

Este Exemplar
corresponde à versão
final do Tese de Mestrado
de Física pelo autor e
aprovado pelo comissão julgadora
03-12-86
Francisco C. Prince

ESTUDO DE DIFUSÃO DE ZINCO
EM ANTIMONETO DE GÁLIO

Denis Luis de Paula Santos

Orientador: Francisco C. Prince

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

AGRADECIMENTOS

Ao professor Francisco C. Prince pela paciência e eficiente orientação.

Aos professores José Ellis Ripper Fº e Navin B. Patel pela aceitação de nosso trabalho.

À professora Maria Bony Zakia Morosini pelas discussões e cessão dos substratos de GaSb.

Aos professores Paulo D. Emmel e Salete S. Loural pela colaboração, e à Deise Pupo pelas normas bibliográficas.

Aos professores Lauro Santana Fº e Emerson Pires Leal pelo apoio e incentivo.

À Marilde T.P. Santos pela colaboração no trato com os computadores e pela revisão do texto.

Aos Técnicos Antonio von Zuben, Paulo S. Silva, Elaine von Zuben, Marcia Santos, Eneida Piza, Antonio C. Ramos, Joselino Gonçalves, Benedita Gonçalves e Claudete Pereira, responsáveis por grande parte deste trabalho.

Ao Walter Decio Andrade pelo serviço de datilografia.

Ao auxílio prestado pelas instituições: UFSCar, Unicamp e CPqD da Telebrás.

Dedico este trabalho:

À Marilde, André, Alline, Gustavo,
Luiza, Tatiana e Bruno.

À minha mãe Gercyna; aos meus ir-
mãos Milto, Elizabete, Alexandre e
Luciene; a minha sogra Maria José.

À memória de Maria Rita e do Sr.
Santos.

ABSTRACT

The diffusion of zinc in gallium antimonide was studied and a model to this diffusion was proposed, based in our experimental results compared with the solution of the transport equation of impurity.

The purpose of this study was the fabrication of optic-electronic devices. The variation of junction depth as a function of time and temperature of the diffusion was investigated in order to determine the diffusion coefficient and activation energy. The variation of acceptor concentration with the depth of diffused layer was investigated too. The experimental profiles of concentration were compared with those obtained from analytic solution of Transport Equation. We assume that the effective diffusion coefficient is dependent on the impurity concentration (Zn) and that this dependence is explained by power simple law in $n=1$ or 2 or 3 , depending upon the charge state of interstitial and substitutional zinc atom.

This study contributes to the proposal of diffusion model of Zn in $GaSb$ which involves the dissociative diffusion and a mechanism of diffusion by complex formations.

RESUMO

Difusão de zinco em antimoneto de gálio foi estudada e um modelo para esta difusão foi proposto, baseado em nossos resultados experimentais em comparação com a solução da equação de Transporte de impurezas.

Este estudo foi conduzido com o propósito de contribuir para a produção de dispositivos opto-eletrônicos. A variação da profundidade de junção relacionada ao tempo e temperatura de difusão, foi investigada para a determinação dos coeficientes de difusão e energias de ativação. A variação da concentração de aceitadores com a profundidade de junção também foi estudada. Estes perfis experimentais de concentração foram comparados com aqueles obtidos da solução analítica da equação de Transporte. Assumimos que o coeficiente de difusão efetivo é dependente da concentração de impurezas (Zn), e que esta dependência é explicada por uma lei simples de potência em $n = 1$ ou 2 ou 3 , dependendo dos estados de carga dos átomos de zinco intersticial e substitucional.

Este estudo contribui para proposição de um modelo de difusão de Zn em GaSb que envolve a difusão dissociativa e um mecanismo de difusão por formação de complexos.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1- Pressupostos.....	1
1.2- Pesquisas em GaSb.....	2
1.3- Objetivos deste trabalho.....	4
1.4- Resumo dos capítulos subseqüentes.....	5
1.5- Propriedades físico-químicas do cristal de GaSb.....	6
 CAPÍTULO II - DIFUSÃO NO SISTEMA $A^{III} - B^V$	 10
2.1- Os cristais reais.....	10
2.2- As deslocções.....	11
2.3- Defeitos termodinâmicos pontuais estáveis...	13
2.3.1- A lei de ação de massas.....	13
2.3.2- Os defeitos pontuais.....	19
2.4- O crescimento do cristal de GaSb.....	38
2.4.1- Modelo de formação de defeitos em GaSb puro.....	45
2.5- O fenômeno da difusão.....	45
2.5.1- Desordem em compostos impuros.....	45
2.5.2- Difusão de Zn nos compostos do grupo $A^{III} - B^V$	46

2.5.3- Difusão de Zn em GaSb.....	57
2.6- Modelo geral de incorporação de Zn, por difu são, no sistema A ^{III} - B ^V	59
CAPÍTULO III - MODELO PARA DIFUSÃO DE ZINCO EM GaSb.	63
3.1- A primeira equação de Fick.....	63
3.2- A segunda equação de Fick (equação de trans- porte).....	64
3.3- A difusão dissociativa e a dependência de D com o estado de carga das impurezas.....	66
3.4- A solução da equação de transporte.....	71
3.4.1- 1º caso: D = constante.....	71
3.4.2- 2º caso: D dependente da concentração - dependência linear.....	72
3.4.3- Dependência quadrática e cúbica.....	74
3.5- Solução geral da equação de transporte para D = D ₀ c ⁿ	75
3.6- Cinética do processo de difusão dissociativa	79
3.6.1- Cinética das espécies intersticiais..	80
3.6.2- Cinética das espécies substitucionais	84
3.7- Síntese do modelo de difusão.....	86
CAPÍTULO IV - MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS NA DIFUSÃO.....	88

4.1- Características dos materiais.....	88
4.2- Procedimento de polimento e limpeza.....	88
4.3- Difusão em ampola fechada.....	90
4.4- Preparação das amostras para caracterização.	95
4.4.1- Revelação química da junção.....	95
4.4.2- Caracterização elétrica.....	99
4.5- O método de 4 pontas.....	101
4.6- Técnica de desbaste de camada.....	104
4.7- Expressão da condutividade para amostra re- tangular de espessura desprezível (frontei- ras não condutoras).....	104
CAPÍTULO V - RESULTADOS EXPERIMENTAIS: INTERPRETAÇÃO E CONCLUSÃO.....	107
5.1- Introdução.....	107
5.2- Variação da profundidade de difusão em fun- ção do tempo e da temperatura.....	107
5.3- Variação da posição da junção x_j com o tempo de difusão.....	111
5.4- Dependência da difusividade com a temperatu- ra.....	116
5.5- O perfil de concentração do zinco, função da profundidade de junção.....	122

5.6- Comparação da solução analítica da equação de transporte com os resultados experimentais..	130
5.7- Interpretação dos resultados.....	138
5.8- Conclusão.....	143
5.9- Sugestões para continuidade deste trabalho..	147
APÊNDICE 1.....	150
APÊNDICE 2.....	153
APÊNDICE 3.....	162
APÊNDICE 4.....	173
APÊNDICE 5.....	182
APÊNDICE 6.....	184
BIBLIOGRAFIA.....	189

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1- Pressupostos

Nosso objetivo ao realizarmos este estudo de difusão de zinco em GaSb (antimoneto de gálio) é o de, paralelamente ao trabalho acadêmico, aprender uma técnica largamente difundida na fabricação de dispositivos semicondutores e que dada a complexidade fenomenológica em que se constitui, nos permitisse uma abordagem experimental, que se caracterizasse não só pela apresentação dos resultados de laboratório mas também uma comparação com outros trabalhos já desenvolvidos, tal que pudéssemos estabelecer uma rotina de execução de tarefas padronizadas para uma posterior aplicação na produção de dispositivos baseados na família desta liga binária.

Nos últimos anos tem crescido o interesse pelo estudo das diversas famílias de cristais binários semicondutores do grupo III-V, pois que estes cristais possibilitam a fabricação de extensa variedade de dispositivos opto-eletrônicos tais como lasers, fotodetetores, masers, leds, fets, etc., com amplas aplicações industriais.

Desde um simples diodo de junção p-n até estruturas mais complexas V.L.S.I., os dispositivos de estado sólido ocupam um papel extremamente importante na pesquisa e na tecnologia, daí a necessidade de se dominar as diversas técnicas de produção de dispositivos, entre as quais a difusão de impurezas ocupa um papel importante.

1.2- Pesquisas em GaSb

Após algum tempo de dedicação ao estudo bibliográfico, constatamos que durante alguns anos a pesquisa na área de materiais eletrônicos básicos do grupo A^{III} - B^V tem se concentrado principalmente nas ligas do arseneto de gálio, GaAs, em função das suas boas qualidades eletrônicas e físico-químicas e a demonstração que tem sido feita na literatura de suas qualidades superiores aos dispositivos de silício e germânio, não só em áreas específicas, como no caso de comunicações óticas, como em geral devido ao baixo consumo de potência e alta velocidade de processamento de informação. Na seqüência de desenvolvimento temos, também já ocupando lugar de destaque, as ligas baseadas em fosfeto de índio, InP, e antimoneto de gálio, GaSb.

Interessa-nos em particular o estudo sobre a liga binária do GaSb, base de uma série de outros materiais importantes. Nosso interesse reside no fato que alguns trabalhos publicados recentemente (1, 2, 3, 4) tem demonstrado que lasers, fotodetetores, diodos schottky etc., de GaSb e suas ligas, GaAlSb e GaAlAsSb, têm demonstrado alta eficiência quântica tanto para emissão quanto para detecção nas faixas de comprimento de onda do infravermelho entre 1,0 μm e 2,0 μm , comparável aos melhores dispositivos de GaAs e InP, o que mais interessa para as recentes pesquisas de comunicação ótica por lasers e fibras óticas, pois que estas fibras transmitem a radiação com mínima dissipação de energia na faixa de 1,3 μm e 1,5 μm .

Dificuldades no crescimento já são superadas como demonstra o trabalho de Kondo e Miyazawa que obtêm cristais de GaSb crescidos pelo método de Czochralski com baixa densidade

de deslocções, assim como os problemas de impurezas em GaSb não dopado tem sido demonstrado ser contornável através de crescimento em regiões apropriadas do diagrama de fases do Ga-Sb^(5,6,7,8,9,10).

Hilsun e Rees⁽¹¹⁾ mostraram que a liga InGaSb tem amplas possibilidades de aplicação na fabricação de diodos de efeito Gunn. Miki e Segawa⁽¹²⁾ tem demonstrado a alta qualidade dessa liga em amostras crescidas por LPE.

A pesquisa e obtenção de fibras óticas que operam otimizadamente em comprimentos de onda na faixa do infravermelho médio, em 2,3 μm e 4,3 μm , tem encontrado nas ligas quaternárias baseadas no GaSb muito bons resultados, principalmente quanto a eficiência quântica e o casamento dos parâmetros de rede com GaSb^(13,14).

Baseados na crescente importância desta liga e do seu baixo consumo de energia para o crescimento, Cientistas do Instituto de Pesquisas Cômicas de Moscou e da Academia de Ciências de Budapeste realizaram crescimento de GaSb pelo método de Bridgman sob condições de microgravidade a bordo da nave espacial soviética Salyut-6, demonstrando sensíveis melhoramentos na qualidade dos cristais obtidos, em relação a materiais obtidos pela mesma técnica em terra⁽¹⁵⁾.

Recentemente o grupo de pesquisas do Research Institute for Technical Physics da Academia de Ciências da Hungria, liderados por E. Lendvay tem publicado uma série de pesquisas em GaSb, particularmente os novos materiais denominados de pseudo-quaternários do tipo $A_x^{III} B_y^{III} C_{1-x-y}^{III} D^V$ ou $A^{III} B_x^V C_y^V D_{1-x-y}^V$ em que, aqueles baseados nos antimonídeos, tem demonstrado boa qualidade na aplicação em dispositivos de junção, tanto para produção de lasers como fotodetetores, e cuja característica im

portante é que o melhor casamento dos parâmetros de rede tem ocorrido para substratos de GaSb^(16,17,18,19).

Estes entre outros exemplos têm servido para que nos interessemos pelo desenvolvimento de pesquisa nesta liga e, em particular, pelo estudo da difusão de zinco em GaSb.

1.3- Objetivos deste trabalho

Nossa principal preocupação neste estudo é entender por quais mecanismos o zinco se difunde no GaSb e conseqüentemente, determinar a dinâmica deste processo. Para tanto propomos um modelo de difusão que dita o processo de inserção do zinco como uma fase estranha ao GaSb, baseado em estudos já divulgados na literatura para esta e outras ligas binárias do grupo III-V. A partir dos resultados experimentais, fazemos a comparação com o modelo proposto e se necessário proporemos alterações no sentido de adaptá-lo ao nosso caso particular. Consideramos como novidade neste estudo sobre GaSb, a aplicação do modelo de impurezas dissociadas com estados de carga distintos, ou não, determinando uma dependência do coeficiente de difusão de impurezas com a concentração destas impurezas, através de uma lei de potência simples, que desta maneira determina uma equação de transporte particular. A comparação da solução desta equação com nossos resultados experimentais determinará o mecanismo segundo o qual o zinco se difunde no GaSb.

Após difusão, faremos estudos de profundidade de junção e concentração de impurezas em função do tempo e da temperatura de difusão, a partir do que poderemos comparar nosso modelo.

1.4- Resumo dos capítulos subseqüentes

No Capítulo II fazemos um estudo fenomenológico tanto do cristal puro tipo p sem dopagem intencional, em que procuramos esclarecer o mecanismo básico que determina este caráter, quanto de estudos de difusões já realizadas em cristais do Grupo A^{III}B^V e em particular do GaSb. Procuramos ser o máximo abrangente no estudo daqueles defeitos que consideramos relevantes para a proposição de um modelo de difusão geral para o GaSb, além de servir de comparação para os nossos resultados experimentais. Através da utilização da lei de ação de massas, procuramos explorar as expressões mais importantes na formação dos defeitos, principalmente aquelas relacionadas com as pressões de vapor, concentrações dos reagentes e energias envolvidas na formação dos defeitos e inserção das impurezas difundentes.

Nos servimos do Capítulo III para expor e discutir de forma mais abrangente um modelo formal baseado na segunda equação de Fick, ou equação de transporte, que em princípio descreve o comportamento do zinco difundente, principalmente baseado na hipótese de que a difusividade deve depender da concentração da impureza na forma de uma lei de potência simples $D = D_0 (C/C_0)^n$, em que n deve assumir valores n = 1, 2 ou 3 como tem sido apontado na literatura para o caso do GaAs e GaSb^(20,21,22,23). Fazemos também um estudo suscinto da cinética das espécies intersticial e substitucional segundo o modelo que propomos de difusão dissociativa.

No Capítulo IV fazemos uma descrição detalhada das técnicas utilizadas na manipulação e difusão assim como dos materiais que utilizamos. Também discutimos as técnicas de caracte-

terização das amostras difundidas, por solução de ataque químico e revelação da junção e por caracterização elétrica para obtenção do perfil de difusão.

O Capítulo V é aquele em que apresentamos e discutimos nossos resultados experimentais e os comparamos com o modelo teórico proposto nos Capítulos II e III. Tiramos nossas conclusões sobre o resultado global do trabalho e fazemos sugestões para posterior desdobramento do assunto.

1.5- Propriedades físico-químicas do cristal de GaSb

Na Tabela I-1 temos a relação dos valores médios de algumas propriedades importantes do cristal com o qual trabalharemos. Na seqüência, a Figura I-1 mostra imagem da rede direta do tipo cúbica de faces centradas cujo parâmetro de rede é a_0 e os tres vetores de base da rede são:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_0}{2} (\vec{i} + \vec{j})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a_0}{2} (\vec{i} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a_0}{2} (\vec{j} + \vec{k})$$

TABELA I-1

Alguns dados úteis sobre o composto GaSb | 50 |.

	Temperatura	Unidade	GaSb
Estrutura cristalina			fcc
Parâmetro de rede		Å	6,0954
Peso molecular		g	191,48
Densidade		g/cm ³	5,619
Ponto de fusão		°C	712
Calor específico		cal/mole	5,75
Coefficiente de dilatação linear		m/°C	6,9.10 ⁻⁸
Constante dielétrica			15,7
Índice de refração			3,9
Susceptibilidade magnética	(300)	cgs	-19,2.10 ⁻⁶
Condutibilidade térmica		W/cm ² .°C	0,27
Largura da banda proibida	(300)	eV	0,715
Largura da banda proibida	(4,2K)	eV	0,813
Mobilidade de elétrons	(300)	cm ² /V.s	4000
Mobilidade de buracos	(300)	cm ² /V.s	650
Resistividade intrínseca		Ωcm	0,08
Densidade atômica		atm/cm ³	3,52 x 10 ²²

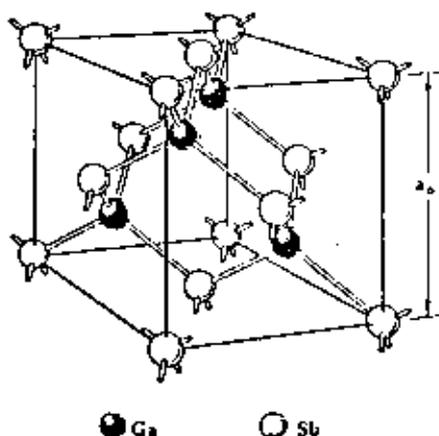


Figura I-1 - Estrutura zinblend para GaSb.

Abaixo temos os vetores de base da rede recíproca e na figura I-2 o diagrama de fases do GaSb.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a_0} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a_0} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a_0} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$$

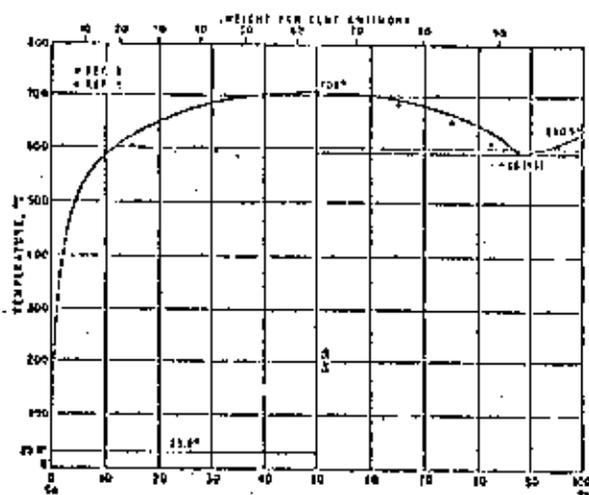


Figura I-2 - Diagrama de fase para o GaSb.

Nas Figuras I-3 e I-4 temos respectivamente um arranjo tetraédrico de átomos idênticos do vizinho mais próximo Ga ou Sb e a 1ª zona de Brillouin.

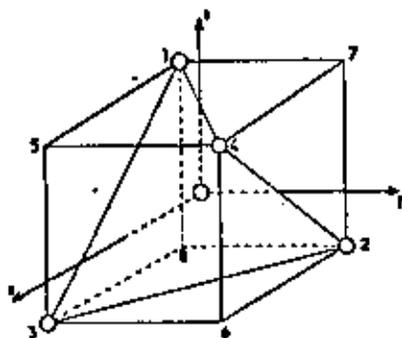


Figura I-3 - Arranjo tetraédrico para átomos de Ga ou Sb mais próximos.

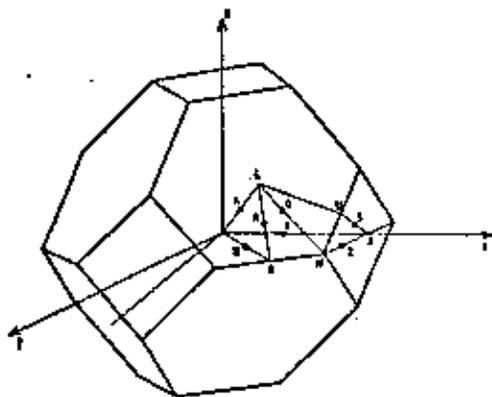


Figura I-4 - Primeira zona de Brillouin.

