

"ESTUDO DOS PARÂMETROS DA DIFUSÃO
DE Zn EM GaAs e $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ "

Edna Aparecida Sabadini Sato

Orientador - Márcio D'Olne Campos

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

M. C. U.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Márcio D'Olne Campos pela eficiente orientação.
- Aos técnicos: Antonio Augusto, Márcia, Claudio, Enaida, Antonio Celso, Paulo, Luis e Amabile, pelo auxílio prestado durante todo trabalho.
- À Maria Herminia e à Sueli pelos desenhos.
- À Lori e à Ana pela datilografia.
- À Lucila e ao Márcio pelo estímulo, discussão e principalmente pela amizade.
- Aos meus pais por tudo.
- À FAPESP e a TELEBRÁS pelo auxílio financeiro.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.
- À Deus.

Mãe

Dedico:

*Ao Silvio e à nossa Ana Carolina com
todo meu amor.*

*Aos meus pais, Paulo e Ivone, e aos
meus irmãos: Elenice, Edvaldo, Edmeia,
com muito carinho.*

RESUMO

Visando a reprodutibilidade, das difusões de Zn em GaAs e $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ estudamos a variação da profundidade da junção com o tempo e a temperatura de difusão, e a partir daí obtemos as equações empíricas para a "velocidade" de difusão, bem como a energia de ativação.

Para as difusões de Zn em GaAs estudamos também a variação da concentração dos portadores em função da distância na camada difundida. Com isso pudemos observar o comportamento anômalo dessas difusões e que não permite calcularmos o coeficiente de difusão pelos métodos tradicionais. Calculamos o coeficiente de difusão usando método de Boltzmann Matano.

Este estudo torna-se importante na preparação de dispositivos especiais obtidos por crescimento epitaxial associado à difusão térmica de impurezas.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - DIFUSÃO

- I-1 - Generalidades 01
- I-2 - Equações de Fick 02
- I-3 - Mecanismos de Difusão 06

CAPÍTULO II - SOLUÇÕES DA SEGUNDA EQUAÇÃO DE FICK

- II-1 - Casos em que D é Constante 12
- II-2 - Casos em que D não é Constante 16

CAPÍTULO III - ESTUDO DOS PARÂMETROS DA DIFUSÃO

- III-1 - Variação da Profundidade da Junção com o Tempo 20
- III-2 - Variação da Profundidade de Difusão com a Temperatura 23
- III-3 - Variação da Profundidade da Junção com a Pressão de Arsenico 27

CAPÍTULO IV - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- IV-1 - Preparação para a Obtenção das Amostras Difundidas 32
- IV-2 - Preparação das Amostras para Caracterização 37

CAPÍTULO V - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

- V-1 - Técnicas de Medidas da Profundidade da Junção 43
- V-2 - Técnicas de Obtenção do Perfil de Difusão 49

CAPÍTULO VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

- VI-1 - Resultados Obtidos para a Difusão de Zn em GaAs 60

VI-2 - Resultados Obtidos para a Difusão de Zn em $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$	76
CONCLUSÃO	79
APÊNDICE I	81
APÊNDICE II	83
APÊNDICE III	85
APÊNDICE IV	88
BIBLIOGRAFIA	90

CAPÍTULO I

DIFUSÃO

I.1 - Generalidades

Difusão é o mecanismo pelo qual matéria é transportada através da matéria, sendo que espontaneamente a difusão ocorre das regiões de maiores concentrações para regiões de menores concentrações. Isso implica que o processo de difusão é considerado como irreversível e como tal aumenta a entropia do sistema⁽¹⁾.

Como a difusão ocorre devido a gradientes de concentração (∇C), as leis que regem os processos de difusão associam o fluxo de partículas difundentes (\vec{F}) com o gradiente de concentração responsável por este fluxo, e se expressam na forma:

$$\vec{F} = - D \nabla C$$

As leis se assemelham muito com a equação de fluxo de calor de Fourier e também com a lei de Ohm, onde a densidade de corrente térmica (\vec{Q}) está associada a um gradiente térmico, e a densidade de corrente elétrica (\vec{j}) a gradiente no potencial

$$\vec{Q} = - K \nabla T \quad \text{Lei de Fourier}$$

$$\vec{j} = - \sigma \nabla V \quad \text{Lei de Ohm}$$

I.2 - Equação de Fick

I.2.1 - Primeira Equação de Fick

O tratamento mais geral da difusão pode ser feito analisando o que ocorre quando existe um gradiente no potencial químico.

Definimos o potencial químico (μ) como a variação da energia livre de Gibbs com a relação ao número de moles por volume de um determinado sistema*

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

onde G é a energia livre de Gibbs, dada por $G = -SdT + Vdp$ (S é a entropia, T é a temperatura, V é o volume e p a pressão) e n é o número de moles no sistema. Suponhamos agora que o sistema não tenha o número de moles n distribuídos uniformemente em todo o volume, então duas regiões diferentes A e B do sistema teriamos potenciais químicos (μ^A e μ^B) diferentes. Mantendo-se T e p constante suponhamos que transferimos dn moles da região A para a região B . A variação da energia livre de Gibbs nas duas regiões é dada por:

$$dG^A = \mu^A (-dn) \text{ e } dG^B = \mu^B dn$$

(*) Supusemos um sistema constituído de uma única substância, porém podemos generalizar a definição para sistemas constituídos de muitas substâncias por:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,r_{j \neq i}}$$

Nesse caso a variação de energia livre do sistema é dada por:

$$dG = dG^A + dG^B = (\mu^B - \mu^A) dn$$

Se μ^B for menor que μ^A , então dG é negativo, e essa transferência de matéria diminui a energia livre do sistema fazendo com que a transferência ocorra espontaneamente.

Vemos então que se houver uma não homogeneidade na distribuição das partículas num sistema qualquer, há espontaneamente uma passagem de partículas da região de maior concentração para a região de menor concentração.

Assim é possível associarmos a este gradiente da concentração molar do sistema, um fluxo de partículas.

A base matemática para a difusão foi formulada por Fick que enunciou um conjunto de leis partindo da hipótese que a taxa das partículas que difundem através de uma unidade de área (fluxo) é proporcional ao módulo da magnitude da medida do gradiente de concentração normal a essa área.

A maneira mais geral de se escrever uma equação para o fluxo é:

$$\vec{F} = -D \nabla C \quad (I.2-1)$$

onde F é o fluxo de partículas, D é uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de difusão, e ∇C é o gradiente espacial da concentração. Essa aproximação só é correta para um meio isotrópico onde D tem o mesmo valor em todas as direções. Para um meio anisotrópico a relação (I.2-1) já não é mais válida e D seria um tensor. O sinal em (I.2-1) indica que a difusão de partículas ocorre de altos valores da concentração para valores mais baixos.

Em geral podemos estudar a difusão apenas em uma direção e se o eixo x é escolhido como direção do gradiente na concentração, o fluxo das partículas na direção x é dado por:

$$F_x = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (I.2-2)$$

Se $C(x,t)$ é expressa em termos do número de partículas por cm^3 então F_x tem unidades de $\text{cm}^{-2} \text{S}^{-1}$ e D as unidades $\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$.

Para que se tenha noção de ordens de grandeza do fluxo de difusão de Zn em alguns semicondutores, tomemos valores médios para D ⁽²⁴⁾, e para $C(x)$ uma variação padrão de 10^{20}cm^{-3} a 10^{18}cm^{-3} num intervalo de difusão de $3 \times 10^{-4} \text{cm}$, tudo isso numa temperatura de difusão de 1000°C . Nesse caso os valores de D e F_x aparecem no quadro abaixo:

	Si	Ge	GaAs
$D \text{ (cm}^2 \text{S}^{-1}\text{)}$	10^{-6}	5×10^{-15}	10^{-14}
$F_x \text{ (cm}^{-2} \text{S}^{-1}\text{)}$	3×10^{17}	15×10^8	3×10^9

Convém resaltar que a equação (I.2-1) é empírica sendo posteriormente verificada experimentalmente ⁽²⁶⁾

I.2.2 - Segunda Equação de Fick

A segunda equação de Fick é obtida aplicando-se uma condição de continuidade na equação (I.2-2).

Considere-se um fluxo de material difundindo-se através de um elemento de volume ΔV .

O argumento de continuidade é simplesmente que a taxa de material acumulada no elemento de volume é igual a taxa que entra menos a taxa que sai .

Os cálculos com esta condição de continuidade são semelhantes aos efetuados nos livros básicos de eletromagnetismo e pode ser encontrado no Apêndice I dando-nos como resultado:

$$\frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial z}) \quad (I.2-3)$$

Se D é uma constante podemos escrever:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} &= D \left[\frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C(x,y,z,t)}{\partial z^2} \right] = \\ &= D \nabla^2 C(x,y,z,t) \end{aligned} \quad (I.2-4)$$

(∇^2 = operador Laplaciano)

Na maioria dos casos, inclusive o nosso estuda-se a difusão apenas em uma direção, tomemos por exemplo a direção ao longo do eixo x . Nestes casos as equações (I.2-3) e (I.2-4) reduzem-se respectivamente a:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (I.2-5)$$

e

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (I.2-6)$$

Em alguns casos D pode depender de C , como na difusão de Zn em GaAs; nestes casos a solução para a equação (I.2-5) torna-se bastante complexa e será analisada em capítulos posteriores, com a ajuda do método de Boltzmann Matano.

Para o caso em que D é constante uma solução bastante comum é:

$$C(x,t) = \frac{A}{t^{1/2}} \exp \left[- \frac{x^2}{4 Dt} \right]$$

onde A é uma constante e t o tempo médio de difusão.

Um exemplo para este tipo de solução é a difusão de um filme fino de material difundente depositado sobre um material semiconductor, no caso c meio difusor.

Outras soluções para D constante serão estudadas no capítulo seguinte com mais detalhes.

A equação (I.2-3) é chamada de segunda lei de Fick e pode também ser expressa em termos de coordenação cilíndricas ou esféricas⁽⁷⁾.

A solução da equação depende das condições de contorno que por sua vez dependem das condições físicas do experimento em questão.

I.3 - Mecanismos de Difusão

Vamos agora considerar por que caminhos um átomo individual pode mover-se; ou seja difundir-se através do cristal.

Discutiremos alguns destes caminhos e somente a experiência poderá dizer qual(is) dele(s) opera em deter

minada situação.

I.3.1 - Difusão por Vacância

Em alguns cristais existem alguns pontos da rede desocupados denominados vacâncias.

Se o átomo marcado na posição 1 (Figura I-1) mover-se para a direita ele poderá ocupar o espaço da vacância na posição 4 e assim o átomo e vacância trocam de posição. A vacância pode também mover-se através do cristal, por este mesmo mecanismo, e conseqüentemente aparecerá na posição 5 e neste caso o átomo marcado por 1 deverá fazer mais do que um movimento para a direita.

É claro que existe uma barreira de potencial a ser ultrapassada para que o átomo marcado por 1 alcance a posição 4. No caso mostrado na Figura (I.1) é necessário que os átomos indicados por 2 e 3 se afastem um pouco para que o átomo 1 passe, sendo que a energia requerida para que isso aconteça é chamada a energia de ativação⁽²⁾.

De uma maneira geral podemos entender por energia de ativação a energia necessária para que um átomo difundente vença a barreira de potencial imposta pelos átomos da rede.

Um átomo que alcança o ponto médio entre as posições 1 e 4 e que se move para a direita, será difundido, e quando o átomo estiver nesta posição chamamos o conjunto de complexo ativado.

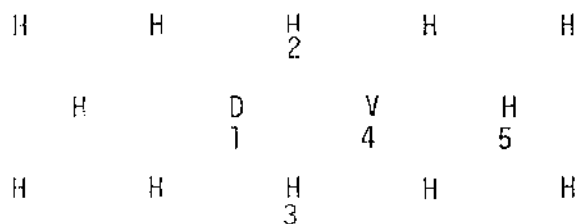


Fig. I.1)

H - átomos da rede matriz

D - átomo difundente

V - vacância

O mecanismo de difusão por vacância é encontrado de maneira dominante nos metais e ligas f.c.c. assim como em muitos metais b.c.c e h.c.v., e em alguns compostos iônicos e óxidos (3).

1.3.2 - Difusão Intersticial

Muitas vezes é possível que átomos difundentes se instalem e difundam nos interstícios da rede, ocorre então uma difusão do tipo intersticial.

A situação é bastante semelhante a que ocorre no mecanismo de difusão por vacância, porém com uma diferença essencial:

No mecanismo de difusão por vacância um átomo difundente é cercado por átomos vizinhos da própria rede e no caso de difusão pelo mecanismo intersticial, um átomo difundente, que em geral é menor que os átomos da rede, é cercado por maior número de estados intersticiais desocupados.

Na Figura I.2 vemos uma situação onde pode ocorrer uma difusão intersticial. Os átomos 3 e 4 devem mover-se para permitir a passagem do átomo 1 que irá ocupar a posição 2.

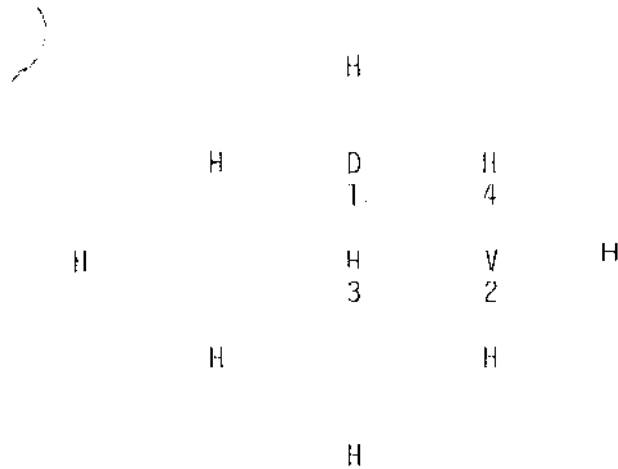


Fig. I.2

O mecanismo intersticial é encontrado na difusão de carbono em α -Fe e γ -Fe*, é o mecanismo dominante em alguns sólidos não metais nos quais a difusão intersticial não distorce a rede matriz.

Quando o átomo intersticial não for pequeno comparado aos átomos da rede matriz então a difusão se dará através do mecanismo intersticial indireto.

O mecanismo de difusão intersticial indireto

(*) α -Fe composto de ferro e carbono (Fe_3C) obtido a temperaturas abaixo de 760°C , existe em estruturas b.c.c., que tem uma característica paramagnética muito forte. γ Fe- composto de Fe e C obtido a temperatura acima de 1.400°C que tem estrutura f.c.c. e tem característica paramagnética fraca.

é mostrado na Figura |I.3|.

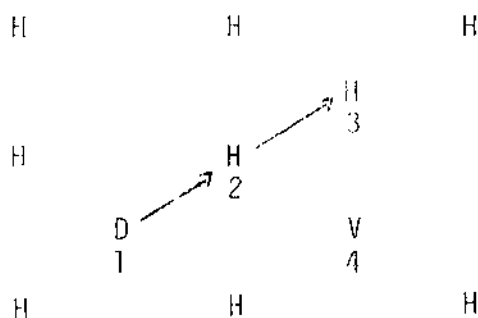


Fig. |I.3|

O mais lógico seria que o átomo denominado 1 fosse para a posição desocupada denominada 4. Como porém com este movimento haveria grande distorção da rede o que ocorre na realidade é que o átomo 1 "empurra" o átomo 2 para a posição 3 e ocupa seu lugar na rede.

Podemos encontrar esse tipo de mecanismo na difusão de Ag e Ag Br.

I.3.3 - Anel

Poderíamos ainda pensar como mecanismo de difusão uma simples troca entre dois átomos vizinhos. Porém este tipo de movimento recue grande distorção da rede, e consequentemente uma grande energia de ativação, sendo por isso

improvável.

Zener⁽⁴⁾, por volta de 1950, mostrou que essa distorção na rede pode ser bastante diminuída se essa troca acontecer entre 3 ou 4 átomos em forma de um anel (Figura |I.4|).

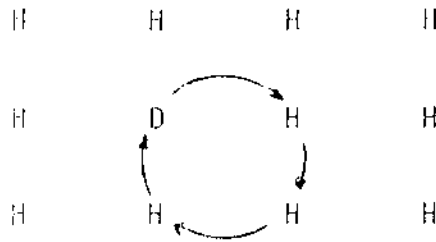


Fig. |I.4|

O mecanismo de anel não é conhecido em metais ou ligas, mas foi sugerido para explicar algumas anomalias verificadas na difusão em metais de rede b.c.c.

CAPÍTULO II

SEGUNDA EQUAÇÃO DE FICK : TIPOS DE SOLUÇÕES

Veremos nesse capítulo algumas soluções para a segunda equação de Fick.

Analizaremos dois casos distintos:

- 1) Casos em que o coeficiente de difusão D é constante enquanto são variados os parâmetros tempo e concentração.
- 2) Casos em que D depende da concentração.

No primeiro caso é possível obtermos uma expressão analítica para (x,t) , que depende das condições de contorno, as quais por sua vez dependem das condições físicas do experimento.

No segundo caso não podemos obter uma expressão para $C(x,t)$, mas baseado em dados experimentais podemos conhecer $D(C)$, usando o método de Boltzmann-Matano⁽⁷⁾, que consiste em se fazer integrações e derivações gráficas sobre a curva experimental de $C(x)$.

II.1 - Casos em que D é Constante.

Para os casos em que D é constante, a segunda equação de Fick pode ser expressa por:

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

Serão as condições de contorno e as condições

físicas que determinarão as soluções para a equação acima. portanto existem inúmeras possíveis soluções. Citaremos aqui algumas soluções mais gerais e daremos também um exemplo experimental onde elas podem ser usadas.

Para amostras semi-infinitas podemos ter duas situações que nos fornecem as soluções mais gerais:

a) Um filme fino do material a difundir depositado sobre a face plana de um semiconductor.

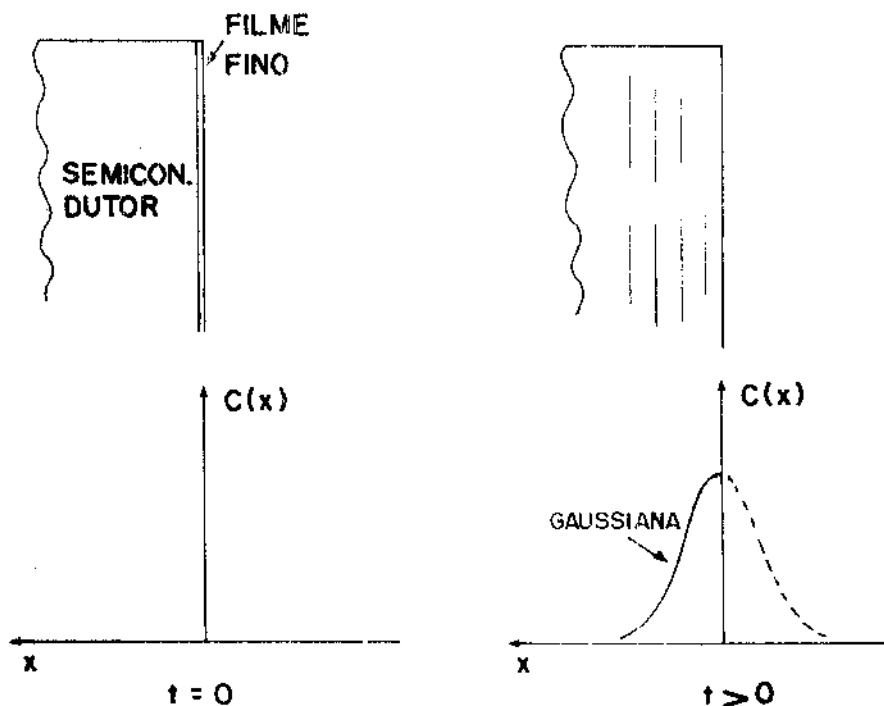
As condições de contorno nesse caso são:

para $x \rightarrow \infty \rightarrow c = 0$ para $t > 0$

para $t = 0 \rightarrow c = 0$ exceto para $x = 0$ onde $c \rightarrow 0$

A solução para esse tipo de difusão; que tem coeficiente D , profundidade x e cujo tempo é t , pode ser expressa por⁽²⁾:

$$C(x) = \frac{A}{t^{1/2}} \exp \left\{ - \frac{x^2}{4 Dt} \right\}; \quad A = \text{constante}$$

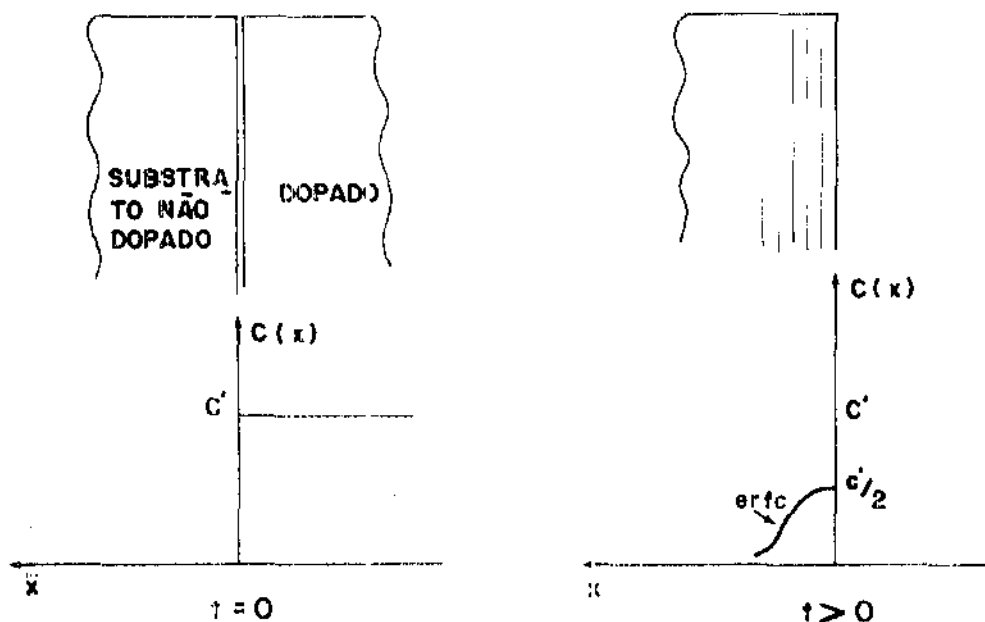


b) Se temos um cristal espesso e homoganeamente dopado com concentração C' no lugar de filme fino do caso anterior, as condições de contorno passarão a ser:

$$\left. \begin{array}{l} C = C' \text{ para } x < 0 \\ C = 0 \text{ para } x > 0 \end{array} \right\} t = 0$$

Nesse caso teríamos como solução para a segunda equação de Fick⁽²⁾:

$$C(x) = \frac{C'}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}}$$



Aqui pode-se considerar o cristal dopado como uma fonte inesgotável de material difusor e que mantém a superfície do cristal a ser difundido sempre com a mesma con-

centração.

