencionadas nos itens 4.1.4.5 e 4.1.4.7, respectivamente.

Inicialmente, os tratamentos térmicos foram realizados a  $600^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$  e  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Usamos sempre amostras distintas para cada recozimento. Posteriormente, como veremos no item 5.4, houve a necessidade da escolha de outras temperaturas e tempos de recozimento para obter uma análise mais precisa do comportamento dos diodos em temperaturas elevadas. Escolhemos nesta etapa recozimentos a  $600^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $800^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$  e  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Finalmente, tratamentos térmicos foram realizados a  $820^\circ\text{C}/5\text{s}$ ,  $820^\circ\text{C}/10\text{s}$ ,  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$  e  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ , de acordo com um planejamento fatorial.

### 5.3 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DIODOS

A caracterização elétrica dos diodos, que compreende as

análises de altura de barreira Schottky, fator de idealidade e resistência série, foram feitas com um analisador de parâmetros de dispositivos semicondutores, da marca HP e modelo HP-4145B. O equipamento é basicamente constituído por um conjunto de fontes de tensão e corrente programáveis, um teclado para entrada de dados e programação e um tubo de raios catódicos para visualização. Acoplado ao HP-4145B há uma estação de pontas (fabricada pela Wentworth Labs) para fazer os contatos elétricos com os diodos e uma "plotter" (marca HP - modelo Color-Pro).

### 5.3.1 - MEDIDAS DE ALTURA DE BARREIRA SCHOTTKY ( $\phi_B$ ) E FATOR DE IDEALIDADE (n)

Diodos Schottky possuem característica corrente-tensão dada pela teoria da emissão termoiônica. De acordo com esta teoria e com o método descrito no item 2.4.1, determinamos  $\phi_B$  e n através das equações:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{A^* T^2}{J_0}\right) \qquad n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln J)}$$

Os valores de  $\frac{dV}{d(\ln J)}$  e  $J_0$  são obtidos da curva característica J x V do diodo traçada graficamente no HP-4145B. O eixo vertical (logarítmico) representa a densidade de corrente J (= corrente direta  $I_F$  / área do diodo) com variação de  $1 \cdot 10^{-7}$  a  $1 \cdot 10^0$  A/cm<sup>2</sup>. O eixo horizontal (linear) representa  $V_F$  (tensão direta) com variação de 0 a 0,5 V. A Fig. 2.11 mostra um exemplo típico de uma característica J x V.

Cada amostra possui aproximadamente 60 diodos disponíveis para análise. Destes diodos somente 5 eram escolhidos para medidas. Os diodos escolhidos situavam-se próximos a cada vértice da amostra (geralmente quadrada) e um na região central.

Conhecendo-se os 5 valores de  $\phi_B$  e os 5 valores de n, calculamos o valor resultante através da seguinte equação [5.7]:

$$x = \bar{x} \pm t_{1-\alpha} (f) \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \qquad (5.1)$$

onde x representa  $\phi_B$  ou n resultante,  $\bar{x}$  é a média dos 5 valores obtidos, n é o número de medidas e  $\sigma_{n-1}$  representa o desvio-padrão. A quantidade  $t_{1-\alpha} (f)$  (distribuição de Student),

para um número de graus de liberdade igual a  $f = n - 1$  e probabilidade  $\alpha$ , encontra-se na tabela 2 da referência [5.7]. Escolhendo-se  $\alpha = 0,05$ , garantimos que 95% das medidas estão dentro do resultado final. A equação acima considera apenas o erro experimental, pois quando se usa equipamentos de alta precisão o erro experimental é maior que o erro da escala do equipamento [5.7].

### 5.3.2 - MEDIDAS DE RESISTÊNCIA SÉRIE

A determinação da resistência série ( $R_s$ ) dos diodos usa o método corrente-tensão descrito no item 2.4.2. De acordo com este método, temos a equação:

$$I_F \frac{dV}{dI_F} = R_s I_F + \frac{nkT}{q}$$

Usando novamente o HP-4145B, traçamos um gráfico  $I_F (dV/dI_F) \times I_F$ . A inclinação da reta representa a resistência série. No eixo vertical colocamos  $I_F (dV/dI_F)$  com variação de 0 a 0,5 V. O eixo horizontal representa  $I_F$  com variação de 0 a 40 mA. A Fig. 2.12 mostra um exemplo típico de uma característica  $I_F (dV/dI_F) \times I_F$ .

As amostras para medidas de  $R_s$  foram as mesmas utilizadas para medidas de  $\phi_B$  e  $n$ . Novamente, somente 5 diodos foram escolhidos para medidas. Conhecendo-se os 5 valores de  $R_s$ , calculamos o valor resultante através da equação (5.1).

### 5.4 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aplicações práticas dos diodos Schottky, tais como porta de transistor MESFET auto-alinhado, exigem que diversos requisitos sejam satisfeitos. Os diodos devem possuir elevada altura de barreira Schottky ( $\phi_B$  maior que 0,70 eV), fator de idealidade próximo à unidade (significa diodo ideal com fluxo de corrente via emissão termoiônica) e pequena corrente de fuga. Estabilidade térmica da interface metal-semicondutor após recozimento é um requisito essencial.

Apresentamos neste item somente os resultados obtidos para as principais amostras de interesse.

#### 5.4.1 - OBTENÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY W/GaAs PRIMEIRA SÉRIE

As deposições de filmes finos de tungstênio sobre substratos de GaAs foram realizadas simultaneamente com as deposições dos filmes de W sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Portanto, dentro da câmara de sputtering, junto com os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  eram colocados substratos de GaAs. Após a deposição do filme de tungstênio, fabrica-se os diodos de acordo com as etapas descritas no item 5.2. O ataque ao filme fino de W exposto após fotografação foi feito através de solução alcalina.

A primeira série de fabricação de diodos W/GaAs foi realizada em conjunto com a segunda série de obtenção de filmes finos de W depositados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (item 4.4.2), ou seja, as condições de deposição utilizadas para obter os filmes de W da segunda série (item 4.4.2) são as mesmas utilizadas para obter os diodos W/GaAs desta primeira série. Por simplicidade, manteve-se o mesmo número de identificação das amostras.

Na tabela 5.2 apresentamos as características elétricas dos diodos Schottky sem recozimento e com tratamento térmico. Nesta primeira série não usamos o planejamento fatorial. Notamos, a partir de uma simples verificação, que diodos fabricados a partir de filmes com alta resistividade (amostras 1308, 1302, 1307 e 1301) não apresentaram característica retificadora após recozimento a altas temperaturas. Este diodos comportaram-se como tal para recozimentos até  $600^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

Por outro lado, observamos que diodos fabricados a partir de filmes com baixa resistividade (amostra 1306 ( $\rho = 9,6 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$ ) e 1303 ( $\rho = 12,8 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$ )) apresentaram características retificadora e estabilidade térmica após recozimento a  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Houve degradação dos diodos para todas as amostras quando recozidas a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

O melhor resultado obtido neste conjunto de experimentos foi com a amostra 1306, que apresentou  $\phi_b$  de 0,77 eV e n de 1,05, após recozimento a  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Os valores de n para o restante das amostras variam de 1,05 a 1,07, característicos da estrutura metal/GaAs. Na Fig. 5.3(a) mostramos a característica JxV para os diodos da amostra 1303, onde notamos estabilidade