CAPÍTULO II

DIFUSÃO NO SISTEMA A^{III} - B^V

2.1- Os cristais reais

Os cristais fabricados na prática distinguem-se do modelo ideal, pois se compõem de um grande número de defeitos de periodicidade na repartição dos átomos na rede cristalina. Estas imperfeições da estrutura cristalina classificam-se de acordo com suas dimensões topológicas em quatro tipos: 1) Os defeitos pontuais (dimensão geométrica nula). 2) Defeitos lineares (uma dimensão). 3) Defeitos planos (duas dimensões). 4) Os defeitos volumétricos (três dimensões).

Os defeitos pontuais são as lacunas (lugares vagos na rede), os intersticiais (regiões inter-reticulares), os átomos estranhos (impurezas), os centros de cor, e as associações destes defeitos, como as bi e trilacunas e os complexos (lacunas-átomos de impurezas, átomo de impureza-átomo de impureza, etc.).

Os defeitos lineares são as deslocções e microfissuras.

Entre os bidimensionais podemos citar as junções entre grãos e máculas, defeitos de empilhamentos, as fronteiras entre as fases e as fronteiras externas.

Os volumétricos são constituídos por inclusão de fases estranhas nas cavidades microscópicas; por exemplo, quando a fase líquida servindo ao crescimento do cristal encerra uma quantidade importante de impurezas ou corpos estranhos.

Os defeitos pontuais são a variedade mais difundida

de imperfeições da estrutura de um corpo sólido, aparecendo, seja após uma elevação de temperatura do cristal (defeitos térmicos), ou após irradiação do sólido por partículas elementares de grande energia (defeitos de irradiação); aparecem ainda cada vez que a composição química desvia-se em relação a composição estequiométrica, quando se introduz impurezas dentro do cristal, por dopagem controlada ou acidentalmente, ou quando submetido a deformações plásticas.

Outro tipo importante de defeito são as deslocções que se formam após deformações plásticas a que se submete o cristal após crescimento ou ao curso de operações técnicas, como por exemplo, após polimento mecânico de superfície.

2.2- As deslocções

Entre os defeitos não pontuais mais correntes na rede cristalina, temos as deslocções, que são perturbações de formas diversas que aparecem no cristal por deslizamento de uma parte do cristal em relação a outra, em condições tais, que o número de planos atômicos destas duas partes difiram de uma unidade⁽²⁴⁾.

Os casos mais freqüentes são aqueles onde as deslocções vêm terminar na superfície do cristal, sendo possível observá-las pelas figuras que aparecem à superfície quando submete-se o cristal a um ataque químico⁽²⁵⁾.

A energia necessária para provocar a migração das deslocções é moderadamente forte. À medida que a temperatura cresce, a velocidade de deslocamento das deslocções aumenta rapidamente, o que favorece a aniquilação mútua de deslocções an-

tiparalelas ou a formação de deslocações únicas. Assim sendo, uma elevação da temperatura do cristal num recozimento prolongado, permite reduzir a densidade de deslocações e refazer a estrutura cristalina mais perfeita.

As deslocações afetam não somente as propriedades mecânicas mas também as propriedades elétricas, sobretudo dos semicondutores.

Estas influências se explicam pelas seguintes considerações:

A energia potencial da rede cristalina diminui nas regiões com deslocações, as impurezas contidas no cristal tendem a se difundir para estas regiões perturbadas e a se concentrar em torno das deslocações, criando uma atmosfera de impurezas. A concentração de impurezas próximas das deslocações é confirmada experimentalmente pelo estudo de cristais de silício dopados com cobre⁽²⁶⁾.

Quando um semi-plano reticular sofre uma deslocação, a cadeia linear de átomos é rompida, e surge uma ligação química não saturada; esta cadeia cria níveis eletrônicos localizados no espectro energético do cristal. No caso do germânio, por exemplo, estes níveis são do tipo aceitador⁽²⁷⁾.

Outro aspecto importante é que a presença de deslocações em um cristal, exerce influência sobre o processo de difusão e de recombinação dos portadores de carga. A difusão de portadores de carga pelas deslocações introduz uma diminuição de sua mobilidade. Para as densidades de deslocações, encontradas ordinariamente dentro dos cristais de germânio ($\sim 10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$), à temperatura ambiente, a redução da mobilidade pode ser desprezada⁽²⁸⁾. Os processos de recombinação são

mais sensíveis à presença de deslocamentos, afetando então a duração da vida média dos portadores minoritários. No germânio, a duração da vida média decresce linearmente, à medida que aumenta a densidade de deslocamentos⁽²⁹⁾.

As deslocamentos podem ainda afetar apreciavelmente os processos de difusão de impurezas, assim como o limite de sua solubilidade, pois estas se constituem em local de acumulação de impurezas. Assim a presença de deslocamentos aumenta a solubilidade e reduz a mobilidade destas espécies no cristal, e como as deslocamentos constituem uma fonte de geração de lacunas, a difusão de impurezas deve ser reforçada⁽³⁰⁾.

2.3- Defeitos termodinâmicos pontuais estáveis

Antes de entrarmos no estudo particular de cada defeito, vamos apresentar a lei de ação de massas, pois esta é a base para a formulação das equações de reações que vamos discutir.

2.3.1- A lei de ação de massas

Para um dado cristal com pressão, volume e temperaturas dados, a concentração de equilíbrio de defeitos pontuais corresponde a um valor mínimo da energia livre de Gibbs.

$$G = U - TS + PV \quad (2-1)$$

onde U é a energia interna e S a entropia do cristal. A ener-

gia interna U é definida como a diferença entre a energia total U_t e a energia cinética U_c do cristal, $U = U_t - U_c$.

O surgimento de defeitos pontuais ligados a uma desordem na repartição dos átomos, ou de íons no interior do cristal, conduz a um aumento da entropia do cristal chamada de entropia de configuração (S_{conf}). Além desta entropia intervem uma outra, chamada entropia térmica (S_{term}), que caracteriza o número de modos segundo o qual pode se repartir a energia vibracional do cristal. A entropia total fica então:

$$S = S_{\text{term}} + S_{\text{conf}}$$

Sabe-se que a energia livre de Gibbs é função do número de partículas constituintes do sistema. Se houver uma variação do número destas partículas, ocorre variação da energia interna, entropia e de outras características do sistema, assim como de G . Vamos definir a energia interna U para a situação em que U dependa das variáveis extensivas e da variável N_i relacionada com a energia de uma dada partícula; assim $U = U(V, S, n_i)$.

Tomando a derivada total de U :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_1 \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2-2)$$

onde:

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} ; \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} ; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$$

resultando:

$$dU = Tds - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (2-3)$$

reescrevendo a entalpia livre na forma diferencial e substituindo a expressão para dU , temos:

$$dG = dU + PdV - Tds \quad \text{ou}$$

$$dG = Tds - PdV + \sum \mu_i dn_i + PdV - Tds = \sum \mu_i dn_i \quad (2-4)$$

Num sistema em equilíbrio tem-se que $dG = 0$.

Nas condições de reação de formação dos defeitos definidos, podemos considerar a concentração molar das imperfeições muito menor que a concentração molar dos átomos constituintes no cristal A e B que ocupam as sub-redes reticulares, então:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad n_i = \text{n}^\circ \text{ de átomos que participam da reação} \quad (2-5)$$

$$\mu_i = h_i - TS_i \quad \mu_i = \text{potencial químico de cada participante} \quad (2-6)$$

h_i = entalpia parcial de i

S_i = entropia parcial de i

T = temperatura

O potencial químico é função da concentração X_i , ex-

pressão em frações de moles do componente i.

O potencial químico pode ser expresso como:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln X_i$$

enquanto a função de Gibbs é: $G = \sum n_i \mu_i^{\circ} + RT \sum n_i \ln X_i$

A variação no potencial químico numa reação é:

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta \mu = & (\sum n_i \mu_i^{\circ})_{\text{fin}} - (\sum n_i \mu_i^{\circ})_{\text{inic}} + (RT \sum n_i \ln X_i)_{\text{fin}} - \\ & - (RT \sum n_i \ln X_i)_{\text{inic}} \end{aligned} \quad (2-7)$$

$$\text{onde } (\sum n_i \mu_i^{\circ})_{\text{fin}} - (\sum n_i \mu_i^{\circ})_{\text{inic}} = \Delta \mu^{\circ} \quad (2-8)$$

ΔG° ou $\Delta \mu^{\circ}$ é a variação da função molar de Gibbs ou variação padrão da energia de Gibbs. O valor de μ_i quando a pressão parcial do constituinte é $p_i = 1 \text{ atm}$ é μ_i° . Assim, $\Delta \mu^{\circ}$ é constante para a reação considerada, porque os valores padrões dos potenciais de cada componente da reação são invariáveis. Então, no estado de equilíbrio em que $\Delta G = 0$

$$(\sum n_i \ln X_i)_{\text{fin}} - (\sum n_i \ln X_i)_{\text{inic}} = \frac{\Delta \mu^{\circ}}{RT} = \ln K \quad (2-9)$$

onde K é uma constante de equilíbrio. Reescrevendo

$$(\sum \ln X_i^{n_i})_{\text{fin}} - (\sum \ln X_i^{n_i})_{\text{inic}} = \frac{\Delta \mu^0}{RT} \quad \text{ou}$$

$$(\ln X_1^{n_1} + \ln X_2^{n_2} + \dots)_{\text{fin}} - (\ln X_1^{n_1} + \ln X_2^{n_2} + \dots)_{\text{inic}} = \frac{\Delta \mu^0}{RT} \quad \text{ou}$$

$$\ln (X_1^{n_1} \cdot X_2^{n_2} \cdot \dots)_{\text{fin}} - \ln (X_1^{n_1} \cdot X_2^{n_2} \cdot \dots)_{\text{inic}} = \frac{\Delta \mu^0}{RT} \quad \text{ou}$$

$$\ln (\pi X_i^{n_i})_{\text{fin}} - \ln (\pi X_i^{n_i})_{\text{inic}} = \frac{\Delta \mu^0}{RT}$$

$$\ln \left(\frac{(\pi X_i^{n_i})_{\text{fin}}}{(\pi X_i^{n_i})_{\text{inic}}} \right) \frac{\Delta \mu^0}{RT} = \ln K \quad \text{ou}$$

$$\frac{(\pi X_i^{n_i})_{\text{fin}}}{(\pi X_i^{n_i})_{\text{inic}}} = K_c = e^{\frac{\Delta \mu^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2-10)$$

que é a expressão da Lei de ação de massas.

Para uma reação química do tipo: $bB + dD \rightleftharpoons qQ + rR$, onde b , d , q e r são os coeficientes estequiométricos, a equação (2-10) se exprime como:

$$\frac{x_Q^q \cdot x_R^r}{x_B^b \cdot x_D^d} = K_c \quad K_c \text{ é função somente da temperatura} \quad (2-11)$$

Uma expressão alternativa, em função das pressões parciais dos constituintes, é possível, considerando a equação de estado dos gases perfeitos:

$$p_i = \frac{n_i RT}{v} = X_i RT \quad (2-12)$$

resultando:

$$\frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_B^b \cdot p_D^d} \cdot (RT)^{q+r-b-d} = K_C \quad (2-13)$$

ou então

$$K_C (RT)^{-(q+r-b-d)} = \frac{p_Q^q \cdot p_R^r}{p_B^b \cdot p_D^d} = K_P \quad (2-14)$$

Numericamente K_P tem o mesmo valor que K_C , desde que, se a reação ocorre sem variação do número de moléculas, temos:

$$q + r = b + d \quad (2-15)$$

A aplicação da lei de ação de massas pode ser feita se a concentração de defeitos pontuais é pequena. Para alta concentração, substitui-se a concentração pela atividade "a" dos constituintes, que é definida como a razão entre a pressão de vapor P_i do constituinte de uma solução dada e a pressão de vapor do mesmo constituinte no estado puro.

2.3.2- Os defeitos pontuais

Em seguida damos um resumo dos tipos de defeitos pontuais relacionadas na literatura⁽³¹⁻³²⁾, numa estrutura binária AB.

- (1) Defeito de Schottky (ou lacuna) envolvendo V_A e V_B .
- (2) Defeito intersticial envolvendo A_i e B_i .
- (3) Defeito antiestrutura envolvendo A_B e B_A .
- (4) Defeito de Frenkel (lacuna-interstício) envolvendo V_A e A_i ou V_B e B_i .
- (5) Defeito lacuna-antiestrutura envolvendo V_A e A_B ou V_B e B_A .
- (6) Defeito intersticial-antiestrutura envolvendo A_i , B_A ou B_i e A_B .

(1) Desordem lacunar ou Schottky-Wagner

A partir de posições normalmente ocupadas na rede reticular, a formação de lacunas é descrita pela equação de reação:



A formação do defeito requer uma energia G_S , que é igual a soma das entalpias livres de formação das lacunas V_A e V_B , $G_S = \sum G_V$

O estudo da formação desta desordem, é representada como uma reação de dissociação de um nó da rede, em um átomo que se evapora através da superfície no meio ambiente, ou então passa a ocupar posições avançadas na superfície aumentando o volume do sólido e uma lacuna, cuja concentração, consideramos pequena.



A escrita destas equações supõe que a fase vapor do constituinte metálico é monoatômico, enquanto o constituinte volátil está em fase vapor com moléculas tetratômicas.

A lei de ação de massas é a expressão do potencial químico para os componentes gasosos e podem ser escritos como:

$$\pi X_i^{n_i} = K \quad (2-19) \quad \text{e} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln X_i \quad (2-20)$$

substituindo a concentração do componente i em frações de moles X_i pela pressão parcial do componente i resulta:

$$\pi P_i^{n_i} = K \quad (2-21) \quad \text{e} \quad \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2-22)$$

Para as reações (2-17) e (2-18) a lei de ação de massas fica:

$$[V_A] = \frac{K_V(A)}{P_A} \quad \text{e} \quad (2-23)$$

$$[V_B] = \frac{K_V(B)}{P_{B_4}^{1/4}} \quad (2-24)$$

Em condições de equilíbrio, existe uma relação entre as pressões parciais de vapor, dada pela reação:



Cuja constante de equilíbrio é:

$$K_R = P_A \cdot P_{B_4}^{1/4} \quad (2-26)$$

Que substituída em (2-23) resulta:

$$[V_A] = \frac{K_V(A) \cdot P_{B_4}^{1/4}}{K_R} \quad (2-27)$$

o que nos permite calcular a concentração das lacunas dos dois componentes a partir da pressão de vapor do elemento volátil.

No equilíbrio podemos escrever:

$$[V_A] \cdot [V_B] = K_S = [A_A] \cdot [B_B] e^{-\frac{G_S}{KT}} = c_S e^{-\frac{G_S}{KT}} \quad (2-28)$$

A concentração de lacunas neutras de cada tipo pode ser modificada pelo controle da tensão de vapor de um dos cons

tituintes.

Assim

$$[V_A] \cdot [V_B] = \frac{K_V(A) \cdot P_B^{1/4}}{K_R} \cdot \frac{K_V(B)}{P_B^{1/4}} = \frac{K_V(A) \cdot K_V(B)}{K_R} = K_S \quad (2-29)$$

Se as desordens de Schottky se apresentam associadas teremos as mesmas equações e leis que para o caso de imperfeições isoladas e que no equilíbrio requerem a energia de formação G_S com a expressão da lei de ação de massas:

$$[(V_A, V_B)] = K_{S'} = C_{S'} e^{-\frac{G_{S'}}{KT}} \quad (2-30)$$

A relação entre as imperfeições isoladas e associadas é:

$$(V_A, V_B) \rightleftharpoons V_A + V_B ; \quad \frac{[V_A][V_B]}{[(V_A, V_B)]} = K_{DV} = C_{DV} e^{-\frac{G_{DV}}{KT}} \quad (2-31)$$

K_{DV} = constante de dissociação

As equações (2-28), (2-30) e (2-31), resultam então:

$$\frac{[V_A][V_B]}{[(V_A, V_B)]} = \frac{K_S}{K_{S'}} = K_{DV} \quad \text{ou} \quad K_S = K_{DV} \cdot K_{S'} \quad (2-32)$$

cujas energias podem ser relacionadas como:

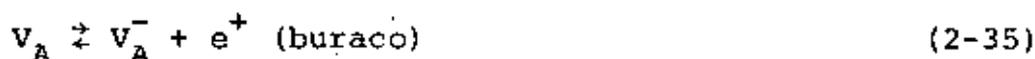
$$C_S e^{-\frac{G_S}{KT}} = C_{DV} e^{-\frac{G_{DV}}{KT}} \cdot C_{S'} e^{-\frac{G_{S'}}{KT}} \quad (2-33)$$

ou seja:

$$G_S = G_{DV} + G_{DV} \quad (2-34)$$

Observa-se da equação (2-32) que a divacância ou dilacuna é uma função somente da temperatura e não é afetada pela pressão de vapor do componente. Tem sido proposto que uma dilacuna seja o defeito responsável por uma segunda frente de difusão em InP, quando associada a um átomo de zinco (Zn), em experimentos de difusão⁽³²⁻³³⁾.

Através de reações secundárias estas lacunas podem ser ionizadas com a criação de portadores de cargas, elétrons e buracos. Então:



A estas reações correspondem respectivamente as energias de ionização E_a e E_d dos aceitadores V_A e doadores V_B e cujas concentrações são dadas pela lei de ação de massas:

$$\frac{p[V_A^-]}{[V_A]} = K_a = C_a e^{-\frac{E_a}{KT}} \text{ (buracos)} \quad (2-37)$$

$$\frac{N[V_B^+]}{[V_B]} = K_d = C_d e^{-\frac{E_d}{KT}} \quad (\text{elétrons}) \quad (2-38)$$

Um aspecto importante sob o ponto de vista do equilíbrio de defeitos, é que lacunas carregadas opostamente podem interagir de forma similar ao que acontece com lacunas neutras, como descrito pela reação (2-16) e equação (2-28). Da mesma forma podemos dizer que, para duas lacunas em estado neutro que experimentam reações posteriores, resulta:



cuja energia associada a reação é a energia equivalente a energia da banda proibida do semicondutor e cuja expressão da lei de ação de massas resulta:

$$N \cdot p = K_i \quad (2-40)$$

N = concentração de portadores de elétrons

p = concentração de portadores de buracos

Das expressões (2-37) e (2-38) resulta:

$$[V_A^-] = \frac{K_a [V_A]}{p} \quad e \quad [V_B^+] = \frac{K_d [V_B]}{N}$$

e então:

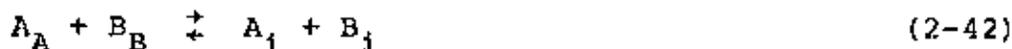
$$[V_A^-] \cdot [V_B^+] = \frac{K_a \cdot K_d}{N \cdot p} [V_A] [V_B] = \frac{K_a K_d K_S}{K_i}$$

$$[V_A^-] [V_B^+] = \frac{K_a K_d K_S}{K_i} = K'_S = C'_S e^{-\frac{G'_S}{KT}} \quad (2-41)$$

A concentração de cada defeito carregado em geral é função da concentração de impurezas na presença de fases estranhas expressas aqui em termos de K_S e do nível de Fermi, além dos níveis introduzidos na banda proibida pelas lacunas aceitadoras e doadoras através de K_a , K_d e K_i .

(2) Desordem Intersticial ou Anti-Schottky

Esta desordem é similar a desordem de Schottky, exceto porque temos intersticial de ambos os tipos envolvidos ao invés de lacunas. As reações podem ser formuladas como segue:



que resulta na expressão:

$$(A_i)(B_i) = K_i = C_i e^{-\frac{G_i}{KT}} \quad (2-43)$$

onde G_i é a soma das energias de formação de cada intersticial e K_i é a constante de desordem intersticial.

A reação (2-42) não é diretamente realizável sem que simultaneamente surjam lacunas de A e de B. Consideram-se que estas podem ser eliminadas dos cálculos, supondo que estas lacunas desapareçam rapidamente por difusão para deslocações ou superfícies livres.