Outras soluções são possíveis⁽²⁾ para a segunda equação de Fick, porém estas serão sempre casos particulares das situações apresentadas acima.

Para as amostras finitas o caso mais geral seria o estado estacionário, onde o material difundente entra pela superfície de maior concentração da amostra (suponhamos C_1), na mesma taxa que sai pela outra superfície (com concentração C_2).

Como agora não existe variação no tempo a equação de Fick é expressa como:

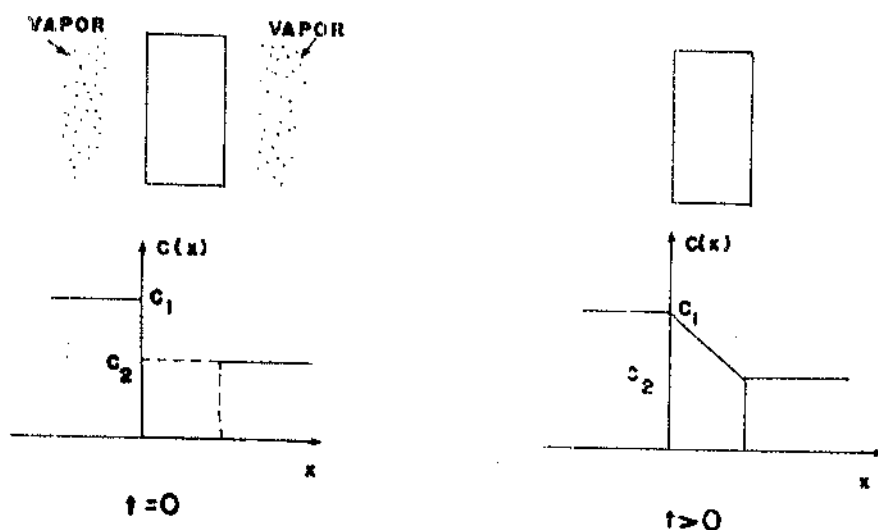
$$\frac{d^2C}{dx^2} = 0$$

As condições de contorno e a solução nesse caso seriam respectivamente:

$$C = C_1 \quad \text{para } x = 0$$

$$C = C_2 \quad \text{para } x = l$$

$$C(x) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l}$$



2. Casos em que D não é constante

Como vimos anteriormente, se mantivermos constante, durante a difusão, a concentração superficial numa face de um semiconductor, e aquecendo-o em presença de vapor difundente de uma fonte inesgotável, a forma do perfil para essa difusão será uma função erro complementar.

Ao observarmos alguns perfis^(28,24), como no caso da difusão de Zn em GaAs, notaremos um comportamento anômalo que não satisfaz as previsões teóricas.

Nesses casos D não pode ser tomado como constante mas depende de alguns parâmetro. Para as difusões de Zn em GaAs em parâmetro é a concentração, e nesse caso não é possível resolver a segunda equação de Fick analiticamente.

Um método usado para análise desses tipos de perfis é o de Boltzmann-Matano⁽⁷⁾.

Uma vez obtido experimentalmente o perfil de concentração $C(x)$, através da utilização deste método podemos calcular o coeficiente de difusão em função da concentração $\{D(C)\}$. Permanece insolúvel a determinação da expressão analítica desse perfil.

Tomemos a segunda equação de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{II-2})$$

Boltzmann⁽⁹⁾ mostrou que a introdução da variável $\eta = \frac{x}{2 \sqrt{t}}$ reduz a equação (II-2) a uma equação diferencial homogênea.

A introdução desta nova variável requer que D seja somente função de C e certas condições de contorno: que

o meio seja infinito ou semi-infinito e a concentração ser inicialmente constante nas regiões $x < 0$ ou $x > 0$ respectivamente para o meio infinito ou semi-infinito.

Aplicando-se a regra da cadeia em $\frac{\partial C}{\partial x}$ e $\frac{\partial C}{\partial t}$ e usando $\eta = 1/2 x/t^{1/2}$ chegamos a

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2t^{1/2}} \frac{dC}{d\eta};$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-x}{4t^{3/2}} \frac{dC}{d\eta} \quad e$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{1}{4t} \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right)$$

Levando agora estes resultados em (II-2) ficamos:

$$\frac{-x}{4t^{3/2}} \frac{dC}{d\eta} = \frac{1}{4t} \left(D \frac{d}{d\eta} \frac{dC}{d\eta} \right) \quad \text{ou}$$

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (\text{II-3})$$

Assim temos que a equação (II-2) reduziu-se a uma equação diferencial homogênea.

As condições de contorno para este tipo de problema pode ser dado por:

$$C = C_0 \quad \text{para } x < 0 \quad e \quad t = 0$$

$$C = 0 \quad \text{para } x > 0 \quad e \quad t = 0$$

Se expressarmos as condições iniciais em termos $\eta = \frac{x}{2t^{1/2}}$

obtemos:

$$C = C_0 \quad \text{para } \eta = -\infty$$

$$C = 0 \quad \text{para } \eta = +\infty$$

excluindo-se $x = 0$.

Para podermos obter uma equação para $D(C)$ devemos integrar (II-4) com relação a η , assim:

$$-2 \int \eta \, dC = \left[D \frac{dC}{d\eta} \right]_{C=0}^{C=C_1} = \left[D \frac{dC}{d\eta} \right]_{C=C_1} \quad (\text{II-4})$$

Sendo que $D \frac{dC}{d\eta} = 0$ para $C = 0$ e $0 < C_1 < C_0$

Reintroduzindo x e t na equação (II-4) obtemos finalmente:

$$D(C_1) = -\frac{1}{2t} \left[\frac{1}{\frac{dC}{dx}} \right]_{C=C_1} \int_0^{C_1} x \, dC \quad (\text{II-5})$$

Para $C \rightarrow \infty$ temos também que $\left[D \frac{dC}{d\eta} \right]_{C=C_\infty} = 0$ então

de (II-4) podemos escrever:

$$\int_0^\infty x \, dC = \int_0^\infty \eta \, dC = 0 \quad (\text{II-6})$$

Esta situação indica a origem a partir da qual é medido x ou seja o plano $x = 0$ deve ser escolhido tal que as duas áreas hachuradas, na figura (II-1a) sejam iguais.

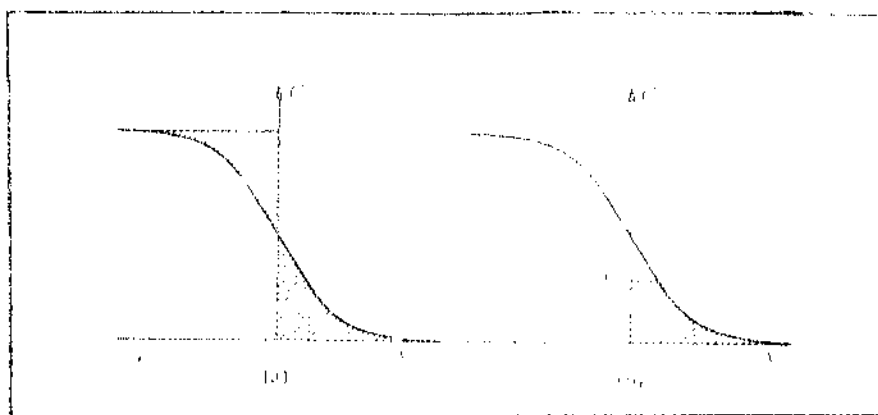


FIGURA II-1

Para se calcular $D(C)$ para as várias concentrações C_1 usamos (II-5). As integrais podem ser obtidas por qualquer processo de integração e o gradiente dx/dC pelos cálculos de tangentes à curva. Na figura (II-1.b) a área que representa $\int_0^{C_1} x dC$ é mostrada hachuriada.

Esse método foi primeiramente utilizado por Matano⁽¹⁰⁾ para analisar o coeficiente de difusão em sistemas metálicos.

CAPÍTULO III

ESTUDO DOS PARÂMETROS DA DIFUSÃO

Estudaremos agora os diversos parâmetros em jogo na difusão de Zn em GaAs, assim como as diversas influências sobre eles.

Nosso interesse no controle desses parâmetros visa uma boa reprodutibilidade das difusões. Tomaremos como parâmetros o tempo, a temperatura de difusão e a quantidade de material a ser difundido para a partir deles, controlarmos a profundidade da junção (x_j) e a concentração de portadores; com isso podemos obter a energia de ativação para a difusão.

III.1 - Variação da Profundidade da Junção com o Tempo

Começaremos nosso estudo com a profundidade da junção (x_j), quase sempre o primeiro parâmetro a ser medido. Dele geralmente dependem outras medidas como por exemplo efeito Hall.

A junção p-n nos materiais semicondutores é caracterizado pela região onde existe um forte campo elétrico e onde a concentração de doadores (tipo n) iguala-se a concentração de aceitadores (tipo p).

Em geral a profundidade da junção é determinada pela resolução da segunda equação de Fick para a difusão.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{III-1})$$

Como vimos no capítulo anterior, para difusões de Zn em GaAs e GaAlAs, o coeficiente de difusão D , varia com a concentração e portanto não podemos resolver a equação acima analiticamente.

Se a concentração superficial C_0 é mantida constante durante a difusão, segundo L.L. Chang⁽¹¹⁾ podemos escrever D sob a forma

$$D = D_0 f\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{III-2})$$

onde $f(1) = 1$ para a superfície e $D = D_0$, sendo D_0 uma constante, e f uma função decrescente.

Substitui-se (III-2) na equação (III-1) e usa-se uma transformação similar à de Boltzmann⁽¹¹⁾:

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \quad (\text{III-3})$$

definindo-se $z = C/C_0$. Nesse caso chega-se à equação

$$-2y \frac{d}{dy} = \frac{d}{dy} \left[f(z) \frac{dz}{dy} \right]$$

Teremos como solução desta equação uma expressão tipo:

$$\frac{C}{C_0} = f_1\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (\text{III-4})$$

similar a encontrada no método Boltzmann-Matano.

A profundidade da junção (x_j) é definida como:

$$\frac{C_d}{C_0} = f_1\left(\frac{x_j}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (\text{III-5})$$

onde C_d é a concentração de doadores (tipo n), para difusões que formem tipo p, e t é o tempo de difusão.

Podemos escrever III-5 de outra maneira, explicitando x_j :

$$x_j = 2\sqrt{D_0 t} f_2\left(\frac{C_d}{C_0}\right) \quad (\text{III-6})$$

onde f_2 é a função inversa de f_1 ($f_2 = f_1^{-1}$).

A função f_1 não é conhecida, mas fisicamente corresponde ao perfil da difusão, que é conhecido experimentalmente. Essa correspondência permite reduzir a forma f_1 e por consequência a forma de f_2 .

Sabemos que perto da junção, a função que descreve o perfil (f_1) decresce rapidamente; portanto f_2 é uma função que varia vagarosamente nessa região. Se a variação de f_2 for suficientemente lenta, a equação (III-6) pode ser aproximada por:

$$x_j = A\sqrt{D_0 t} \quad (\text{III-7})$$

onde A é uma constante.

Convém ressaltar que para obtermos a equação (III-7) ficou implícito no nosso desenvolvimento que devemos manter constante a temperatura, a concentração superficial e a quantidade de dopante; em consequência disso e uma vez que D_0 é também constante, a equação (III-7) reduz-se a:

$$x_j = B\sqrt{t} \quad (\text{III-8})$$

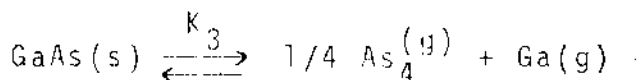
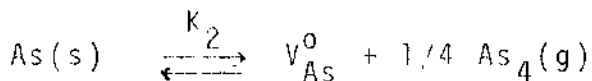
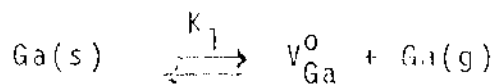
É interessante notar que a equação (III-6) tem

a mesma forma que a expressão aproximada da profundidade da junção nos processos em que o coeficiente de difusão é constante (caso das duas barras semi-infinitas).

III.2 - Variação da Profundidade da Junção com a temperatura

Variação de alguns parâmetros em jogo na difusão, muitas vezes foi primeiramente deduzida de uma maneira empírica, para que depois surgisse alguma explicação mais formalizada. Isso aconteceu com a variação da profundidade da junção em função da temperatura quando ela foi pela primeira vez observada experimentalmente por D.L. Kendall⁽²⁷⁾.

Tentaremos agora analisar de uma maneira mais formal a variação da profundidade da junção com a temperatura. Usaremos o modelo de difusão de Zn proposto por Longini⁽⁶⁾ onde existem impurezas intersticiais e substitucionais e onde a concentração de impurezas intersticiais predomina sobre a concentração de impurezas substitucionais. Podemos escrever as seguintes equações das reações para as vacâncias de gálio e arsênio⁽¹²⁾.



de onde podemos tirar as seguintes relações, para as constantes de relações K_i , pela lei da ação das massas:

$$K_1 = p_{\text{Ga}} \left[v_{\text{Ga}}^{\text{O}} \right] \quad (\text{III-9})$$

$$K_2 = (p_{\text{As}_4})^{1/4} \left[v_{\text{As}}^{\text{O}} \right] \quad (\text{III-10})$$

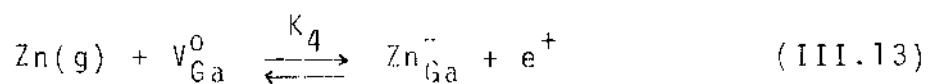
$$K_3 = (p_{\text{As}_4})^{1/4} \cdot p_{\text{Ga}} \quad (\text{III-11})$$

Os símbolos $\left[v_{\text{Ga}}^{\text{O}} \right]$ e $\left[v_{\text{As}}^{\text{O}} \right]$ representam as concentrações de vacância de gálio e arsenico respectivamente.

De (III-9) e (III-11), eliminando a pressão de vapor de gálio obtemos:

$$\left[v_{\text{Ga}}^{\text{O}} \right] = \frac{K_1}{K_3} (p_{\text{As}_4})^{1/4} \quad (\text{III-12})$$

Numa difusão de Zn em GaAs temos que o vapor de Zn reage com uma vacância de gálio para formar zinco aceitador ionizado e buracos livres no sólido. Essa equação é dada por:



Para o GaAs em equilíbrio térmico a concentração de Zn na solução sólida (solubridade sólida) é a mesma que a concentração superficial de Zn. Nas altas concentrações (da ordem de 10^{20} cm^{-3}) que consideraremos em nosso trabalho, o semicondutor é degenerado e podemos admitir que a concentração de buracos livres é igual a concentração de Zn no sólido.

Se o equilíbrio entre os átomos de Zn e vacâncias de gálio é estabelecido de acordo com a reação (III-13), e lembrando que a concentração de vacâncias de gálio dependem

da pressão de vapor de As_4 , a concentração superficial C_o para uma dada temperatura (deduzida no Apêndice II) será expressa como (12, 14):

$$C_o = \left[\frac{K_4 p_{Zn} p_{As_4}^{1/2}}{\gamma_p} \right]^{1/2} \quad (III-14)$$

$\gamma_p = \frac{K_3}{K_1}$: coeficiente de atividade dos buracos.

Se na equação (III-14) consideramos p_{As_4} e p_{Zn} constantes para qualquer variação de temperatura, vemos que a variação da concentração superficial com a temperatura se dá ria somente com a variação K com a temperatura.

A variação K com a temperatura (demonstrada no Apêndice III) pode ser expressa na forma:

$$K = e^{-\Delta G_o / KT}$$

Vemos então que mantendo-se constante a pressão de As_4 e o volume do sistema a variação de C_o com a temperatura se dá de uma forma exponencial

$$C_o \propto e^{-E_o / KT} \quad (III-15)$$

onde E_o poderia ser chamada de uma energia de ativação da di fusão superficial por analogia com a definição dada no capítulo I.

Para termos agora a variação de profundidade da junção com a temperatura devemos saber como varia a concentração superficial com relação à profundidade da junção.

Usando ainda o modelo proposto por Longini⁽⁶⁾

é possível mostrar que podemos escrever⁽¹¹⁾

$$D = A_1 K C^n \quad (\text{III-16})$$

onde D é o coeficiente de difusão e através de C^n aparece a dependência do coeficiente de difusão com a concentração; A_1 é uma constante e $K = \frac{D_i K_i}{V}$; D_i : coeficiente de difusão das espécies intersticiais, V : concentração de vacância da rede com as quais as espécies intersticiais reagem.

O valor do coeficiente n depende dos detalhes dos estados das cargas para os átomos de zinco em posições intersticiais e substitucionais.

Para a difusão de Zn em GaAs foram encontradas por Longini⁽⁶⁾ os seguintes intervalos de variação:

- $1 < n < 2$ se Zn doador simples em posição intersticial; e Zn parcialmente ionizado em posição substitucional
- $n = 2$ se Zn doador simples em posição intersticial; e Zn completamente ionizado em posição substitucional
- $2 < n < 3$ Zn doador duplo em posição intersticial; e Zn parcialmente ionizado em posição substitucional
- $n = 3$ Zn doador suplo em posição intersticial; e Zn completamente ionizado em posição substitucional.

Por comparação da equação (III-16) com a equação (III-2) podemos escrever:

$$f\left(\frac{C}{C_0}\right) = \left(\frac{C}{C_0}\right)^n$$

que nos permite escrever D_0 sob a forma:

$$D_0 = A_1 K C_0^n$$

Nesse caso a expressão (III.7) para a profundidade da junção pode ser reescrita na forma:

$$x_j = A_2 (Kt)^{1/2} C_0^{n/2} \quad (\text{III-17})$$

onde A_2 é uma constante.

Voltando agora para a variação de x_j com a temperatura podemos substituir a expressão (III-15) para C_0 em x_j dado por (III-17) e escrever:

$$x_j = A_3 (Kt)^{1/2} e^{-E_1/KT}$$

Como já tínhamos analisado no Apêndice III, a variação de K também é exponencial, o que permite, redefinindo o expoente, escrever uma só exponencial na expressão de x_j :

$$x_j = A_3 \sqrt{t} e^{-E_d/KT} \quad (\text{III-18})$$

Defini-se E_d , energia de ativação para a difusão, como a energia necessária para que um átomo difundente vença a barreira de potencial imposta pelos átomos da rede.

Um vez conhecida E_d , dados o tempo e a temperatura de difusão, pode-se prever a profundidade da junção x_j .

III.3 - Variação da Profundidade da Junção com a Pressão de Arsenico

A equação (III.17) estabelece a relação entre

x_j e C_0 , por sua vez C_0 é função da pressão de arsenico p_{As_4} na equação (III-14), disse segue que:

$$x_j = A_4 (p_{As_4})^{n/8} \quad (III-19)$$

Nessa expressão A_4 pode ser considerada uma constante se na expressão (III-14) aproximarmos p_{Zn} por uma constante, uma vez que sua variação é pequena para uma grande variação na p_{As_4} .

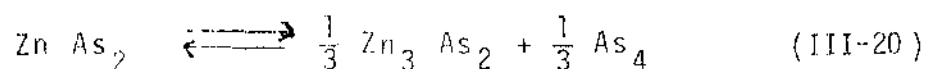
O tempo e a temperatura estão incluídas em A_4 por ser fixos para uma dada difusão.

Assim a variação de x_j com p_{As_4} estaria vinculada ao estado ionizado do Zn difundido bem como à sua situação (intersticial e/ou substitucional) na rede.

III.3.a - Cálculo da Pressão de Vapor de Arsenico a partir da Fonte Dopante

Em geral na difusões de Zn em GaAs tem-se usado $ZnAs_2$ como fonte dopante, cuja dissociação gera uma alta pressão de arsenico; útil à prevenção de evaporação de As_4 do substrato de GaAs. Esta evaporação quando acontece, danifica a superfície da amostra.