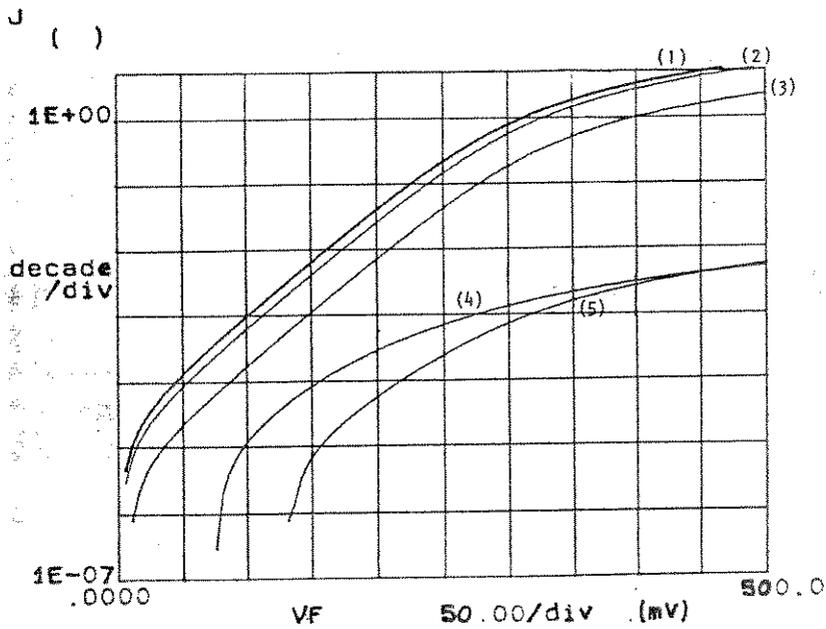
TABELA 5.2 - ALTURA DE BARREIRA E FATOR DE IDEALIDADE DOS DIODOS SCHOTTKY W/GaAs (PRIMEIRA SÉRIE).

AMOSTRA	RESISTIVIDADE SEM RECOZ. [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	ALTURA DA BARREIRA - $\phi_B$ [eV]		
		SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s
1306	9,6	0,69	0,69	0,77
1303	12,8	0,68	0,69	0,73
1308	143	0,79	0,76	***
1302	15,5	0,68	0,68	***
1307	691	0,79	0,71	***
1301	78	0,74	0,75	***

AMOSTRA	RESISTIVIDADE SEM RECOZ. [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]	FATOR DE IDEALIDADE - n		
		SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s
1306	9,6	1,05	1,05	1,05
1303	12,8	1,06	1,06	1,06
1308	143	1,06	1,06	***
1302	15,5	1,07	1,06	***
1307	691	1,05	1,05	***
1301	78	1,05	1,05	***

Obs: Quando não mencionado, erro é menor que 0,01.  
 \*\*\* - Diodos sem característica retificadora.

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
500W/10mTORR

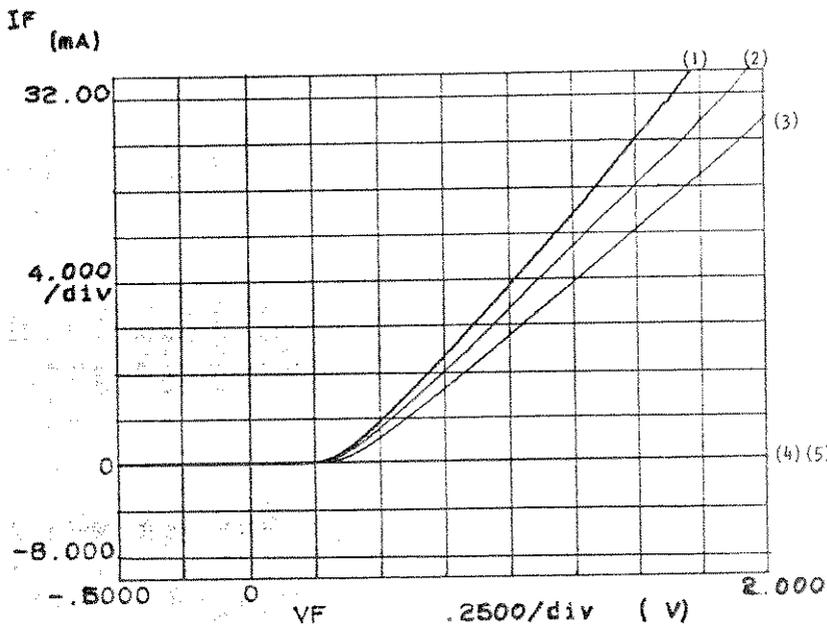


- AMOSTRA 1303
- (1) - SEM RECOZ.
  - (2) - 600°C/10s
  - (3) - 750°C/10s
  - (4) - 800°C/10s
  - (5) - 850°C/10s

$$J \text{ (A/cm}^2\text{)} = I_F / 3.14E-4$$

Fig. 5.3(a) - Curvas características JxV de diodos da amostra 1303 para várias temperaturas de recozimento.

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
500W/10mTORR



- AMOSTRA 1303
- (1) - SEM RECOZ.
  - (2) - 600°C/10s
  - (3) - 750°C/10s
  - (4) - 800°C/10s
  - (5) - 850°C/10s

Fig. 5.3(b) - Curvas características IxV de diodos da amostra 1303 para várias temperaturas de recozimento.

térmica até 750°C.

#### 5.4.1.1 - DISCUSSÃO

As características elétricas obtidas nesta primeira série de experimentos, para diodos de filmes de baixa resistividade, satisfazem os requisitos básicos destes dispositivos. Apresentaram  $\phi_B$  de 0,68 a 0,69 eV sem tratamento térmico e  $\phi_B$  de 0,73 a 0,77 eV após recozimento a 750°C/10s. Este aumento de  $\phi_B$  após recozimento dos diodos é provavelmente devido ao recozimento de danos na superfície do cristal causados pelo sputtering [5.8]. Os valores de  $\phi_B$  para os diodos de filmes de alta resistividade (0,74 a 0,79 eV) diminuem após tratamento térmico a 600°C/10s, possivelmente devido a mudanças estruturais nos filmes, pois os mesmos, como vimos, apresentam a fase metaestável  $\beta$ -W. Contudo, a contribuição das mudanças estruturais (transformação da fase  $\alpha$ -W para  $\beta$ -W, por exemplo) sobre as propriedades elétricas dos diodos não são evidentes [5.9].

Os valores de  $n$  (1,05 a 1,06) para diodos de filmes de baixa resistividade são próximos à unidade e garantem que o fluxo de corrente seja principalmente via emissão termoiônica, característica de um retificador ideal.

A deposição de uma camada metálica sobre a superfície do GaAs, geralmente, resulta na formação de um contato retificador, ou barreira Schottky. Para a maioria dos metais depositados sobre n-GaAs a barreira situa-se na faixa de 0,70 a 0,90 eV [5.10]. A tabela abaixo apresenta as alturas de barreira para várias metalizações em n-GaAs [5.11].

METALIZAÇÃO	ALTURA DA BARREIRA [eV]
Al	0,70
Au	0,90
Pt	0,90
Ti	0,82
W	0,65
Pt/Ni	0,88
Pt/Ti	0,81
Pt/W	0,70
Ti-W	0,60
Al/Ti	0,75
Al/Ti-W	0,80

De acordo com a literatura apresentada no capítulo 1

(item 1.3.1), contatos W/GaAs foram obtidos por Josefowicz e colaboradores [5.4] através de sputtering DC magnetron. Conseguiram filmes estáveis a recozimentos em RTA a 1000°C/15s com  $\phi_B$  de 0,65 a 0,70 eV. Contatos W/GaAs depositados por sputtering DC magnetron foram obtidos por Song Dong-po e colaboradores [5.12], que apresentaram  $\phi_B$  de 0,71 eV e n de 1,03 (sem recozimento). Os diodos mostraram boa estabilidade térmica após recozimento a 850°C/15min., com  $\phi_B$  de 0,91 eV e n de 1,12.