As concentrações de A_i e B_i são afetadas pelas pressões de vapor dos componentes como no caso das lacunas, só que no sentido oposto. Na liga binária AB em que A na forma gasosa é um monômero e B um tetrâmero, resulta:

$$A_i \rightleftharpoons A \cdot (\text{gás})$$

$$B_i \rightleftharpoons \frac{1}{4} B_4 \quad (\text{gás})$$

$$nA_i \rightleftharpoons A_n^L + nV_i \quad (2-44)$$

$$mB_i \rightleftharpoons B_m^L + mV_i \quad (2-45)$$

Com N_i sítios intersticiais disponíveis para átomos A e B e V_i destes não ocupados. Como $[A_i] \ll N_i$ e $[B_i] \ll N_i$ com $[V_i] = N_i$, resulta:

$$[V_{i_A}] \cdot [A_n^L] = K_{i_A} [A_i]^n \quad (2-46)$$

e

$$[V_{i_B}] \cdot [B_m^L] = K_{i_B} [B_i]^m \quad (2-47)$$

$$[A_i]^n = [A_n^L] \frac{N_i}{K_{iA}} \quad (2-48)$$

$$[A_i]^n = P_{n_A} K_{i(A)} \quad (2-49)$$

e

$$[B_i]^m = [B_m^L] K_{i(B)} \quad (2-50)$$

Se $n = 1$ e $m = 4$

$$[A_i] = P_A K_{i(A)} \quad (2-51)$$

$$[B_i] = P_{B_4}^{1/4} K_{i(B)} \quad (2-52)$$

Na condição de equilíbrio supomos que haja uma interdependência entre as concentrações de $[A_i]$ e $[B_i]$ expresso na reação:



cuja constante de equilíbrio é:

$$K_R = P_A P_{B_4}^{1/4} \quad (2-54)$$

que substituída em A_i fica

$$[A_i] = K_{i(A)} \cdot K_R \cdot P_{B_4}^{-1/4} \quad (2-55)$$

e

$$[B_i] = K_{i(B)} P_{B_4}^{1/4} \quad (2-56)$$

A ionização dos intersticiais ocorre semelhantemente às lacunas:



A lei de ação de massas fica então:

$$\frac{n[A_i^+]}{[A_i]} = (K_d)_i \quad (2-59)$$

$$\frac{p[B_i^-]}{[B_i]} = (K_a)_i \quad (2-60)$$

(3) Desordem de Antiestrutura

Corresponde a substituição de dois átomos sobre cada uma das sub-redes do cristal. A equação de reação é:



cuja expressão decorrente da lei de ação de massas é:

$$[A_B][B_A] = K_A = C_A e^{-\frac{G_A}{KT}} \quad (2-62)$$

onde G_A é a soma das energias necessárias para a ocupação substitucional de cada defeito de antiestrutura.

Estes defeitos em geral são eletricamente ativos com B_A doador forma-se B_A^+ quando ionizado e A_B aceitador torna-se A_B^- . Desta forma eles podem se associar pela atração eletrostática formando um par de antiestrutura neutro, ou mesmo se associar a outros tipos de defeitos como lacunas, intersticiais e etc.

Esta associação é da forma:



resultando:

$$[(A_B B_A)] = K_{AA} [A_B] [B_A] \quad (2-64)$$

As reações de ionização destes defeitos são:



Das quais resultam as relações

$$\frac{p[A_B^-]}{[A_B^-]} = (K_a)_a \quad (2-67)$$

$$\frac{n[B_A^+]}{[B_A^+]} = (K_d)_a \quad (2-68)$$

Vamos estudar agora os grupos de desordens assimétricas que envolvem em cada caso, uma associação, duas a duas das três primeiras anteriores.

(4) Desordem de Frenkel

Consiste de um átomo de uma sub-rede que se dissocia do reticulado virando um intersticial mais sua lacuna. Como há um defeito de Frenkel para cada sub-rede temos:



ou



A reação de formação requer uma energia que é igual a soma das energias de formação de lacunas e intersticiais.

Da lei de ação de massas resulta:

$$[A_i] \cdot [V_A] = K_{F(A)} = C_{F(A)} e^{-\frac{G_{F(A)}}{KT}} \quad (2-71)$$

Com K_F a constante de Frenkel e C_S constante dependente unicamente do nº de sítios por volume (cm^3).

Considerando a desordem de Frenkel como uma associação de uma desordem de Schottky e uma anti Schottky, a equação pode ser escrita como:



ou



assim

$$[(A_i, V_A)] = K_{F'(A)} = C_{F'(A)} e^{-\frac{G_{F'(A)}}{KT}} \quad (2-74)$$

$$[(B_i, V_B)] = K_{F'(B)} = C_{F'(B)} e^{-\frac{G_{F'(B)}}{KT}} \quad (2-75)$$

A reação de dissociação pode ser escrita na forma



que é semelhante a dissociação de uma molécula gasosa com uma energia de dissociação G_{DF} . A aplicação da lei de ação de massas no equilíbrio resulta:

$$\frac{[A_i][V_A]}{[(A_i, V_A)]} = K_{DF} = C_{DF} e^{-\frac{G_{DF}}{KT}} \quad (2-77)$$

ou ainda $[A_i][V_A] = K_{DF} [(A_i, V_A)]$

resultando:

$$K_{F(A)} = K_{DF} \cdot K_{F'(A)} \quad \text{ou} \quad e^{-\frac{G_{F(A)}}{KT}} = e^{-\frac{G_{DF}}{KT}} \cdot e^{-\frac{G_{F'(A)}}{KT}} \quad (2-78)$$

ou então:

$$G_{F(A)} = G_{DF} + G_{F'(A)} \quad (2-79)$$

Com relações análogas para a outra desordem associada (B_i, V_B).

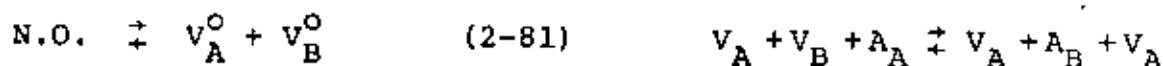
A ionização das desordens de Frenkel corresponde ao estudo que fizemos para as lacunas e os intersticiais. Com a ajuda das equações (2-18), (2-40), (2-20) e (2-54) podemos escrever para as imperfeições ionizadas:

$$[V_A^{--}][A_i^+] = \frac{K_a \cdot K_d \cdot K_f}{K_i} = K'_F \quad (2-80)$$

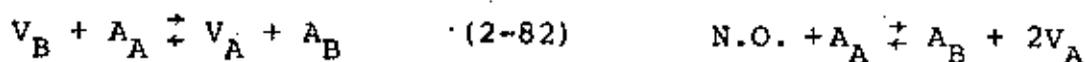
com expressão semelhante para ($V_B + B_i$).

(5) Desordem de Schottky-Antiestrutura

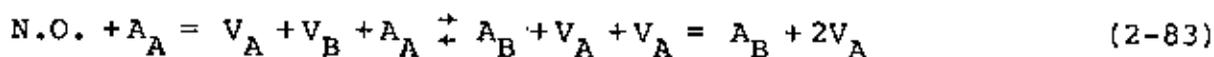
Este tipo de desordem contempla a formação de lacunas e átomos substitucionais com as seguintes equações de reações, que correspondem a um processo de 2 passos, onde N.O. significa sítios "normalmente ocupados"



ou



O acoplamento das duas anteriores resulta:



ou seja:

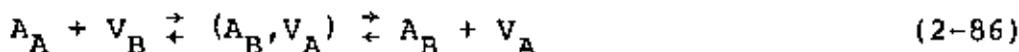


Que em verdade corresponde a interação do átomo A com sítios atômicos tornados vagos por um processo de evaporação para a superfície em que V_A^O e V_B^O são em princípio, lacunas não ionizadas.

A aplicação da lei de ação de massas leva a

$$[A_B] [V_A]^2 = K_{SA} = C_{SA} e^{-\frac{G_{SA}}{KT}} \quad (2-85)$$

Uma forma alternativa de escrever esta equação de reação é:



resultando:

$$\frac{[A_B][V_A]}{[V_B]} = K_{AB} \quad (2-87)$$

mas $[V_A][V_B] = K_S$ constante de desordem de Schottky.

Reescrevendo a equação (2-87):

$$[A_B][V_A] = K_{AB}[V_B] \quad (2-88)$$

mas $[V_B] = \frac{K_S}{[V_A]}$ que substituída na equação acima

$$[A_B][V_A] = K_{AB} \cdot \frac{K_S}{[V_A]}$$

ou seja:

$$[A_B][V_A]^2 = K_{AB}K_S = K_{SA} \quad (2-89)$$

$$C_{SA} e^{-\frac{G_{SA}}{KT}} = C_A e^{-2\frac{G_A}{KT}} \cdot C_{AB} e^{-\frac{G_{AB}}{KT}} \quad (2-90)$$

ou então:

$$G_{SA} = 2G_V + G_{AB} \quad (2-91)$$

Assim G_{SA} , a entalpia de formação do defeito lacuna antiestrutura, é a soma da entalpia de formação de duas lacu-

nas mais a entalpia de formação de imperfeição de antiestrutura.

A ionização deste defeito decorre das expressões já utilizadas anteriormente em suas respectivas equações, (2-37) e (2-67) e mais o fato que ela ocorre para 3 tipos de imperfeições.



e ainda

$$\frac{p[A_B^-]}{[A_B]} = K_{a1} \quad (2-94)$$

$$\frac{p[V_A^-]}{[V_A]} = K_{a2} \quad (2-95)$$

Resultando na expressão que supõe a presença de uma concentração de aceitadores

$$[A_B^-] [V_A^-]^2 = \frac{K_{a1} K_{a2}^2 K_{SA}}{p^3} \quad (2-96)$$

E no caso da desordem para o outro componente temos:

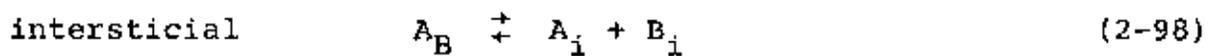
$$[B_A^+] [V_B^+]^2 = \frac{K_{d1} K_{d2}^2 K_{SA}}{N^3} \quad (2-97)$$

resultando então em uma concentração doadora. Estes defeitos correspondem em verdade a um desvio em relação a estequiometria na obtenção da estrutura cristalina.

(6) Desordem intersticial-antiestrutura

Esta é uma desordem que combina átomos intersticiais com átomos substitucionais em defeitos antiestrutas.

As reações de formação são:



Uma forma alternativa de ver esta reação é escrever:



Para a qual a lei de ação de massas resulta

$$[A_B] [B_i]^2 = K_{IA} = C_{IA} e^{-\frac{G_{IA}}{KT}} \quad (2-101)$$

A ionização ocorre a semelhança da desordem anterior

S-A, resultando numa concentração aceitadora por um lado, e doadora por outro ao se considerar o defeito envolvendo o outro componente.



com constantes dadas por

$$\frac{p[A_B^-]}{[A_B]} = K_{a1} \quad (2-104)$$

$$\frac{p[B_i^-]}{[B_i]} = K_{a2} \quad (2-105)$$

onde

$$[A_B^-] [B_i^-]^2 = \frac{K_{a1} (K_{a2})^2 K_{IA}}{p^3} \quad (2-106)$$

enquanto para a desordem $(2A_i^+ + B_A^+)$ teremos:

$$[B_A^+] [A_i^+]^2 = \frac{K_{d1} (K_{d2})^2 K_{IA}}{N^3} \quad (2-107)$$

É importante notar que todos os defeitos simétricos mais o de Frenkel produzem o efeito de compensação elétrica quan

do ionizados, de tal forma que, o cristal fica intrínseco. Enquanto para as desordens S-A e I-A a ionização faz com que os defeitos associados tenham cargas de mesmo sinal, transformando a estrutura cristalina em aceitadora ou doadora, dependendo da reação predominante.

Estas concentrações de portadores de cargas resultantes tem sido verificado corresponder a desvios de estequiometria⁽⁵⁰⁾.

2.4- O crescimento do cristal de GaSb

Estudos de difusão publicados na literatura⁽³⁴⁾, têm demonstrado que quando se difunde uma impureza A em substratos já dopados com impureza B, resulta que o limite de solubilidade de A é dependente da concentração de B, e é de se esperar que outras propriedades também sejam influenciadas. Como a produção de substratos do tipo N é obtida por suplementação de Te lúrio (Te) ao cristal puro de GaSb, e é sabido que o cristal puro de GaSb crescido estequiometricamente, sem dopagem intencional, tem níveis aceitadores em concentrações da ordem de 2 a $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, consideramos importante que seja esclarecido o mecanismo determinante deste caráter, pois será de muita valia em nossas conclusões.

Nos últimos 20 anos vários têm sido os avanços na direção não só de se entender este fenômeno, mas também de se obter cristais com melhores características físico-químicas, como baixo índice de deslocamentos, ausência de estriações, alta pureza, e etc.

Effer e Etter⁽³⁵⁾ realizaram experimentos diversos pa

ra determinar a origem do caráter aceitador do GaSb. Usando recipientes especiais de carbono vitreo, devido a sua impermeabilidade, fizeram crescimento em atmosfera oxidante para a redução de silício em compostos eletricamente inativos, como a sílica, através de refinamento por zona em atmosfera de hidrogênio. Foi adicionado argônio de alta pureza com 5 ppm de oxigênio para provocar a oxidação desejada. Técnica de purificação envolvendo aquecimento do material à temperatura um pouco acima daquela de fusão da liga, sob pressão de 10^{-5} torr foi usada principalmente para volatilizar zinco e cádmio da fusão. Experimentos de recozimento foram feitos com e sem pressão de antimônio à temperaturas de 650°C .

Destes experimentos concluíram que a influência para o caráter aceitador só poderia dever-se a perdas de antimônio, e não em razão de qualquer outro tipo de impureza. Em consequência cresceram GaSb em fusão rica em antimônio na hipótese de que a alta concentração de aceitadores devia-se predominantemente a defeitos reticulares da rede por lacunas de gálio, átomos de antimônio em posições intersticiais e átomos de gálio em sítios de antimônio. Como resultado, obtiveram redução na concentração de buracos com concentração mínima de $9,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e mobilidade de Hall de $5230 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ a 77°K , enquanto a dependência na temperatura da concentração de portadores é dominada pelo nível de energia de $0,035 \pm 0,003 \text{ eV}$ acima da banda de valência.

Posteriormente Baxter, Bate e Reid⁽³⁶⁾ fizeram difusão de lítio em GaSb tipo p para estudar sua associação com o nível aceitador residual característico do material puro (com energia de ionização a $0,03 \text{ eV}$), que aparentemente desaparece e é substituído por um nível aceitador de menor valor; segundo os

autores isto evidencia a formação de um par de íons entre o lítio doador e o aceitador duplamente ionizado; que presumivelmente seria um Ga no lugar de um Sb ($\text{Li}^+, \text{A}^{--}$).

Van Maaren⁽³⁷⁾ estudando a difusão de lítio em cristais de GaSb puros crescidos pelo método de Czochralski, e na mesma hipótese de Baxter e outros⁽³⁶⁾, chega porém a um resultado diferente.

Segundo Van Maaren e a semelhança de Baxter, quando a concentração de lítio torna-se igual a duas vezes a do defeito A, $[\text{Li}] = 2[\text{A}]$, o nível aceitador original é completamente destruído e substituído por outro nível com energia de ionização em torno de 10^{-2} eV. Concluem entretanto que a resistividade não se altera pela inclusão de $[\text{Li}] = 2[\text{A}]$ e que uma mudança na resistividade só se daria quando $[\text{Li}] = 3[\text{A}]$, visto que neste caso haveria compensação completa dos níveis aceitadores, mudando o tipo de condução de elétrons e buracos, supondo que o Li intersticial seja um doador simples. Assume então que neste caso a única possibilidade é que o defeito se dê pela formação do complexo $(\text{Li GaLi})_{\text{A}}$ permitindo a entrada do lítio Li intersticial na mesma quantidade que $(\text{LiGa Li})_{\text{A}}$ dando uma concentração final $[\text{Li}] = 3[\text{A}]$. Uma dificuldade é percebida pelos autores na explicação da incorporação de alta quantidade de lítio, da ordem de 4×10^{19} Li/cm³ e que promoveria uma rápida difusão das lacunas de Ga estando em contradição com o fenômeno de compensação, além de que é possível a formação de novos defeitos A, se este é uma lacuna de Gálio, diminuindo mais ainda as chances de compensação.

Os autores concluem que o defeito A deve ter uma estrutura mais complexa e que pode ser a associação da lacuna de gálio com um átomo de gálio na lacuna de antimônio.

Reid, Baxter e Miller⁽³⁸⁾ cresceram não estequiométricamente cristais de GaSb em fusões variando em sua composição desde aproximadamente estequiométrica até relações de proporção Sb/Ga em torno de 3/1. Usaram duas técnicas de crescimento: esfriamento por zona e puxamento de cristal. Notaram que a mobilidade torna-se progressivamente maior quando a concentração de buracos é reduzida para crescimentos em cuja fusão aumenta-se o excesso de antimônio, verifica-se que a redução na concentração de buracos é um decréscimo na concentração de defeitos ionizados e não resultado de aumento no efeito de compensação. Comparando seus resultados com aqueles de Etter e Effer, apresentam mobilidades de buracos de $6.600 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ a 78°K . Para algumas amostras tipo N dopadas com Telúrio (Te) preparadas de fusões ricas em antimônio demonstram que ocorre um aumento importante nas mobilidades de doadores correspondentes a fusões contendo 68% e 73% de antimônio com concentrações de 2 e $3,7 \times 10^{17} \text{ Te/cm}^3$ obtidas menos por compensação e mais por diminuição de aceitadores duplamente ionizados. O resultado é melhor do que para amostras de concentrações comparáveis, mas com nenhuma redução na concentração de defeitos compensados.

Van der Meulen⁽³⁹⁾ estudou a influência da direção de crescimento, composição de fusão e velocidade de crescimento sobre a ocorrência de defeitos aceitadores na fusão de crescimento de GaSb. Concluiu que um defeito simples e a existência de outras impurezas residuais como silício, zinco e cádmio não poderiam explicar os valores obtidos para algumas propriedades como coeficiente de difusão, concentração relativa de lacunas e coeficiente de autodifusão para o sub-reticulado do gálio.

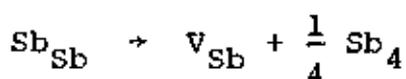
Desta forma admite que das dez possíveis combinações entre as desordens de Schottky (V_{Ga} e V_{Sb}) e defeitos de anti-

estrutura (Ga_{Sb} e Sb_{Ga}) somente duas são possíveis e uma delas (Sb_{Ga} , V_{Sb}) com alto grau de dissociação torna-se incapaz de dar a estabilidade necessária para o defeito. Resultando então que, considera o complexo (Ga_{Sb} , V_{Ga}) como a única possibilidade de explicação para o caráter aceitador do GaSb.

Num artigo importante de 1970, Allegre, Averaas e Bougnot⁽⁴⁰⁾ aplicam processos térmicos para evaporação de antimônio de amostras não dopadas de GaSb crescidas pelo método de Czochralski. Baseados nos dados experimentais acumulados por outros pesquisadores, os autores propõe como modelo de impureza aceitadora residual para o GaSb a formação do complexo (V_{Ga} , Ga_{Sb}). Com a evaporação de Sb observa-se um aumento do número de aceitadores sem variação da posição de seu nível de energia (≈ 35 meV), o que pode ser atribuído a criação de novos defeitos residuais decrescendo a resistividade do cristal. Mas para tempos de evaporação curtos observa-se um decréscimo na concentração de aceitadores. Quando recozimento da amostra é feita na presença de sobrepressão de antimônio, não só se impede a criação de novas lacunas V_{Sb} , como diminui a concentração inicial de aceitadores. A conclusão deste trabalho indica que ao se formar a lacuna de antimônio, um átomo de gálio deixa uma lacuna V_{Ga} e ocupa a lacuna V_{Sb} formando a associação (V_{Ga} , Ga_{Sb}), duplamente ionizada aceitadora.

