

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
pelo aluno José Brás Barreto de Oliveira
e aprovada pela comissão julgadora

Campinas 28 de fevereiro de 1989
José Claudio Galzerani

José Brás Barreto de Oliveira ^{nt}

Orientador: Prof. Dr. José Claudio Galzerani ^{nt}

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" como parte
dos requisitos necessários para a
obtenção do grau de Mestre em
Física.

AD CLAUDINO,

À MARIA E

À MARY.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. José Claudio Galzerani pela amizade, eficiente orientação, incentivo constante e respeito às minhas decisões sobre o trabalho
- Ao Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince pela co-orientação e apoio
- Ao Prof. André Avelino Pasa do laboratório de metalurgia da COPPE(UFRJ) pelas análises Auger, Retro-Espalhamento Rutherford e pelas discussões durante o trabalho
- Ao Prof. Dr. Fernando Lázaro por possibilitar o uso do acelerador van der Graaff da PUC-RJ.
- Ao Prof. Dr. Lisandro Pavie Cardoso pelas análises de Raio-X e discussões durante o trabalho
- Aos técnicos do LPD pela contribuição no desenvolvimento do trabalho, em particular ao Totó e ao Lino pela participação mais direta na preparação das amostras
- Ao Clovis pela fabricação de uma fonte de corrente usada no trabalho
- Aos amigos que fiz em Campinas: no IFGW, na Pastoral Universitária e na República pela solidariedade durante as dificuldades e pela companhia durante os momentos de alegria

- Aos Amigos de São Carlos: da Ufscar, em particular do DF, e da República pelos muitos momentos partilhados nestes vários anos de convivência

- Aos meus pais Maria e Claudino pelo apoio incondicional desde o início dos meus estudos

- À Mary pelo constante apoio e incentivo, pela companhia e carinho

- À Telebrás pelo apoio material através do Laboratório de Pesquisa em Dispositivos

- À Finep pelo apoio material e financeiro através do convênio Finep/Ufscar - 5.2/87.0199.01

- À Capes pelo apoio financeiro

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas algumas propriedades de contatos ôhmicos obtidos pela deposição de filmes do tipo (AuGe), (AuGeNi+AuNi) e (Ni+AuGe+Ni+Au) sobre substratos n-GaAs e filmes do tipo (Au+Zn+Au) sobre substratos p-GaSb.

Foi realizado um estudo comparativo entre três métodos de medida da resistência específica de contato ρ_c (Ωcm^2); encontrou-se que o método 4 pontas é o mais indicado ao estudo destes contatos, construídos sobre substratos com concentração de portadores entre aproximadamente 10^{16} cm^{-3} e 10^{19} cm^{-3} . Medidas de ρ_c foram usadas para caracterizar eletricamente os contatos.

Para os contatos sobre p-GaSb foi verificado o comportamento de ρ_c em função da temperatura de recozimento; um valor mínimo para ρ_c foi encontrado para recozimento a 300 °C/15 minutos. Interdifusões entre os elementos e uma forte presença de oxigênio foram observadas por Espectroscopia de Elétrons Auger e Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford, estes resultados são relacionados com as propriedades de ρ_c .

Espectroscopia de Elétrons Auger e Difractometria de Raio-X foram usadas para estudar o comportamento dos elementos (interdifusões e formação de compostos) na interface do contato n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). O comportamento de ρ_c em função da temperatura de recozimento foi testado; um recozimento a aproximadamente 470 °C durante 3 minutos proporcionou o valor mínimo para ρ_c . Foi verificado também o comportamento de ρ_c em função da concentração de portadores original dos substratos e os resultados foram comparados com a teoria de Popovic⁽³⁷⁾. Foram comparados os resultados obtidos para recozimentos rápidos e recozimentos convencionais; verificou-se que um recozimento rápido por 12 segun

dos proporciona resistências específicas de contato com valores próximos aos obtidos por recozimento convencional a 460 °C/3 minutos e com menor interdifusão entre os elementos.

Foram feitas comparações entre as características dos diferentes contatos obtidos pela deposição dos três tipos de filmes sobre o substrato n-GaAs.

ABSTRACT

This work concerns to the study of ohmic contacts obtained by deposition of the (AuGe), (AuGeNi+AuNi) and (Ni+AuGe+Ni+Au) films on n-GaAs substrates and deposition of the (Au+Zn+Au) films on p-GaSb substrates.

With relation to contacts on p-GaSb it was verified the specific contact resistance ρ_c (Ωcm^2) behaviour, as a function of alloying temperature; the lowest ρ_c value was achieved for 300 °C/15 minutes alloying. Interdiffusion of the elements and large oxygen presence was observed using Auger Electron Spectroscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy; this results was related with ρ_c properties.

Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Diffraction were used to study the behaviour of elements (interdiffusion and compounds formation) at interface of n-GaAs (AuGeNi+AuNi) contact. The ρ_c behaviour with alloying temperature was tested; an alloying around 470 °C during 3 minutes proportionated the lowest ρ_c . A study of ρ_c as a function of bulk carriers concentration was made and the results were compared with Popovic's ^[87] theory. Results obtained from rapid and conventional alloying were compared; the ρ_c values for a rapid alloying of 12 seconds and conventional alloying at 470 °C during 3 minutes are compatibles and the first type showed negligible interdiffusion of the elements.

Comparisons between the characteristics of different contacts obtained by deposition of the three types of films on n-GaAs were made.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	3
ÍNDICE.....	4
CAPÍTULO I · INTRODUÇÃO GERAL.....	8
CAPÍTULO II · A BARREIRA SCHOTTKY.....	12
II.1 - INTRODUÇÃO.....	12
II.2 - A FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY.....	12
II.3 - A MICROESTRUTURA DA INTERFACE METAL- SEMICONDUTOR.....	20
II.4 - O TRANSPORTE DE CARGAS ATRAVÉS DA BARREIRA SCHOTTKY.....	25
A) EMISSÃO SOBRE A BARREIRA.....	26
B) TUNELAMENTO QUÂNTICO ATRAVÉS DA BARREIRA.....	29
C) RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO DE DEPLEÇÃO.....	31
D) RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO NEUTRA.....	32
II.5 - O CONTATO ÔHMICO.....	32
CAPÍTULO III: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	38
III.1 - INTRODUÇÃO.....	38

	PÁGINA
V.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X.....	80
CAPÍTULO VI: OS CONTATOS SOBRE n-GaAs: RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	83
VI.1 - INTRODUÇÃO.....	83
VI.2 - MEDIDAS DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO.....	85
VI.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X.....	101
VI.4 - ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER.....	114
CAPÍTULO VII: OS CONTATOS p-GaSb/AuZn: RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	120
VII.1 - INTRODUÇÃO.....	120
VII.2 - MEDIDAS DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO.....	121
VII.3 - ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER.....	123
VII.4 - ESPECTROSCOPIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD.....	126
CAPÍTULO VIII CONCLUSÕES.....	130
VIII.1 - SOBRE A COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE MEDIDA DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO.....	130
VIII.2 - A RESPEITO DOS CONTATOS SOBRE n-GaAs.....	131
VIII.3 - A RESPEITO DOS CONTATOS p-GaSb/AuZn.....	133
VIII.4 - SUGESTÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TRABALHOS NA ÁREA.....	135

PÁGINA

APÉNDICE 138

BIBLIOGRAFIA 141

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar algumas propriedades dos contatos ôhmicos construídos com filmes de AuGeNi e AuGe depositados sobre substratos n-GaAs e com filmes de AuZn depositados sobre substratos p-GaSb.

Em 1874 Braun deu o primeiro passo no estudo das interfaces Metal-Semicondutor (M-S) quando descobriu o comportamento assimétrico da corrente nestas junções. Mesmo não se conhecendo suas propriedades, estas interfaces começaram a ser usadas como detetores; em 1906 Pichard patenteou um detetor com contato sobre silício e em 1907 Pierce publicou trabalho sobre as características retificadoras dos diodos.

Schottky, Störmer e Waibel em 1931, verificaram que a queda de tensão no contato era bastante grande, constatando assim a existência de alguma barreira de potencial. No final da década de 30 Mott, Schottky e Davidov explicaram a presença desta barreira em função da diferença entre as funções trabalho do metal e do semicondutor, introduzindo a idéia da existência de uma região no semicondutor, eletricamente carregada e próxima à interface.

O surgimento da mecânica quântica veio contribuir para um maior entendimento da questão. Bethe em 1942 e Bardeen em 1947 dão importantes passos para o esclarecimento sobre o transporte de cargas e sobre a altura da barreira, respectivamente. Durante a 2ª Guerra Mundial houve grande interesse no estudo dos contatos retificadores, construídos com

Ge e Si, por causa de sua aplicação em radares de microondas.^[4]

Mais recentemente trabalhos importantes como os de Stratton^[1], Crowell e Sze^[2] e Mead e Spitzer^[3] contribuíram sobremaneira com resultados teóricos e experimentais.

Muito se estudou sobre o assunto nas últimas três décadas, mas esta é ainda uma das mais ativas áreas da física do estado sólido.^[70] O interesse não se deve apenas às aplicações tecnológicas mas também aos fenômenos, em escala atômica, que são descobertos pelas técnicas da ciência de superfícies^[70]; O entendimento da formação da Barreira Schottky nas interfaces M-S é um problema de considerável importância tecnológica bem como de pesquisa fundamental^[71].

Entre os contatos M-S, os contatos ôhmicos em particular são de grande interesse porque são indispensáveis aos dispositivos semicondutores. Estes dispositivos necessitam dos contatos ôhmicos para que se possa estabelecer a conexão com o circuito exterior.

As propriedades dos contatos ôhmicos, assim como dos outros contatos M-S, dependem de vários fatores tais como a preparação da superfície, a deposição do metal, os tratamentos térmicos, etc. A inter-relação entre estes fatores e os efeitos no desempenho do contato tem dependido mais de testes empíricos do que do conhecimento dos processos envolvidos.^[42]

A maior parte dos esforços, tanto teóricos quanto experimentais, dispendidos nesta área, visam o estabelecimento de relações entre as propriedades microscópicas (reações químicas, interdifusões, etc) e as propriedades macroscópicas (propriedades elétricas) da interface.

Os dois tipos de contatos que serão estudados têm uma larga aplicabilidade. Contatos ôhmicos para o n-GaAs são importantes para circuitos integrados, dispositivos de microondas e óticos, células solares, etc.^[50, 72, 73] Os contatos

Ôhmicos para o p-GaSb têm maior aplicabilidade em lasers semicondutores e fotodiodos.^[48,77] Este segundo apesar da aplicabilidade tem recebido pouca atenção.

No trabalho serão construídos contatos por deposição através de evaporação em vácuo. Para o semicondutor n-GaAs serão estudados os sistemas n-GaAs/(AuGeNi+AuNi), n-GaAs/(Ni+AuGe+Ni+Au) e n-GaAs/(AuGe), com maior ênfase ao primeiro. Para o semicondutor p-GaSb o sistema p-GaSb/(Au+Zn+Au) será objeto de estudo.

A microestrutura das interfaces serão analisadas através das técnicas de Difractometria de Raio-X e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) para os contatos construídos sobre substratos n-GaAs. No caso dos contatos construídos sobre substratos p-GaSb serão usadas análises Auger também e mais Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford (RBS). As propriedades elétricas de ambos os tipos de contato serão caracterizadas pela resistência específica de contato (Ωcm^2).

No capítulo II faz-se uma discussão sobre a Barreira Schottky e o caso particular dos contatos Ôhmicos. Destacam-se a formação da Barreira, o transporte de cargas e as relações entre a microestrutura com as propriedades macroscópicas das interfaces M-S.

Um estudo comparativo entre três métodos de medidas da resistência específica de contato é apresentado no capítulo IV. A descrição das três técnicas usadas na análise da microestrutura das interfaces constitui o capítulo V.

No capítulo III apresenta-se os procedimentos experimentais da preparação das amostras. Os procedimentos para caracterizá-las estão descritos nos capítulos IV e V.

Nos capítulos VI e VII são mostrados os resultados obtidos, acompanhados de discussões e conclusões, para os contatos com n-GaAs e p-GaSb, respectivamente.

Por último o capítulo VIII procurará destacar as conclusões mais importantes do trabalho e fazer sugestões que possam despertar o interesse por novos trabalhos na área.

CAPÍTULO II

A BARREIRA SCHOTTKY

II.1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo tem um caráter introdutório. A primeira seção trata da formação da barreira, onde serão apresentadas, entre outras discussões, as principais equações que tentam prever a altura da barreira. Discussões sobre a microestrutura das interfaces M-S são feitas na seção II.3. A seção II.4 tratará do transporte de cargas através da barreira; serão discutidos com maior ênfase, devido à sua importância, o transporte por meio de tunelamento quântico e por emissão (termoiônica e termoiônica-campo). Os contatos ôhmicos, objeto de estudo deste trabalho, os quais são considerados um caso particular da barreira Schottky, serão discutidos na seção II.5.

II.2 - A FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY

Analisaremos a formação da barreira Schottky para o caso mais comum de um semicondutor tipo n com função trabalho ϕ_s (eV) menor do que a função trabalho ϕ_M (eV) do metal .

A figura II.1.a mostra o diagrama de bandas quando o metal e o semicondutor estão separados. E_{FM} (eV) e E_{FS} (eV) são as energias de Fermi do metal e do semicondutor, respectivamente, χ_s (eV) é a afinidade eletrônica do semicondutor, E_v (eV) e E_c (eV)

são respectivamente as energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do semiconductor e E_{vac} a energia de escape dos elétrons.

Ligando eletricamente os dois materiais, elétrons do semiconductor passarão para o metal de modo a igualar o nível de Fermi (Fig. II.1.b). Surgirá no semiconductor, próximo à interface, uma região com largura Y (cm) conhecida como região de depleção que estará agora carregada positivamente, devido aos doadores não compensados. Em contra partida a região do metal próximo à interface estará carregada negativamente.

Na figura II.1 são mostradas ainda a interface quando a separação Δ (cm) entre os contatos aproxima-se de zero (fig. II.1.c) e a situação ideal, onde não há separação (Fig. II.1.d). V_d é chamado potencial de difusão.

O acúmulo de cargas próximo à interface dá origem a um campo elétrico \mathcal{E}_i (V/m) e a uma ddp V_i (V). Quando $\Delta \rightarrow 0$, V_i também se aproxima de zero caso \mathcal{E}_i permaneça finito. Nesta situação a altura da barreira Φ_b (eV), medida em relação ao nível de Fermi, a qual deve ser transposta pelos elétrons é:

$$\Phi_b = \phi_M - \chi_S \quad (II.1)$$

Este é o chamado Limite de Mott.

Em 1938 Schottky propôs um modelo onde assumia a homogeneidade do semiconductor de tal forma que tivesse uma distribuição de cargas uniforme (Aproximação de Depleção). Feita tal suposição, de acordo com o teorema de Gauss, o campo elétrico nesta região é linear e o potencial eletrostático é quadrático resultando numa barreira parabólica conhecida como Barreira Schottky.

Na situação analisada, a barreira de potencial Φ_b representa um impedimento ao movimento dos elétrons,

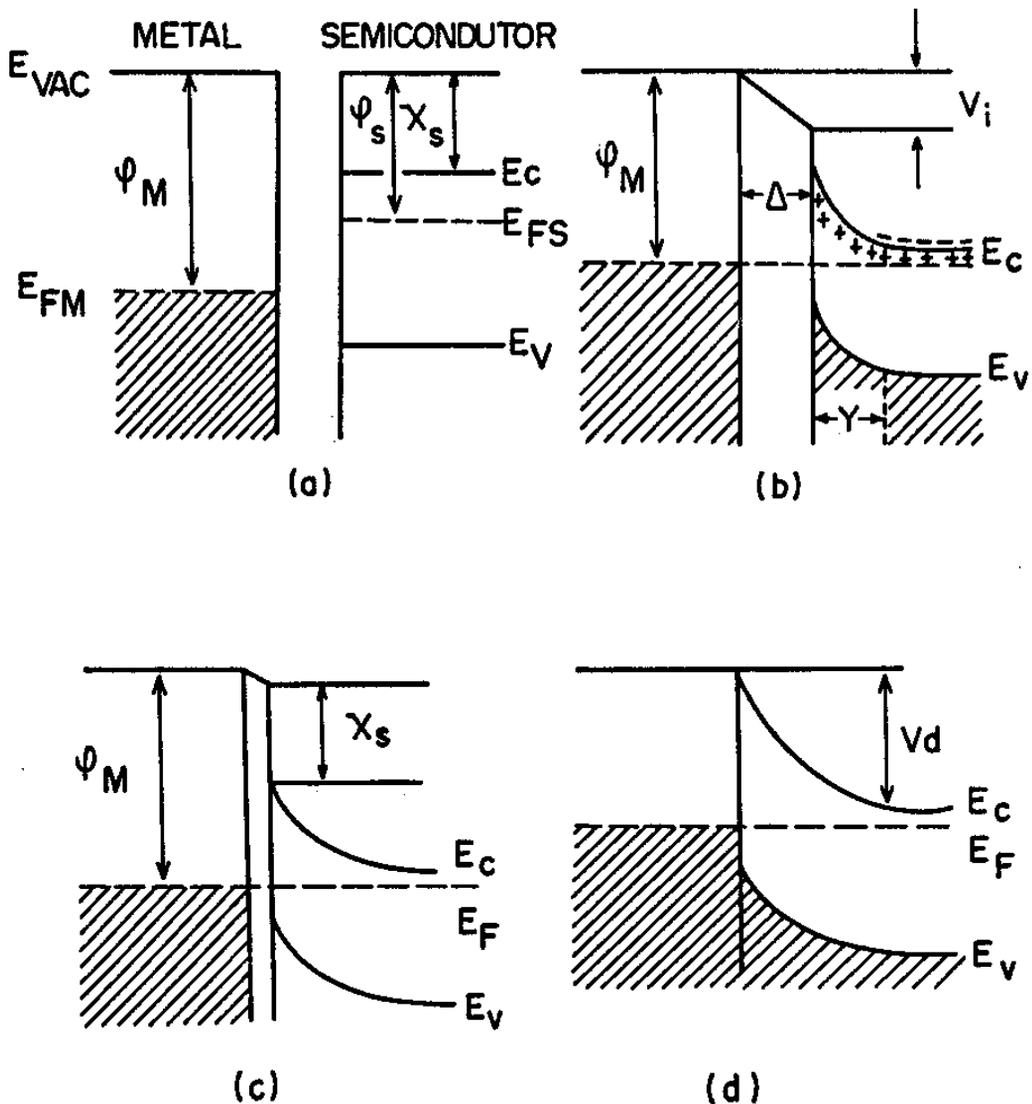


FIG. 11.1 - Esquema da estrutura de bandas de um semiconductor tipo n com $\phi_M > \phi_S$ nas situações: a) separados, b) eletricamente ligados c) separação infinitesimal e d) junção abrupta (Ref.[4]).

estabelecendo o chamado contato retificador ou Schottky. Para um contato sobre um semiconductor tipo n, com $\phi_M < \phi_S$, a curvatura das bandas do semiconductor será ao contrário do caso anterior; o elétron que flui do metal para o semiconductor não encontrará

resistência e o acúmulo de elétrons no semiconductor, próximo à interface, possibilitará o estabelecimento de corrente elétrica com facilidade, dando origem assim a um contato ôhmico.

Analisando-se da mesma forma para um semiconductor tipo p encontra-se um contato retificador para $\phi_M < \phi_S$ e vice-versa. Resumindo teremos o quadro abaixo:

Na prática a maioria dos pares M-S resultam num contato retificador. Veremos adiante como se formam os contatos ôhmicos.

	$\phi_M < \phi_S$	$\phi_M > \phi_S$
tipo n	ôhmico	retificador
tipo p	retificador	ôhmico

Verifica-se pela experiência que a altura da barreira depende pouco ou em alguns casos não depende das funções trabalho do metal e do semiconductor, indicando que fatores desconsiderados por Schottky e Mott devem ser levados em conta.

Em seu modelo de 1947, Bardeen^[51] propõe a existência de uma fina camada isolante entre o metal e o semiconductor e uma distribuição contínua de estados superficiais, intrínsecos ou não, na superfície semicondutora e caracterizados pelo nível neutro ϕ_0 (eV).

A camada isolante considerada por Bardeen geralmente existe na prática devido à presença de uma fina camada de óxido na interface. Esta camada facilita o tratamento teórico; na sua ausência teríamos que tratar o sistema M-S como um sistema

único. não podendo mais falar em estados superficiais dependentes apenas do semiconductor. Além disso seria necessário tratar de modificações em ϕ_b devido aos dipolos superficiais

A camada de óxido não representa sério problema, pois é facilmente transposta pelos elétrons por tunelamento quântico. A fabricação de interfaces M-S em Ultra Alto Vácuo (UHV) tem possibilitado eliminá-la.

Se o nível neutro ϕ_0 definido por Bardeen aparece acima do nível de Fermi E_{FS} , como na figura 11.2, a concentração de doadores não compensados no semiconductor diminui para que se mantenha a neutralidade elétrica, diminuindo a largura Y da região de depleção. Como a altura da barreira é proporcional ao potencial de difusão V_d , que por sua vez é proporcional a Y^2 (pela Aproximação de Depleção) e considerando-se uma junção não polarizada, o efeito dos estados superficiais será o de diminuir a altura da barreira.^[4]

Ao contrário, se ϕ_0 aparece abaixo do nível de Fermi, o número de doadores não compensados no semiconductor é maior, e a altura da barreira aumenta.

Na análise acima estamos considerando que todos os níveis de energia abaixo do nível de Fermi estão preenchidos (Aproximação do Zero Absoluto).

Uma consequência da existência dos estados superficiais é a formação de regiões com ausência ou com acúmulo de cargas no semiconductor e conseqüente curvatura das bandas mesmo sem o contato com o metal.

Medindo-se ϕ_0 a partir do topo da banda de valência e para uma alta densidade de estados superficiais ($\phi_0 \approx E_{FS}$) tem-se o limite de Bardeen dado por:

$$\phi_b \approx E_g - \phi_0$$

(11.2)

onde E_g é a energia do gap do semiconductor.

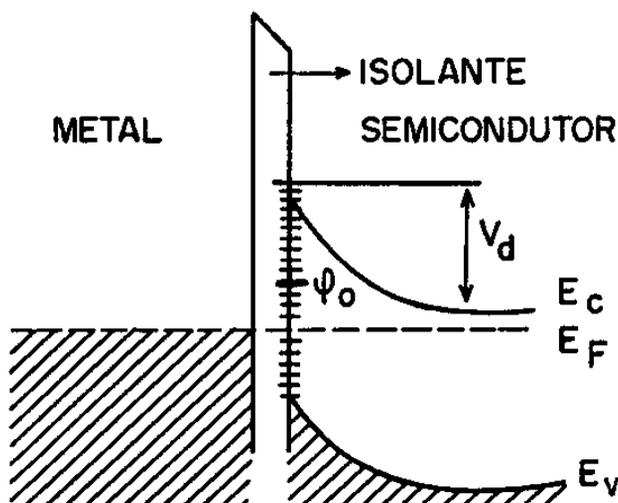


FIG. 11.2 - Esquema do contato M-S mostrando os estados superficiais (Ref.[41])

Um tratamento exato do problema pode ser feito pelo teorema de Gauss levando-se em conta as cargas superficiais do metal, os doadores não compensados do semiconductor e estados interfaciais, mas às custas de muita álgebra. Considerando-se a aplicação de uma voltagem V suficientemente grande para fazer desaparecer a região de depleção, isto é, para fazer $Y = 0$ (Aproximação da Banda Plana) chega-se a:

$$\phi_b^{bp} = v(\phi_M - \chi_s) + (1 - v)(E_g - \phi_0) \quad (11.3)$$

onde

$$v = \frac{\epsilon_i}{\epsilon_i + qAD_s} \quad (11.4)$$

D_s ($eV^{-1}m^{-2}$) é a densidade de estados superficiais e ϵ_i (C^2/Nm^2) a permissividade da camada isolante.

Verifica-se que a equação 11.3 tende para o limite de Mott quando não há estados superficiais ($D_s \rightarrow 0$) e para o limite de

Bardeen quando há estados superficiais em grande quantidade ($D_S \rightarrow \infty$).

Existindo a camada isolante na interface, a altura da barreira será dependente do campo elétrico que aparece no semiconductor, já que este campo altera V_i . A expressão encontrada para a altura da barreira é:

$$\phi_b = \phi_b^{bp} - \beta \mathcal{E}_{\max} \quad (11.5)$$

onde

$$\beta = \frac{\Delta \epsilon_S}{\epsilon_i + q \Delta D_S} \quad (11.6)$$

ϵ_S é a permissividade do semiconductor e \mathcal{E}_{\max} o valor máximo do campo elétrico no semiconductor, isto é, o campo elétrico no topo da barreira. \mathcal{E}_{\max} é dado abaixo para a aproximação de depleção.

$$\mathcal{E}_{\max} = \frac{q N_d Y}{\epsilon_S} \quad (11.7)$$

Deixando-se de lado a Aproximação de Depleção, considerando portanto, uma variação gradual na concentração de portadores próximo à borda da região de depleção, encontra-se uma nova expressão para \mathcal{E}_{\max} , que usada juntamente com as equações 11.3 e 11.5, explicita a dependência da altura da barreira com a tensão direta (semiconductor com potencial menor) V aplicada, tem-se:

$$\phi_b = \phi_b^{bp} + \frac{\phi_1}{2} - \left(\phi_1 \left(\phi_b^{bp} + \frac{\phi_1}{4} - V - \epsilon - \frac{KT}{q} \right) \right)^{1/2} \quad (11.8)$$

onde ξ e Φ_1 são definidos como:

$$V_d = \Phi_b - V - \xi \quad (11.9)$$

$$\Phi_1 = \frac{2\beta^2 q N_d}{\epsilon_s} \quad (11.10)$$

Quando um elétron aproxima-se da superfície metálica o campo elétrico pode ser calculado usando-se o conceito de força imagem. Os elétrons estarão sujeitos a uma força atrativa cujo efeito final será a diminuição da altura da barreira de uma quantia $\Delta\Phi_b$, dada pela equação abaixo e esquematizada na figura 11.3.

$$\Delta\Phi_b = \left\{ \frac{q^2 N_d}{8\pi^2 (\epsilon_s') \epsilon_s} (\Phi_b - V - \xi - \frac{KT}{q}) \right\}^{1/4} \quad (11.11)$$

ϵ_s' é a permissividade efetiva do semiconductor para a força

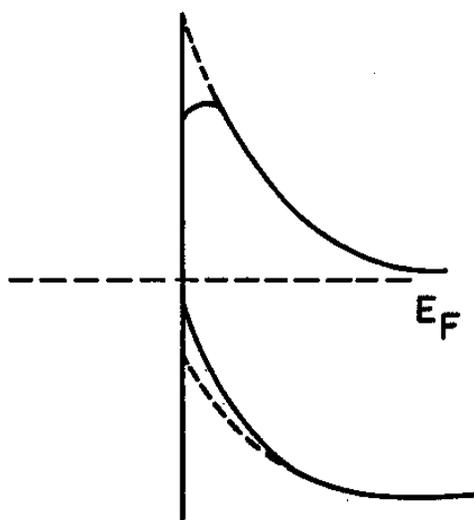


FIG. 11.3 - Efeito da força imagem na altura da barreira (Ref. [4]).

imagem a qual precisa ser diferenciada da permissividade estática ϵ_s , conforme discute Rhoderich^[4].

A medida da altura da barreira é de fundamental importância na caracterização dos contatos retificadores ou Schottky, como são também chamados. Geralmente o valor experimental de Φ_b é determinado a partir da característica $I \times V$, medidas de capacitância e voltagem ($C^2 \times V$) e de medidas fotoelétricas.

11.3 - A MICROESTRUTURA DA INTERFACE METAL-SEMICONDUCTOR

Na década passada principalmente, a tentativa de identificar os estados superficiais introduzidos por Bardeen^[5], desencadeou uma série de investigações, tanto teóricas quanto experimentais; em particular, os experimentos em UHV, que procuram relacionar a formação da Barreira Schottky com a microestrutura da interface M-S.

Os estados superficiais são divididos por Brillson^[6] em 4 tipos:

- a) estados intrínsecos presentes na superfície semicondutora antes de estabelecido o contato com o metal,
- b) estados presentes após o contato ter sido estabelecido e associados à penetração no semicondutor de funções de onda do metal,
- c) estados extrínsecos relacionados às imperfeições na superfície ou no corpo (''bulk'') do semicondutor,
- d) estados associados às reações químicas na interface ou induzidos pela camada metálica.

A presença de estados superficiais intrínsecos no gap do Si foi confirmada por técnicas de fotoemissão^[7] e

Espectroscopia de Absorção no Infravermelho^[8].

Verificou-se também que semicondutores compostos geralmente apresentam estados superficiais intrínsecos com energia na Banda de Valência. Estes estados não aparecem com energia no gap quando as amostras são preparadas através de clivagem em UHV. Van Laar e Scheer^[9] e Chye e colaboradores^[10] mostraram esta ausência para o GaAs(110) e GaSb(110), respectivamente. Não obstante esta ausência, verifica-se que junções construídas sobre superfícies clivadas em UHV, exibem a fixação do nível de Fermi numa larga faixa de energia no gap^[9], significando que os estados superficiais intrínsecos não são importantes na formação da Barreira Schottky.

Por outro lado vários trabalhos têm mostrado a existência de estados superficiais induzidos, como por exemplo Spicer e colaboradores^[11,12], que mostraram a indução destes estados pelo oxigênio nos mesmos GaAs(110) e GaSb(110), além do InP(110).

Gudat e Easteman^[13] mostraram que apenas 1 a 2 monocamadas de Au sobre o GaAs são suficientes para fixar o nível de Fermi. Brillson por sua vez afirma que esta fixação persiste mesmo quando se aumenta a espessura da camada metálica, indicando a importância destes estados induzidos na formação da Barreira Schottky.

Em meados da década de 70 vários trabalhos apontaram para a existência de uma camada intermediária entre o metal e o semicondutor. Por exemplo, Rowe^[14] faz esta constatação usando Espectroscopia de Baixa Perda de Energia do Elétron(LEIS) e Espectroscopia de Fotoemissão Ultravioleta(UPS).

Em outro trabalho, Brillson^[15] mostrou que reações químicas na interface dão origem a uma camada com novas propriedades dielétricas. Por exemplo, a interface Al/CdSe apresenta uma constante dielétrica menor que a do semicondutor.

Outro importante efeito observado é a interdifusão dos

elementos. Bachrach e Bauer^[16] verificaram a difusão de Ga e As no Al para o contato Al/GaAs(110) usando espectroscopia de fotoemissão. A difusão de metal no semiconductor também foi verificada no trabalho de Robinson^[17] por meio de Espectroscopia de Elétrons Auger(AES)

As interdifusões são mais marcantes quando os sistemas M-S são submetidos a tratamentos térmicos, mas há interdifusão mesmo sem qualquer tratamento, como mostra o trabalho de Hiraki e colaboradores^[18].

Em vários trabalhos de Brillson e colaboradores como por exemplo os das referências [43] e [44] indica-se que a interdifusão é drasticamente influenciada pela intensidade e natureza das ligações químicas na interface.

Num experimento com vários semicondutores do grupo III-V, onde se variou o semiconductor fixando o metal e vice-versa, Brillson^[19] verificou que a largura da camada interfacial reagida varia de aproximadamente 22 Å para pares pouco reativos como Zn/GaAs, até 3 Å para pares reativos como Al/InP e Ni/InP.

O autor da ref. [19] confirma assim, que raramente a interface M-S é abrupta para os semicondutores III-V. A incidência de interfaces abruptas restringe-se aos sistemas onde a ligação do metal com o ânion do composto é muito forte (calor de reação por mol menor que -18 Kcalmol^{-1}) e possivelmente para sistemas epitaxiais.

Pela discussão acima fica evidente que uma teoria que pretenda descrever a Barreira Schottky realisticamente, não pode considerar uma interface abrupta e necessita levar em conta os fenômenos microscópicos envolvidos na sua formação.

Destaca-se a possibilidade de, no caso particular dos semicondutores compostos III-V, se controlar a interdifusão através da reatividade na interface de modo a modificar as propriedades da Barreira Schottky. Com a miniaturização dos

dispositivos semicondutores o entendimento e o controle das interdifusões tornam-se muito importantes .