Por outro lado, Yu e colaboradores [5.9] obtiveram diodos W/GaAs que recozidos a 500°C apresentaram  $\phi_B$  de 0,64 eV e fator de idealidade de 1,05. Recozimentos acima de 600°C resultaram num grande aumento da corrente de fuga e um aumento de n para 1,14. Posteriores recozimentos a 700°C aumentou n para 1,34 e, para 800°C, não observaram comportamento retificador do contato, mas corrente direta e reversa comparáveis e n maior do que 2.

Apesar das características elétricas estarem de acordo com os dados obtidos da literatura, conseguimos somente estabilidade térmica dos diodos para recozimento até 750°C e, acima desta temperatura, os diodos degradaram e não apresentaram características retificadoras. A Fig. 5.3(b) mostra a característica direta IxV para os diodos da amostra 1303. Notamos que os diodos comportaram-se como tal após recozimentos até 750°C e, para temperaturas maiores, praticamente não há passagem de corrente elétrica quando aplica-se tensão direta até 0,5 V.

No próximo item discutiremos os mecanismos de degradação da barreira Schottky através de medidas de corrente de fuga e resistência série, além de  $\phi_B$  e n.

De acordo com os resultados desta primeira série de experimentos, diodos fabricados a partir de filmes de baixa resistividade são os que apresentaram maior estabilidade térmica e elétrica após recozimento.

#### 5.4.2 - OBTENÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY W/GaAs - SEGUNDA SÉRIE

A segunda série na obtenção de diodos Schottky W/GaAs tem como objetivo fabricar diodos com estabilidade térmica maior do que a conseguida anteriormente, bem como confirmar os resultados de que diodos fabricados a partir de filmes de W de

baixa resistividade são os que possuem maior estabilidade térmica e elétrica.

As deposições dos filmes finos de tungstênio desta segunda série foram realizadas em conjunto com a série final de obtenção de filmes finos de W depositados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (item 4.4.3). Logo, as condições de deposição utilizadas na obtenção de filmes de W da série final (item 4.4.3) são as mesmas utilizadas para obter os diodos W/GaAs desta segunda série. Mantivemos o mesmo número de identificação das amostras. Nesta série, o ataque ao filme fino de W exposto após fotografação foi feito através de plasma de  $\text{SF}_6$ .

A caracterização elétrica foi feita através de medidas de  $\phi_B$ , n, resistência série e corrente de fuga. Medidas de resistência série foram realizadas de acordo com a descrição do item 5.3.2. A corrente de fuga foi medida com tensão reversa no diodo igual a 10 V e realizada em apenas 1 dos 5 diodos escolhidos para caracterização de cada amostra.

Na tabela 5.3 apresentamos os valores obtidos de altura de barreira e fator de idealidade dos diodos sem recozimento e com tratamento térmico até  $850^\circ\text{C}$ . Observamos boa estabilidade térmica e elétrica dos diodos para todas as amostras quando as mesmas foram recozidas até  $800^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Nenhuma amostra manteve as características elétricas quando recozidas a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

Os melhores resultados deste conjunto de experimentos foram obtidos com as amostras 2405-ab, 2407-ab e 2408-a, que suportaram recozimentos até  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$  sem apresentarem degradação das características retificadoras.

Mostramos na tabela 5.4 as medidas de resistência série e corrente de fuga. Os valores destes parâmetros tem como objetivo ajudar na discussão dos mecanismos de degradação da interface W/GaAs.

#### 5.4.2.1 - DISCUSSÃO

Os diodos obtidos nesta série foram fabricados a partir de filmes de baixa resistividade ( $8,5 \pm 0,1$  a  $9,8 \pm 0,2 \mu\Omega\text{cm}$ ), baixa concentração de oxigênio e formados predominantemente pela fase  $\alpha$ -W. Todos os dispositivos apresentaram boa estabilidade térmica e elétrica após tratamento térmico a  $800^\circ\text{C}/10\text{s}$ . As características dos diodos, em termos de  $\phi_B$  e n, melhoraram ou permaneceram

TABELA 5.3 - ALTURA DE BARREIRA E FATOR DE IDEALIDADE DOS DIODOS SCHOTTKY W/GaAs (SEGUNDA SÉRIE).

AMOSTRA	ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY - $\phi_b$ [eV]					
	SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	800 °C/10s	850 °C/5s	850 °C/10s
2403 (1)	0,66	0,69	0,72	0,80	0,67±0,04	0,58±0,01
2406 (1)	0,67	0,69	0,74	0,85±0,02	---	0,47±0,01
2401 a	0,66	0,69	0,72	0,76	0,72±0,01	0,58±0,01
2408 a	0,67	0,69	0,71	0,76	0,81±0,01	0,62±0,02
2402 b	0,67	0,69	0,74	0,78±0,01	0,53±0,04	0,47
2404 b	0,67	0,69	0,75	0,78	0,69±0,04	0,50±0,02
2405 ab	0,67	0,68	0,73	0,77	0,84±0,01	0,54±0,02
2407 ab	0,67	0,69	0,72	0,76	0,85±0,01	0,62±0,03

AMOSTRA	FATOR DE IDEALIDADE - n					
	SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	800 °C/10s	850 °C/5s	850 °C/10s
2403 (1)	1,05	1,06	1,07±0,01	1,07	2,0±0,4	2,29±0,04
2406 (1)	1,06	1,06	1,07±0,03	1,08	---	3,7±0,1
2401 a	1,06	1,06	1,07	1,07	1,34±0,04	2,33±0,03
2408 a	1,05	1,06	1,07±0,01	1,06	1,07±0,01	2,1±0,1
2402 b	1,06	1,06	1,06±0,01	1,07±0,01	2,8±0,3	3,7±0,2
2404 b	1,06	1,06	1,06	1,07±0,01	1,7±0,2	3,2±0,3
2405 ab	1,06	1,06	1,06±0,01	1,06	1,08	3,0±0,4
2407 ab	1,06	1,06	1,06	1,06	1,09	2,3±0,3

Obs: Quando não mencionado, erro é menor que 0,01.

TABELA 5.4 - CORRENTE DE FUGA E RESISTÊNCIA SÉRIE DOS DIODOS SCHOTTKY W/GaAs (SEGUNDA SÉRIE).

AMOSTRA	CORRENTE DE FUGA					
	SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	800 °C/10s	850 °C/5s	850 °C/10s
2403 (1)	1,01 $\mu$ A	472 nA	1,76 $\mu$ A	12,7 nA	17,4 $\mu$ A	203 $\mu$ A
2406 (1)	733 nA	449 nA	4,97 $\mu$ A	17,4 nA	---	2,10 mA
2401 a	1,02 $\mu$ A	421 nA	848 nA	535 nA	36,4 $\mu$ A	304 $\mu$ A
2408 a	2,66 $\mu$ A	320 nA	33 $\mu$ A	325 nA	14,9 $\mu$ A	303 $\mu$ A
2402 b	840 nA	440 nA	10,9 $\mu$ A	2,54 $\mu$ A	21,1 $\mu$ A	2,78 mA
2404 b	710 nA	364 nA	19,3 $\mu$ A	1,9 $\mu$ A	111 $\mu$ A	1,24 mA
2405 ab	904 nA	680 nA	2,8 $\mu$ A	25 nA	105 nA	424 $\mu$ A
2407 ab	723 nA	707 nA	47,3 $\mu$ A	70 nA	326 nA	92 $\mu$ A