Num artigo posterior, Brescansin e Fazzio⁽⁴¹⁾ usando o modelo teórico de agregado molecular SCF-MS-XaC com aglomerados contendo 17 átomos, realizam um estudo sobre a estrutura eletrônica das lacunas simples de Ga e Sb no GaSb, e obtêm para V_{Ga} um nível três vezes degenerado, ocupado por três elétrons localizado próximo ao centro do Gap, similarmente ao que ocorre para V_{Ga} em GaAs⁽⁴²⁾. No caso da lacuna de Sb, chegaram a

dois níveis de impurezas: um três vezes degenerado ocupado com um elétron localizado no Gap próximo ao fundo da banda de condução e o outro não degenerado, ocupado com dois elétrons próximo ao topo da banda de valência. Os autores acreditam que estes níveis de impureza da lacuna V_{Sb} possam ser responsáveis pelo decréscimo no número de portadores de buracos no cristal e que são ativos no começo do recozimento do GaSb não dopado realizado por Alegre e outros, que corresponderia a formação de lacunas de Sb.



sem que ainda se formasse o defeito de antiestrutura



D'Olne Campos, Gouskov e outros⁽⁴³⁾ realizaram medidas de efeito Hall e resistividade em amostras de GaSb e GaInSb para estudar fenômenos de transporte devidos a aceitadores residuais. Cresceram amostras pelo método de Czochralski a partir de fusões estequiométricas, e determinaram concentrações de aceitadores $p = \frac{1}{R_{Hq}} = 1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 300 °K. No sentido de reduzir as perdas de antimônio para diminuir a concentração de defeitos aceitadores, os autores cresceram GaSb em fusão rica em Gálio (95% Ga e 5% Sb) a baixas temperaturas ($T = 480 \text{ }^\circ\text{C}$), obtendo amostras com concentrações $N_D = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $N_A = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Em relação ao crescimento de camadas epitaxiais vamos citar alguns trabalhos importantes relacionados com a ori-

gem dos aceitadores residuais e suas concentrações.

Woelk e Benz⁽⁴⁴⁾ cresceram camadas de GaSb pelo método de LPE em substratos (111) e (100) a partir de fusões ricas em gálio e antimônio. Através de medidas de fotoluminescência comparadas com trabalhos de outros pesquisadores, estima que das fusões ricas em gálio obtêm amostra com concentração de aceitadores menor que $3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Considera que mais importante para a pureza do GaSb obtido por LPE é a temperatura de crescimento, do que a composição da solução, desde que crescimento em fusão rica de antimônio exige alta temperatura, permitindo a contaminação das camadas com maior facilidade.

Miki e Segawa⁽¹²⁾ num comunicado de 1974 demonstram a possibilidade de se obter GaSb não dopado tipo N a partir da solução de GaSb com excesso de Gálio. Crescendo camadas com orientações (111) e (100), concluíram que na direção (100) se obtém as menores concentrações cujos melhores resultados são, (100) tipo N com $N = 3,8 \times 10^{15}$ doadores/cm³ e mobilidade $7.700 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ a 400°C e (100) tipo p com $p = 1,1 \times 10^{16}$ aceitadores/cm³ e mobilidade $620 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ a 445°C .

Capasso e Panish⁽⁸⁾ cresceram e caracterizaram camadas de GaSb por LPE e obtiveram amostras tipo N com baixas concentrações. Crescendo camadas em soluções ricas em gálio com temperaturas variando de 300°C a 375°C obtiveram concentrações de doadores variando entre 5×10^{14} doadores/cm³ a 8×10^{15} doadores/cm³. Os autores têm usado pequenas quantidades ($<1 \mu\text{g}$) de telúrio para obterem amostras compensadas em soluções ricas em gálio.

Uma aplicação importante foi realizada por Benz, Lutz e Hildebrand⁽⁹⁾ através de crescimento de camadas por LPE em fusões ricas em gálio entre 370°C e 400°C orientadas em (100).

Com dopagens controladas de Te os autores conseguem crescer camadas intrínsecas por efeito de compensação de Te, com espessuras que variam desde 5 até 20 μm . Diodos pin foram produzidos com espessura de 20 μm e voltagem de breakdown de 95 volts. As camadas intrínsecas em GaSb são da ordem de 10^{-13} cm^{-3} a 300 $^{\circ}\text{K}$, segundo cálculos teóricos.

2.4.1- Modelo de formação de defeitos em GaSb puro

Allegre⁽⁴⁰⁾ realizou um estudo sistemático da formação do defeito aceitador que caracteriza a condução de cargas no GaSb puro. Baseado neste modelo, até agora confirmado experimentalmente ao longo do estudo bibliográfico que fizemos, vamos assumir que o GaSb puro é do tipo p e a impureza aceitadora é o complexo $(V_{\text{Ga}} \text{Ga}_{\text{Sb}})$, lacuna de Gálio associado ao defeito de antiestrutura átomo de gálio em lacuna de antimônio, duplamente ionizado a 300 $^{\circ}\text{K}$, e cuja concentração pode ser controlada por crescimento do cristal ou de camada epitaxial, em fusões ricas em gálio a baixa temperatura ou ricas em antimônio a altas temperaturas, limitadas pelo ponto eutético de 590 $^{\circ}\text{C}$.

2.5- O fenômeno da difusão

2.5.1- Desordem em compostos impuros

A desordem em compostos impuros é geralmente da mesma natureza como nos compostos puros, embora existam outros tipos envolvidos; podemos citar o efeito de solubilidade resul-

tante da existência de espécies carregadas opostamente, o processo de incorporação substitucional-intersticial, a incorporação por desordem de Schottky modificada (dilacuna) A e B etc.

Os átomos estranhos dispersos numa dada rede cristalina devem igualmente ser considerados como defeitos na estrutura do cristal. Estes átomos estranhos podem se situar nos nós da rede constituindo então soluções sólidas de substituição, ou nos interstícios, formando soluções sólidas de inserção. Por outro lado os átomos estranhos se associam a átomos estranhos de mesma espécie ou a outros defeitos pontuais (lacunas, átomos intersticiais de outras espécies) para formar diferentes complexos.

2.5.2- Difusão de Zn nos compostos do grupo $A^{III} - B^V$

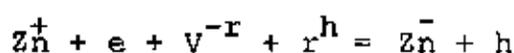
Os trabalhos de Cunnell e Allen⁽⁴⁵⁾ e Cunnell e Gooch⁽⁴⁶⁾, foram os primeiros trabalhos sobre difusão de zinco em GaAs. Demonstraram que a repartição de concentração do zinco difundido não corresponde a uma solução em função erro da equação de difusão, porque a curva de concentração comporta um platô. Num artigo posterior, Allen⁽⁴⁷⁾ afirma que esta particularidade da curva demonstra um mecanismo complexo no processo de difusão de zinco. Allen assume que quando a concentração é grande, somente uma parte dos átomos de zinco se acham no estado ionizado e o fluxo de difusão comporta então dois componentes: um fluxo de átomos neutros caracterizados por um grande coeficiente de difusão e que predomina na região superficial do cristal, e um fluxo de íons negativos onde o coeficiente de difusão é menor e que predomina a maiores profundidades.

As idéias de Allen fornecem uma boa interpretação qualitativa satisfazendo a repartição do zinco observada ; mas somente se a ampola selada onde é realizada a difusão não contiver arsênico puro; em presença deste observa-se o desaparecimento progressivo da zona com concentração constante (platô) e um crescimento da concentração superficial à medida que se faz crescer a pressão de vapor de arsênico na ampola. Goldstein⁽⁴⁸⁾ demonstrou, por outro lado, que na rede de GaAs todos os átomos de zinco se acham no estado de íons. Ele admite que a anomalia da curva das concentrações poderá prover uma reação no cristal fazendo surgir compostos Zn_3As_2 . Tem-se observado que a difusão do zinco no GaAs⁽⁴⁸⁾ faz surgir uma precipitação na rede de uma segunda fase, que se localiza sobre as deslocações e nucleado entre os grãos; entretanto a composição química desta segunda fase não foi até agora elucidada, e é possível que sua existência determine o caráter particular da repartição do zinco no arseneto de gálio.

Black⁽⁴⁹⁾ tem estudado a repartição da concentração de zinco, e por comparação com medidas elétricas, tem concluído que a concentração de zinco diminui bruscamente nas proximidades da junção p - n. Este resultado e os obtidos no estudo da degradação de diodos túnel, tem sugerido à Lonjine^(51) que o zinco se acha na rede de GaAs sob duas formas diferentes: uma parte sob a forma de aceitadores ionizados uma vez ocupando os lugares vagos da sub-rede do gálio, e a outra parte, sob a forma de íons doadores divalentes ocupando os interstícios. Sendo estes últimos que determinam a cinética do processo de dopagem por difusão, tendo em vista o grande valor do coeficiente de difusão. Entretanto o campo elétrico criado pela junção p-n que se forma opõe-se a difusão destes íons positivos. Polarizando-

se a junção no sentido direto reduz-se a altura da barreira de potencial existente entre as partes n e p do cristal, os íons de zinco intersticiais passam então à parte n, se fixando sobre as lacunas, compensando parcialmente os doadores e provocando a degradação do diodo à efeito túnel.

Esta hipótese de Longine é a origem da noção do mecanismo dissociativo da difusão do zinco⁽⁵¹⁾. Neste estudo leva-se em consideração a mudança dos átomos de zinco entre os nós regulares da rede ($Zn^{\bar{}}$), e os sítios intersticiais (Zn^{\dagger}) que se descreve pela reação:



r = carga possuída pela lacuna da sub-rede do Ga

e = elétron

h = buraco

Partindo-se desta reação pode-se determinar uma expressão para a constante de equilíbrio que é

$$k = \frac{p^{2-r} N_s}{N_I N_V}$$

Weisberg e Blanch⁽²⁰⁾ aplicaram o modelo de Longini para a difusão de zinco no GaAs, fazendo a hipótese de que D varia com a primeira, segunda ou terceira potência da concentração de impurezas, dependendo do estado das cargas das espécies substitucional e intersticial; consideram que a difusão se dá por ionização simples tanto para o zinco substitucional (+1) co

mo para o zinco intersticial (-1). Estimaram ainda que a concentração de zinco intersticial é algumas ordens de grandeza menor que a substitucional.

Maruyama⁽²⁵⁾ estudando a difusão de zinco em GaAs contendo deslocações de 0 a 10^8 cm^{-3} a várias pressões de arsênico conclui que: sem pressão de arsênico a difusão na presença de deslocações é rápida e um grande número de deslocações proporcionais ao quadrado da concentração de zinco é induzida na camada difundida. Para difusão sob alta pressão de vapor de arsênico, a geração de novas deslocações é suprimida em rasas camadas de difusão enquanto em camadas profundas, em torno de 40 - 60 μm , a densidade de deslocações é subitamente acrescida, acompanhada de rápida difusão; observou também a existência de ZnAs nas camadas difundidas.

Mais recentemente Chiang e Pearson⁽⁵²⁾ tem publicado um estudo das propriedades de lacunas em arseneto de gálio. Eles estabeleceram que as lacunas sobre os sítios da sub-rede de arsênico se comportam como doadores a um só nível de ionização, enquanto que as lacunas de Ga são aceitadores a um só nível de ionização. Suas conclusões foram tiradas do estudo da repartição da concentração dos portadores de cargas nos cristais de GaAs, submetidos a recozimento em atmosfera de vapor de arsênico sob diferentes pressões. Os doadores tem alta concentração superficial próximo a superfície e os aceitadores tem baixa concentração superficial, mas se estendem mais a fundo no cristal.

Observam ainda que sendo o raio covalente do As ($r_{\text{As}} = 1,18 \text{ \AA}$) menor que o do gálio ($r_{\text{Ga}} = 1,26 \text{ \AA}$), existe consistência no fato que a difusão de ambas lacunas e impurezas no sub-reticulado do Ga, seja mais rápida do que aquelas do

sub-reticulado do As (ainda que baseado somente no fator geométrico). Na Figura II-1 temos o comportamento líquido do nível de dopagem de background, onde se observa uma região compensada correspondendo a uma região de mínimo na concentração de doadores.

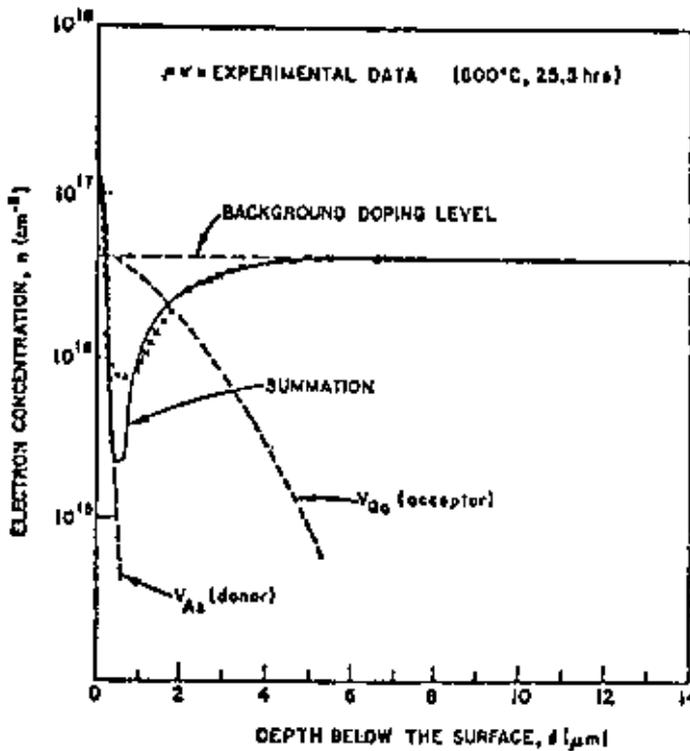


Figura II-1 - Resultados obtidos por Chiang e Pearson obtidos para lacunas em GaAs. (52)

Panish⁽⁵³⁾ tem considerado que para se estudar a difusão de Zn em GaAs é necessário considerar o sistema como um ternário Zn - Ga - As e que para se estudar a solubilidade de Zn em GaAs deve-se levar em conta o diagrama das fases Zn - Ga - As.

Reiss, Fuller e Morin⁽⁵⁴⁾ pela primeira vez apresentaram um trabalho onde se analisam os efeitos da formação de complexos na difusão e solubilidade de impurezas em semicondu-

tores. Verificaram que a solubilidade de um doador aumenta com o nível dopante aceitador como no caso de lítio em germânio, silício e cobre em germânio e silício dopado com elementos do grupo III-V.

Vaskin e Uskov⁽⁵⁵⁾ num trabalho teórico sobre difusão de impureza A em semiconductor já dopado uniformemente com impureza B, estuda as condições para a formação de complexos e como estes afetam os perfis de difusão. Obtêm soluções para a equação de difusão tomando em conta a formação de complexos entre a impureza A que se difunde a partir de uma fonte constante, com a impureza B que se supõe não evaporar. São estabelecidos dois casos limites para a solução: fortes e fracas formações de complexos. Considerando que a formação de complexos pode se dar por variados tipos de interação, entre eles, a atração elétrica, interações de troca direta entre impurezas, interações de troca direta via átomos do material hospedeiro, etc; as soluções são da forma gráfica como na Figura II-2a onde observa-se que devido a interação entre A e B nas proximidades da superfície surge uma espécie de vácuo de impurezas B na frente da onda de difusão de átomos A resultando na curva da Figura II-2b.

Blashku, Boltaks e outros⁽³⁴⁾ demonstraram experimentalmente que tanto a difusividade quanto a solubilidade do zinco em GaAs dopados com telúrio são dependentes da concentração original do telúrio (Te) na amostra. Segundo os autores, aumentando-se a quantidade de Te na amostra aumenta-se a solubilidade e diminui-se a difusividade do zinco, conseqüentemente alterando-se a mobilidade de portadores. O aumento da mobilidade é explicada como se devendo a dupla dopagem e a formação dos complexos neutros ($Zn^- Te^+$) que reduz a concentração efetiva de

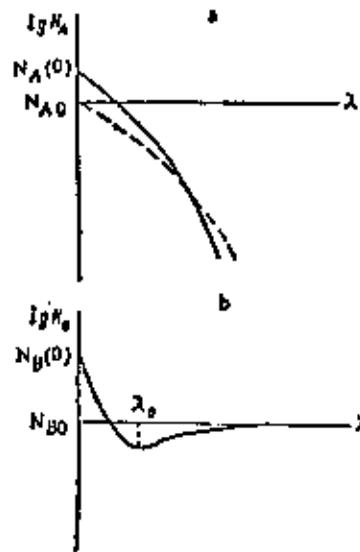


Figura II-2a - Curvas teóricas obtidas por Vaskin e Uskov (55) para fraca formação de complexos em GaAs.

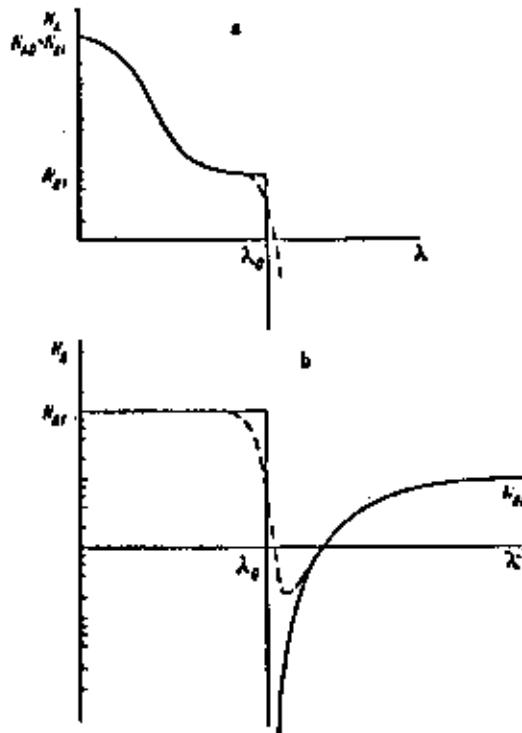


Figura II-2b - Curvas obtidas para fortes formações de complexos.

centros espalhadores ionizados, quando se compara difusão de zinco em GaAs puro e GaAs com Te (Figura II-3).

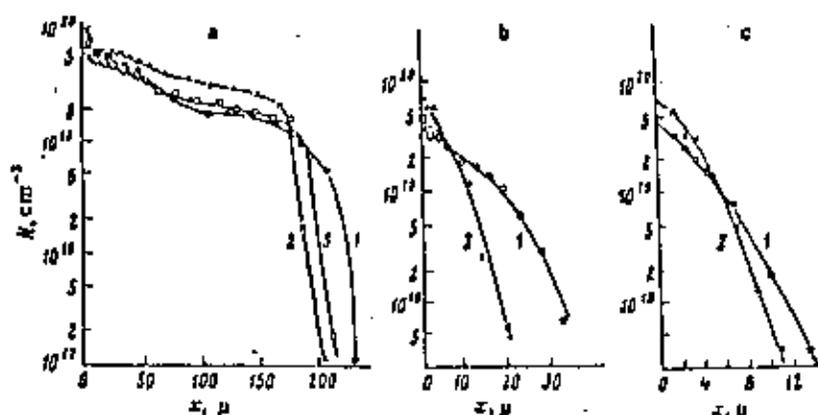


Figura II-3 - Perfis de concentração de Zn^{65} em GaAs dopado com Telúrio obtidos por Blashku et alii (34).

a) 800 °C, 24h, b) 650 °C, 24h e c) 550 °C, 50h.

Nygren e Pearson⁽⁵⁶⁾ tem estudado a difusão de zinco em GaP entre 700 °C e 1000 °C com fontes de difusão pertencentes a duas regiões do diagrama de fases Ga-P-Zn. Uma fonte com zinco puro provê baixa pressão de fósforo e acarreta junções p-n não planares. A outra fonte, zinco mais excesso de fósforo, provê alta pressão de fósforo e acarreta num pequeno coeficiente de difusão com junções bastante planas.

