

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
ALDIONSO MARQUES MACHADO E APROVADO
PELA COMISSÃO JULGADORA.

CAMPINAS, 01 DE MARÇO DE 1984

Leonora O. Pinna
~~*Prof. Gilv. Machado*~~
J. J. Pinna

"CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE CAMADAS
DE GaAs DE ALTA PUREZA"

Aldionso Marques Machado

Orientador:

Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

março 1984

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Francisco Carlos de Prince pela orientação sempre segura.

Aos colegas de cursos pelo apoio e amizade, em especial à Christina, Thebano e Wilson.

À Eneida pelo auxílio diário no laboratório.

Ao Paulinho e Lino nas confecções dos contatos elétricos.

À Márcia pelos polimentos e soldas.

À todas as funcionárias da biblioteca do IF pela amizade e auxílio nos trabalhos de pesquisa.

À Rita pela correção da tese.

À Loritilde pela datilografia.

À Sueli pelos desenhos.

Ao Pedrinho, oficina mecânica e oficina de vidro da UNICAMP pelos trabalhos na montagem do sistema de LPE.

Ao pessoal administrativo do LPD, em especial à Catarina, Edna, José Luiz e José Pereira.

À UNICAMP, CNPq e TELEBRÁS pelo suporte financeiro.

Ao LPD pela disponibilidade dos laboratórios e pessoal.

A minha família pelo apoio constante.

Enfim a todos aqueles que direta ou indiretamente participaram deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	01
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	04
O FORNO DE CRESCIMENTO EPITAXIAL	04
SISTEMA DE GASES	06
SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA	08
SISTEMA DE VÁCUO	09
SISTEMA ELÉTRICO	10
PARTES INTERNAS DO FORNO DE CRESCIMENTO	10
CAPÍTULO II	
INTRODUÇÃO	14
TÉCNICAS DE CRESCIMENTO	14
ESPESSURA DA CAMADA EPITAXIAL	16
PESOS DOS COMPONENTES DA SOLUÇÃO DE CRESCIMENTO	20
CAPÍTULO III	
INTRODUÇÃO	26
TÉCNICAS PARA A OBTENÇÃO DE ALTA PUREZA	26
PREPARAÇÃO DE CRESCIMENTO EPITAXIAL	29
CRESCIMENTO EPITAXIAL E CARACTERIZAÇÃO	31
CAPÍTULO IV	
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS	42
CONCLUSÕES	51

PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO 53

APÊNDICE

RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE DIFUSÃO 56

REFERÊNCIAS 64

RESUMO

O trabalho aqui apresentado começou a ser desenvolvido em setembro de 1981 quando iniciávamos o projeto de um sistema de LPE com o objetivo de ser usado no crescimento de camadas epitaxiais para obtermos as características elétricas e óticas necessárias à fabricação de Transistores de Efeito de Campo (FET). Este Transistor exige camadas com características bem definidas. A camada que separa o substrato da região ativa do dispositivo é a de obtenção mais difícil, pois deve possuir alta pureza e alta resistividade. O seu objetivo é evitar a difusão de impurezas provenientes do substrato para a região ativa do dispositivo, evitando assim que haja alterações nas características elétricas desta região.

No decorrer deste trabalho estudamos várias formas de obtenção de camadas de alta pureza. Nos concentramos naquelas que utilizavam um sistema de LPE do mesmo tipo que dispomos, isto é, um sistema que utiliza tubos de quartzo, bote de grafite e atmosfera de hidrogênio. Um procedimento que se destacou, devido ao seu grande uso, foi o cozimento prolongado da solução de crescimento. Alguns trabalhos analisados mostraram que este cozimento prolongado apresentava melhores resultados quando realizado em uma temperatura bem definida, que para este tipo de sistema é 775°C .

Resolvemos adotar o procedimento de trabalho sugerido por J.K. Abrokwah [16], onde além de cozermos a solução de crescimento a 775°C , cozemos também o substrato, com sua superfície exposta ao fluxo de hidrogênio. Com este procedimen-

to esperávamos conseguir camadas epitaxiais com densidades de portadores livres em torno de 10^{14} cm^{-3} .

No decorrer do trabalho nos deparamos com algumas dificuldades que atribuímos principalmente à qualidade do substrato por nós utilizado. Nesta tese expomos estas dificuldades tentamos explicá-las baseados nos resultados obtidos, sugerimos maneira de evitá-las. Mostramos que podemos obter camadas epitaxiais com densidade de portadores livres em torno de 10^{15} cm^{-3} e que densidades menores podem ser obtidas, mas as amostras crescidas sob as mesmas condições não fornecem os mesmos resultados devido à qualidade do material utilizado.

CAPÍTULO I

PROJETO E MONTAGEM DO SISTEMA EPITAXIA POR FASE LÍQUIDA

- I - INTRODUÇÃO
- II - O FORNO DE CRESCIMENTO EPITAXIAL
- III - SISTEMA DE GASES
- IV - SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA
- V - SISTEMA DE VÁCUO
- VI - SISTEMA ELÉTRICO
- VII - PARTES INTERNAS DO FORNO DE CRESCIMENTO

Resumo

Neste capítulo pretendemos dar uma visão geral do sistema de Epitaxia por Fase Líquida (LPE) por nós montado e utilizado durante o desenvolvimento deste trabalho.

Esta visão geral é fornecida através da descrição das várias partes que compõem o sistema LPE.

I - Introdução

O sistema de crescimento epitaxial por fase líquida para obtenção de camadas epitaxiais de alta pureza, foi montado no laboratório 49 do Laboratório de Pesquisa de Dispositivo (LPD).

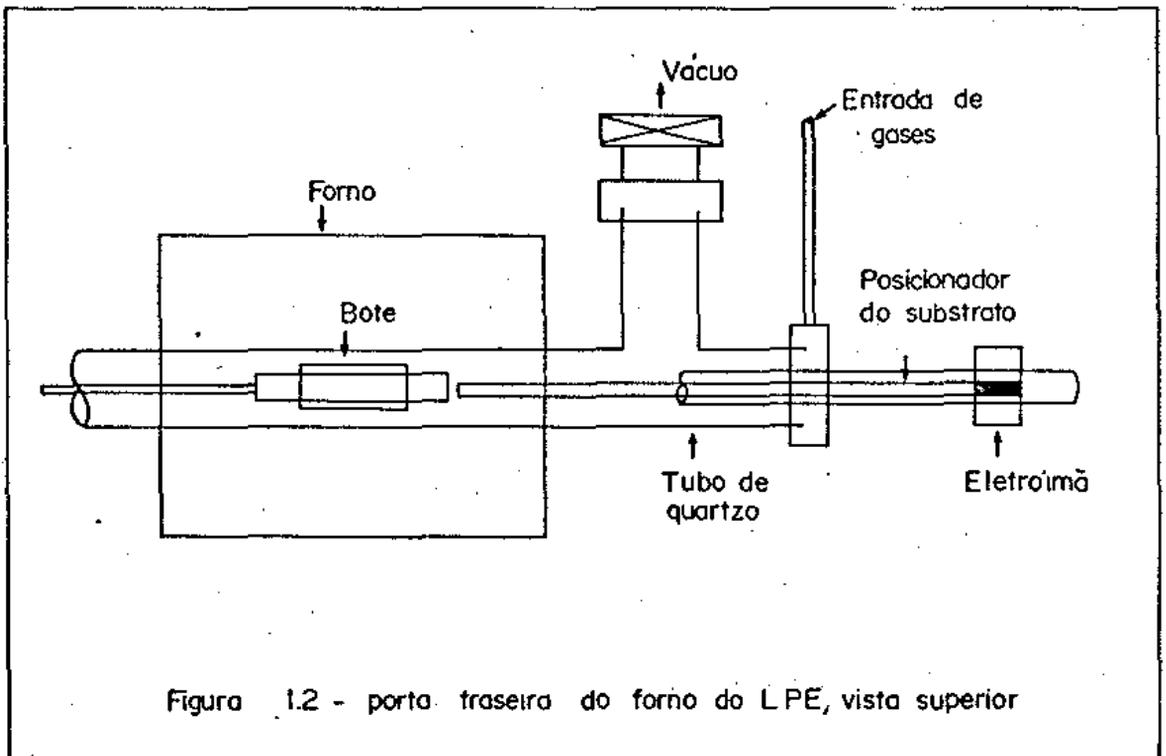
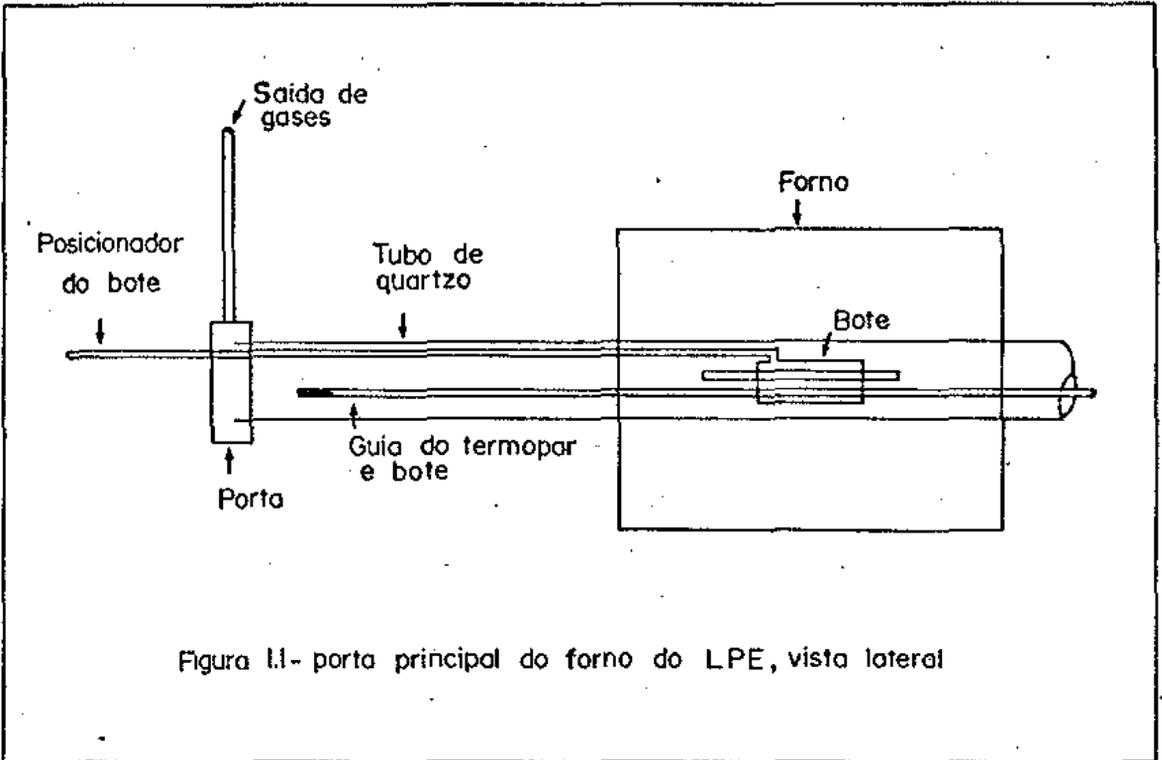
O sistema por nós projetado constituiu-se basicamente de um forno elétrico em torno de um tubo de quartzo de alta pureza com três aberturas de acesso. Como sistemas auxiliares temos o sistema de controle de temperatura, sistema de vácuo e sistema de purificação de gases; tudo contido em uma única bancada. Esta fase do trabalho pode ser dividida em duas partes: projeto do sistema e montagem do mesmo.

Depois de definidas as linhas gerais do sistema de crescimento epitaxial, tomando por base os sistemas já em funcionamento no LPD, iniciamos o trabalho projetando uma bancada. Esta bancada foi projetada em uma estrutura de vigas em L de ferro, com um tampão de madeira revestido de fórmica. Ela foi desenhada com um degrau de 16 cm de altura em seu tampão, visando facilitar o acesso à boca de entrada do sistema.

II - O Forno de Crescimento Epitaxial

É composto de um forno elétrico marca Lindberg, de um tubo de quartzo fundido e de peças de aço inox que selam as extremidades do tubo de quartzo (figs. 1.1 e 1.2).

O forno de Lindberg modelo 54452 possui apenas uma zona de aquecimento, conseqüentemente não é possível obter-se uma região cuja temperatura seja constante, isto é, não conse



guimos um gradiente de temperatura nulo ou pequeno o suficiente para nossos objetivos. Na região central do forno, que é a melhor região, temos um gradiente de $0,4^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ em uma região de 12 cm. Decidimos então instalar um homogenizador* de temperatura. Não obtivemos o perfil de temperatura que esperávamos, mas o gradiente de temperatura diminuiu para $0,2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$.

Este forno pode trabalhar com temperaturas de até 1200°C .

O tubo de quartzo é da General Electric, de 32 mm de diâmetro por 1.5m de comprimento, no qual fizemos uma saída lateral, a 90° próxima a uma das extremidades. Todos os trabalhos confeccionados em quartzo fundido foram realizados pela oficina de vidros da UNICAMP.

As extremidades do tubo de quartzo são fechadas com peças de aço inox 316. Estas peças fazem a conexão do tubo de quartzo com o sistema de vácuo e portas de acesso ao interior do tubo. Estas peças, num total de 19, foram confeccionadas pela oficina mecânica da UNICAMP e oficina mecânica do LPD; as soldas nelas existentes foram feitas pela Tecnocrio.

Nas conexões entre aço e quartzo são utilizados anéis de borracha para vedação ("O-ring").

III - Sistema de Gases

Neste sistema de crescimento utilizamos dois gases, o nitrogênio e o hidrogênio (fig.1.3). A rede de transporte destes gases é constituída por tubos de aço rígidos de 1/4" e a conexão entre os tubos e aparelhos é feita utilizando-se tubos de aço flexíveis e conexões tipo Swagelok.

* que é um tubo de aço contendo vapor de Sódio que homogeneiza a temperatura por convecção do vapor.

A purificação do hidrogênio é feita com equipamento da Matheson que se compõe de: filtro removedor de oxigênio modelo 64-1010, filtro purificador de gás modelo 460 e um purificador de hidrogênio modelo 8261 com célula de paládio recentemente trocada para permitir um fluxo maior de H_2 , cerca de 1 litro por minuto. Este purificador tem capacidade de retirar impurezas até um nível de 0,5 ppm.

No último estágio de purificação, temos um borbulhador contendo solução de gálio, índio e alumínio [1] para remoção de vapor de água e oxigênio.

O nitrogênio utilizado no sistema passa apenas pelo borbulhador.