Uma nova descrição da barreira é proposta por Brillson^[19,20] baseada na existência de uma região estendida formada por duas camadas:

1) uma camada reagida com novas propriedades dielétricas e nova composição química e com um gradiente de potencial,

2) uma camada interdifundida com curvatura da banda não parabólica e determinada pela distribuição de sítios eletricamente ativos devido a vacâncias do semicondutor e seus complexos.

A distribuição dos sítios eletricamente ativos depende do movimento detalhado dos átomos na interface. A figura II.4 abaixo, ilustra a estrutura de bandas da interface proposta por Brillson.

Existem alguns modelos que tentam avaliar a altura da Barreira Schottky.

Com base em medidas para vários pares M-S, Mead e Spitzer^[21] propõem que a altura da barreira seja dada por $\frac{1}{3}E_g$ para semicondutores tipo n e $\frac{2}{3}E_g$ para semicondutores tipo p, independentemente portanto, de qual metal esteja depositado. O InP é uma exceção a esta regra^[4].

Brillson^[6] aponta a possibilidade de explicar o valor constante da altura da barreira, verificado por Mead e Spitzer para alguns semicondutores , em termos do calor de reação envolvido, o qual dependeria essencialmente do semicondutor. Este tratamento, porém, não prevê diretamente um valor para ϕ_b .

Num trabalho de 1976, McCaldin e colaboradores^[22] apresentam resultados experimentais para justificar a afirmativa de que a altura da barreira depende apenas do ânion do composto e está relacionada com sua eletronegatividade. A

Regra do Ânion como é conhecida, também falha para alguns semicondutores, como mostra os próprios autores da Ref. [21].

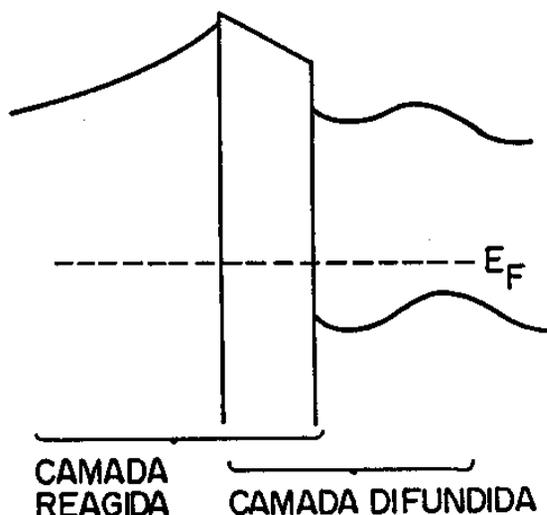


FIG. 11.4 - Esquema da estrutura de bandas da interface estendida proposta por Brillson (Ref. [20])

Freeouf e Woodal^[22] baseiam-se em alturas de barreiras obtidas experimentalmente e ainda não explicadas por nenhum dos modelos para afirmar a necessidade de se buscar outros modelos. Para Freeouf e Woodal não são os estados superficiais que fixam o nível de Fermi, e conseqüentemente a altura da barreira, mas sim as funções trabalho de micro-“clusters” formados nas diversas fases (compostos) que estão presentes na interface e que se devem à contaminação de oxigênio ou às reações químicas ocorridas.

Uma função trabalho efetiva ϕ_{EF} , que representa uma média apropriada das funções trabalho das diferentes fases da interface é definida e a altura da barreira escrita em termos dela:

$$\phi_b = \phi_{EF} - \chi_s$$

(11.12)

Verifica-se para vários compostos, que ϕ_{Ef} também depende basicamente do ânion. Os autores justificam isto relacionando os micro-''clusters'' com o acúmulo de ânions na superfície, determinado pelo valor da energia livre de Gibbs destes compostos.

Em dois trabalhos de 1987 de Chiaradia e colaboradores^[22,24] a análise de alturas de barreira usando GaP confirma as previsões de Freeouf e Woodal.

Além das técnicas experimentais citadas, várias outras têm sido usadas para investigar a microestrutura das junções M-S. Por Exemplo, Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED), Espectroscopia de Fotovoltagem Superficial (SPS), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difractometria de Raio-X. Novas técnicas de análise têm surgido e as já existentes têm sido aperfeiçoadas constantemente.

11.4 - O TRANSPORTE DE CARGAS ATRAVÉS DA BARREIRA SCHOTTKY

Considerando-se ainda um semiconductor tipo n com $\phi_M > \phi_S$ e aplicando-se uma tensão direta V, isto é, semiconductor com menor potencial, tem-se os 4 mecanismos de transporte esquematizados na figura 11.5, que são:

- a) Emissão sobre a barreira
- b) Tunelamento quântico através da barreira
- c) Recombinação na região de depleção
- d) Recombinação na região neutra

Os três últimos mecanismos desviam a barreira da

idealidade; quando (a) é o único mecanismo presente a barreira ou diodo Schottky é ideal. Analisaremos a seguir os 4 mecanismos enfatizando os dois primeiros.

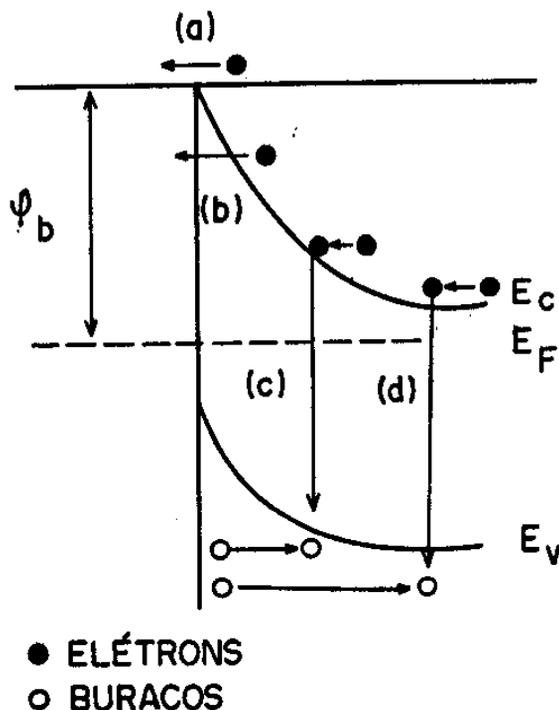


FIG. 11.5 - Mecanismos de transporte em uma Barreira Schottky diretamente polarizada (Ref.[4])

a) EMISSÃO SOBRE A BARREIRA

O elétron emitido sobre a barreira é transportado primeiramente no interior do semicondutor e ao passar pela região de depleção, que está eletricamente carregada, seu movimento é governado por difusão e arraste (''drift''). Chegando na interface sua emissão é controlada pelo número dos estados de Bloch no metal, os quais interagem com estados no semicondutor.

Na teoria da difusão desenvolvida por Schottky e Spence e por Wagner no início da década de 30, o primeiro mecanismo é

determinante. Na teoria da emissão termoiônica de Bethe, de 1942, o segundo mecanismo predomina.

Considerando a mobilidade e o coeficiente de difusão independentes do campo elétrico escreve-se a densidade de corrente na região de depleção como:

$$J = qN\mu\mathcal{E} + qL_e \frac{dN}{dx} \quad (11.13)$$

onde $N(\text{cm}^{-3})$ é a concentração de elétrons, $\mu(\text{cm}^2.\text{s}/\text{V})$ a mobilidade e $L_e(\text{cm}^2/\text{s})$ o coeficiente de difusão do elétron.

Após usar a Aproximação de Boltzmann para a função de Fermi-Dirac e introduzir o quase-nível de Fermi $\phi(\text{ev})$, encontra-se:^[25]

$$N = N_c \exp[(E_c - \phi)/KT] \quad (11.14)$$

N_c é a densidade de estados efetiva na banda de condução e E_c a energia do fundo desta banda.

Assumindo que a voltagem aplicada não altera a concentração de elétrons no semiconductor, que esta voltagem é pequena o suficiente para garantir que $qV_d > 4KT$ e que vale a Aproximação de Depleção, a densidade de corrente pode ser escrita como:

$$J = qN\mu\mathcal{E} \exp[-q\phi/KT] (\exp[qV/KT] - 1) \quad (11.15)$$

Considerando por outro lado, que a emissão termoiônica é o fator limitante da corrente, o que equivale considerar uma mobilidade infinita no semiconductor ou que o quase nível de

Fermi é constante próximo à junção, é possível escrever:

$$N = N_c \exp[-\alpha(\phi_b - V)/KT] \quad (11.16)$$

As densidades de corrente de elétrons passando do semiconductor para o metal e vice-versa, são respectivamente:

$$J_{S \rightarrow M} = \frac{qN_c v}{4} \exp[-\alpha(\phi_b - V)/KT] \quad (11.17)$$

$$J_{M \rightarrow S} = \frac{qN_c v}{4} \exp[-\alpha\phi_b/KT] \quad (11.18)$$

Isto vale para os semicondutores com superfícies de energia-constante esféricas.

Se a distribuição de Maxwell para velocidades se aplicar para a velocidade térmica média \bar{v} dos elétrons no semiconductor, escreve-se a densidade de corrente total para a emissão termoiônica como:

$$J = A^* T^2 \exp[-\alpha\phi_b/KT] (\exp[\alpha V/KT] - 1) \quad (11.19)$$

A^* é a constante de Richardson efetiva dada por:

$$A^* = \frac{4\pi m^* q K^2}{h^3} \quad (11.20)$$

m^* é a massa efetiva do elétron no semiconductor e h a constante de Planck.

Na realidade o comportamento da emissão de elétrons sobre a barreira Schottky é descrito por uma síntese entre as duas teorias apresentadas acima. Crowel e Sze ⁽²⁾ definem uma velocidade efetiva de difusão v_d e uma velocidade de recombinação v_r e escrevem:

$$J = \frac{qN_c v_r}{1 + \frac{v_r}{v_d}} \exp[-q\phi_b/KT] (\exp [qV/KT] - 1) \quad (11.21)$$

$$v_r = \frac{\bar{v}}{4} \quad (11.22)$$

$$v_d = \mu E_{max} \quad (11.23)$$

Para $v_r \gg v_d$ vale a teoria da emissão termoiônica e para $v_r \ll v_d$ vale a da difusão.

b) TUNELAMENTO QUÂNTICO ATRAVÉS DA BARREIRA

A existência de soluções para a equação de Schroedinger com energia no gap do semiconductor possibilita que elétrons atravessem a barreira de potencial por tunelamento quântico. Este tunelamento pode se dar de duas maneiras, as chamadas Emissão Campo e Emissão Termoiônica-Campo.

A Emissão Campo ocorre quando em um semiconductor degenerado, isto é, altamente dopado, a baixas temperaturas, elétrons próximos ao nível de Fermi atingem o metal por tunelamento. A Emissão Termoiônica Campo ocorre quando o mesmo semiconductor degenerado está a uma temperatura relativamente maior e o tunelamento ocorre acima do nível de Fermi onde a largura da barreira é menor. A figura 11.6 primeiramente

apresentada por Padovani e Stratton^[26] ilustra bem as duas situações.

Para altas concentrações e baixas temperaturas o efeito de tunelamento predomina, enquanto para baixas concentrações e altas temperaturas quem predomina é a emissão termoiônica.

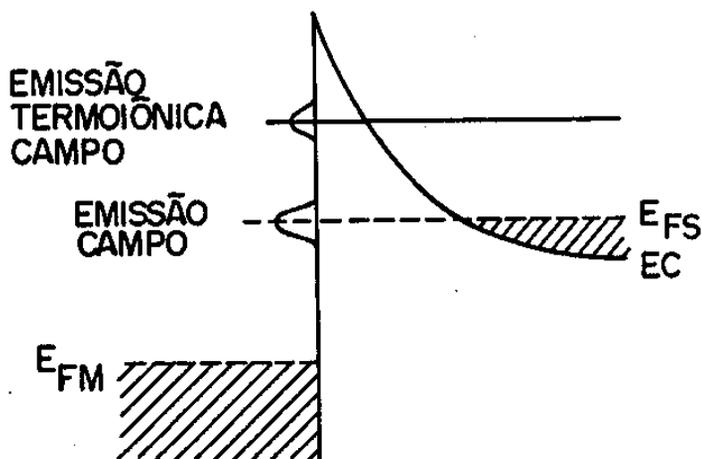


FIG. 11.6 - Esquema representando a emissão campo e a emissão termoiônica-campo para uma junção M-S diretamente polarizada (Ref. [26])

O fator de idealidade n , definido pela equação 11.24 abaixo, determina o quanto um diodo Schottky é ideal. Chang e Sze^[27] mostraram que n desvia de 1 para baixas temperaturas e altas concentrações, ou seja, a Emissão Termoiônica tem pouca influência neste caso.

$$n = \frac{\alpha}{KT} \frac{\partial V}{\partial (\ln J)} \quad (11.24)$$

Padovani e Stratton definem uma energia E_{00} cuja razão KT/E_{00} é interpretada como uma medida da importância relativa entre a emissão termoiônica e o tunelamento. Simplificadamente

tem-se Emissão Campo para $KT \ll E_{00}$, Emissão Termoiônica campo para $KT \approx E_{00}$ e Emissão Termoiônica pura para $KT \gg E_{00}$.^[4]

$$E_{00} = \frac{q\hbar}{2} [N_d/m^* \epsilon_s]^{1/2} \quad (11.25)$$

onde $\hbar = h/2\pi$

Partindo de cálculos feitos por Stratton^[1] e Padovani e Stratton^[26] determina-se expressões mais exatas para os intervalos de validade de cada um destes mecanismos. No segundo trabalho os autores encontram:

$$J = J_s \exp\left[\frac{V}{E_{00}}\right] \quad (11.26)$$

$$J = J_s' \exp\left[V/E_{00} \coth(E_{00}/KT)\right] \quad (11.27)$$

para a emissão campo e emissão termoiônica-campo respectivamente, onde J_s e J_s' são as densidades de corrente de saturação para cada caso.

b) RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO DE DEPLEÇÃO

A recombinação na região de depleção acontece através de centros localizados, principalmente aqueles com energias próximas ao centro do gap. A teoria para descrever este tipo de recombinação, cuja importância foi descrita por Yu e Snow^[28], é a mesma usada para as junções p-n.

Este efeito de recombinação desvia os diodos Schottky do comportamento ideal e sua importância é maior para altas barreiras, baixas temperaturas, materiais nos quais o tempo de

vida dos elétrons é pequeno e quando se aplica uma tensão direta.

d) RECOMBINAÇÃO NA REGIÃO NEUTRA

Algumas das lacunas existentes no semiconductor tipo n, próximo à interface, difundem para a região neutra do semiconductor quando a junção está polarizada diretamente, dando origem à injeção de buracos. Geralmente trata-se este problema distinguindo-se os contatos planares dos contatos de ponto.

Scharfetter^[29] tratou do problema para o primeiro caso encontrando que para altas correntes a injeção de buracos aumenta linearmente com a densidade de corrente J . Já Green e Shewchun^[30] refinam a teoria de Scharfetter encontrando que este aumento se dá até um certo valor de J , diminuindo em seguida.

Este efeito não é bem conhecido no caso dos contatos retificadores de ponto mas sabe-se que, ao contrário dos planares, a densidade de corrente devida a ele pode ser igual, em alguns casos, à densidade de corrente devida à Emissão Termoiônica.

11.5 - O CONTATO ÔHMICO

Um contato ôhmico poderia ser caracterizado pela sua resistência de contato, que é a contribuição da resistência da interface à resistência total do dispositivo.

Em princípio, um contato ôhmico é aquele cuja relação $I \times V$ obedece a Lei de Ohm ou seja, é linear. Porém, em dispositivos semicondutores o contato é considerado ôhmico sempre que a queda de tensão no contato for muito menor que a queda de tensão na região ativa do dispositivo.

A importância dos contatos ôhmicos para os dispositivos semicondutores fica evidente considerando-se que qualquer

dispositivo os requer para que possa estar inserido nos circuitos.

Com a miniaturização dos dispositivos e conseqüente diminuição da área dos contatos M-S, aumenta-se a exigência com a qualidade dos contatos ôhmicos, já que a resistência de contato é maior nestes casos. Passou-se a investir no estudo de técnicas que pudessem melhorá-los.

Além da baixa resistência um contato ôhmico de alta qualidade deve apresentar uma boa morfologia, reprodutibilidade e estabilidade.

Como visto na seção 11.1 um contato ôhmico é obtido diretamente caso a função trabalho do metal seja menor do que a do semiconductor, sendo este do tipo n. São poucos os metais que satisfazem esta condição. Estes contatos são conseguidos em geral através do estabelecimento de uma região no semiconductor, próximo à interface, altamente dopada ($N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Nesta situação a largura da região de depleção é menor e o resultado é uma barreira de potencial mais fina, a probabilidade de tunelamento quântico é maior, principalmente através de emissão campo, facilitando assim o estabelecimento de uma corrente elétrica.

O contato ôhmico pode ser obtido também de duas outras maneiras. Através do estabelecimento de uma junção com barreira de potencial desprezível, introduzindo estados superficiais por meio de impurezas no semiconductor e formação de fases na interface. Este procedimento apresenta uma séria dificuldade que é o controle das propriedades da superfície semicondutora^[81]. A outra maneira é a introdução de centros de recombinação próximo à interface M-S. Neste caso a recombinação na região de depleção é o mecanismo de transporte dominante. Este não é um método promissor^[81].

Em geral os métodos usados para a construção de um contato

Ôhmico consistem em depositar um filme metálico sobre uma superfície semicondutora razoavelmente livre de óxidos e aquecer o sistema durante ou após a deposição.

Os filmes metálicos, em particular os que visam um contato ôhmico, podem ser depositados sobre semicondutores por evaporação do metal, deposição eletroquímica ou "sputtering"; mais recentemente têm sido crescidos por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE).

Sem dúvida a evaporação é a técnica mais usada. A deposição por "sputtering" é pouco usada por causa da baixa taxa de deposição e por causa do grande número de defeitos que provoca na superfície semicondutora^[32], embora alguns estudos indiquem que estes defeitos provocam quedas no valor da resistência.^[33] A deposição eletrolítica também é pouco usada por causa de sua grande sensibilidade às condições de deposição^[33,34], entretanto em recente trabalho Allengue e Souteyrand^[35] obtém diodos quase ideais ($n \approx 1$) com Pt, Pd, Ni, e Co sobre n-GaA(100) usando esta técnica.

Mais frequentemente se usa uma liga metálica onde um dos elementos possa dopar o semicondutor após um recozimento apropriado. A escolha da liga deve satisfazer as seguintes exigências: fácil deposição, boa aderência, pouca reatividade com o semicondutor e com a atmosfera, fácil definição geométrica, ausência de tensões superficiais, e uma temperatura de recozimento aceitável.^[32] A presença de tantos parâmetros envolvidos justifica a afirmação de alguns autores de que o estudo dos contatos M-S aproxima-se mais da arte do que da ciência.

Para os semicondutores do grupo III-V são usados geralmente, ligas cujo metal base é o Au, Ag, In, ou Sn e que contém, além do elemento dopante, um outro metal que tem como função uniformizar a superfície do filme.

A camada superficial altamente dopada pode ser obtida também, anteriormente à deposição metálica, por difusão superficial (em ampola selada por exemplo), implantação iônica ou crescimento epitaxial da camada semicondutora já dopada.^[32] A deposição do dopante e posterior recozimento é o método mais comum.

A resistência de contato depende da área A_c do contato, por isso não é a grandeza apropriada para caracterizar os contatos ôhmicos. Define-se a resistência específica de contato, ρ_c (Ωcm^2) como:

$$\rho_c = \lim_{\Delta A_c \rightarrow 0} (R_c \Delta A_c) \quad (11.28)$$

ou

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)^{-1} V = 0 \quad (11.29)$$

onde ΔA_c é um elemento infinitesimal de área de contato.

Aplicando-se a equação 11.29 para as equações da densidade de corrente nos três regimes de transporte, Yu^[36] escreve a dependência de ρ_c com Φ_b e N_d como sendo:

$$\exp[\Phi_b / \sqrt{N_d}] \quad \text{E. Campo} \quad (11.30)$$

$$\exp[\Phi_b / \sqrt{N_d} \coth(E_{00}/KT)] \quad \text{E. Termoiônica-Campo} \quad (11.31)$$

$$\exp[\Phi_b / KT] \quad \text{E. Termoiônica} \quad (11.32)$$

Para a emissão campo que domina o transporte nos contatos ôhmicos tem-se:

$$\rho_c = \exp \left[2\sqrt{\epsilon_{SM}^2} / \hbar \left(\Phi_b / \sqrt{N_d} \right) \right] \quad (11.33)$$

onde se verifica o comportamento exponencial de ρ_c com $1/\sqrt{N_d}$.

Pela equação 11.30 pode-se notar a queda da resistência específica de contato quando a altura da barreira é relativamente pequena e/ou a concentração de portadores é relativamente alta. Da mesma forma pode-se verificar a independência de ρ_c com N_d no caso de emissão termiônica onde a temperatura é o fator dominante no transporte.

Num trabalho de 1978, Popovic^[37] trata a barreira Schottky considerando uma distribuição de cargas não uniforme na interface. O autor encontra uma expressão para a resistência específica de contato na situação em que a largura da região dopada é maior ou igual à largura da região de depleção.

Na situação de baixas temperaturas ou altas concentrações de portadores tem-se:

$$\rho_c = \frac{K \exp[(\Phi_b - \Delta\Phi_b) / E_t] N_c}{q n_m T A^{\frac{1}{2}} N_b} \quad (11.34)$$

$A^{\frac{1}{2}}$ é a Constante de Richardson Efetiva, n_m o número de mínimos equivalentes do semiconductor, N_b a concentração de "bulk" do semiconductor e E_t uma Energia Característica definida em termos de E_{co} , V_d e $\Delta\Phi_b$; E_t depende da concentração de portadores na superfície semicondutora, N^+ (Ver a referência [37]).

O interesse pelo uso do GaAs em dispositivos

semicondutores é grande devido sua alta mobilidade e baixa dissipação de potência se comparado ao Si.^[38] Parte importante do dispositivo, o contato ôhmico para este semiconductor vem sendo largamente estudado.

No caso do semiconductor n-GaAs a liga AuGeNi é a mais usada por causa da uniformidade, baixa resistência específica de contato e alta confiabilidade proporcionada.^[39]

Neste contato o metal base é o Au. O Ge tem a função de dopar a superfície do semiconductor com portadores tipo n. O Ni funciona como catalisador, sua presença aumenta a uniformidade do contato^[39]; às vezes uma camada inicial de Ni é usada para aumentar a aderência do contato.^[38]

Vários trabalhos têm sido publicados tratando da microestrutura destes contatos como por exemplo as referências [40, 41], além das referências [38,39] citadas acima.

No caso dos contatos sobre semicondutores tipo p do grupo III-V usa-se em geral, a liga AuZn. O Au é novamente o metal base; o Zn é o elemento dopante.

Kaminska e colaboradores^[42] fazem um estudo do contato de AuZn sobre GaAs, GaP e InP tipo p. Um breve estudo do contato p-GaSb/AuZn é feito por Heinz^[75].

Em ambos os tipos de contato (n ou p) citados acima há formação de vacâncias de Ga, favorecida pela reação Au-Ga. Estas vacâncias são ocupadas pelo Ge ou Zn, formando centros doadores ou aceitadores, respectivamente.

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é o de descrever o procedimento experimental utilizado no trabalho, principalmente a preparação das amostras. A primeira parte tratará do polimento, limpeza, definição das regiões de contato (fotolitografia), deposição dos filmes metálicos e os tratamentos térmicos. Na segunda serão feitos alguns comentários sobre a caracterização das amostras, pois os métodos de medidas de ρ_c e as técnicas de caracterização da microestrutura da interface, serão descritos nos capítulos IV e V respectivamente.

Uma parte das amostras foram preparadas no LPD - Laboratório de Pesquisas em Dispositivos da Unicamp e outra no DF - Departamento de Física da Ufscar. Em algumas etapas diferenciaremos cada uma delas.

III.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A) POLIMENTO

A fabricação dos dispositivos semicondutores requer uma superfície semicondutora plana, sem defeitos e às vezes o substrato deve ter uma espessura bem definida. A planicidade e o controle da espessura podem ser obtidos pelo polimento com abrasivos, porém com estes materiais não se consegue uma superfície livre de defeitos.

Pode-se obter um polimento mais adequado, onde a superfície tenha um número bem menor de defeitos, seja plana e espelhada por meio de um polimento químico-mecânico. Em nosso caso o polimento mecânico foi obtido com um pano apropriado marca Buehler e o polimento químico com uma solução de Bromo-Metanol.

O pano de polimento é fixado numa placa de "Petri" e embebido inicialmente com uma solução de Bromo-Metanol (2% Br - 98% Metanol) a qual ataca o semiconductor. A amostra é presa com cera de abelha numa placa de vidro, que por sua vez está fixa num tarugo de tamanho apropriado. O polimento é conseguido fazendo-se movimentos aleatórios sobre o pano embebido; os polimentos químico e mecânico ocorrem simultaneamente.

Ao invés da solução Bromo-Metanol pode também ser usada a solução $\text{NH}_4\text{OH}-\text{H}_2\text{O}_2$. Esta solução oxida primeiramente o semiconductor atacando-o em seguida, ao contrário da anterior que ataca diretamente o semiconductor.^[45]

O procedimento no polimento do GaAs e do GaSb foi o mesmo.

Durante o polimento é possível que partículas de poeira se depositem sobre o pano riscando a superfície às vezes já quase totalmente polida, sendo necessário portanto, trocar constantemente a solução de Bromo-Metanol.

As soluções subsequentes à primeira são menos concentradas, para propiciar um polimento mais "fino". Adota-se a prática de adicionar metanol em quantidades gradativamente maiores à solução inicial; no final do polimento a quantidade de Bromo na solução é muito pequena.

Durante a troca da solução, ao se reiniciar o polimento a amostra deve ser lavada em metanol para a retirada de possíveis partículas ali depositadas, caso contrário estas riscarão a superfície.

O polimento do GaSb é mais crítico porque além de sua superfície ser menos resistente, este composto oxida com facilidade e o próprio óxido formado pode riscá-la. Neste caso a troca da solução e o reinício do polimento devem se dar rapidamente.

Terminado o polimento ferve-se a amostra em tricloroetileno afim de retirar a cera de abelha, em seguida aplica-se um enxague abundante com H₂O DI; finalmente a amostra é seca em N₂.

B) LIMPEZA

A limpeza usada se resumiu na retirada de compostos orgânicos e de óxidos. Procurou-se fazer a limpeza orgânica pouco antes da metalização.

O processo de limpeza foi o mesmo, tanto para o n-GaAs como para o p-GaSb. A limpeza orgânica foi feita da seguinte maneira:

- 1 - Enxague abundante em H₂ODI para retirada de partículas de poeira
- 2 - 5 minutos em tricloroetileno fervendo
- 3 - 5 minutos em acetona fervendo
- 4 - 5 minutos em metanol fervendo
- 5 - 5 minutos em etanol fervendo
- 6 - Enxague abundante em H₂ODI
- 7 - Secagem em N₂

No processo acima usou-se cada solvente orgânico em

diferentes recipientes e tomou-se o cuidado de passar de um recipiente para outro antes que a amostra secasse, pois sabe-se que, por exemplo, a acetona e o tricloroetileno contaminam a superfície caso permaneçam ali até a secagem.

Parte das amostras preparadas na UFSCar foram secas com Argônio e não se observou diferenças com relação às secas com N_2 , que pudessem ser atribuídas aos processos de secagem.

A retirada do óxido é feita após a fotografação mergulhando a amostra numa solução tamponada de HF durante 1 minuto. Então a amostra é novamente enxaguada em H_2O , seca e imediatamente levada à evaporadora.

C) FOTOGRAVAÇÃO

Em dispositivos semicondutores a definição exata das várias regiões é de fundamental importância, principalmente quando o dispositivo exige que estas regiões tenham dimensões muito reduzidas, isto é, da ordem de alguns microns.

A maneira mais direta de definir a região de um contato M-S quando as dimensões do contato são elevadas é usando uma "máscara de sombra".

A litografia é usada para definição de regiões com dimensões reduzidas e que necessitem de boa definição; esta pode ser feita de várias maneiras: com fótons (fotolitografia), com feixe de elétrons, com raio-X e com feixe de íons. A litografia com feixe de elétrons é eficaz na confecção de máscaras.

A fotolitografia permite definição de regiões com 2 ou 3 μm , com raio-X algumas centenas de ângstrons e com feixe de íons é possível definir regiões de aproximadamente 100 Å. Atualmente tem-se usado radiação síncrotron em fotolitografia.

Neste trabalho usou-se fotolitografia com luz ultra-

violeta e as máscaras foram do tipo positivas, isto é, transparentes à luz nas regiões a serem definidas: estas máscaras são construídas sobre placas de vidro de alta resolução. Usou-se fotoresina (fotoreviste) positiva marca Kodak tipo AZ-1350J e revelador MF 312: este último ao ser usado é diluído em H_2ODI na proporção 1/1. A fotoresina é um polímero que ao ser exposto à luz despolimeriza-se e uma vez despolimerizado é facilmente dissolvido pelo revelador.

O processo conhecido como "lift-off" que foi usado em nosso trabalho apresenta uma pequena variação da fotogração comum. A figura III.1 ilustra o processo de fotolitografia, incluindo a deposição do metal e a retirada final da resina. O procedimento foi o seguinte:

- 1 - Espalhamento de fixador HMDS, para melhor aderência da resina, rotacionando a amostra a 7000 RPM por 20 segundos
- 2 - Espalhamento da fotoresina sobre o semiconductor rotacionando a amostra a 7000 RPM durante 20 segundos
- 3 - Aquecimento em estufa a 70° C durante 20 minutos
- 4 - Posicionamento da máscara com o uso de fotoalinhadora
- 5 - Exposição à luz ultra-violeta com intensidade de 15 mW/cm² durante 15 segundos
- 6 - Imersão em clorobenzeno a 20° C durante 20 minutos
- 7 - Secagem em N₂
- 8 - Imersão no revelador durante 1,5 a 2,0 minutos
- 9 - Enxague em H₂ODI
- 10 - Secagem com N₂

As amostras preparadas na Ufscar foram fotogravadas

usando-se um "sistema caseiro" onde uma lâmpada, conhecida como lâmpada mista foi modificada; o filamento de tungstênio foi retirado deixando-se apenas o bulbo de mercúrio; nestas condições há emissões relativamente intensas de luz ultravioleta. Após vários testes encontrou-se o tempo de 45 minutos

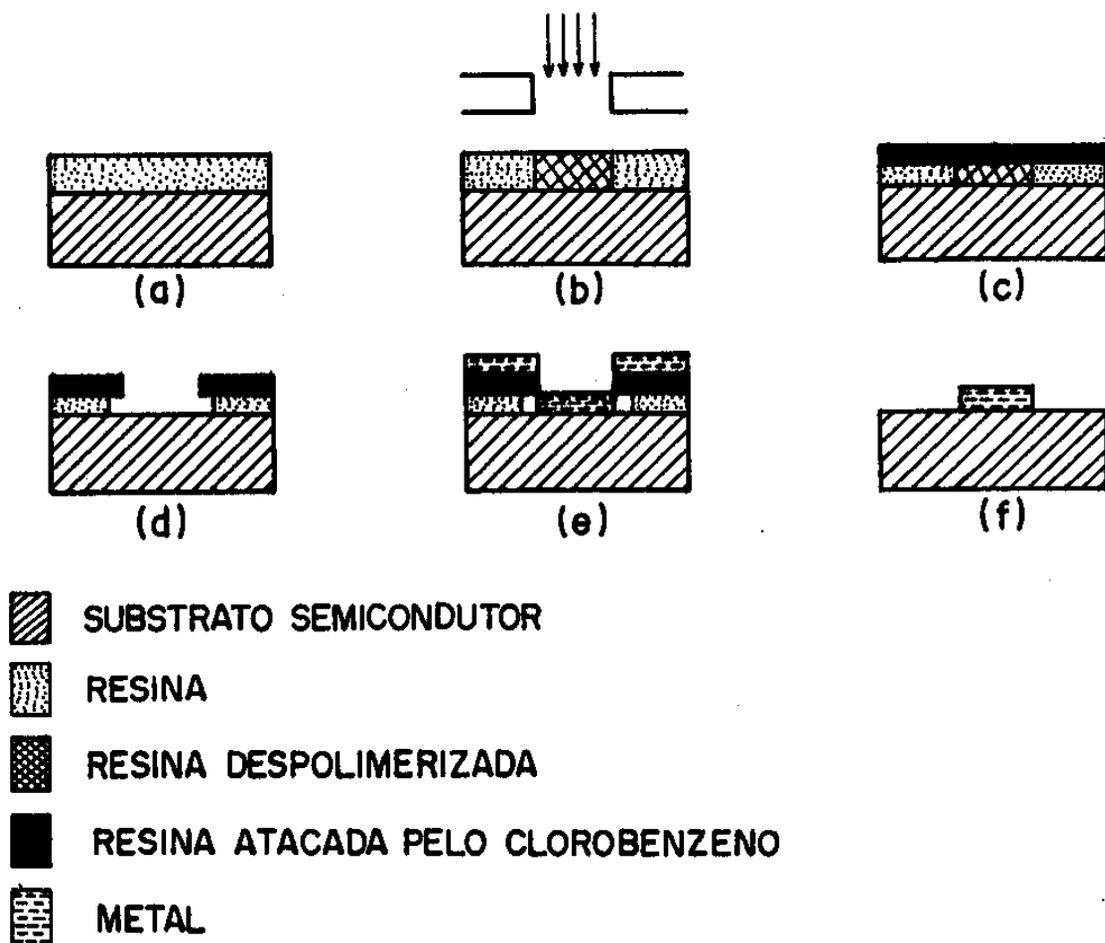


FIG. III.1 - Esquema do processo de fotogravação incluindo a metalização e a retirada da resina. (a) com resina depositada, (b) resina sensibilizada por luz ultravioleta, (c) resina atacada pelo clorobenzeno, (d) após a revelação, (e) com o metal depositado e (f) após a retirada da resina (resultado final)

como sendo o tempo ideal para a sensibilização da fotoresina; o tempo de revelação foi o mesmo ou seja de 1,5 a 2,0 minutos.