AMOSTRA	RESISTÊNCIA SÉRIE - $R_s$ ( $\Omega$ )					
	SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	800 °C/10s	850 °C/5s	850 °C/10s
2403 (1)	6,2 $\pm$ 0,2	6,6 $\pm$ 0,7	10 $\pm$ 1	7,4 $\pm$ 0,4	7,2 $\pm$ 0,9	24 $\pm$ 2
2406 (1)	6,1 $\pm$ 0,3	6 $\pm$ 1	8,4 $\pm$ 0,3	8 $\pm$ 1	---	25 $\pm$ 2
2401 a	5,7 $\pm$ 0,5	5,9 $\pm$ 0,8	9 $\pm$ 1	26 $\pm$ 2	28 $\pm$ 2	26 $\pm$ 4
2408 a	6,4 $\pm$ 0,3	5,9 $\pm$ 0,5	9,1 $\pm$ 0,9	10 $\pm$ 2	13 $\pm$ 1	18 $\pm$ 7
2402 b	5,9 $\pm$ 0,1	6,4 $\pm$ 0,4	9 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	6,6 $\pm$ 0,9	28,3 $\pm$ 0,5
2404 b	5,7 $\pm$ 0,4	6,3 $\pm$ 0,4	13,0 $\pm$ 0,5	6 $\pm$ 1	6,5 $\pm$ 0,8	28 $\pm$ 2
2405 ab	5,7 $\pm$ 0,3	5,6 $\pm$ 0,4	8,3 $\pm$ 0,2	6,5 $\pm$ 0,5	9 $\pm$ 2	28 $\pm$ 2
2407 ab	5,3 $\pm$ 0,4	5,2 $\pm$ 0,5	7,1 $\pm$ 0,3	7,0 $\pm$ 0,6	13 $\pm$ 2	25 $\pm$ 6

praticamente constantes quando recozidos entre 600°C/10s e 800°C/10s. Diodos recozidos nesta faixa de temperatura seguiram o modelo da emissão termoiônica e mostraram características retificadoras ideais.

Por outro lado, diodos recozidos a 850°C/10s apresentaram degradação das características elétricas, com a diminuição de  $\phi_B$  para cerca de 0,47 - 0,62 eV e aumento do fator de idealidade para 2,1 - 3,7, indicando desvio do comportamento ideal da teoria da emissão termoiônica.

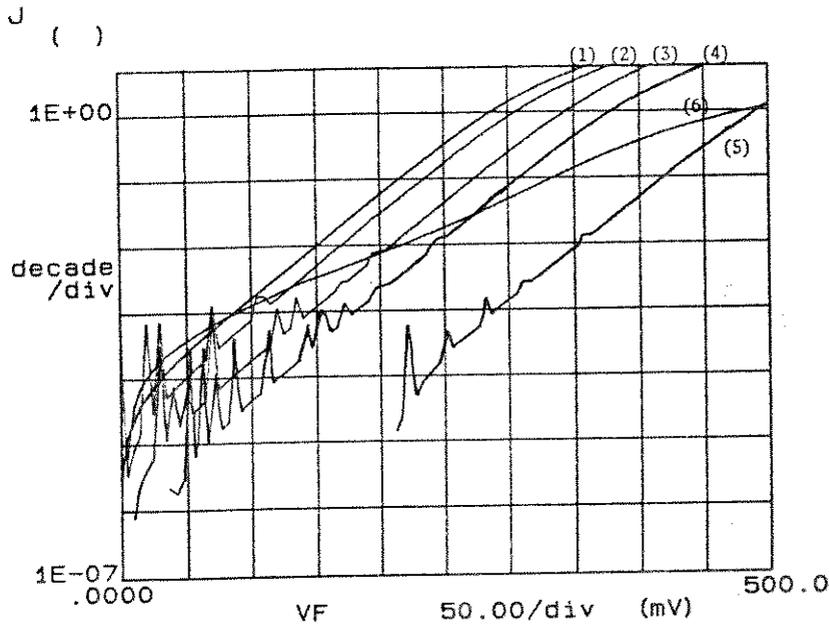
Os recozimentos a 850°C/5s indicaram que três dentre as oito amostras deste conjunto de experimentos suportaram recozimentos nesta temperatura. São elas a 2408-a, 2405-ab e 2507-ab. Destas três amostras, a 2408-a não mostrou reprodutibilidade nos resultados, pois esta foi processada com as mesmas condições e parâmetros da amostra 2401-a, que apresentou degradação para 850°C/5s ( $n = 1,34 \pm 0,04$ ). As amostras 2405-ab e 2407-ab, fabricadas separadamente mas com as mesmas condições e parâmetros de processo, foram as que apresentaram os melhores resultados de altura de barreira ( $\phi_B = 0,84 \pm 0,01 \mu\Omega\text{cm}$  e  $0,85 \pm 0,01 \mu\Omega\text{cm}$ , respectivamente) e mostraram reprodutibilidade (consistência) dos valores de  $\phi_B$  e  $n$  para os diversos recozimentos. Na Fig. 5.4(a) e 5.4(b) mostramos as características  $J \times V$  e  $I \times V$ , respectivamente, para os diodos das amostras 2407-ab, onde notamos estabilidade térmica até 850°C/5s.

O interesse na interface W/GaAs surge principalmente da procura de um contato Schottky para GaAs que seja estável a altas temperaturas. Tungstênio é o único entre os metais refratários de porta que não reage com o Ga [5.13] e, junto com os dados termodinâmicos que indicam que a formação de arsenetos de tungstênio não são energeticamente favoráveis abaixo de 1000°C [5.14], sugere uma interface relativamente não reativa.

A interface W/GaAs (100) tem sido amplamente estudada desde os trabalhos de Sinha e Poate [5.15], que observaram insignificante interdifusão de W e GaAs para temperaturas abaixo de 600°C e, para recozimentos a temperaturas mais elevadas, resultou em difusão de As para o filme de W [5.16].

De acordo com os resultados de RBS obtidos por Yu e colaboradores [5.9], filmes de W depositados sobre GaAs e recozidos acima de 650°C apresentaram difusão de W para o

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
 2407 (AB) - W/GAAS

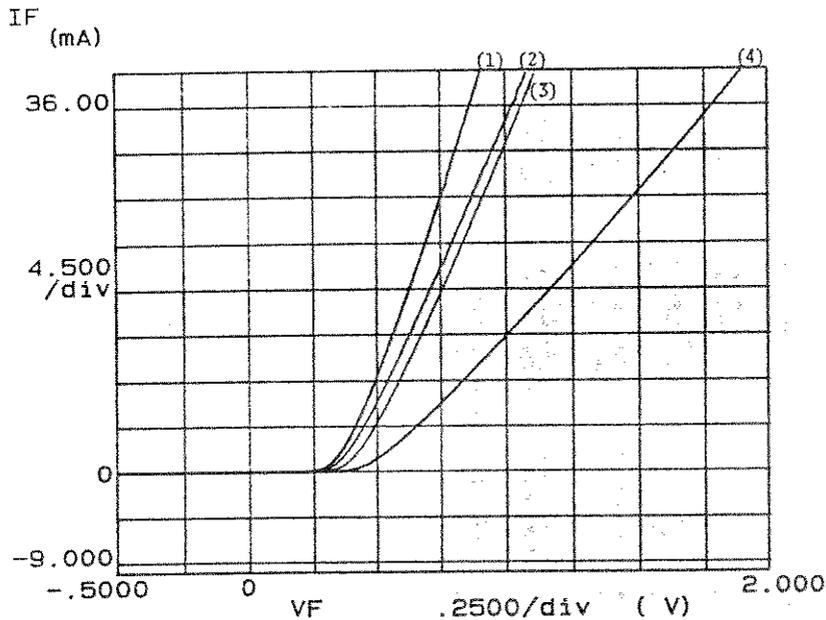


- AMOSTRA 2407-ab
- (1) - SEM RECOZ.
  - (2) - 600°C/10s
  - (3) - 750°C/10s
  - (4) - 800°C/10s
  - (5) - 850°C/5s
  - (6) - 850°C/10s

$J$  ( ) =  $IF/3.14159265E-4$

Fig. 5.4(a) - Curvas características  $J \times V$  de diodos da amostra 2407-ab para diversos tratamentos térmicos.