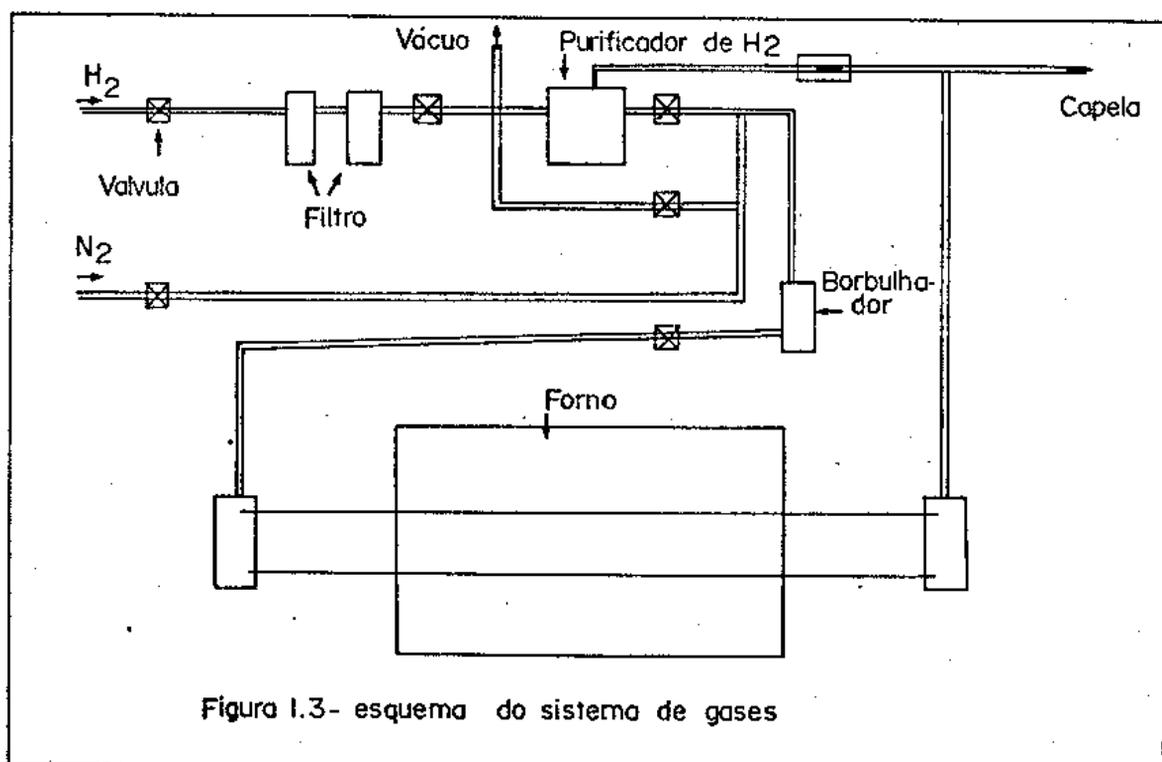


Figura 1.3- esquema do sistema de gases

Todas as válvulas utilizadas na rede de gases são Nupro tipo SS-4H e estão agrupadas em um painel, juntamente com os manômetros e o borbulhador.

O sistema não possui monitores de água e oxigênio, sendo que nunca se tem certeza de quão puro são os gases utilizados.

IV - Sistema de Controle de Temperatura

Este sistema é composto por três unidades: um controlador de temperatura modelo 93, um tiristor modelo 31 e um programador modelo 125, todos da marca Eurotherm.

O controlador deste sistema, em condições normais de funcionamento é capaz de manter a temperatura do forno muito estável, com flutuações de ordem de décimo de grau centígrado por hora. O programador é capaz de gerar rampas de descida de temperatura com razões de queda de temperatura que variam de 0,1 à 1,9°C/min., com fatores de multiplicação 10, 1 e divisão por 10. Isto nos permite rampas de centésimo de grau, por minuto até dezena de graus por minuto.

Na monitoração da temperatura temos um medidor de temperatura digital modelo 400 tipo K da Omega com capacidade para 1200°C e resolução de 0,1°C, com termopar de cromel-alumel cuja junção está dentro do bote de grafite e debaixo da régua que contém o substrato sobre o qual se fará o crescimento. Monitoramos a temperatura em que ocorre o crescimento. Em paralelo com este termopar temos um registrador gráfico HP modelo 7001 BM de um canal no qual a temperatura é registrada continuamente.

Como equipamento de segurança temos um alarme digital Dual-trip modelo 145 da Eurotherm. Este alarme nos permite trabalhar entre dois valores de temperatura e está instalada

do de forma a desligar todo o sistema elétrico da bancada caso a temperatura exceda o valor previamente fixado. O termopar do alarme está colocado dentro do forno ao lado do homogeneizador de temperatura.

V - Sistema de Vácuo

É formado por duas bombas, uma bomba mecânica de alta velocidade Leybold D30A e uma bomba turbomolecular 450, também Leybold, acondicionadas em um gabinete próprio, com gerador de frequência, cinta térmica, válvula de ventilação e controles elétricos.

Entre as bombas turbomolecular e mecânica, temos uma armadilha seca de alumina, capaz de reter impurezas bombeadas e impedir que vapores de óleo provenientes da bomba mecânica cheguem a bomba turbomolecular e ao forno de crescimento.

A conexão entre o sistema de vácuo e o tubo de quartzo é feita por um tubo de aço flexível de 40 mm de diâmetro, utilizando-se anéis de vedação de borracha e braçadeiras.

Para isolar o tubo de crescimento das bombas, temos uma válvula "bellows-sealed" de ângulo reto 40KF Leybold que permite abertura e fechamento rápido do sistema.

Como medidores de vácuo, temos um Pirani 78/1 para vácuo primário instalado entre as duas bombas, e um Penning 8 para vácuo final instalado entre a bomba turbomolecular e a válvula "bellows-sealed" ambos os medidores são da Edwards.

Nas bombas, isto é, com a válvula para o tubo de crescimento fechada, alcançamos vácuo de 10^{-6} torr e com a válu

vula aberta atingimos 8×10^{-6} torr.

Possuimos ainda um sistema de vácuo auxiliar que é usado no purificador de hidrogênio e rede de gases. Ele é composto de uma bomba mecânica D3A Leybold com uma armadilha tipo borbulhador mergulhado em nitrogênio líquido. O monitor de vácuo é um thermovac TM201 Leybold para vácuo primário.

VI - Sistema Elétrico

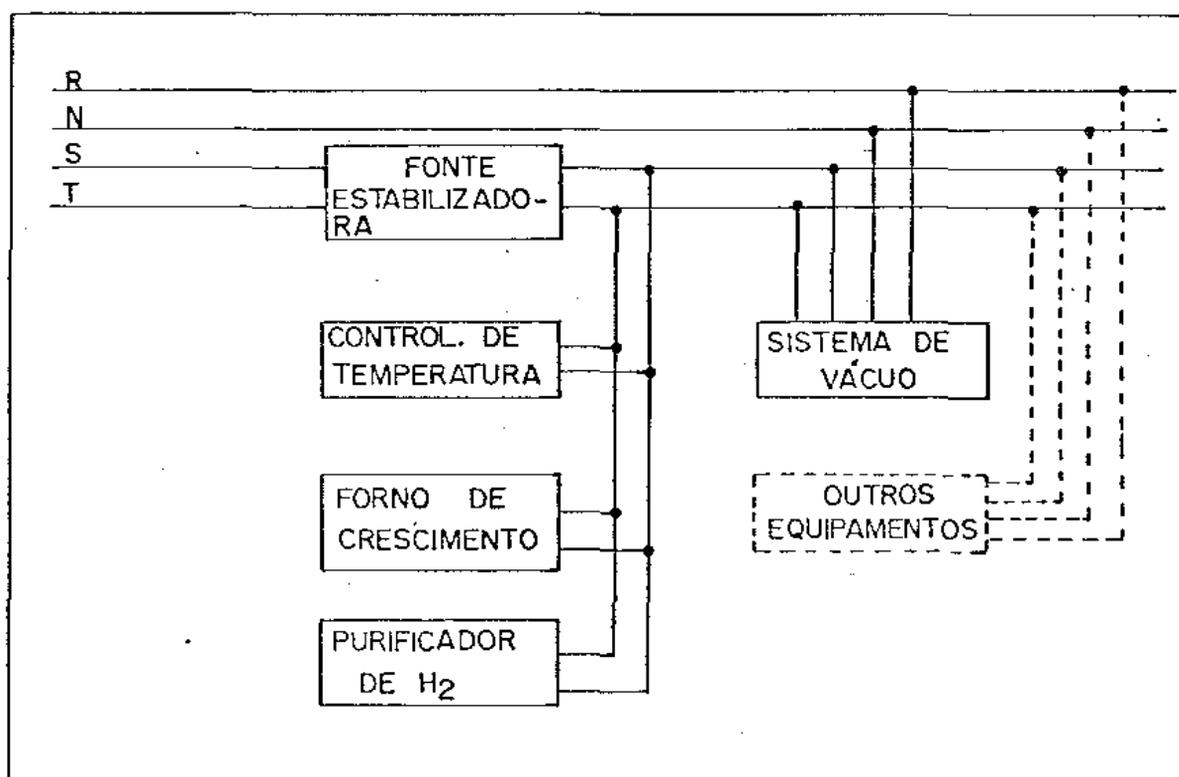
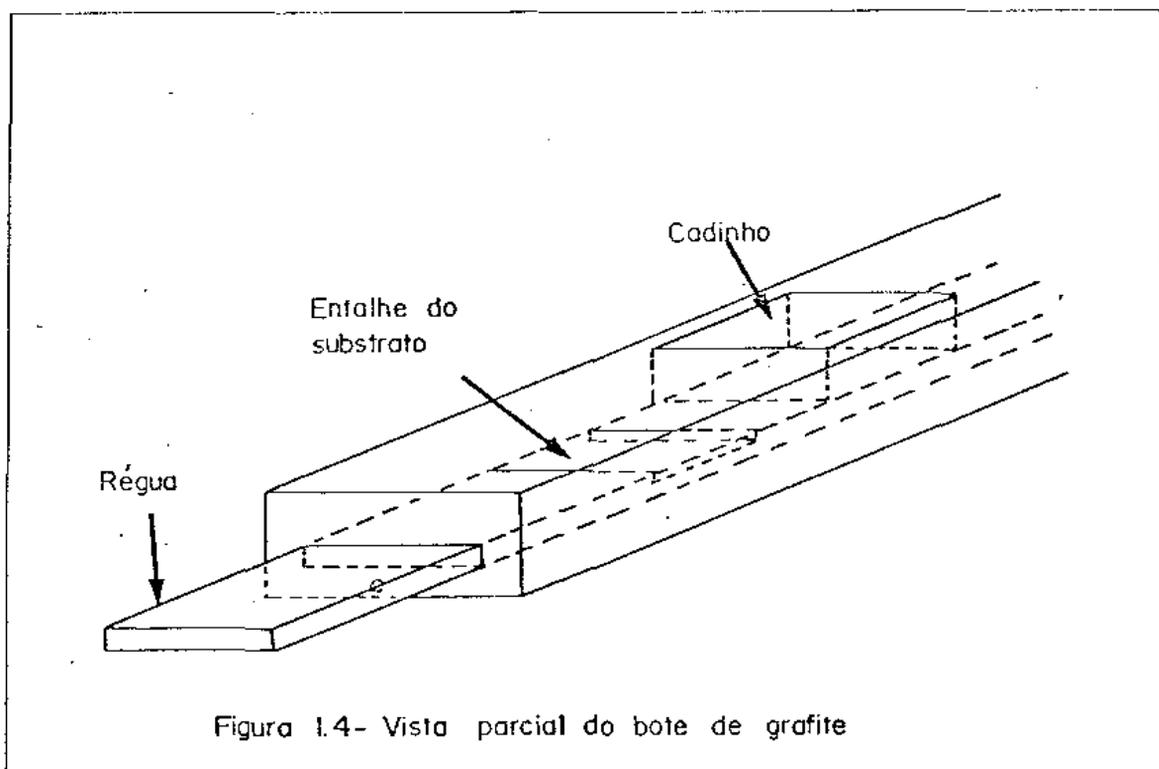
A energia elétrica consumida pelo sistema de crescimento epitaxial é distribuída de acordo com o esquema apresentado na figura 1.5 .

O uso de uma fonte estabilizadora se deve a necessidade de tensão estabilizada para o bom funcionamento dos controladores de temperatura. Isto é, flutuações na rede elétrica provocam flutuações na temperatura do forno. Usando um estabilizador Tectrol 7500 TR, que garante a estabilização em 220 V, obtemos flutuações na temperatura do forno de crescimento, da ordem de $0,1 \text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

VII - Partes Internas do Forno de Crescimento

Aqui temos um bote de grafite feito com o grafite ultra puro da Poco Graphite Inc. (fig. 1.4), que é normalmente usado com quatro cadinhos de solução e que, no nosso caso, foi usado com seis cadinhos. A régua móvel do bote possui entalhes para dois cristais e seu comprimento total é 33 cm e permite o uso de cristais de 15×17 mm.

Para se colocar e retirar o bote de dentro do tu-



bo de quartzo, utilizamos um bastão de 6,3 mm de diâmetro cuja extremidade é moldada em forma de garra que se encaixa no bote permitindo o seu movimento. Este bastão passa por um orifício na porta principal do forno que é de aço inox e a vedação entre os dois é feita com anéis de borracha.

O movimento da régua do bote, conseqüentemente do substrato de um cadinho de solução para outro, é feito utilizando-se um tubo de 4 mm de quartzo, que possui em uma das extremidades um encosto para a régua e na outra um pequeno bastão de ferro. Esta segunda extremidade está colocada em outro tubo de quartzo de 1 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento, com uma das pontas fechada. Este tubo passa através da tampa de aço inox traseira do forno e por anéis de vedação de borracha. Em volta deste tubo de quartzo, movimentamos um eletroimã, com o qual podemos empurrar a régua do bote com a precisão* necessária para o crescimento epitaxial de várias camadas. Ainda nesta mesma tampa de aço inox temos um orifício menor, com anel de vedação de borracha que permite a passagem de outro tubo de quartzo. A extremidade deste tubo que está dentro do forno é fechada e a que está fora é aberta. Ele serve de guia para a introdução do bote de grafite e para conter o termopar do medidor de temperatura principal.

Este é o sistema de crescimento epitaxial por fase líquida que foi montado e utilizado durante este trabalho.

* Precisão menor que 1mm .

CAPÍTULO II

CARACTERÍSTICAS DO CRESCIMENTO EPITAXIAL POR
FASE LÍQUIDA

- I - INTRODUÇÃO
- II - TÉCNICAS DE CRESCIMENTO
- III - ESPESSURA DA CAMADA EPITAXIAL
- IV - PESOS DOS COMPONENTES DA SOLUÇÃO DE CRESCIMENTO

Resumo

Neste capítulo fazemos uma descrição das variações existentes em Epitaxia por Fase Líquida procurando ressaltar as diferenças entre elas.

Após introdução e discussão das condições de contorno envolvidas em LPE, desenvolvemos as equações que nos permitem chegar ao cálculo da espessura das camadas crescidas.

A partir de considerações sobre o diagrama de fase do GaAs, chegamos às expressões matemáticas que nos permitem calcular os pesos dos componentes das soluções de crescimento.

I - Introdução

No início da década de 60, H. Nelson [2] apresentou seus trabalhos referentes a uma nova técnica de crescimento epitaxial, a Epitaxia por Fase Líquida (LPE). Neste trabalho ele mostrou algumas vantagens desta técnica sobre a epitaxia por fase vapor e um sistema de crescimento bastante simples, onde se podia crescer uma camada de cada vez. Esta técnica se mostrou muito boa e recebeu inumeráveis melhoramentos, tais como: controle eficiente da razão de queda de temperatura durante o crescimento; novos modelos de cadinho para a solução de crescimento, visando a obtenção de múltiplas camadas; variações na atmosfera de crescimento; variações no material do cadinho de crescimento; variações na maneira de colocar em contato a solução e o substrato. E seu uso foi estendido a outros materiais além do GaAs e Ge, que foram mostrados por H. Nelson.