A ausência de fotoalinhadora não constituiu um problema sério pois as fotografações foram feitas em apenas um nível.

Conseguiu-se, com o "sistema caseiro", fotografações com qualidades semelhantes às processadas pela maneira descrita acima, no que diz respeito por exemplo: à aderência da fotoresina e definição dos contatos.

A diferença básica entre o "lift-off" e a fotografação comum, além do tempo de aquecimento, está na imersão no clorobenzeno. Este elemento reage com uma camada da fotoresina fazendo com que durante a revelação esta camada seja atacada mais vagarosamente pelo revelador resultando na configuração (d) da figura acima. A "aba" que se forma é útil porque o metal ao ser depositado não fica em contato com a resina; quando a resina for retirada esta não força o filme metálico, evita-se assim que o metal se desprenda do semiconductor juntamente com a resina.

Caso não ocorra boa aderência da resina a área prevista poderá se modificar, sendo importante portanto medir as dimensões dos contatos após sua confecção.^[46]

D) METALIZAÇÃO

Foram depositados filmes de AuZn sobre os substratos p-GaSb e filmes de AuGeNi e AuGe sobre os substratos n-GaAs. Todos os substratos n-GaAs usados são substratos com espessuras entre 350 e 450 μm . Já os substratos p-GaSb tiveram espessura de aproximadamente 150 μm .

Todas as evaporações foram feitas em Sistema Edwards de Evaporação a uma pressão de aproximadamente $2 \cdot 10^{-6}$ Torr. Algumas

deposições foram feitas usando cadinhos de tungstênio e outras usando Feixe de Elétrons, conforme o tipo de filme.

As espessuras dos filmes de AuZn foram monitoradas durante a deposição por meio de um medidor com cristal de quartzo, marca Edwards, modelo FTM2.

No caso da evaporação por aquecimento resistivo as espessuras dos filmes foram aproximadamente avaliadas pela equação III.1 onde m_{Au} é a massa de Au evaporada, ρ_{Au} a massa específica do Au e R_{RF} a distância entre a fonte e o substrato. Porém em algumas das amostras (as preparadas na Ufscar), a espessura foi também monitorada com um medidor semelhante ao anterior, modelo FTM4.

$$t_f = \frac{m_{Au}}{4\pi\rho_{Au}R_{RF}} \quad (III.1)$$

Nesta equação, t_f é a espessura do filme, m_{Au} e ρ_{Au} a massa de ouro evaporada e a massa específica do ouro, respectivamente e R_{RF} a distância entre o cadinho e o substrato semiconductor.

Foram feitas medidas independentes da espessura, usando o princípio de interferência; os resultados indicaram a confiabilidade das previsões obtidas pela equação acima e das medidas obtidas através do medidor FTM4.

Nas medidas feitas com o FTM4 é necessário se conhecer a massa específica e a impedância acústica do material evaporante. Como estas grandezas eram desconhecidas para as ligas AuGe e AuGeNi, usou-se os dados do Au, já que este elemento constitui a maior parte da liga usada. Caso se deseje determinar a espessura com precisão e não se conhecendo os dados da liga a ser evaporada, é possível fazer uma calibração do aparelho para a liga em questão.

A maior parte dos filmes depositados sobre substratos

n-GaAs foram do tipo n-GaAs/(AuGeNi + AuNi). Este tipo de filme foi o mais estudado; tal interesse justifica-se pelo fato de ser o filme usado na confecção dos dispositivos preparados no LPD.

Na primeira camada são depositados simultaneamente Au, Ge e Ni usando um mesmo cadinho de tungstênio; a quantidade foi 80 mg de Au, 16 mg de Ge e 10 mg de Ni. Na segunda camada são depositados 120 mg de Au e 10 mg de Ni também num mesmo cadinho e simultaneamente.

Foram preparados também filmes do tipo n-GaAs/(Ni + AuGe + Ni + Au). Neste caso usou-se Feixe de Elétrons e a espessura foi 70 Å de Au + 800 Å de AuGe + 300 Å de Au + 350 Å de Ni. A camada AuGe foi depositada na proporção 88% Au-12% Ge em peso.

Além dos citados acima, foram preparadas algumas amostras com substratos n-GaAs onde se depositou apenas um filme de AuGe na proporção 12% Ge-88% Au. A diferença é a ausência do Ni cuja função principal é de uniformizar a superfície do contato.

Os filmes de AuZn foram todos depositados evaporando-se os elementos com Feixe de Elétrons. A sequência usada foi 100 Å Au + 100 Å Zn + 800 Å Au o que resulta num filme cuja proporção é de aproximadamente 4% Zn-96% Au.

Nas evaporações as amostras estiveram sujeitas a um aumento de temperatura devido ao aquecimento por irradiação. Este aumento de temperatura não foi avaliado.

Após a deposição dos filmes metálicos, a resina assim como a porção do filme metálico que está sobre ela são retirados, banhando-se a amostra com acetona aquecida; algumas vezes a resina precisou ser forçada com hastes de algodão para que pudesse ser retirada. A deposição do metal e o resultado final, após a remoção da resina estão representados na figura III.1.

E) RECOZIMENTO

Os recozimentos realizados no trabalho tiveram como objetivo a obtenção de contatos ôhmicos. Foram feitos recozimentos em forno resistivo, o qual chamaremos recozimento convencional, e também recozimentos térmicos rápidos feitos em forno de lâmpadas halogênicas.

Todos os recozimentos foram feitos em atmosfera inerte. Alguns recozimentos foram feitos em atmosfera de N_2 e outros em atmosfera de Argônio. Neste trabalho não fazemos distinção entre as amostras recozidas em cada uma destas atmosferas. A importância do uso de atmosfera inerte reside no fato da necessidade de se evitar reações indesejadas durante o recozimento, em particular a oxidação do contato.

Tomou-se o cuidado de deixar a amostra à entrada do forno na presença de um fluxo de ar (N_2 ou Ar) antes de introduzi-la e antes de retirá-la do forno.

E.1) RECOZIMENTO CONVENCIONAL

Algumas amostras foram recozidas no Departamento de Física da Ufscar outras do LPD da Unicamp, o procedimento usado nos dois casos foi o mesmo.

No primeiro caso usou-se um forno marca Etil tipo TS e no segundo caso um forno marca Lindberg com um controlador Bruce 300. Na figura III.2 está mostrado, como exemplo, o perfil, isto é, a curva da temperatura em função do tempo, característico do forno usado na Ufscar quando se faz o recozimento de amostras de aproximadamente $8 \times 8 \text{ mm}^2$.

Neste tipo de recozimento ao se falar em temperaturas de recozimento estaremos nos referindo a temperaturas aproximadas,

pois, como pode se observar pelo perfil característico do forno as temperaturas sofrem uma queda ao se introduzir a amostra no forno. Procurou-se iniciar os recozimentos a temperaturas tais que as temperaturas médias de recozimento fossem próximas das desejadas.

O tempo de recozimento é contado a partir do momento que se inicia a introdução da amostra no forno até o momento que se inicia sua retirada. O tempo médio de introdução e retirada da amostra é de 10 segundos.

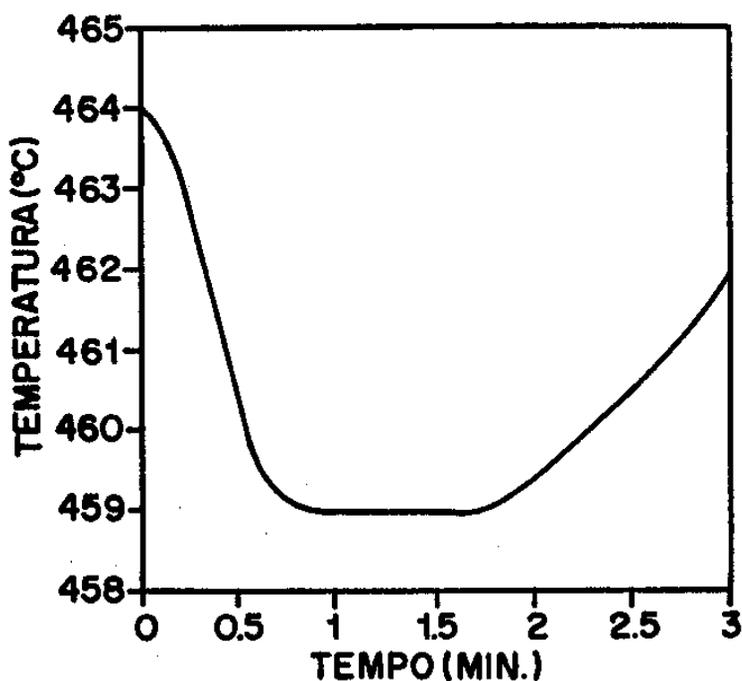


FIG. III.2 - Perfil característico do Forno Convencional Usado na Ufscar.

E.2) RECOZIMENTO TÉRMICO RÁPIDO

Como se discutirá adiante, o recozimento térmico rápido pode ser usado na obtenção de contatos ôhmicos. O nome recozimento rápido deve-se ao fato de que a amostra fica exposta a um pulso de temperatura cujo tempo de duração é bem

menor do que no recozimento convencional. Usaremos daqui por diante o termo recozimento rápido.

Em nosso trabalho foi usado um forno construído no Departamento de Física da Ufscar com seis lâmpadas halogênicas dispostas em dois conjuntos de três; a amostra fica alojada em um tubo de quartzo que passa entre os dois conjuntos de lâmpadas; atrás de cada conjunto há uma placa refletora que é refrigerada por um fluxo de água.

O perfil do forno de recozimento rápido está mostrado na figura III.3 abaixo. Nota-se que a temperatura torna-se estável somente a partir de aproximadamente 15 segundos de recozimento; isto dificulta se falar em uma temperatura de recozimento. Neste caso os recozimentos serão distinguidos entre si pelo número do pulso ou então pelo tempo de duração do pulso.

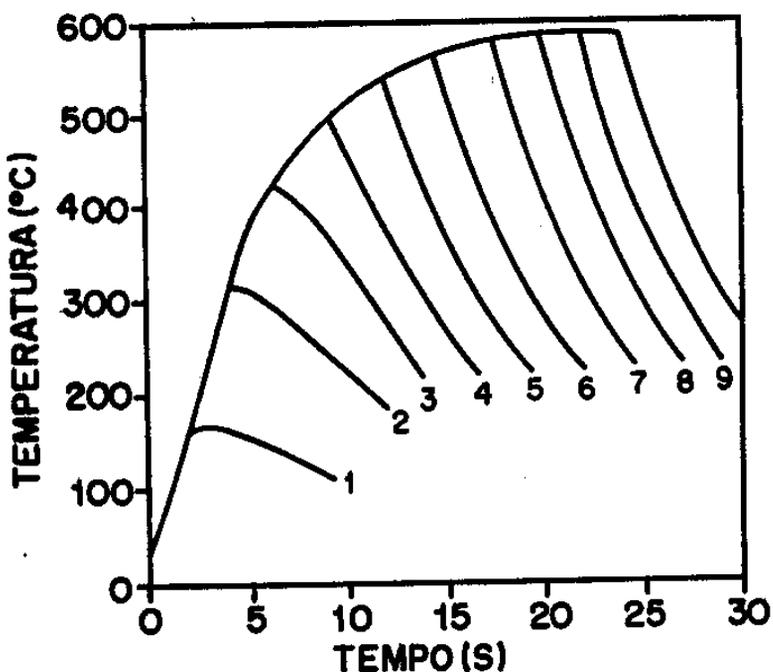


FIG. III.3 - Perfil do forno de recozimento térmico rápido

Neste recozimento, ao contrário do anterior, as amostras são colocadas no forno antes das lâmpadas serem ligadas; o tempo de recozimento é contado a partir do instante em que são ligadas.

A despeito de algumas diferenças na preparação das amostras (entre as preparadas na Unicamp e as preparadas na Ufscar), não foram observadas diferenças nos valores medidos de ρ_c e nas análises da microestrutura, dispensando-nos de diferenciá-las entre si.

III.3 - CARACTERIZAÇÃO

O processo de caracterização de nossas amostras divide-se em duas partes: a caracterização elétrica feita através de medidas da resistância específica de contato e as análises da microestrutura da interface onde foram usadas três técnicas diferentes.

A resistância específica de contato foi medida usando-se o método 4 Pontas. A microestrutura dos contatos do tipo n-GaAs/(AuGeNi + AuNi) foi analisada através de Difractometria de Raio-X e Espectroscopia de Elétrons Auger; a microestrutura dos contatos do tipo p-GaSb/AuZn foi analisada usando-se Espectroscopia de Elétrons Auger também e Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford.

No capítulo IV apresenta-se o procedimento usado para as medidas de ρ_c com o método 4 Pontas, juntamente com a descrição de outros dois métodos e um estudo comparativo entre os três. As três técnicas usadas para analisar a microestrutura da interface dos contatos estão descritas no capítulo V.

Constituíram também formas de caracterização, ainda que

não sistemáticas, a verificação da ohmicidade ou não dos contatos, feitas com um traçador de curvas Tektronics tipo 576 e a análise do aspecto visual dos contatos através de fotos feitas em filmes Polaroid.

CAPÍTULO IV

ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS DE MEDIDA DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO

IV.1 - INTRODUÇÃO

Uma medida da resistência de contato ou da resistência específica de contato ρ_c , consiste fundamentalmente em separar a resistência total entre a contribuição da interface e os outros termos presentes, tais como a resistência de corpo do semiconductor, resistência de espalhamento e das pontas de prova. A presença de resistências parasitas, como por exemplo, a resistência devida ao empacotamento ("crowding") das linhas de corrente impedem a determinação do valor real da resistência de contato, dificultando a comparação do valor medido com o previsto pela teoria.

A separação desta resistência devido à interface não é experimentalmente trivial; a diferença básica entre os métodos de medida de ρ_c está na maneira de fazê-la.

Cada método utiliza-se de uma configuração, isto é, um padrão de contato próprio. Os métodos mais utilizados dividem-se entre os que necessitam de dois, três e quatro terminais.

Neste capítulo faremos a descrição e análise de três métodos comumente utilizados, cada um representando um dos três tipos. O objetivo será definir um deles, o qual possa ser utilizado em nossas medidas de ρ_c . Os principais fatores que nortearão a escolha são: a facilidade de fabricação das amostras requeridas, facilidade de aplicação do método,

confiabilidade das medidas; o método deverá se adequar ao nosso caso particular, isto é, contatos construídos sobre substratos.

Os métodos são descritos nas seções IV.2, IV.3 e IV.4; na seção IV.5 apresentamos alguns resultados experimentais, a análise de cada um e as conclusões.

IV.2 - O MÉTODO COX-STRACK

Este método proposto em 1967 por Cox e Strack^[52] utiliza dois terminais para a medida. Numa das faces do semiconductor são construídos contatos metálicos de diferentes diâmetros a (cm), enquanto na face oposta é fabricado um único contato ôhmico em toda a extensão, como pode ser visto na figura IV.1.

A resistência total $R_T(\Omega)$, medida entre um dos contatos circulares e o contato ôhmico da face inferior, é escrita por Cox e Strack como a soma das resistências de contato R_c , de espalhamento $R_p(\Omega)$, e um termo constante $R_0(\Omega)$, devido à resistências do contato da face oposta, do corpo do semiconductor e pontas de prova.

$$R_T = R_p + R_c + R_0 \quad (IV.1)$$

O termo de espalhamento para um disco circular é dado por:

$$R_p = \frac{\rho_b B}{2a} \quad (IV.2)$$

B é um fator de correção para espessuras t (cm) finitas do semiconductor. Os autores obtêm uma aproximação para B usando um experimento com tanque eletrolítico que simula a resistência

de espalhamento de um contato circular sobre uma camada finita de resistividade uniforme.

$$B = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{4}{a/t} \quad (\text{IV.3})$$

A resistência de contato é escrita pelos autores como sendo:

$$R_c = \frac{4\rho_c}{\pi a^2} \quad (\text{IV.4})$$

Esta equação é válida somente no caso de uma densidade de corrente uniforme na interface, isto é, se a densidade de corrente for constante ponto a ponto ao longo do contato.

Tem-se então:

$$R_T = \frac{\rho_b}{\pi a} \operatorname{arctg} \frac{4t}{a} + \frac{4\rho_c}{\pi a^2} + R_0 \quad (\text{IV.5})$$

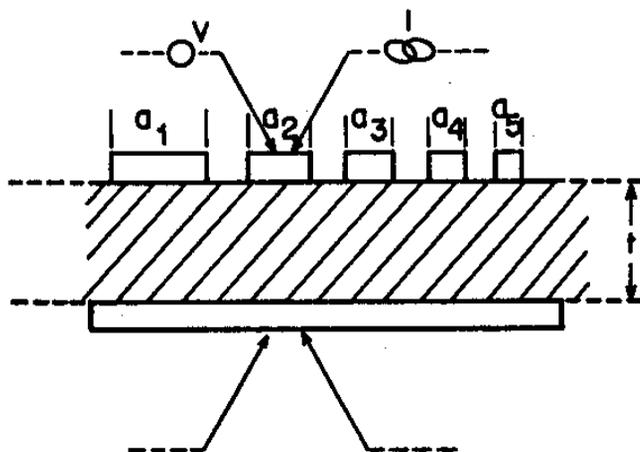


FIG. IV.1 - Montagem do método Cox-Strack.

Em nossas medidas foram usados contatos metálicos com

diâmetros entre 70 e 400 μm .

Para situações $a/t \gg 1$, a resistência de espalhamento é desprezível e ρ_c pode ser obtida da inclinação da curva $R_T x l / d^2$. Em geral, conhecendo ρ_b faz-se um ajuste das medidas de R_T para cada diâmetro onde ρ_c e R_0 são parâmetros de ajuste.

IV.3 - O MÉTODO 4 PONTAS

Terry e Wilson^[53] consideraram a resistência total entre dois contatos ôhmicos como sendo:

$$R_T = R_c + R_p + R_m + R_v \quad (\text{IV.6})$$

$R_m(\Omega)$ é a resistência do material semiconductor e $R_p(\Omega)$ a resistência das pontas de prova, a qual pode ser eliminada (ver seção IV.5).

A resistência de espalhamento para esta situação, ou seja, um contato circular planar com fluxo de corrente radial foi calculada por Fang e colaboradores^[54]; a expressão encontrada é:

$$R_p = \frac{4\rho_c}{\pi a} \left(\frac{\sum_{m=0}^{\infty} y^m / [2^{2m} (m!)^2]}{\sum_{m=0}^{\infty} y^m / [(m+1) 2^{2m} (m!)^2]} - 1 \right) \quad (\text{IV.7})$$

onde,

$$y = \frac{\rho_b a^2}{4\rho_c t} \quad (\text{IV.8})$$

Na figura IV.2 tem-se a esquematização da montagem utilizada por Terry e Wilson para extrair ρ_c . Nesta montagem são construídos no topo do semiconductor 4 contatos circulares de mesmo diâmetro a e igualmente separados por uma distância s (cm). Em nossas medidas usamos $a = 154 \mu\text{m}$ e $s = 750 \mu\text{m}$.

Os autores da Ref.[53], da mesma forma que Cox e Strack, escrevem a resistência de contato como o produto $\rho_c \times A_c$, supondo então a uniformidade da densidade de corrente. Além disso R_p e R_v são desprezadas. Tem-se:

$$\rho_c = A_c [R_T - R_m] \quad (IV.8)$$

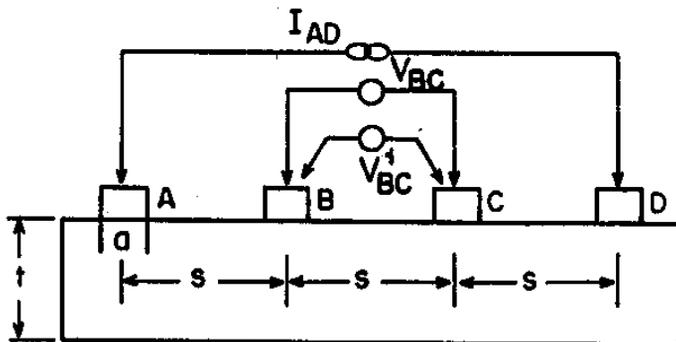


FIG. IV.2 - Montagem do método 4 Pontas usada por Terry e Wilson

R_m é medida injetando-se uma corrente constante I_{AD} entre os contatos A e D e medindo-se a tensão V_{BC} . A resistência total R_T é medida fazendo passar uma corrente constante I_{BD} entre B e D e medindo-se agora V'_{BC} . A expressão para ρ_c fica:

$$\rho_c = A_c \left[\frac{V'_{BC}}{I_{BD}} - \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \right] \quad (IV.9)$$

Considera-se aqui que o valor de R_m quando a corrente passa entre A e D é o mesmo que o valor quando esta passa entre B e D. Isto não corresponde à realidade porque o potencial tem um comportamento logarítmico na região dos contatos.

Usamos neste trabalho uma versão um pouco modificada da técnica de Terry e Wilson que foi proposta por Kuphal^[55] que consiste em manter uma corrente constante entre os contatos A e D, enquanto se mede V_{AB} e V_{BC} . Esta mudança aumenta a precisão do método, pois agora a resistência total em série é menor do que no caso anterior, possibilitando a medida de valores menores de ρ_c e com maior precisão.

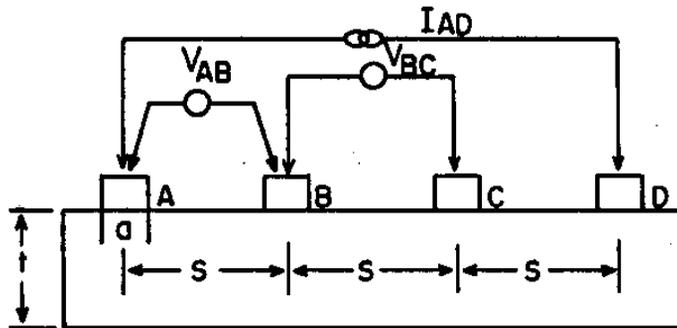


FIG. IV.3 - Montagem do método 4 pontas usado por Kuphal (Ref. [55])

A expressão para o potencial $\phi(x)$ sob os contatos é obtida fazendo-se os cálculos para uma situação bidimensional com equipotenciais cilíndricas.^[55] A figura IV.3 mostra a montagem usada por Kuphal, a distribuição do potencial entre os contatos A e D é dada por:

$$\phi(x) = -\frac{I_{AD}\rho_c}{2\pi t} \ln\left(\frac{3s-x}{3s+x}\right) + \phi_0 \quad (\text{IV.10})$$

onde:

$$\frac{d}{2} \leq x \leq 3s - \frac{d}{2}$$

A resistência do material semiconductor é calculada a partir de $\phi(x)$.

A nova expressão para ρ_c é:^[56]

$$\rho_c = A_c \left[\frac{V_{AB}}{I_{AD}} - R_T - \frac{V_{BC} \ln((3s/d) - 1/2)}{2I_{AD}} \right] \quad (IV.11)$$

IV.4 - O MÉTODO DO MODELO DA LINHA DE TRANSMISSÃO (TLM)

O TLM é um modelo desenvolvido independentemente por Berger^[56] e Murrmann e Widmann^[57] que tenta descrever as propriedades elétricas da interface M-S fazendo analogia com uma linha de transmissão. Seguiremos o desenvolvimento de Berger.

A figura IV.4 mostra o esquema de uma interface M-S e seu circuito elétrico equivalente. Berger considerou que a camada semicondutora tem espessura desprezível conservando, porém, sua resistência de folha R_s ; considera também que esta resistência de folha não é alterada na região do contato.

Resolvendo as equações diferenciais da linha de transmissão e fazendo analogia com o contato, obtém-se^[56]:

$$V(x) = V_1 \cosh \alpha x - I_1 Z_c \sinh \alpha x \quad (IV.12)$$

$$I(x) = I_1 \cosh \alpha x - \frac{V_1}{Z_c} \sinh \alpha x \quad (IV.13)$$

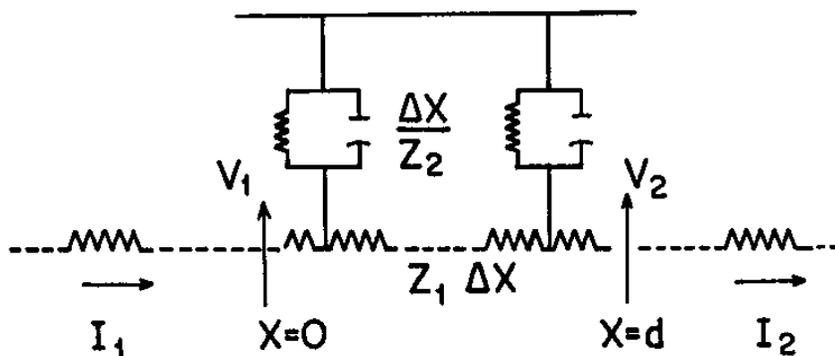
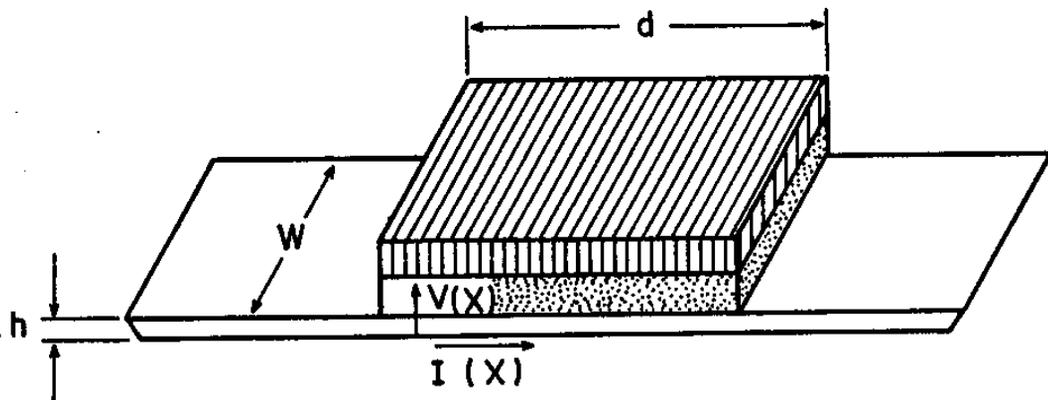


FIG. IV.4 - O contato M-S e seu circuito elétrico equivalente segundo o TLM.

I_1 e V_1 são respectivamente a corrente e a tensão na entrada do contato. $Z_c(\Omega)$ é a impedância característica do contato e α uma constante de atenuação definidas como:

$$\alpha = \sqrt{\frac{R_s}{\rho_c}} \quad (\text{IV.14})$$

$$Z_c = \frac{1}{W} \sqrt{R_s \rho_c} \quad (\text{IV.15})$$

$W(\text{cm})$ é a largura do filme metálico e é considerada por Berger, em seu trabalho, como sendo igual à largura $D(\text{cm})$ da camada semicondutora; discutiremos na seção IV.5 o efeito desta aproximação.

O TLM permite descrever o comportamento das correntes, tensões, resistências, etc, na região dos contatos; vejamos como a partir dele se pode extrair R_c .

Define-se a resistência de contato R_c , como sendo a resistência na entrada do contato quando a corrente I_2 , na saída, é nula.

$$R_c = \frac{V(d)}{I(d)} \Big|_{I_2=0} \quad (\text{IV.16})$$

Outra resistência definida e que pode ser medida é a chamada resistência terminal R_e , definida como o quociente entre a voltagem residual no extremo do contato e a corrente de entrada quando I_2 é nula.

$$R_e = \frac{V(d)}{I_1} \Big|_{I_2=0} \quad (\text{IV.17})$$

Usando IV.12 e IV.13 obtém-se:

$$R_c = Z_c \cotgh \alpha d \quad (\text{IV.18})$$

$$R_e = \frac{Z_c}{\text{senh} \alpha d} \quad (\text{IV.19})$$

R_c e R_e podem ser medidas através de uma montagem como a da figura IV.5 abaixo. As dimensões apresentadas são as que utilizamos em nosso trabalho. Para esta montagem as resistências $R_1(\Omega)$ entre os contatos A e B e $R_2(\Omega)$ entre os contatos B e C são escritas como:

$$R_1 = R_s \frac{l_1}{W} + 2R_c \quad (\text{IV.20})$$

$$R_2 = R_s \frac{l_2}{W} + 2R_c \quad (IV.21)$$

Resolvendo para R_c :

$$R_c = \frac{R_2 l_1 - R_1 l_2}{2(l_1 - l_2)} \quad (IV.21)$$

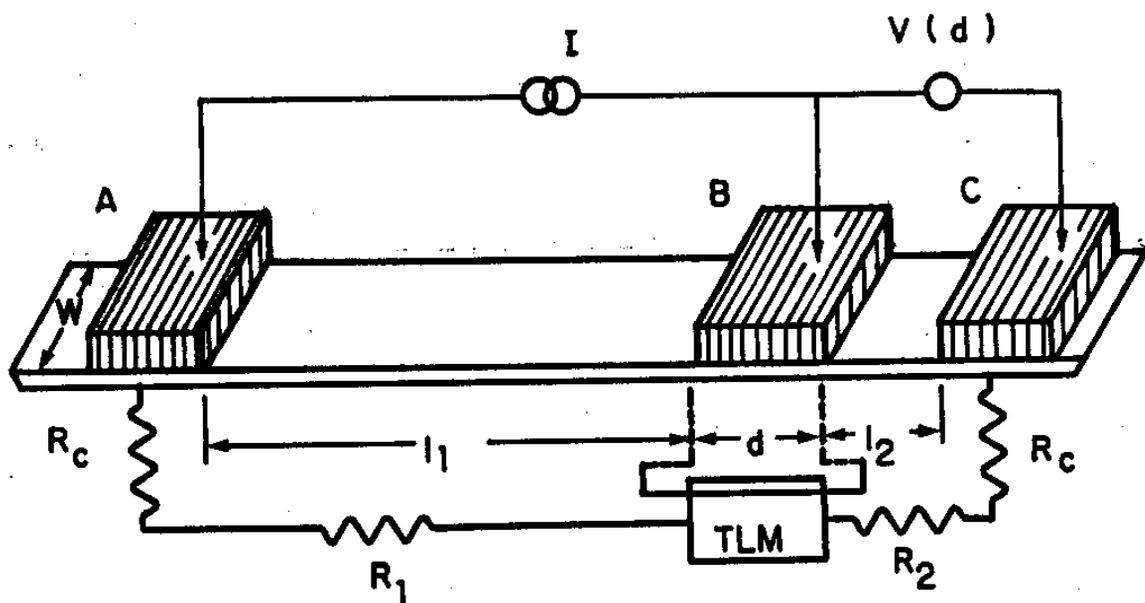


FIG. IV.5 - Montagem do método TLM. As dimensões (em microns) usadas são: $l_1 = 1500$, $l_2 = 500$, $d = 200$ e $W = 1000$.

R_e é obtida de acordo com sua definição injetando-se uma corrente entre A e B e medindo-se a tensão entre B e C.