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
 2407 (AB) - W/GAAS



- AMOSTRA 2407-ab
- (1) - SEM RECOZ.
  - (2) - 600°C/10s
  - (3) - 750°C/10s
  - (4) - 850°C/10s

Fig. 5.4(b) - Curvas características  $I \times V$  de diodos da amostra 2407-ab para diversos tratamentos térmicos.

substrato com correspondente difusão de átomos de As (e provavelmente de Ga) para o filme de W. Desde que o W é conhecido por ser um aceitador em GaAs [5.17], supõe-se que os átomos de W difundidos no substrato mudam as propriedades eletrônicas do n-GaAs na interface.

Segundo Yu [5.9], a difusão de W afeta as propriedades elétricas dos diodos de dois modos. Primeiramente, os níveis de W apresentam uma alta concentração de centros de recombinação próximos à junção. Como resultado, há um aumento da corrente de recombinação no diodo. De acordo com a teoria da barreira Schottky estudada no capítulo 2 (item 2.3.8), a densidade de corrente de recombinação na região de carga espacial é dada por:

$$J_r = J_{ro} \exp(qV/2kT) \cdot (1 - \exp(-qV/kT)) \quad (2.33)$$

Para valores de V maiores que  $3kT/q$  o segundo termo em exponencial da equação acima aproxima-se de 0, o que resulta:

$$J_r = J_{ro} \exp(qV/2kT)$$

Portanto, o fator de idealidade para a característica direta  $J \times V$  do diodo aproxima-se de 2 quando é significativa a corrente de recombinação. A corrente de fuga (reversa) também aumenta com o aumento da corrente de recombinação [5.9].

No nosso caso notamos que o fator de idealidade aproxima-se de 2 (tabela 5.3) para as amostras 2403(1), 2401-a, 2402-b e 2404-b para recozimentos a  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$  e, para recozimentos a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ , todos os diodos apresentaram n maior do que 2. Isto significa, portanto, que é alta a corrente de recombinação para estes diodos. Observamos também, através da tabela 5.4, que há um aumento considerável da corrente de fuga para os diodos recozidos a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ , com relação aos diodos recozidos até  $800^\circ\text{C}/10\text{s}$ .

Outro modo no qual a difusão de W afeta as propriedades elétricas dos diodos é quando a concentração de átomos de W aceitadores no GaAs torna-se muito alta. Neste caso, os doadores superficiais serão significativamente compensados pelos aceitadores, resultando numa camada de alta resistividade (entre 600 e 1000 Å) na interface [5.9].

A existência desta camada resistiva foi confirmada em nosso trabalho através do cálculo da resistência série dos diodos,

baseado na descrição do item 5.3.2. Apresentamos na tabela 5.4 os valores de  $R_s$  obtidos nestes experimentos. Notamos, a menos da amostra 2401-a, pequenas variações nos valores de  $R_s$  para diodos sem recozimento e com tratamento térmico até  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$ . Aumento de até 4 vezes nos valores de  $R_s$  foram obtidos para diodos recozidos a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$ , comparado com os diodos recozidos a  $850^\circ\text{C}/5\text{s}$ . Este aumento da resistência série sugere a presença de uma camada altamente resistiva próximo à interface W/GaAs. A Fig. 5.5 mostra a característica  $I_F(dV/dI_F) \times I_F$  para os diodos da amostra 2407-ab. Notamos baixo valor de  $R_s$  para diodos sem recozimento ( $R_s = 5,3 \pm 0,4 \Omega$ ) e tratamento térmico a  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$  ( $R_s = 7,1 \pm 0,3 \Omega$ ). Alto valor de  $R_s$  foram encontrados para diodos recozidos a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$  ( $R_s = 25 \pm 6 \Omega$ ).

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, o aumento da corrente de recombinação do diodo e a formação de uma camada de alta resistividade na interface metal/semicondutor são os prováveis mecanismos de degradação da barreira Schottky após tratamento térmico a elevadas temperaturas.

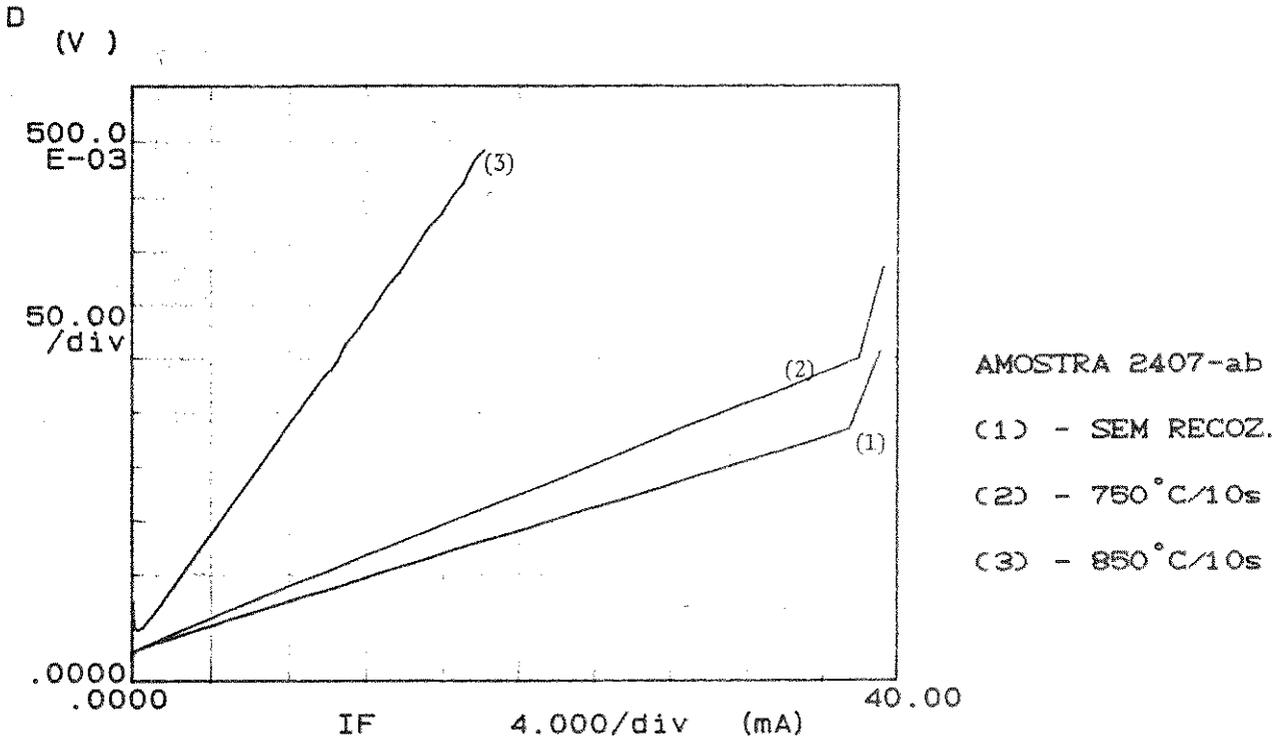
Observamos que os melhores resultados foram nitidamente obtidos com as amostras 2405-ab e 2407-ab, processadas a partir de filmes de tungstênio que possuíam a maior resistividade neste conjunto de experimentos. Possíveis explicações para este resultado superior são as diferenças nos parâmetros de deposição dos filmes que podem afetar, por exemplo, a microestrutura e o stress dos filmes de W.