Num trabalho em que estudam o perfil de difusão de zinco em fosfeto de Índio. Tuck e Hopper⁽⁵⁷⁾ consideram que qualquer modelo que descreva a difusão de zinco em InP deve levar em conta os seguintes aspectos: 1) Aumentando-se a pressão de P na ampola diminui-se a concentração superficial C_s de zinco em InP. 2) Existe evidência a sugerir que a concentração de buracos no InP dopado com zinco, é muito menor que a concentração de átomos de Zn. 3) Muitos perfis mostram seção côncava. 4) A se-

ção côncava torna-se mais acentuada com o aumento do tempo de difusão. 5) A seção côncava torna-se mais marcante para altas temperaturas. Segundo os autores, a maioria do zinco não ocupa o ponto reticular convencional do grupo III, pois segundo estes um aumento da pressão ocasionaria um aumento na concentração superficial de zinco e não é isto que se observa. Os autores propõe, alternativamente, que a maioria do zinco aparece no reticulado numa forma complexa, ocupando a lacuna do índio e associado a duas lacunas de fósforo, formando o complexo $(V_p Zn_{in} V_p)$ cuja concentração é dada por:

$$[V_p Zn_{in} V_p] = P_{Zn} K_3 K_4 K_5 / P_p^{1/2}$$

que ao menos qualitativamente concorda com a hipótese nº 1 acima. Concordam ainda que diferentemente do InP, a concentração de buracos em GaAs deve ser aproximadamente àquela de átomos de Zn.

Pela relevância dos resultados, é importante citar um estudo de difusão de cádmio em fosfeto de índio realizada por Chin, Dutt e outros⁽⁵⁸⁾. Através de difusão de Cd em InP não intencionalmente dopado tipo n com $n = 4 \times 10^{16}$ doadores/cm³ usando como fontes Cd e In ou Cd e P foram obtidas duas frentes de difusão controláveis através da pressão de In ou de P. Medidas de E_h e fotoluminescência revelaram que as duas linhas obtidas por ataque químico, correspondem a formação de uma junção do tipo p⁺p⁻n⁻. Para demonstrarem a qualidade e utilidade desta junção foram fabricados diodos mesa com junções p⁺p⁻ e p⁻n⁻ respectivamente a 3,5 e 20,0 μm respectivamente com 150 μm de diâmetro. A característica I-V dos diodos mostrou voltagem

de breakdown entre 90 e 220 V e corrente de escoamento reversa entre 5 e 10 pA a meio breakdown (Figura II-4).

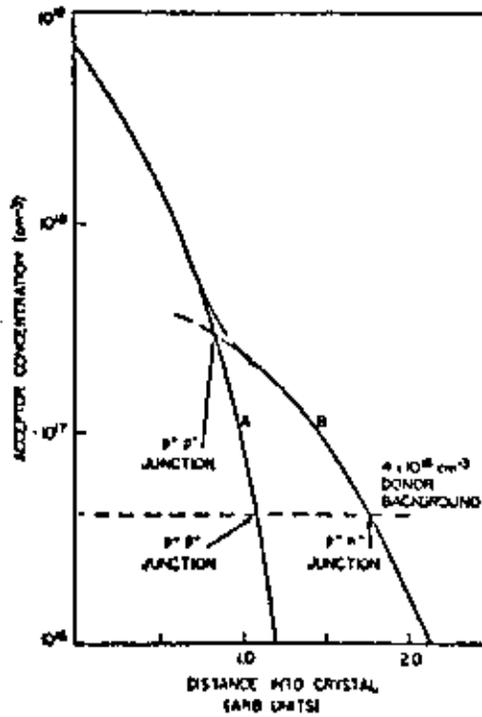


Figura II-4a - Perfil de difusão anômalo com dupla junção p^+p^- e p^-n , obtido por Chin Dutt et alii (58).

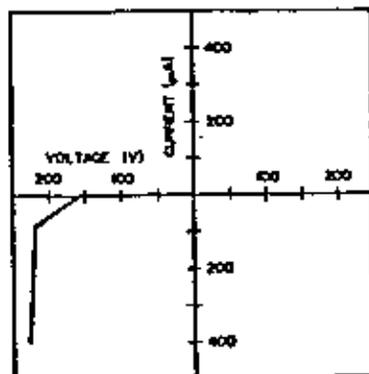


Figura II-4b - Característica $I \times V$ reversa do diodo mesa p^+p^-n com tensão de breakkdown em entre 160 e 220 V . (58)

Yamada, Tien e outros⁽³³⁾ realizaram difusões de zinco em fosfeto de índio e verificaram que duas frentes de difusão só era possível com substratos com dopagens menores que $n = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. É suposto que a dupla difusão se deve a duas espécies de zinco difundente ou dois processos de difusão diferentes onde se formam três regiões: a primeira p^+ mais superficial, depois uma região intrínseca ou compensada e a região n correspondendo ao substrato. Admitindo que a difusão ocorre segundo o modelo substitucional intersticial em que a região p^+ corresponde ao zinco substitucional em lacuna de índio Zn_{in} com concentrações da ordem de 10^{19} cm^{-3} . A região intrínseca seria então devida ao complexo $Zn_{in}V_p$ cujo limite de solubilidade é de $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e que tem a característica de ser imóvel; entretanto o complexo $V_pZn_{in}V_p$ pode se mover rapidamente, simplesmente intercambiando In no complexo com o índio de um sítio vizinho, fazendo com que haja uma frente de complexos avançando constituindo a região intrínseca (Figura II-5).

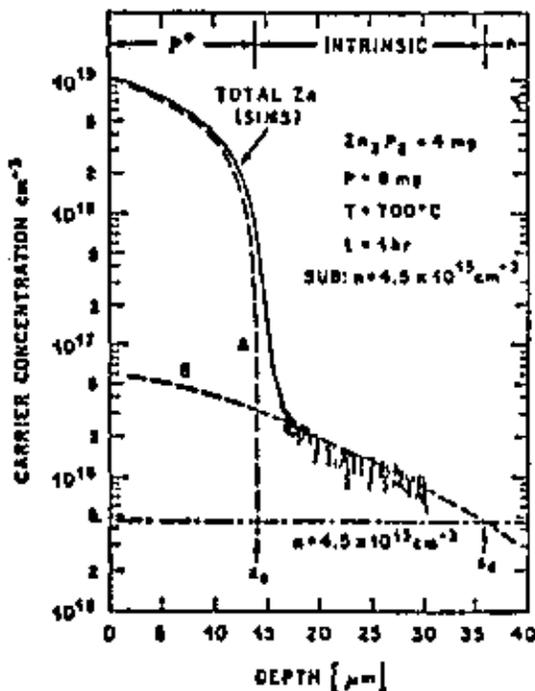


Figura II-5 - Perfil de concentração de portadores (experimental e teórico) demonstrando duas junções p^+n e n segundo Yamada, Tien et alii (33).

2.5.3- Difusão de Zn em GaSb

Tem sido publicado na literatura diversos estudos sobre difusão de zinco em antimoneto de gálio e que demonstraram alguma semelhança com o comportamento do zinco difundindo-se no sistema GaAs, GaP e InP.

Sonia Franco e J. Bougnot⁽⁵⁹⁾ tem demonstrado que a difusão de Zn em GaSb não pode ser descrito por uma lei clássica. O coeficiente de difusão depende fortemente da concentração em impurezas e que no domínio compreendido entre 2×10^{18} e 2×10^{19} átomos de zinco por centímetro cúbico, o coeficiente de difusão é uma função linear da concentração e a energia de ativação é da ordem de 1,30 eV.

Num trabalho posterior⁽⁶⁰⁾ Sonia Franco faz a hipótese de que a difusão de Zn em GaSb deve proceder como um mecanismo substitucional-intersticial como proposto por Longini, e verifica também a existência de duas frentes de difusão do tipo p, supondo que a frente mais rasa seja devido a aparição do composto GaSbZn em que o zinco existe nas lacunas do GaSb sob a forma neutra ou uma vez ionizado $Zn^{\bar{}}$ (aceitador), e dentro dos interstícios é neutro e uma vez ionizado Zn^{+} (doador).

Obteve também uma curva de difusividade x concentração de aceitadores pelo método de Boltzmann-Matano, como mostra a Figura II-6.

Kyuregyan e Stuchebnikov⁽⁶¹⁾ prepararam diodos túnel por difusão de Zn em GaSb degenerado tipo n e determinaram características anômalas no perfil de difusão do Zn por caracterização elétrica. Observaram que a presença de antimônio na ampola reduz a taxa e suaviza o perfil de difusão, para amostras fracamente dopadas a altas temperaturas; consideram que a difu

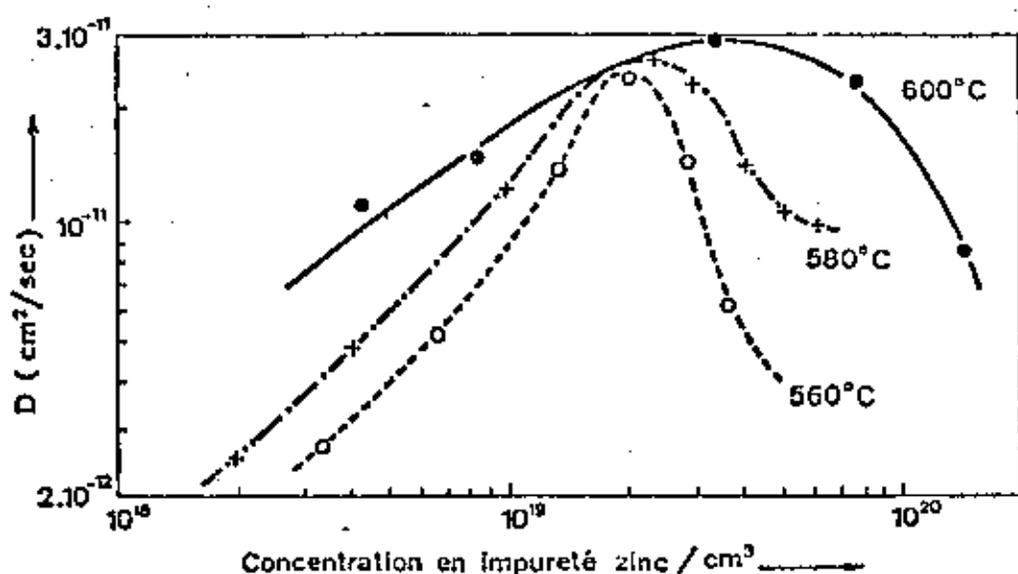


Figura II-6 - Variação do coeficiente de difusão com a concentração de zinco aceitador. (60)

são de zinco ocorre segundo o mecanismo substitucional-intersticial, sendo obedecida a relação $D \propto N^q \text{Zn}$ onde q é a diferença entre as cargas de íons de zinco em estado intersticial e substitucional. Obtiveram $D \propto N_{\text{Zn}}$ para quaisquer valores de dopagem na temperatura de 560°C e 600°C se $n < 10^{18}$. Obtiveram $D \propto N_{\text{Zn}}^2$ para temperaturas de 600°C com $n > 10^{18}$ e temperaturas de $610^\circ - 640^\circ\text{C}$ para todas as amostras.

Blashku, Boltaks e outros⁽²¹⁾ usaram o método de traçador radiativo para investigar a difusão química e isoconcentração de Zn^{65} em GaSb dopado com zinco e telúrio. Observaram que a evaporação de antimônio foi reduzida por adição de pó de GaSb nas ampolas, assegurando uma pressão de vapor em equilíbrio. Encontraram uma dependência linear de coeficiente de difusão com a concentração $D \propto N_{\text{Zn}}$, sendo que a carga dos íons migrantes é $Z = +1$, que difere da hipótese feita por Weisberg e Blanc. A diferença é que estes assumiram que o zinco ocupa re-

tículos vagos na forma de íons negativos (Zn_S^-), enquanto os autores pressupõem que a altas concentrações, o zinco pode estar presente nos retículos vagos em estados neutros (Zn_S^0) e, portanto o expoente pode ser menor que 2, em torno da unidade.

R. Chin e H.D. Law⁽⁶²⁾ tem estudado a difusão de Zn em GaSb e tem verificado que uma sobrepressão de antimônio é importante para a planicidade da junção e tem verificado que para um dado valor de temperatura, a profundidade de junção é função linear da raiz quadrada do tempo de difusão.

Resultado semelhante tem sido obtido por Kagawa e Motosuji⁽⁶³⁾ para difusões em ampolas seladas a um vácuo de 10^{-6} Torr com volume de 5 cm^3 . A condutividade média da camada difundida foi da ordem de $\sigma = 3,1 \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ e a difusão é suposta em sua maioria por difusão substitucional do zinco, ocupando as lacunas de gálio. Para temperaturas entre 500°C e 540°C o coeficiente de difusão foi expresso como $D = D_0 \exp(-a/kT)$ onde $D_0 = 4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$ e a energia de ativação $a = 1,6 \text{ eV}$.

2.6- Modelo geral de incorporação de Zn, por difusão, no sistema $A^{III} - B^V$

Um modelo de incorporação de impurezas de caráter geral tem sido proposto na literatura^(30,22,20,23), baseado no mecanismo de difusão substitucional-intersticial, onde é assumido que enquanto a grande maioria dos átomos de zinco existe substitucionalmente nos retículos de gálio numa concentração C_s , uma outra parte muito pequena se apresenta como intersticiais C_i . O coeficiente de difusão dos substitucionais D_s sen-

do muito menor que dos intersticiais D_1 o que implica que estes últimos compõem a corrente mais avançada do perfil de concentração.

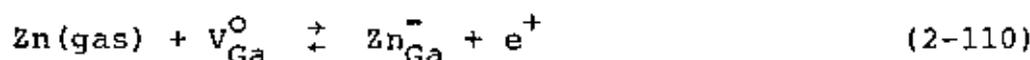
Impurezas em semicondutores, podem existir em quantidades significativas em ambas as posições substitucional e intersticial na rede cristalina. Um átomo que ocupe um interstício pode tornar-se substitucional assumindo um lugar vago da rede. Algumas evidências sugerem que esta reação lacuna-intersticial é muito importante em semicondutores em condições de equilíbrio⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾, tendo-se em conta que um átomo substitucional pode dissociar-se em uma lacuna e um intersticial.

Na difusão de zinco em GaSb, vamos admitir que predomina a difusão de aceitadores substitucional na rede A do gálio, e que pode existir também em muito baixas concentrações como impurezas intersticiais.

Nossa hipótese é que a incorporação do zinco pelo GaSb se dá pela expressão que se segue:



isto é:



Na difusão de zinco em GaSb o vapor de zinco reage com uma lacuna de gálio para formar zinco aceitador ionizado e

buracos livres no s3olido. As rela73oes de a73ao de massas ficam:

$$[Zn_A^O] = k_{Zn} [V_A^O] p_{Zn} \quad (2-111)$$

$$\frac{[Zn_A^-] p}{[Zn_A^O]} = k_{Zn} p_{Zn} \quad (2-112)$$

Substituindo a express3ao (2-27) para $[V_A]$ em (2-11) resulta que:

$$[Zn_A^O] = k_{Zn} p_{Zn} \frac{k_A}{k^{1/4}} p_{B_4}^{1/4} \quad (2-113)$$

Fazendo um resumo das express3oes mais importantes para o modelo de incorpora73ao de impurezas em discuss3ao temos:

$$[V_A] = \frac{k_A}{k} p_{B_4}^{1/4} + [V_{Ga}] = \frac{k_{Ga}}{k} p_{Sb_4}^{1/4} \quad (2-114)$$

$$[V_B] = \frac{k_B^{1/4}}{p_{B_4}^{1/4}} + [V_{Sb}] = \frac{k_{Sb}^{1/4}}{p_{Sb_4}^{1/4}} \quad (2-115)$$

$$[Zn_{Ga}^O] = k_{Zn} p_{Zn} \frac{k_{Ga}}{k^{1/4}} p_{Sb_4}^{1/4} \quad (2-116)$$

Podemos observar que a a73ao da componente vapor do

anion Sb no equilíbrio das vacâncias é tal que, se p_{Sb_4} é aumentado, aumenta a concentração de lacunas de gálio $[V_{\text{Ga}}]$, equação (2-114) e diminui a concentração de lacunas de antimônio $[V_{\text{Sb}}]$, equação (2-115). A equação da reação (2-108) nos diz que a incorporação de Zn ocorre por vacâncias de gálio e a equação (2-116) demonstra também que a concentração de Zn depende de $p_{\text{Sb}_4}^{1/4}$ e de p_{Zn} .

Tem sido demonstrado por Blashku, boltaks e outros⁽²¹⁾ que na presença de zinco metálico e ausência de antimônio, p_{Zn} é alta e a profundidade de difusão é grande. Na presença de antimônio ou pó de GaSb, p_{Zn} diminui, diminuindo a profundidade de difusão, para temperaturas maiores que 560 °C. Kendal⁽³²⁾ considera que geralmente o aumento da pressão do elemento volátil p_{B_4} faz decrescer p_{Zn} , mas isto é negligenciável para altas temperaturas.

Para eliminar qualquer possibilidade de influência, devido a variações de pressão, adotamos a alternativa de se trabalhar com ampolas contendo atmosferas saturadas de vapores de zinco e antimônio⁽⁶²⁻⁶³⁾.

Um modelo mais formal do fenômeno da difusão, exige um tratamento matemático bastante detalhado; sendo assim vamos fazer um estudo das Leis de Fick relativas a difusão de impurezas em semicondutores, e estabelecer as relações entre concentração de impurezas e profundidade de difusão.

Vale dizer também, que no modelo assumido pela equação (2-108) não estamos considerando a possibilidade de que o átomo intersticial e depois substitucional desloque-se com um estado de carga definido. Em verdade aquela equação supõe estados de carga neutros, no sentido de analisarmos somente a influência das pressões de zinco e antimônio.

CAPÍTULO III

MODELO PARA DIFUSÃO DE ZINCO EM GaSb

3.1- A primeira equação de Fick

A difusão é um dos métodos de controle de impurezas em tecnologia de semicondutores e é descrita como, um processo em que a matéria é transportada de uma parte para outra de um sistema, como resultado de um movimento atômico ou molecular com uma direção preferencial, daquelas regiões de mais altas concentrações para as mais baixas concentrações. Esta foi a hipótese de Fick para estabelecer que, a taxa de transferência da substância difundente através da unidade de área de uma seção, é proporcional ao gradiente de concentração medido normalmente à seção,

$$F = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3-1)$$

onde F é a taxa de transferência por unidade de área da seção, c a concentração do difundente e D o coeficiente de difusão. O sinal negativo aparece devido ao fato que a difusão se dá em direção oposta ao crescimento da concentração.

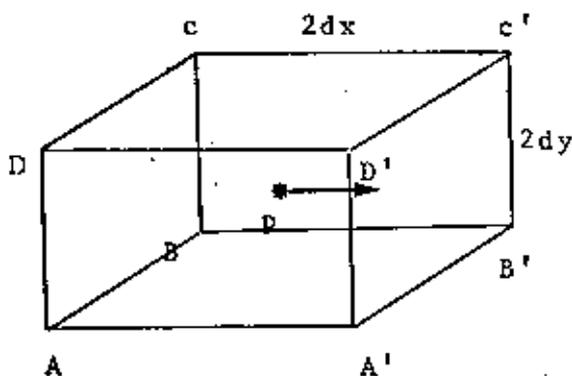
Em geral o coeficiente D é tratado como um tensor pres supondo-se a difusão num meio anisotrópico. Para os nossos obje tivos, D será tratado como um escalar pois trabalharemos com a hipótese de uma rede cúbica isotrópica e deslocamento unidimen sional das impurezas.

3.2- A segunda equação de Fick (equação de transporte)

A equação (3-1) nos permite calcular D se temos um regime permanente, quando o gradiente de c é constante no tempo, o que não corresponde as situações correntes em que o gradiente diminui com o decorrer do tempo até se anular, quando obtivermos uma camada aproximadamente homogênea.

Para isto vamos estabelecer uma equação dependente do tempo, considerando o transporte de matéria através de um volume baseada na hipótese da conservação da matéria no volume.

Suponhamos um elemento de volume na forma de um paralelepípedo retangular, cujos lados são paralelos aos eixos de coordenadas e são de comprimento $2 dx$, $2 dy$, $2 dz$ (Figura III-1). Seja o centro do elemento em $p(x, y, z)$, onde a concentração da substância difundente é c .



$$4 dydz (F_x - \frac{\partial F}{\partial x} dx)$$

$$4 dydz (F_y + \frac{\partial F}{\partial x} dx)$$

Figura III-1

Sejam ABCD e A'B'C'D' as faces perpendiculares ao eixo x da figura. A taxa na qual o difundente entra no elemento através de ABCD no plano $x - dx$ é dado por

$$4 \, dy \, dz \left(F_x - \frac{\partial F}{\partial x} Y \, dx \right)$$

a taxa de perda do difundente através de A'B'C'D' é:

$$4 \, dy \, dz \left(F_x + \frac{\partial F}{\partial x} Y \, dx \right)$$

a contribuição para a taxa de acréscimo do difundente no elemento por estas duas faces é:

$$- 8 \, dx \, dy \, dz \frac{\partial F}{\partial x} Y$$

sendo o mesmo para as outras componentes F_y e F_z .