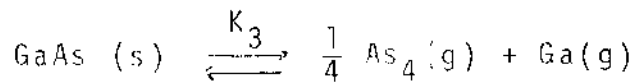
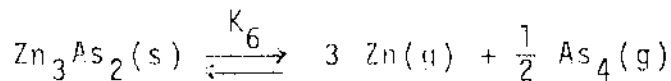
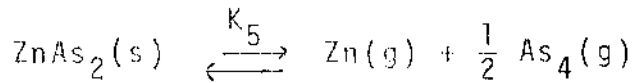
A dissociação do $ZnAs_2$ ocorre segundo a relação:



Lyons⁽¹⁹⁾ observou que para temperaturas inferiores a $744^\circ C$ (temperatura eutética para o sistema

$ZnAs_2 - Zn_3As_2 - GaAs$), Zn_3As_2 e $GaAs$ estão presentes em equilíbrio com vapores de As_4 , Zn e Ga (12).

Esse equilíbrio é conseguido pelas reações:



A aplicação da lei da ação das massas para estas equações resulta

$$K_5 = p_{Zn} (p_{As_4})^{1/2} \quad (III-21)$$

$$K_6 = (p_{Zn})^3 (p_{As_4})^{1/2} \quad (III-22)$$

$$K_3 = (p_{As_4})^{1/4} (p_{Ga}) \quad (III-23)$$

As equações (III-21) e (III-22) nos fornecem a pressão de vapor do As_4 no equilíbrio; esta pressão é a mesma para o sistema ternário e para o sistema binário $ZnAs_2 - Zn_3As_2$ porque as relações (III-21) e (III-22) são as mesmas para ambos os sistemas; uma vez que a $GaAs$ pouco contribui para a f_{As_4} .

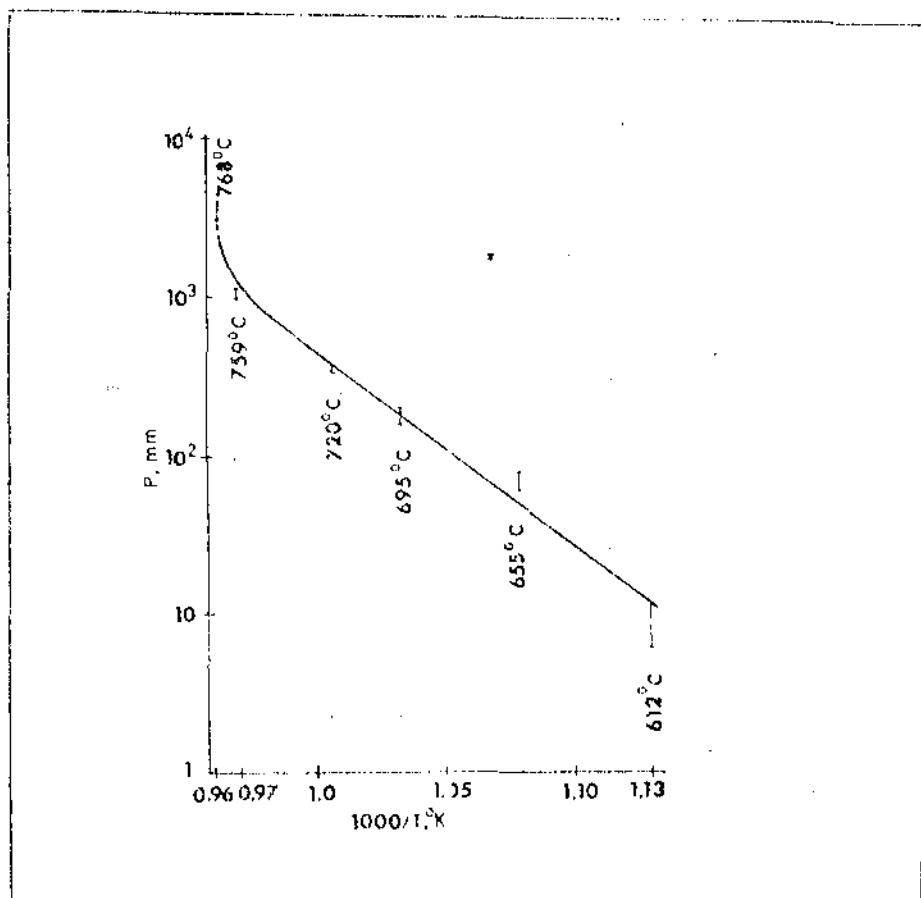


FIGURA III 1

A figura [III-1] mostra p_{As_4} no equilíbrio versus $\frac{1}{T}$, segundo Lyons⁽¹⁹⁾ para o sistema binário.

Como o Ga/s é pouco volátil, sua contribuição para a pressão de arsênico é desprezível e usando $ZnAs_2$ como fonte dopante podemos calcular a p_{As_4} usando a relação (III-20).

Supondo que As_4 é um gás ideal, podemos calcular a pressão de vapor de arsênico usando a equação de Clapeyron.

$$p_{As_4} = n_{As_4} (\text{mol/cm}^3) RT$$

No Apêndice IV é mostrado o cálculo e a expressão final para a pressão de vapor de arsênico fica:

$$p_{As_4} (\text{torr}) = \frac{T(^{\circ}K)}{10.35} \cdot m_{ZnAs_2} (\text{mg/cm}^3) \quad (\text{III-24})$$

A equação (III-24) deve dar a quantidade mínima de $ZnAs_2$ para se alcançar o equilíbrio.

Para temperaturas acima de $744^{\circ}C$ e abaixo de $1015^{\circ}C$ (ponto de fusão do Zn_3As_2) um invariante líquido ternário mais rico em Zn do que $ZnAs_2$ é formado no equilíbrio com GaAs e Zn_3As_2 (19).

Assim neste caso, se a quantidade de $ZnAs_2$ for bastante pequena o equilíbrio ternário não é alcançado, mas a p_{As_4} continua sendo dado por (III-24) (alcançou-se apenas o equilíbrio binário).

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 - Preparação para Obtenção das Amostras Difundidas

Para o trabalho usamos substratos de GaAs e $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$, ambos tipo n e com plano de clivagem (100).

Os substratos de GaAs são da Crystal Specialites Inc., dopados com Si e o número de portadores varia entre 1 e $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a resistividade média é da ordem de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ e a mobilidade média é da ordem de $10^3 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$

Os substratos de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ são dopados com Sn e foram obtidos, através de crescimento epitaxial da fase líquida, nos laboratórios da Unicamp. Procuramos crescer essas amostras com as mesmas características dadas acima para os substratos de GaAs, a fim de nos limitarmos um mínimo de variáveis nas difusões e conseqüentemente na análise dos resultados.

Uma dificuldade característica do substrato de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ foi o fato de termos de otimizar tempo e temperatura de crescimento, para podermos obter uma camada relativamente espessa, própria para a difusão de Zn. Esta deveria apresentar-se com uma distribuição de impurezas praticamente constante, assim como uma concentração de alumínio inalterada dentro do mesmo. A melhor maneira encontrada foi crescermos duas camadas iguais com tempo de crescimento de 30 minutos.

Usamos como fonte dopante nas difusões ZnAs_2 , que além de nos fornecer Zn para a difusão, fornece também As_4

que previne evaporação do substrato, evaporações essas que danificariam a junção.

Para que seja feita a difusão, o substrato (de GaAs ou $Ga_{0,7}Al_{0,3}As$) é colocado juntamente com a fonte do dopante ($ZnAs_2$) em uma ampola de quartzo que depois de selada com vácuo em seu interior é levada ao forno de difusão.

Antes de fazermos a difusão é necessário que o substrato seja polido e limpo de substâncias espúrias para que isso não acarrete danos para a junção; pelo mesmo motivo também devemos fazer uma limpeza na ampola e fonte dopante.

IV.1.1 - Procedimento para Polimento do Substrato, Fonte Dopante e Ampola

Trata-se de um polimento mecânico-químico. O cristal é colado, em geral com piche, sobre um bloco adaptável a um aparelho polidor (Fig. IV.1.a). O bloco com o cristal são colocados numa cuba, também adaptável a politriz e cujo fundo foi revestido com pano de polimento (marca Buchler).

Sobre este pano é colocado uma solução de Bromo-metanol (2% de Br em 98% de metanol) e o polimento é feito pela ação desta solução mais um movimento circulatório, gerado pela politriz, do cristal sobre o pano de polimento (Fig. IV.1.b). Quando a superfície do substrato estiver espolhada, este poderá ser deslocado do bloco com tricloro etileno aquecido.

que previne evaporação do substrato, evaporações essas que danificariam a junção.

Para que seja feita a difusão, o substrato (de GaAs ou $Ga_{0,7} Al_{0,3} As$) é colocado juntamente com a fonte do dopante ($ZnAs_2$) em uma ampola de quartzo que depois de selada com vácuo em seu interior é levada ao forno de difusão.

Antes de fazermos a difusão é necessário que o substrato seja polido e limpo de substâncias espúrias para que isso não acarrete danos para a junção; pelo mesmo motivo também devemos fazer uma limpeza na ampola e fonte dopante.

IV.1.1 - Procedimento para Polimento do Substrato, Fonte Dopante e Ampola

Trata-se de um polimento mecânico-químico. O cristal é colado, em geral com piche, sobre um bloco adaptável a um aparelho polidor (Fig. IV.1.a). O bloco com o cristal são colocados numa cuba, também adaptável a politriz e cujo fundo foi revestido com pano de polimento (marca Buchler).

Sobre este pano é colocado uma solução de Bromo-metanol (2% de Br em 98% de metanol) e o polimento é feito pela ação desta solução mais um movimento circulatório, gerado pela politriz, do cristal sobre o pano de polimento (Fig. IV.1.b). Quando a superfície do substrato estiver espolhada, este poderá ser deslocado do bloco com tricloro etileno aquecido.

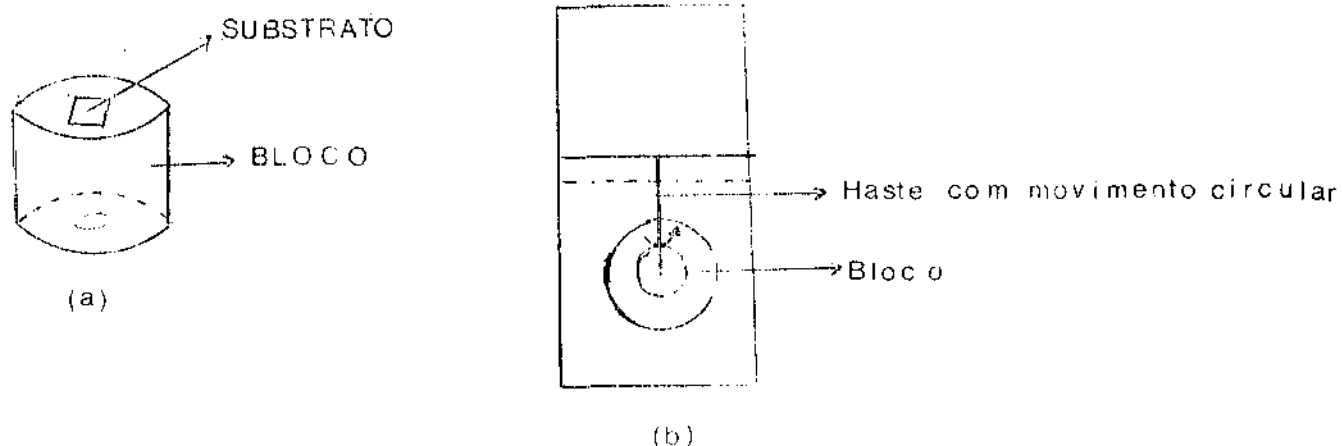


FIGURA IV-1

Em geral este polimento é obtido apenas quando fazemos difusões em substratos de GaAs, não sendo necessário para amostras de $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$ posto que o crescimento epitaxial já nos fornece a superfície da amostra espelhada pelo fato dele ser feito sobre um substrato de GaAs previamente polido, em geral, pelo mesmo processo descrito acima.

Além do polimento, antes de levar o substrato ao forno de difusão, faz-se uma limpeza segundo a seguinte sequência:

- 1) Expor o cristal por 15 minutos a vapor de tricloroetileno
- 2) Expor o cristal por 15 minutos a vapor de acetona
- 3) Dar banho de metanol
- 4) Dar banho de isopropanol
- 5) Mergulhar o cristal por 1 minuto em H_2SO_4

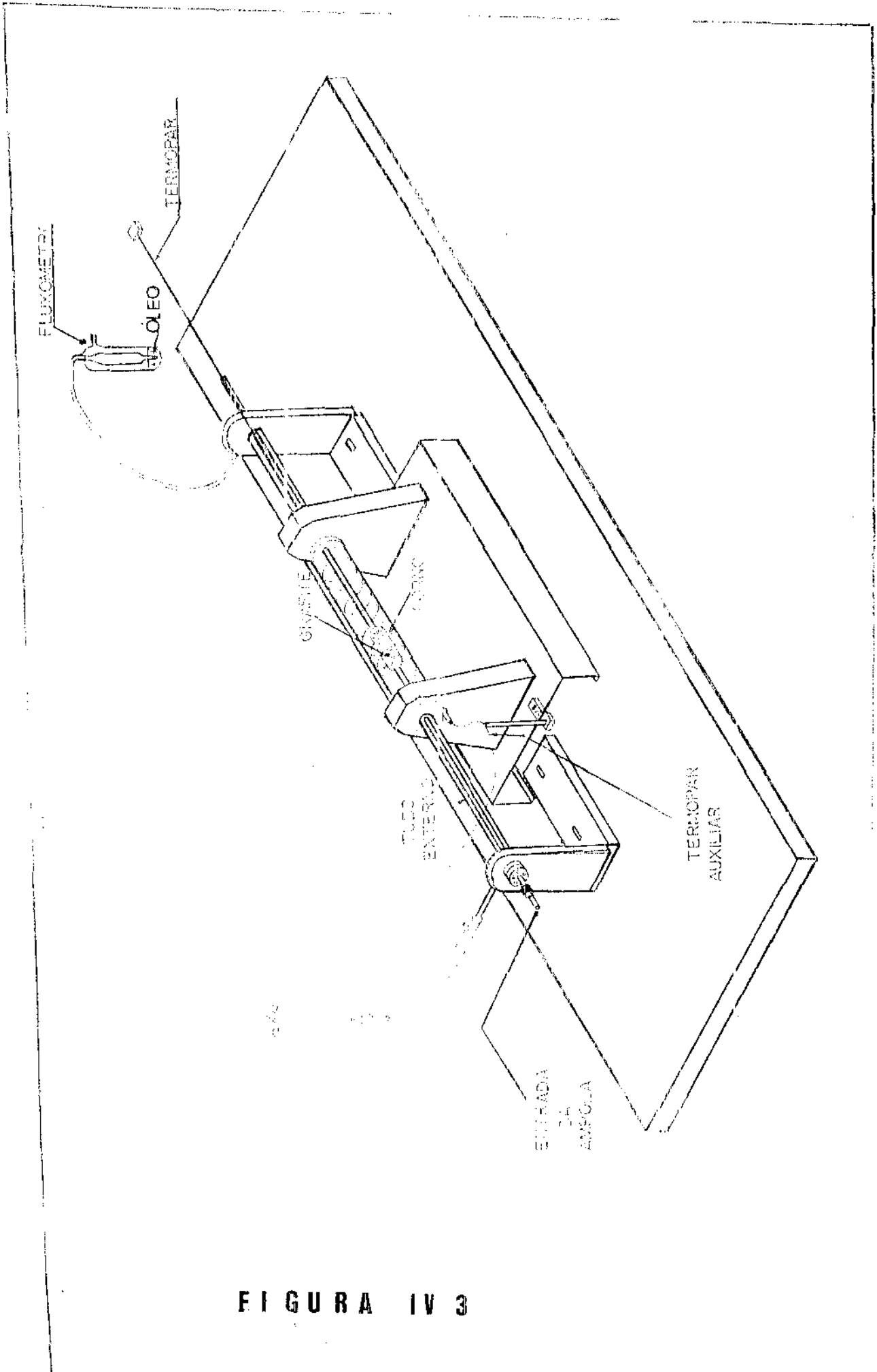
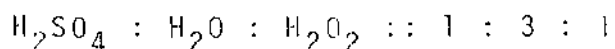


FIGURA IV 3

6) Mergulhar o cristal por 30 segundos na seguinte solução:



7) Lavar com H_2O Deionizada (DI) em abundância

Para a limpeza da ampola de quartzo, preparamos uma solução de "água-régia" ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 :: 1 : 3$), e mergulhamos a ampola nesta solução por 12 horas, depois a lavamos com H_2O DI em abundância.

Para a limpeza de fonte dopante (ZnAs_2) usamos H_2SO_4 por 30 segundos.

Depois de limpos todos os componentes, o substrato e fonte são colocados na ampola segundo o esquema:

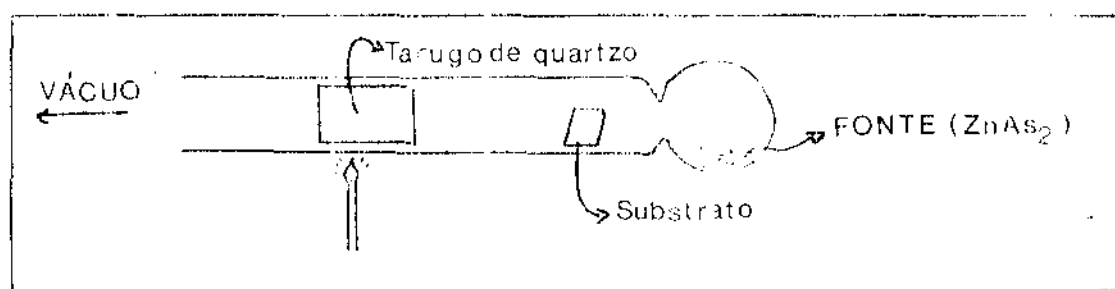


FIGURA IV-2

É feito vácuo na ampola, com uma bomba adsorSORA da Variam - 9416501. Esta bomba apresenta uma série de vantagens, pois além de nos fornecer um vácuo da ordem de 6×10^{-6} torr com grande reprodutibilidade, nos garante um sistema livre de óleo. Ela funciona usando as propriedades adsorSORAS de um material sintético bastante poroso ("moléculAR sieve"), que em última análise é a Zeolite.

Depois de feito vácuo na ampola, esta é selada com um maçarico e levada para o forno de difusão.

Alguns cuidados devem ser tomados para se selar

iniciar sua preparação para a caracterização.

Para a caracterização, efetuaremos medidas da profundidade da camada difundida, também chamada de profundidade da junção (x_j), assim como medidas da densidade de portadores em função da distância na camada difundida. Estas vão nos fornecer elementos para o levantamento do perfil da difusão.

IV.2.1 - Preparação das Amostras para Medida da Profundidade

Para as medidas da profundidade da junção foram 3 os métodos utilizados neste trabalho: por ataque químico e microscópio ótico, por microscopia eletrônica e por desbaste em cavidade (lapping) mais um ataque químico e posterior observação por microscopia ótica. Cada uma dessas técnicas serão discutidas com mais detalhes no próximo capítulo. Aqui discutiremos apenas o método de preparação da amostra para cada uma dessas técnicas.

No caso da técnica por ataque químico, devemos clivar a amostra difundida em um plano perpendicular à junção. Esta clivagem é feita com uma lâmina (semelhante a um bisturi médico) pressionada na borda da amostra.

A amostra clivada é então colada em uma lâmina de microscópio com a face clivada voltada para cima, em seguida é mergulhada em uma solução que irá revelar quimicamente a junção. Existem diversas soluções que revelam a junção e o estudo de cada uma destas soluções será feito no capítulo seguinte.

Depois do ataque químico a amostra é lavada com bastante água e seca com jatos de N_2 e então levada ao microscópio ótico para a medida.

No caso de utilizarmos a microscopia eletrônica não será necessário o ataque químico, basta que clivemos a a amostra da mesma maneira anterior e introduzamos a mesma no microscópio eletrônico com a face clivada voltada para o feixe eletrônico para efetuarmos as medidas.

No caso de medidas por "lapping" a amostra deverá ser colocada num aparelho especial que através de uma borracha dura e áspera desbasta a amostra, formando um "vale" na superfície. Para utilizarmos esta técnica é necessário prepararmos amostras difundidas relativamente grandes (com pelo menos um lado com mais de 1 cm) para que haja adaptação ao aparelho.

IV.2.2 - Preparação das Amostras para o Levantamento do Perfil

Nos levantamentos dos perfis, utilizamos basicamente dois métodos de medidas: Resistividade e Efeito Hall.

Para as medidas de resistividade não é necessário uma preparação especial a não ser, é claro, a partir de amostras de uma mesma difusão obter diferentes profundidades da região difundida.

Via de regra o processo segue a seguinte sequência:

- 1) Obtem-se uma amostra difundida

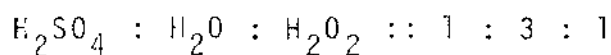
- 2) Faz-se medidas da resistividade
- 3) Faz-se um ataque químico que destrua uma profundidade d_1 da zona difundida
- 4) Faz-se novamente as medidas da resistividade
- 5) Novo ataque químico
- 6) Novas medidas

Assim sucessivamente até chegarmos bem próximo da junção.

Tivemos algumas dificuldades, para obtermos as diferentes profundidades, que estiveram relacionadas com o controle dos ataques químicos.