II - Técnicas de Crescimento

A Epitaxia por fase líquida (LPE) consiste basicamente em se fazer uma solução saturada com um determinado elemento, precipitar-se sobre um substrato. Esta precipitação é mantida pelo tempo desejado produzindo-se uma queda controlada na temperatura da solução e substrato. Uma condição importante para se obter o crescimento epitaxial é que o parâmetro de rede da camada a ser crescida e do substrato sejam similares.

Uma maneira bastante comum de se fazer LPE é uti

lizando-se um bote de grafite com uma régua móvel (figura 1.4) e vários cadinhos. Neste tipo de bote é possível se obter a sobreposição de várias camadas.

Existem 5 variações de LPE e todas estão relacionadas com o momento de se colocar em contato a solução e o substrato. Estas variações são: crescimento por degrau ("Step-cooling"), crescimento em equilíbrio ("Equilibrium-cooling"), crescimento por super-resfriamento ("Super-cooling"), crescimento por solução em duas fases ("Two phase solution"), crescimento em quase equilíbrio ("Near-equilibrium").

O crescimento por degrau consiste em, tendo-se no forno de LPE um substrato e uma solução saturada com o material que se quer depositar, em equilíbrio térmico, provocar um aumento da saturação através do resfriamento do forno. Após a temperatura estar novamente em equilíbrio, colocamos o substrato e a solução em contato. A variação provocada na temperatura deve ser tal que não provoque precipitações espontâneas na solução. Esta só deve ocorrer após o contato.

No crescimento em equilíbrio, partimos das mesmas condições iniciais. O substrato e a solução são colocadas em contato o mais próximo possível da temperatura de saturação da solução, e a partir daí o sistema é resfriado com razão de queda de temperatura constante durante o tempo suficiente para se obter, na camada crescida, a espessura desejada.

O crescimento por super-resfriamento é uma combinação dos dois tipos anteriores. Neste a temperatura do forno é abaixada com razão de queda constante e antes de se atingir a temperatura de precipitação espontânea, se coloca em conta-

to a solução e o substrato, sem interrupção na queda de temperatura, que continua pelo tempo necessário.

O crescimento por solução em duas fases é uma variação do super-resfriamento. Neste caso o substrato e a solução são colocados em contato em uma temperatura abaixo da temperatura de precipitação espontânea e mantidos em contato pelo tempo necessário.

No crescimento quase em equilíbrio utilizam-se dois substratos, o primeiro é dito de sacrifício e no segundo se cresce a camada desejada. Estando no forno a solução saturada e os substratos em equilíbrio térmico, inicia-se o resfriamento controlado do sistema com o substrato de sacrifício em contato com a solução. Decorrido algum tempo se retira o sacrifício e coloca-se o substrato principal em contato com a solução, sem interrupção no resfriamento controlado.

O objetivo do substrato de sacrifício é fazer com que a solução esteja exatamente saturada quando receber o substrato principal.

III - Espessura da Camada Epitaxial

A espessura da camada crescida epitaxialmente por LPE, é prevista com grande exatidão dentro de certos limites, com auxílio da equação de difusão.

Para a resolução da equação de difusão assumimos algumas posições:

1a. - A solução de crescimento e o substrato estão em equilíbrio térmico. A variação da temperatura através

da solução pode ser avaliada pela relação $\Delta T = W^2 R / \pi^2 K$ [3], onde W é a espessura da solução, K , a difusividade térmica e R a razão de queda de temperatura. Isto nos dá variações menores que $0,01^\circ\text{C}$ com $W = 1$ cm e $R < 3^\circ\text{C}/\text{min.}$ para o GaAs.

2a. - A concentração de soluto na interface sólido-líquido está em equilíbrio imediatamente após serem postos em contato o substrato e a solução. E a partir daí a concentração na interface é dada pela curva de solubilidade.

Quando o substrato é empurrado para baixo da solução cria-se uma camada que se movimenta na superfície da solução. A espessura desta camada é avaliada por $L = \eta / \rho \mu$, onde η é a viscosidade e ρ , a densidade da solução, μ é a velocidade do substrato [3]. Para o GaAs a 800°C temos $L \approx 25$ μm . O tempo de difusão através desta camada é menor que 1 segundo. Portanto a nossa suposição é válida.

3a. - A concentração do soluto na superfície livre da solução não é alterada durante o crescimento, isto é, consideramos que a solução é um meio semi infinito.

No caso real a concentração na superfície passa a ser afetada após haver decorrido um intervalo de tempo de crescimento igual ao tempo de difusão do soluto na solução, que é dado por $\tau = W^2 / D$, onde D é o coeficiente de difusão. Para uma solução de GaAs com $W = 0,5$ cm a 800°C o tempo de difusão é de 1,7 horas.

4a. - A inclinação da curva de solubilidade (m), e o coeficiente de difusão (D), são considerados constantes durante o intervalo de crescimento.

Para o crescimento por degrau não há dúvida da va-

lidade destas afirmações. Nos outros tipos de crescimento isto será válido desde que a queda de temperatura durante o crescimento seja pequena. Isto é comprovado nos resultados práticos (4).

5a. - Todo o excesso de soluto gerado na solução pelo resfriamento da mesma é retirado unicamente por difusão e precipita totalmente sobre o substrato. Isto significa que não ocorre nucleação dentro ou nas superfícies da solução.

A espessura da camada epitaxial crescida é calculada através da massa total de soluto depositada sobre o cristal.

Considerando um sistema onde a interface substrato-solução está na origem e a altura da solução é infinita, isto é, temos um meio semi-infinito. A massa total de soluto que pode ser depositada por unidade de área sobre o substrato [4] após um intervalo de tempo t é

$$M_t = \int_0^t D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (2.1)$$

onde $C(x,t)$ é a concentração de soluto na solução.

A espessura da camada assim obtida será :

$$d = \frac{M_t}{C_s} \quad (2.2)$$

onde C_s é a concentração do soluto na camada crescida.

O termo $C(x,t)$ é obtido pela resolução da equação de difusão para este meio, que para o caso de crescimento por degrau é: (Apêndice)

$$C(x,t) = (C_0 - C_1) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) + C_1 \quad (2.3)$$

onde, C_0 é a concentração de soluto na solução no instante inicial.

C_1 é a concentração de soluto na interface solução-substrato.

Logo

$$M_t = 2(C_0 - C_1) (Dt/\pi)^{1/2} \quad (2.4)$$

e

$$d = \frac{2(C_0 - C_1)}{C_s} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

Da curva de solubilidade, isto é, curva de temperatura x concentração para os materiais que compõem a nossa solução, temos:

$$m = \frac{dT}{dC} \quad (2.6)$$

onde m é a inclinação da curva, e pode ser reescrita como:

$$m = \frac{\Delta}{C_0 - C_1} \quad (2.7)$$

onde Δ é o resfriamento inicial, ou seja, o degrau de temperatura. Levando na expressão da espessura teremos:

$$d = \frac{2\Delta}{mC_s} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2.8)$$

Para o caso de crescimento em equilíbrio, a solução da equação de difusão é (Apêndice)

$$C(x,t) = C_0 - 4 (Rt/m) i^2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (2.9)$$

onde R é a razão de queda de temperatura.

A espessura da camada é:

$$d = \frac{4R}{3C_{s,m}} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{3/2} \quad (2.10)$$

No crescimento por super-saturação, como ele é uma combinação dos dois tipos anteriores, e todos são solução da mesma equação diferencial, a expressão da espessura da camada crescida é também uma combinação das anteriores, ou seja:

$$d = \frac{1}{m C_s} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \left(2\Delta t^{1/2} + \frac{4Rt^{3/2}}{3} \right) \quad (2.11)$$

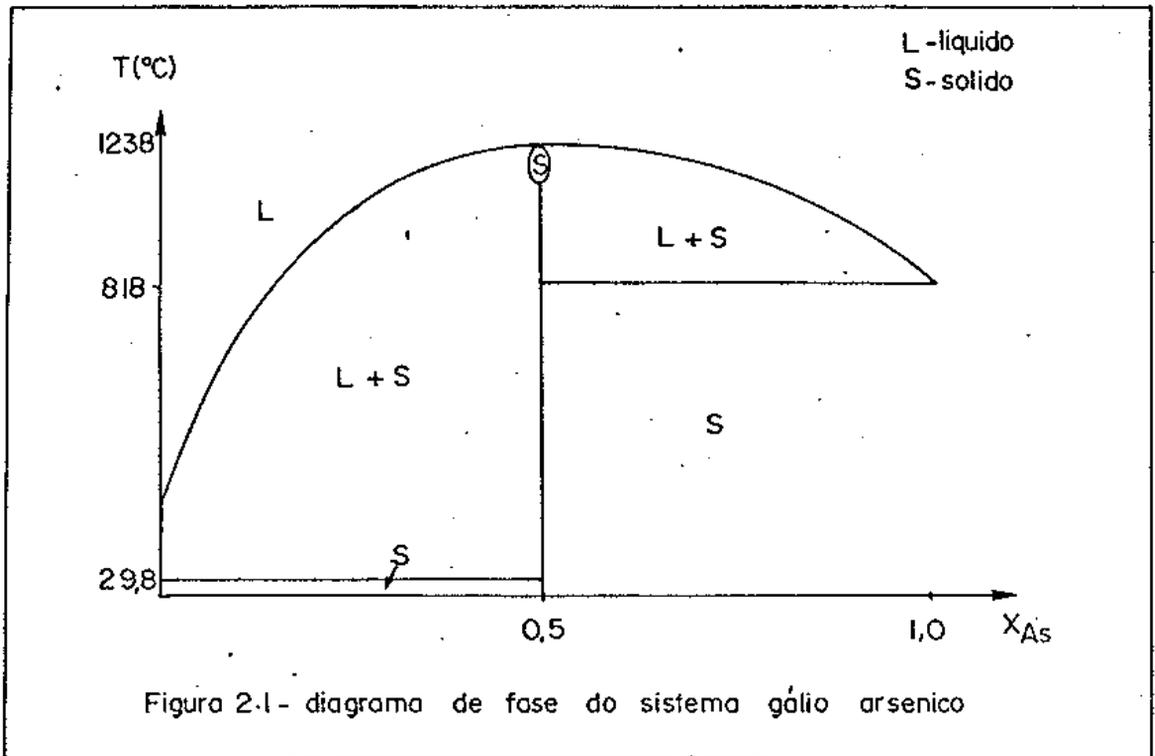
No caso de crescimento por solução em duas fases não podemos aplicar estas relações para a espessura da camada. Isto se deve à formação de cristais na solução e a partir daí a precipitação do soluto não ocorre mais apenas sobre o substrato.

O crescimento quase em equilíbrio é previsto pela mesma relação do crescimento em equilíbrio, já que a função do cristal de sacrifício é equilibrar a solução. A ressalva a ser feita é que o tempo decorrido entre a troca do sacrifício pelo substrato principal deve ser pequeno ou a razão da queda de temperatura deve ser lenta. Em outras palavras, a variação de temperatura durante a troca dos cristais deve ser desprezível.

IV - Pesos dos Componentes da Solução de Crescimento

A preparação de um crescimento epitaxial por LPE é precedida de uma perfeita determinação dos pesos dos componentes da solução de crescimento. Para isto partimos do diagrama de fase do sistema que se deseja crescer, no nosso caso, o

GaAs [5]



Usando-se uma solução rica em Ga, a concentração atômica de As (X_{As}) que produz uma solução em equilíbrio em função da temperatura, é a dada pelo ramo esquerdo da curva do diagrama de fase e pode ser escrita como [6] :

$$X_{As} = \exp \left(- \frac{K}{T} + C \right) \quad (2.12)$$

onde K e C são constantes e T é a temperatura absoluta.

A solubilidade é a razão entre o número de átomos do elemento em questão e o número total de átomos presentes na solução, ou seja:

$$X_{As} = \frac{N_{As}}{N} \quad (2.13-a)$$

e

$$X_{Ga} = \frac{N_{Ga}}{N} \quad (2.13-b)$$

Se na solução tivermos apenas Ga e As:

$$X_{\text{As}} + X_{\text{Ga}} = 1 \quad (2.14)$$

ou

$$N = N_{\text{As}} + N_{\text{Ga}} \quad (2.15)$$

Nem sempre dispomos dos elementos em estado isolado, como é o caso de As. Nós obtemos o As através do GaAs. Assim sendo

$$N = N_{\text{As}} + N_{\text{Ga}} + N_{\text{Ga}}^* \quad (2.16)$$

onde N_{Ga}^* é o número de átomo de Ga provenientes do GaAs utilizado e portanto $N_{\text{As}} = N_{\text{Ga}}^*$, assim podemos escrever:

$$N = 2N X_{\text{As}} + N X_{\text{Ga}} \quad (2.17)$$

ou

$$1 = 2 X_{\text{As}} + X_{\text{Ga}} \quad (2.18)$$

levando (2.18) em (2.13 - b) temos

$$N = \frac{N_{\text{Ga}}}{1 - 2X_{\text{As}}} \quad (2.19)$$

levando (2.19) em (2.13 - a)

$$N_{\text{As}} = X_{\text{As}} \frac{N_{\text{Ga}}}{1 - 2X_{\text{As}}} \quad (2.20)$$

Como o que nós podemos medir é a massa do elemento, escrevemos:

$$m_{\text{GaAs}} = N_{\text{As}} \cdot M_{\text{GaAs}} \quad (2.21)$$

onde m_{GaAs} é a massa de GaAs e M_{GaAs} é a sua massa molar. E de maneira similar:

$$m_{\text{Ga}} = N_{\text{Ga}} \cdot M_{\text{Ga}} \quad (2.22)$$

levando (2.21) e (2.22) em (2.20)

$$m_{\text{GaAs}} = \frac{X_{\text{As}}}{1 - 2X_{\text{As}}} \frac{M_{\text{GaAs}}}{M_{\text{Ga}}} m_{\text{Ga}} \quad (2.23)$$

Assim podemos determinar a massa de GaAs necessária para sat

rar uma quantia pré fixada de Ga, sendo que X_{As} nos é fornecida pelo diagrama de fase.

Nos trabalhos por nós desenvolvidos crescemos também camadas dopadas. A introdução de um dopante na solução de crescimento não altera a solubilidade do soluto, desde que a concentração do dopante seja baixa [7] .

A massa de dopante a ser utilizada é calculada da mesma forma que as anteriores, só que neste caso:

$$X_{Ga} + X_{As} + X_{dop} = 1 \quad (2.24)$$

onde:

$$X_{dop} = \frac{N_{dop}}{N}$$

seguindo o desenvolvimento anterior e sendo o dopante obtido de forma isolada, teremos:

$$m_{dop} = \frac{X_{As}}{1 - x_{dop} - 2X_{As}} \frac{M_{dop}}{M_{Ga}} m_{Ga} \quad (2.26)$$

e

$$M_{GaAs} = \frac{X_{As}}{1 - x_{dop} - 2X_{As}} \frac{M_{GaAs}}{M_{Ga}} m_{Ga} \quad (2.27)$$

A solubilidade do dopante é encontrada a partir da sua função na camada crescida. No caso do Cr, o seu objetivo é o aumento da resistividade da camada através da introdução de níveis profundos na banda proibida [8,9] . Neste caso a solubilidade do Cr é retirada do diagrama de resistividade da camada crescida contra a fração molar de Cr na solução de crescimento [10] .