A taxa na qual a quantidade de difundente aumenta no elemento é

$$8 \, dx \, dy \, dz \frac{\partial c}{\partial t}$$

resultando na expressão geral

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad (3-2)$$

que pode ser reescrita para uma dimensão como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} = 0 \quad (3-3)$$

e desde que $F_x = D \frac{\partial c}{\partial x}$ resulta

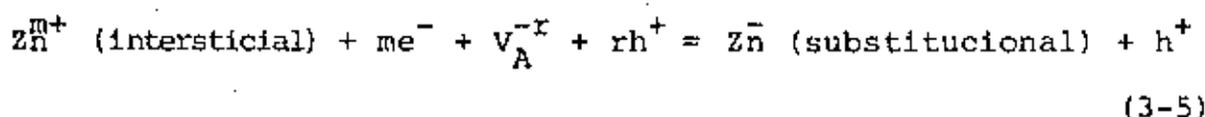
$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (3-4)$$

3.3- A difusão dissociativa e a dependência de D com o estado de carga das impurezas

Na seção 2-6 discutimos um modelo de incorporação de zinco no sistema III-V de caráter geral, onde não assumimos uma explícita dependência com os estados de carga, pela razão que estes estados dependem dos elementos constituintes do material hospedeiro e também das impurezas difundentes. Nossa preocupação foi de explicitar a influência das pressões de vapor da impureza e do constituinte volátil.

O modelo que propomos agora representa a parcela mais significativa das impurezas difundentes; supõe que o zinco substitucional é uma vez ionizado enquanto o zinco intersticial se desloca como íons neutros Zn^0 ou uma vez ionizado Zn^+ ou duas vezes ionizado Zn^{2+} .

Assim a equação de reação fica:



Supondo que existe equilíbrio de lacunas, podemos fazer:

$$V_A^{-r} + rh^+ = V_A^0$$

cuja expressão da lei de ação de massas resulta:

$$N_V [p]^r = K_a N_V^0 = K_b \quad \dots \quad N_V^0 = \frac{K_b}{K_a}$$

reescrevendo a equação (3-5)

$$Zn_i^{m+} + m_e^- + V_A^0 = Zn_S^- + e^+$$

ou ainda

$$Zn_i^{m+} + V_A = Zn_S^- + m_e^+ + e^+ = Zn_S^- + e^+ (m+1)$$

ou seja

$$Zn_i^{m+} + V_A^0 = Zn_S^- + (m+1) e^+$$

Aplicando a lei de ação de massas temos:

$$N_i N_V^0 K_C = N_S [p]^{m+1}$$

e

$$K_C = \frac{N_S [p]^{m+1}}{N_i N_V^0} = \frac{N_S [p]^{m+1}}{N_i K_b / K_a}$$

então

$$\frac{K_c K_b}{K_a} = K_{m+1} = [p]^{m+1} \left(\frac{N_S}{N_i} \right)$$

Para a situação em que as impurezas estão todas ionizadas (ã temperatura ambiente) $p = N_S$, então

$$K_{m+1} = [p]^{m+1} \frac{N_S}{N_i} \quad \dots \quad N_i = \frac{N_S^{m+2}}{K_{m+1}}$$

Como nosso modelo pressupõe difusão dissociativa do zinco no GaSb, a equação de transporte será escrita supondo-se a concentração total dividida em um termo para substitucionais e outro para intersticiais, resultando

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial N_i}{\partial x} + D_S \frac{\partial N_S}{\partial x} \right) = \frac{\partial (N_i + N_S)}{\partial t} \quad (3-6)$$

Substituindo o valor de N_i na equação (3-6) e tendo-se em conta que $N_S \gg N_i$, teremos

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{(m+2) N_S^{m+2-1}}{K_{m+1}} \frac{\partial N_S}{\partial x} + D_S \frac{\partial N_S}{\partial x} \right] = \frac{\partial N_S}{\partial t}$$

ou então:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(D_i \frac{(m+2) N_S^{m+1}}{K_{m+1}} + D_S \right) \frac{\partial N_S}{\partial x} \right] = \frac{\partial N_S}{\partial t}$$

ou seja:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial N_S}{\partial x} \right] = \frac{\partial N_S}{\partial t}$$

onde

$$D = D_S + D_i \frac{(m+2) N_S^{m+1}}{K_{m+1}}$$

Nossa hipótese é que a frente de difusão intersticial é que determina o processo de inserção da fase de impurezas no cristal, desta forma vamos desprezar o termo D_S que é a difusividade de substitucionais face a difusividade de intersticiais⁽⁷⁹⁾, resultando:

$$D = D_i \frac{(m+2)}{K_{m+1}} N_S^{m+1} = D_i (m+2) \frac{N_i}{N_S} \quad (3-7)$$

Supondo o valor $D_{\text{superfície}}$ em $x = 0$ como

$$D_{\text{sup}} = D_i (m+2) \frac{N_{\text{sup}}^{m+1}}{K_{m+1}} = D_0$$

para o interior do volume teremos:

$$D = D_{\text{sup}} \left(\frac{N_S}{N_{\text{sup}}} \right) = D_i (m+2) \frac{N_{\text{sup}}^{m+1}}{K_{m+1}} \left(\frac{N_S}{N_{\text{sup}}} \right)^{m+1},$$

resultando que:

$$D = D_o \left(\frac{c}{c_o} \right)^{m+1} \quad \text{com} \quad \begin{aligned} N_S &= c \\ N_{\text{sup}} &= c_o \end{aligned}$$

Se fazemos $m = 0$ para portadores neutros, $m = 1$ para uma vez ionizado e $m = 2$ para duas vezes ionizado, teremos:

$$m = 0 \quad D = 2 D_i \frac{N_{\text{sup}}}{K_1} \left(\frac{N_S}{N_{\text{sup}}} \right) = D_o \left(\frac{c}{c_o} \right) \quad (3-8a)$$

$$m = 1 \quad D = 3 D_i \frac{N_{\text{sup}}^2}{K_2} \left(\frac{N_S}{N_{\text{sup}}} \right)^2 = D_o \left(\frac{c}{c_o} \right)^2 \quad (3-8b)$$

$$m = 2 \quad D = 4 D_i \frac{N_{\text{sup}}^3}{K_3} \left(\frac{N_S}{N_{\text{sup}}} \right)^3 = D_o \left(\frac{c}{c_o} \right)^3 \quad (3-8c)$$

Em resumo, a expressão para D pode ser escrita como:

$$D = D_o \left(\frac{c}{c_o} \right)^n \quad \text{com} \quad n = m+1$$

e a equação de transporte fica então:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)^n \frac{\partial c}{\partial x} \right] = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3-9)$$

3.4- A solução da equação de transporte

Vamos considerar a solução da segunda equação de Fick segundo as possíveis situações experimentais que encontraremos no decorrer de nossos experimentos. A solução geral da equação de difusão pode ser obtida para uma variedade de condições iniciais e de contorno e ainda nos casos em que D é constante e dependente da concentração.

3.4.1- 1º caso: $D =$ constante

Vamos aplicar o método da transformada de Laplace quando um meio semi-infinito ($x > 0$) é colocado na presença de uma concentração constante c_0 . A concentração inicial sendo zero através do meio.

Seja a equação cuja solução desejamos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3-10)$$

com as seguintes condições de contorno

$$c = c_0 \text{ em } x = 0 \text{ e } t > 0 \quad (3-11)$$

e as condições iniciais

$$c = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (3-12)$$

A solução neste caso como desenvolvida no Apêndice 1 é da forma

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3-13)$$

cuja representação gráfica é mostrada na Figura III-2.

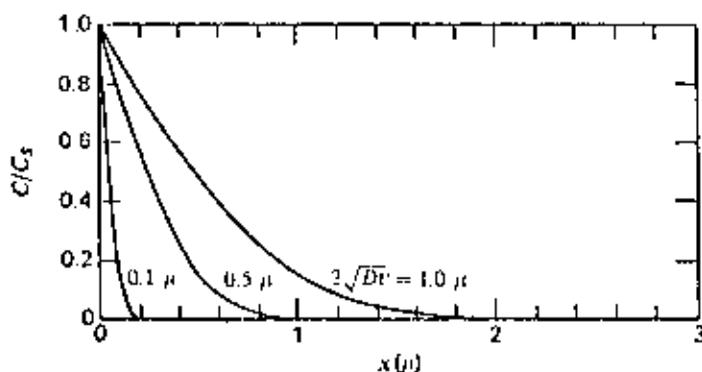


Figura III-2 - Solução da equação de Fick para D constante para diferentes valores de $(D.t)^{1/2}$.

3.4.2- 2º caso: D dependente da concentração - dependência linear

$$D = D_0 (c/c_0)$$

A equação de difusão com D dependente da concentração resulta:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (3-14)$$

Substituindo $D(c) = D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)$ resulta

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \frac{c}{c_0} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3-15)$$

Com condições de contorno

$$c = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (3-16)$$

$$c = C_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (3-17)$$

Com a transformação de Boltzmann

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \quad (3-18)$$

e também

$$c(y) = \frac{c(x, t)}{c_0} \quad (3-19)$$

A solução obtida no Apêndice por métodos numéricos é

$$\frac{c}{c_0} = [2y_0 (y_0 - y)] \quad (3-20)$$

Um gráfico desta solução obtida para c/c_0 x y é a Figura III-3. Observa-se que a curva de concentração corta o eixo de profundidade para um valor $y_0 = 0,80803$.

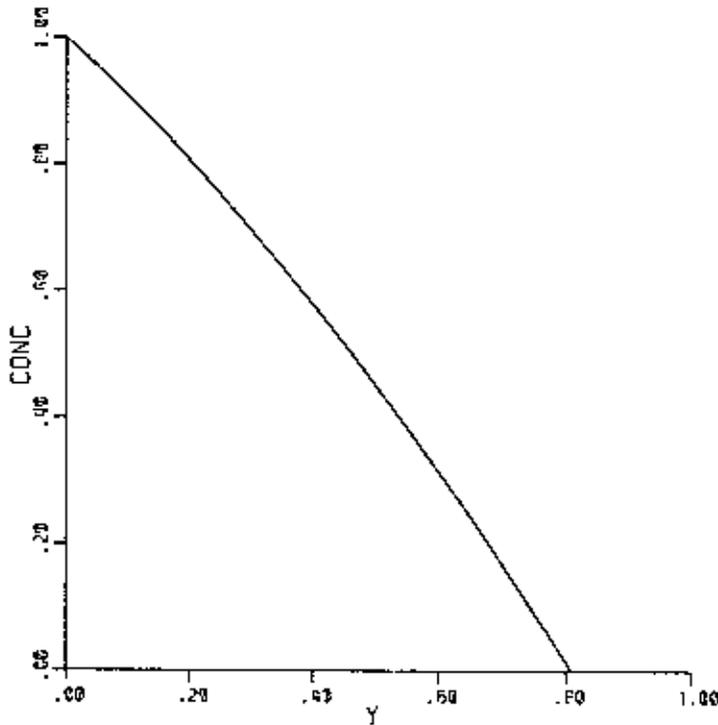


Figura III-3 - Solução para $D = D_0 (c/c_0)$

3.4.3- Dependência quadrática e cúbica

$$D = D_0 \left(\frac{c}{c_0}\right)^2 \quad \text{e} \quad D = D_0 \left(\frac{c}{c_0}\right)^3$$

Para os casos em que a dependência é quadrática ou cúbica, observamos que o desenvolvimento das soluções resultam em expressões muito semelhantes entre si, como já vimos no caso da dependência linear, que são as expressões seguintes:

$$\frac{d^2s}{dy^2} = - \frac{2y}{s^{1/2}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-2-11}) \quad (3-21)$$

$$\frac{d^2s}{dy^2} = \frac{2y}{s^{2/3}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-3-1}) \quad (3-22)$$

$$\frac{d^2s}{dy^2} = \frac{2y}{s^{3/4}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-3-2}) \quad (3-23)$$

Estas três equações diferem entre si apenas pelo fato de serem obtidas para casos particulares em que a dependência do coeficiente de difusão com a concentração foi explicitada. Se a dependência na potência n da concentração não for explicitada, obtemos uma equação diferencial não linear geral da forma:

$$\frac{d^2s}{dy^2} = -2y s^{-\frac{n}{n+1}} \frac{ds}{dy} \quad (3-24)$$

3.5- Solução geral da equação de transporte para $D = D_0 c^n$

Estamos interessados em estudar um método geral para obtenção de soluções para qualquer n positivo inteiro ou não, da equação de difusão. Obtida esta solução usaremos a solução de Wagner⁽⁶⁴⁾ para $n = 1$ como teste comparativo da validade da solução, em seguida vamos comparar as curvas teóricas obtidas por esta solução com os dados experimentais de concentração de

aceitadores (átomos de zinco ionizados) por profundidade de difusão.

Seja a equação diferencial não linear a derivadas parciais unidimensional que supomos ser a equação de transporte que rege o mecanismo de difusão do zinco em antimoneto de gálio:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)^n \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3-25)$$

que sob certas condições pode ser transformada numa equação diferencial ordinária não linear. Vamos fazer algumas transformações como segue:

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = c(y) \quad (3-26)$$

$$y = \frac{x}{(4Dt)^{1/2}} \quad (\text{transformação de Boltzmann}) \quad (3-27)$$

e

$$D = D_0 c^n(y) \quad (3-28)$$

Com as mesmas condições de contorno (3-11) e (3-12).

Com estas transformações e através de métodos numéricos, como desenvolvemos no apêndice 3, obtemos a solução da equação geral de transporte na forma:

$$\begin{aligned}
c(y) = & [2ny_0(y_0-y)]^{1/n} \left(1 - \frac{1}{2n(n+1)} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right) + \frac{-2n^2+3n+3}{6(2n)^2(n+1)(2n+1)} \times \right. \\
& \times \left. \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^2 + \frac{2n^3+4n^2-n-1}{6(2n)^3(n+1)^2(2n+1)(3n+1)} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^3 + \right. \\
& + \frac{1152n^7+2056n^6+588n^5-994n^4-735n^3-45n^2+75n+15}{360(2n)^4(n+1)^4(2n+1)^2(3n+1)(4n+1)} \left. \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^4 + \right. \\
& + \dots \left. \dots \dots \right\} \tag{3-29}
\end{aligned}$$

Com esta solução e mais a condição de contorno

$$c(y) = 1 \quad p / y = 0 \tag{3-30}$$

podemos determinar o valor de y_0 através da expressão

$$\begin{aligned}
y_0 = & \frac{1}{(2n)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{1}{2n(n+1)} + \frac{-2n^2+3n+3}{6(2n)^2(n+1)^2(2n+1)} - \right. \\
& - \frac{-2n^3-4n^2+n+1}{6(2n)^3(n+1)^2(2n+1)(3n+1)} + \\
& + \left. \frac{1152n^7+2056n^6+588n^5-944n^4-735n^3-45n^2+75n+15}{360(2n)^4(n+1)^4(2n+1)^2(3n+1)(4n+1)} \right\}^{-n/2} \dots \dots \tag{3-31}
\end{aligned}$$

Na Figura III-4 temos um gráfico de y_0 em função do valor de n . Fazemos n variar de $n = 1$ até $n = 3$ com passo de

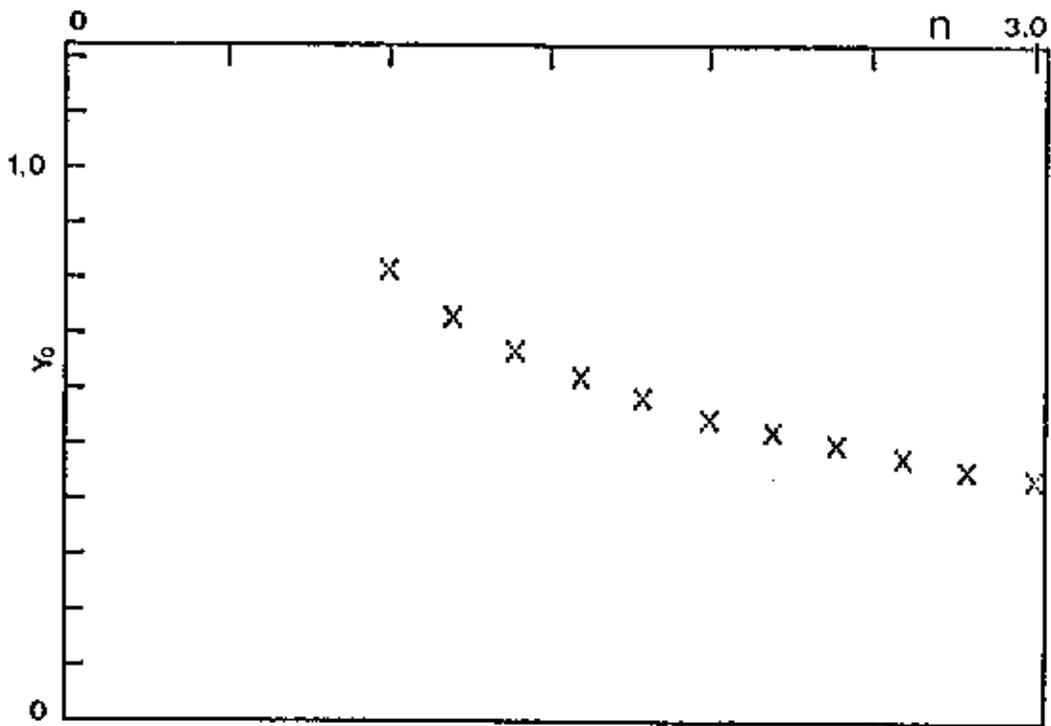


Figura III-4 - Gráfico de y_0 em função de n .

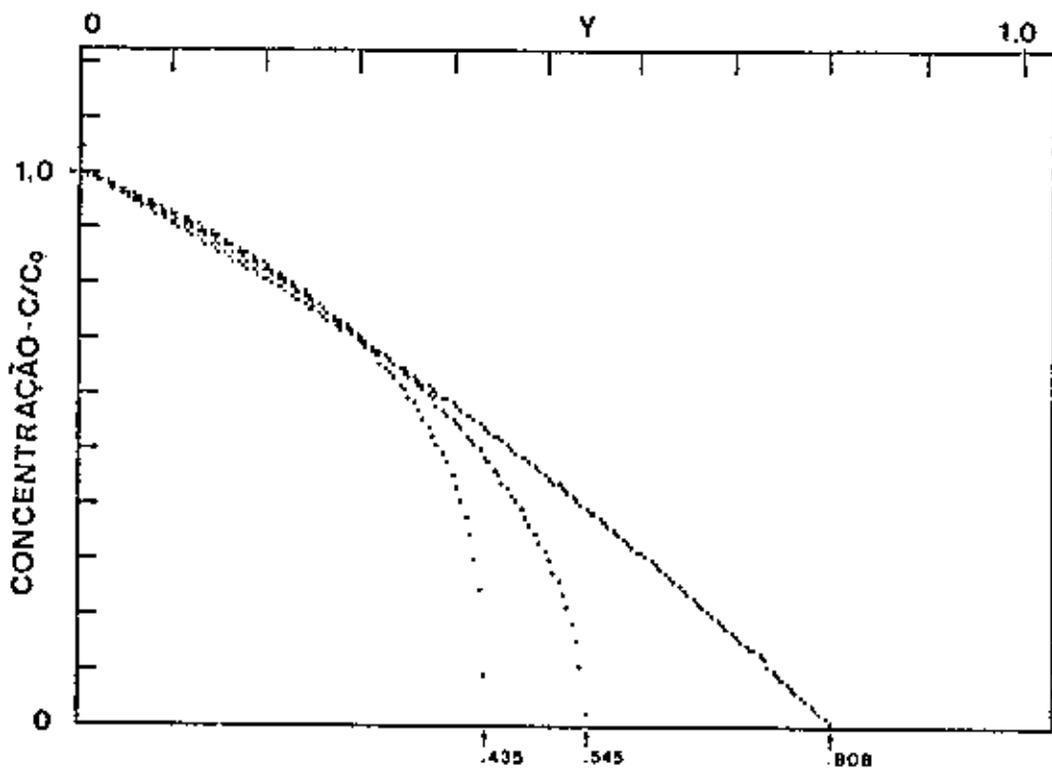


Figura III-5 - Solução da equação de Transporte para $n = 1, 2$ e 3 e seus respectivos y_0 .