Os ataques químicos utilizados devem "consumir" a amostra de maneira mais ou menos uniforme, ou seja, a região difundida restante deve ter a mesma profundidade em toda a amostra, depois de aplicado o ataque. Também a "velocidade" do ataque não deve ser muito rápida porque não teríamos controle de quando parar, e isso acarretaríamos em termos poucos pontos experimentais o que dificultaria uma boa definição do perfil de difusão.

Em vista das dificuldades citadas, escolhemos a solução química que melhor se adaptou às nossas exigências, ou seja, foi utilizada a seguinte solução:



Embora esta solução tenha uma "velocidade" de ataque bastante variável com a sua temperatura e concentração dos componentes, principalmente H_2O_2 , ela se mostrou bastante uniforme na sua forma de "consumir" a amostra de tal modo que a diferença de profundidade entre duas regiões do mesmo plano

da amostra não é superior a 0,2 μm .

Outro problema que surgiu deveu-se ao fato que queríamos comparar os dois métodos de medida e para isso deveríamos utilizar as mesmas amostras. Porém para as medidas de Efeito Hall é necessário que sejam feitos contatos sobre a amostra, e se utilizássemos a sequência dada anteriormente este contato se deterioraria e não seria mais possível utilizá-lo.

Para contornar o problema, fazemos difusão simultânea em alguns substratos da mesma "fatia" e aplicamos os ataques químicos com tempos diferentes, em cada uma das amostras obtidas. Isso nos fornece amostras da mesma difusão com diferentes profundidades da zona difundida.

O método de Efeito Hall exige que os contatos sejam ôhmicos, estejam situados próximos das bordas da amostra e que sejam de preferência perpendiculares dois a dois.

A preparação das amostras é feita pelo seguinte procedimento:

- 1) É evaporado sobre a amostra 500 \AA de Titânio, 1000 \AA de Paládio e 2000 \AA de Ouro em pequenas regiões da amostra como mostra a figura abaixo.

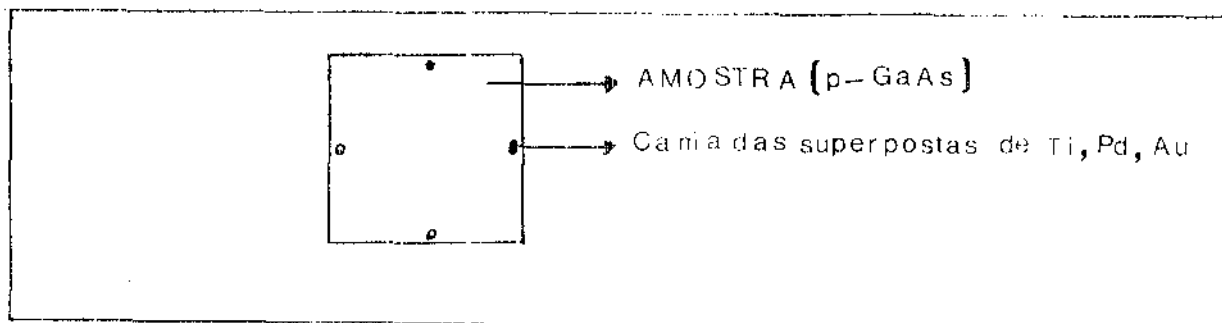


FIGURA IV-4

2) Sobre as camadas evaporadas é soldado com Índio um fio de Ouro, que estabelece a ligação com uma placa (como indica a figura abaixo) adaptável ao sistema de medida.

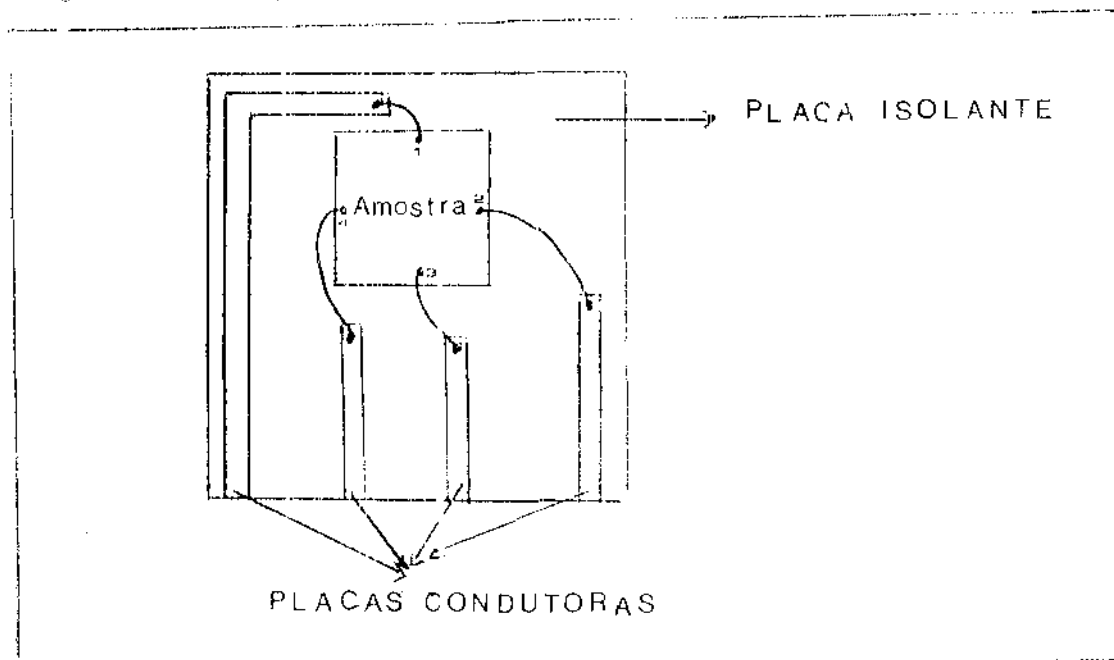


FIGURA IV-5

Convém ressaltar que as três camadas evaporadas, dão bom contato ôhmico para as amostras de GaAs tipo p. Desconhecemos o resultado desse contato para outros tipos de amostra.

Uma vez obtidas as amostras pelo procedimento experimental descrito acima, a caracterização delas será obtida segundo as técnicas que citaremos no capítulo seguinte.

CAPÍTULO V

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo veremos algumas técnicas de medida da profundidade da junção e da concentração de portadores em função da distância, ou seja, do perfil da difusão.

Através do perfil da difusão é possível observarmos algumas características desse tipo de difusão e também calcularmos o coeficiente de difusão (D) em função da concentração de portadores, utilizando para isso o método de Boltzmann-Matano descrito no capítulo II.

V.1 - Técnicas de Medidas da Profundidade da Junção (x_j):

V.1.1 - Por ataques Químicos e Clivagem

Depois de retirada a amostra do forno de difusão esta é preparada para o ataque químico como foi dito no capítulo anterior.

Dependendo do tipo de amostra devemos usar diferentes ataques químicos. Para amostras GaAs e $Ga_{0,7}Al_{0,3}As$ citaremos algumas soluções que foram utilizadas neste trabalho e apresentaram bons resultados.

Para o Arseneto de Gálio tem-se facilidades para revelar a junção e são muitos os ataques químicos utilizados. Os que citaremos deixam "limpa" a parte exposta e com isso a junção aparece com mais nitidez.

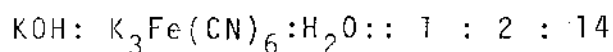
Em geral a revelação da junção ocorre porque te

mos diferenças ou descontinuidades de concentração (de Z_n no nosso caso) que fazem com que a solução ataque diferentemente o lado n e o lado p , formando-se uma espécie de degrau na junção.

Para medirmos a profundidade da junção utilizamos um microscópio ótico com aumento conhecido, e dispendo de uma câmara fotográfica acoplada. Sobre a fotografia medimos a profundidade.

Citaremos agora as duas soluções mais utilizadas e suas características principais.

a) Solução de:



A amostra é imersa nessa solução durante aproximadamente 20 seg., lavada com H_2O DI em abundância e seca com jatos de N_2 .

A seguir a amostra é levada para o microscópio para a medida da profundidade da junção.

Este ataque químico se mostrou muito eficiente para o GaAs revelando com grande nitidez a junção como pode ser visto na foto 1.

Convém ressaltar também que este ataque químico é muito usado em InP onde produz a mesma eficiência nos resultados.

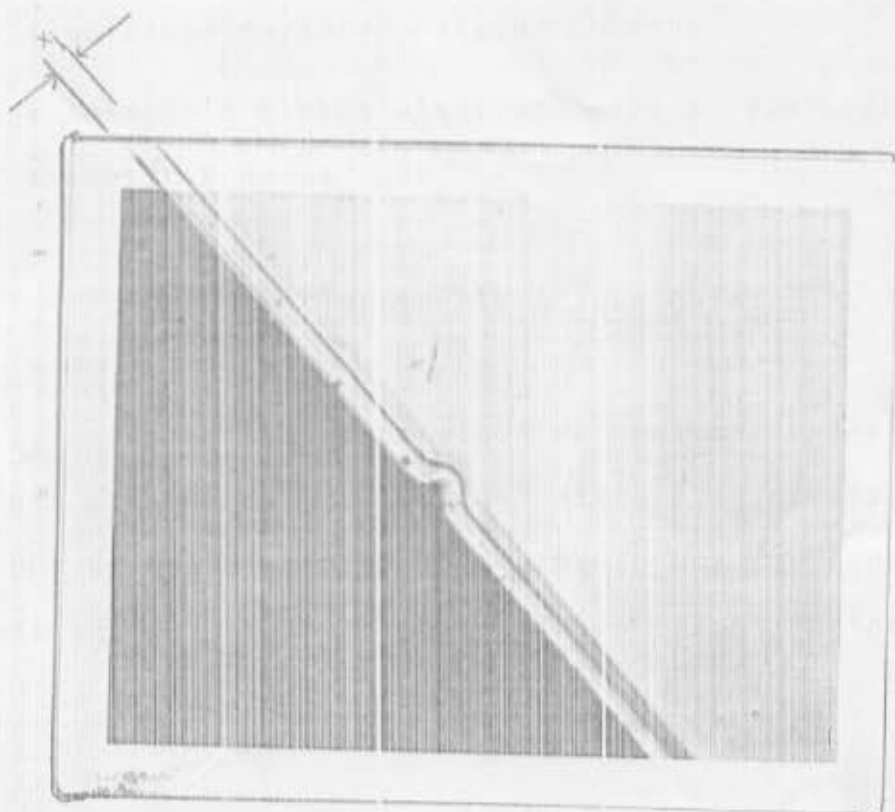


FOTO 1

b) Solução de:



A amostra é imersa nesta solução por aproximadamente 10 segundos sob forte iluminação, em seguida lavada com H_2O em abundância e seca com jatos de N_2 .

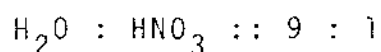
Uma característica deste ataque químico é que podem aparecer duas ou mais linhas de junção⁽²⁾. Quando aparecem duas linhas, a mais profunda indicará a profundidade da junção e a outra é suposta ser⁽²⁰⁾ a demarcação entre uma região p^+ e a região p . O aparecimento destas linhas parece depender de alguma manei-

ra da iluminação durante o ataque químico.

Esta solução é também utilizada para a revelação da junção para as amostras de $\text{Ga}_{0,7}\text{As}_{0,3}$.

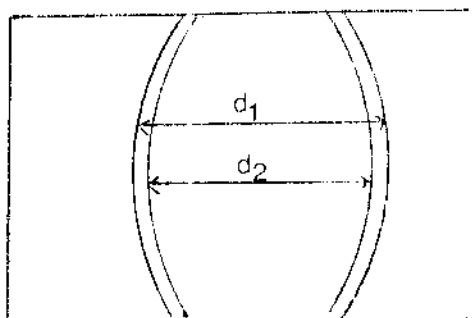
V.1.ii - Por "lapping" e Ataque Químico

Um outro método de medirmos a profundidade da junção é através de um "lapping", isto é, o cristal é desbastado por um aparelho próprio, formando uma cavidade para então ser atacado quimicamente pela solução fraca obtida por:

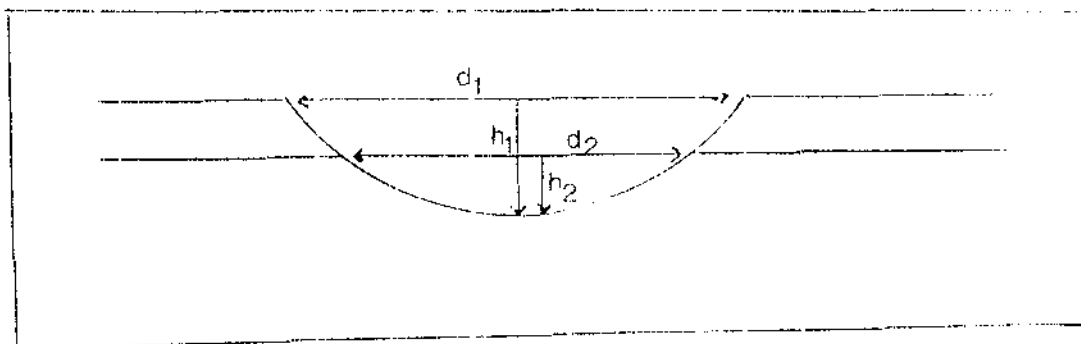


por aproximadamente 10 segundos sob iluminação. A seguir o cristal é fotografado.

Para se calcular a profundidade da junção são medidas d_1 e d_2 indicadas na figura abaixo; e que corresponde ao que é observado na fotografia.



Se olharmos o cristal de perfil, o que vemos de topo na figura acima corresponde, de perfil ao esquema seguinte:



Conhecidos d_1 e d_2 , podemos obter, através de uma tabela dada pela manual da máquina⁽²¹⁾, as alturas h_1 e h_2 , o que permite obter x_j por:

$$x_j = h_1 - h_2$$

Este método apresenta vantagens e também desvantagens em relação aos outros que usam ataques químicos e clivagem.

A vantagem é que é possível medir com maior precisão junções muito rasas, já que pelo método de clivagem ao olharmos no microscópio temos um efeito de indefinição (região mais brilhante na fotografia) que prejudica a medida caso a junção seja razoavelmente rasa.

A desvantagem é que, por termos que desbastar o cristal, além disso com um aparelho especial, ele terá que ser razoavelmente grande e além disso, grande parte do mesmo fica inutilizada.

V.1.iii - Por Medidas no Microscópio Eletrônico

Um feixe de elétrons colide com a superfície exposta do cristal, e esta emite raios X que fornecem uma imagem que diferencia a parte com zinco (lado p) da parte sem zinco (lado n).

Podemos usar o microscópio eletrônico em conjunto com ataques químicos para medirmos a profundidade da junção. Porém para nossas amostras, devido ao fato de estarem bastante dopadas, a análise com o microscópio eletrônico dispensa o uso de ataques químicos. Sem o uso de ataques químicos, a imagem se mostra mais nítida, não deixando margem de dúvidas sobre a localização da junção.

As fotografias abaixo mostram o mesmo cristal observado com microscópio ótico e ataque químico (foto 2) e com microscópio eletrônico sem ataque químico (foto 3)

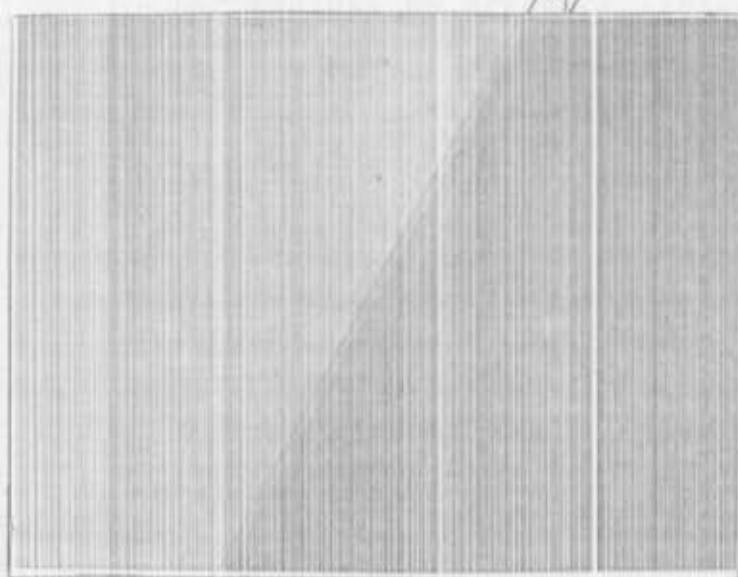


FOTO 2

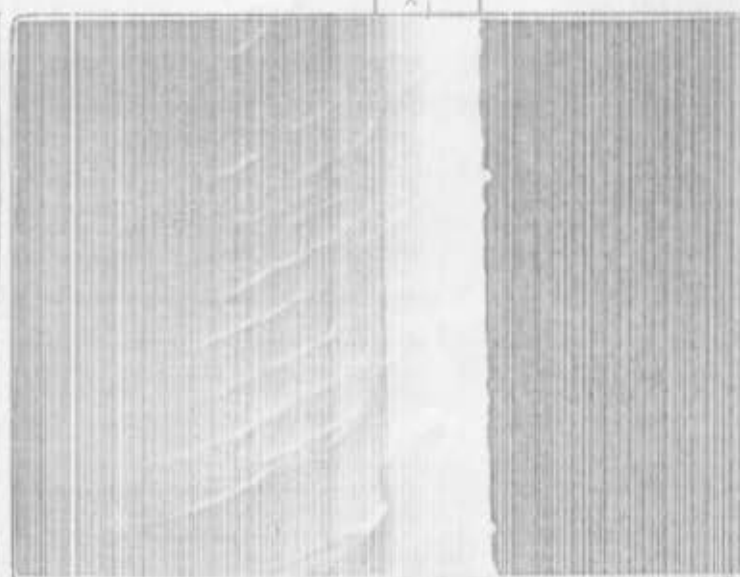


FOTO 3

O maior aumento obtido com o microscópio eletrônico melhora a resolução e diminui conseqüentemente o erro na medida da

profundidade da junção. O erro do observador calculado para o microscópio ótico e eletrônico são aproximadamente 0,5 μm e 0,2 μm respectivamente, considerando um aumento de 1.120 vezes para o microscópio ótico e 4.000 vezes para o microscópio eletrônico.

V.2 - Técnicas de Obtenção do Perfil de Difusão

Entendemos como perfil de difusão a variação do número de portadores em função da profundidade.

Podemos citar como métodos de obtenção do perfil os seguintes:

- pela medida de ρ
- por medidas de efeito Hall
- por compensação da junção
- por medidas de traçador radioativo

Destes métodos utilizamos neste trabalho os 2 primeiros, os quais discutiremos mais detalhadamente a seguir.

V.2.i - Método pela Medida da Resistividade (ρ)

A resistividade está relacionada com o número de portadores através da fórmula⁽²⁴⁾:

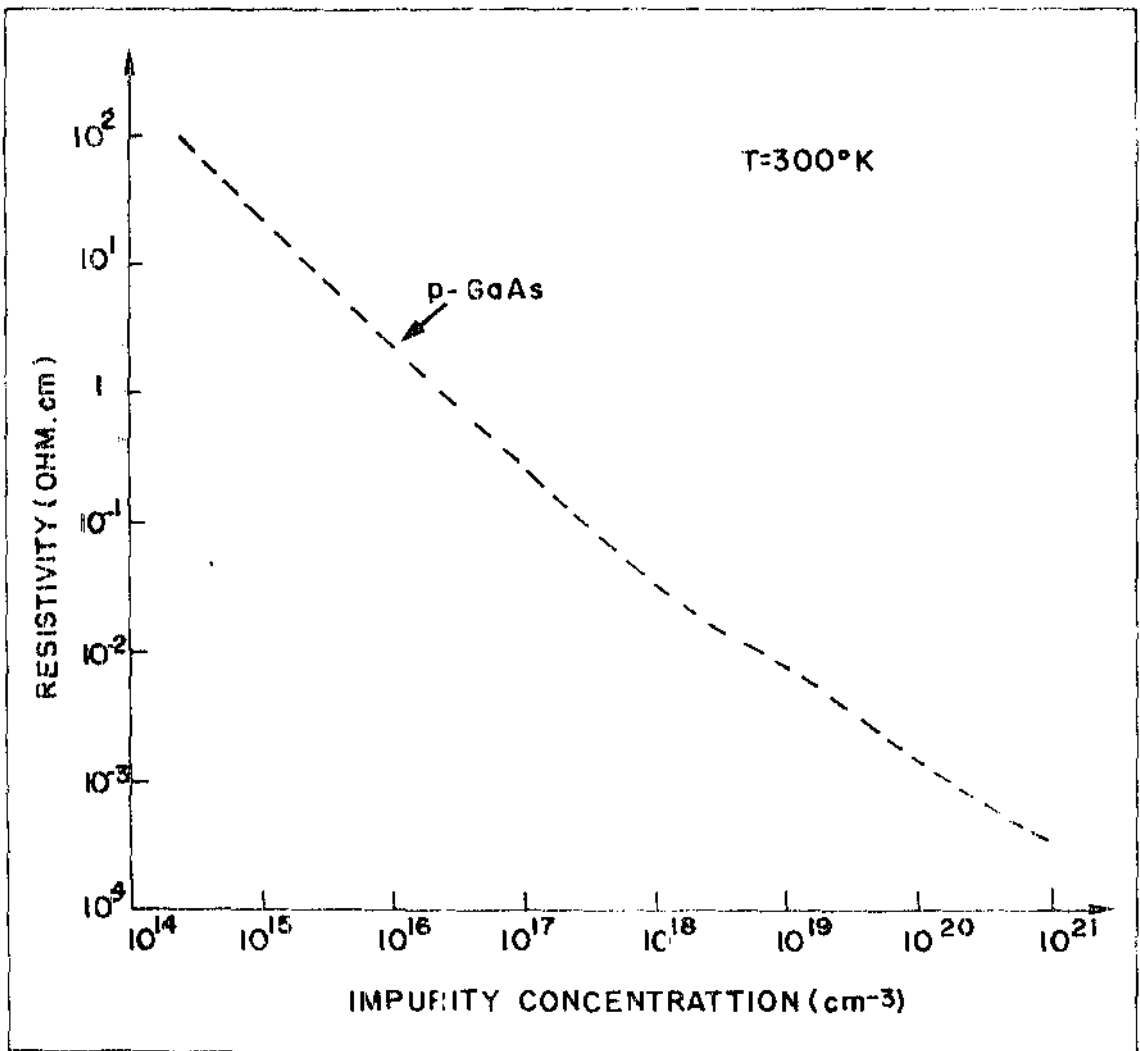
$$\rho = \frac{1}{p \cdot e \cdot \mu} \quad (V-1)$$

e = carga do elétron

μ = mobilidade dos portadores

O método para se constituir o perfil é medir-se a resistividade ρ e através de um gráfico padrão⁽²⁴⁾ de $\rho \times \mu$ (Gráfico V-1), que assume uma variação definida de mobilidade (μ) qualquer que seja a amostra p de GaAs de tipo p .