Com as equações IV.18 e IV.19 é possível escrever:

$$\frac{R_c}{R_e} = \cosh \alpha d \quad (IV.22)$$

$$Z_c^2 = R_c^2 - R_e^2 \quad (IV.23)$$

Destas duas equações são extraídas Z_c e α que podem ser relacionadas com R_c e com ρ_c se forem usadas as equações IV.14 e IV.15. As relações encontradas são:

$$Z_c \alpha = \frac{R_c}{W} \quad (\text{IV.24})$$

$$\frac{Z_c}{\alpha} = \frac{\rho_c}{W} \quad (\text{IV.25})$$

O erro advindo da aproximação $h = 0$ é corrigido através do TLM estendido (ETLM) proposto pelo mesmo Berger. A correção é feita definindo-se uma resistência específica de contato aparente ρ_c^* como:

$$\rho_c^* = \rho_c + c \rho_b t \quad (\text{IV.26})$$

$$c \leq 1$$

O segundo termo da equação acima representa a contribuição da camada semicondutora que havia sido desprezada na formulação anterior.

Por comparação com cálculos de Ting e Chen^[58] e Kennedy e Murley^[59] Berger assume o valor de 0.2 para a constante c .

O valor da resistência específica de contato obtida no TLM comum é a aparente do ETLM. Obtém-se o valor real de ρ_c isolando-a na equação IV.26.

No ETLM a constante de atenuação aparente α^* , e a impedância característica aparente Z_c^* , são respectivamente :

$$\alpha^* = \frac{1}{\sqrt{\eta + c}} \frac{1}{t} \quad (\text{IV.27})$$

$$Z_c^* = R_s \frac{t}{W} \sqrt{\eta + c} \quad (\text{IV.28})$$

onde:

$$\eta = \frac{\rho_c}{\rho_b t} \quad (\text{IV.29})$$

A consideração $W = D$ feita por Berger é apontada por alguns autores como uma séria limitação do método. Procton e colaboradores^[60] mostram que uma sublinearidade que é observada na curva $R_c \times A_c$ não se deve apenas à não uniformidade do contato mas também ao empacotamento lateral, resultante da diferença entre W e D .

Ting e Chen^[58] calcularam a resistência devido a este empacotamento lateral e obtiveram:

$$R_l = \frac{WZ_c \alpha}{2\pi} \left[\frac{1}{k} \ln \frac{k+1}{k-1} - \ln \frac{k^2}{k^2-1} \right] \quad (\text{IV.30})$$

onde:

$$k = \frac{W + 2\delta}{2\delta} \quad (\text{IV.31})$$

δ (cm) é a distância entre a borda do filme metálico e a borda do semiconductor

Alguns autores^[61,62,63] fazem uma simulação bidimensional do contato levando em conta então que $W \neq D$ e ajustam os valores

medidos de R_e ou R_c tendo ρ_c como um parâmetro de ajuste.

Berger^[64], em outro trabalho, avalia o erro relativo do TLM como:

$$\frac{\Delta \rho_c}{\rho_c} \approx a \Delta d \quad (IV.32)$$

No caso do TLM extendido se $\eta \gg 0,2$ este erro relativo pode ser escrito como:

$$\frac{\Delta \rho_c}{\rho_c} \approx \frac{\rho_b}{\rho_c} 1,4 \Delta d \quad (IV.33)$$

IV.5 - MEDIDAS E CONCLUSÕES

As medidas foram feitas colocando-se as pontas de prova diretamente sobre os contatos. Usou-se uma estação de pontas com manipuladores micrométricos marca Alessi. Um microscópio marca Bausch & Lomb acoplado à estação de pontas auxiliou na montagem das pontas de prova.

Como visto nas seções anteriores as medidas de ρ_c consistem basicamente em medidas das dimensões do contato, correntes e tensões.

Na medida das resistências tomou-se o cuidado de usar duas pontas para injeção de corrente e duas para a coleta de tensão. Este procedimento evita que as resistências das pontas de prova sejam incluídas na resistência total medida.

A fonte de corrente usada foi uma fonte marca Keithley modelo 225 e os valores das correntes injetadas foram monitorados por meio de um multímetro marca Fluke modelo 8000A. As tensões foram medidas com um multímetro marca Keithley modelo 160

Na tabela IV.2 são mostradas algumas medidas usando os

métodos TLM e 4 pontas para amostras preparadas seguindo o procedimento descrito no capítulo III. Apresenta-se 4 conjuntos de amostras, preparadas para cada conjunto, sob as mesmas condições, isto é, mesmo processo de limpeza e evaporação e recozimentos simultâneos.

As medidas feitas pelo método Cox-Strack são apresentadas na tabela IV.1. Neste caso as condições de preparação das amostras foram as mesmas também, embora algumas não tenham sido preparadas simultaneamente.

- COX-STRACK

No método Cox-Strack, assim como no 4 Pontas, a definição de ρ_c como sendo $\rho_c = R_c A_c$ representa uma limitação pois neste caso teríamos que garantir a uniformidade da densidade de corrente, isto é, J teria que ser constante ponto a ponto na região do contato. Como para os contatos de menor área é mais aceitável supor tal uniformidade, acredita-se que neste método tais contatos são melhor descritos.

No método Cox-Strack, para uma amostra com resistência específica de contato e espessura fixas, a razão R_c/R_p é maior para os contatos de menor área. Tomando como exemplo uma de nossas amostras de GaAs, com espessura de $380\mu\text{m}$ e metalizada com AuGeNi e considerando o valor de $3,8 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ (medido pelo método 4 Pontas), encontra-se que $R_p = 0,67R_c$ e $R_p = 3,31R_c$ para contatos com diâmetros de 70 e 400 μm , respectivamente.

Este fato implica em que, a precisão do método será maior para os contatos de menor área, pois quando R_p é relativamente grande, a resistência devido à contribuição da interface deve estar "mascarada" pela resistência de espalhamento. Apesar da menor precisão, medidas com contatos de área relativamente maiores são importantes para o ajuste das curvas.

Para $a/t \gg 1$ a resistência de espalhamento é desprezível e então ρ_c pode ser extraída de uma curva $R_T \propto 1/d^2$. Isto indica que a situação mais apropriada para o uso deste método é aquela onde a espessura do semiconductor é pequena o suficiente para possibilitar o uso de contatos com áreas menores de forma que se tenha densidades de corrente relativamente uniformes e se possa desprezar R_p .

O fato da corrente estabelecer-se entre o contato circular e o contato da face inferior cuja área é muito maior, provoca um empacotamento da corrente como o discutido para o TLM. Isto não é considerado pelos autores e representa uma limitação do método.

Para contatos com áreas muito pequenas ($< 50 \mu m$) fica difícil medir com pontas de prova colocadas diretamente sobre os contatos, neste caso, o uso de caminhos para a condução de corrente e coleta de tensão ('pads') faz-se necessário, o que acarreta dois processos de fotolitografia.

Uma dificuldade em se usar o método Cox-Strack é a necessidade de dois processos de metalização, já que o contato da face inferior deve ser preparado separadamente. A dificuldade aumenta quando o recozimento necessário para a preparação da amostra (contatos circulares) não é o mesmo que o necessário para a preparação do contato da face inferior, nesta situação o processo de recozimento de um contato pode interferir nas características do outro.

Comparando entre si os valores de ρ_c obtidos através do método Cox-Strack nota-se uma grande dispersão, além de um desvio enorme, caso sejam comparados com os obtidos pelos outros dois métodos; foram encontrados inclusive, valores negativos para ρ_c como mostra a tabela IV.1. Uma possível explicação para estes resultados é o valor exagerado da razão R_p/R_c que estaria impedindo a extração de ρ .

TABELA IV.1: Medidas de ρ_c e R_0 pelo método Cox-Strack

	$\rho_c (\Omega \text{cm}^2)$	$R_0 (\Omega)$
AMOSTRA I	$2,70 \cdot 10^{-4}$	2,76
	$3,30 \cdot 10^{-5}$	3,62
	$1,47 \cdot 10^{-5}$	5,90
	$6,43 \cdot 10^{-6}$	5,74
	$4,30 \cdot 10^{-5}$	9,87
	$7,30 \cdot 10^{-4}$	----
AMOSTRA II	$9,10 \cdot 10^{-4}$	0,64
AMOSTRA III	< 0	----
	< 0	----

- 4 PONTAS

Para o método 4 Pontas pode-se mostrar que a resistência de espalhamento é desprezível para $y < 1$.⁽⁶⁵⁾ É possível então,

preparar amostras de tal forma que isto ocorra. O fato de y ser inversamente proporcional à espessura t da amostra é uma indicação de que o método aplica-se melhor ao estudo dos contatos sobre substratos.

Como está mostrado na tabela IV.2 os valores de R_p encontrados giram em torno de 5% de R_c o que justifica desprezar sua contribuição. Por outro lado, o erro devido às medidas, calculado por propagação de erros, também é de aproximadamente 5%.

Sendo usado em substratos, consegue-se manter $y < 1$ mesmo para contatos com área relativamente maiores. Isto facilita o processo de medida e dispensa a construção de "pads". Outra facilidade é a necessidade de apenas uma metalização.

O efeito do empacotamento da corrente não é tão crítico como no Cox-Strack, porque os contatos circulares têm o mesmo diâmetro, porém, deve existir um empacotamento lateral da corrente semelhante ao que aparece no TLM.

O desvio padrão σ , fornecido pelo 4 pontas pode ser usado como uma medida da não homogeneidade dos contatos ao longo da amostra.

- TLM

A grandeza η tem um papel importante porque mede a influência da camada semicondutora relativamente à interface. Para $\eta < 2$ a aplicabilidade do TLM fica comprometida porque o espalhamento de corrente na região do contato é muito grande contribuindo sobremaneira para o valor da resistência total, devendo ser usado então o ETLM.

Para valores fixos de ρ_c e ρ_b , η pode ser aumentado preparando-se amostras com espessuras relativamente menores. O método se aplica melhor então, aos contatos construídos sobre

camadas semicondutoras crescidas, que têm uma pequena espessura, ao invés de substratos. Os valores de η obtidos para nossas amostras (entre 0.05 e 1.00) como se vê na tabela IV.2 estão muito abaixo de 2, o que nos obriga a usar necessariamente o ETLM.

TABELA IV.2: Medidas de ρ_c e outras grandezas através dos métodos TLM e 4 pontas

		T L M			
R_c	$7,13 \cdot 10^{-3}$ $7,45 \cdot 10^{-3}$	0,454	0,465	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$3,77 \cdot 10^{-2}$
R_e	$4,17 \cdot 10^{-3}$ $4,22 \cdot 10^{-3}$	0,264	0,312	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$
αd	1,130 1,170	1,140	0,950	1,106	1,094
R_s	0,032 0,036	2,105	1,641	0,143	0,164
η	0,096 0,100	0,040	0,070	0,040	0,102
$\rho_c^{\#}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$ $1,05 \cdot 10^{-5}$	$6,50 \cdot 10^{-4}$	$7,21 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$
ρ_c	$3,30 \cdot 10^{-6}$ $3,54 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
4 P O N T A S					
R_c	0,020	1,030		0,085	0,086
y	0,410	0,410		0,370	0,380
R_p	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,051		$6,70 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$
ρ_c	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$		$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$
σ	$6,88 \cdot 10^{-7}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$		$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$

Loh e colaboradores ^[62] mostram que o efeito da aproximação $W = D$ é maior para os contatos com maior área e de acordo com Swirhun e colaboradores ^[65] quando $\alpha d > 3$ estamos distantes da situação unidimensional, diminuindo a validade das equações IV.12 e IV.13. Apesar de neste trabalho, as dimensões serem muito maiores ($d = 200 \mu\text{m}$) que as geralmente usadas, tem-se $\alpha d \approx 1$.

Segundo os autores da Ref. [65], para se obter com precisão um valor de ρ_c fazendo uso do modelo unidimensional ($W = D$), é necessário garantir que $\alpha d \leq 1$, $W \gg d$ e $\delta \ll W$; ainda segundo estes autores, para medidas de ρ_c da ordem de $10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ deve-se usar $d \leq 1$ e este valor deve ser determinado com precisão já que a incerteza na medida de d determina o erro relativo previsto pelo método.

O efeito do empacotamento lateral foi avaliado para as nossas amostras usando a equação IV.30. Os valores encontrados representam aproximadamente 4% de R_c o que nos permite desprezar este efeito. Já o erro relativo encontrado, considerando-se que $\Delta d \approx 4,3 \mu\text{m}$, foi também de aproximadamente 4%, o que é um valor aceitável.

Segundo Woelk e colaboradores ^[66], para $\eta \ll 2$ a contribuição da camada semicondutora é tal que impossibilita a utilização mesmo do ETLM. Como já foi citado acima, os valores de η , de nossas amostras são de fato muito menores que 2, indicando que o método não se adequa às nossas medidas.

Acompanhando a literatura recente verifica-se que o TLM é o método de medida de ρ_c mais utilizado e com maior grau de sofisticação. O método não se utiliza da definição $\rho_c = R_c \times A_c$ e permite extrair a resistência de folha R_s , na região do contato, das mesmas medidas usadas para a extração de ρ_c , o que é certamente uma vantagem sobre os demais.

Uma comparação entre os valores obtidos pelo método

4 pontas e os obtidos pelo TLM mostra uma certa concordância entre os dois métodos, o que não acontece com o Cox-Strack em relação a estes dois. Apesar desta concordância, há diferenças da ordem de 50% entre as medidas dos dois métodos, o que ultrapassa em muito o desvio padrão medido pelo 4 Pontas. Há diferenças também entre as medidas do próprio TLM como se vê na tabela IV.2.

Para uma melhor comparação é necessário testar os métodos para contatos construídos sobre filmes semicondutores e preparar amostras de tal forma a varrer uma larga faixa da razão R_c/R_p , de y , de η e de αd para verificar se as previsões se confirmam.

Pela facilidade na obtenção das medidas, por estas se mostrarem confiáveis, pela facilidade na preparação das amostras, possibilidade de executar facilmente várias medidas numa mesma amostra e adequação do método ao uso em substratos, concluímos que o método 4 pontas é o mais indicado para nossas medidas. Será portanto usado na caracterização elétrica dos contatos estudados adiante.

CAPÍTULO V

TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS INTERFACES METAL-SEMICONDUTOR

V.1 - INTRODUÇÃO

Como foi discutido no capítulo II o conhecimento da composição química das interfaces M-S é determinante para o entendimento de suas propriedades macroscópicas. O objetivo deste capítulo é o de descrever sucintamente as três técnicas utilizadas em nosso trabalho, isto é, Espectroscopia de Elétrons Auger, Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford e Difractometria de Raio-X.

V.2 - ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

O efeito Auger foi descoberto e corretamente explicado por Pierre Auger em 1925. Lander foi quem primeiro sugeriu, em 1953, o uso deste efeito como uma técnica de análise de superfícies.^[47]

No efeito Auger, que aparece esquematizado na figura V.1, um elétron (pode ser um fóton ou um íon) incidente sobre a superfície do material excita um elétron de caroço (1) gerando uma lacuna. Um elétron com energia mais alta (2) transfere, por espalhamento, parte desta energia a outro elétron (3) indo ocupar a lacuna, o primeiro (2) é ejetado do cristal caso a energia recebida seja suficiente para atingir o nível de vácuo E_{vac} .

A probabilidade da transição Auger é de difícil previsão por causa do grande número de interações que ocorrem após o surgimento das duas lacunas.

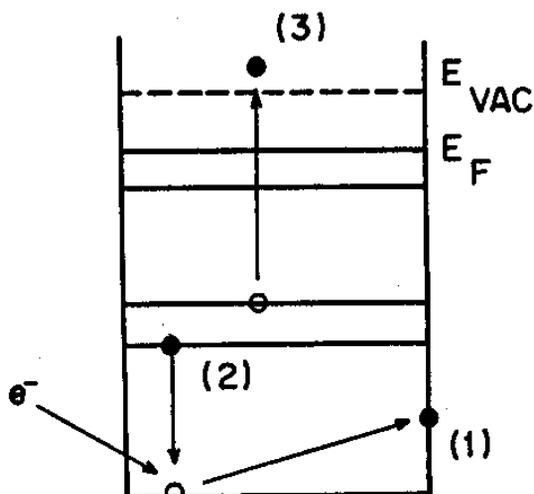


FIG. V.1 - Esquemática da transição Auger

O espectro de energia dos elétrons ejetados é característica do átomo excitado e não depende da energia primária. Este fato é utilizado para identificar os elementos presentes no material analisado.

As distribuições dos elétrons ejetados em função da energia $N(E)$, ou picos Auger, são funções que variam rapidamente e possuem um padrão que varia suavemente. Por isso o mais indicado é analisar a taxa de variação de $N(E)$ com a energia, isto é, $dN(E)/dE$ onde os picos aparecem mais nitidamente. A figura V.2 mostra as duas funções.

Os picos $dN(E)/dE$ muitas vezes não são simétricos e a parte negativa é mais proeminente devido a mecanismos de perda de energia que afetam a parte positiva. Por isso, muitos trabalhos convencionam considerar a energia do pico negativo

como a energia da transição Auger.

Somente os átomos superficiais são excitados na análise Auger. Para usar a técnica como análise das interfaces M-S costuma-se fazer uma cratera através de "sputtering" e analisar a superfície desta cratera.

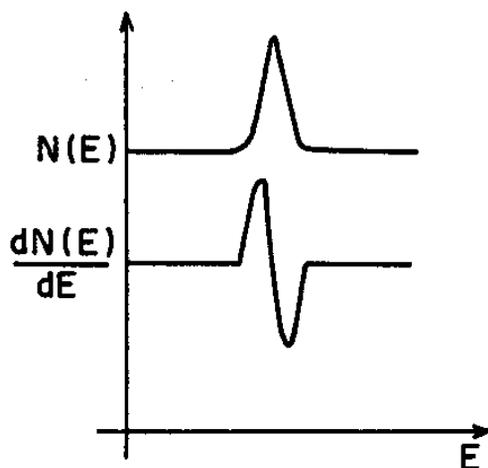


FIG. V.2 - Um pico Auger ideal

O feixe de elétrons ionizantes passa pela superfície da cratera analisando o metal, depois a interface e finalmente o substrato semiconductor; desta forma o perfil dos elementos pode ser representado num gráfico da concentração percentual (%) em função da extensão da cratera (em microns). Sabendo-se o ângulo de inclinação da parede da cratera, é possível determinar a profundidade de cada região analisada; porém, a determinação deste ângulo não é experimentalmente trivial.

Às vezes usa-se varredura em linha ("line scanning") onde a análise é feita num gráfico da concentração percentual (%) em função do tempo de "sputtering" que é proporcional à profundidade de cada região analisada. Na varredura em linha a razão sinal ruído é menor; isto permite usá-la para esclarecer dúvidas sobre a presença ou não de elementos, cuja concentração

percentual é baixa.

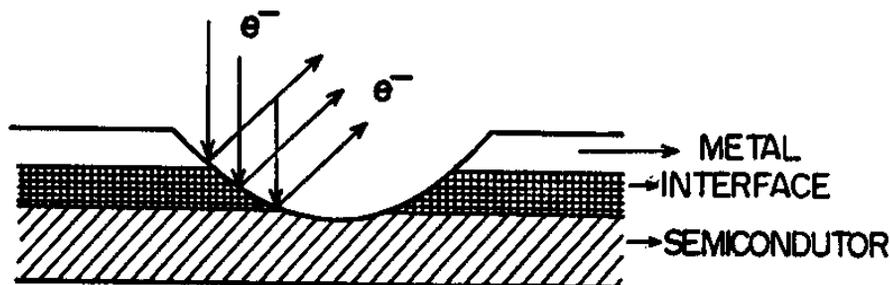


FIG. V.3 - Esquema da cratera usada na análise Auger

Apresentamos abaixo, figura V.4, um esquema simplificado da montagem necessária ao uso da técnica Auger:

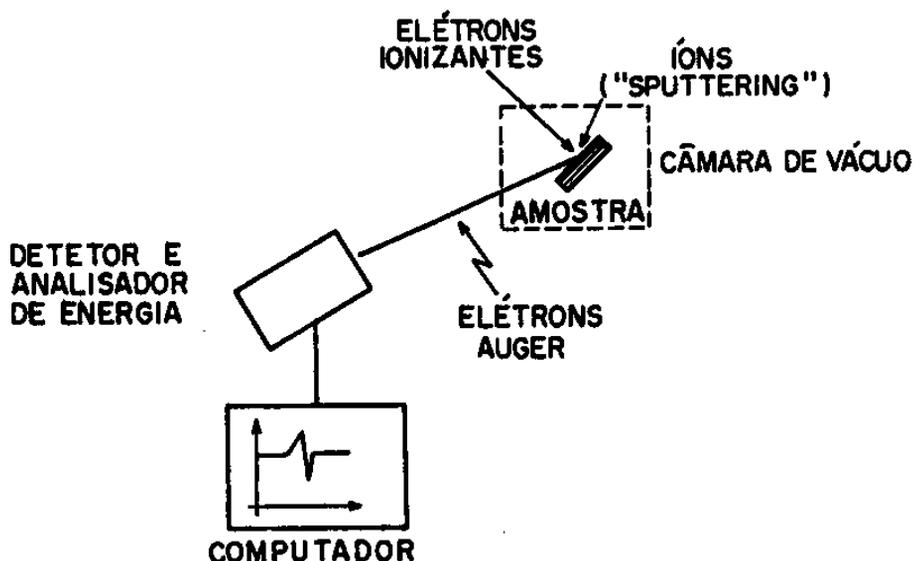


FIG. V.4 - Esquema da montagem típica usada na Espectroscopia de Elétrons Auger

O "sputtering" pode causar deformações que afetam a análise, pois defeitos na superfície podem alterar as emissões

Auger. Outro fator complicante é que os elementos apresentam taxa de "sputtering" diferenciada.^[48] Por estas razões a técnica AES é limitada em proporcionar resultados quantitativos.

Os íons são geralmente de Argônio com alguns Kev de energia. Os elétrons ionizantes têm a mesma ordem de energia com corrente da ordem de microamperes. A pressão na câmara deve ser de aproximadamente 10^{-6} Torr.

No nosso caso usou-se um aparelho PHI SAM-590-A do Laboratório de Metalurgia da COPPE - UFRJ. A energia do feixe de elétrons foi de 3 Kev. Os perfis foram obtidos fazendo-se "sputtering" com feixe de Ar^+ , a energia foi de 2 KeV.

V.3 - ESPECTROSCOPIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD

A técnica Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford (RBS) é uma poderosa ferramenta de análise dos sólidos, com conceitos físicos básicos e de fácil aplicação. A técnica consiste em incidir íons com energia da ordem de MeV sobre a amostra e analisar os íons espalhados. A montagem básica necessária à aplicação desta técnica é esquematizada na figura V.5 abaixo.

Os íons (geralmente He^+ ou He^-) são gerados numa câmara apropriada e acelerados (na maioria das vezes por um acelerador van der Graaff) passando por um analisador magnético que seleciona as partículas com a energia desejada; em seguida passam por um colimador incidindo finalmente sobre a amostra.

As partículas são espalhadas elasticamente; detecta-se as que estiverem num ângulo sólido apropriado, o sinal é amplificado e analisado num analisador multi-canal. A análise consiste em contar o número de partículas com cada energia.

Para ilustrar o processo físico vamos imaginar um feixe de íons de He^+ com energia E_0 incidindo sobre um filme de um determinado composto binário cujos elementos têm massa atômica M e m ($M > m$) e números atômicos Z e z ($Z > z$).

As partículas detectadas que são retro-espalhadas pelos átomos da superfície do composto têm energia $K_M E_0$ ou $K_m E_0$ se são espalhadas pelos compostos M ou m respectivamente. K é conhecido como fator cinemático e é tabelado para os vários elementos em função do tipo de íon usado.

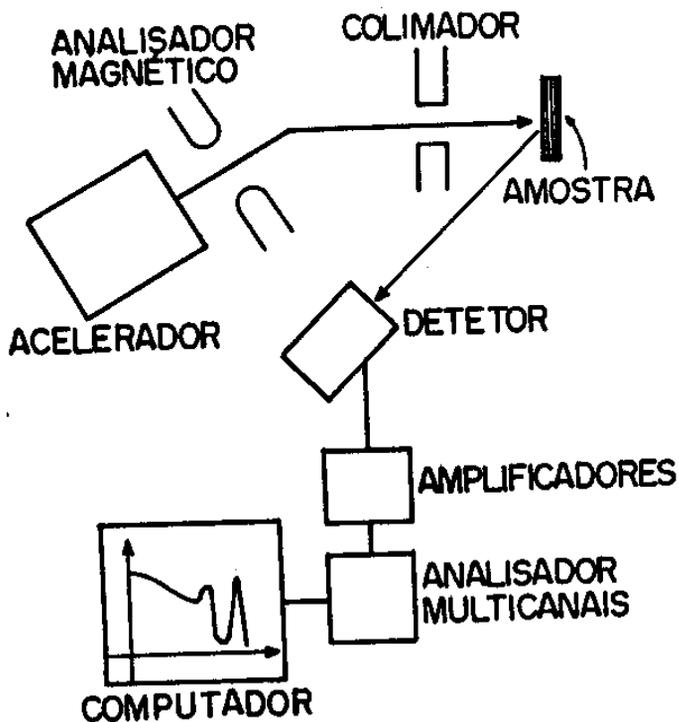


FIG. V.5 - Esquema da montagem típica usada na Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford

As partículas espalhadas pelos átomos mais internos do composto têm energia menor e a diferença ΔE é dada por:

$$\Delta E = \epsilon Nt$$

(V.1)

onde N (átomos/cm³) é a densidade atômica, t a espessura e ϵ (eV/átomo/cm²) é conhecido como secção transversal de freamento (''stopping cross section''), o qual depende da partícula incidente e é uma característica dos elementos.

Conhecendo-se a densidade atômica do elemento é possível relacionar diretamente ΔE com a profundidade no composto. A relação seria linear caso ΔE fosse independente da energia; são feitas na prática algumas aproximações.

Uma das vantagens da técnica RBS é a relativa facilidade na interpretação dos espectros. Os espectros RBS são gráficos da contagem de partículas em função da energia destas partículas, mas podem também ser elaborados num gráfico da contagem de partículas em função do número de canais. Dois fatos importantes a serem considerados na leitura de um espectro são:

- 1 - O sinal correspondente ao elemento com massa atômica maior (M) aparece com energia mais alta e vice-versa.
- 2 - O sinal correspondente ao elemento de maior número atômico (Z) apresenta uma maior contagem de partículas e vice-versa.

A figura V.6 ajuda-nos a entender melhor o significado do espectro RBS.

A razão entre as contagens de partículas de cada elemento é dada aproximadamente por σ_M/σ_m onde σ é a secção transversal de espalhamento e é proporcional a $(Z/z)^2$.

O espectro das partículas retro-espalhadas representa uma imagem da distribuição dos elementos com a profundidade na amostra analisada.

Se considerássemos a amostra como um substrato, o espectro

estenderia-se idealmente até a energia zero, dizemos idealmente porque não seria possível detectar as partículas com energia zero.

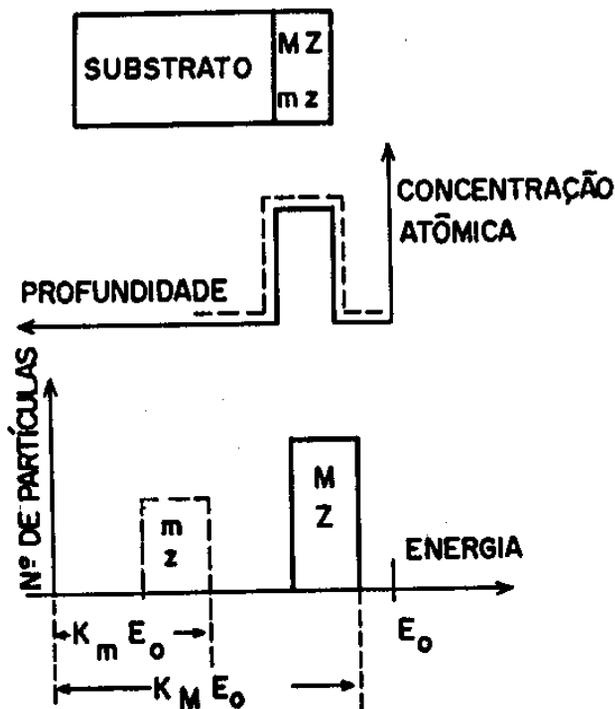


FIG.V.6 - Esquema de um espectro RBS de um material composto de dois elementos, MZ e mz.

A resolução da técnica RBS é de aproximadamente 100 \AA , porém, se usada em conjunto com a técnica de canalização, que consiste em incidir as partículas de forma que se propaguem pelo material sofrendo poucas colisões, a resolução pode chegar a alguns ângstrons possibilitando a análise de monocamadas.

A presença no composto, de elementos com massas atômicas próximas, diminui a eficácia da técnica porque a resolução na medida da energia pode não ser suficiente para se conseguir discernir entre os elementos presentes.

Entre outras aplicações a técnica RBS pode ser usada para

determinar perfis de difusão ou implantação, formação de compostos e espessuras de filmes.

Neste trabalho as medidas foram feitas no gerador van der Graaff da PUC-RJ. A energia E_0 dos íons foi de 2 MeV. A incidência das partículas sobre a amostra foi normal e foram analisadas as partículas retro-espalhadas num ângulo de 15° .

V.4 - DIFRATOMETRIA DE RAIO-X

A difratometria de Raio-X é uma importante técnica que pode ser usada na identificação dos compostos formados na interface M-S. A técnica fornece também informações, por exemplo, sobre a orientação e parâmetros de rede destes.^[6,49]

A radiação incidente sobre qualquer estrutura cristalina é difratada e seu comportamento descrito pela lei de Bragg, representada pela equação:

$$\lambda = 2d_p \sin\theta \quad (V.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_p o espaçamento entre os planos atômicos e θ o ângulo de reflexão da radiação.

As direções de difração e os valores de θ , para uma radiação de determinado λ , dependem do tipo de cristal analisado e de seus parâmetros de rede. Por exemplo, para um cristal de estrutura cúbica e com parâmetro de rede \bar{a} , a equação que determina a direção da difração correspondente ao plano (hkl) é:^[51]

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4\bar{a}^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (V.2)$$

Conhecendo-se o comprimento de onda λ da radiação, a Lei de Bragg pode ser usada para determinar os espaçamentos entre os vários planos de um cristal ou vice-versa.

Na difração de Raio-X pode-se fixar λ e variar θ (método do pó e rotação do cristal) ou vice-versa (método de Laue). A figura V.7 está esquematizada a montagem típica usada em difratometria para policristais e citada por vários autores (por exemplo a ref. [78]); como se vê na figura o ângulo onde se mede a radiação é 2θ ; este método, conhecido como θ - 2θ foi utilizado neste trabalho.

Tendo sido determinados os valores de d_p , os picos observados são associados aos compostos ou elementos correspondentes com a ajuda de tabelas.

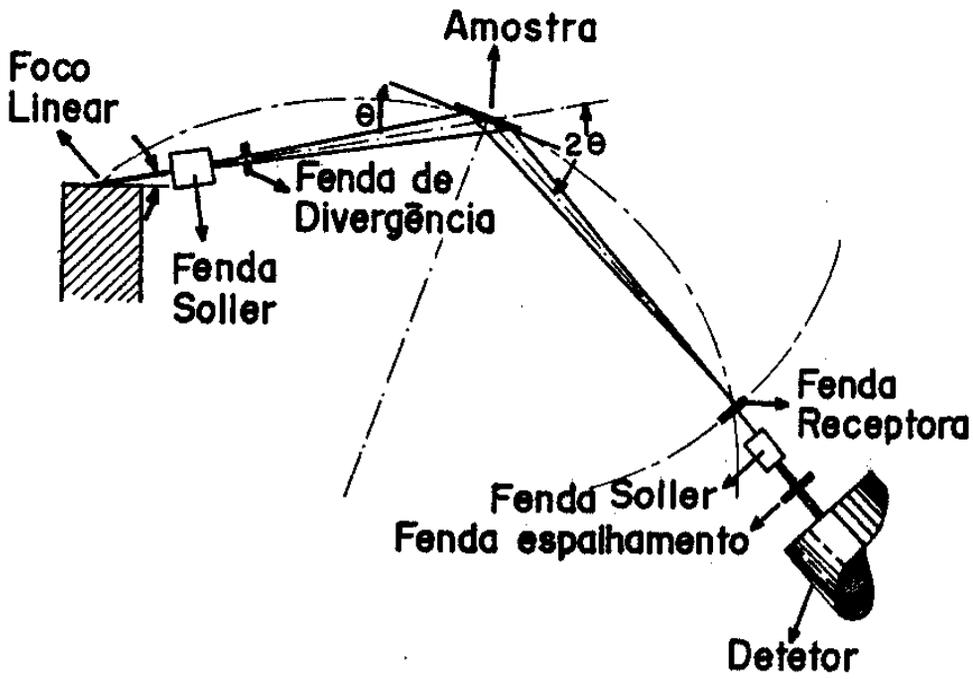


FIG. V.6 - Esquema da montagem típica usada na difratometria de Raio-X (método θ - 2θ).