0,2. Observa-se então que para cada n temos um valor definido de y_0 aproximado ao valor de y da profundidade da junção P-N quando a concentração do zinco assume o valor zero. Estes valores são levados a expressão de $c(y)$, em seguida traçamos o gráfico de $c(y) \times y$, Figura III-5, para três valores de n , $n = 1, 2$ e 3 , que corresponde as curvas de dependência linear, quadrática e cúbica.

3.6- Cinética do processo de difusão dissociativa

Quando submetemos um sólido a processo de recozimento a temperaturas elevadas, a agitação térmica do meio provoca um deslocamento contínuo das partículas. Este movimento é função da temperatura e a velocidade com que as partículas avançam no cristal se exprime pela probabilidade w de que uma partícula passe de uma posição de equilíbrio para outra na rede cristalina, cujo caráter estatístico é dado pela dependência exponencial de w com a temperatura T (66,67).

$$w = w_0 \exp \left(- \frac{\Delta U}{kT} \right) \quad (3-32)$$

k + constante de Boltzmann

T + temperatura absoluta

onde ΔU é a altura da barreira de potencial que a partícula deve superar para passar de uma posição de equilíbrio para outra, e que depende da solidez das ligações químicas entre as partículas que constituem a atmosfera cristalina. A probabilidade w também depende da taxa de anarmonicidade das oscilações das par

tículas na rede cristalina.

Em lugar de w usa-se comumente na literatura a grandeza $\tau = 1/w$ que representa o tempo médio que uma partícula gasta ocupando uma posição de equilíbrio e é definido pela expressão

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta U}{kT} \right) \quad (3-33)$$

onde τ_0 é uma constante cujo valor numérico é da ordem de grandeza do período de oscilação dos átomos dos sítios regulares da rede ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ s).

3.6.1- Cinética das espécies intersticiais

Vamos agora abordar a difusão sob um aspecto termodinâmico, começando a análise pela difusão de impurezas intersticiais.

Supondo que os sucessivos saltos de um sítio intersticial para outro sejam independentes entre si, podemos considerar que os deslocamentos são desordenados.

Supondo que ao longo do eixo dos x dentro de uma solução sólida exista um gradiente de concentração de partículas difundentes, teremos uma série de saltos consecutivos destas partículas na direção x cujos comprimentos são da ordem de Δx , e τ o tempo médio de vida sedentária da partícula entre dois saltos consecutivos, podemos então escrever o coeficiente de difusão das partículas como:

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2\tau} \quad (3-34)$$

Para o caso de uma solução sólida intersticial numa estrutura cujo parâmetro de rede seja a_0 , α um fator que depende do tipo de rede elementar, teremos a seguinte relação:

$$D = \alpha \frac{a_0^2}{\tau} \quad (3-35)$$

Para uma estrutura cúbica de face centrada $\alpha = 1/12$ ⁽⁶⁵⁾.

Da teoria das velocidades absolutas de reação, podemos escrever a frequência de transição das partículas entre os sítios intersticiais como:

$$\frac{1}{\tau} = w \frac{kT}{h} \frac{P^*}{P} \quad (3-36)$$

onde w é a probabilidade de que uma partícula que tenha ultrapassado a barreira de potencial não retroceda ao lugar original, P a função de repartição que caracteriza o sistema átomo soluto-rede cristalina no estado inicial no fundo do poço de potencial, enquanto P^* é a função de repartição do sistema quando o átomo se acha no estado ativado, a razão entre P^*/P pode ser expressa como:

$$P^*/P = \frac{h\nu}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (3-37)$$

ν + frequência de um oscilador linear cuja função de repartição é $P_1 = \frac{P^*}{P}$

e então

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (3-38)$$

A freqüência ν tem duas interpretações: é a freqüência do oscilador linear cuja função de repartição é $P_1 = \frac{P^*}{P}$ e também, a freqüência de oscilação do átomo difundente ocupando um sítio intersticial na rede cristalina.

A variação da energia livre ΔG pode ser considerada igual ao trabalho realizado para a partícula superar a barreira de potencial à temperatura e pressão constante, resultando então que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ o que nos permite escrever:

$$\frac{1}{\tau} = \nu \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (3-39)$$

Substituindo o valor de $1/\tau$ na expressão (3-35) resulta:

$$D = a \nu a_0^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (3-40)$$

onde ΔS representa a entropia de ativação e ΔH a entalpia de ativação ou energia de ativação, da expressão de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{\Delta U}{kT} \right) \quad (3-41)$$

$\Delta U \rightarrow$ energia de ativação

Em nosso caso podemos definir o valor de D_0 como segue:

$$D_0 = \alpha v a_0^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \quad (3-42)$$

resultando então na expressão:

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{\Delta H}{kT} \right) \quad (3-43)$$

Se considerarmos a energia de ativação da molécula-grama do cristal, a equação 3-40 se escreve:

$$D = \alpha v a_0^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (3-44)$$

ΔS representa a variação da entropia resultante da passagem de uma molécula-grama de átomos solutos dos sítios intersticiais ao estado ativado.

Para a obtenção de resultados numéricos de v Werte e Zener⁽⁶⁵⁾ supõe que o salto do átomo de uma posição intersticial para outra faz com que sua energia potencial varie segundo uma lei harmônica.

$$U(x) = \frac{1}{2} \Delta H \left(1 - \cos 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \quad (3-45)$$

onde x é a posição do átomo, λ a distância entre dois sítios intersticiais e ΔH a altura da barreira de potencial. Neste caso a frequência de oscilação seria dada por:

$$v = \left(\frac{\Delta H}{2m \lambda^2} \right)^{1/2} \quad m \rightarrow \text{a massa do soluto} \quad (3-46)$$

resultando então que

$$D_0 = \alpha \left(\frac{\Delta H}{2m \lambda^2} \right)^{1/2} a_0^2 \exp \left(\frac{\Delta S}{R} \right) \quad (3-47)$$

3.6.2- Cinética das espécies substitucionais

Vamos supor aqui, como para a difusão por intersticiais, que os saltos dos átomos de um ponto reticular para outro na rede ocorre em todas as direções e de forma desordenada.

O parâmetro de tempo sedentário τ passa a ter uma expressão diferente, que inclui a frequência ν de vibração do átomo ocupando uma posição de equilíbrio na rede e p o número de trajetos de difusão equivalentes, igual a 12 para uma estrutura Fcc e w a probabilidade que o sítio vizinho mais próximo do átomo considerado esteja vago, então:

$$1/\tau = w p \nu \exp \left(- \frac{\Delta G_2}{RT} \right) \quad (3-48)$$

onde ΔG_2 é a variação da energia livre de Gibbs que é igual ao trabalho realizado à temperatura constante para deslocar um átomo de impureza de sua posição de equilíbrio para uma posição onde se tem um estado ativado. O valor da probabilidade w pode ser descrita como:

$$w = \exp \left(- \frac{\Delta G_1}{RT} \right) \quad (3-49)$$

em que ΔG_1 é a variação da energia livre de Gibbs de formação de uma lacuna do material hospedeiro a pressão e temperatura constante.

Substituindo na expressão (3-35) resulta para o coeficiente de difusão de substitucionais, considerando o deslocamento de uma molécula-grama do material.

$$D = \alpha a_0^2 p v \exp \left(- \frac{\Delta G_1 + \Delta G_2}{RT} \right) \quad (3-50)$$

Com a ajuda das expressões $\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$ e $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$ temos a expressão:

$$D = \alpha a_0^2 p v \exp \left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R} \right) \exp \left(- \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} \right) = D_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (3-51)$$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ é a energia de ativação requerida para ocorrer a ocupação substitucional pela impureza.

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ é a entropia de ativação relacionada ao aumento do grau de desordem em relação a situação anterior à difusão da rede reticular original.

Zener e Wert tem utilizado uma outra relação para este caso que não nos é acessível porque depende do conhecimento do valor de uma constante de variação térmica do módulo de cisalhamento β , que desconhecemos para o GaSb, onde:

$$s = \frac{L \cdot S \cdot \Delta H}{T_{fus}} \quad \text{onde} \quad \beta = - \frac{d\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{fus}}\right)} \quad (3-52)$$

com $L = 0,45$ para estrutura Fcc

$T_{fus} = 985$ K para GaSb

$\Delta H =$ entalpia de ativação

Em nosso caso a entalpia de difusão, ou energia de ativação como nomeado o termo Q da expressão de Arrhenius, equação (3-41) é obtida do coeficiente angular do gráfico das difusividades em função da temperatura.

3.7- Síntese do modelo de difusão

Nossa hipótese principal é que, ao penetrarem na rede do GaSb os átomos de zinco se dividem em duas frentes diferenciadas, uma avançando rapidamente na forma de íons intersticiais em baixas concentrações, enquanto uma segunda frente mais lenta formada por pressão das camadas mais superficiais ocupa as lacunas de gálio em altas concentrações. É possível a existência de interações secundárias de diversas composições que exercem pequena influência no perfil de concentração. Consideramos que as curvas de concentração sejam bem descritas pela Equação de Transporte, em que supomos três dependências possíveis para o valor de n , que comparece na expressão da difusividade efetiva $D = D_0 c^n$ com $n = 1$ ou 2 ou 3 , dependendo dos estados de carga das espécies intersticial e substitucional.

Do estudo termodinâmico que fizemos, relativo à cinética das duas espécies de zinco difundentes, os valores experimentais das entalpias de ativação devem confirmar nossa hipótese de que o coeficiente de difusão é dado com boa aproximação por um coeficiente de difusão eficaz, equação (3-7), que depen

de essencialmente das espécies intersticiais.

Supondo ainda o equilíbrio de lacunas de gálio durante o processo de difusão, devemos verificar experimentalmente a validade da transformação de Boltzmann, equação (3-18), em que a profundidade de junção é função linear da raiz quadrada do tempo.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS NA DIFUSÃO

4.1- Características dos materiais

Em todo nosso trabalho, utilizamos substratos de GaSb tipo n com dopagem de telúrio (Te) que variaram de $4 \times 10^{17} \frac{\text{Te}}{\text{cm}^3}$ a $1 \times 10^{18} \frac{\text{Te}}{\text{cm}^3}$ com planos de clivagem 100. Os substratos são oriundos de M.C.P. Electronics Materials Ltd. Londres, com resistividade média de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, espessuras da ordem de 500 μm e área de superfície da ordem de 3-4 cm^2 .

Como fonte dopante usamos $\text{Zn}_3 \text{Sb}_2$ obtido de Electronic Space Products Inc., que além de nos fornecer Zn para a difusão, fornece também Sb_4 que previne evaporação de antimônio do substrato, que é responsável pela não planicidade da junção.

A difusão é feita em ampola de quartzo, fechada em vácuo, em temperaturas que variam de 500 $^\circ\text{C}$ a 600 $^\circ\text{C}$, providenciando-se antes, um procedimento de limpeza tanto das amostras como dos recipientes.

4.2- Procedimento de polimento e limpeza

A execução do polimento e da limpeza das amostras seguiram procedimentos padronizados que são descritos como segue:

a) Polimento

Em todas as amostras que trabalhamos realizamos poli

mento químico-mecânico, pois este, em relação ao polimento mecânico com pasta de diamante, tem a vantagem de não produzir muitos defeitos de superfície, como por exemplo deslocamentos.

O cristal é colado sobre um bloco de aço inox para polimento enquanto numa placa de petri de grande diâmetro (≈ 15 cm) coloca-se um pano para polimento (marca Buchler) e uma solução de ataque químico de bromo-metanol na proporção de 3% de bromo e 97% de metanol. Obtem-se o polimento desejado, friccionando-se a pastilha de GaSb no pano embebido na solução em movimentos circulares. Para se destacar a pastilha do bloco de aço, aplica-se um banho de tricloroetileno quente e em seguida acetona para retirar o excesso de tricloroetileno. Uma característica dos cristais polidos segundo este procedimento, e que não aparece no polimento mecânico, é o aparecimento de uma família de linhas paralelas em posição diagonal em relação as faces laterais clivadas do cristal e que podem ser planos paralelos aos planos 111 de consistência mais dura sob ataque do Bromo-metanol⁽⁷²⁾. O polimento é realizado em um só lado da pastilha pois não há necessidade de termos os dois lados polidos, exceto para algum procedimento específico.

b) Limpeza

Após o polimento das pastilhas é necessário que se faça uma limpeza rigorosa, pois a superfície das amostras têm que estar completamente isentas de quaisquer substâncias adsorvidas, tais como gorduras, resíduos de piche, tricloroetileno, óxidos e etc., para isto executamos o seguinte procedimento:

- 5 minutos em vapor de tricloroetileno fervente

- 15 minutos em vapor de acetona fervente
- banho em metanol abundante
- banho em isopropanol
- secagem em jato de nitrogênio
- 5 minutos em banho de ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- enxague em água deionizada (DI) abundante
- secagem em jato de nitrogênio

Quando decorre algum tempo longo entre a limpeza e a difusão, mais de 24 horas, temos adotado a prática de aplicar um banho de metanol, seguido de isopropanol e ácido fosfórico ou ácido fluorídrico momentos antes da difusão.

Para a limpeza da ampola, do tarugo e da mini-ampola, todos de quartzo, aplicamos o seguinte procedimento:

- 3 enxagues sucessivos de ácido fluorídrico puro em cada um dos três, na ampola, no tarugo e na mini-ampola.
- enxague abundante das três peças em água deionizada.
- secagem em chama de maçarico.

4.3- Difusão em ampola fechada

Após a limpeza dos recipientes, introduzimos a ampola na bomba de vácuo, fazemos um vácuo de 10^{-6} e aquecemos a ampola para que seja possível degasar as paredes internas, de gases adsorvidos, que podem criar problemas de dopagens espúrias quando se fizer a difusão.

Em seguida à degasação retiramos a ampola da bomba

de vácuo e introduz-se a mini-ampola com 5 mg de Zn_3Sb_2 , a amostra de GaSb e o tarugo que auxilia o processo de selagem da ampola, como na Figura 4-1. A selagem é feita em chama de maçarico com um vácuo no interior da ampola igual a 10^{-6} torr para um volume interno de 5 cm^3 (62,73). A vantagem de se utilizar o Zn_3Sb_2 como fonte, é que obtemos uma atmosfera saturada de zinco (60,63) e também uma pressão de antimônio que neutraliza a evaporação deste gás proveniente da superfície do cristal que acarretaria uma não planicidade da frente de difusão.

O equipamento de vácuo consiste de uma bomba de adsorção Varian modelo.941.6501 que usa zeolite (molecular sieve), um material bastante poroso com propriedades adsorsoras, que permite um vácuo da ordem de 10^{-4} torr e acoplada a esta, uma bomba iônica secundária Varian modelo 911.5005 com capacidade de vácuo de 8 litros/seg., que nos fornece um vácuo de 10^{-6} torr. A Figura 4-2 mostra o sistema de vácuo como descrito acima.

Em seguida a ampola é colocada no interior de uma peça oca de ferro que em seguida é introduzido no forno de difusão, em uma posição bem determinada onde a temperatura é bem homogênea.

A Figura 4-3a,b mostra em detalhe o forno com a ampola no interior da peça de ferro e esta no interior do tubo de quartzo durante o processo de difusão. O sistema é composto de um controlador de temperatura Varian modelo 901-2070 ligado a um termopar tipo K de cromel-alumel que mede a temperatura em cima da resistência de aquecimento do forno; um termômetro digital marca Fluke modelo 2100A ligado a um termopar tipo K de cromel-alumel que mede a temperatura em cima do recipiente de ferro onde está acomodada a ampola para difusão; um tubo exte-

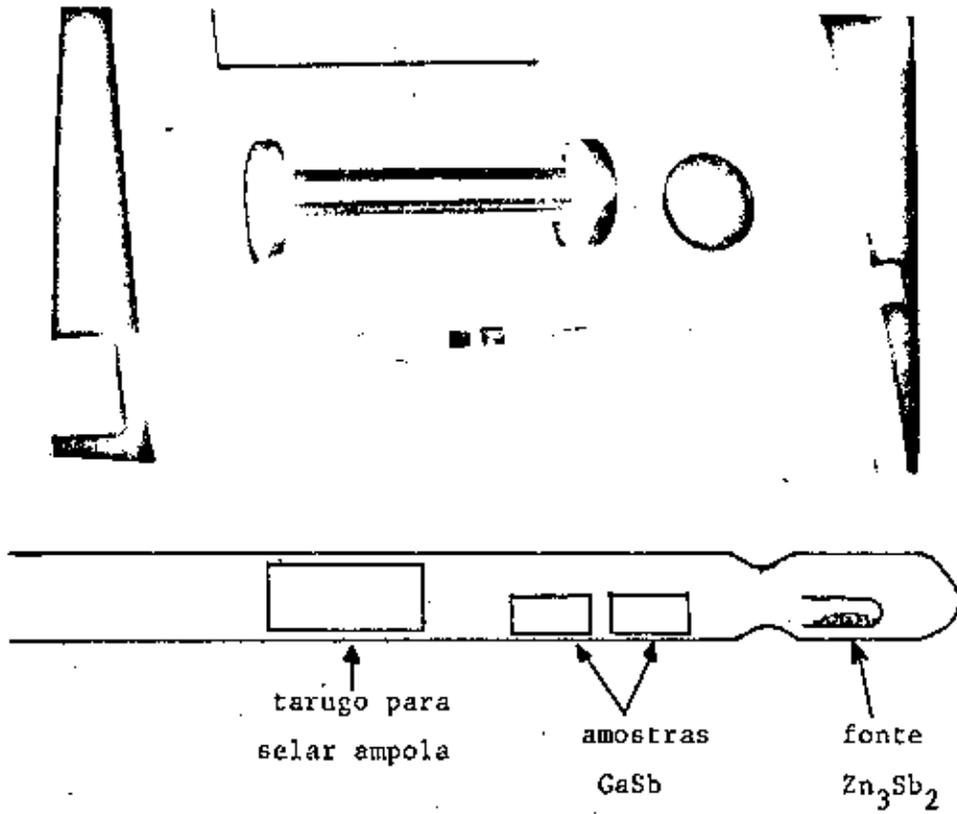


Figura IV-1a e b - Tarugo de Ferro, ampola Selada, pastilhas de GaSb e fonte de Zn_3Sb_2 .

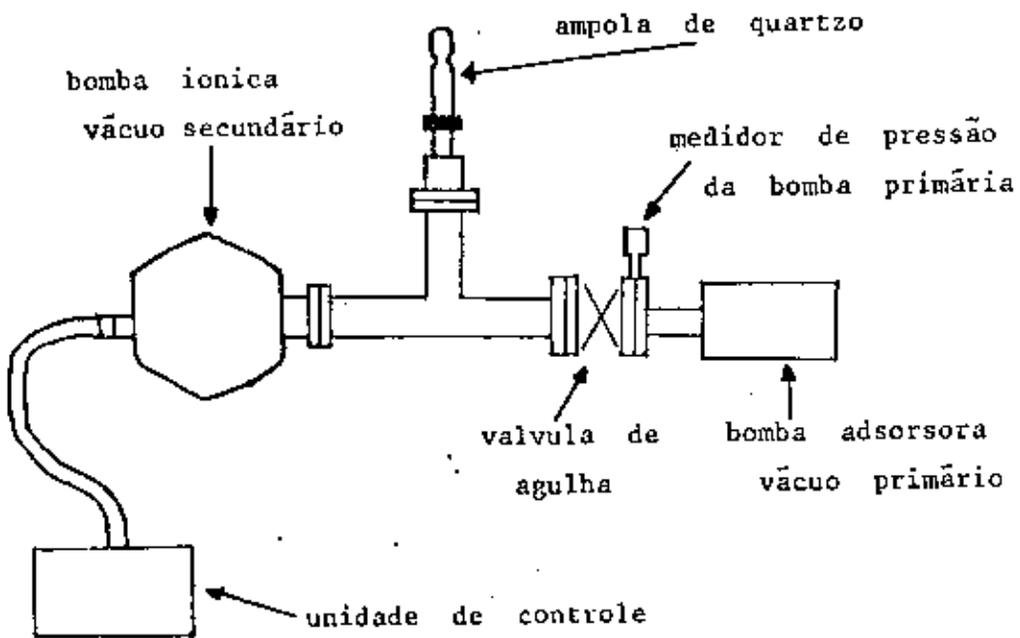


Figura IV-2 - Esquema do sistema de vácuo.