GRAFICO V-1



A resistividade $\bar{\rho}$ é medida pelo método das quatro pontas, que consiste em se colocar sobre a amostra quatro pontas de prova, onde a corrente circula através de duas pontas e a voltagem é medida através das outras duas (Fig.V-1).

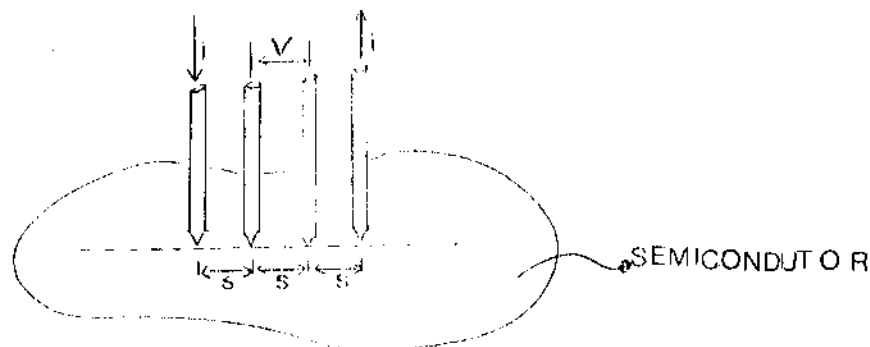


FIGURA V 1

Para usarmos o método das quatro pontas devemos ter que⁽²²⁾:

- 1- A resistividade do material $\bar{\rho}$ é uniforme na área de medida
- 2- Se forem injetados, pelos eletrodos, portadores minoritários estes deverão se recombinar perto dos eletrodos de tal maneira que seu efeito seja negligenciável.
- 3- A superfície onde se colocará a prova deve ser lisa.
- 4- As quatro pontas devem estar alinhadas.
- 5- O diâmetro de contato entre a ponta metálica e o semicondutor deve ser pequeno comparado com a distância entre as pontas.

Preenchidas essas condições a resistividade pode ser computada tendo-se em vista a forma da amostra.

Para uma amostra como mostrada na figura (V-2), o fator de correção (c) devido à geometria é obtido da seguinte tabela dada por Smits⁽²³⁾.

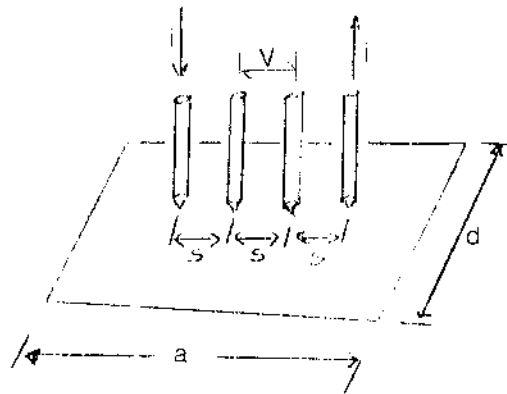


FIGURA V 2

d/s	$a/d=1$	$a/d=2$	$a/d=3$	$a/d \geq 4$
1,0	-	-	0,9988	0,9994
1,25	-	-	1,2467	1,2248
1,5	-	1,4788	1,4893	1,4893
1,75	-	1,7196	1,7223	1,7238
2,0	-	1,9454	1,9475	1,9475
2,5	-	2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,9575	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15,0	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20,0	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,5120	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5324	4,5324

Conhecido o fator de correção, a resistividade ρ pode ser obtida através das leituras da voltagem V e da corrente I pela expressão:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot C \cdot \omega$$

ω : espessura da camada difundida

Para obtermos o perfil é necessário atacarmos quimicamente em várias etapas, a superfície da amostra e para cada ataque químico medirmos a resistividade.

Em cada uma das medidas, o número de portadores é obtido pelo gráfico $(V-I)$ de $\rho \times p$. Esse procedimento é feito até atingirmos a junção.

Para esse método como também para o método de Efeito Hall, a corrente injetada na amostra é distribuída apenas no lado p , já que a amostra é um diodo.

Podemos ressaltar que este método nos fornece um valor médio da resistividade em toda camada difundida e que é feita a medida, considerando-se a variação do perfil.

Podemos citar como vantagem desse método, o fato das medidas da resistividade serem fáceis e rápidas de serem obtidas. Também é uma vantagem o fato das pontas não danificarem a superfície da amostra.

Como desvantagem podemos citar o fato de termos que calcular ρ fazendo uso de uma aproximação para o cálculo de C . Em geral a amostra não tem a/d ou d/s , indicados na tabela, e nesse caso incorremos em erros maiores porque devemos tirar o valor da constante C interpolando os va-

lores conhecidos.

Uma outra desvantagem desse método vem do fato de termos de obter de um gráfico o número de portadores, sendo que esse gráfico assume uma variação padrão da mobilidade para qualquer cristal de GaAs tipo p. É sabido que imperfeições na rede, tipo portadores ou mesmo método de obtenção do cristal modificam a medida da mobilidade e portanto se assumirmos uma curva de mobilidade padronizada estaremos incorrendo em erros.

Temos ainda como desvantagem o fato de termos apenas um contato mecânico sobre o semicondutor, e como este contato é do tipo metal-semicondutor poderemos não ter contato ôhmico, mas um contato com características retificadoras.

Ainda sobre estes contatos, notamos nas fotos 4, 5, 6, 7 que, embora os contatos sejam ôhmicos, existe uma pequena diferença nas características entre as pontas. Esta diferença nos leva a obter valores diferentes dos reais.

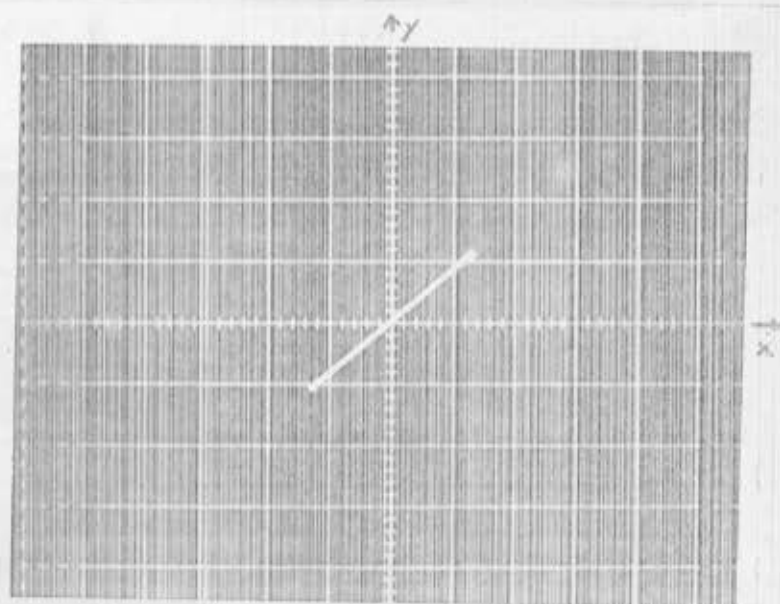
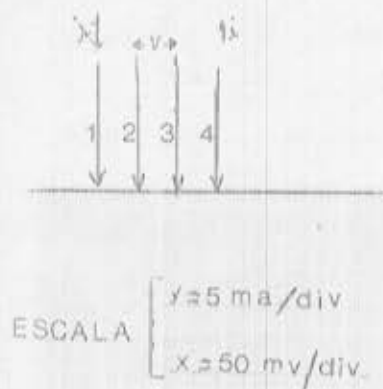


FOTO 4

PONTA 1-4

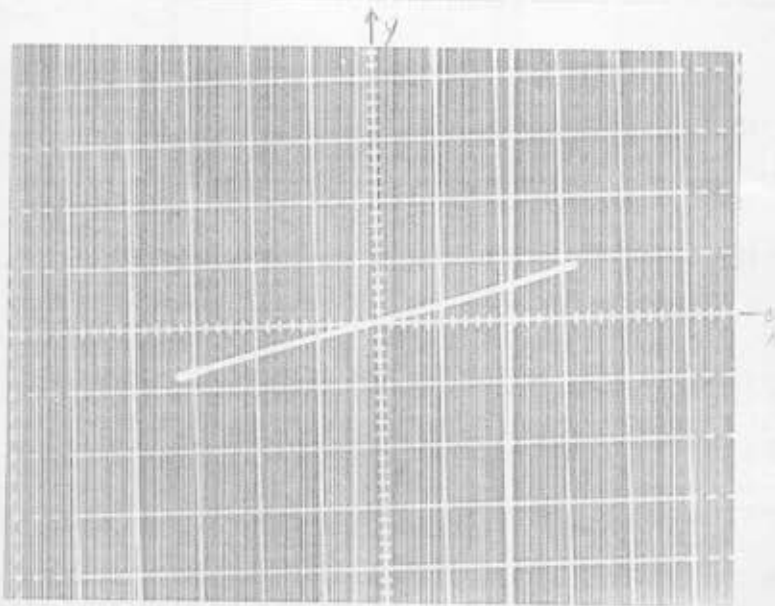


FOTO 5

PONTAS 2-3

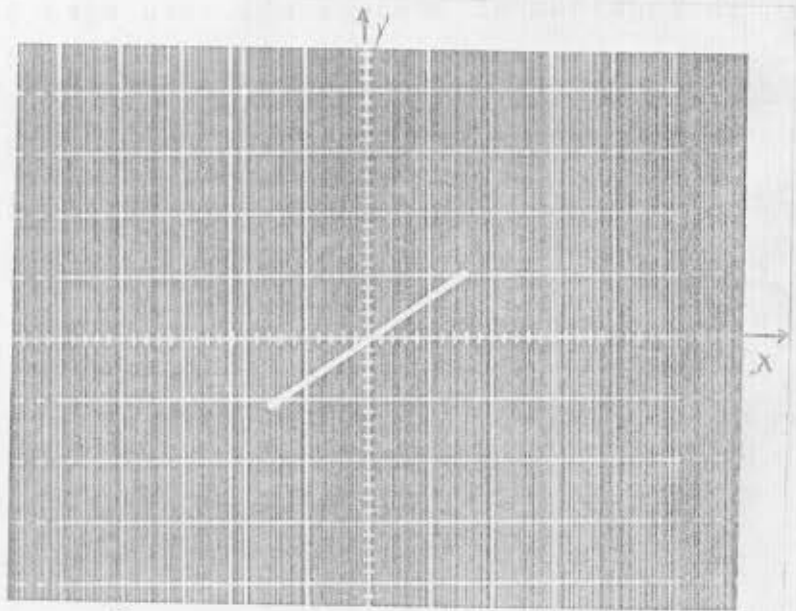


FOTO 6

PONTAS

2-4

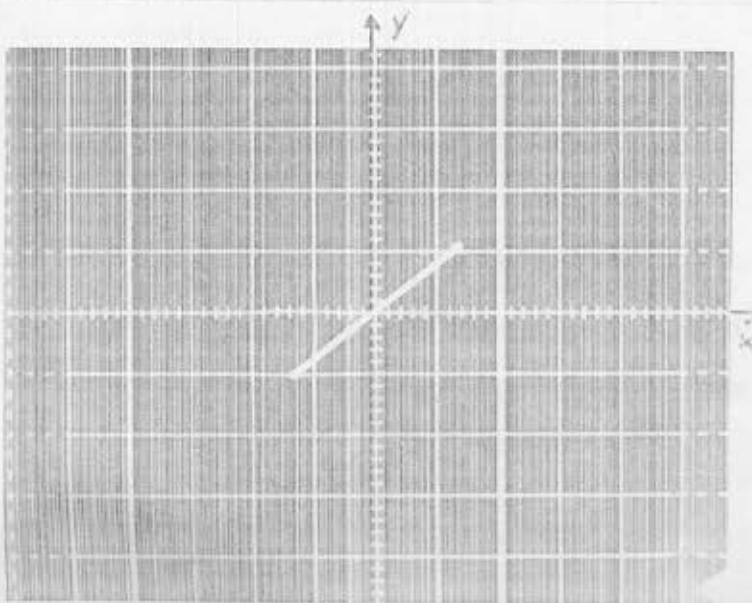


FOTO 7

PONTAS

3-4

V.2.ii - Por Medidas de Efeito Hall

O método consiste em utilizar o efeito Hall para se obter o número de portadores da amostra.

É sabido que o efeito Hall é obtido quando aplicamos um campo magnético \vec{H} perpendicular à superfície da amostra a ser analisada e simultaneamente passamos uma corrente de densidade \vec{j} perpendicular a \vec{H} e no sentido de longitude da amostra.

No nosso caso usamos o esquema de montagem da do por Van der Pauw⁽²⁵⁾, para medidas de resistividades. Para uma amostra de espessura d , se é aplicado na amostra uma indução magnética \vec{B} , a constante de Hall pode ser obtida por:

$$R_H = \frac{d}{B} \cdot \frac{V_3(+H) + V_3(-H)}{2I}$$

V_3 : voltagem medida entre os contatos 1 e 3 (indicados na figura (IV-5) quando é passada uma corrente I entre os contatos 2 e 4 (+H e -H são as duas direções do campo).

O método nos fornece diretamente a densidade de portadores (p) da amostra já que:

$$R_H = \frac{1}{p \cdot e}$$

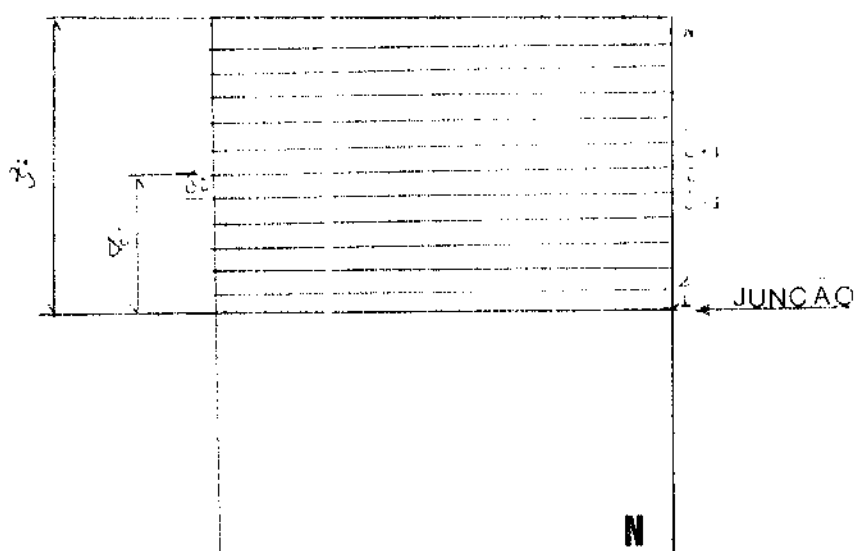
e : carga do elétron

As medidas são feitas nas amostras de uma mesma difusão, porém que foram atacadas quimicamente por períodos diferentes e portanto apresentam espessura da zona difundida diferentes.

Ao fazermos uma medida (tanto de resistivida

de como de densidade de portadores por efeito Hall), o que obtemos \bar{n} é um valor médio de toda camada difundida e para obtermos a densidade de portadores de uma camada utilizamos o seguinte método de cálculo:

Seja a amostra indicada na figura com todas as camadas superpostas.



É sabido que:

$$p_1 V_1 + p_2 V_2 + p_3 V_3 + \dots + p_j V_j + \dots + p_n V_n = P$$

onde p_1, p_2, p_3, p_j, p_n são as densidades de portadores das camadas 1, 2, 3, j, n respectivamente, e V_i é o volume da camada i.

Assim é possível escrever:

$$p_1 d_1 + p_2 d_2 + \dots + p_j d_j + \dots + p_n d_n = \frac{P}{A}$$

onde A é a área superficial evidentemente igual em todas as camadas

Ao se fazer uma medida obtemos um valor médio de toda a camada difundida existente, assim se esta camada tem espessura Δ_j e medimos p'_j podemos escrever por recorrência:

$$p'_j \Delta_j = p'_{(j-1)} \cdot \Delta_{(j-1)} + p_j d_j$$

onde $p'_{(j-1)}$ é a densidade de portadores medida quando a espessura da camada difundida é $\Delta_{(j-1)}$.

Se tomamos a camada mais próxima da junção apresentando os valores médios medidos como sendo os valores reais da camada é possível com a forma de recorrência dada acima reconstruir camada por camada.

Esse processo de cálculo foi utilizado tanto nas medidas de efeito Hall quanto as que utilizam a medida da resistividade, e os resultados serão vistos no próximo capítulo.

V.3.ii - Pela Compensação da Junção

Este método consiste em aplicar o fato de que na junção existe a compensação ou igualdade do número de doadores com o número de aceitadores. Este método consiste em fazer uma difusão simultânea em substratos tipo n com dopagens diferentes, medir as diferentes profundidades da junção das diferentes amostras e construir o perfil sabendo que a profundidade da junção corresponde à concentração conhecida de tipo n.

Convém ressaltar que teremos tantos pontos no perfil quantas forem as amostras difundidas, e assim isto se torna uma desvantagem pois, para termos um número razoável de pontos devemos ter um número razoável de amostras com dopagens

diferente.

Em geral os substratos já nos vem prontos e com dopagens padronizadas, e não encontramos mais de quatro a mostras com dopagens diferentes.

É possível, com crescimento epitaxial, obter muitas amostras com dopagens diferentes, porém é extremamente trabalhoso já que muitos parâmetros teriam que ser modifi-
cados.

V.3.iii - Por Medidas de Traçador Radioativo

Não utilizamos este método por necessitar de um aparato técnico mais sofisticado.

As difusões em GaAs são feitas com zinco radioativo (Zn^{65}) e a concentração de Zn (que é tomada como sendo igual a dos portadores) medida através de um detetor de radioatividade⁽¹⁷⁾.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas difusões de Zn em GaAs e $\text{Ga}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{As}$, segundo o procedimento dado no Capítulo IV e caracterizadas pelas técnicas descritas no Capítulo V.

VI.1 - Resultados Obtidos para Difusão de Zn em GaAs

A profundidade da junção foi o primeiro parâmetro a ser medido. Este uma vez conhecido, foi estudado em função da temperatura e do tempo de difusão.

O gráfico I foi obtido fazendo-se diversas difusões a diferentes tempos conservando-se a mesma temperatura, repetindo-se o procedimento para diversas temperaturas. Do gráfico I observamos a variação linear de x_j com $t^{1/2}$ como foi previsto na seção III.1.

O gráfico II mostra a variação exponencial de x_j com a temperatura de difusão T, e também nos permite calcular a energia de ativação para difusão de Zn em GaAs.

A energia de ativação para a difusão obtida foi de 1,29 ev, comparável com os valores 1,3 ev e 1,2 ev respectivamente obtidos por Panish⁽¹⁴⁾ e Matsumoto⁽²⁹⁾.

A equação empírica para as difusões de Zn em GaAs, e que regulamenta a profundidade da junção em função do tempo (t) e da temperatura (T) da difusão, obtidas a partir dos gráficos I e II é:

$$\bar{x}_j (\mu\text{m}) = 7.8 \times 10^6 (\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}) \sqrt{t} \exp \{-1.29 \text{ eV}/kT\} \quad (\text{VI-1})$$

Utilizando a equação VI-1 como a equação da reta média dos pontos experimentais, fizemos um cálculo de como estão distribuídos esses pontos em torno dessa reta, utilizando a relação de desvio médio:

$$\Delta y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N}}$$

$$\bar{y} = \bar{x}_j$$

Para cada temperatura calculamos o desvio médio Δy e o coeficiente de correlação R.