Já no caso do Sn, o seu objetivo é o aumento da densidade de portadores livres na camada crescida através da introdução de níveis rasos na banda proibida. A sua solubilidade é fornecida pelo diagrama de densidade de portadores livres na camada crescida contra a fração molar de Sn presente na solução de crescimento [7].

CAPÍTULO III

CRESCIMENTO EPITAXIAL E CARACTERIZAÇÃO EM GaAs

- I - INTRODUÇÃO
- II - TÉCNICA PARA OBTENÇÃO DE ALTA PUREZA
- III - PREPARAÇÃO DO CRESCIMENTO EPITAXIAL
- IV - CRESCIMENTO EPITAXIAL E CARACTERIZAÇÃO

Resumo

Após um breve comentário das várias maneiras de se obter camadas epitaxiais de alta pureza e alta resistividade, fazemos uma justificativa do procedimento por nós utilizado. Em seguida, comentamos os cuidados necessários para a realização do crescimento epitaxial. Finalmente, descrevemos as várias etapas dos crescimentos por nós realizados, seguidos dos dados obtidos em suas caracterizações.

I - Introdução

Em GaAs consideramos uma camada como sendo de alta pureza quando a densidade de portadores de carga elétrica presente no cristal está em torno de 10^{14} cm^{-3} . Para camadas tipo n, a mobilidade dos portadores de carga para esta densidade de portadores é de $8500 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ e para camadas tipo p, é de $400 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, isto a 300K. A resistividade para estas mesmas camadas é de $10 \Omega \text{ cm}$ e $300 \Omega \text{ cm}$, respectivamente [11].

Tem sido demonstrado que vários procedimentos em LPE, são viáveis para a obtenção dos valores acima indicados, como por exemplo: a utilização de diferentes atmosferas de gases durante o crescimento, como o hidrogênio com arsênico [12], hidrogênio com metano [13]; confecção de botes de materiais como o carbono ultra puro, carbono vítrio [14], quartzo fundido ultra puro, "pyrolitic boron nitride" [15].

II - Técnica para Obtenção de Alta Pureza

Um procedimento que tem sido demonstrado como muito bom é o cozimento prolongado ($\approx 24 \text{ hs}$) da solução de crescimento em torno de 775°C (14, 15, 16, 17) utilizando-se um forno de quartzo, bote de grafite e atmosfera de hidrogênio. O cozimento prolongado nesta temperatura, apresenta na camada crescida um alto grau de compensação entre os níveis doadores e aceitadores rasos e a criação de níveis profundos.

A compensação entre os níveis rasos presentes na banda proibida é muito dependente da temperatura de cozimento. Em torno de 775°C acontece o máximo de compensação. Cozi-

mentos abaixo desta temperatura resultam em camadas tipo n e em temperaturas maiores, resultam em camadas tipo p.

A análise das impurezas presentes nas camadas crescidas com o uso de cozimentos prolongados, mostra que elas são tipicamente C, O e Si e que estão presentes em um número muito maior que a densidade de impurezas ionizadas [17].

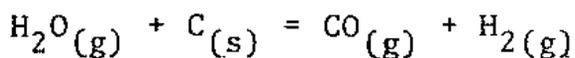
Levando-se em conta a pureza do material utilizado no crescimento epitaxial, que é de 99,9999% (6N) e a limpeza do sistema de crescimento epitaxial, a única maneira de se justificar a presença das impurezas encontradas é aceitar que elas são provenientes das partes componentes do sistema de LPE. Portanto o crescimento epitaxial de camadas de alta pureza é dependente das impurezas intencionais, não intencionais e da incorporação destas na solução de crescimento e na camada crescida.

Em estudos feitos por B.L. Mates e outros [17], baseados em cálculos de equilíbrio termoquímico para sistemas de LPE contendo quartzo, grafite e hidrogênio, foi proposto o seguinte modelo de reações:

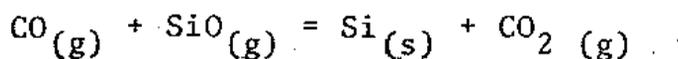
O hidrogênio reduz o quartzo.



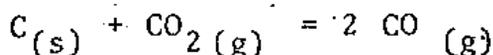
o vapor de água oxida o grafite



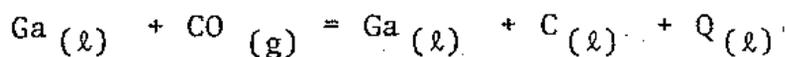
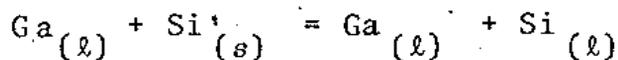
o monóxido de carbono reduz o monóxido de silício



o grafite reduz o dióxido de carbono



o gálio líquido dissolve o silício e o monóxido de carbono



e estas impurezas agora podem ser incorporadas à camada a ser crescida.

Mudanças na temperatura, tempo de cozimento ou no fluxo de H_2 , alteram o equilíbrio entre as reações, alterando a velocidade das reações e a estabilidade dos óxidos, tendo como resultado final um número diferente do esperado de centros eletricamente ativos na camada, alterando a sua densidade de portadores livres.

Medidas de fotoluminescência mostram que camadas crescidas com cozimento a 700°C apresentam picos que mostram vacâncias de Ga ocupadas por Si e neste caso a camada é tipo n [17]. A 775°C aparecem vacâncias de As ocupadas por Si e por C. Já a 800°C as vacâncias de As ocupadas por C estão em maior número e a camada é tipo p.

P.A. Houston [18] mostra que, com cozimento de até 120hs com a solução de crescimento coberta e o substrato colocado no bote após o cozimento, não é possível abaixar a densidade de portadores livres além de 10^{16} cm^{-3} , o que evidencia a necessidade de se expor a solução de crescimento ao fluxo de H_2 . Mostra, também, que a abertura do forno de crescimento, mesmo em atmosfera de N_2 , para a colocação do substrato,

contamina o sistema e impede a obtenção de densidades menores de impurezas.

Associando-se as duas idéias anteriores, cozimento a 775°C e o sistema de crescimento carregado única vez, é possível conseguirmos boas camadas de alta pureza com relativa facilidade [16] .

O cozimento prolongado do substrato de GaAs exposto ao fluxo de H_2 nos traz problemas de degradação da sua superfície e nos substratos semi-isolantes ocorre a formação de uma camada de baixa resistividade na superfície do mesmo [19,20] . A espessura desta camada é função do tempo de cozimento e da qualidade do substrato utilizado, e é devida a redistribuição e difusão das impurezas do substrato.

A solução técnica para a camada indesejável é a sua remoção através de um ataque térmico, o qual é realizado imediatamente antes do crescimento, com uma solução de Ga:GaAs subsaturada em peso de GaAs. Esta solução é capaz de remover vários microns da superfície do substrato em poucos segundos [21] .

III - Preparação do Crescimento Epitaxial

Limpeza do sistema de LPE.

As peças de quartzo do forno de crescimento foram todas atacadas com HF, enxaguadas com acetona, lavadas com água deionizada (DI) e secas sob um fluxo de N_2 momentos antes de sua montagem definitiva.

As peças e tubos de aço inox foram atacados com hi

dróxido de potássio durante 15 horas, lavados em água DI corrente e secos em fluxo de N_2 . Em seguida foram montados em suas posições definitivas.

Para conservar o sistema de LPE limpo, ele é mantido aquecido e com fluxo constante de H_2 .

Limpeza do bote de grafite.

Este foi fervido por várias horas em tricloro etileno. Após ter sido seco em uma estufa, ele foi introduzido no forno e aquecido a $900^\circ C$ por 48 h. em atmosfera de H_2 .

O bote de grafite é mantido constantemente dentro do sistema de crescimento epitaxial.

Limpeza dos componentes da solução de crescimento.

Gálio - Este é dissolvido por aquecimento e fervido em HCl por cerca de 5 minutos. Em seguida é lavado várias vezes em água DI e separado em pequenos pedaços enquanto se solidifica. Finalmente é seco em fluxo de N_2 .

Arseneto de Gálio e Cromo.

Para estes não dedicamos nenhuma limpeza especial.

Estanho.

É fervido em HCl por cerca de 1 minuto e meio, em seguida é lavado em água DI e seco sob o fluxo de N_2 .

Substrato de Arseneto de Gálio.

O primeiro passo na sua preparação é a execução de um polimento químico com uma solução de bromo e metanol, visando a obtenção de uma superfície espelhada e espessura em torno de $450 \mu m$.

Após o polimento o substrato é fervido em tricloro etileno por 20 min e em acetona por 15 min. É lavado várias vezes em metanol e em seguida em álcool isopropílico. É deixado por 2 min em H_2SO_4 . Após isto, o substrato é atacado com uma solução de $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ na proporção de 3:1:1 por 1 minuto e meio a $60^\circ C$. Finalmente o substrato é lavado durante vários minutos em água DI corrente e seco sob o fluxo de N_2 .

Esta limpeza é programada para que assim que esteja concluída o substrato seja carregado no bote de grafite.

IV - Crescimento Epitaxial e Caracterização

Iniciamos os crescimentos epitaxiais visando obter camadas com condição morfológica boa o suficiente para que pudéssemos realizar as medidas de suas características elétricas. Para isto o programa de crescimento utilizado foi o seguinte:

O bote de grafite era carregado apenas com uma solução de Ga:GaAs, a qual era cozida a $775^\circ C$ por uma noite (de 15 a 18 hs).

- O bote era retirado do forno, esfriado, então carregado com o substrato e a temperatura do sistema diminuída para $700^\circ C$.

- O bote era novamente empurrado para dentro do forno e mantido em homogenização por cerca de 3 hs.

Após estes passos iniciávamos o crescimento epitaxial. O esquema a seguir mostra este procedimento:

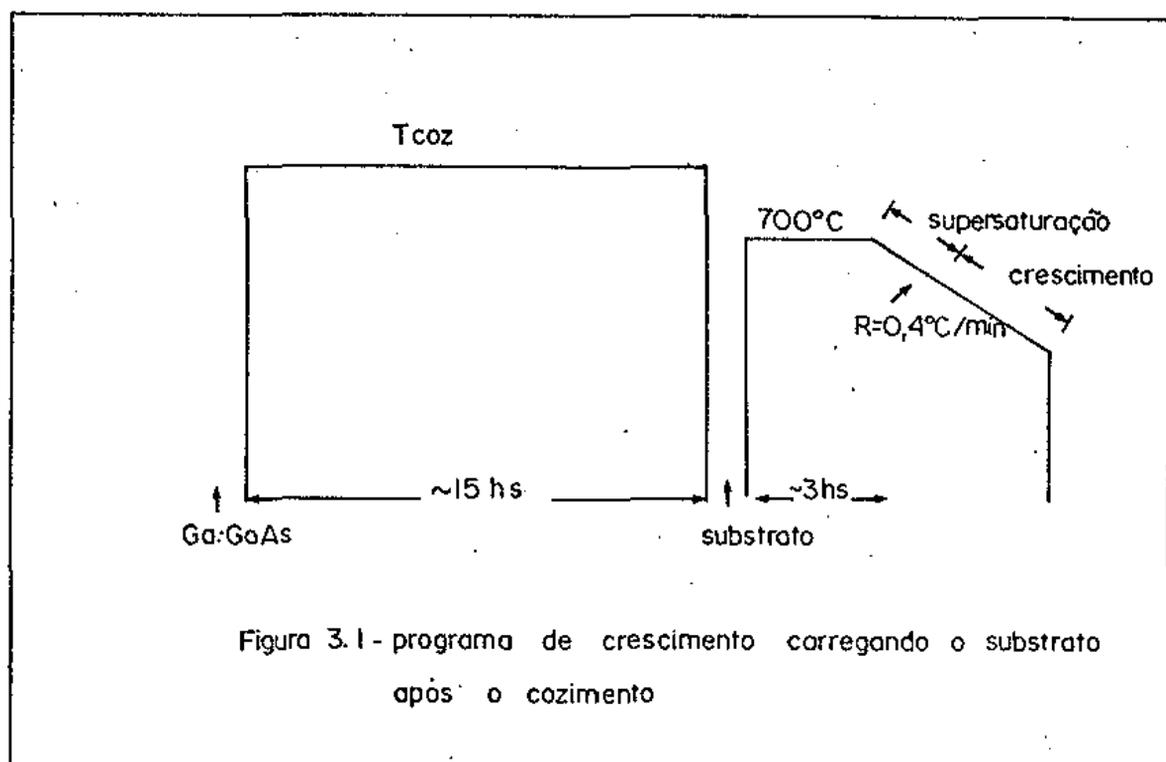


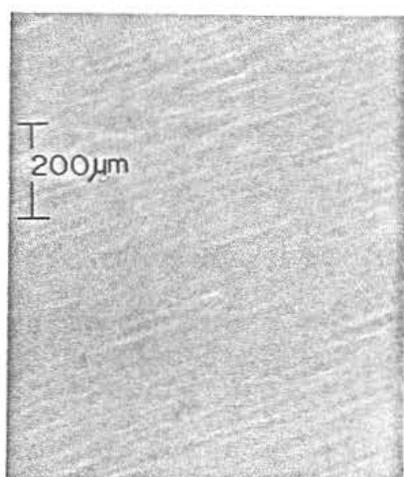
Figura 3.1 - programa de crescimento carregando o substrato após o cozimento

Nesta série de crescimento variamos o grau de supersaturação (Δ) procurando qual a que nos daria uma melhor superfície da camada crescida. A série de fotografias abaixo mostram as superfícies obtidas com este procedimento. A temperatura de cozimento foi 775°C (fotografias 3.1 a 3.5).

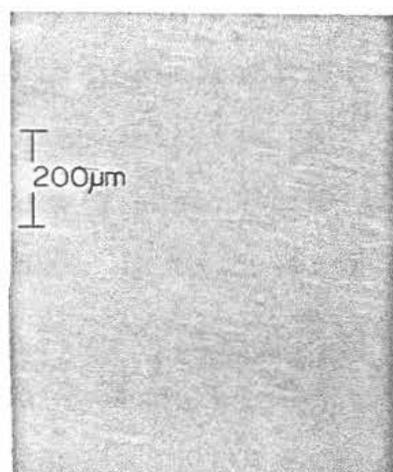
Ainda com o procedimento semelhante ao já descrito, mas com supersaturação fixa em 8°C e variando a temperatura de cozimento, realizamos alguns crescimentos (tabela 3.1).