#### 5.4.3 - OBTENÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY W/GaAs SÉRIE FINAL

A série final de obtenção de diodos Schottky W/GaAs tem como objetivo determinar a máxima temperatura de recozimento que o diodo suporta sem apresentar degradação das características retificadoras. Os experimentos desta série foram executados de acordo com um planejamento fatorial.

Realizamos somente uma deposição de filme de W, cujas condições foram aquelas estabelecidas no item 4.1.2. Os parâmetros de deposição foram convenientemente escolhidos de acordo com os melhores resultados de estabilidade térmica da série anterior, ou seja, a 400 Watts de potência e 10 mTorr de pressão de Ar. O ataque ao filme exposto foi feito através de plasma de  $\text{SF}_6$ . Após a

\*\*\*\*\* GRAPHICS PLOT \*\*\*\*\*  
 2407 - S.R./750-10/850-10



$$D (V) = I_F * (\Delta V_F / \Delta I_F)$$

Fig. 5.5 - Curvas características  $I_F (dV/dI_F) \times I_F$  de diodos da amostra 2407-ab para determinação de resistência série.

fabricação dos diodos (ainda sem tratamento térmico e contato ôhmico), a amostra é clivada em 12 pedaços, cada um contendo cerca de 45 diodos.

O planejamento fatorial desta série consiste de dois parâmetros, a temperatura de recozimento e o tempo de recozimento. A temperatura é representada pelo símbolo A e seus valores baixo (-) e alto (+) são 820 e 850°C, respectivamente. O tempo de recozimento é representado pelo símbolo B com níveis baixo e alto de 5 e 10 segundos, respectivamente.

Apresentamos abaixo uma tabela com os parâmetros e valores mencionados.

SÍMBOLO	PARÂMETRO	NÍVEL	
		(-)	(+)
A	TEMPERATURA DE RECOZIMENTO [°C]	820	850
B	TEMPO DE RECOZIMENTO [SEGUNDOS]	5	10

A seguir, mostramos a matriz do projeto fatorial, cuja confecção segue as mesmas regras do planejamento fatorial do capítulo anterior.

MATRIZ DO PROJETO FATORIAL

CÓDIGO	PARÂMETRO		RESULTADO
	A	B	
(1)	820	5	
a	850	5	
b	820	10	
ab	850	10	

Realizamos dois experimentos para cada código, afim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os experimentos foram executados de acordo com uma sequência aleatória, sendo: 1 - (1), 2 - ab, 3 - (1), 4 - a, 5 - ab, 6 - b, 7 - b e 8 - a.

Na tabela 5.5 apresentamos os parâmetros do projeto fatorial e as características dos diodos W/GaAs. A amostra processada recebeu a identificação 2501 e o número após a barra inclinada indica a sequência dos recozimentos.

TABELA 5.5 - ALTURA DA BARREIRA E FATOR DE IDEALIDADE DOS DIODOS SCHOTTKY W/GaAs (SÉRIE FINAL).

AMOSTRA	PARÂMETRO		RESULTADO	
	TEMPERATURA [ °C ]	TEMPO [ Seg ]	$\phi_B$ [ eV ]	n
2501	SEM RECOZIMENTO		0,67	1,06
2501	600	10	0,69	1,06
2501	750	10	0,76	1,06
PROJETO FATORIAL				
2501 /1 - (1)	820	5	0,75	1,06
2501 /3 - (1)	820	5	0,75	1,06
2501 /4 - a	850	5	0,77	1,06
2501 /8 - a	850	5	0,77	1,07
2501 /6 - b	820	10	0,76	1,06
2501 /7 - b	820	10	0,75	1,06
2501 /2 - ab	850	10	0,76±0,01	1,14±0,02
2501 /5 - ab	850	10	0,76	1,12±0,01

Obs: Quando não mencionado, erro é menor que 0,01.

Notamos, novamente, um aumento da altura da barreira de 0,67 eV (sem recozimento) para 0,69 eV (recozido a 600°C/10s) e 0,76 eV após tratamento térmico a 750°C/10s. Este aumento de  $\phi_B$  após recozimento nesta faixa de temperatura já era esperado e é provavelmente devido ao recozimento de danos na superfície do cristal causados pelo sputtering.

Nesta série não houve a necessidade de fazer uma análise dos efeitos separados de cada parâmetro, pois os diodos apresentaram resultados de  $\phi_B$  e  $n$  que são considerados tecnologicamente idênticos para recozimentos a 820°C/5s, 850°C/5s e 820°C/10s. Os valores de  $\phi_B$  após estes tratamentos térmicos apresentaram-se na faixa de 0,75 a 0,77 eV e os valores de  $n$  permaneceram em 1,06 ou 1,07. Notamos reprodutibilidade (consistência) nos valores de  $\phi_B$  e  $n$  para os diversos recozimentos. Diodos recozidos a 850°C/10s apresentaram degradação das características Schottky com a elevação do fator de idealidade para 1,12 e 1,14. Esta degradação dos diodos inviabiliza os mesmos para uso posteriores como porta de transistor MESFET auto-alinhado.

Portanto, as máximas condições (temperatura/tempo) de recozimento que os diodos suportaram sem apresentar degradação das características retificadoras foram 850°C/5s e 820°C/10s. De acordo com os resultados de ativação elétrica apresentados no item 5.1.1 (tabela 5.1), os parâmetros de recozimento de 850°C/5s produzem cerca de 50% de ativação elétrica quando implanta-se íons de  $^{29}\text{Si}^+$  numa amostra de GaAs com dose de  $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  e energia de 30 KeV. Esta alta ativação elétrica conseguida a 850°C/5s e a boa estabilidade térmica e elétrica do diodos nesta temperatura de recozimento, habilita a fabricação de transistores MESFET com porta de tungstênio auto-alinhada.

Concluimos assim que o uso de W como material de porta para MESFET é apropriado, desde que seja depositado com parâmetros otimizados (400 Watts e 10 mTorr no nosso caso) e recozido em sistema de RTA com sobrepressão de As.

A boa estabilidade térmica obtida pode ser melhor ainda na realidade devido ao seguinte fato. Como nosso termopar tem diâmetro de 0,25 mm, ele seria apropriado para medida da temperatura até 760°C, para o caso de termopar encapsulado e terminação fechada [5.21]. Acima deste valor ele mede um valor

menor que o real [5.22]. Não temos dados para afirmar qual é exatamente a máxima temperatura de leitura para o nosso tipo de encapsulamento do termopar e qual seria um eventual erro.

### 5.5 - ESTUDO INICIAL DA OBTENÇÃO DE DIODOS SCHOTTKY $WSi_x/GaAs$

O interesse em materiais de porta do tipo refratário aumentou a partir do desenvolvimento da técnica auto-alinhada para a fabricação de transistores MESFET de alta velocidade e baixa potência. O material de porta refratário que tem sido extensivamente investigado é o  $WSi_x$ , devido à sua estabilidade térmica favorável e simples ataque ao filme através de plasma de  $CF_4$  ou  $SF_6$ .