Uma dificuldade na análise, é que existem compostos cujas

famílias de planos refletem no mesmo ângulo ou com ângulos muito próximos. Assim sendo, para uma identificação segura do composto, geralmente necessita-se de informações adicionais como por exemplo, os possíveis compostos presentes no material analisado e os diagramas de fase destes compostos.

Inúmeros trabalhos relatam o uso da Difractometria de Raio-X em conjunto com outras técnicas na determinação dos compostos presentes na interface M-S como por exemplo os trabalhos de Murakami e colaboradores^[98] e Kim e Chung^[50].

Em nossas medidas foi usado um difratômetro de pó marca Philips do Laboratório de Cristalografia do IFGW - Unicamp. A radiação usada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), selecionada por um filtro de Ni. A tensão no tubo emissor foi de 40 KV e corrente de 20 mA. A velocidade de rotação da amostra foi $1^\circ/\text{minuto}$ e a escala $4 \times 10^2 \text{ cps}$.

CAPÍTULO VI

OS CONTATOS SOBRE n-GaAs: RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

VI.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo deste capítulo é mostrar os resultados obtidos, juntamente com as discussões, na caracterização das amostras preparadas com o contato AuGeNi sobre substratos n-GaAs.

Os substratos são todos do tipo n, dopados com Si e orientados na direção (100). A concentração de portadores e a resistividade destes substratos foram medidas pela técnica de Efeito Hall; estes valores estão mostrados na tabela VI.1 acima.

Nosso estudo dos contatos preparados sobre os substratos GaAs constitui-se basicamente em medidas da resistência específica de contato (seção VI.2) e nas análises das microestruturas das interfaces, usando difratometria de Raio-X (seção VI.3) e Espectroscopia de Elétrons Auger (seção VI.4). Também como forma de caracterização, ainda que não sistemática, verificou-se o caráter ôhmico ou retificador das amostras e foram feitas fotos de algumas amostras para verificação das características do filme depositado, antes e depois do recozimento.

Procurou-se estudar a variação de ρ_c com a temperatura de recozimento e com a concentração de portadores original do substrato N_b . Através da técnica AES procurou-se verificar o comportamento dos elementos na interface, como por exemplo a interdifusão entre eles. A Difratometria de Raio-X teve a fina

lidade de identificar os compostos formados. Devido proximidade no valor das massas atômicas dos elementos presentes neste tipo de contato, não foi possível o uso da técnica RBS, pois não dispúnhamos da resolução necessária para a determinação das energias das partículas espalhadas.

TABELA VI.1: Característica dos substratos n-GaAs usados

NÚMERO	TIPO	N_b (cm ⁻³)	ρ_b (Ω cm)
A ₁	n-GaAs	$5,73 \cdot 10^{16}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$
A ₂	n-GaAs	$6,89 \cdot 10^{16}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$
A ₃	n-GaAs	$7,95 \cdot 10^{17}$	$4,24 \cdot 10^{-3}$
A ₄	n-GaAs	$1,12 \cdot 10^{18}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$
A ₅	n-GaAs	$1,16 \cdot 10^{18}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$
A ₆	n-GaAs	$2,14 \cdot 10^{18}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$
A ₇	n-GaAs	$6,61 \cdot 10^{18}$	$9,53 \cdot 10^{-4}$
A ₈	n-GaAs	$6,68 \cdot 10^{18}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
A ₉	n-GaAs	$8,67 \cdot 10^{18}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$

VI.2 - MEDIDAS DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO

As medidas de ρ_c foram efetuadas para as amostras com caráter ôhmico, o método usado foi o 4 pontas, descrito no capítulo IV. Os valores apresentados representam uma média de aproximadamente 40 valores coletados ao longo das amostras.

Os valores de ρ_c obtidos, estão na tabela VI.2 juntamente com os respectivos desvios padrão, σ . As amostras serão designadas por $i-A_j$, onde i será o número da amostra e A_j o número do substrato semiconductor usado na sua preparação.

TABELA VI.2: Medidas de ρ_c para amostras preparadas com os substratos n-GaAs

AMOSTRA	TIPO DE FILME DEPOSITADO	TIPO DE RECOZIMENTO	$\rho_c (\Omega\text{cm}^2)$ $\sigma (\Omega\text{cm}^2)$
1A ₆	AuGeNi + AuNi	Convencional 300 °C/3 min	Retificador
2A ₆	Idem	Convencional 350 °C/3 min	Retificador
3A ₆	Idem	Convencional 400 °C/ 3 min	Irregular
4A ₆	Idem	Convencional 450 °C/3 min	1,12.10 ⁻⁶ 7,78.10 ⁻⁷
5A ₆	Idem	Convencional 460 °C/3 min	8,00.10 ⁻⁶ 1,10.10 ⁻⁶

CONTINUAÇÃO DA TABELA VI.2

AMOSTRA	TIPO DE FILME DEPOSITADO	TIPO DE RECOZIMENTO	$\rho_c (\Omega \text{cm}^2) /$ $\sigma (\Omega \text{cm}^2)$
6-A ₁	Idem	Convencional 460 °C/3 min	3,38.10 ⁻⁴ 1,48.10 ⁻⁵
7-A ₂	Idem	Idem	1,45.10 ⁻⁴ 1,21.10 ⁻⁵
8-A ₃	Idem	Idem	1,35.10 ⁻⁵ 1,36.10 ⁻⁶
9-A ₅	Idem	Idem	1,78.10 ⁻⁵ 1,70.10 ⁻⁶
10-A ₅	Idem	Idem	2,11.10 ⁻⁵ 1,32.10 ⁻⁵
11-A ₉	Idem	Idem	3,06.10 ⁻⁶ 5,04.10 ⁻⁷
12-A ₉	AuGeNi + AuNi	Idem	1,78.10 ⁻⁶ 3,21.10 ⁻⁷
13-A ₆	Idem	Convencional 470 °C/3 min	6,60.10 ⁻⁶ 1,22.10 ⁻⁶
14-A ₆	Idem	Convencional 485 °C/3 min	9,55.10 ⁻⁶ 1,09.10 ⁻⁶
15-A ₆	Idem	Convencional 500 °C/3 min	7,72.10 ⁻⁶ 1,31.10 ⁻⁶

CONTINUAÇÃO DA TABELA VI.2

AMOSTRA	TIPO DE FILME DEPOSITADO	TIPO DE RECOZIMENTO	$\rho_c (\Omega\text{cm}^2) /$ $\sigma (\Omega\text{cm}^2)$
26-A ₃	AuGe	Rápido	$1,06 \cdot 10^{-5}$
		Pulso 5	$1,49 \cdot 10^{-6}$
27-A ₃	Idem	Convencional	$1,29 \cdot 10^{-5}$
		400 °C/1,5 min	$3,10 \cdot 10^{-6}$

As amostras cujos contatos são retificadores, têm este caráter assinalado na tabela. Algumas amostras apresentaram uma dispersão exagerada no valor de ρ_c ; neste caso o valor médio não é apresentado e esta característica também está assinalada na tabela; a amostra será chamada de irregular.

Como as medidas de ρ_c são feitas ao longo das amostras, consideraremos os desvios padrão, como sendo uma medida da uniformidade dos contatos ao longo destas. Deve-se lembrar que as incertezas das medidas estão embutidas também em σ ; esta grandeza poderá, portanto, nos fornecer apenas uma medida relativa da uniformidade.

Além de diferenças nas características dos contatos propriamente ditos e dos erros de medida, diferenças nas concentrações de portadores de uma região para outra da amostra podem ser responsáveis pelas dispersões encontradas para ρ_c .

O valor de ρ_c apresentado para a amostra 17- A₇ é uma média de medidas realizadas em 7 amostras preparadas da mesma maneira, porém, em épocas diferentes; o menor valor encontrado foi $1,78 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$ e o maior $3,61 \cdot 10^{-6} \Omega\text{cm}^2$. Já o valor apresentado para a amostra 16- A₃ é uma média de 4 amostras, o maior e menor valor obtido foram $1,60 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ e $0,95 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$.

respectivamente.

As diferenças encontradas em ρ_c se devem à diferenças nos valores da concentração de portadores de uma região para outra das pastilhas da qual foram tirados os substratos usados. Baseando-se nos dois exemplos citados acima e nas dispersões para este tipo de medida, que são encontradas na literatura, podemos considerar que a reprodutibilidade conseguida na confecção das amostras é satisfatória.

- RECOZIMENTOS RÁPIDOS

Recozimentos rápidos têm sido usados com sucesso na obtenção de contatos ôhmicos [67,68]. Acredita-se que uma das vantagens em se usar este tipo de recozimento seja a menor interdifusão entre os elementos o que diminuiria a degradação dos contatos.

Em nosso estudo do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi) mediu-se ρ_c para recozimentos rápidos de aproximadamente 6, 9 e 12 segundos para filmes evaporados sobre o substrato A_3 . O recozimento de 6 segundos resultou num contato retificador e o de 9 segundos, embora proporcione um contato ôhmico, o valor de ρ_c é muito elevado. No caso do recozimento de 12 segundos obtém-se $\rho_c = 1,27 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ que está bastante próximo do valor ($1,23 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$) obtido no recozimento convencional a $460^\circ\text{C}/3$ minutos; deve-se lembrar que exceto o recozimento, o tratamento dado às amostras foi o mesmo.

Esta concordância entre os valores de ρ_c obtidos através de recozimentos rápidos e convencionais pode também ser verificada caso se compare os valores obtidos para as amostras 17- A_7 e 21- A_7 , na tabela VI.2.

- TIPO DE FILME

Das fotos das figuras VI.1 e VI.2 pode-se observar que não há diferenças marcantes na aparência dos filmes, entre a amostra com filme de AuGeNi e a amostra com filme de AuGe, antes do recozimento; no entanto, após o recozimento esta aparência fica bastante diferenciada.

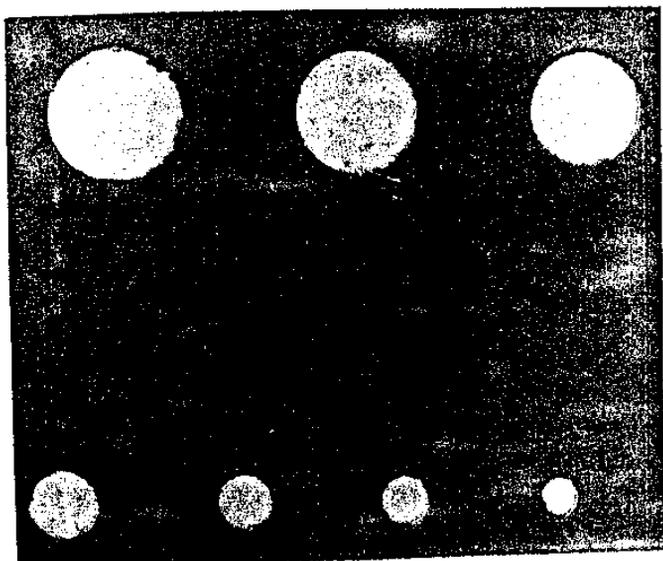


FIG. VI.1.a

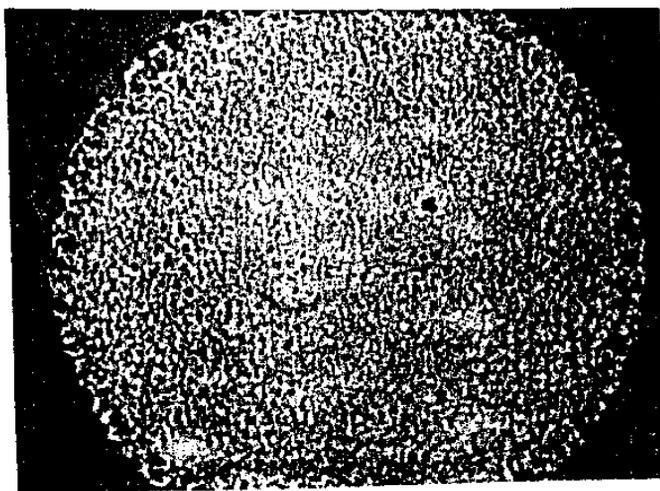
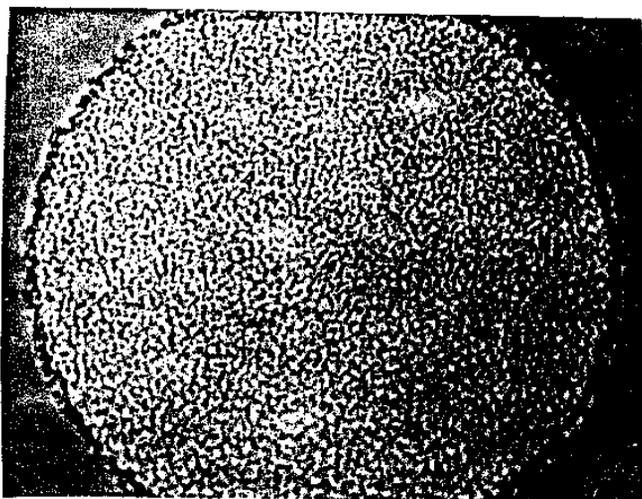


FIG.VI.1.b

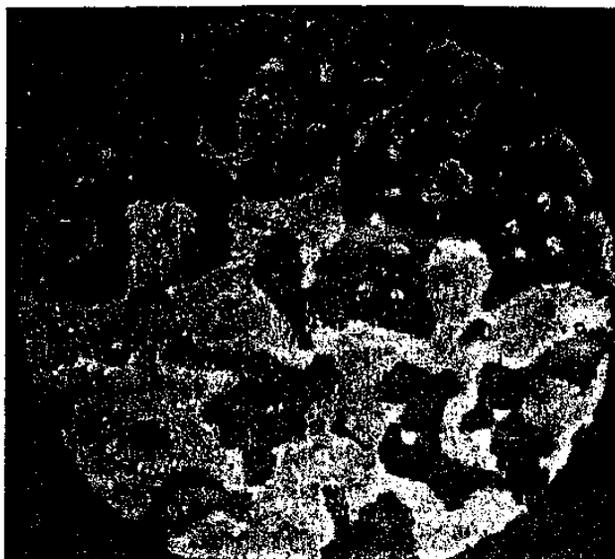


(a)

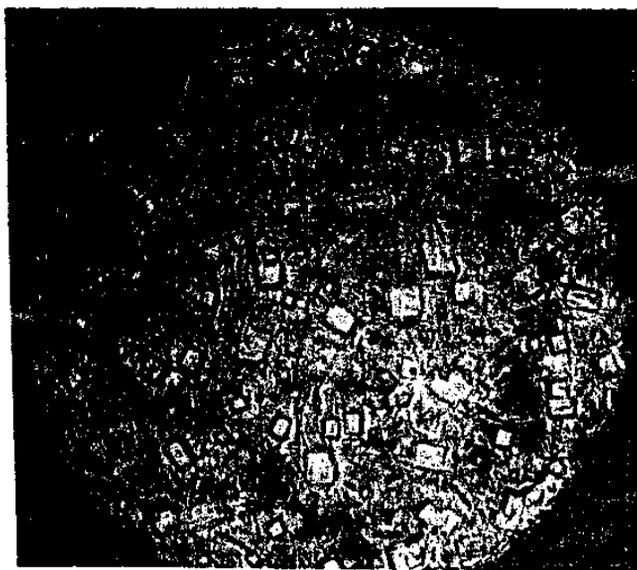
FIG. VI.1 - Contatos do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). (a) Sem recozimento, (b) Recozimento Convencional a 460 °C/3 minutos e (c) Recozimento Rápido(pulso 6)



FIG. VI.2.a

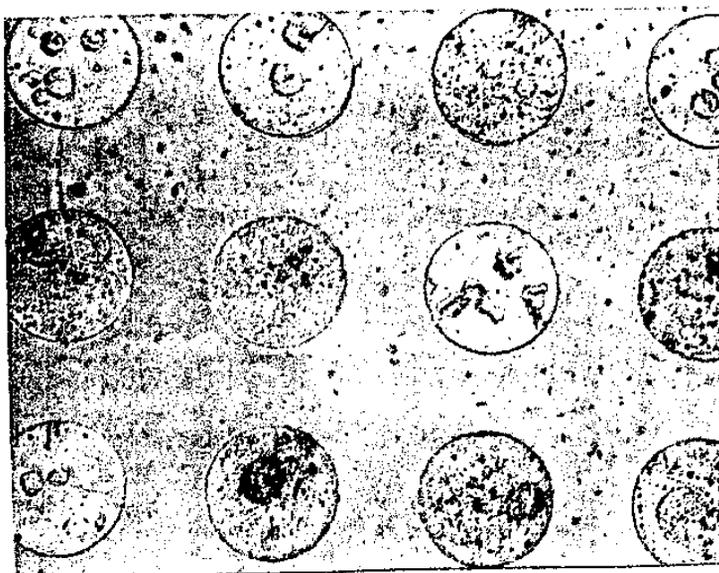


(b)

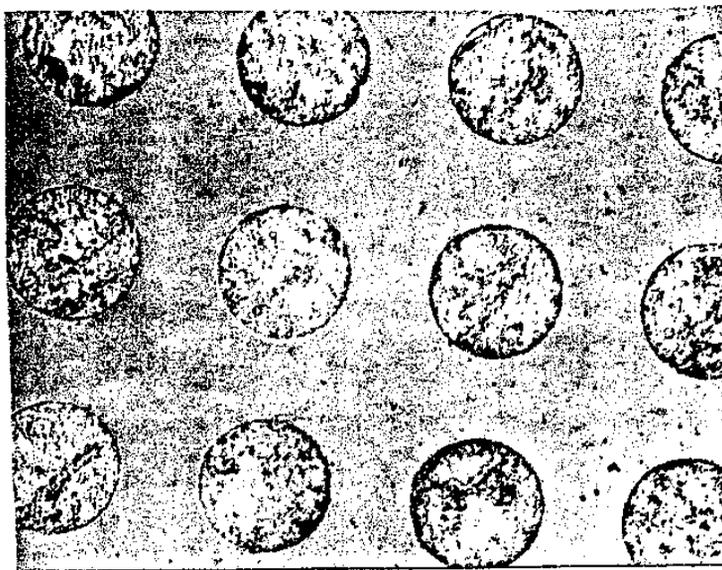


(c)

FIG. VI.2 - Contatos do sistema n-GaAs/AuGe. (a) Sem recozimento, (b) Recozimento convencional a 400 °C/1,5 minutos e (c) Recozimento Rápido(pulso 5).



(a)



(b)

FIG. VI.3 - Contatos do Sistema $n\text{-GaAs}/(\text{Ni}+\text{AuGe}+\text{Ni}+\text{Au})$.
(a) Recozimento convencional a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (b) Recozimento Rápido(pulso 5).

As irregularidades observadas nas amostras do sistema n-GaAs/AuGe após o recozimento devem-se à formação de aglomerados, causados pela ausência do Ni no sistema; este processo é chamado "balling up". As superfícies das amostras deste sistema que foram recozidas, são diferenciadas entre si devido ao tipo de recozimento que cada uma sofreu.

Segundo Ogawa^[39], nestes contatos o GaAs é ligeiramente decomposto através de uma reação na fase sólido-sólido, semelhante ao que ocorre no sistema GaAs/Au. Quando a temperatura atinge o valor correspondente ao ponto eutético do AuGe (356 °C), este se junta em forma de "bolas" onde o GaAs começa a se decompor. O GaAs então, decompõe-se mais intensamente nestas regiões, saturando a porção de AuGe fundido, com Ga. Desta forma a superfície do filme torna-se irregular, como pode ser notado nas fotos da figura VI.2.

Em nosso estudo do sistema n-GaAs/AuGe, o recozimento a 400 °C/1,5 minutos foi escolhido com base em testes preliminares, onde se verificou que para temperaturas e/ou tempos de recozimento maiores os valores das resistências eram maiores. Já o recozimento rápido foi feito com o tempo de aproximadamente 12 segundos (pulso 5) para que se pudesse comparar com o que deu melhor resultado no caso do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi)

Apesar das irregularidades na superfície dos contatos os valores de ρ_c obtidos para o sistema n-GaAs/AuGe e que estão mostrados na tabela VI.2 são muito parecidos com os do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi), onde o Ni está presente.

Interessante também de se notar é que a dispersão dos valores de ρ_c do sistema n-GaAs/AuGe que não contém o Ni é aproximadamente igual à dos outros sistemas (notar os valores de σ). Isto significa que as irregularidades são localizadas em regiões relativamente pequenas do contato e estão

razoavelmente bem distribuídas ao longo das amostras, que possuem aproximadamente $8 \times 8 \text{ mm}^2$ de área. Pode-se concluir que o efeito do "balling up" não é tão significativo em contatos com áreas relativamente grandes, isto é, da ordem de 300 ou 400 μm . Obviamente esta não é a situação da maioria dos dispositivos semicondutores.

O recozimento a $500 \text{ }^\circ\text{C}/2$ minutos usado nas amostras do sistema n-GaAs/(Ni + AuGe + Ni + Au) recozidas em forno convencional, foi escolhido com base no trabalho de Murakami^[38].

Os contatos deste sistema apresentaram uma superfície irregular como se observa pelas figuras VI.3.a e VI.3.b. Na amostra recozida em forno convencional, as medidas de ρ_c apresentaram uma dispersão exagerada a ponto de não se justificar o cálculo de um valor médio. São encontrados inclusive, ao longo da amostra, contatos ôhmicos e retificadores.

Entre as amostras deste sistema, a 25- A_3 , recozida em forno rápido, apresentou uma maior uniformidade como pode ser verificado pelo valor de σ e através da figura VI.3; mas ainda é mais irregular que as do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi). O valor $\rho_c = 3,48 \cdot 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ obtido, não difere em muito dos valores correspondentes às amostras fabricadas sobre os substratos A_2 , cuja concentração de portadores não é muito diferente a do substrato A_3 .

Murakami^[38] constatou que para um sistema deste tipo a dispersão era maior quando a camada inicial de Ni depositada passava de 50 para 100 Å . Em nossas amostras o valor desta camada é de 70 Å , podendo ser a responsável por tais irregularidades na superfície dos contatos.

- ρ_c EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

Verifica-se na prática que para cada sistema M-S, há uma temperatura de recozimento ótima com a qual se obtém uma resistência específica de contato mínima.

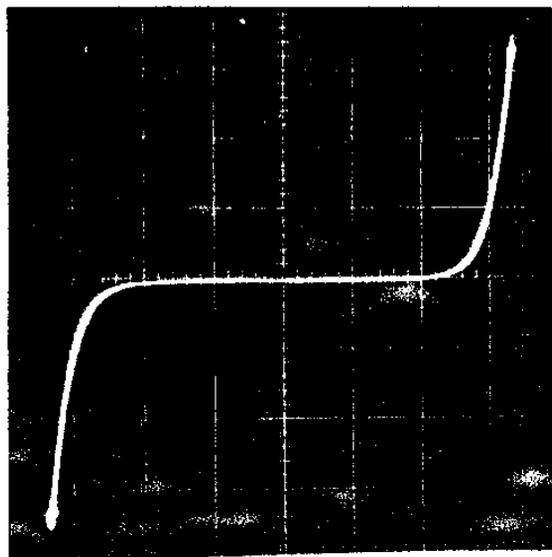
Para verificar este comportamento dos contatos do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi), testou-se amostras com temperaturas de recozimento entre 300 e 500 °C durante 3 minutos. As curvas IxV características de algumas delas são mostradas na figura de VI.4.

Recozimentos a 300 e 350 °C (figuras VI.4.a e VI.4.b) não são suficientes para alterar a curva característica dos contatos, estes são retificadores. Para o recozimento a 400 °C (figura VI.4.c) a curva IxV é linear na região de baixas correntes aplicadas. No caso dos recozimentos a 450 e 500 °C (figuras VI.4.d e VI.4.e) verifica-se que a curva é linear numa larga faixa de correntes e tensões, os contatos são seguramente ôhmicos; observa-se neste caso que a resistência da amostra 15- A₅, recozida a 500 °C, é maior do que a da amostra 4- A₆, recozida a 450 °C, indicando um aumento em ρ_c .

As medidas de ρ_c da amostra 3- A₆, recozida a 400 °C, apresentaram uma enorme dispersão, sendo classificada como irregular.

Gupta e Khokle¹⁴⁰¹ propõem um modelo (descrito no Apêndice I) para explicar a existência da temperatura de recozimento ótima no caso de contatos com AuGeNi sobre substratos n-GaAs. Usando a teoria de difusão em grãos de Whipple e a teoria de Popovic¹³⁷¹ os autores encontram que para um recozimento a 470 °C/1 minuto a concentração de portadores na superfície do semiconductor é máxima e tem um valor de aproximadamente $5,0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; esta é portanto a temperatura ótima encontrada

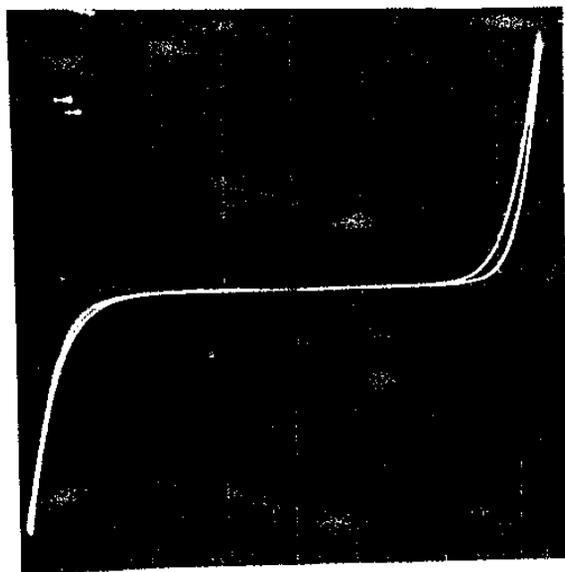
pelos autores da referência [40].



20 mA/div

2,0 V/div

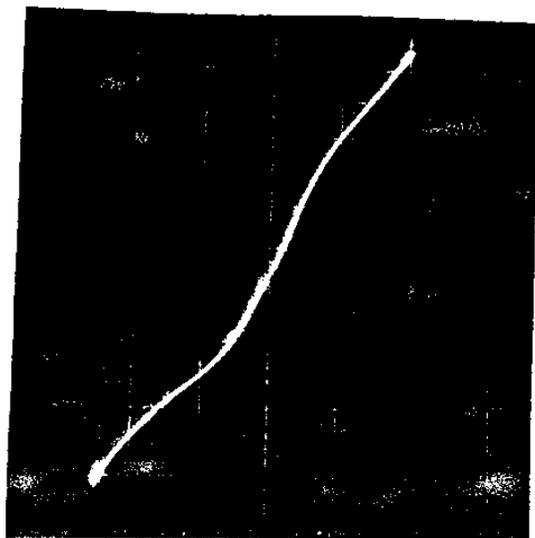
FIG.VI.4.a



20 mA/div

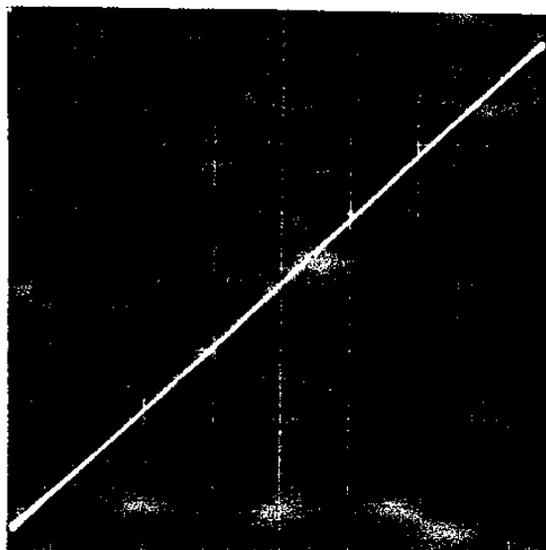
2,0 V/div

FIG.VI.4.b



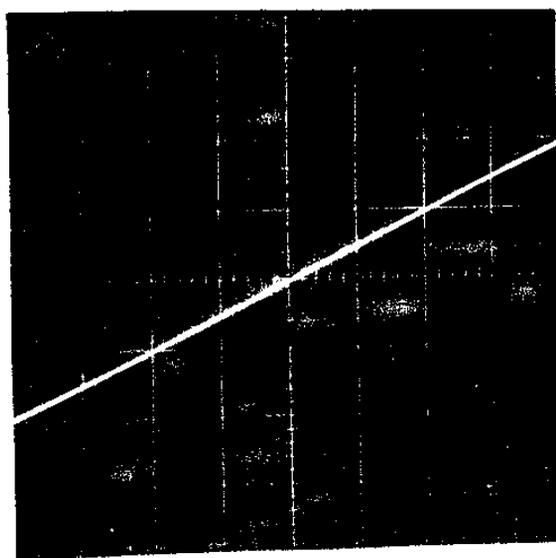
20 mA/div
2,0 V/div

FIG. V.4.c



50 mA/div
100 mV/div

FIG. V.4.d



(e)

FIG. VI.4 - Curvas $I \times V$ características de amostras do sistema $n\text{-GaAs}/(\text{AuGeNi}+\text{AuNi})$ recozidas em forno convencional durante 3 minutos. (a) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Medidas de ρ_c como função da temperatura são mostradas na figura VI.5 abaixo, para amostras do sistema $n\text{-GaAs}/(\text{AuGeNi}+\text{AuNi})$ construídas sobre substratos A_6 e recozidas durante 3 minutos. Desta figura se observa que o valor mínimo de ρ_c ocorre para temperaturas próximas a $470\text{ }^{\circ}\text{C}$; verifica-se que a curva $\rho_c \times T$ apresenta o comportamento esperado.

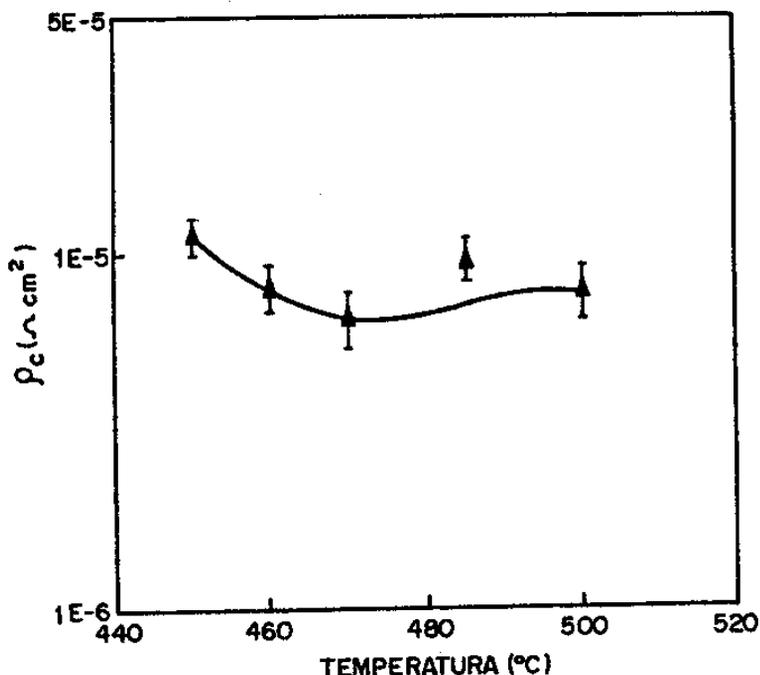


FIG. VI.5 - Resistência específica de contato como função da temperatura de recozimento para amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi).

- ρ_c EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PORTADORES

A resistência específica de contato diminui com o aumento da concentração de portadores do semiconductor.