		CS-13	CS-14
T_{coz}	($^{\circ}\text{C}$)	770	831
t_{coz}	(hs)	14	15
T_{cres}	($^{\circ}\text{C}$)	700	700
n	(cm^{-3})	$8,9 \times 10^{15}$	$6,0 \times 10^{15}$
ρ	($\Omega \text{ cm}$)	0,157	0,219
μ	($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	4442	4681

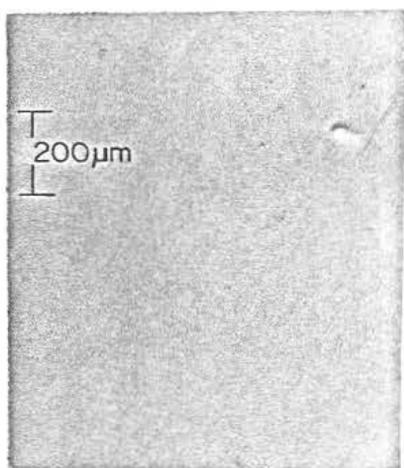
Tabela 3.1 - Resultados de crescimentos feitos com o programa da figura 3.1



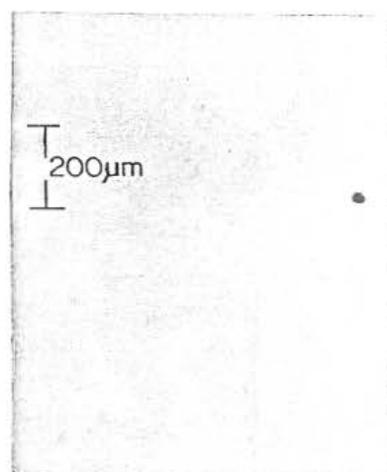
Fotografia 3.1
Supersaturação de 3 °C



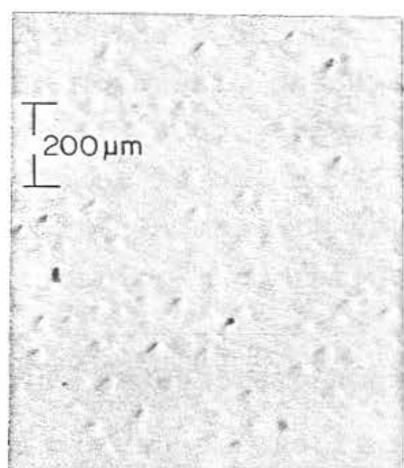
Fotografia 3.2
Supersaturação de 5 °C



Fotografia 3.3
Supersaturação de 7 °C



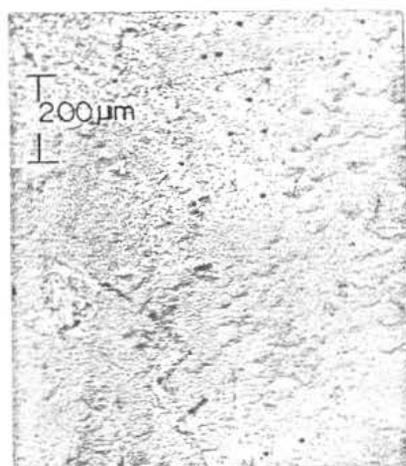
Fotografia 3.4
Supersaturação de 10 °C



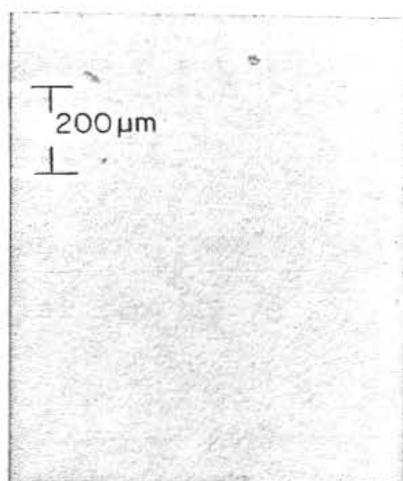
Fotografia 3.5
Supersaturação de 15 °C

Morfologia de superfície vista pela técnica de Nomarski, de camadas de GaAs crescidas com supersaturação variada

Vizando eliminar a abertura do sistema de LPE para carregar o substrato, passamos a fazê-lo juntamente com a solução de crescimento. Passando a agir desta maneira, o substrato também é cozido e como o deixamos com a superfície exposta ao fluxo de H_2 , ele sofre deterioração nesta superfície. A recuperação da qualidade da superfície é feita através de um ataque térmico, no qual utilizamos uma solução de Ga:GaAs subsaturada em cerca de 85% do peso de GaAs na temperatura de contato. Com isto conseguimos uma boa recuperação da superfície do substrato, conforme ilustram as fotografias abaixo:



Fotografia 3.6



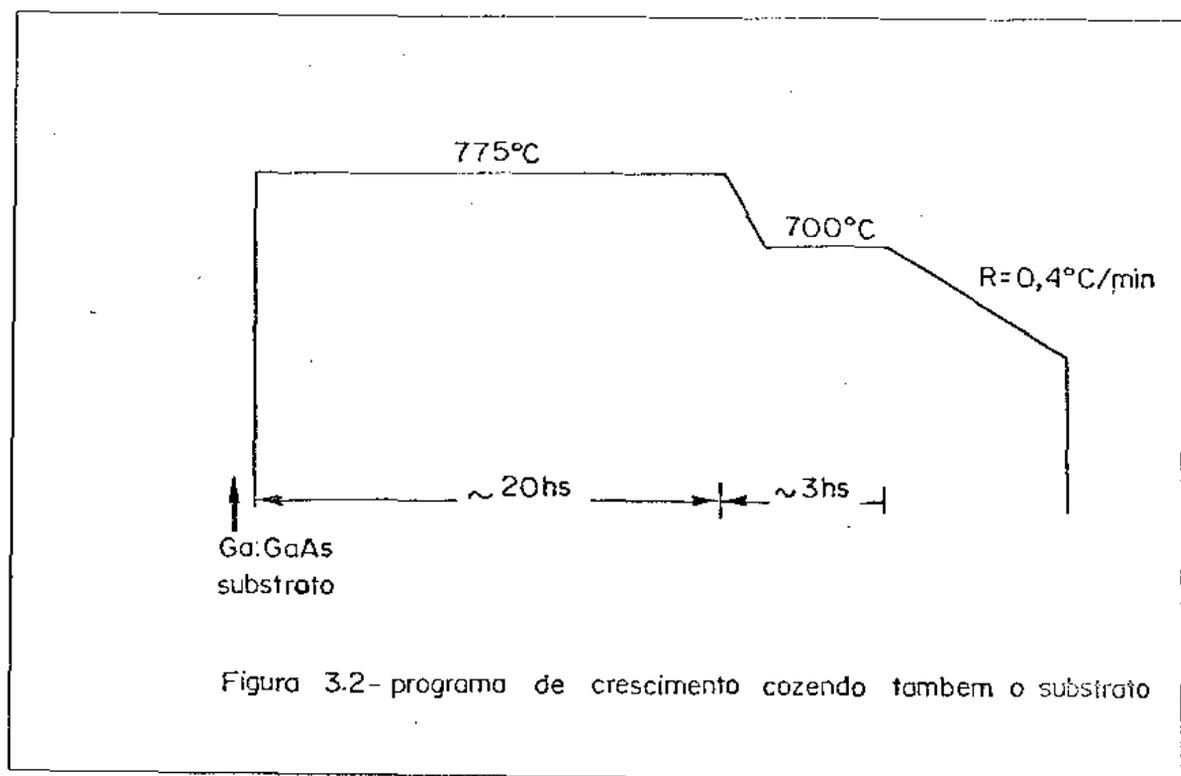
Fotografia 3.7

Morfologia de superfície, vista pela técnica de Nomarski, do substrato de GaAs:Cr . Fotografia 3.6, superfície esposta ao fluxo de H_2 por 24 hs. a $775^\circ C$. Fotografia 3.7 , superfície esposta às mesmas condições que a anterior e com ataque térmico de 25 s.

à esquerda , o substrato após haver sido cozido por 24 hs com a superfície exposta ao fluxo de H_2 : à direita, um substrato que passou pelo mesmo processo e sofreu um ataque térmico de 20 s.

Com esta alteração na forma de carregar o sistema

de LPE, o programa de crescimento passou a ser o seguinte:



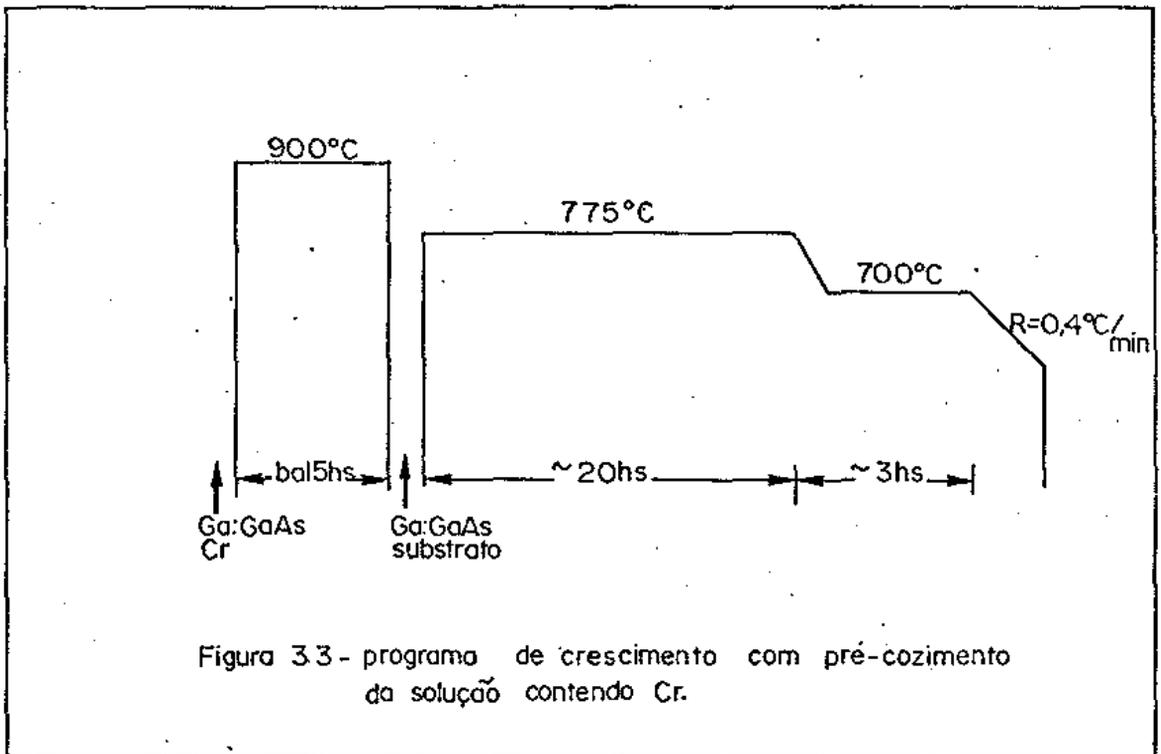
As características dos crescimentos feitos com este programa de crescimento epitaxial são:

	CS-16	CS-17	CS-18
t_{coz} (hs)	20	19	20
t_{atq} (s)	20	20	20
d (μm)	9,6	9,3	9,6
n efeito Hall (cm^{-3})	*	*	$5,9 \times 10^{15}$
n capacitância (cm^{-3})	$4,1 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{15}$	$3,12 \times 10^{15}$
ρ ($\Omega \text{ cm}$)	*	*	0,253
μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	*	*	4338

Tabela 3.2 - Resultados de crescimentos feitos com o programa de crescimento da figura 3.2

* Substrato semi condutor, não sendo possível efetuarmos as medidas de Efeito Hall.

Tendo por objetivo o aumento da resistividade da camada epitaxial; passamos a dopá-la com Cr. Para isto introduzimos um pré-cozimento a 900°C (apenas da solução de crescimento) visando a eliminação de impurezas voláteis que poderiam estar presentes no Cr. Assim alteramos novamente o programa de crescimento.



A quantidade Cr colocada na solução de crescimento é de 0,8% de mol. Alguns pesquisadores tem mostrado que as tentativas de introdução de maiores quantidades de Cr resultam em camadas de péssima qualidade superficial, que são resultados de precipitações de Cr na mesma [10,16].

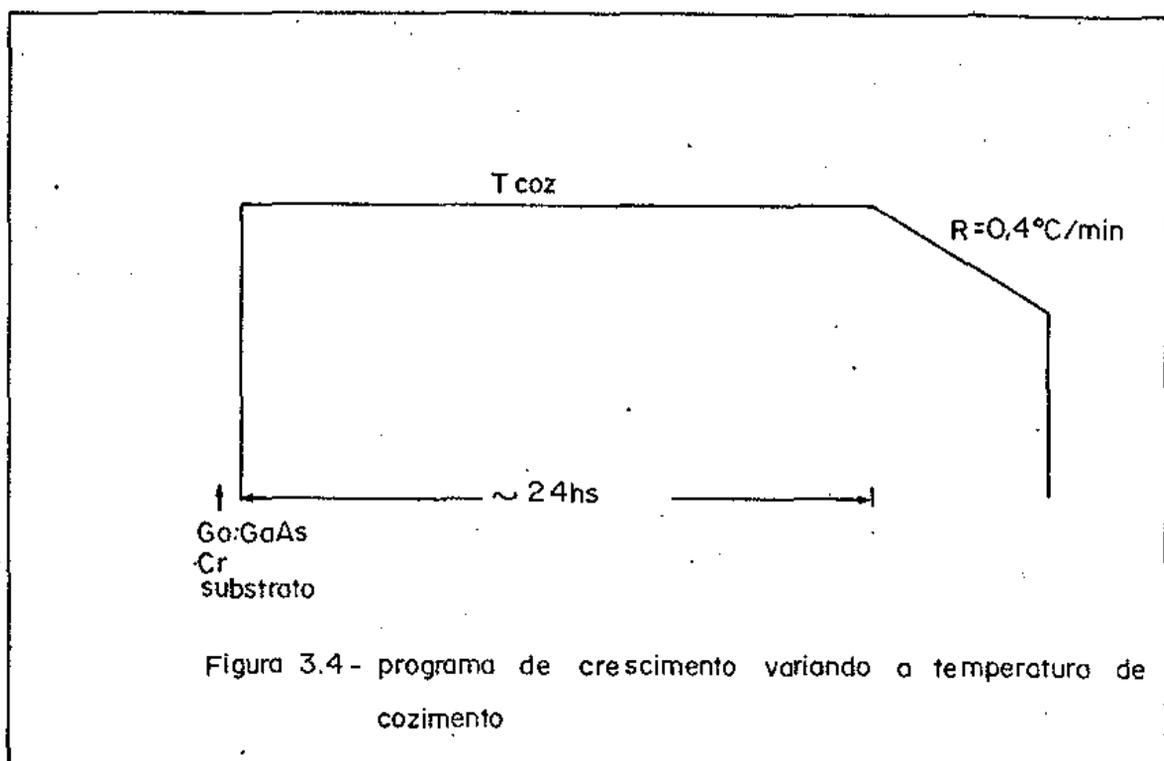
Nos dois últimos crescimentos da tabela 3.3, nós eliminamos o cozimento a 900°C e o programa de crescimento voltou a ser igual ao anterior (fig.3.2).

	t coz a 900°C(hs)	t coz a 775°C(hs)	d (μm)	n ₃ (cm^{-3})	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
CS-20	15	23	5,5	$1,5 \times 10^{16}$	0,100	3929
CS-21	15	23	4,6	$3,4 \times 10^{16}$	$8,0 \times 10^{-2}$	2277
CS-22	13	24	6,9	$3,5 \times 10^{16}$	$6,1 \times 10^{-2}$	2891
CS-23	15	23	5,2	$5,5 \times 10^{15}$	0,268	4224
CS-24	14	25	5,2	$7,4 \times 10^{15}$	0,237	3524
CS-25	13	24	7	$1,09 \times 10^{15}$	1,98	2895
CS-26	15	24	8,9	$3,5 \times 10^{15}$	0,438	3965
CS-27	6	23	10,8	$2,1 \times 10^{15}$	0,491	5917
CS-28	6	23	11,7	$2,1 \times 10^{15}$	0,982	2979
CS-29	-	19	2,6	$1,7 \times 10^{15}$	0,701	5196
CS-30	-	23	2,5	$5,8 \times 10^{15}$	0,250	4133

Tabela 3.3 - Resultado de crescimentos feitos com o programa da figura 3.3

Com uma nova alteração no programa de crescimento, passamos a verificar a influência da temperatura de cozimento na densidade e tipo de portador livre na camada de crescimento. Para isto passamos a fazer o cozimento e o crescimento na mesma temperatura (Fig. 3.4).