A estabilidade térmica dos contatos com silicetos de tungstênio sobre GaAs foi estudada por Cheng e colaboradores [5.18]. Obtiveram  $\phi_B$  e n, medidos por IxV, de  $0,74 \pm 0,01$  eV e  $1,15 \pm 0,04$ , respectivamente, para diodos  $WSi_{0,10}$ , e  $\phi_B = 0,70 \pm 0,01$  eV com  $n = 1,12 \pm 0,04$  para diodos  $WSi_{0,60}$ . Os contatos não apresentaram deteriorização na morfologia da interface após recozimento a  $800^\circ C$  por 10 minutos. Magerlein e colaboradores [5.19] fabricaram diodos  $WSi_{0,11}/GaAs$  através de co-sputtering DC magnetrom. Obtiveram  $\phi_B$  na faixa de  $0,73 \pm 0,03$  eV com n de  $1,18 \pm 0,11$  e estabilidade térmica após recozimento a  $800^\circ C$  por 10 minutos. Resultados semelhantes foram obtidos por Ohnishi e colaboradores [5.20] com contatos de  $WSi_{0,60}/GaAs$ , que apresentaram  $\phi_B = 0,72$  eV e estabilidade térmica a  $750^\circ C$ .

Neste trabalho fabricamos diodos  $WSi_x/GaAs$  com índices x na faixa de 0,20 a 0,80, e analisamos a estabilidade térmica dos mesmos após recozimentos a  $600^\circ C/10s$ ,  $750^\circ C/10s$  e  $850^\circ C/10s$ .

#### 5.5.1 - FABRICAÇÃO DOS DIODOS SCHOTTKY $WSi_x/GaAs$

As etapas de fabricação dos diodos são aquelas estabelecidas no item 5.2, ou seja, deposição do filme de siliceto de tungstênio, fotografação, ataque ao filme exposto, recozimento em RTA, deposição de Au-Ge/Ni e "alloy" de contato.

As condições de deposição dos filmes de  $WSi_x$  e o sistema de recozimento RTA são idênticos àqueles mencionados nos itens 4.1.2 e 4.1.4, respectivamente.

As deposições dos filmes finos de siliceto de tungstênio sobre substratos de GaAs foram realizadas simultaneamente com as deposições dos filmes de  $WSi_x$  sobre

substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (medida de resistividade) e GaAs (controle de espessura). Portanto, dentro da câmara de sputtering, junto com os substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e GaAs foram colocados substratos de GaAs para a fabricação dos diodos.

### 5.5.2 - ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características elétricas obtidas neste conjunto de experimentos de fabricação de diodos  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$  estão mostradas na tabela 5.6. Notamos que os valores de altura de barreira Schottky para diodos sem tratamento térmico RTA são, em média, menores do que aqueles conseguidos com diodos W/GaAs nas mesmas condições. Era esperado um aumento significativo de  $\phi_B$  para diodos recozidos a  $600^\circ\text{C}/10\text{s}$ , devido provavelmente ao recozimento de danos na superfície do cristal causados pelo sputtering. O aumento de  $\phi_B$  aconteceu somente para três amostras dentre as oito e, em média, houve diminuição dos valores dos mesmos. Estes valores de  $\phi_B$  (em média igual a 0,63 eV) são considerados pequenos com relação à literatura ( $\phi_B$  maior que 0,70 eV).

Os valores de fator de idealidade para os diodos  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$  sem recozimento (entre 1,10 e 1,11) e com tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}/10\text{s}$  (entre 1,13 e 1,16) estão iguais aos encontrados na literatura.

A maioria dos diodos apresentaram degradação das características Schottky após tratamento térmico a  $750^\circ\text{C}/10\text{s}$ . Os melhores resultados conseguidos foram com as amostras 2301 ( $\text{WSi}_{0,20}/\text{GaAs}$ ,  $n = 1,15$ ) e 2601 ( $\text{WSi}_{0,20}/\text{GaAs}$ ,  $n = 1,13$ ) com  $\phi_B = 0,60$  eV para ambas. Para recozimentos a  $850^\circ\text{C}/10\text{s}$  houve degradação em todas as amostras.

Notamos, através deste estudo inicial, uma indicação de melhores resultados para  $x$  menores, em concordância com alguns autores [5.18, 5.19] mas em discordância com outros [5.20].

Os resultados obtidos nestes experimentos não habilitam a fabricação de transistores MESFET com porta de siliceto de tungstênio auto-alinhada.

Comparando o W com o  $\text{WSi}_x$  no nosso trabalho, definitivamente o W apresentou vantagens quanto aos parâmetros elétricos ( $\phi_B$ ,  $n$  e resistividade) e quanto a estabilidade térmica. Estas conclusões não são finais e poderão ser diferentes após um estudo mais amplo da deposição de filmes de  $\text{WSi}_x$ .

TABELA 5.6 - ALTURA DA BARREIRA E FATOR DE IDEALIDADE DOS DIODOS SCHOTTKY  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$ .

AMOSTRA	ÍNDICE $x$	ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY - $\phi_B$ [eV]			
		SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	850 °C/10s
2301	0,20	0,63	0,59	0,60	0,59±0,01
2302	0,40	0,65	0,67	0,70±0,02	0,61±0,01
2303	0,60	0,65	0,65	0,54±0,02	0,63±0,01
2304	0,80	0,68	0,71	0,72	0,70
2601	0,20	0,60	0,58	0,60	0,54
2602	0,40	0,62	0,60	0,71	0,62±0,01
2603	0,60	0,64	0,64	0,55±0,01	0,51±0,01
2604	0,80	0,65	0,67±0,01	0,56±0,03	0,55±0,02

AMOSTRA	ÍNDICE $x$	FATOR DE IDEALIDADE - $n$			
		SEM RECOZ.	600 °C/10s	750 °C/10s	850 °C/10s
2301	0,20	1,09	1,13	1,15	1,73±0,06
2302	0,40	1,10	1,13	1,36±0,07	1,8±0,2
2303	0,60	1,11	1,13	2,4±0,2	1,54±0,07
2304	0,80	1,10	1,15	1,27	1,29
2601	0,20	1,11	1,13	1,13	1,65
2602	0,40	1,10	1,13	1,29±0,01	1,71±0,02
2603	0,60	1,11	1,16	1,8±0,1	2,4±0,2
2604	0,80	1,10	1,14	2,1±0,2	2,1±0,1

Obs: Quando não mencionado, erro é menor que 0,01.

Amostras 2301, 2302, 2303 e 2304 - Tensão no alvo de  $W = 140$  V.

Amostras 2601, 2602, 2603 e 2604 - Tensão no alvo de  $W = 220$  V.

## 5.6 - REFERÊNCIAS

- [5.1] - H. Kander et al., Proceedings of the Symposium of Ion Implantation and Dielectrics for Elementar and Compound Semiconductors, p. 10, (1990).
- [5.2] - J. P. de Souza et al., "Ion Implantation in Gallium Arsenide MESFET Technology", IEEE, Trans. Electron. Devices, Vol. 39, n. 1, p. 166, (1992).
- [5.3] - J. H. Magerlein et al., "Characterization of GaAs Self-aligned Refractory-gate MESFET Integrated Circuits", J. Appl. Phys., n. 61, p. 3080, (1987).
- [5.4] - J. Y. Josefowicz et al., "High-temperature Stable W/GaAs Interface and Application to MESFETs and Digital Circuits", J. Vac. Sci. Technol., B 5 (6), p. 1707, (1987).
- [5.5] - A .S. Lujan, Difusão de Enxofre em Arseneto de Gálio por Processamento Térmico Rápido, Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP, Janeiro (1991).
- [5.6] - S. Wolf e R. N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI Era", Vol. 1 - Process Technology, Lattice Press, (1987).
- [5.7] - V. P. Spiridonov e A. A. Lopatkin, "Tratamiento matematico de datos Fisicos-Quimicos", Editora MIR, pg. 83, (1973).
- [5.8] - M. Missous, "Barrier Height at the W/GaAs Interface", EMIS Datareview, pg. 440, (1990).
- [5.9] - K. M. Yu et al., "Schottky Barrier Degradation of the W/GaAs system after High-temperature annealing", J. Appl. Phys., n. 60(9), p. 3235, (1986).
- [5.10] - C. A. Mead, Solid-State Electron. (UK), Vol. 9, p. 1023, (1966).
- [5.11] - D. V. Morgan et al., EMIS Datareview, p. 385, (1990).