T(°C)	Δy	R
700	0,080	0,998
750	0,141	0,992
775	0,127	0,998
800	0,257	0,993

$$R = \frac{m\sigma_x}{\sigma_y}$$

$$x \equiv \sqrt{t}$$

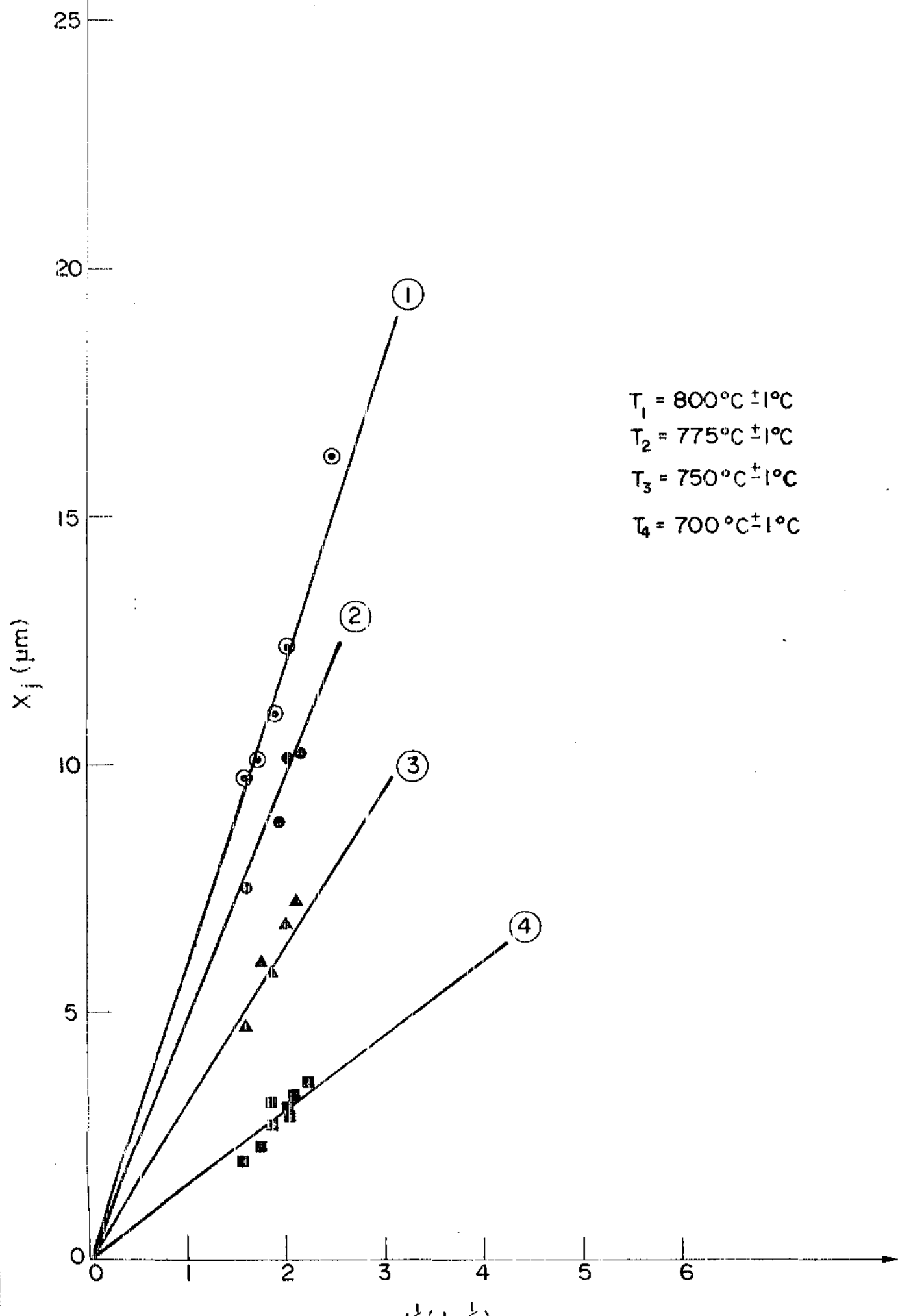
$$y \equiv x_j$$

m = coeficiente angular

σ_x, σ_y : variância dos x e dos y respectivamente

Este último confirma a relação linear de x_j $x\sqrt{t}$

A influência das instabilidades térmicas (da ordem de 1°C) na profundidade da junção, calculadas a partir da equação (VI-1), é desprezível e negligenciável em comparação com os erros do observador, sendo inferior a $2 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ para qualquer temperatura.



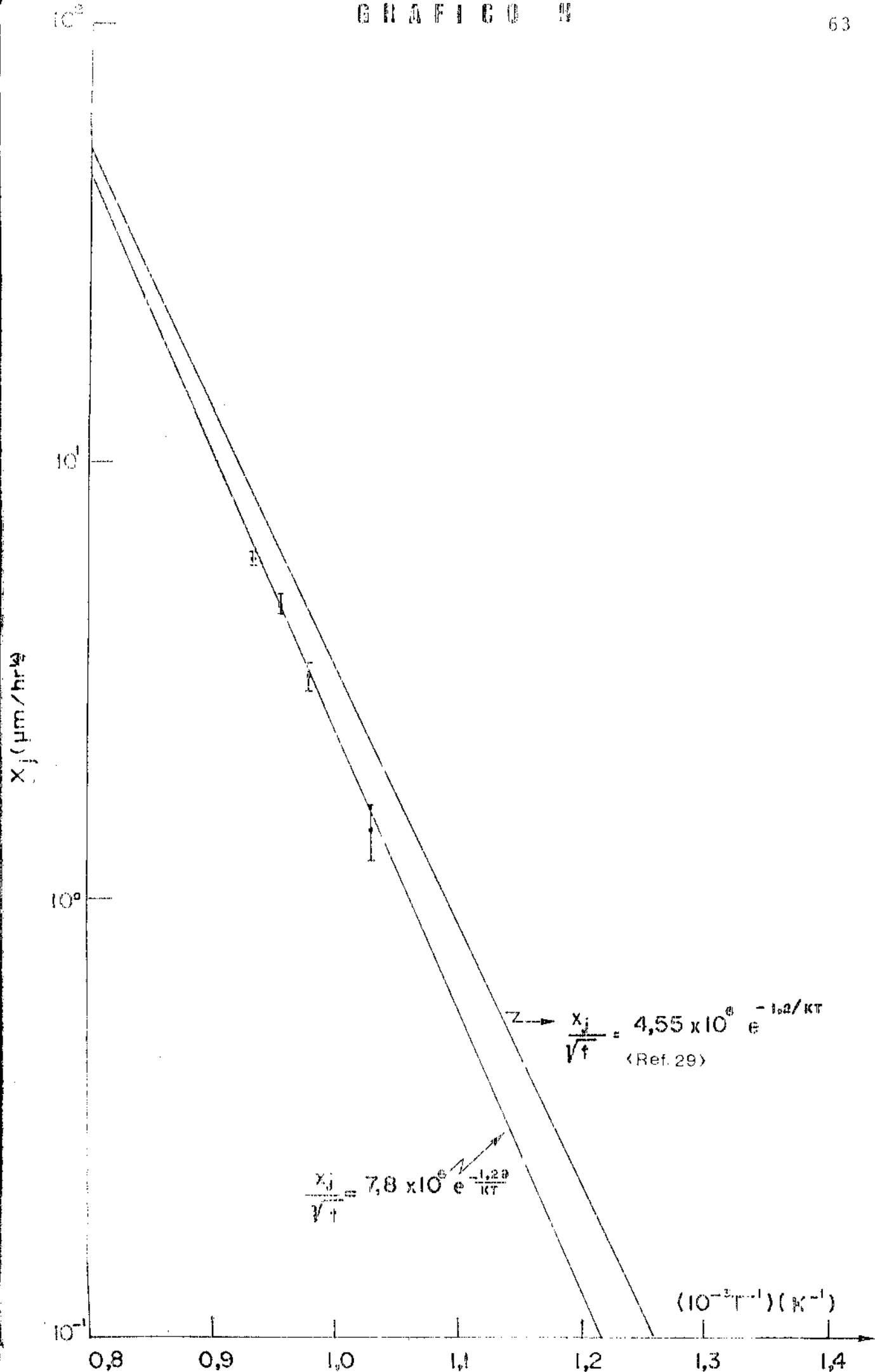
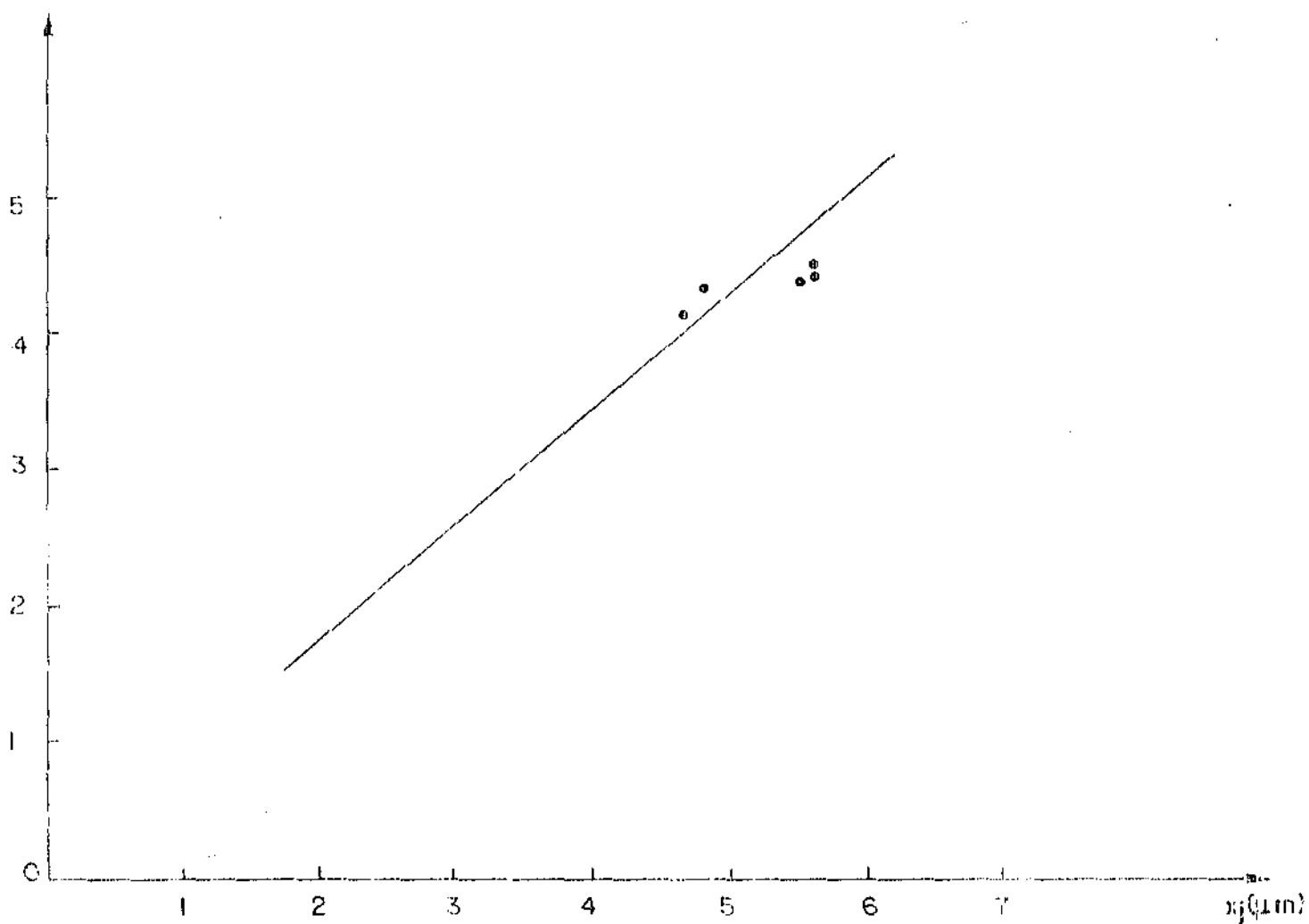


GRAFICO III



Variação da Profundidade da Junção com a pressão de Arsênico

Fazendo-se variação na quantidade de material da fonte dopante ($ZnAs_2$) obtemos variações na pressão a As_4 . Conforme a seção III-3, a profundidade da junção x_j varia com a p_{As_4} segundo a expressão:

$$x_j = A(p_{As_4})^{n/8}$$

O valor de n na expressão acima depende dos estados das cargas para os átomos de zinco. Em geral, para as difusões de Zn em GaAs tem-se $n = 2$ (30).

O gráfico III mostra a variação de x_j com $p_{As_4}^{1/4}$.

É difícil a obtenção deste gráfico já que temos limitações para a quantidade de material da fonte, bem como do volume da ampola.

Levantamento do Perfil

Para o levantamento do perfil usamos medidas da concentração em subcamadas ($\Delta x_i = 0,5$ a $2 \mu m$) da camada total difundida (x_j), obtidas por ataques químicos como descrito na seção IV-2-2.

Dois métodos de medidas foram usados: resistividade e efeito Hall. Esses dois métodos nos fornecem um valor médio da concentração de portadores de toda a camada medida. Assim, ao medirmos p , por exemplo, na camada i de espessura δ_i , mostrada na figura (VI-1), estamos medindo um valor médio de toda a camada de espessura Δi , entre a camada i e a junção.

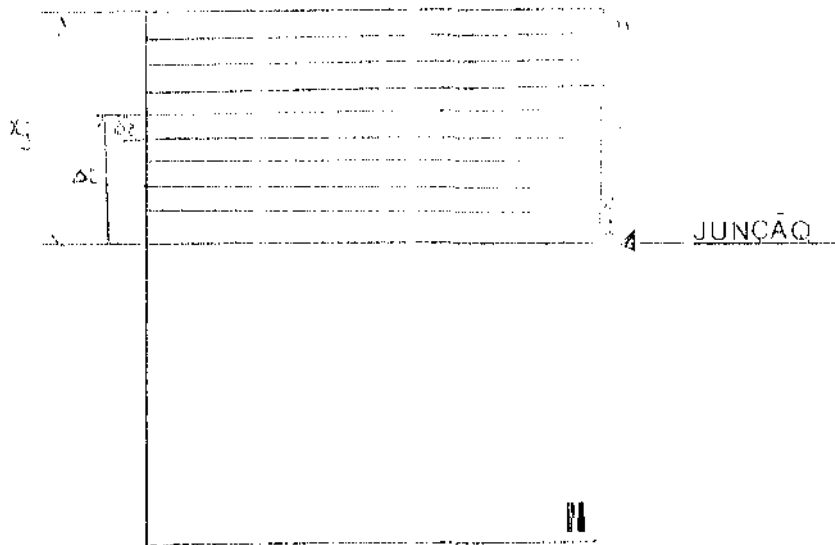


FIGURA VI 1

Para primeira camada, ou seja, na camada mais próxima da junção, supomos que o valor medido coincide com o valor real. A partir dessa camada calculamos então os valores para cada camada i .

O procedimento para o cálculo das outras camadas exige um processo de recorrência que elimine o problema de estarmos medindo um valor médio.

É sabido que o número total de portadores (p) é dado por

$$p = \sum_{i=1}^N p_i V_i$$

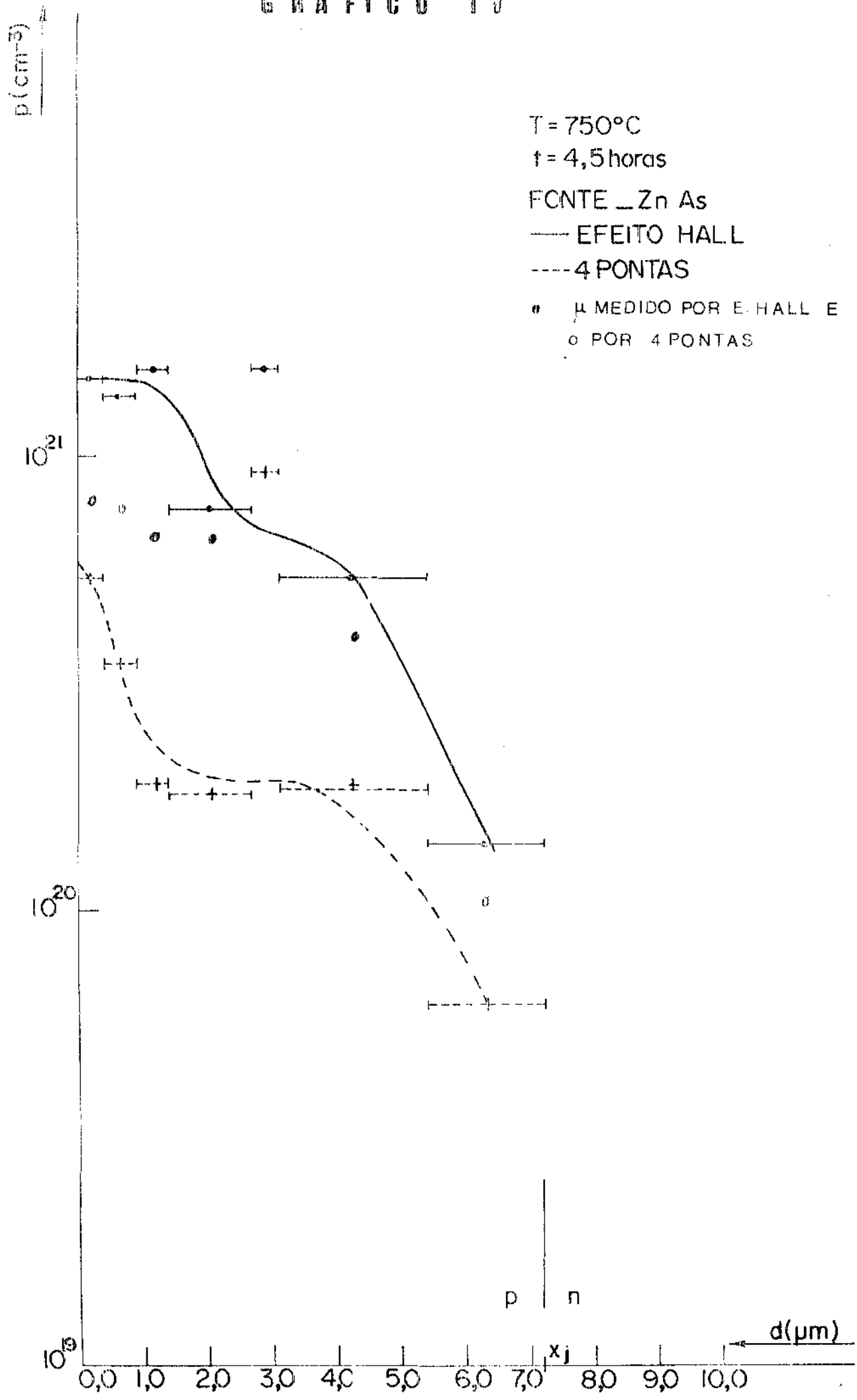
p_i : densidade de portadores na camada i

V_i : volume da camada i .