Alguns dos valores de ρ_c medidos para amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi) que foram recozidas a 460 °C apresentados na tabela VI.2 são mostrados na figura VI.6, abaixo. A curva que aparece na figura, foi traçada usando a teoria de Popovic^[37], descrita na seção II.4, e considerando-se $\phi_b = 0,48$ eV e $N^+ = 1,5 \cdot 10^{18}$ cm⁻³; foi usada a aproximação $V_d = \phi_b$. O valor de 0,48 para ϕ_b foi escolhido baseando-se na regra de Mead^[3] e em alguns valores encontrados na literatura, como a referências 40.

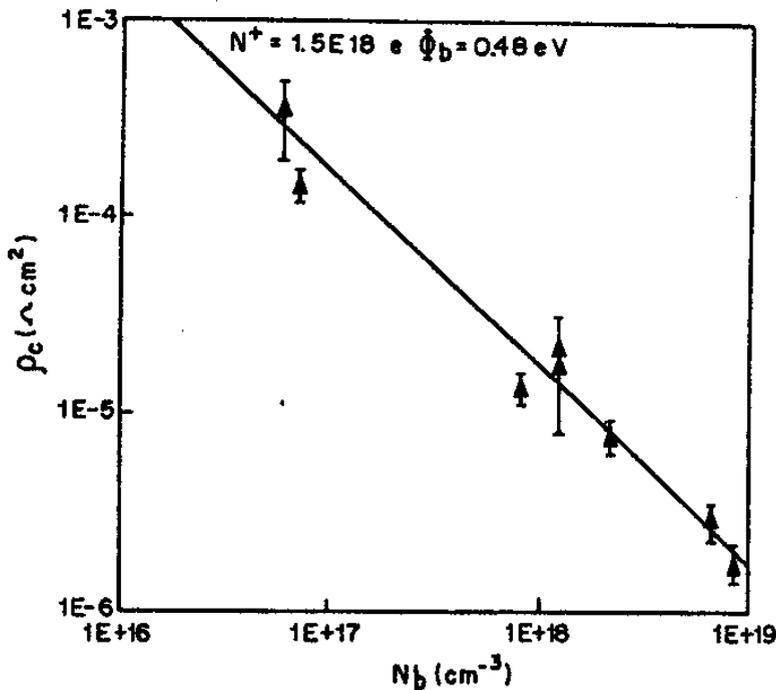


FIG. VI.6 - Resistência específica de contato em função da concentração de portadores original do substrato para amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi).

Pode-se notar uma boa concordância entre os valores obtidos na experiência e os previstos pela teoria de Popovic.

O fato do valor obtido aqui para N^+ ser menor do que o encontrado por Gupta e Khokle ser justificado pela baixa temperatura de recozimento ($460^\circ C$) ou então pela possível escassez de Ge em nossos filmes.

VI.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

No estudo do sistema n-GaAs/(AuGeNi + AuNi) foram analisadas amostras recozidas a $300, 350, 400, 450, 460, 470$ e $500^\circ C$ as quais foram preparadas sob as mesmas condições. O

objetivo principal é o de acompanhar a formação dos compostos conforme se varia a temperatura de recozimento.

Os difratogramas de Raio-X destas amostras estão mostrados nas figuras de números VI.7 a VI.13. Os picos estão associados aos compostos ou elementos por meio de letras da seguinte forma:

- a - GaAs
- b - Au
- c - Ga_4Ni_3
- d - γ -NiAs
- e - β -AuGa e/ou Au_7Ga_2
- f - $(Ge,Ni)B_0$
- g - $GeNi_2$
- h - Ni_2As
- n - não identificados

São observadas reflexões correspondentes aos planos (002) (004) e (006) dos GaAs; no caso da reflexão (004) a contribuição $CuK\beta$ também é visível devido à sua alta intensidade, pois trata-se de monocristal orientado.

A reflexão (111) do Au é observada para todas as amostras. a orientação na direção [111] aumenta com a temperatura de recozimento das amostras, desde 400 até 470 °C. O pico correspondente ao Au(222) que aparece em $2\theta=82,3$ provavelmente inclui a contribuição do composto Ga_4Ni_3 que tem uma reflexão bastante intensa (90%) neste ângulo.

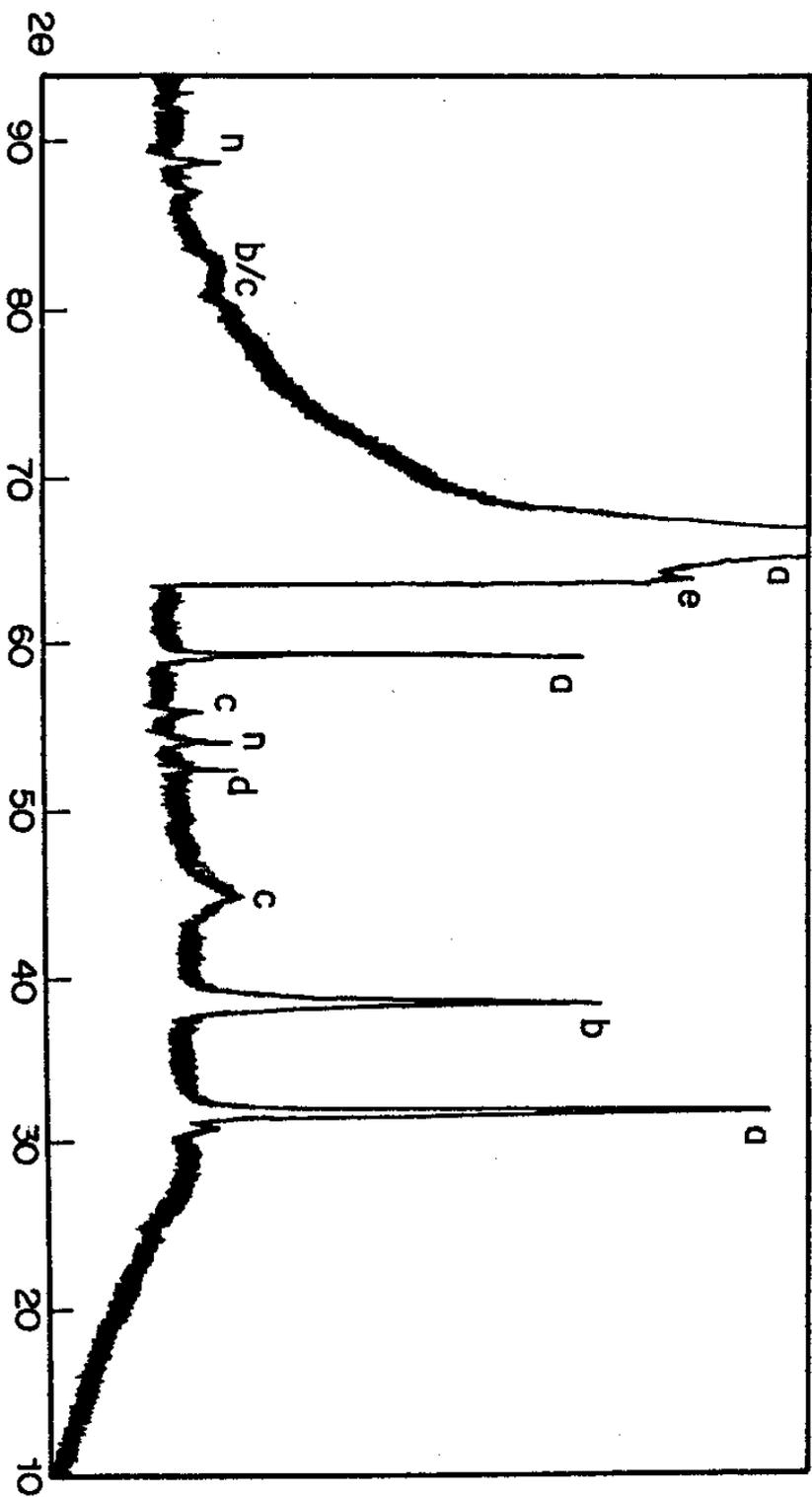


Fig. VI.7 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 300° C / 3 minutos em forno convencional

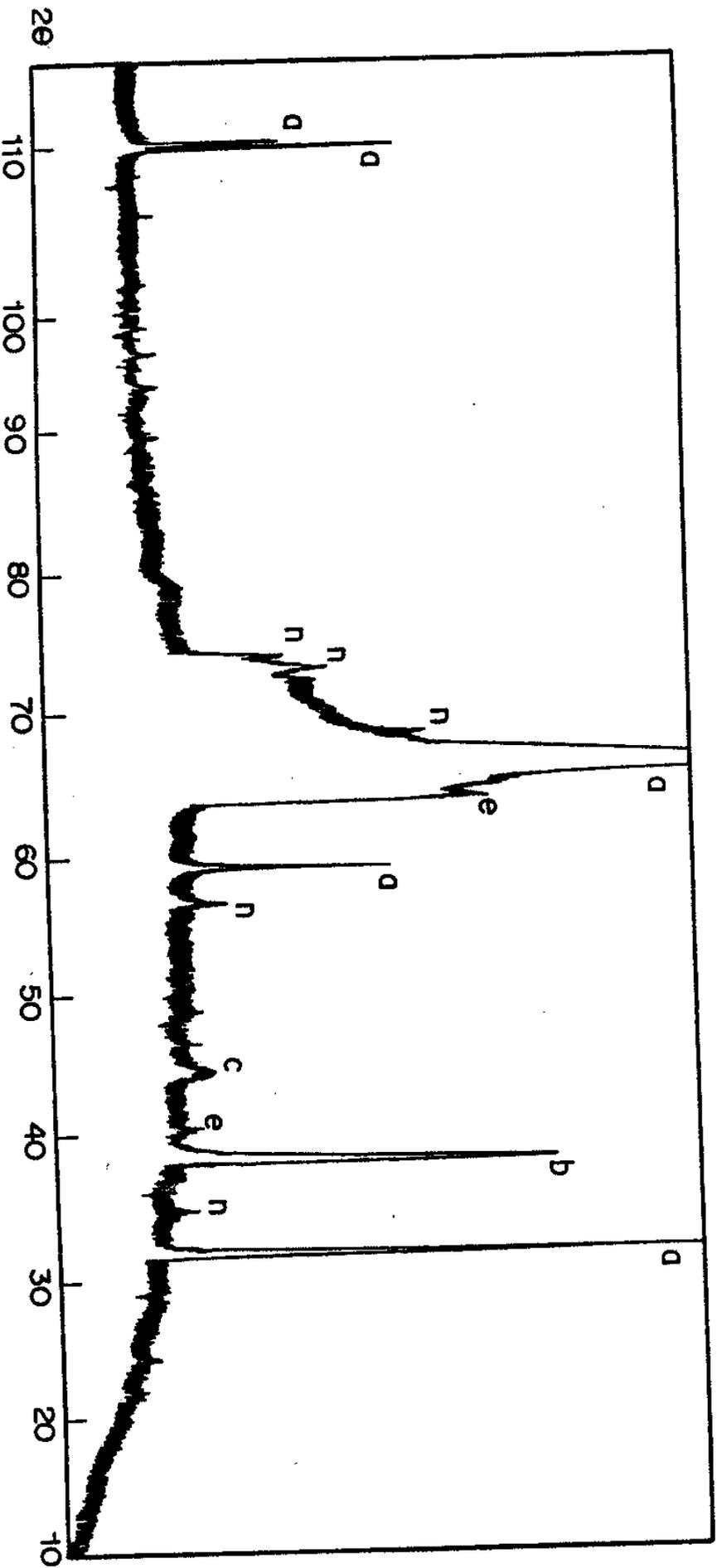


Fig. VI.8 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 350° C / 3 minutos em forno convencional

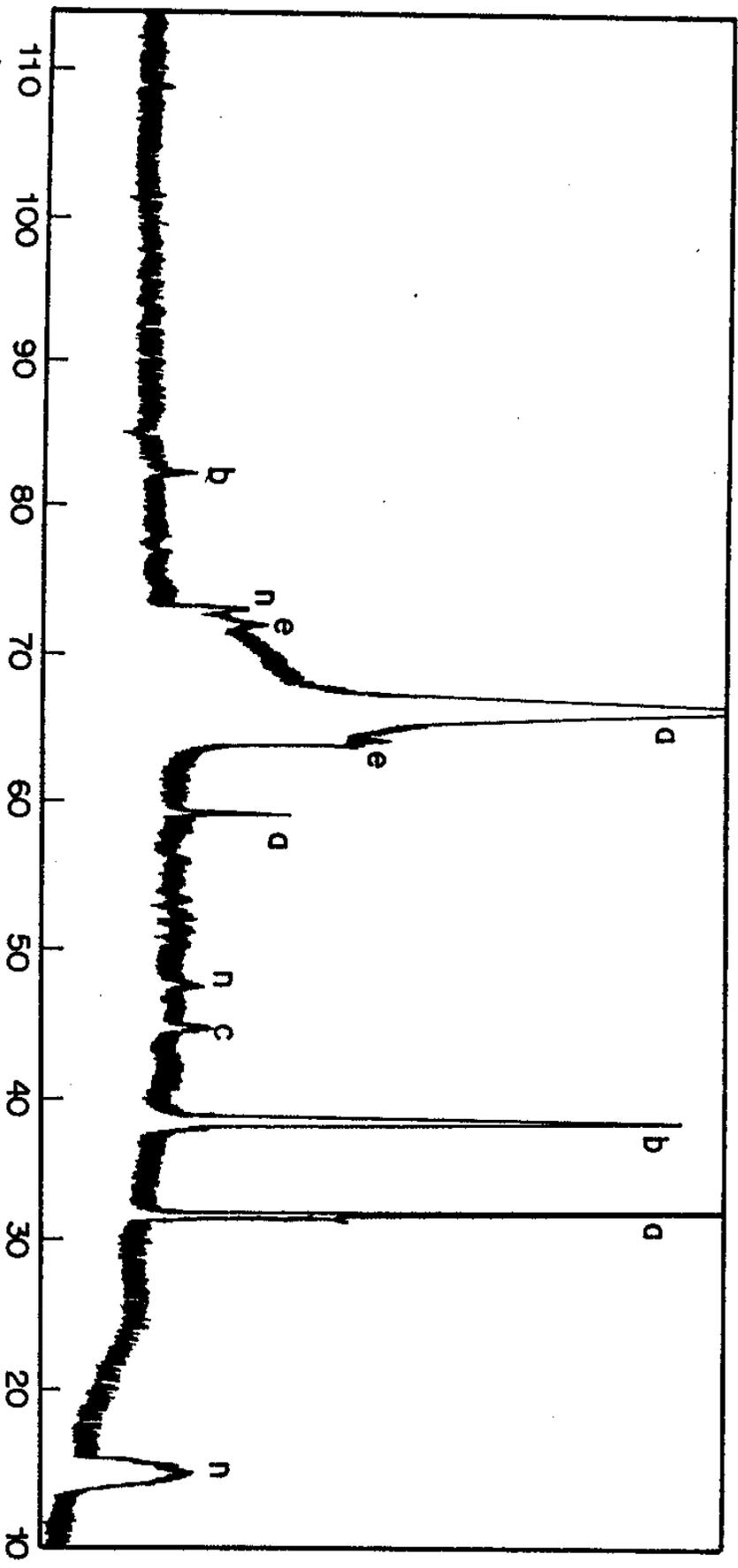


Fig. VI.9 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 400° C / 3 minutos em forno convencional

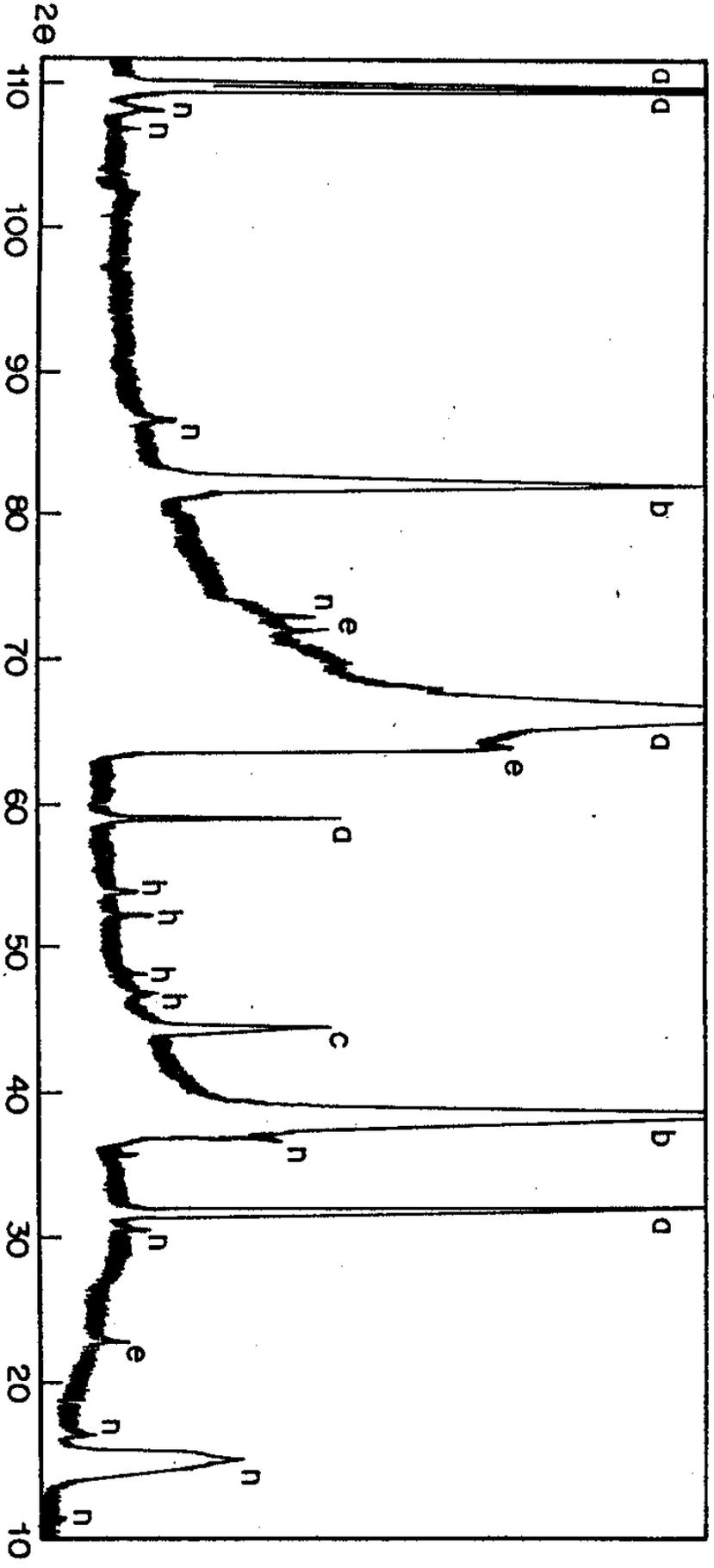


Fig. VI.10 - Difratoograma de Raios-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 450° C / 3 minutos em forno convencional

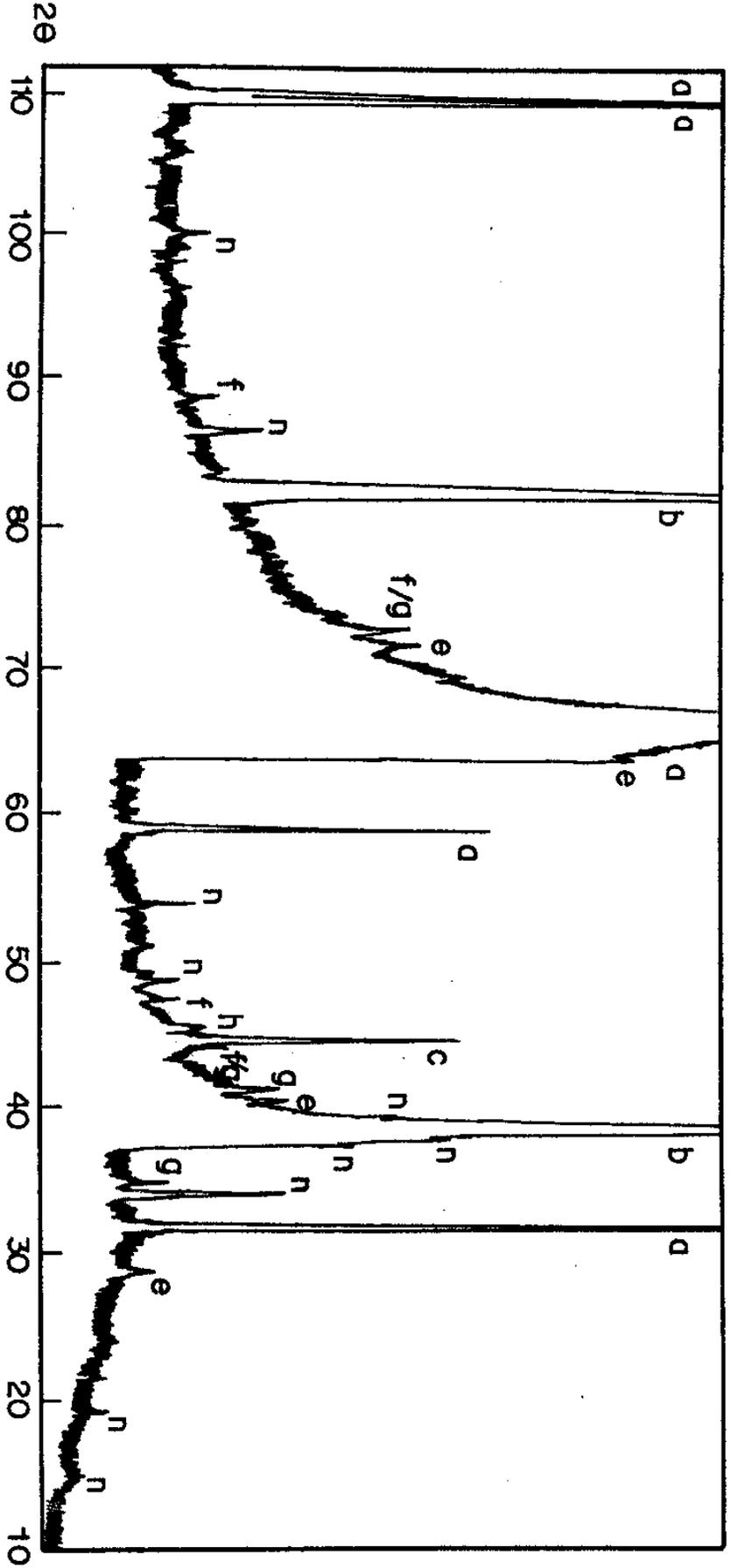


Fig. VI.11 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 450° C / 3 minutos em forno convencional

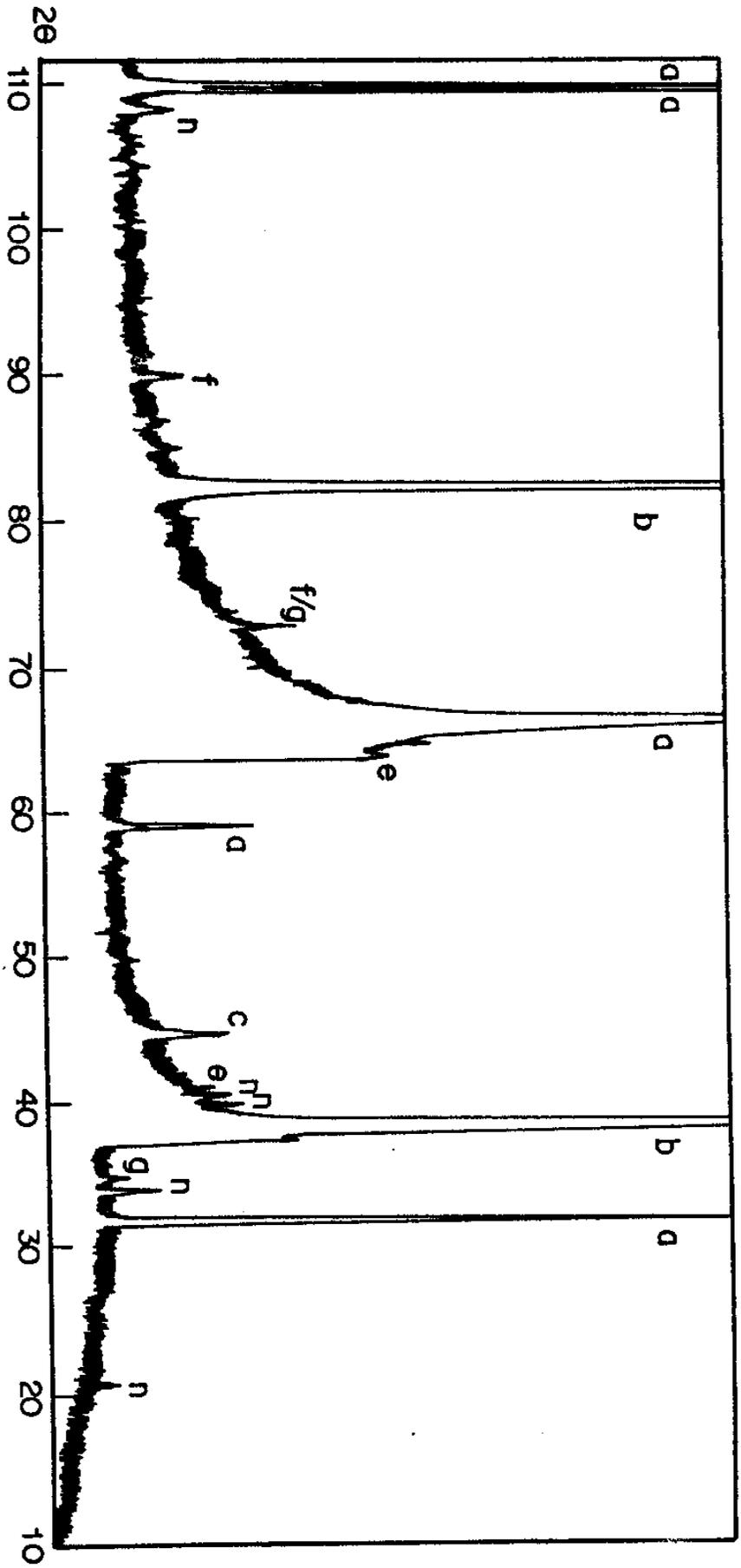


Fig. VI.12 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 470° C / 3 minutos em forno convencional

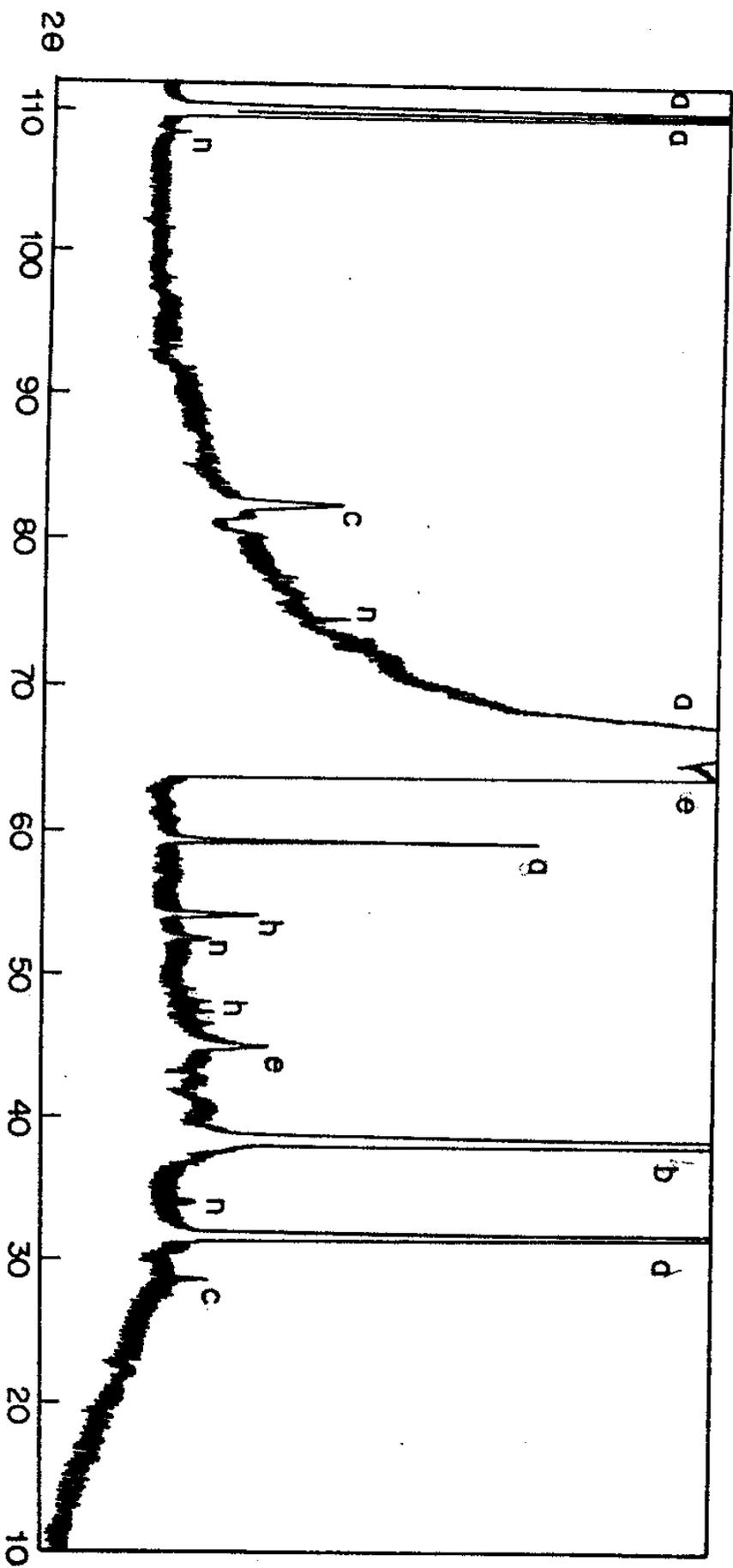


Fig. VI.13 - Difratoograma de Raio-X de amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida a 500°C / 3 minutos em forno convencional

- Ga₄Ni₃

Há formação do composto Ga₄Ni₃ já a 300 °C, porém em pequena quantidade. Isto é possível pois de acordo com Ogawa^[69] nesta temperatura há dissociação do GaAs, a qual se completa a 310 °C/10 minutos e também porque neste sistema há Ni na primeira camada em contato com o substrato GaAs.

A concentração de Ga₄Ni₃ aumenta na amostra recozida a 450 °C mas é maior em S-A₆ que fora recozida a 460 °C. Na amostra recozida a 470 °C a concentração diminui e é menor ainda na recozida a 500 °C.

- β-AuGa / Au₇Ga₂

Analisando o diagrama de fases do composto binário AuGa observa-se que a liga β-AuGa forma-se a temperaturas inferiores a 300 °C. Por outro lado, segundo Hansen^[69] há uma fase com porcentagem atômica de Ga entre 13 e 26% que se forma a 455 °C; esta fase poderia ser Au₇Ga₂. A liga β-AuGa e o composto Au₇Ga₂ possuem distâncias interplanares muito parecidas, dificultando o total discernimento entre os mesmos.

Em nosso caso, picos que podem ser associados a um destes dois compostos são observados a 300 e 350 °C, porém com pouca intensidade, indicando uma pequena concentração dos mesmos, o que se deve provavelmente à difusão de Ga para fora do semiconductor a estas temperaturas ser pequena. Por outro lado na amostra recozida a 460 °C, são observados 5 picos que podem ser associados a eles. Para o recozimento a 500 °C não aparece nenhum pico que possa estar associado aos referidos compostos.

Baseando-se na afirmação de Hansen^[69] e no diagrama de fases do β-AuGa é possível afirmar que há fortes evidências de que nas amostras recozidas a temperaturas inferiores a 400 °C a fase β-AuGa está presente, enquanto que nas amostras

recozidas a temperaturas superiores a 450 °C o que está presente é o composto Au_7Ga_2 .

- $(GeNi)_8g$ / $GeNi_2$

Da mesma forma que os dois compostos citados acima, há dificuldades para discernir entre o $(Ge,Ni)_8g$ e o $GeNi_2$. Porém de nossos resultados é possível afirmar que, nas amostras recozidas a 460 e 470 °C ambos estão presentes (ver figuras VI.11 e VI.12). Nos difratogramas correspondentes a estas duas amostras o pico em $2\theta=41,2$ pode ser associado apenas ao $GeNi_2$ enquanto aqueles em $2\theta=46,0$ e $2\theta=88,9$ só podem ser associados ao $(GeNi)_8g$.

A formação em maior quantidade destes compostos se dá na amostra recozida a 460 °C; na amostra recozida a 500 °C já não se observa nenhuma das fases.