[5.12] - Song Dong-Po et al., "Characterization of W/GaAs Schottky Contacts", P. O. Box 179, Shijiazhnang, Hebei, China.

[5.13] - K. Imamura et al, Electron. Letters (UK), Vol. 21, n. 18, p. 804, (1985).

[5.14] - G. Lahav et al., " $WSi_x$  Refractory Metallization for GaAs Metal-Semiconductor Field Effect Transistors", J. Vac Sci. Technol. B(USA), Vol. 6, n. 6, p. 1785, (1988).

[5.15] - A. K. Sinha et al., Appl. Phys. Letters, n. 23, p. 600, (1973).

[5.16] - Y. Kuriyama et al., "Effects of Oxigen Impurities in W Films on W/GaAs Schottky-Barrier Contacts", J. Appl. Phys., Vol. 66, n. 6, p. 2446, (1989).

[5.17] - V. V. Ushakov et al., Sov. Phys Semicond., n.17, p. 881, (1984).

[5.18] - Y. Cheng et al, "Interfacial Microstructure of W Silicide Schottky Contacts to n-GaAs", J. Appl Phys., n. 64, p. 2113, (1988).

[5.19] - J. H. Magerlein et al., "Characterization of GaAs Self-Aligned Refractory-Gate MESFET Integrated Circuit", J. Appl. Phys., n. 61, p. 3080, (1987).

[5.20] - T. Ohnishi et al., "Characterization of  $WSi_x$ /GaAs Schottky Contacts", Appl. Phys. Letters, n. 43, p. 600, (1983).

[5.21] - "Standard Temperature-Electromotive Force (EMF) Tables for Thermocouples", ASTM E 230-77, p. 666.

[5.22] - M. Saito, Comunicação Privada.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Apresentamos a seguir os resultados mais importantes encontrados no estudo dos parâmetros de deposição, por sputtering RF magnetron, de filmes finos de W e  $W\text{Si}_x$  sobre substrato de GaAs. Estudamos também a estabilidade térmica destes filmes em temperaturas próximas a  $850^\circ\text{C}$ , visando o processamento de dispositivos do tipo MESFET/GaAs auto-alinhado.

#### 6.1 - CONCLUSÕES

A estrutura cristalina, composição química e resistividade de filmes finos de W ( $t \cong 2000 \text{ \AA}$ ), depositados por sputtering RF magnetron, foram correlacionadas como função dos parâmetros (potência e pressão) de deposição. Os resultados originaram as seguintes conclusões:

(i) - Os valores de resistividade encontrados indicam que o uso de pressões elevadas (30 a 50 mTorr) e potências elevadas (500 a 700 Watts) resultam em filmes mais resistivos. Filmes de alta resistividade são formados predominantemente pela fase  $\beta$ -W (metaestável) e possuem alta concentração de oxigênio. Diversos autores [4.17, 4.18, 4.19, 4.23] sugerem que o oxigênio estabiliza a fase  $\beta$ -W.

(ii) - Somente filmes depositados com pressões menores ou iguais a 10 mTorr e potências menores ou iguais a 400 Watts alcançam os valores característicos de resistividade de filmes puros de W fase  $\alpha$ -W (estrutura bcc). Filmes de baixa resistividade são formados predominantemente pela fase  $\alpha$ -W e possuem baixa concentração de oxigênio.

(iii) - O estudo inicial de deposições de filmes finos de siliceto de tungstênio por co-sputtering (a partir de dois alvos) resultou num composto com valores de resistividade próximos aos encontrados na literatura. Os resultados indicam que o aumento da quantidade de Si no composto  $W\text{Si}_x$  resulta em filmes mais resistivos.

Das experiências de fabricação de diodos Schottky, podemos concluir que foi alcançado o principal objetivo deste

trabalho: otimizar a deposição de um material refratário que, quando depositado sobre substrato de GaAs, suporta recozimentos em forno RTA a elevadas temperaturas sem apresentar degradação da interface metal/GaAs. O uso do W como material refratário na fabricação dos diodos é apropriado, desde que seja depositado com parâmetros de sputtering otimizados (400 Watts de potência e 10 mTorr de pressão de Ar, no nosso caso). Diodos fabricados com estes parâmetros suportam recozimento em forno RTA (com sobrepressão de As) a 820°C por 10 segundos ou 850°C por 5 segundos sem apresentar degradação das características retificadoras. Valores típicos de parâmetros elétricos dos diodos após tratamento térmico nestas temperaturas são  $\phi_B$  de 0,77 eV e n de 1,06.

A estabilidade térmica obtida dos diodos W/GaAs demonstram a compatibilidade do seu uso como porta em SAG MESFETs tendo em vista a alta ativação elétrica do Si implantado e recozido a estas mesmas temperaturas.

Baseado nos resultados de boa estabilidade térmica dos diodos W/GaAs e a baixa resistividade do W comparado a seus compostos, podemos optar preferencialmente pelo uso de W como material de porta para SAG MESFETs.

O estudo inicial de fabricação de diodos Schottky  $WSi_x$ /GaAs indicou melhores resultados para valores de x menores, com estabilidade térmica até pelo menos 750°C por 10 segundos.

No nosso trabalho, definitivamente o W apresentou vantagens com relação ao  $WSi_x$  quanto aos parâmetros elétricos ( $\phi_B$ , n e resistividade) e quanto à estabilidade térmica. Um estudo mais amplo da deposição de filmes de  $WSi_x$  pode alterar as conclusões aqui obtidas, já que na literatura diversos autores [1.18] conseguiram obter filmes de  $WSi_x$  com estabilidade térmica próxima a 900°C.

## 6.2 - SUGESTÕES

A continuidade natural do trabalho de desenvolvimento de diodos Schottky com estabilidade térmica a elevadas temperaturas é a fabricação de transistores MESFET ou HEMT com tecnologia auto-alinhada.

Uma segunda sugestão é explicar, através de estudo da

estrutura do filme e medidas de stress, porque parâmetros de deposição tais como 400 Watts - 10 mTorr (resulta em filmes com  $\rho = 9,8 \mu\Omega\text{cm}$ ) são melhores que 300 Watts - 5 mTorr (resulta em filmes com  $\rho = 8,5 \mu\Omega\text{cm}$ ).

Estudar o efeito do uso de sobre-pressão de As sobre a estabilidade térmica dos diodos é outra sugestão para pesquisas posteriores.

Um processo que deve ser melhorado na fabricação de diodos Schottky  $\text{WSi}_x/\text{GaAs}$  é a formação dos filmes. A deposição de W e Si a partir de alvos separados para a formação do composto é, no nosso caso, muito trabalhosa e pouco eficiente. Sugestões alternativas são:

(i) - Melhorar o sistema de bombeamento durante a deposição, como indica a variação da resistividade obtida com o índice  $x$ .

(ii) - Deposição de  $\text{WSi}_x$  a partir de um alvo composto, com a composição desejada, é uma possível solução para obter filmes com maior estabilidade térmica.