Nestes crescimentos notamos vários problemas com os substratos utilizados, o que impossibilitou o uso de medidas de efeito Hall na caracterização das camadas; as medidas apresentadas abaixo são de capacitância. Para isso as amostras eram preparadas através da fotografação de círculos de diâmetros va-



riando de 20 a 720 μm , sobre os quais era evaporado alumínio, formando um contato Schottky. O contato Ohmico era obtido com uma pequena bolinha de In ou InZn (10% de Zn). A amostra com o alumínio evaporado e a bolinha de In era submetida a um tratamento térmico a 450 $^{\circ}\text{C}$ por cerca de 2 min. em atmosfera de H_2 para a ativação do contato. Finalmente ela era colocada em um suporte e feito os contatos externo com fio de ouro e cola epoxi. As medidas foram efetuadas com os capacitômetros modelo 72B da Booton Electronics e o Digital LCR meter 4271A da Hewlett-Packard (tabela 3.4).

Para o crescimento de camadas ativas de FETs, cujas características são bem definidas e são: espessura de 0,2 μm e densidade de portadores livres $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, passamos a dopar a camada epitaxial com Sn. No cálculo dos pesos dos elementos desta camada utilizamos as relações já apresentadas e os dia-

	$T_{\text{coz}} = T_{\text{cres}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{coz} (hs)	n ou p (cm^{-3})	Tipo da Camada	d (μm)	Substrato
CS-31	775	24	$3,4 \times 10^{15}$	GaAs - p	0,5	GaAs : Cr
CS-34	775	20	$5,5 \times 10^{14}$	GaAs - p	4,2	GaAs : Cr
CS-37	775	21	*	GaAs:Cr.p	4,7	GaAs : Cr
CS-38	775	21	$7,7 \times 10^{15}$	GaAs:Cr.p	4,6	GaAs : Cr
CS-39	775	21	*	GaAs:Cr-p	5,0	GaAs : Cr
CS-40	775	21	*	GaAs:Cr.p	5,6	GaAs
CS-32	800	20	*	GaAs - p	1,1	GaAs : Cr
CS-35	800	20	*	GaAs - p	6,7	GaAs - Cr
CS-41	800	24	$1,2 \times 10^{15}$	GaAs - p	20,5	GaAs : S_i
CS-43	800	20	*	GaAs:Cr.p	10,3	GaAs : S_i
CS-33	750	24	$3,0 \times 10^{15}$	GaAs - n	5,2	GaAs : Cr
CS-44	750	22	*	GaAs:Cr.n	2,2	GaAs : S_i
CS-36	765	21	$1,2 \times 10^{15}$	GaAs:Cr.n	7,5	GaAs : Cr

Tabela 3.4 - Resultados de crescimentos feitos com o programa da figura 3.4.

(*) Nestas amostras foi impossível se medir a densidade de portadores livres porque a camada se mostrava completamente depletada apenas com o potencial de difusão, isto é, com tensão aplicada nula.

gramas de concentração de MB Panish [7].

O programa de cozimento foi o que envolve cozimento a 775°C com o substrato dentro do forno e crescimento a 700°C . Os resultados estão na tabela 3.5 a seguir.

	t_{coz} (hs)	d (μm)	n (cm^{-3})
CA - 01	19	5,2	$2,1 \times 10^{17}$
CA - 02	24	0,15	$2,3 \times 10^{17}$
CA - 03	24	0,20	$2,2 \times 10^{17}$
CA - 04	24	0,20	$2,7 \times 10^{17}$

Tabela 3.5 - Resultados de crescimento para camada ativa de FETs.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

- I - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS
- II - CONCLUSÕES
- III - PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE DO TRABALHO

Resumo

Neste capítulo fazemos uma análise comparativa dos resultados apresentados no capítulo III para os vários procedimentos que executamos. Comparamos estes resultados com os apresentados por outros pesquisadores, tentamos explicar as causas das diferenças encontradas e comprovamos a viabilidade de uso de LPE para o fim que nos propusemos.

1 - Discussão dos Resultados Obtidos

Ao iniciarmos os crescimentos epitaxiais, uma das primeiras atitudes tomadas foi a de verificar a validade da equação de solubilidade do As no Ga, equação 2.12 apresentada anteriormente e cujas constantes K e C valem $1,293 \times 10^4$ K e 3253 respectivamente [6].

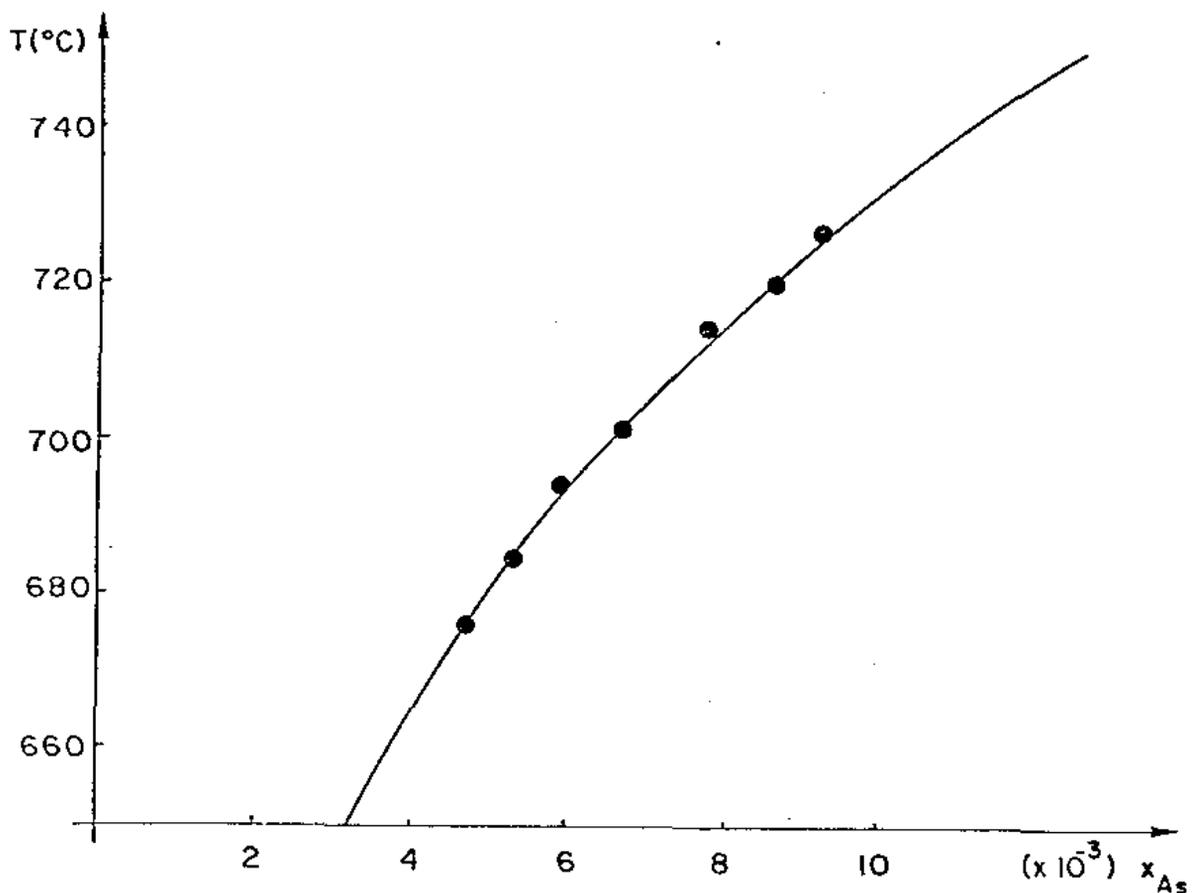


Figura - 4.1-Diagrama de solubilidade do As no Ga.

— Equação 2.12

● Pontos experimentais obtidos por dissolução da semente

Os pontos experimentais apresentados na figura acima foram obtidos pelo método de dissolução da semente*. A concordância entre os nossos pontos experimentais e os previstos

* K, Nakajima et al, J. Appl. Phys. 49 (12) 5944 - 5950, 1978.

por Brosson e Denis foi muito boa, o que nos permitiu um bom cálculo dos pesos dos componentes das soluções de crescimento.

Os crescimentos epitaxiais de CS-06 a CS-10 nos mostraram a grande importância da supersaturação em LPE para a obtenção de camadas com boa morfologia superficial (fotografias 3.1 à 3.5).

Nos crescimentos CS-13 e CS-14 (tabela 3.1), onde variamos a temperatura de cozimento não nos foi possível observar nenhuma variação apreciável na densidade de portadores livres das camadas, o que sugere algumas possibilidades como: a abertura do sistema de LPE para a introdução do substrato eleva o nível de impurezas residuais, anulando o efeito do cozimento prolongado, ou o cozimento não foi realizado durante o tempo suficiente para reduzir as impurezas residuais ao nível desejado. Medidas de efeito Hall a 77K nos deram como resultado $n = 6,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $\mu = 17380 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$, estes valores são comparáveis aos fornecidos por Abrokwhah [16], $n = 3,5 \times 10^{15}$ e $\mu = 30000 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$, para 24 hs de cozimento a 775°C e crescimento a 700°C .

Nos três crescimentos seguintes (tabela 3.2), onde eliminamos a abertura do sistema de LPE para a introdução do substrato, podemos notar que não houve variações apreciáveis na densidade de portadores livres, pois esperávamos que a mesma ficasse em torno de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Isto nos leva a pensar que a abertura do sistema de LPE não é importante para a obtenção de alta pureza ou, temos outra fonte de impureza no nosso sistema.

A partir de CS-20 passamos a dopar com Cr a camada crescida para aumentarmos a resistividade da mesma. Como po

demos ver comparando as tabelas 3.3 e 3.2, não houve aumento na resistividade das camadas. Isto se deve ao fato de que os níveis profundos introduzidos pelo Cr na banda proibida do GaAs só são efetivos quando a densidade de portadores livres é baixa, conforme mostra Otsubo [10], que trabalha com concentrações de elétrons livres da ordem de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ e obtem resistividades de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. Nos nossos crescimentos não conseguimos com este procedimento que a densidade de portadores livres fosse menor que 10^{15} cm^{-3} .

Nos crescimentos de CS-20 à CS-22 a densidade de portadores livres estava em torno de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (tabela 3.5), isto foi causado pelo desequilíbrio na solução de crescimento causado pelo aumento da perda de As provada pela introdução do cozimento a 900°C . A partir de CS-23 esta perda foi compensada e a densidade de portadores livres voltou a ficar em torno de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Para verificarmos a efetividade do cozimento a 900°C da solução contendo Cr, variamos a duração deste cozimento e chegamos a eliminá-lo. Não notamos variações nos resultados finais devido a este procedimento e concluimos novamente que isto se deve à densidade de portadores ser ainda elevada, mascarando os resultados dos procedimentos que deveriam produzir pequenas variações nos resultados medidos.

Do crescimento CS-31 em diante (tabela 3.4), passamos a verificar o que ocorre na temperatura de cozimento e se 775°C é realmente a melhor temperatura de cozimento para os nossos propósitos. Para isto passamos a fazer o crescimento a partir da temperatura de cozimento.

Notamos inicialmente que o cozimento a 775°C resulta em camadas tipo p. Isto foi comprovado por dois fatos:

- O contato elétrico feito com In, que é normalmente usado em camadas de GaAs tipo n, apresentou a curva I x V com as características de uma junção. Fazendo o contato com InZn (10% de Zn), que é normalmente usado em camadas de GaAs tipo p, obtivemos a curva I x V característica de contato Ohmico.

- As medidas de efeito Hall feitas pelo método de Van der Pauw [22] apresentaram valores de mobilidades abaixo de $400 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$, que são valores característicos de condução por buracos.

Os resultados encontrados para a densidade de portadores livre por efeito Hall, dos crescimentos da tabela 3.4, foram absurdos. Obtivemos densidade de 10^{19} cm^{-3} quando prevíamos como valores máximos 10^{15} cm^{-3} .

Uma análise do substrato utilizado, que foi o de GaAs:Cr (100) semi isolante ($\rho \approx 10^8 \Omega \text{ cm}$) da MCP Electronic Material, mostrou que este, após ser submetido ao tratamento térmico (cozimento), perdia as suas propriedades de semi-isolante passando a ser um semicondutor tipo p, mesmo após ser submetido ao ataque pela solução não saturada.

Fizemos algumas tentativas para determinarmos quanto do substrato perdia a sua resistividade. Para isto usamos amostras que sofreram tratamento térmico durante 20 hs a 775°C e as submetemos a ataques químicos por tempos diferentes. Chegamos a retirar uma camada de $60 \mu\text{m}$ da amostra e ela continuou condutora. Como espessuras desta ordem estavam além do que po-

díamos retirar do substrato pelo ataque com a solução não saturada, não continuamos as medidas.

Examinando os vários crescimentos da tabela 3.4, notamos que nem todos sofreram a mesma conversão térmica. Particularmente no CS-37, não houve esta degradação, ou se houve foi em uma camada fina e foi removida pelo ataque com a solução não saturada.

As tentativas de medidas de efeito Hall no escuro deste crescimento foram em vão, pois ele era bastante resistivo. Com a amostra iluminada conseguimos realizar estas medidas e os resultados foram:

$$\rho = 2746 \Omega \text{ cm}$$

$$p = 1,18 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$$

$$\mu = 192 \text{ cm}^2/\text{V. s.}$$

As medidas de capacitância nesta camada não foram possíveis porque a profundidade inicial da região de depleção era maior que a espessura da camada.

Com o valor de p acima calcula-se que a profundidade inicial de depleção por capacitância deveria ser de $8 \mu\text{m}$, que é maior que a espessura da camada ($4,7 \mu\text{m}$) e menor que a encontrada por capacitância, $17,5 \mu\text{m}$. Utilizando esta última profundidade podemos estimar a densidade de portadores média como sendo $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Estes resultados são coerentes entre si e nos fazem prever que a densidade de portadores livres real desta camada deve estar entre os dois valores acima, isto é, entre $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ e $1,18 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Este conjunto de tentativas de medidas que comprovam que esta camada realmente possui baixa densidade de porta

dores livres e alta resistividade. Isto mostra também que com este procedimento podemos obter as camadas que desejamos desde que o substrato utilizado não sofra degradação térmica muito acentuada e não introduza impurezas indesejáveis na camada.

Nos demais crescimentos da tabela 3.4, não pudemos notar mais nenhum que não houvesse sofrido degradação térmica como no CS-37, mas pela não repetição dos resultados podemos afirmar que nem todos os substratos se degradaram da mesma forma.

No crescimento CS-40 utilizamos um substrato semi isolante de GaAs não dopado. Este substrato também perdeu as suas características de semi isolante após o tratamento térmico.