As análises por AES (seção seguinte), da amostra recozida a 460 °C, mostram evidências da formação de um composto com Ge e Ni na proporção 1:1; muito provavelmente este composto é o $(GeNi)_8g$.

- $\gamma-NiAs$ / Ni_2As

Ogawa [29] observa a formação do composto $NiAs$ num sistema $n-GaAs/(Ni + AuGe)$ com recozimento a 300 °C/ 5 minutos; segundo este autor a orientação do composto ocorre a temperaturas "maiores"; sua presença é mais forte a 500 °C.

De maneira geral nossos dados apresentam indícios da presença destes compostos em todo o intervalo de temperatura de recozimento com qual se trabalhou.

- DISCUSSÕES

Embora existam indícios da presença de compostos como GeNi, β -AuGa e γ -NiAs nas amostras recozidas a temperaturas inferiores, é na amostra recozida a 460 °C que aparece o maior número de compostos e com maior intensidade. A maior incidência destes compostos na região em torno de 460 °C certamente está associada à queda no valor de ρ_c para temperaturas de recozimento próximas a esta.

A forte presença do composto binário AuGa (β -AuGa e/ou Au_7Ga_2), principalmente na amostra que sofreu recozimento a 460 °C, indica o aumento da difusão de Ga para fora do semiconductor nesta região de temperaturas de recozimento. Este fato associado à queda no valor de ρ_c confirma o modelo da dopagem do semiconductor pela difusão de átomos de Ge que ocupam vacâncias de Ga, correntemente aceito. A maior incidência de Ga_4Ni_3 reforça esta conclusão.

A presença dos compostos Ga_4Ni_3 , $(GeNi)8_0$ e $GeNi_2$ é uma evidência da ação do Ni na uniformização da superfície do contato. A reação com o Ga evita a saturação do meio fundido composto por Au e Ge que provocaria o "balling up" conforme se discutiu na seção anterior. A reação do Ni com o Ge também contribui para a melhor uniformidade do contato porque impede a recristalização deste elemento.^[89]

Verifica-se que a maior incidência de compostos com a presença do Ga se dá para o recozimento a 460 °C enquanto o menor valor de ρ_c é encontrado para a amostra recozida a 470 °C. Este fato indica que, embora para temperaturas de recozimento acima de 460 °C, onde a formação destes compostos é menos intensa, a dopagem do semiconductor necessária a queda de ρ_c é maior.

Deve-se destacar a grande quantidade de reflexões que

não puderam ser associadas a nenhum composto ou elemento. É possível que ligas ternárias (ou mesmo binárias) ainda não identificadas, as quais poderiam desempenhar importante papel na formação do contato em questão, sejam responsáveis por estas reflexões.

- Os sistemas n-GaAs/AuGe e n-GaAs/(Ni+AuGe+Ni+Au)

Além das amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) foram analisadas as amostras 24 e 25- A₃, do sistema n-GaAs/(Ni + AuGe + Ni + Au) com recozimento convencional a 500 °C por 2 minutos e com recozimento rápido por 12 segundos (pulso 5), respectivamente. Foi analisada também a amostra 27- A₃ do sistema n-GaAs/AuGe recozida a 400 por 1,5 minuto em forno convencional.

Os difratogramas das amostras 24 e 25- A₃ são muito parecidos, os compostos formados em ambas são os mesmos; o número de picos é bastante inferior ao observado nos difratogramas correspondentes às amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). A diferença na uniformidade dos contatos destas duas amostras, constatada na seção anterior, não estaria portanto, diretamente relacionada com a presença ou ausência dos compostos. Porém, a falta de um maior número de testes deste tipo impede-nos de fazer afirmações conclusivas.

Na amostra 27- A₃ a presença de Au(111) e Au(311) é evidente. Somente o pico em $2\theta=22,9$ poderia ser associado à fase β -AuGa sendo portanto, difícil afirmar categoricamente que ela está presente.

A pouca concentração ou ausência de β -AuGa pode estar relacionada com a ausência do Ni. Segundo Ogawa^[39] o Ni além de uniformizar a superfície aumenta a reatividade do Au e do Ge.

O valor $\rho_c = 1,29 \cdot 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ medido para a amostra 27- A_3 compatível com os valores obtidos para as outras amostras, como pode ser observado na tabela VI.2. Isto significa que, não obstante a pouca concentração ou ausência de $\beta\text{-AuGa}$ e ou Au_7Ga , o número líquido de doadores de carga obtidos não foi muito diferente neste caso.

c) ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

Neste estudo foram analisadas apenas amostras do sistema $n\text{-GaAs}/(\text{AuGeNi}+\text{AuNi})$.

As figuras VI.14.b e VI.14.c mostram respectivamente, os gráficos da concentração percentual dos elementos em função do tempo de "sputtering" obtidos para amostras recozidas em forno convencional a 460°C e em forno rápido por aproximadamente 12 segundos (pulso 5), respectivamente; a figura VI.14.a mostra o resultado da análise de uma amostra do mesmo sistema, porém, sem tratamento térmico.

Na figura VI.14.a, verifica-se que os elementos estão distribuídos da maneira esperada considerando-se o tipo de deposição usada. Os elementos Au, Ge e Ni aparecem próximos ao substrato $n\text{-GaAs}$; na camada mais externa Au e Ni aparecem novamente.

No gráfico da amostra recozida a 460°C (figura VI.14.b) é possível verificar as modificações devido ao recozimento. A porção do Ni que estava na parte externa do filme antes do recozimento desloca-se para a região onde está o Ge e a forma da curva indica a presença de composto formado com estes dois elementos na proporção 1:1. Este composto deve ser o $(\text{GeNi})\text{Bg}$ detectado pela Difractometria de Raio-X desta amostra.

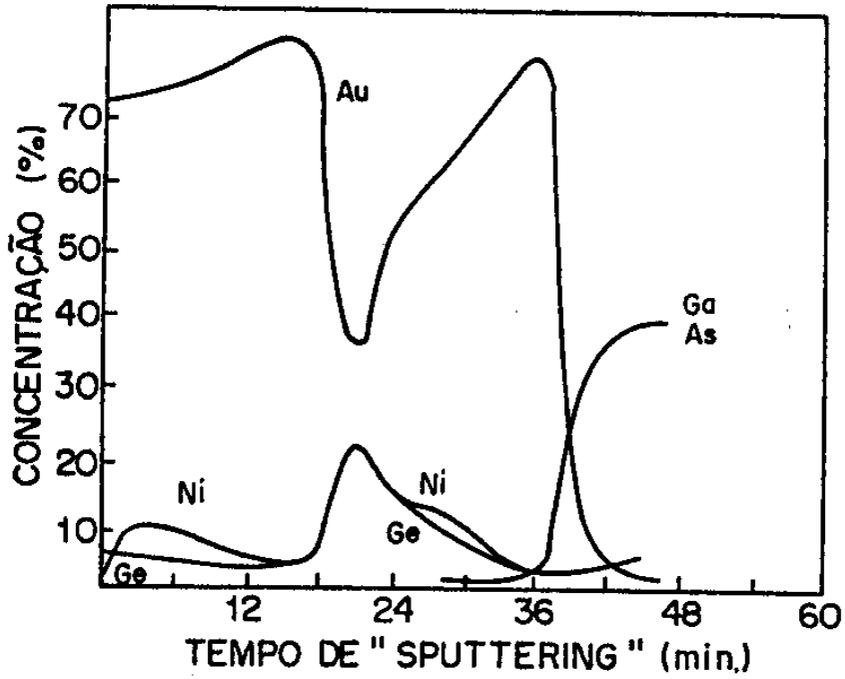


FIG. VI.14.a

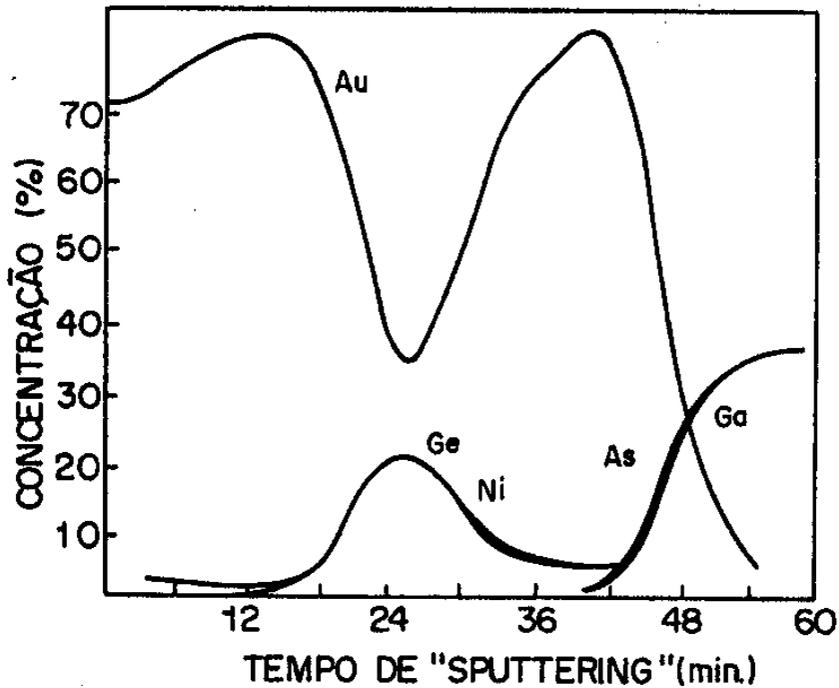
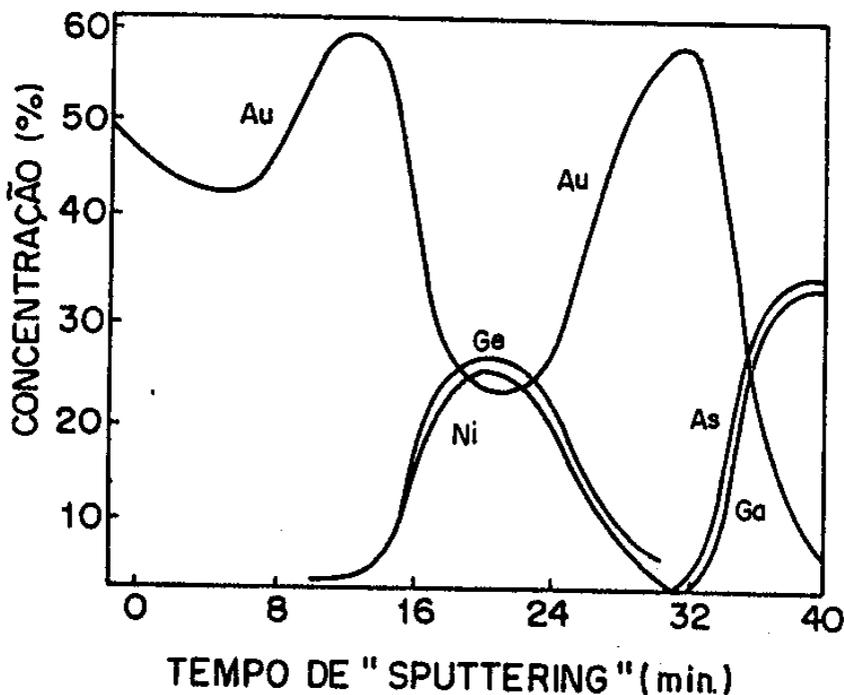


FIG. VI.14.b



(a)

FIG. VI.14 - Gráficos obtidos através de AES para amostras do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). (a) Sem recozimento (b) Recozimento convencional a 460 °C/3 minutos e (c) Recozimento rápido (pulso 5)

A forma da curva correspondente ao Au, ao Ga e ao As mostram que houve uma interdifusão destes elementos, a qual tem papel importante na determinação das características do contato^[68].

Imanaga e colaboradores^[74] propõem um critério para determinar aproximadamente a largura relativa da camada reagida. Este critério consiste em tomar o início e o final da parte inclinada das curvas dos elementos do substrato na região da interface; a diferença entre os tempos de "sputtering" destes dois pontos dá uma medida da largura da camada.

Usando o critério proposto por estes autores, encontramos que na amostra analisada antes do recozimento a largura da camada corresponde a um tempo de "sputtering" de 4 minutos

enquanto na amostra recozida a 460 °C o tempo de "sputtering" correspondente é de 12 minutos.

Na amostra recozida em forno rápido, o tempo de "sputtering" correspondente à região da interface permanece inalterado, significando que não houve grandes variações na largura da camada reagida. Esta é uma evidência de que o recozimento rápido possibilita a formação de contatos ôhmicos com propriedades semelhantes às obtidas por recozimento convencional, porém, com uma vantagem sobre este último no que diz respeito à degradação do contato, já que a largura da camada reagida é menor.

Além das três amostras citadas acima foram analisadas por AES uma amostra recozida convencionalmente a 525 °C/3 minutos e outra recozida em forno rápido por aproximadamente 23 segundos (pulso 8), respectivamente. Os gráficos estão mostrados nas figuras VI.15.a e VI.15.b, onde podemos observar diferenças importantes em relação às análises das amostras anteriores.

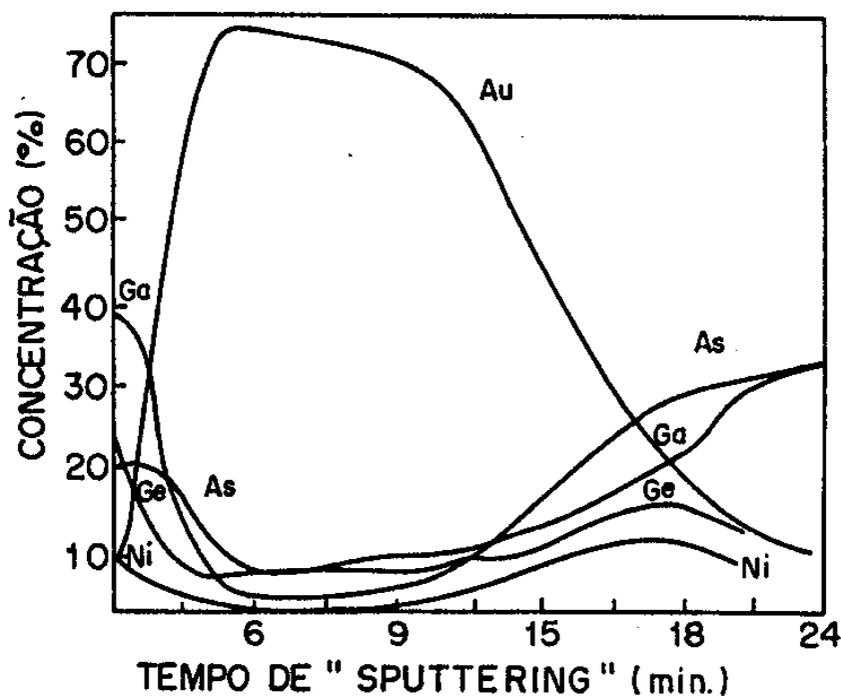
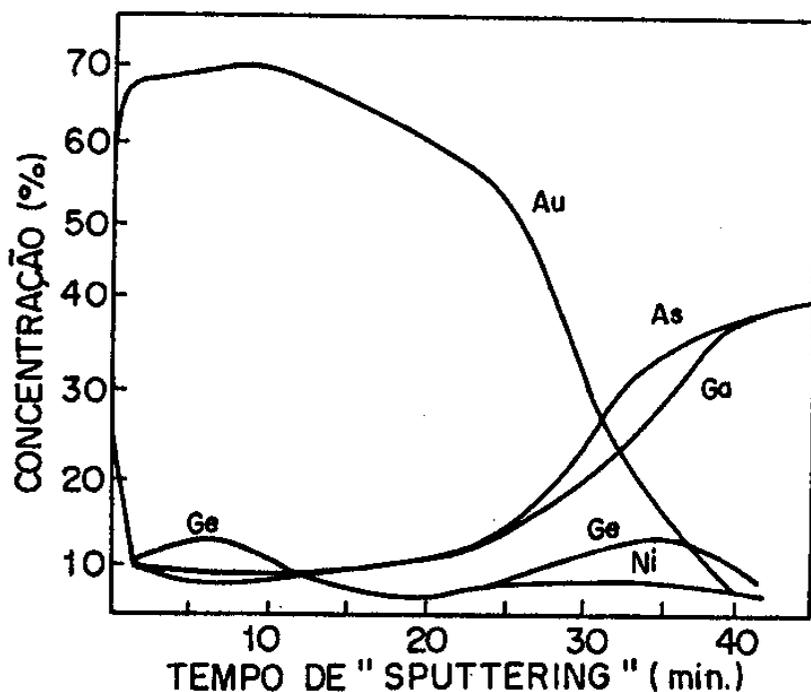


FIG. VI.15.a



(b)

FIG. VI.15 - Gráfico obtido através de AES para amostra do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) recozida em forno convencional a 525 °C/3 minutos.

Nestas últimas amostras o Au está distribuído por todo o filme metálico ao contrário do observado para as que foram analisadas antes.

Aparentemente a largura da camada reagida é maior nestas amostras, no entanto usando o critério de Imanaga verifica-se que o tempo de "sputtering" correspondente é também de aproximadamente 12 minutos; na amostra recozida em forno convencional a 525 °C a largura permaneceu praticamente constante, enquanto na recozida pelo processo de recozimento rápido a largura aumentou.

Outra modificação ocorrida foi o desaparecimento dos elementos Ge e Ni da região central do filme; aparentemente houve um deslocamento destes elementos para a interface.

A modificação mais marcante observada diz respeito à difusão de Ga e As para o filme metálico. Esta difusão para fora do substrato GaAs ocorre em ambas as amostras, mas o efeito é muito mais marcante na amostra recozida a 525 °C.

CAPÍTULO VII

OS CONTATOS SOBRE n-GaSb: RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

VII.1 - INTRODUÇÃO

As amostras usadas neste estudo foram preparadas de maneira semelhante àquelas preparadas com substratos n-GaAs, conforme está descrito no capítulo VI. Usaremos aqui a mesma notação do capítulo anterior para designar as amostras.

Os substratos p-GaSb de números A_{10} e A_{11} são ambos orientados na direção [100]; o primeiro não é dopado enquanto o segundo é dopado originalmente com Zn. As medidas das resistividades e das concentrações de portadores foram feitas também através da técnica de Efeito Hall.

Na tabela VII.1 estão mostradas as características dos dois substratos usados na preparação das amostras.

TABELA VII.1: Características dos substratos p-GaSb usados

NÚMERO	TIPO	N_b (cm^{-3})	ρ_b (Ωcm)
A_{10}	p-GaSb	$2,39 \cdot 10^{17}$	$6,08 \cdot 10^{-2}$
A_{11}	n-GaSb	$9,40 \cdot 10^{17}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$

VII.2 - MEDIDAS DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO

Testes com o traçador de curvas mostraram que os contatos das amostras deste sistema apresentavam caráter ôhmico mesmo antes dos recozimentos. Esta observação pode ser explicada pelo fato das barreiras de potencial serem muito baixas nestes contatos (quase nulas segundo McCaldin e colaboradores^[21]); os buracos são transportados facilmente por emissão termoiônica.

As medidas de ρ_c , os respectivos desvios padrão e os processos usados na preparação das amostras estão tabelados abaixo, tabela VII.2.

Analisando a tabela verifica-se que o valor de ρ_c obtido para a amostra preparada com o substrato A_{10} é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que os valores obtidos para as amostras preparadas com o substrato A_{11} . Isto se deve à diferença na concentração de portadores original dos dois substratos, que pode ser visto na tabela VII.1.

Se o valor de ρ_c depende desta forma, da concentração de portadores do substrato semiconductor, pode-se concluir que a diminuição da largura da região de depleção, está sendo importante para o transporte de corrente, ou seja, apesar da pequena altura de barreira, a emissão-campo tem um papel importante no transporte de cargas.

Os desvios padrão nos valores de ρ_c das amostras deste sistema são relativamente maiores do que no caso das amostras do sistema (n-GaAs)/(AuGeNi + AuNi) do capítulo anterior. Isto indica que a superfície das amostras são mais irregulares neste caso.

TABELA VII.2: Medidas de ρ_c para amostras preparadas com substratos p-GaSb

AMOSTRA	TIPO DE FILME DEPOSITADO	TIPO DE RECOZIMENTO	$\rho_c (\Omega \text{cm}^2) / \sigma (\Omega \text{cm}^2)$
28-A ₁₁	Au+Zn+Au	Convencional 150 °C/15 min	3,91.10 ⁻⁵ 1,44.10 ⁻⁵
29-A ₁₁	Idem	Convencional 200 °C/15 min	2,95.10 ⁻⁵ 1,35.10 ⁻⁵
30-A ₁₀	Idem	Convencional 250 °C/15 min	1,93.10 ⁻⁴ 3,81.10 ⁻⁵
31-A ₁₁	Idem	Idem	1,67.10 ⁻⁵ 9,22.10 ⁻⁶
32-A ₁₁	Idem	Convencional 300 °C/15 min	1,07.10 ⁻⁵ 6,08.10 ⁻⁶
33-A ₁₁	Idem	Convencional 350 °C/15 min	2,36.10 ⁻⁵ 8,43.10 ⁻⁶

O gráfico $\rho_c \times T$ das amostras preparadas com o substrato A₁₁, e que foram recozidas com temperaturas entre 150 e 350 °C (figura VII.1), mostra o comportamento esperado, como foi observado para o sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi) estudado antes. Neste gráfico os desvios apresentados para os valores de ρ_c são os desvios padrão das medidas, como se fez na figura VI.5.

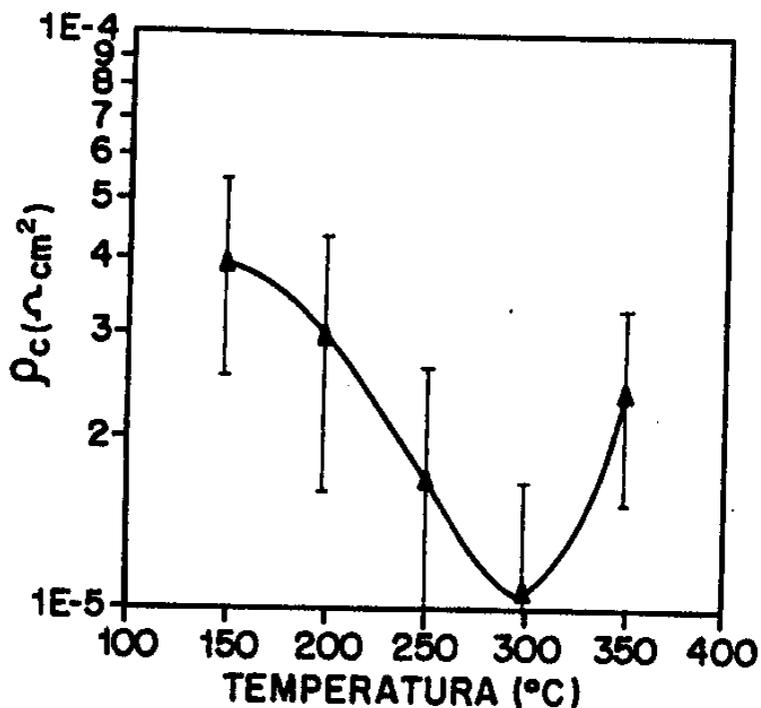


FIG. VII.1 - Gráfico de ρ_c em função da temperatura de recozimento para amostras do sistema p-GaSb.

O valor mínimo de ρ_c é observado quando a amostra é recozida a 300°C . Nosso resultado difere do obtido por Heinz^[75] que encontrou um valor mínimo para esta grandeza quando sua amostra fora recozida a 250°C por 15 minutos.

VII.3 - ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER

A figura VII.2 mostra os gráficos obtidos pela análise Auger para três amostras diferentes: sem recozimento e recozidas em forno convencional a 200°C e 300°C , ambas durante 15 minutos.

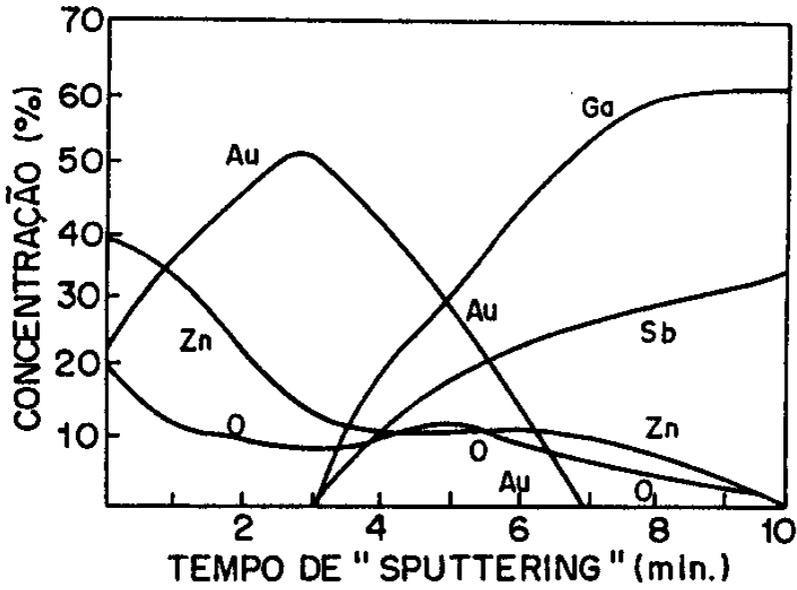


FIG. VII.2.a

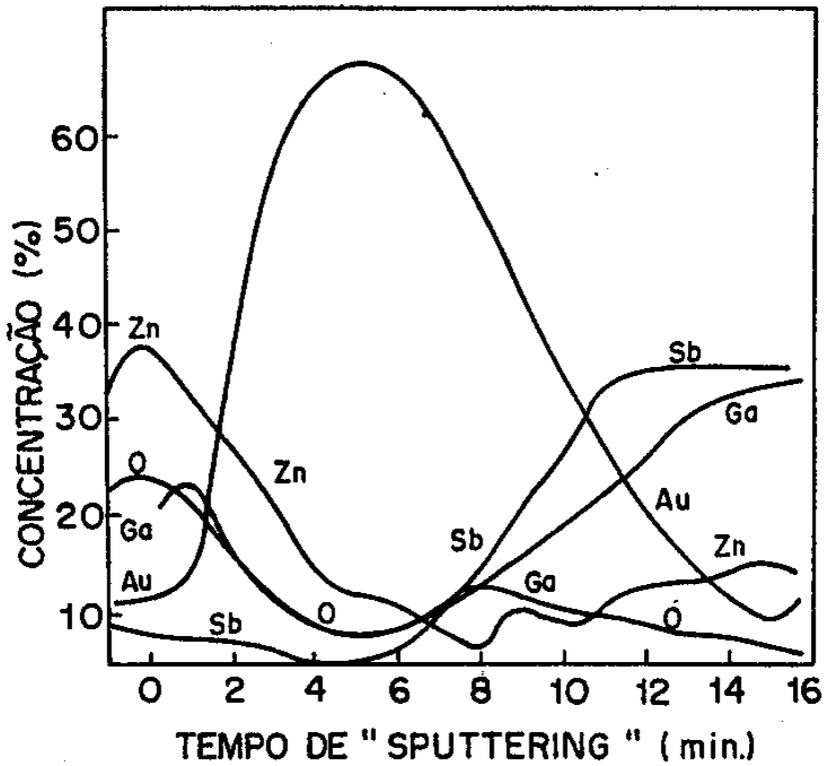
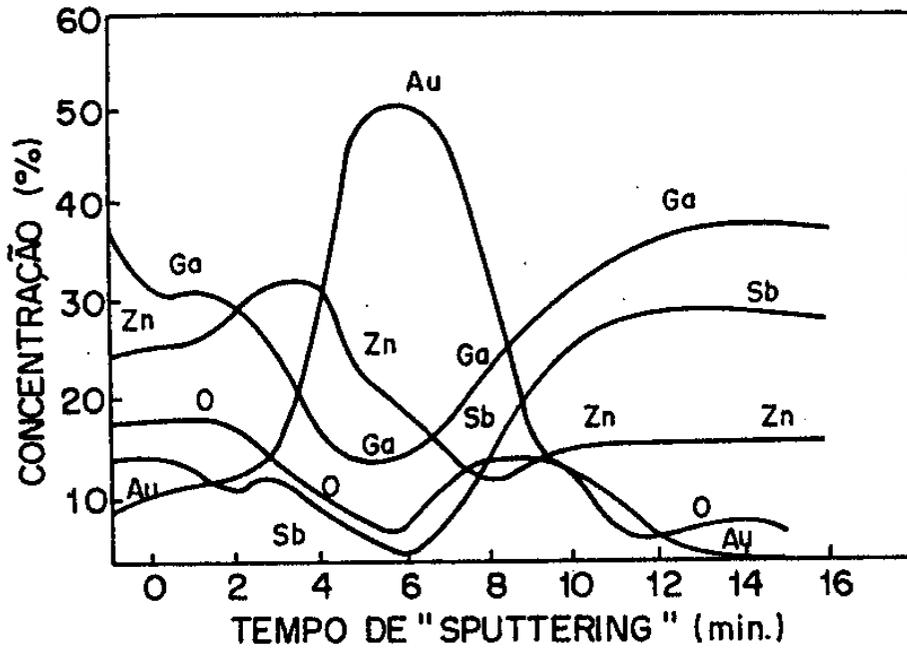


FIG. VII.2.b



(c)

FIG. VII.2 - Gráfico obtido da análise Auger para amostras do sistema p-GaSb/AuZn. (a) Sem recozimento, (b) Recozimento convencional a 200 °C/15 minutos e (c) Recozimento convencional a 300 °C/15 minutos.

Deve-se destacar inicialmente a presença marcante de oxigênio em todas as amostras analisadas. Duas razões devem contribuir para isto: a conhecida facilidade com que o substrato GaSb oxida, quando em contato com o ar, e a também conhecida incidência de óxido de Zn (ZnO), como foi observado por Kulkarni^[76] para o contato p-GaAs/Zn. O que evidencia a presença de ZnO, é o fato de que nas regiões dos perfis correspondentes à superfície do contato, as curvas do Zn e do O têm o mesmo comportamento.

Observa-se também um acúmulo de O₂ na região próxima da superfície semicondutora, confirmando a previsão de uma

abundante oxidação do GaSb, a qual não se conseguiu eliminar com a limpeza realizada. A oxidação observada pode ser uma das causas das irregularidades dos contatos ao longo da amostra.

Comparando os perfis das amostras recozidas com o da amostra sem recozimento, é possível verificar um deslocamento do Zn em direção ao substrato GaSb. Este deslocamento já é observado na amostra recozida a 200 °C, porém é mais marcante na amostra cujo recozimento foi de 300 °C. O mesmo comportamento também é observado nas medidas de RBS que serão apresentadas na seção seguinte.

Outra observação importante é a grande presença de Ga e Sb na superfície externa dos contatos das amostras recozidas, em contraposição à amostra não recozida. A difusão de Ga e Sb para fora do substrato semiconductor é acompanhada, aparentemente, por uma difusão do Au em direção ao substrato. A interdifusão destes elementos para fora do substrato acontece nas duas amostras, mas é mais marcante na recozida a 300 °C, como pode ser visto pelas figuras. Isto certamente concorre para a não uniformidade e para uma maior degradação destes contatos.

Apesar das modificações na interface, provocadas pelo recozimento, não foi possível detectar um alargamento da interface usando o critério de Imanaga, como foi feito no caso dos contatos de AuGeNi sobre n-GaAs.

VII.4 - ESPECTROSCOPIA DE RETRO-ESPALHAMENTO RUTHERFORD

Na figura que segue abaixo, estão mostrados os espectros de RBS de três amostras: sem recozimento e recozidas a 200 °C e 300 °C, ou seja, os espectros das mesmas amostras cujos gráficos obtidos pela análise Auger foram mostrados na seção anterior.