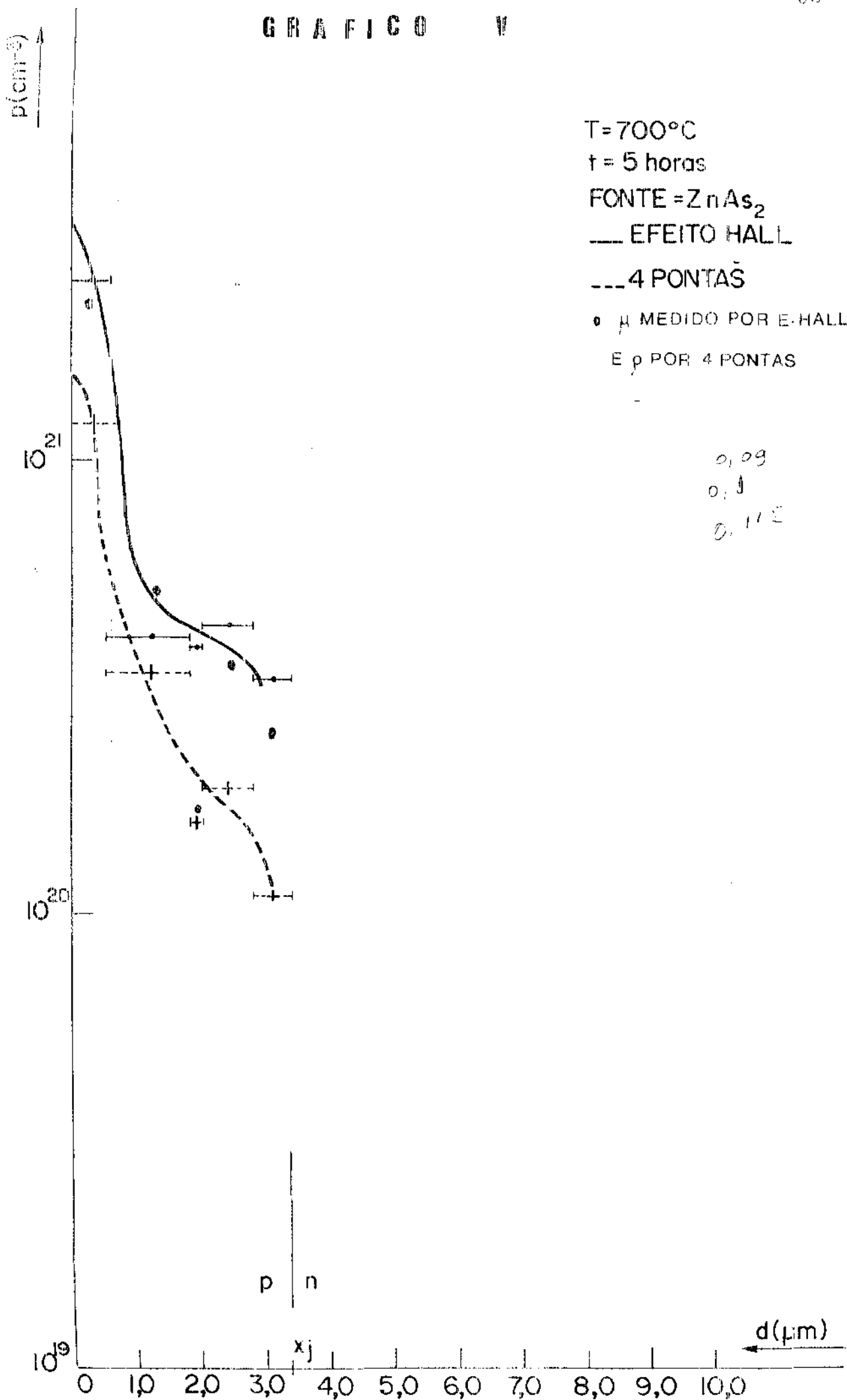
Se todas as amostras tem a mesma área A então:

$$\sum_{i=1}^N p_i \delta_i = \text{constante} \Rightarrow p_i^1 A_i = (p_{i-1}^1 A_{i-1}) + (p_{i+1}^1 A_{i+1})$$

GRAFICO IV



G R A F I C O V

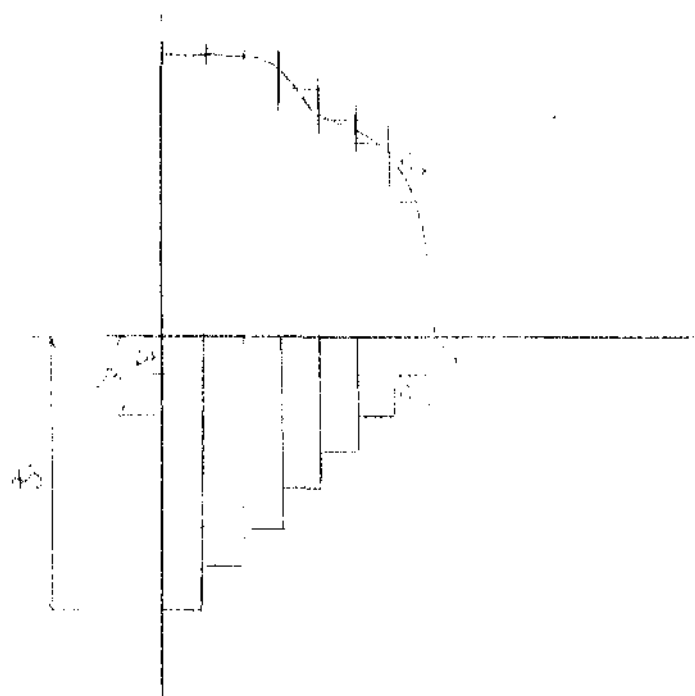


p_i^1, p_{i-1}^1 : valores da densidade de portadores medidos quando existiam i e $(i-1)$ camadas respectivamente.

Nos dois métodos de medida, o número de portadores (p) é igual ao número de aceitadores ionizados (N_a^-), que é igual a concentração de Zn no sólido, pois com a alta dopagem o semiconductor é degenerado.

$$p = N_a^- = N_a^+ = |Zn^-| = |Zn^+|$$

Os gráficos IV e V mostram os perfis obtidos para duas difusões e o esquema abaixo elucidado como foram construídos os perfis.



Ao compararmos os dois métodos de medida, notamos um "deslocamento" no perfil. Essa diferença pode ser devido ao fato de que para o método das quatro pontas utilizamos uma curva definida de modalidades, sem levarmos em conta as especificidades de cada cristal com relação à formação e distribuição

de impurezas.

Para comprovarmos este fato utilizamos os valores da mobilidade (μ) obtidos pelo efeito Hall e os valores da resistividade (ρ) obtidos pelo método das quatro pontas e calculamos o valor da concentração de portadores (p) usando

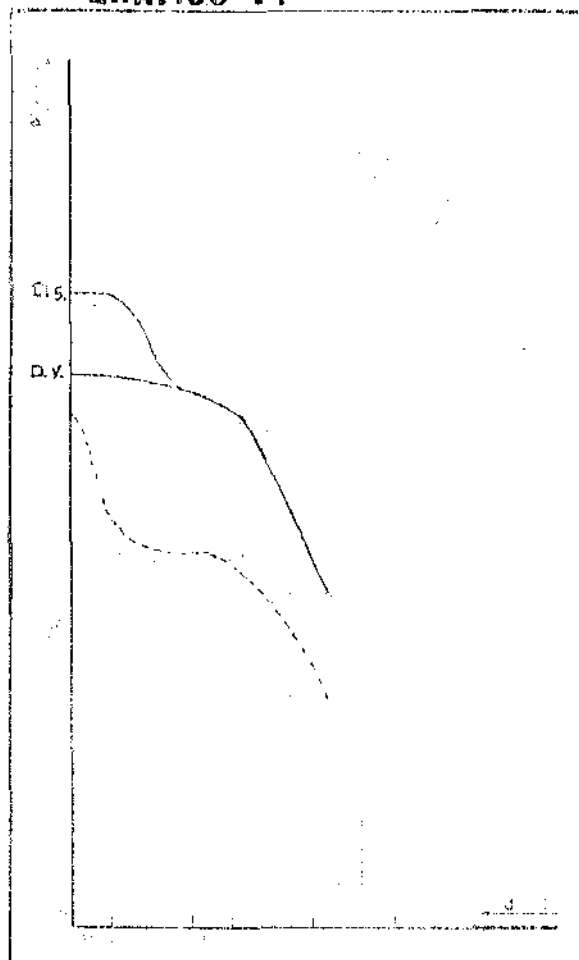
$$p = \frac{1}{\rho e \mu} \quad e = \text{carga de elétron}$$

Com isso é esperado que a curva do perfil, relativo às medidas de resistividade por quatro pontos, se desloque para superpor a curva obtida por efeito Hall:

Os resultados, mostrados nos gráficos IV e V, indicam realmente que a utilização do método por quatro pontas associado ao gráfico de $\rho \times p$ dado por Sze⁽²⁴⁾ nos fornece resultados errôneos.

A superposição das duas curvas não foi tão perfeita uma vez que utilizamos os valores médios das mobilidades para os cálculos.

Observamos no perfis anomalias quanto a variações do gradiente de concentração. Estes confirmam um comportamento em geral observado nas difusões de Zn em GaAs. Estas anomalias podem ser decorrentes do fato de que a concentração superficial não se mantém constante durante o processo de difusão. Lembremos, para esse tipo de difusão, que se a concentração superficial se mantivesse constante⁽⁸⁾ teríamos para o perfil a variação normal segundo uma função erro complementar. Notamos também que uma parte do perfil é dominada pela difusão superficial e a outra pela difusão em volume (gráfico VI).



Devido à essas anomalias, o coeficiente de difusão (D) não pode ser tomado como constante, mas dependente da concentração C. Nesse caso, não nos é permitido analisar D pelos métodos tradicionais, o que nos leva a usar o método de Boltzmann-Matano, que nos obriga a determinar o ponto $x = 0$ sobre o perfil de tal que:

$$\int_0^{C'} x dC = 0$$

Isso corresponde a fazermos com que as áreas hachuradas no gráfico VII sejam iguais.

Para a determinação de $D(C)$ utilizamos a fórmula

GRAFICO VII

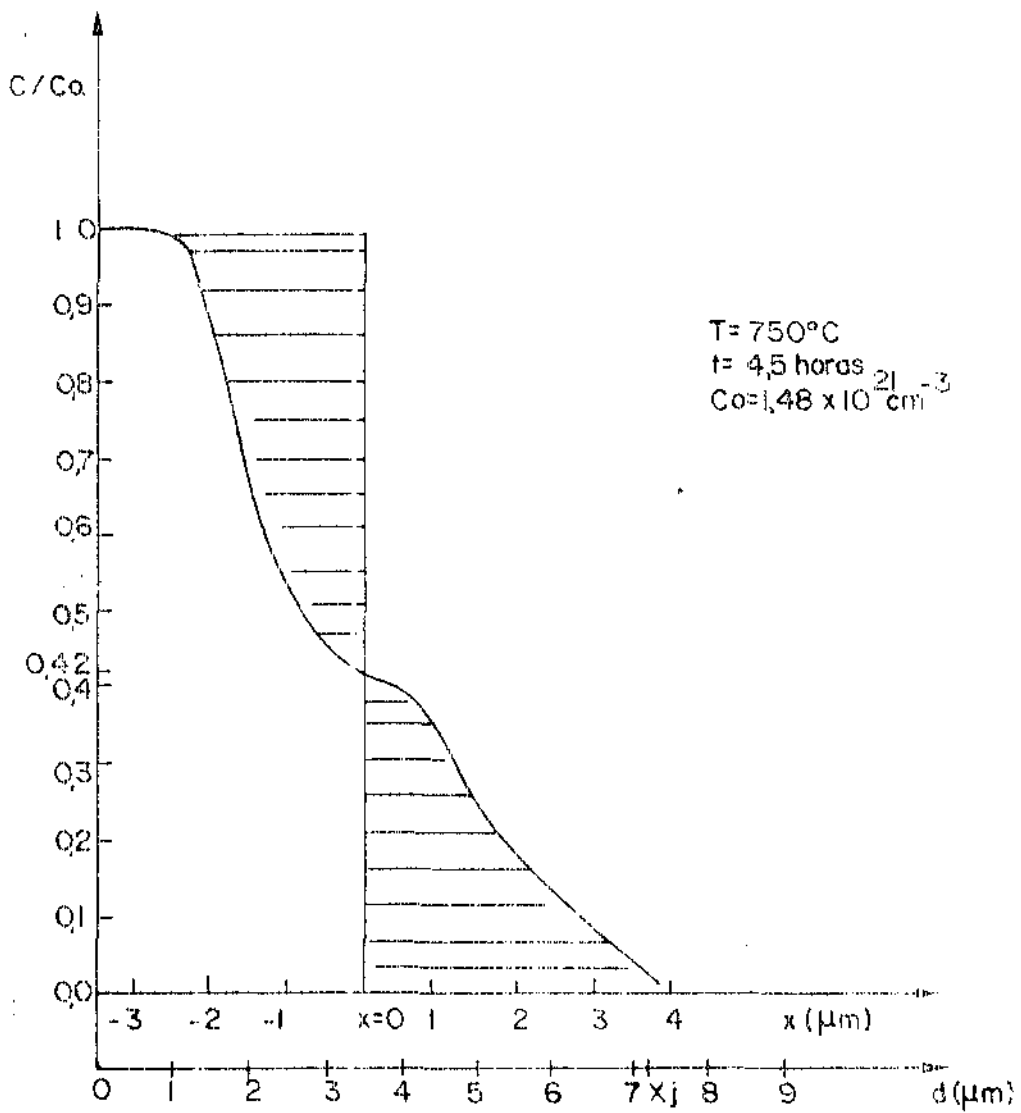


GRAFICO VIII

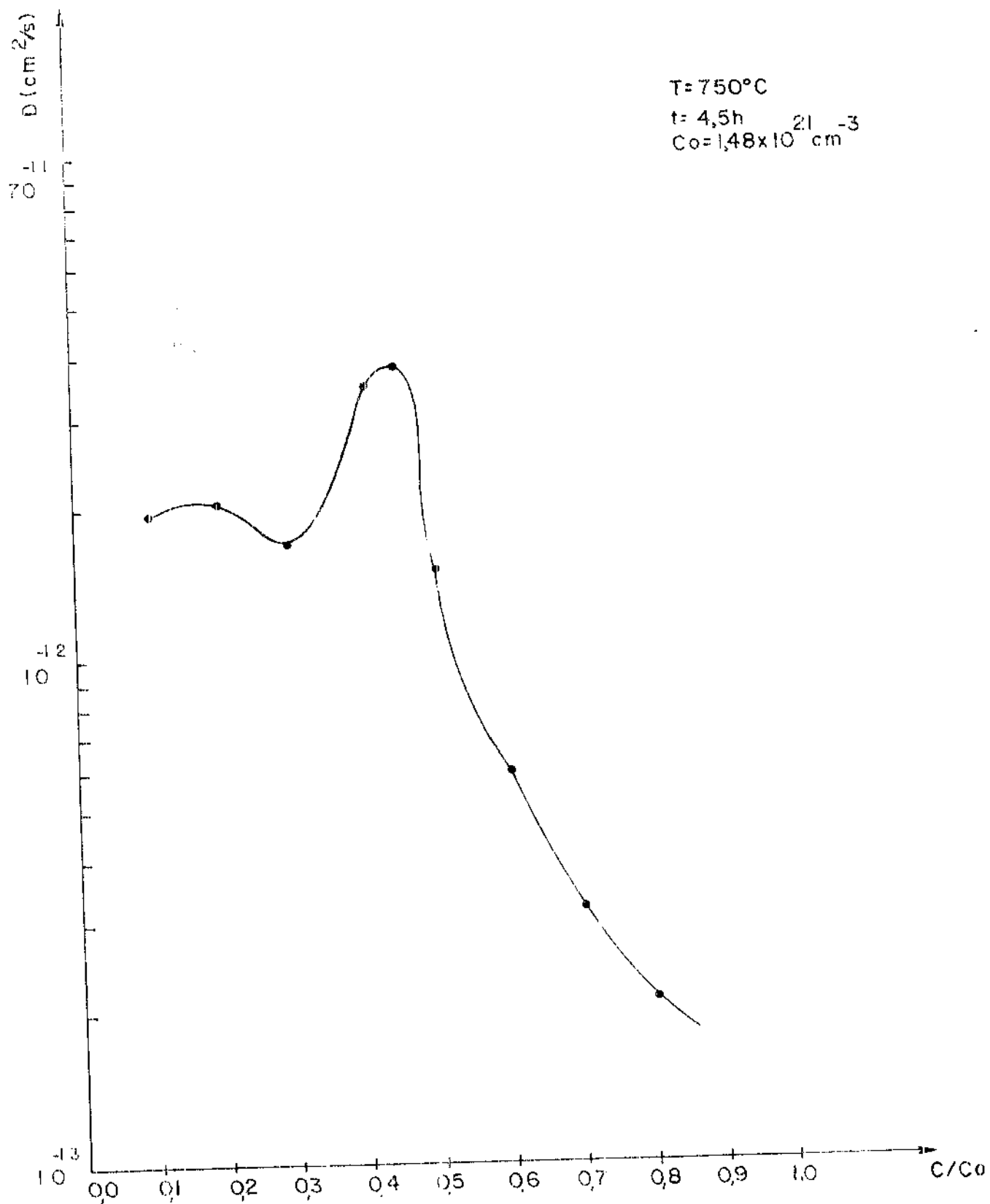
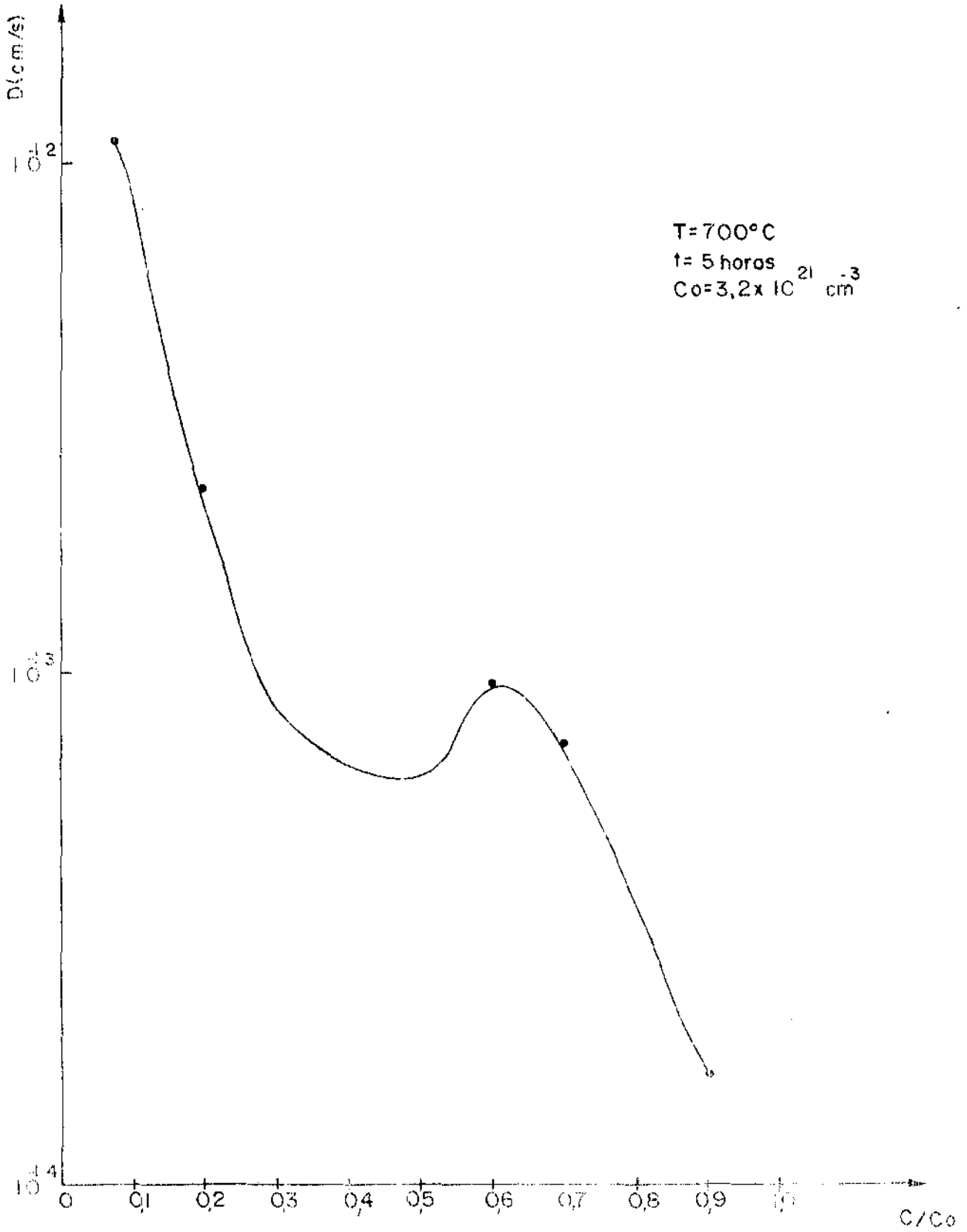


GRAFICO IX



la, obtida por Boltzmann e Matano, descrita no Capítulo II, ou seja:

$$D(C) = \frac{-1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_{C'} \int_0^{C'} x dC \quad (\text{VI-2})$$

Para o cálculo de $D(C)$, utilizamos o método numérico de Simpson de integração, e a derivada $\left(\frac{dx}{dC} \right)_{C'}$ foi obtida graficamente.

Os resultados obtidos para $D(C)$ corresponde aos perfis medidos por efeito Hall e são mostrados nos gráficos VIII e IX.

Notamos nos gráficos para $D(C)$, que as regiões acidentadas da curva corresponde nos gráficos dos perfis às regiões anômalas, ou seja nas regiões que correspondem à transição entre a difusão superficial e a difusão em volume.

VI.2 - Resultados obtidos para Difusão de Zn em Ga_{0,7}Al_{0,3}As

Utilizando para as difusões Zn em Ga_{0,7}Al_{0,3}As o mesmo procedimento usado nas difusões de Zn em GaAs obtivemos a variação de x_j com o tempo t e com a temperatura (T) de difusão; variação esta mostrada respectivamente nos gráficos X e XI.

A energia de ativação obtida foi de 1,0 ev, comprovando que a "velocidade" (x_j/\sqrt{t}) de difusão é tão mais rápida quanto maior for a percentagem de alumínio na liga⁽²⁹⁾. Para 620°C. temos:

$$\left(\frac{x_j}{\sqrt{t}}\right)_{\text{Ga}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{As}} = 3,15 \left(\frac{x_j}{\sqrt{t}}\right)_{\text{GaAs}}$$

A equação empírica que relaciona a profundidade da junção com o tempo (t) e a temperatura (T), obtidas a partir dos gráficos X e XI é:

$$x_j^{\text{al}} (\mu\text{m}) = 5,66 \times 10^5 (\mu\text{m}/\text{hr}^{1/2}) \sqrt{t} \exp \{-1,0 \text{ ev}/KT\}.$$

Não pudemos calcular o perfil de difusão, porque além de termos poucas amostras, as que conseguimos não tinham a camada com alumínio muito espessa o que torna quase impossível levantar o perfil.