Baseados nos valores das profundidades iniciais da região de depleção, obtidas nas medidas de capacitância das camadas da tabela 3.4, que eram menos espessas que esta profundidade, podemos fazer uma estimativa grosseira da densidade de portadores livres das camadas que não conseguimos medir. Estas estimativas (tabela 4.1) são grosseiras porque supõem que a densidade de portadores livres na camada crescida é uniforme, e que a espessura é igual a profundidade de depleção, o que não é verdade.

O perfil da densidade de portadores livres na camada (figura 4.2), mostra que nas proximidades da interface camada-substrato, esta densidade é menor que na superfície livre, isto coincide com a afirmação de Houston [18] sobre a existência de uma camada de alta resistividade (10^3 - $10^4 \Omega \text{ cm}$)

	n ou p (cm^{-3})	T_{coz} ($^{\circ}\text{C}$)	W inicial (μm)
CS-37	$p = 2 \times 10^{12}$	775	17,5
CS-39	$p = 1 \times 10^{13}$	775	7,2
CS-40	$p = 2 \times 10^{13}$	775	6,1
CS-44	$n = 5 \times 10^{13}$	750	3,7
CS-43	$p = 2 \times 10^{12}$	800	16,3
CS-32	$p = 1 \times 10^{14}$	800	2,4
CS-35	$p = 9 \times 10^{12}$	800	9,0

Tabela 4.1 - Estimativa da densidade de portadores livres na camada crescida, a partir da profundidade inicial de depleção da medida de capacitância.

nesta interface, criada pela difusão de Cr do substrato para a camada crescida.

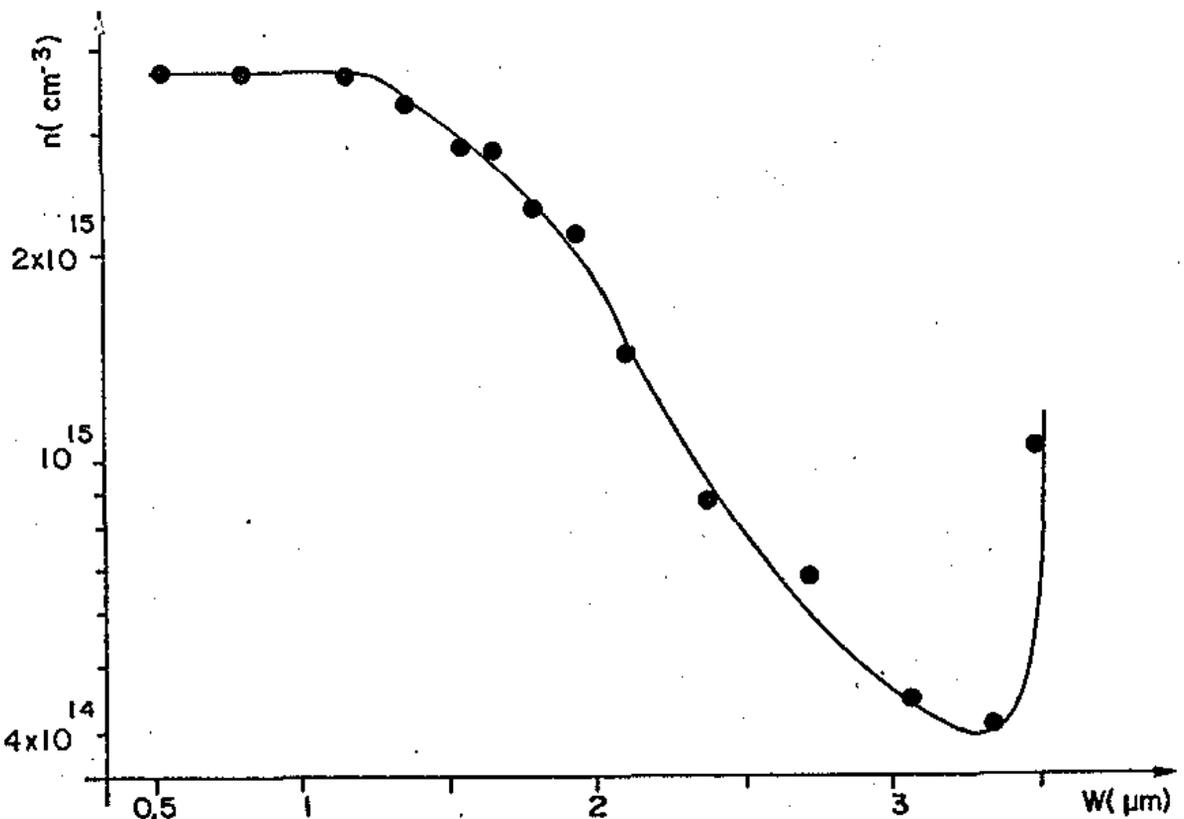


Figura 4.2 - Perfil da densidade de portadores livres na camada, obtido por medidas de C-V

Pudemos notar ainda que além do substrato perder a sua resistividade, ele sofre inversão no tipo de portadores livres, ou seja, com cozimento a 750°C o substrato permanece tipo n, com cozimento a 775°C e acima desta, ele muda para tipo p. Esta inversão foi estudada por P.B. Klein et al [23] e é atribuída à difusão do manganês existente no substrato, para a sua superfície. Neste estudo a camada de inversão observada foi de cerca de $3\ \mu\text{m}$; no nosso caso ela foi muito maior. Acreditamos que isto esteja relacionado com a qualidade dos substratos semi isolantes utilizados. Para a comprovação desta hipótese será necessário um estudo aprofundado, utilizando fotoluminescência e espectrometria de massa de ions secundários (SIMS).

Tendo em vista esta inversão térmica, fica fácil entender porque tivemos problemas com as medidas de efeito Hall. Até os crescimentos relacionados na tabela 3.3, fazíamos o cozimento do substrato e solução a 775°C e o crescimento da camada a 700°C , com este procedimento obtínhamos um substrato semi condutor tipo p e crescíamos sobre este uma camada epitaxial tipo n. Desta forma tínhamos uma junção p.n na interface camada substrato, o que garantia o confinamento de corrente elétrica aplicada na camada para a realização do efeito Hall. Assim os resultados obtidos foram confiáveis. Nos crescimentos relacionados na tabela 3.4, fizemos o cozimento e o crescimento na mesma temperatura, com isto obtínhamos um substrato condutor e uma camada epitaxial do mesmo tipo. Quando realizávamos o efeito Hall nestas camadas, estávamos medindo uma camada composta pela camada crescida e pela camada convertida do substrato, da qual não sabíamos a espessura. Portanto fazíamos

a medida sobre uma camada de espessura muito diferente daquela que havíamos medido óticamente. Isto produzia grandes erros nos valores da resistividade e densidade dos portadores livres.

Nos crescimentos apresentados nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3, a camada epitaxial era crescida a 700°C após um cozimento de cerca de 3hs nesta temperatura. Este cozimento curto garantia que a camada crescida seria tipo n, isto de acordo com a sequência de reações mostradas no capítulo 2, que para temperaturas abaixo de 775°C , aumenta a disponibilidade de Si na solução, que é incorporado na camada epitaxial, preferencialmente, nas vacâncias de Ga. As densidades de portadores livres relativamente altas encontradas nestes crescimentos podem ser explicadas de duas formas:

- O cozimento curto a 700°C e o crescimento nesta mesma temperatura, aumentam a densidade de portadores livres na camada, pelas razões já apresentadas.

- O cozimento do substrato libera impurezas que são incorporadas à solução de crescimento e conseqüentemente na camada crescida.

Nos crescimentos apresentados na tabela 3.5 mostramos que podemos facilmente obter camadas epitaxiais com as características necessárias à confecção de camadas ativas de FET's, isto é, com $n = 2 \times 10^{17}$ e $d = 0,2 \mu\text{m}$.

II - Conclusões

No decorrer do trabalho executado, examinamos algumas variações no procedimento em LPE e mostramos que o crescimento epitaxial de camadas de baixa densidade de portadores livres ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) através de cozimento prolongado da solução de crescimento e do substrato é possível. A grande dificuldade em relação a este tipo de crescimento está em sua caracterização e isto se deve principalmente à degradação do substrato semi isolante durante o cozimento prolongado. Acreditamos que não conseguimos contornar este problema, devido a má qualidade do substrato que utilizamos, pois dos vários pesquisadores aqui citados, nenhum reportou degradações tão profundas como as que verificamos, nenhum deles utilizou o mesmo substrato que nós utilizamos, o da MCP Eletronic da Inglaterra.

Mostramos também que podemos obter camadas epitaxiais com qualidade superficial muito boa, isto é, com excelente planicidade e baixa densidade de defeitos superficiais com o uso de supersaturação da solução de crescimento. Estas camadas permitem perfeitamente a confecção de dispositivos como por exemplo, o Transistor de Efeito de Campo (FET).

Verificamos que afirmações como a de B.L.Mattes [17] de que, com cozimentos prolongados em temperaturas acima de 775°C , obtém-se camadas epitaxiais tipo p, cuja densidade de portadores livres aumenta com a temperatura de cozimento, não se verifica no nosso caso, onde cozemos também o substrato. Notamos que a densidade de portadores livres com o crescimento a 800°C é tão baixa quanto a crescida a 775°C e na faixa de

temperatura de 750 a 800°C obtivemos resultados melhores que Mattes, comprovando assim que a abertura do sistema de LPE após o cozimento para a colocação do substrato aumenta a densidade de impurezas residuais incorporadas à camada crescida.

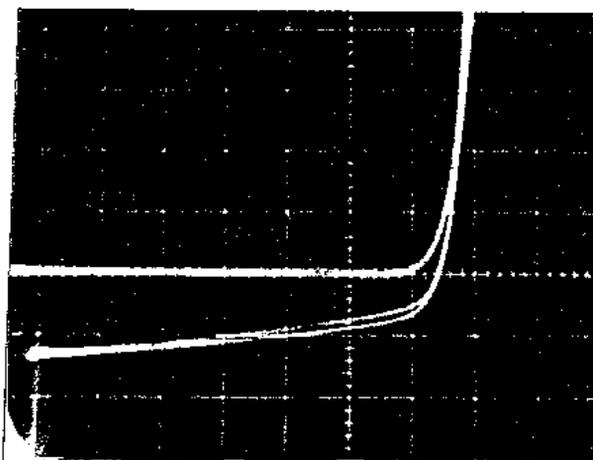
A afirmação de P.A. Houston [18] sobre a difusão de Cr do substrato para a camada crescida, pode ser comprovada através do perfil de impurezas livres nas proximidades da interface camada-substrato.

As observações sobre a degradação do substrato de GaAs:Cr semi isolante por nós feitas, coincide com as de vários pesquisadores, exceto que as que observamos são muito intensas.

Concluimos que camadas com densidades de impurezas mais altas, como as dopadas com Sn, podem ser obtidas facilmente em nosso sistema.

Perspectivas de Continuidade do Trabalho

Nos crescimentos realizados que apresentaram densidades de portadores livres menores que 10^{14} cm^{-3} , como os indicados na tabela 4.1, verificamos uma grande sensibilidade à luz, como mostramos na fotografia 4.1, onde temos a curva $I \times V$ de um diodo Schottky em duas condições: no escuro e iluminado com luz branca.



Fotografia 4.1 - curva $I \times V$ de um diodo Schottky em uma camada epitaxial de GaAs. No ramo superior temos o diodo no escuro e no ramo inferior ele foi iluminado com luz branca. Escala: vertical $10 \mu\text{A}/\text{div}$, horizontal $200 \text{ mV}/\text{div}$.

Nas figuras 4.3 e 4.4 temos o espectro de um fotodutor feito com o crescimento CS-37. Na figura 4.4 a região entre $0,9$ e $1,4 \mu\text{m}$ foi amplificada em 100 vezes em relação à figura 4.3.

Estas observações sugerem o uso destas camadas na

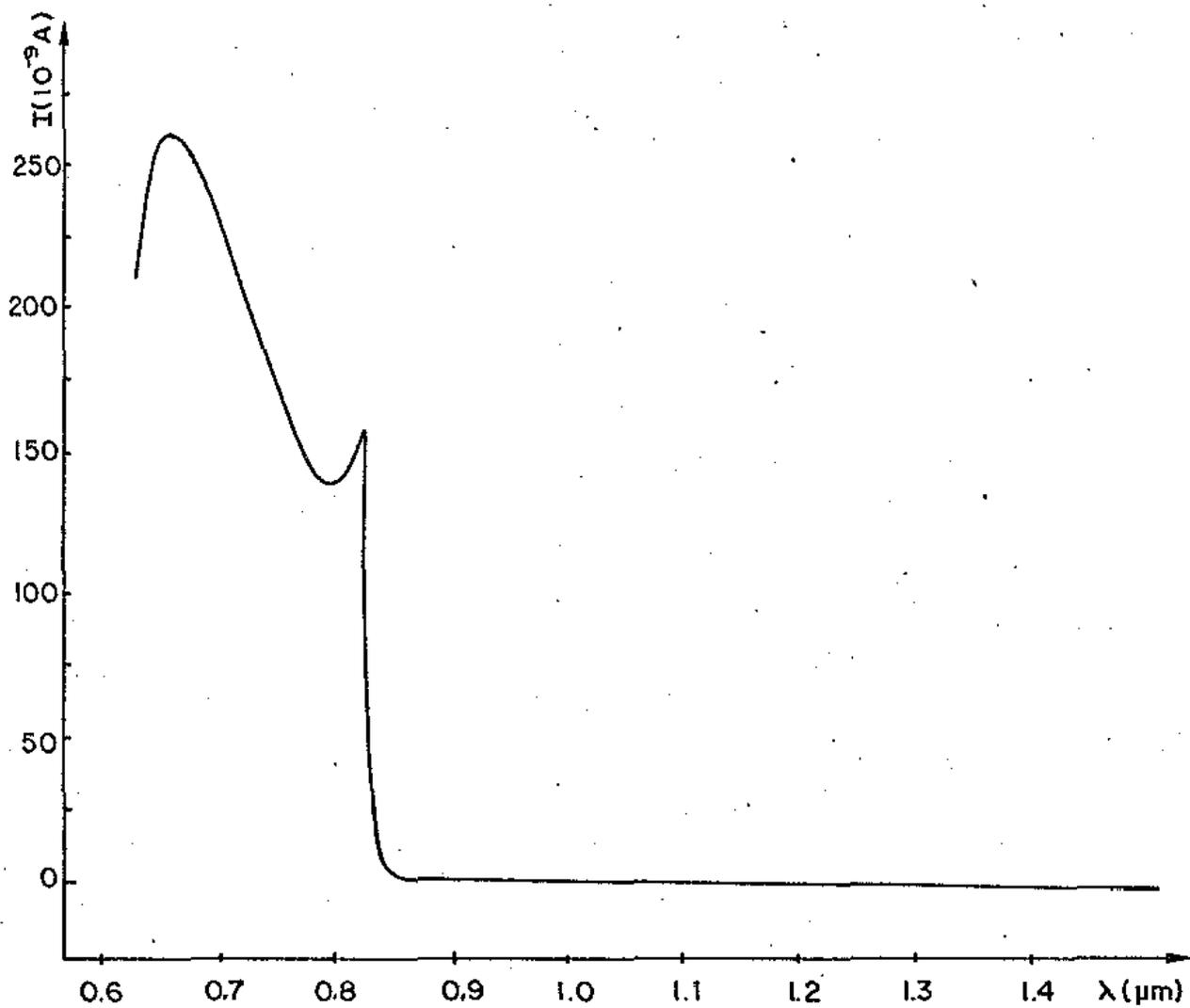


Figura 4.3 - Espectro de fotocondutção de uma camada de baixa densidade de portadores livres