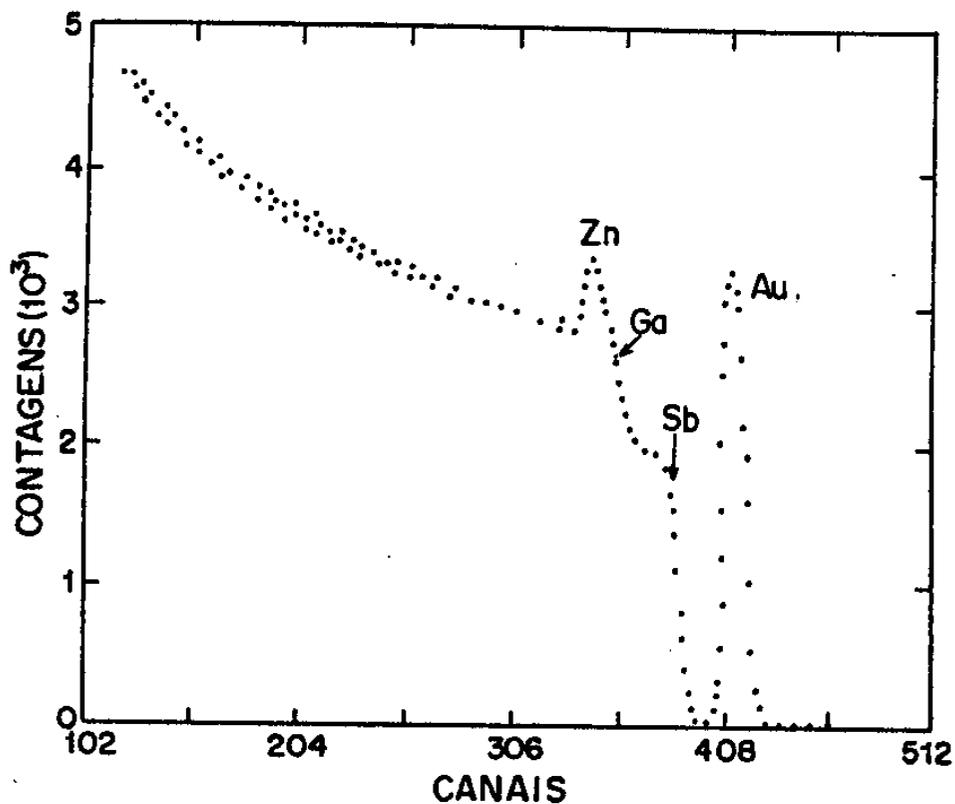


FIG. VII.3.a

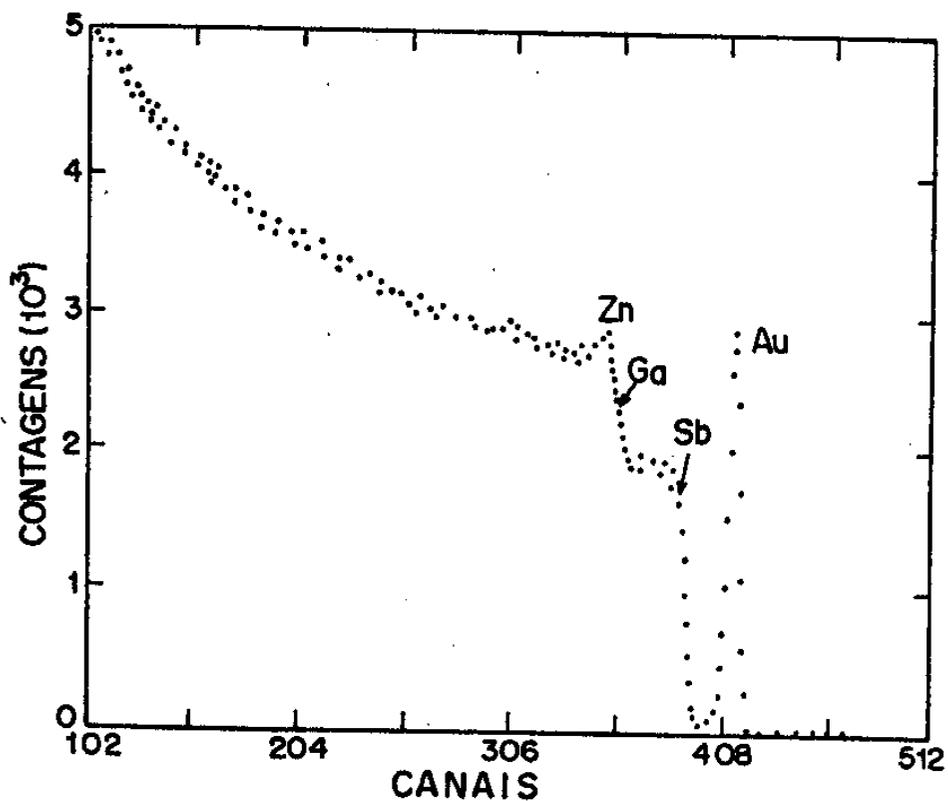
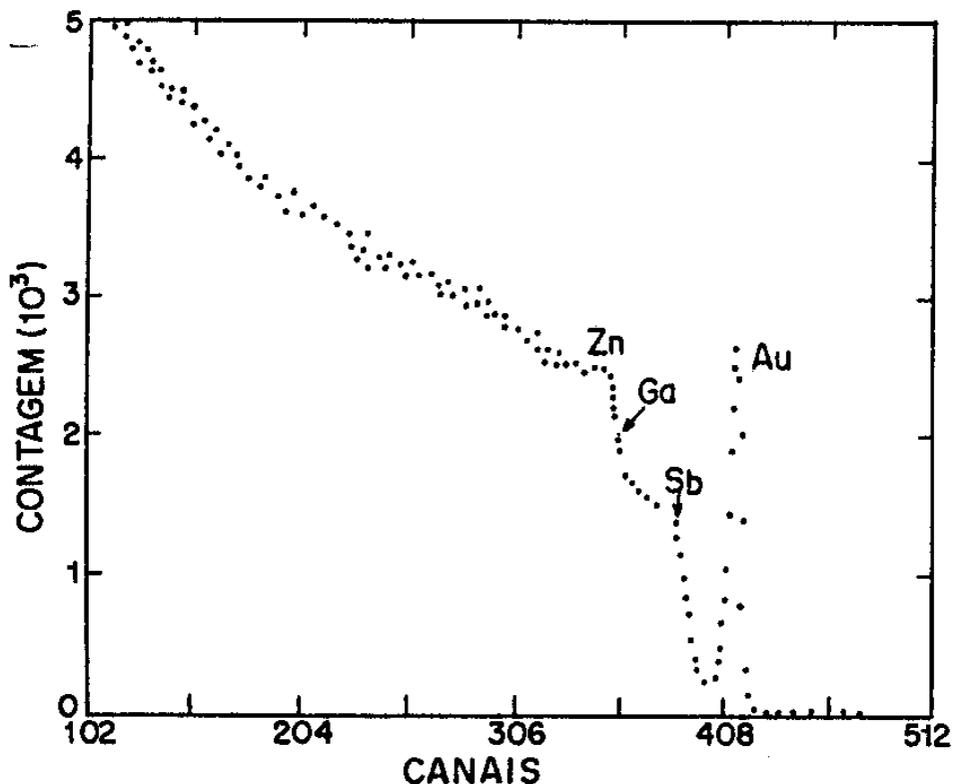


FIG. VII.3.b



(c)

FIG. VII.3 - Espectros de RBS para amostras do sistema p-GaSb/AuZn. (a) sem recozimento, (b) recozimento convencional a 200 °C/15 minutos e (c) recozimento convencional a 300 °C/15 minutos.

No espectro correspondente à amostra não recozida (figura VII.3.a), nota-se a presença dos elementos em posições bem definidas e determinadas pelos fatores cinemáticos de cada um. Os valores dos fatores cinemáticos são 0.784, 0.796, 0.878 e 0.924 para o Zn, Ga, Sb e Au, respectivamente.

Comparando os três espectros observa-se as mudanças provocadas pelo recozimento. A altura do pico do Au diminui no espectro da amostra recozida a 200 °C em relação ao espectro da amostra não recozida, e diminui ainda mais no espectro da amostra recozida a 300 °C. Observa-se também uma diferença, na

região inferior dos espectros; entre os picos do Au e do Sb; no espectro da amostra recozida a 300 °C, há um aumento no número de contagem de partículas nesta região. Estas observações mostram um deslocamento do Au em direção ao substrato; deslocamento este também verificado, ainda que não muito nitidamente, pelas análises Auger.

A diminuição na altura do pico correspondente ao Zn é também bastante evidente; no espectro da amostra recozida a 200 °C é verificada uma grande diminuição, mas é possível notar que no espectro da amostra recozida a 300 °C o pico diminui ainda mais. Esta alteração deve-se à difusão do Zn para o interior do GaSb, que foi verificada também na seção anterior através das análises Auger.

A difusão do Zn para o interior do GaSb verificada pelas duas técnicas de análise, acompanha de forma coerente a queda no valor da resistência específica de contato. Isto mostra a formação de uma camada superficial tipo p altamente dopada no GaSb, devido a ocupação das vacâncias de Ga pelo Zn, como o que ocorre com o Ge no GaAs tipo n.

Outra observação que merece ser comentada, é a alteração que aparece na região correspondente à borda do substrato GaSb, no espectro da amostra recozida a 300 °C (figura VII.3.c). Esta alteração e a modificação da região entre o pico do Au e a borda do substrato, comentada acima, podem estar associadas à difusão do Ga e do Sb para fora do semiconductor.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

As conclusões que podem ser destacadas deste trabalho são apresentadas a seguir. São feitas também algumas sugestões para novos trabalhos que poderão ser desenvolvidos na área.

VIII.1 - SOBRE A COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE MEDIDA DA RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO

Os valores de ρ_c medidos com o método Cox-Strack apresentaram uma grande dispersão; além disso estes valores diferem bastante daqueles obtidos pelos métodos TLM e 4 Pontas. A imprecisão do método Cox-Strack deve-se provavelmente ao grande valor da razão R_p/R_c . Os valores obtidos pelos dois últimos métodos concordam razoavelmente bem entre si; o 4 Pontas apresentou um maior poder de resolução e se mostrou mais confiável.

O método proposto por Cox e Strack exige dois processos de metalização o que representa uma desvantagem. Verificou-se pela literatura que o TLM exige contatos de dimensões reduzidas para que seja aplicado adequadamente, o que obrigaria a construção de caminhos para a condução de corrente e coleta de tensão (''pads''). O 4 Pontas permite a construção de contatos relativamente grandes dispensando os ''pads''; este método necessita de apenas um processo de metalização, assim como o TLM.

O método TLM apresenta um maior grau de sofisticação, sendo o mais indicado para medidas de valores de ρ_c da ordem de $10^{-8} \Omega\text{cm}^2$; pôde-se concluir que, em geral, este é o método mais indicado ao estudo de contatos construídos sobre camadas semicondutoras pouco espessas. O 4 Pontas, ao contrário, é mais indicado ao estudo de contatos construídos sobre substratos, pois neste caso a resistência de espalhamento é desprezível.

Pelas razões acima, o método 4 Pontas foi escolhido para o estudo de nossas amostras, que constituem contatos metálicos construídos sobre substratos semicondutores.

VIII.2 - A RESPEITO DOS CONTATOS SOBRE n-GaAs

Verificou-se que o recozimento rápido proporciona contatos ôhmicos com valores de resistência específica de contato próximos aos obtidos com o recozimento convencional.

Confirmou-se o comportamento esperado para a resistência específica de contato como função da temperatura de recozimento, para o sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). A temperatura de recozimento ótima encontrada está em torno de 470 °C, sendo 3 minutos o tempo de recozimento, o que concorda razoavelmente bem com o resultado obtido por Gupta e Khokle^[40] para este contato.

Ainda para este sistema, no estudo do comportamento da resistência específica de contato como função da concentração de portadores original do substrato semiconductor, verificou-se que a teoria proposta por Popovic^[37], pode ser ajustada muito bem aos resultados experimentais obtidos, considerando-se uma altura de barreira de 0,48 eV e uma concentração de portadores líquida na interface de $1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Da análise feita por Difratometria de Raio-X do sistema n-GaAs-(AuGeNi+AuNi), foi observada a presença dos compostos β -AuGa e/ou Au_7Ga_2 , γ -NiAs e/ou Ni_2As (indícios), Ga_4Ni_3 , $GeNi_2$ e $(GeNi)8g$. Estes compostos aparecem com maior concentração na amostra recozida em forno convencional a 460 °C/3 minutos, o que provavelmente, tem relação com a queda de Δ_c nesta região de temperaturas de recozimento. Em particular, a forte presença de β -AuGa e/ou Au_7Ga_2 , serve para indicar a validade do modelo correntemente aceito para este contato; de acordo com este modelo os átomos de Ge ocupam vacâncias de Ga dopando a camada superficial do semiconductor, isto provoca uma diminuição na largura da região de depleção e conseqüentemente um aumento na probabilidade de tunelamento quântico na barreira.

Deve-se destacar a presença de várias reflexões, observadas na difratometria de Raio-X, as quais não puderam ser identificadas. Os compostos correspondentes a estas reflexões podem ter um papel importante no desempenho deste contato.

Através de Espectroscopia de Elétrons Auger foram verificadas modificações na região da interface após os tratamentos térmicos. Pode-se concluir que a largura da interface praticamente não se altera com um recozimento rápido de aproximadamente 12 segundos; ao contrário para um recozimento convencional a 460 °C/3 minutos, o tempo de "sputtering" correspondente passa de aproximadamente 4 para 12 minutos. Esta observação é uma indicativa de que os contatos preparados por recozimento rápido tenham uma melhor morfologia^[68] e sejam menos susceptíveis à degradação.

Ainda pelas análises Auger, observou-se para o sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi), que para o recozimento convencional a 525 °C/3 minutos e recozimento rápido por aproximadamente 23 segundos(pulso 8), ocorrem modificações sensíveis na interface. Destaca-se a grande difusão de Ga e As para fora do substrato

semicondutor, principalmente na amostra recozida convencionalmente.

Pôde-se constatar o processo de "balling up" nas amostras do sistema n-GaAs/AuGe, devido à ausência do Ni; nestas amostras as superfícies dos contatos são bastante irregulares. Porém, os valores de ρ_c para este sistema são compatíveis com os do sistema n-GaAs/(AuGeNi+AuNi). Foi verificado também que os desvios padrão das medidas dos dois sistemas têm valores próximos, permitindo concluir que as irregularidades destes contatos são localizadas em regiões relativamente pequenas do contato e que são distribuídas de maneira razoavelmente uniforme ao longo das amostras. Os contatos do sistema n-GaAs/AuGe poderiam ser utilizados em contatos de dimensões relativamente grandes (200-300 μm); o que no entanto não corresponde à realidade da maioria dos dispositivos semicondutores.

Para o sistema n-GaAs/(Ni+AuGe+Ni+Au) verificou-se que um recozimento de aproximadamente 12 segundos também proporciona uma contato ôhmico com valor de ρ_c compatível com os outros dois sistemas estudados.

VIII.3 - A RESPEITO DO CONTATO p-GaSb/AuZn

Foi verificada a ohmicidade dos contatos mesmo antes do recozimento, o que era de se esperar, considerando-se que a altura da barreira de potencial é desprezível nos contatos sobre o semicondutor p-GaSb. No entanto, apesar da pequena altura de barreira, a Emissão Campo parece importante no transporte de cargas neste sistema já que ocorre uma queda no valor de ρ_c quando o contato é confeccionado sobre um substrato com maior concentração de portadores.

O comportamento da resistência específica de contato em função da temperatura de recozimento, também neste caso, apresentou o comportamento esperado. O valor mínimo encontrado para ρ_c foi de $1.10^{-5} \Omega\text{cm}^2$ e ocorreu para o recozimento convencional a $300^\circ\text{C}/15$ minutos; este resultado difere do obtido por Heinz^[75]; deve-se lembrar que o processo usado pelo referido autor, na preparação de suas amostras, pode ser diferente do usado neste trabalho.

As superfícies dos contatos destas amostras são mais irregulares que as do sistema n-GaAs/AuGeNi. Uma forte presença de oxigênio e uma marcante difusão de Ga e Sb para fora do substrato semiconductor, observadas através da análise Auger, devem ser responsáveis pela não uniformidade. Difusão de Au para dentro do substrato também foi observada nesta análise.

Analisando a forma das curvas correspondentes ao Zn e ao O, obtidas da análise Auger, é possível afirmar que há óxido de zinco na superfície do contato. É também evidente a presença de O na interface; esta acumulação de O, ocorreu provavelmente durante a confecção do contato, o que atestaria a ineficiência do processo de limpeza usado para a retirada de óxidos.

As análises de Retro-Espalhamento Rutherford permitiram detectar a difusão do Zn para o interior do substrato p-GaSb, confirmando observação semelhante feita na análise Auger. Pode-se verificar pelas duas técnicas, que a maior difusão de Zn ocorreu para a amostra recozida a 300°C , o que está coerente com o fato desta amostra apresentar um valor mínimo para ρ_c ; este fato é importante para se verificar que a ocupação das vacâncias de Ga pelos átomos de Zn promove a dopagem superficial do p-GaSb, diminuindo ρ_c pelo mesmo processo discutido para o n-GaAs.

Da técnica RBS pôde-se também observar a difusão de Au para dentro do substrato semiconductor e indícios da difusão,

para fora do substrato, dos elementos Ga e Sb; confirmam-se assim algumas outras observações da análise Auger

Constatou-se a eficiência das técnicas de análise da microestrutura das interfaces M-S usadas, desde que sejam aplicadas em conjunto e de forma complementar.

VIII.4 - SUGESTÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DE NOVOS TRABALHOS NA ÁREA

Vale a pena investir num aprofundamento do estudo comparativo entre os métodos de medida da resistência específica de contato. A preparação de amostras que permitam varrer uma larga faixa de valores das grandezas, R_p/R_c (no Cox-Strack), y (no 4 Pontas), αd e η (no TLM) possibilitará verificar se as previsões discutidas no capítulo IV confirmam-se, permitindo assim definir de maneira mais clara as situações de melhor aplicabilidade de cada método.

Os compostos que não foram identificados no estudo dos contatos de AuGeNi sobre substratos n-GaAs merecem melhor análise devido à sua possível influência nas propriedades dos contatos. Estudos sobre a metalurgia das ligas envolvidas e uma atenção a possíveis ligas ternárias formadas na interface permitirão um melhor entendimento destes contatos.

Há uma certa disparidade entre os valores da altura da barreira, encontrados na literatura, para este contato. Portanto, esforços no sentido de medi-la de forma independente, será útil na verificação da validade das teorias que tentam descrever os contatos ôhmicos.

A substituição do Ni por outros elementos, como por exemplo o Cr e o Ti, são importantes para a busca de novos contatos ôhmicos, que apresentem melhor desempenho quanto a

estabilidade, reprodutibilidade e confiabilidade.

O recozimento rápido deve ser estudado com bastante cuidado devido a sua eficiência na obtenção dos contatos ôhmicos. Este estudo deve ser acompanhado de um estudo sobre a degradação dos contatos; análises da microestrutura da interface são essenciais.

No caso do contato p-GaSb, estudos simples mas importantes, devem ser realizados. A variação das espessuras das camadas de Au e Zn e a variação da concentração relativa de Zn são algumas delas.

Estes contatos necessitam também de estudos que possibilitem encontrar melhores processos de limpeza. Cuidado especial deve ser dado à retirada de óxidos da interface.

Da mesma forma que nos contatos de AuGeNi sobre n-GaAs, é importante o estudo da degradação destes contatos; deve-se testar recozimentos rápidos e analisar as microestruturas das interfaces relacionando com a degradação.

A presença de uma barreira Schottky de altura desprezível, nos contatos construídos sobre os substratos p-GaSb, justifica esforços no sentido de se obter contatos retificadores para este semicondutor.

Atualmente tem se procurado obter contatos ôhmicos por meio de recozimentos com pulsos de laser^[74]. Outra técnica promissora, e que tem recebido atenção, ultimamente, é a construção de contatos ôhmicos sem recozimentos^[71].

Outras técnicas de análise da microestrutura das interfaces M-S devem ser usadas, de forma que haja uma complementaridade entre elas. Entre as disponíveis atualmente no Brasil pode-se destacar a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e a Espectroscopia Raman.

Pelo fato de, no Brasil, os equipamentos necessários à

aplicação destas técnicas, estarem espalhados por vários grupos de pesquisa, aconselha-se uma intensa interação entre os pesquisadores interessados no estudo das interfaces M-S.

APÊNDICE 1

O MODELO DE GUPTA E KHOKLE PARA O CONTATO DE AuGeNi SOBRE n-GaAs

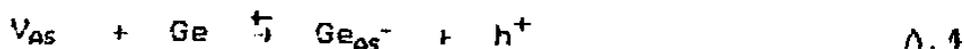
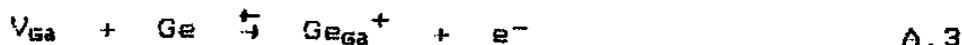
O modelo proposto em 1984 por Gupta e Khokle^[40] tenta explicar o comportamento da resistência específica de contato, como função da temperatura de recozimento, para contatos de AuGeNi sobre substratos n-GaAs assumindo o modelo que o contato ôhmico é obtido principalmente, a partir da formação de uma camada superficial semicondutora altamente dopada.

Os autores consideram que aquecendo o sistema n-GaAs/(AuGeNi) o semiconductor dissocia-se e para temperaturas abaixo do ponto eutético da liga AuGe tem-se apenas:



onde o símbolo da direita significa um átomo do elemento em posição intersticial e o símbolo da esquerda a vacância gerada pela saída do elemento que aparece no subíndice. Nesta temperatura a formação de vacâncias de As é insignificante e a difusão de Ga para fora do semiconductor ainda não se iniciou.

Para temperaturas acima do ponto eutético os átomos de Ge e Ga se tornam mais móveis. O Ga difunde para contornos de grãos de Au formando uma camada de AuGe, enquanto o Ge ocupa as vacâncias formadas pelo Ga e As comportando-se como doador ou aceitador em cada caso respectivamente. As reações ocorridas são:



Segundo o postulado de Hurle citado por Gupta Khokle alguns doadores podem se recombinar com vacâncias de Ga formando aceitadores $[Ge_{Ga}V_{Ga}^{-}]$ ou com os aceitadores Ge_{As}^{-} formando pares neutros $[Ge_{Ga}Ge_{As}]$.

A concentração líquida de doadores é:

$$N_D - N_A = [Ge_{Ga}^{+}] - [Ge_{Ga}V_{Ga}^{-}] - [Ge_{As}^{-}] \quad A.5$$

Abaixo da temperatura de recozimento ótima que proporciona uma resistência específica de contato com valor mínimo a formação de aceitadores é insignificante e o efeito final é uma dopagem do tipo doadora. Nesta faixa de temperaturas, ρ_{cc} diminui porque aumenta a concentração de doadores devido ao aumento da concentração de vacâncias de Ga.

Existe um ponto crítico no qual a camada de AuGa se torna saturada de Ga impedindo a difusão deste elemento para fora do semiconductor, o efeito será um aumento na concentração de vacâncias de Ga. Haverá aniquilação de doadores e restauração de aceitadores.

Para temperaturas acima da temperatura ótima a taxa de formação de vacâncias de As se torna significativa dando origem a um número considerável de aceitadores que compensarão os doadores.

Os autores sugerem que acima da temperatura ótima a taxa

de formação de aceitadores é maior que a taxa de formação de doadores provocando daí em diante uma diminuição na concentração líquida de doadores e conseqüentemente um aumento no valor de ρ_c .

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Stratton
Phys. Rev. 125, 67 (1962)
- [2] C. R. Crowell and S. M. Sze
Solid State Electron. 9, 1035 (1966)
- [3] W. G. Spitzer and C. A. Mead
Phys. Rev. A 134, 713 (1964)
- [4] E.H. Rhoderick
Metal-Semiconductor Contacts, Oxford Science Publications,
2^a ed., Oxford(1980)
- [5] J. Bardeen
Phys. Rev. 71, 717 (1947)
- [6] L. J. Brillson
Surf. Sci. Rep. 2(2), 123 (1982)
- [7] D. E. Eastman and W. D. Grobman
Phys. Rev. Lett. 28, 1378 (1972)
- [8] G. Chiarotti, S. Nannarone, R. Pastore and P. Chiaradia
Phys. Rev. B 10(4), 3398 (1971)
- [9] J. van Laar and J. J. Scheer
Surf. Sci. 8, 342 (1967)
- [9] J. van Laar and J. J. Scheer
Surf. Sci. 8, 342 (1967)
- [9] J. van Laar and J. J. Scheer

- [11] P. Pianetta, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner and W. E. Spicer
Surf. Sci. 72, 298 (1978)
- [12] W. E. Spicer, P. W. Chye, C. M. Garner, I. Lindau and P. Pianetta
Surf. Sci. 86, 763 (1979)
- [13] W. Gudat and D. E. Eastman
J. Vac. Sci. Technol. 13, 831 (1976)
- [14] J. E. Rowe
J. Vac. Sci. Technol. 13, 798 (1976)
- [15] L. J. Brillson
Phys. Rev. Lett. 38, 735 (1977)
- [16] R. Z. Bachrach and R. S. Bauer
J. Vac. Sci. Technol. 16, 1149 (1979)
- [17] G. Y. Robinson
J. Vac. Sci. Technol. 13, 884 (1976)
- [18] A. Hiraki, K. Shuto, F. Kim, W. Kammura and W. Iwami
Appl. Phys. Lett. 31, 611 (1977)
- [19] L. J. Brillson
Phys. Rev. Lett. 46, 838 (1981)
- [20] L. J. Brillson, C. F. Brucher, A. D. Katnani, N. G. Stoffel and G. Margaritondo
J. Vac. Sci. Technol. 19, 661 (1981)

- [21] J. D. McCaldin, T. C. McGill and C. A. Mead
J. Vac. Sci. Technol. 13(4), 802 (1976)
- [22] J. L. Freeouf and J. M. Woodall
Appl. Phys. Lett. 39(19), 727 (1981)
- [23] L. J. Brillson, R. E. Viturro, M. L. Slade, P. Chiaradia,
D. Kilday, M. K. Kelly and G. Margaritondo
Appl. Phys. Lett. 50(19), 1379 (1987)
- [24] P. Chiaradia, L. J. Brillson, M. L. Slade, R. E. Viturro,
D. Kilday, N. Tache, M. Kelly and G. Margaritondo
J. Vac. Sci. Technol. B 5(4), 1075 (1987)
- [25] W. Shockley
Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand, New
York (1950)
- [26] F. A. Padovani and R. Stratton
Solid State Electron. 9, 695 (1966)
- [27] C. Y. Chang and S. M. Sze
Solid State Electron. 13, 727 (1970)
- [28] A. Y. C. Yu and E. H. Snow
J. Appl. Phys. 39, 3008 (1968)
- [29] D. L. Scharfetter
Solid State Electron. 8, 249 (1965)
- [30] M. A. Green and J. Shewchum
Solid State Electron. 16, 1141 (1973)

- [31] A. Piotrowska, A. Guivarch and G. Pelous
Solid State Electron. 26, 179 (1983)
- [32] B. L. Sharma
Ohmic Contacts to III-V Compounds Semiconductors,
Academic Press, Semiconductors and Semimetals - Contacts,
Junctions, Emitters 15, 1 (1981)
- [33] A. B. J. Sullivan
Electron. Lett. 12, 133 (1976)
- [34] K. Heime, V. Konig, E. Hohn and A. Wortmann
Solid State Electron. 17, 835 (1974)
- [35] P. Allongue and E. Souteyrand
J. Vac. Sci. Technol. B 5(6), 1644 (1987)
- [36] A. Y. C. Yu
Solid State Electron. 13, 239 (1970)
- [37] R. S. Popovic
Solid State Electron. 21, 1133 (1978)
- [38] M. Murakami, K. D. Childs, J. M. Baker and A. Callegari
J. Vac. Sci. Technol. B 4(4), 903 (1986)
- [39] M. Ogawa
J. Appl. Phys. 51(1), 406 (1980)
- [40] R. P. Gupta and W. S. Khokle
Solid State Electron. 28(8), 823 (1985)
- [41] Y. Cheng, M. Murakami, E. L. Wilkie and A.C. Callegari
J. Appl. Phys. 62(2), 582 (1987)

- [42] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Adamczewska, A. Barcz, M. Domanski, B. Natanson-Wojtowitz, J. Kuczynski and J. Katchki
Electron Technol. 17(12), 3 (1984)
- [43] L. J. Brillson, C. F. Brucker, A. D. Katnani, N. G. Stoffel
and G. Margaritondo
Appl. Phys. Lett. 38, 784 (1981)
- [44] L. J. Brillson
J. Vac. Sci. Technol. 20, 652 (1982)
- [45] A. C. G. B. Rego
Tese de Mestrado apresentada no IFGW-Unicamp (1977)
- [46] R. P. Guerra
Tese de Mestrado apresentada na COPPE-UFRJ (1982)
- [47] C. C. Chang
Analytical Auger Electron Spectroscopy Characterization of
Solid State Surfaces, Plenum Press, New York (1979)
- [48] T. P. Pearsal
J. Opt. Commun. 2(2), 42 (1981)
- [49] B. L. Sharma
Fabrication and Characterization of Metal Semiconductors
Schottky Barrier Junction, Plenum Press, New York, 113 (1984)
- [50] T. Kim and D. D. L. Chung
Thin Solid Films 147, 177 (1987)
- [51] B. D. Cullity
Elements of X-Ray Diffraction. 3^a ed., Addison Wesley
Publishing Company, Inc. (1967)

- [52] R. H. Cox and H. Strack
Solid State Electron. 10, 1213 (1967)
- [53] L. E. Terry and R. W. Wilson
Proc. of. the IEEE 57(9), 1580 (1969)
- [54] Y. K. Fang, C. Y. Chang and Y. K. Su
Solid State Electron. 24, 933 (1979)
- [55] E. Kuphal
Solid State Electron. 22, 69(1981)
- [56] H. H. Berger
Solid State Electron. 15, 145 (1972)
- [57] H. Murrmann and D. Widmann
Dig. Tech. Pap. ISSCC-IEEE Electron Dev. Society, 160(1969)
- [58] C. Y. Ting and C. Y. Chen
Solid State Electron. 14, 433 (1971)
- [59] D. P. Kennedy and D. C. Murley
IBM J. Res. Dev. 12, 242 (1968)
- [60] S. J. Proctor, L. W. Linholm and J. A. Mazer
IEEE Trans. Electron Dev. ED-30, 1535 (1983)
- [61] S. E. Swirhun, W. H. Loh, R. M. Swanson and K. C. Saraswat
IEEE Electron Dev. Lett. EDL-6(12), 639 (1985)
- [62] W. M. Loh, S. E. Swirhun, E. Crabbé, K. Saraswat and R. M. Swanson
IEEE Electron Dev. Lett. EDL-6(9), 441 (1985)

- [63] H. B. Harrison and G. K. Reeves
IEEE Electron Dev. Lett. EDL-7(2), 142 (1986)
- [64] H. H. Berger
J. Electroch. Soc. 119(4), 507 (1972)
- [65] S. E. Swirhun, W. M. Loh, E. Crabbé, R. M. Swanson and K. C. Saraswat
IEEE Electron Dev. Lett. EDL-7(2), 142 (1986)
- [66] E. G. Woelk, H. Kräutle and H. Beneking
IEEE Trans. Electron Dev. ED-33(1) (1986)
- [67] G. Bahir and J. L. Merz
J. Electron. Materials 16(4), 257 (1987)
- [68] C. S. Pai, E. Cabreros, S. S. Lau, T. E. Seidel and I. Suni
Appl. Phys. Lett. 46(7), 652 (1985)
- [69] M. Hansen
The Constitution of Binary Alloy, McGraw-Hill, New York (1958)
- [70] L. J. Brillson, C. F. Brucker, A. D. Katnani, N. G. Stoffel, R. Daniels and G. Margaritondo
Surf. Sci. 132, 212 (1983)
- [71] C. W. Myles, Shang-Fen, R. E. Allen and R. Shang-Yuan
Phys. Rev. B 35(18), 9758 (1987)
- [72] T. S. Kuan, P. E. Batson, T. N. Jackson, T. Rupprecht and E. L. Wilkie
J. Appl. Phys. 54(12), 6952 (1983)

- [73] A. Callegari, E. T-S. Pan and M. Murakami
Appl. Phys. Lett. 46(12), 1141 (1985)
- [74] S. Imanaga, H. Kawai, K. Kajiwara, K. Kaneko, W. Naozo
J. Appl. Phys. 62(6), 2391 (1987)
- [75] C. H. Heinz
Int. J. Electron. 54(2), 247 (1983)
- [76] A. K. Kulkarni
J. Vac. Sci. Technol. A 4(3), 973 (1986)
- [77] V. F. Voronin, V. P. Gribkowskii, N. D. Zhukov, G. I. Ryabtev,
and S. A. Sosnovskii
J. Appl. Spectrosc. 43(1), 729 (1985)
- [78] L. P. Cardoso
Caracterização de Semicondutores III-V por Difração de
Raio-X, LPD - IFGW - Unicamp (1988)