GRAFICO X

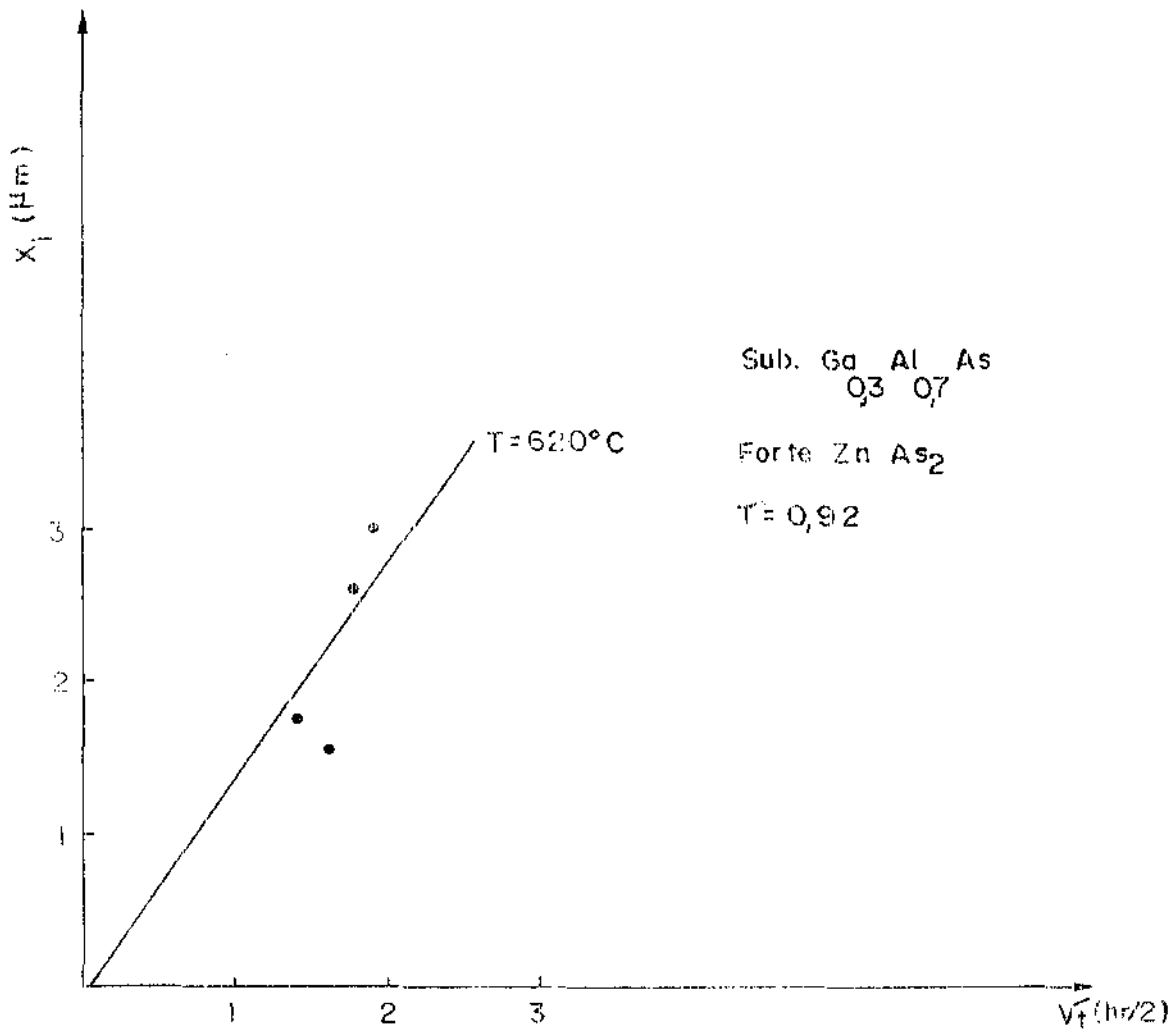
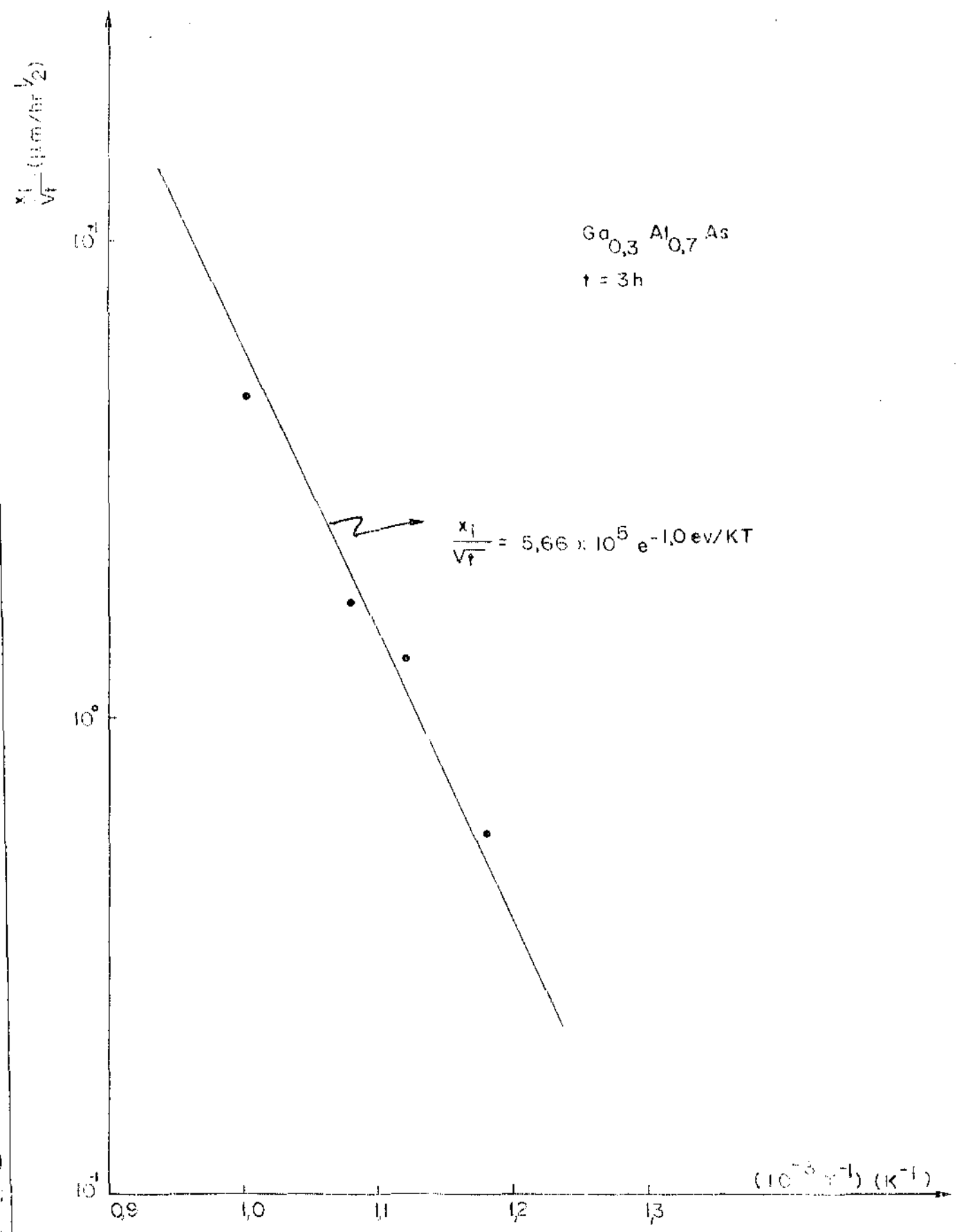


GRAFICO XI



CONCLUSÃO

Obtivemos as equações empíricas permitem controlar as difusões de Zn em GaAs e $\text{Ga}_{0,3}\text{Al}_{0,7}\text{As}$, para que essas possam ser reproduzidas.

O controle desses parâmetros nos permite associar o processo de difusão ao crescimento epitaxial na fabricação de dispositivos lasers especiais. Experiências nesse sentido já tem sido feitas, e algumas vantagens já foram conseguidas⁽³¹⁻³⁴⁾. Alguns desses dispositivos usam a difusão de Zn para obter o perfil de índice de refração para o confinamento da corrente de injeção; com isso é possível eliminar o contato de faixa tradicional e as vantagens conseguidas são: a prevenção da deformação do modo horizontal transversal e das anomalias comumente observadas na curva luz x corrente; além disso aumentam a vida útil do laser.

A associação da difusão com o crescimento epitaxial tem sido feita com alternativas, Yonezu e outros⁽³¹⁻³³⁾, construiu dispositivos de tal forma que a zona difundida alcance ou ultrapasse a zona ativa do laser.

Outros⁽³⁴⁾ preferem, através de um ataque químico, difundir uma superfície em forma de V; para a construção de qualquer desses dispositivos torna-se necessário o controle dos parâmetros da difusão.

Outros dispositivos tais como JFET IMPATT etc., poderão ser construídos com o auxílio do crescimento epitaxial e difusão.

Concluindo, esperamos que esse trabalho possa

ser de utilidade para o grupo, uma vez que procuramos sempre trabalhar dentro das especificações dos dispositivos aqui construídos.

APÊNDICE I

CÁLCULO DA SEGUNDA EQUAÇÃO DE FICK

A partir da equação para o fluxo podemos obter a segunda equação de Fick aplicando-lhe uma condição de continuidade: A taxa de material acumulada num elemento de volume ΔV é igual à taxa que entra menos a taxa que sai.

Para um elemento de volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$; a taxa acumulada é dada por:

$$\frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

A taxa que é acumulada devido à variação de concentração e portanto ao fluxo na direção x é:

$$\left\{ F_x - \left[F_x + \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right) \Delta x \right] \right\} \Delta y \Delta z = - \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} \right) \Delta x \Delta y \Delta z$$

Portanto a taxa acumulada devido ao fluxo nas três dimensões é:

$$- \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

então

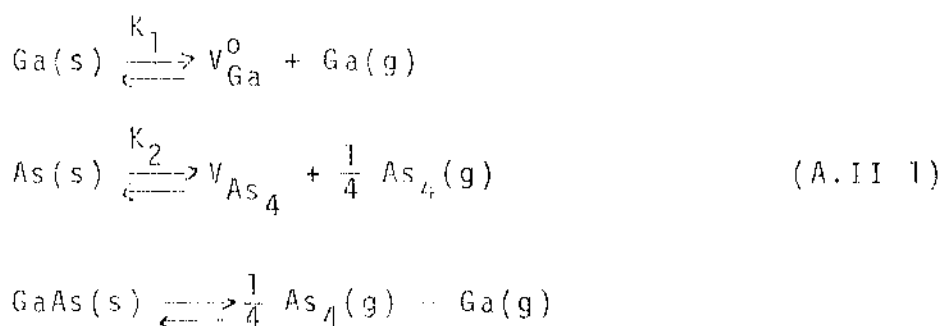
$$\frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial t} = - \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} \right) \quad (\text{AI-1})$$

Para um meio isotrópico, associando a equação para o fluxo (I-2.2) e (AI-1) obtemos:

$$\frac{\partial(x,y,z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C(x,y,z,t)}{\partial z} \right)$$

APÊNDICE II

Para difusões em GaAs podemos escrever as equações de reação:



Pela lei da ação das massas podemos escrever, para as constantes de reação K_i ,

$$K_1 = p_{\text{Ga}} [V_{\text{Ga}}^0] \quad (\text{A. II 2})$$

$$K_2 = p_{\text{As}_4}^{1/4} [V_{\text{As}_4}] \quad (\text{A. II 3})$$

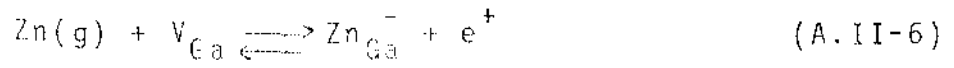
$$K_3 = p_{\text{As}_4}^{1/4} \cdot p_{\text{Ga}} \quad (\text{A. II 4})$$

De (A. II-2) e (A. II-4) obtemos:

$$\begin{aligned} [V_{\text{Ga}}^0] &= \frac{K_1}{K_3} p_{\text{As}_4}^{1/4}, \text{ ou} \\ [V_{\text{Ga}}^0] &= p_{\text{As}_4}^{1/4} \cdot \frac{1}{\gamma_p} \end{aligned} \quad (\text{A. II-5})$$

γ_p : coeficiente de atividade dos buracos

A reação de incorporação do átomo de Zn pela vacância de gálio na difusão de Zn em GaAs pode ser escrita como:



A lei da ação das massas para essa reação é:

$$\frac{[\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] \cdot [\text{e}^+]}{p_{\text{Zn}} [\text{V}_{\text{Ga}}^o]} = K_4 \quad (\text{A. II-7})$$

Quando $[\text{e}^+] = p = [\text{Zn}_{\text{Ga}}^-]$ obtemos de (A. II-7)

$$[\text{Zn}_{\text{Ga}}^-] = \left(\frac{K_1 K_4}{K_3} \right)^{1/2} (p_{\text{Zn}} p_{\text{As}_4}^{1/4})^{1/2} \quad (\text{A. II-8})$$

APÊNDICE III

Variação da Constante de Reação K com a Temperatura

Uma equação química geral pode ser escrita na forma⁽¹⁵⁾:

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0 \quad (\text{A.III-1})$$

b_i : número de moléculas B_i envolvidas na transformação química onde existem N_i moléculas B_i .

O número de N_i pode mudar como resultado da reação química entre moléculas, mas não pode mudar arbitrariamente devido a conservação do número de moléculas requerida na equação (A.III-1).

A variação do número N_i deve ser proporcional ao número de moléculas b_i que entram no balanceamento químico, isto é:

$$dN_i = \lambda b_i \quad (\text{A.III-2})$$

A condição para que haja equilíbrio, quando o volume V e a energia E do sistema são mantidos constantes é expressa através do potencial químico μ_i pela relação:

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0$$

Substituindo (A.III-2) obtemos:

$$\sum_{i=1}^m \mu_i b_i = 0 \quad (\text{A. III-3})$$

A equação (A. III-3) é a condição geral para o equilíbrio químico.

Suponhamos agora que estas moléculas B_i , de gases que consideraremos ideais, estejam confinadas num volume V e a uma temperatura T e que tenham uma energia livre de Gibbs como:

$$G = G(T, V, N_1, \dots, N_m)$$

Se ocorre uma reação química e um número b_i de moléculas de cada reagente é transformado em b_i moléculas de cada produto, então, ocorre uma pequena variação na energia livre de Gibbs dada por:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N} b_i = \sum_{i=1}^m \mu_i b_i$$

onde

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N}$$

No equilíbrio teremos:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^m \mu_i b_i = 0 \quad (\text{A. III-4})$$

Sabemos de cálculos de física estatística que:

$$Z_i = \frac{(C_i)^{N_i}}{N_i!}$$

onde Z é conhecido como a função de partição de um gás e ξ_i é definido como:

$$\xi_i = \sum_s e^{-\beta \epsilon(s)}$$

once $\beta = \frac{1}{KT}$, K = constante de Boltzmann, e a soma é sobre todos os estados s e correspondendo às energias de cada molécula i , e $E = \epsilon_1(s_1) + \epsilon_2(s_2) + \dots$

Usando cálculos de física estatística, com a função de partição podemos escrever:

$$\mu_i = -KT(\ln \xi_i - \ln N_i) \quad (\text{A.III-5})$$

Substituindo (A.III-5) em (A.III-4) obtemos:

$$\Delta G = -KT \sum_{i=1}^m b_i (\ln \xi_i - \ln N_i) = \Delta G_0 + KT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i = 0$$

onde

$$\Delta G_0 = -KT \sum_{i=1}^m b_i \ln \xi_i$$

Assim

$$\sum_{i=1}^m \ln N_i^{b_i} = \ln(N_1^{b_1} \cdot N_2^{b_2} \cdot N_3^{b_3} \cdot \dots \cdot N_m^{b_m}) = \frac{-\Delta G_0}{KT}$$

mas por definição de constante de reação temos que:

$$N_1^{b_1} \cdot N_2^{b_2} \cdot N_3^{b_3} \cdot \dots \cdot N_m^{b_m} = K_N(T, V)$$

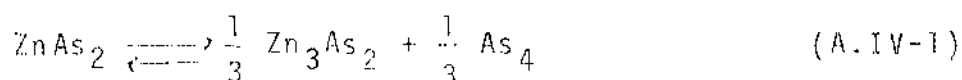
ou seja

$$K_N(T, V) = e^{-\Delta G_0/KT} \quad (\text{A.III-6})$$

APÊNDICE IV

Cálculo da Pressão de Vapor de Arsênico a partir da fonte dopante

Para o $ZnAs_2$ temos a seguinte equação de dissociação (19)



Usando a equação de Clapeyron para As_4 , considerando-o um gás perfeito, escrevemos:

$$P_{As_4} \text{ (torr)} = n_{As_4} \text{ (mol/cm}^3\text{)} RT \text{ (}^{\circ}\text{K)}$$

R : constante dos gases

Uma vez que n_{As_4} é o número de moles por volume podemos escrever

$$P_{As_4} = T \frac{R}{M_{As_4}} (m_{As_4})/V$$

Usando para R o valor de $62,3 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ torr/K. mol}$, obtemos:

$$P_{As_4} = T \text{ (}^{\circ}\text{K)} \cdot 62,3 \times 10^3 \frac{m_{As_4}/V}{M_{As_4}} \quad (A.IV-2)$$

Da equação (A.IV-1) temos

$$1 \text{ mol } ZnAs_2 \text{ correspondem } \frac{1}{3} \text{ mol de } As_4$$

portanto:

$$m_{As_4} = 3 \cdot m_{ZnAs_2} \cdot \frac{M_{As_4}}{M_{ZnAs_2}}$$

Usando 432 g e 281.5 g para a massa molecular para As_4 e $ZnAs_2$ respectivamente obtemos

$$m_{As_4} = 0,465 m_{ZnAs_2} \quad (1,0)$$

Substituindo em (A.IV-2) obtemos:

$$p_{As_4} \text{ (torr)} = \frac{T(^{\circ}K)}{10,35} m_{ZnAs_2} \text{ (mg/cm}^3\text{)}$$

$$= T(^{\circ}K) 62,3 \times 10^3 \times \frac{465}{10^3 \times 432} m_{ZnAs_2}$$

$$= T(^{\circ}K) 690,5 \times 10^{-6} m_{ZnAs_2}$$

$$= \frac{T(^{\circ}K)}{1,49 \times 10^{-3}} \times 10^{-6} m_{ZnAs_2}$$

$$= \frac{T(^{\circ}K)}{1,49 \times 10^{-3}} m_{ZnAs_2} \times 10^{-3} = \frac{T(^{\circ}K) m_{ZnAs_2}}{1,49 \times 10^{-3}}$$

$$T(^{\circ}K) m_{ZnAs_2} = 1,49$$

BIBLIOGRAFIA

1. G.M. Castellan, Físico-Química Ao Livro Técnico S.A,
2. B. Tuck, "Introduction to Diffusion in Semiconductors"
Peter Peregrinus LTD (1974).
3. P.G. Shewmon - Diffusion in Solids
Mc.Graw-Hill Book Company (1974)
4. C. Zener - Acta Cryst. 3, 346 (1950).
5. J.W.Allen - J.Phys. Chem. Solids 15, 134 (1960).
6. R. L. Longini - Solid State Electronics, 5, 127 (1962).
7. J. Crank - "The Mathematics of Diffusion"
Claredon - Press - Oxford (1975).
8. L. L. Chang and G. L. Pearson, J. App. Phys. 35, 1960 (1964)
9. L. Boltzmann - Ann Physik, 53, 960 (1864).
10. C. Matano, Japan Phys., 8, 109, (1933).
11. L. L. Chang, Solid State Electron. 7, 853 (1964).
12. A. Luque, J. Martin, and G. L. Araújo, J. Electron. Soc.
123, 249 (1976).
13. M. B. Panish and H. C. Casey Jr., J. Phys. Chem.Solids, 28,
1673 (1967).
14. M. B. Panish, and H. C. Casey Jr., Trans. of the Metal
Soc. of AIM E, 242, 406, (1968).
15. F. Reif, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics"
Mc.Graw-Hill Kogakusha LTD, (1965) pag. 318.
16. H. Rupprecht and C.Z. de May, J. Appl.Phys., 35, 1970, (1964).

17. F. A. Cunnell and C. H. Gooch, J. Phys. Chem. Solids, 15, 127, (1969).
18. L. J. Vieland, J. Phys. Chem. Solids, 21, 318, (1961).
19. V. J. Lyons, J. Phys. Chem., 63, 1142, (1959).
20. J. C. Marinace, J. Electroch. Soc., 110, 1153, (1963).
21. Philtec, "Instruction Manual and Metric Conversion table for the Model 2105-D - Gangematic System".
22. L. B. Valdes, Proc. I.R.E. 42, 420, (1954).
23. F. M. Shmits, The Bell System Tech. J. 37, 711, (1958).
24. S. M. Sze., "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience, (1969).
25. L.J. Van der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1, (1958).
26. A. Fick - Anan. of Phys., 170, 59, (1955).
27. D. L. Kendall and R. A. Huggins, J. Appl. Phys. 40 2750, (1969).
28. K. K. Shih, J.W. Allen and G. I. Pearson, J. Phys. Chem. Solids 29, 379, (1968).
29. Y. Matsumoto - não publicado.
30. L. R. Weisberg and Blanc. Phys. Rev. 131, 1548, (1963).
31. H. Yonezu, et al, Japan. J. Appl. Phys., 12, 1585, (1973).
32. K. Kobayashy, et al, I.E.E.E. J. Quantum Electronics, QE-13, 659, (1977).
33. H. Yonezu, et al, Japan. J. Appl. Phys. 16, 209, (1977).
34. P. Marschall, at al, Electronics Letters, 15, 38, (1979).