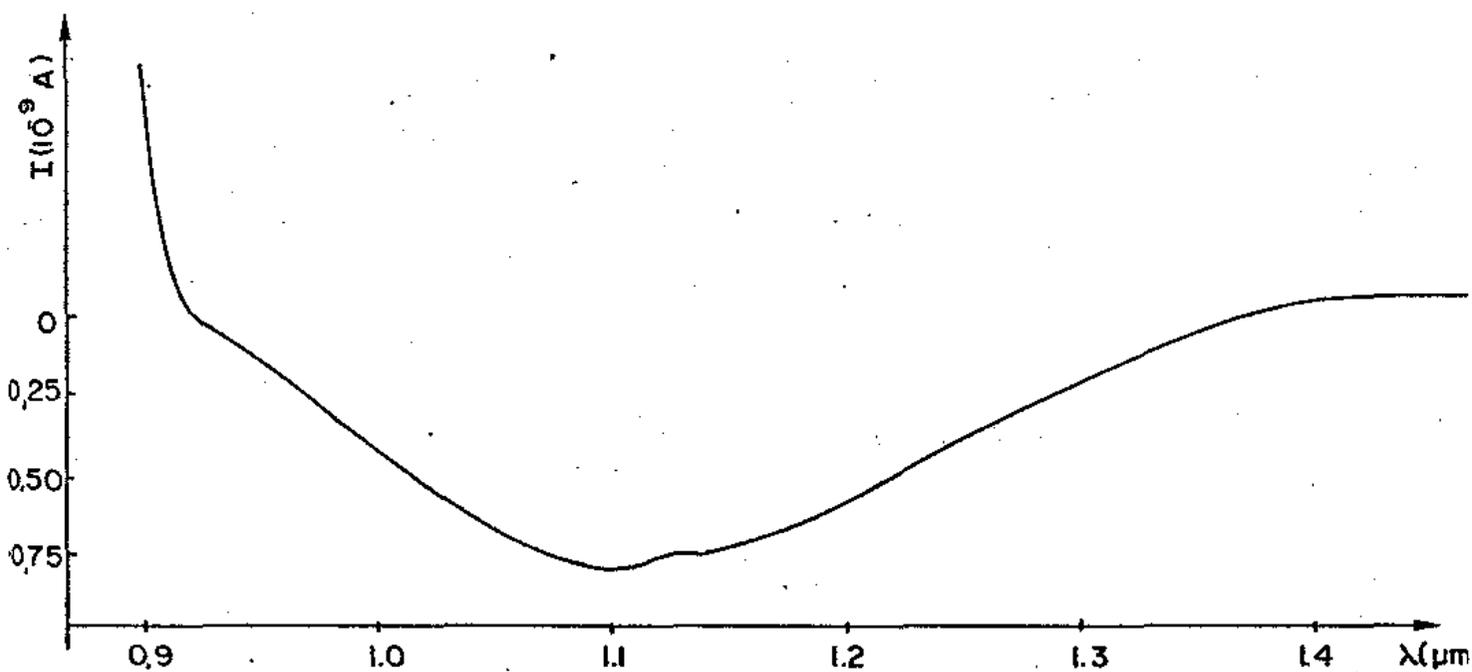


Figura 4.4 - Região de 0,9 a 1,4 μm da figura 4.1 ampliado em 100 vezes.

fabricação de fotodetetores e abrem perspectivas de resultados interessantes no estudo das mesmas utilizando técnicas de fotoluminescência, foto-Hall, transiente de níveis profundos, etc.

Ainda podemos prever possibilidades de utilização destas camadas epitaxiais na fabricação de dispositivos como diodos IMPATT, Gunn, Varactor, Schottky, células solares e outros dispositivos que não exijam substrato semi-isolante.

Em dispositivos que exigem substratos semi isolantes, como FET, poderemos também usar estas camadas epitaxiais, desde que consigamos estes substratos com melhor qualidade, que não sofram degradações térmicas tão acentuadas como os que dispomos, ou façamos um novo bote de grafite que permita que o substrato semi isolante fique dentro do sistema de LPE mas na sua região fria.

Apêndice

Aqui apresentamos a resolução da equação de difusão, cujas condições de contorno foram discutidas no capítulo II.

I Crescimento por degrau

Equação de difusão unidimensional

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

condição de contorno

$$C(0, t) = C_1 \quad (2)$$

condição inicial

$$C(x, 0) = C_0 \quad (3)$$

supomos que D é constante

Resolveremos a equação de difusão por transformada de Laplace.

Multiplicamos (1) por $\exp(-pt)$ e integramos com respeito a t

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-pt) dt = D \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \exp(-pt) dt \quad (4)$$

podemos trabalhar a segunda integral e teremos

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} C \exp(-pt) dt \quad (5)$$

a primeira integral de (4) pode ser resolvida por parte

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-pt) dt = [C \exp(-pt)]_0^{\infty} + \int_0^{\infty} p C \exp(-pt) dt \quad (6)$$

o termo entre colchetes vai a zero para $t = \infty$ e para $t = 0$ usamos a condição inicial (3), logo

$$\int_0^{\infty} -\frac{\partial C}{\partial t} \exp(-pt) dt = -C_0 + p \int_0^{\infty} C \exp(-pt) dt \quad (7)$$

fazendo uma mudança de notação

$$\int_0^{\infty} C(x,t) \exp(-pt) dt = \bar{C} \quad (8)$$

podemos reescrever (4) como

$$-C_0 + p \bar{C} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

usando uma nova variável $S = p\bar{C} - C_0$, ficamos com

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} - \frac{pS}{D} = 0 \quad (9)$$

cuja solução é

$$S = A_1 \exp \left[x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] + A_2 \exp \left[-x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (10)$$

desfazendo a última mudança de notação

$$p \bar{C} - C_0 = A_1 \exp \left[x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] + A_2 \exp \left[-x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (11)$$

pela definição de \bar{C} [8] e usando a condição de contorno [2], vemos que para $x = 0$

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C_1 \exp(-pt) dt \quad (12)$$

ou

$$\bar{C} = \frac{C_1}{p} \quad (13)$$

levando em (11)

$$C_1 - C_0 = A_1 + A_2 \quad (14)$$

ainda da definição de \bar{C} para $x = \infty$, temos

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C_0 \exp(-pt) dt \quad (15)$$

ou

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} \quad (16)$$

levando em (11), temos

$$A_1 = 0 \quad (17)$$

logo

$$C = \frac{(C_1 - C_0) \exp \left[-x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] + C_0}{p} \quad (18)$$

tomando a transformada inversa de Laplace

$$C = (C_1 - C_0) \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + C_0 \quad (19)$$

ou

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erfc} \frac{x}{2(dt)^{1/2}} \quad (20)$$

sendo

$$\operatorname{erfc} y = 1 - \operatorname{erf} y \quad (21)$$

temos

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \quad (22)$$

ou

$$C = (C_0 - C_1) \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + C_1 \quad (23)$$

usando

$$m = \frac{\Delta}{C_0 - C_1} \quad (24)$$

$$C = \frac{\Delta}{m} \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} + C_1 \quad (25)$$

a espessura da camada será:

$$d = \frac{D}{C_s} \int_0^t \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (26)$$

mas

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\Delta}{m} \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right\} \Big|_{x=0} \quad (27)$$

e

$$\operatorname{erf} y = \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \left(y - \frac{y^3}{3 \cdot 1!} + \frac{y^5}{5 \cdot 2!} - \frac{y^7}{7 \cdot 3!} \dots \right) \quad (28)$$

logo

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\Delta}{m (Dt\pi)^{1/2}} \quad (29)$$

assim

$$d = \frac{\Delta}{m C_s} \int_0^t \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{-1/2} dt \quad (30)$$

e

$$d = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \frac{2 \Delta}{m C_s} t^{1/2} \quad (31)$$

II Crescimento em Equilíbrio

equação de difusão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

condição de contorno

$$C(0, t) = C_0 - \frac{R}{m} t \quad (32)$$

condição inicial

$$C(x, 0) = C_0 \quad (33)$$

utilizando a transformação de Laplace

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-pt) dt = D \int_0^{\infty} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \exp(-pt) dt \quad (34)$$

resolvendo a primeira integral por partes, temos:

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial C}{\partial t} \exp(-pt) dt = \left[\exp(-pt) C \right]_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} C \exp(-pt) dt \quad (35)$$

usando a condição inicial (33),

$$= -C_0 + p \bar{C} \quad (36)$$

onde \bar{C} é o mesmo de (8).

Reescrevemos a equação de difusão como

$$D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} - p \bar{C} + C_0 = 0 \quad (37)$$

usando $Z = p \bar{C} - C_0 \quad (38)$

temos

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} - \frac{pZ}{D} = 0 \quad (39)$$

cuja solução é

$$Z = B_1 \exp \left[x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] + B_2 \exp \left[-x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (40)$$

ou

$$p \bar{C} - C_0 = B_1 \exp \left[x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] + B_2 \exp \left[-x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (41)$$

para $x = 0$ devemos ter pela definição de \bar{C} , (8)

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} \left(C_0 - \frac{R}{m} t \right) \exp(-pt) dt \quad (42)$$

ou

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} + \left[\frac{R}{pm} \exp(-pt) \left(t + \frac{1}{p} \right) \right]_0^{\infty} \quad (43)$$

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} - \frac{R}{mp^2} \quad (44)$$

levando em (41) com $x = 0$

$$-\frac{R}{mp} = B_1 + B_2 \quad (45)$$

Recalculando (8) usando (33) com $x = \infty$

$$\bar{C} = \int_0^{\infty} C_0 \exp(-pt) dt = \frac{C_0}{p} \quad (46)$$

levando em (41) temos

$$B_1 = 0 \quad (47)$$

portanto (41) pode ser reescrita como

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} - \frac{R}{mp^2} \exp \left[x \left(\frac{p}{D} \right)^{1/2} \right] \quad (48)$$

tomando a transformada inversa de Laplace (Matemática of diffusion, J. Crank, p.377)

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} - \frac{4tR}{m} i^2 \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \quad (49)$$

onde

$$i \operatorname{erfc} y = \frac{1}{(\pi)^{1/2}} \exp(-y^2) - y \operatorname{erfc} y \quad (50)$$

e

$$i^2 \operatorname{erfc} y = \frac{1}{4} (\operatorname{erfc} y - 2y i \operatorname{erfc} y) \quad (51)$$

ou

$$C = C_o - \frac{t R}{m} \left[\left(1 + \frac{x^2}{Dt} \right) \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} - \frac{x \exp \left(-\frac{x^2}{4Dt} \right)}{(\pi Dt)^{1/2}} \right] \quad (52)$$

a espessura da camada é:

$$d = \frac{D}{C_s} \int_0^t \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} dt \quad (53)$$

usando (28) teremos

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{2R}{m} \left(\frac{t}{D\pi} \right)^{1/2} \quad (54)$$

e

$$d = \frac{2R}{mC_s} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t t^{1/2} dt \quad (55)$$

integrando

$$d = \frac{4R}{3mC_s} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{3/2} \quad (56)$$

REFERÊNCIAS

- 01 - SHEALY, J.R. & WOODALL, J.M. A new technique for gettering oxygen and moisture from gases used in semiconductor processing. Applied Physics Letters 41(1):88 - 90, 1982.
- 02 - NELSON, H. Epitaxial growth from the liquid state and its application to the fabrication of Tunnel and laser diodes. RCA Review 1963, dec: 603-615.
- 03 - RODE, D.L. Isothermal diffusion theory of LPE:GaAs, GaP, bubble garnet. Journal of Crystal Growth, 20 (1): 12-23, 1973.
- 04 - HSIIEH, J.J. Thickness and surface morphology of GaAs LPE layers grown by supercooling, step-cooling, equilibrium-cooling, and two-phase solution techniques. Journal of crystal growth, 27:49-61, 1974.
- 05 - DAWSON, L.R. Near equilibrium LPE growth of GaAs $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ Double heterostructures. Journal of Crystal Growth, 27: 86-96, 1974.
- 06 - BROSSON, P & MARTIN, D. Crescimento epitaxial em fase líquida de camadas de GaAs/GaAlAs. Publ.interna UNICAMP, 1980.
- 07 - PANISH, M.B.. The system Ga-As-Sn: Incorporation of Sn into GaAs. Journal of Applied Physics, 44(6): 2659-2666, 1973.

- 08 - PEKA, G.P. & KARKHANIN, Y.U.I. Energy spectrum of deep levels and the mechanism of radiative recombinations in GaAs:Cr. Soviet Physics:Semiconductors, 6(2):261-265. 1972.
- 09 - TRETYAK, O.V. Instability of the electric current in samples of high-resistivity GaAs compensated with Cr. Soviet Physics: Semiconductors, 4(3):517-518, 1970.
- 10 - OTSUBO, M. & MIKI, H. Chromium-doped semi-insulating Gallium arsenide crystals grown by liquid phase epitaxy. Japanese Journal of Applied Physics, 13(10): 1655-1656, 1974.
- 11 - SZE, S.M. Physics of semiconductor devices. New York, Wiley/c 1969/.
- 12 - OTSUBO, M. & MIKI, H. Liquid phase epitaxial growth of GaAs crystals under a mixed gas atmosphere. Japanese Journal of Applied Physics, 14(5):621-627, 1975.
- 13 - FUKUI, T. & KOBAYASHI, T. New gaseous impurity and its effect on the purity of LPE GaAs. Journal of Crystal Growth, 45: 243-247, 1978.
- 14 - LANYING, L. et al. Growth and properties of high purity LPE-GaAs. Journal of Crystal Growth, 56: 533-540, 1982.
- 15 - HOUNG, Y.M.; PEARSON, G.L. and MATTES, B.L. Growth of Semi-insulating LPE GaAs for FET buffer layers. Journal of Electrochemical Society, 125(12):2058-2061 1978.

- 16 - ABROKWAH, J.K. et al. High purity and chrome doped GaAs buffer layers grown by liquid phase epitaxy for MESFET application. Journal of Electronic Materials, 10(4):723-746, 1981
- 17 - MATTES, B.L. Growth and properties of semi-insulating epitaxial GaAs. Journal of Vacuum Science and Technology, 12(4): 869-875, 1975.
- 18 - HOUSTON, P.A. The growth of buffered GaAs MESFET structures by LPE. Journal of Electronics Materials 9(1): 79-93, 1980.
- 19 - OHNO, H.; USHIROKAWA, A. KATODA, T. Thermal conversion mechanism in semi-insulating GaAs. Journal of Applied Physics, 50(12): 8226-8228, 1979.
- 20 - MAGEE, T.J. & ORMOND, R.D. Front surface control of Cr redistribution and formation of stable Cr depletion-channel in GaAs. Applied Physics Letters, 38(7): 559-561, 1981.
- 21 - KAUFMANN, L.M.F. & HEIME, K. A new graphite boat construction for the LPE growth of thin GaAs layers with a new technique. Journal of Crystal Growth, 42: 321-327, 1977
- 22 - VAN DER PAUW, L.J. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips Technical Review, 20(8): 220-224, 1958/59.
- 23 - KLEIN, P.B.; NORDQUIST, P.E.R. and SIEBENMANN. Thermal conversion of GaAs. Journal of Applied Physics, 51(9): 4861-4869, 1980.