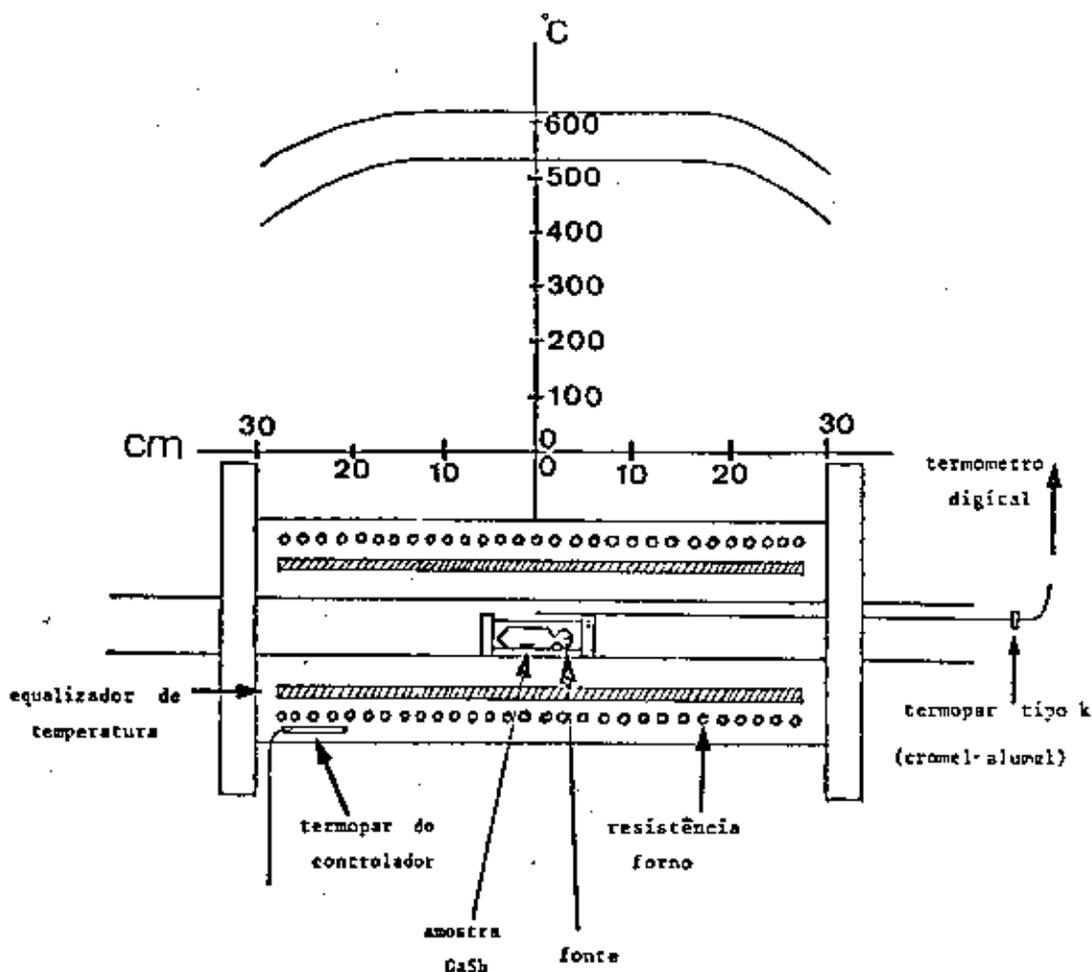


Figura IV-3a - Gráfico de calibração e região de temperatura homogênea.

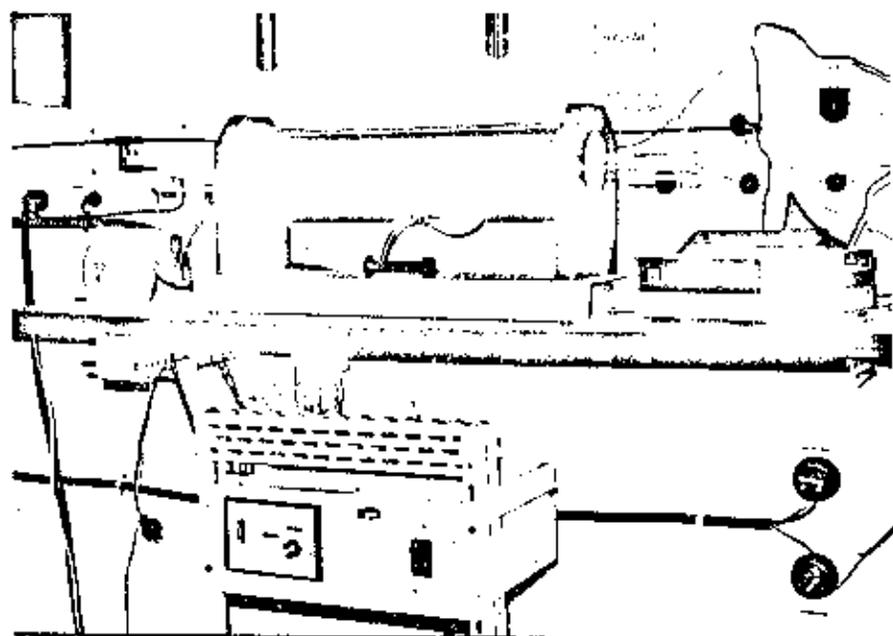


Figura IV-3b - Foto do forno de difusão e equipamento de medida de temperatura.

rior de quartzo folheado com ouro para evitar irradiação de infravermelho para o exterior; uma resistência elétrica em espiral ligada ao controlador de temperatura e que envolve um equalizador de temperatura, que consiste de um recipiente selado contendo gás de sódio sob pressão que tem a propriedade de eliminar diferenças de temperatura ao longo da atmosfera que envolve o tubo de quartzo interno em cujo interior se encontra o recipiente de ferro contendo a ampola.

A Figura 4-3a mostra em sua parte superior a curva de calibração de temperatura ao longo do forno para uma temperatura fixa de difusão de $T = 620^{\circ}\text{C}$ onde se observa que na região onde se encontra a amostra para difusão, temos um valor homogêneo de temperatura, sendo que a flutuação de temperatura durante a difusão tem sido da ordem de 1°C .

A Figura 4-3b dá uma visão do sistema de difusão composto pelo forno, o termômetro digital e o controlador de temperatura.

O recipiente de ferro onde fica a ampola tem a função de garantir que a atmosfera que envolve a ampola não sofra flutuações de temperatura por correntes de ar através do tubo de quartzo. O recipiente tem um furo em uma das faces laterais cuja função é a de permitir que ao se retirar a ampola do forno ao fim da difusão, se introduza um jato de ar frio em seu interior para se esfriar muito rapidamente a ampola pelo lado onde se localiza a fonte, para que os vapores de zinco, antimônio e compostos se condensem nesta parte fria da ampola, e não sobre as superfícies das amostras, caso o resfriamento fosse feito de forma lenta.

4.4- Preparação das amostras para caracterização

A preparação das amostras é feita em função dos processos de caracterização que utilizaremos. Caracterizaremos a amostra através de dois processos: por medidas da profundidade de junção (X_j) e por medida da densidade de impurezas em função da distância na camada difundida. Sendo assim em cada amostra colocamos duas amostras, uma destinada para medida de resistividade de folha, para determinar o perfil de concentração, e outra para medida de profundidade de junção e outros testes eventuais.

4.4.1- Revelação química da junção

a) Desbaste em Ângulo

A amostra que utilizaremos para revelação da junção por desbaste em ângulo não precisa de nenhum tratamento anterior, exceto o próprio processo de desbaste, que consiste em se colar a amostra na superfície de um tarugo de aço previamente desbastada em um ângulo padrão como mostra a Figura 4-4. O desbaste é feito em pasta de diamante marca Buchler sobre uma folha de papel alumínio homogeneamente disposta sobre a superfície de uma placa de vidro sem rugosidade. A amostra é disposta de tal forma que a superfície polida com a difusão fique exposta ao desbaste. Em seguida aplicamos uma solução química de ataque seletivo que tem a propriedade de atacar mais rapidamente a região com difusão p que o substrato n , criando um degrau da região menos atacada para a mais atacada que é facilmente

observável ao microscópio ótico como mostra a Figura 4-5.

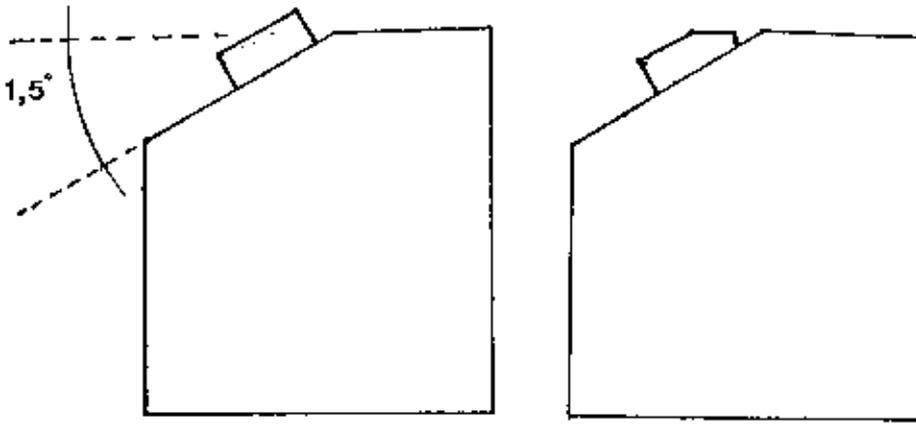


Figura 4-4 - Montagem para desbastes em ângulo.

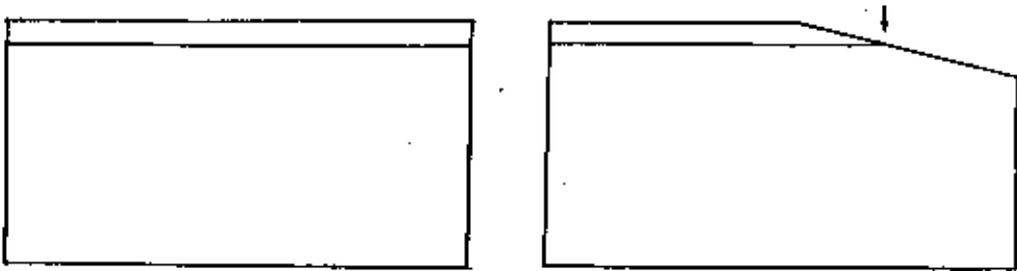


Figura 4-5 - Posição da junção após desbaste em ângulo.

Nesta figura pode-se verificar que o desbaste em ângulo estende a linha de difusão para longe da linha divisória entre a su

perfície polida e a superfície debastada.

Convém notar que apesar de nos referirmos ao ângulo de desbaste como um ângulo padrão, existe alguma imprecisão na sua determinação, o que nos impede de usar esta informação quantitativamente, permitindo entretanto que seja um auxiliar importante na análise qualitativa da difusão, pois nos permitiu determinar sempre duas linhas de difusão, que nem sempre é visível quando se faz a revelação da junção pela face clivada, e avaliar a planicidade da junção.

b) Clivagem e Ataque Químico

O processo para determinação da junção por método químico utiliza um microscópio de interferência marca Zeis com aumentos de (56 x), (112 x), e (1120 x) e um microscópio eletrônico com uma gama de aumentos que para nosso interesse variam de (1600 x) a (40.000 x) ambos tendo máquinas fotográficas tipo polaroide acopladas, que possibilitam a revelação da imagem no mesmo momento da observação, como vemos na Figura 4-6.

Após retirarmos os substratos da ampola, depositamos sobre a superfície da amostra, que será usada para revelação química da junção, uma camada de fotoresiste tipo Az 1350 J com 1,5 μm de espessura para proteger a superfície polida da ação do ataque químico, pois do contrário, teríamos uma falsa medida da profundidade da linha de junção pois usamos esta superfície como referência. Na Figura 4-7 temos o sistema que usamos para deposição de fotoresiste e fotografação que basicamente consta de uma centrífuga com rotação variável para variar a espessura da camada depositada e que usamos para fazer máscaras para contatos ômicos e testes de velocidade de ataque químico

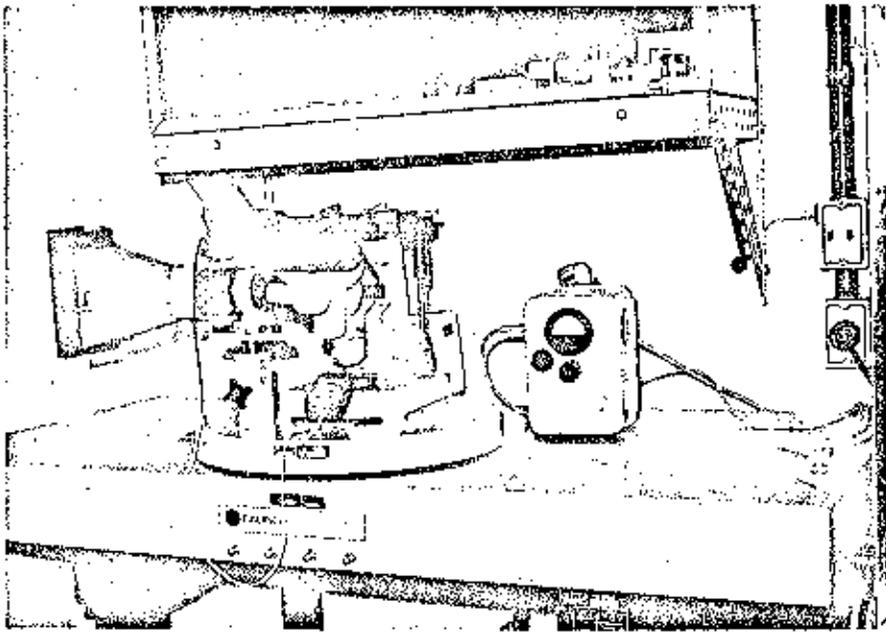


Figura IV-6 - Fotografia do Microscópio de Interferência Zeiss.

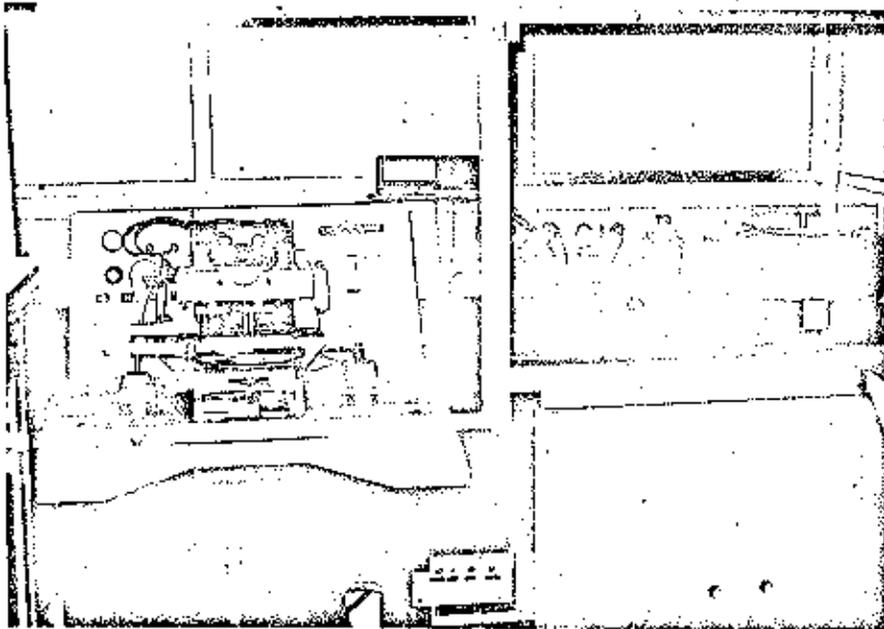


Figura IV-7 - Fotografia do sistema de fotografação e centrífuga.

para desbastes de camadas nas medidas de quatro pontas.

Depois da secagem do fotoresiste a amostra é clivada e atacada quimicamente com uma solução cuja composição é: KOH: $K_3 Fe(CN)_6$: H_2O - 1/2g: 1g: 10 ml durante 7 segundos⁽⁶²⁾. Lava-se a amostra com acetona para retirar o fotoresiste da superfície, metanol, isopropanol e jato de nitrogênio para secagem. Em seguida a amostra é colocada em um suporte apropriado e levada ao microscópio para observação e fotografia. Para fotografar a junção no microscópio ótico, utilizamos o aumento de (1120 x), enquanto que para fotografar a junção obtida por desbaste em ângulo e detalhes de superfície, usamos os aumentos de (56 x) e (112 x). Os mesmos procedimentos valem para o microscópio eletrônico, onde trabalhamos com aumentos de (1600 x), (3200 x) e (6400 x). No microscópio eletrônico pode-se obter a diferenciação da região tipo p com zinco, da região tipo n sem zinco, pelo fato que a imagem é obtida por incidência de um feixe de elétrons na amostra que em consequência emite raios-x, não sendo necessário o uso de ataques químicos. O erro calculado para o microscópio ótico para a ampliação de (1120 x) é da ordem de 0,5 μm e para o eletrônico com ampliação de (4000 x) é de 0,2 μm .

4.4.2- Caracterização elétrica

A caracterização elétrica foi feita com medidas de resistividade de folha pelo método de quatro pontas que nos permite determinar o perfil de concentração de zinco por centímetro cúbico em relação a profundidade na camada difundida. A medida da resistividade de folha para determinação do perfil de

concentração consiste em se fazer medidas de ρ (Ωcm) séguido de um ataque químico que desbasta uma camada de profundidade W , em seguida mede-se novamente ρ (Ωcm) e novamente desbasta-se a amostra, etc., até se chegar na junção PN.

A resistividade de uma camada é relacionada a concentração de portadores pela formula^(74,75);

$$\rho = \frac{1}{\rho \cdot e \cdot \mu}$$

ρ = resistividade de folha

e = carga do elétron

μ = mobilidade dos portadores da camada difundida

Como a resistência consiste de uma superposição de resistências de folha em paralelo, interessa-nos trabalhar com a condutividade da camada desbastada, a partir do valor da resistividade da superfície da amostra antes e depois do desbaste, de tal forma que a expressão para a condutividade da camada desbastada é

$$\bar{\sigma} = \left[\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right] \frac{1}{W} \quad \text{e} \quad \bar{p} = \frac{\bar{\sigma}}{e \cdot \mu}$$

Como os valores de resistividade de folha que tomamos são pontuais e $\bar{\sigma}$ é o valor médio da condutividade da camada, o valor de p em função de σ também é um valor médio de concentração para aquela camada. Obtida a tabela de valores p em função dos sucessivos desbastes, fazemos um gráfico de p em função da profundidade e levantamos enfim o perfil de concentração de portadores por amostra, para dado tempo e temperatura de

difusão. Como o semiconductor é fortemente dopado, é considerado degenerado e então o número de portadores. (p) é igual ao número de aceitadores ionizados (N_a^-) que é igual a concentração de zinco (Zn) no sólido

$$p = N_a = [Z_n^-]$$

4.5 - O método de 4 pontas

O método consiste em se colocar sobre a superfície da amostra quatro pontas de prova dispostas em linha, fazendo-se circular corrente entre as duas pontas externas e medindo-se a tensão através das duas internas como na Figura 4-8.

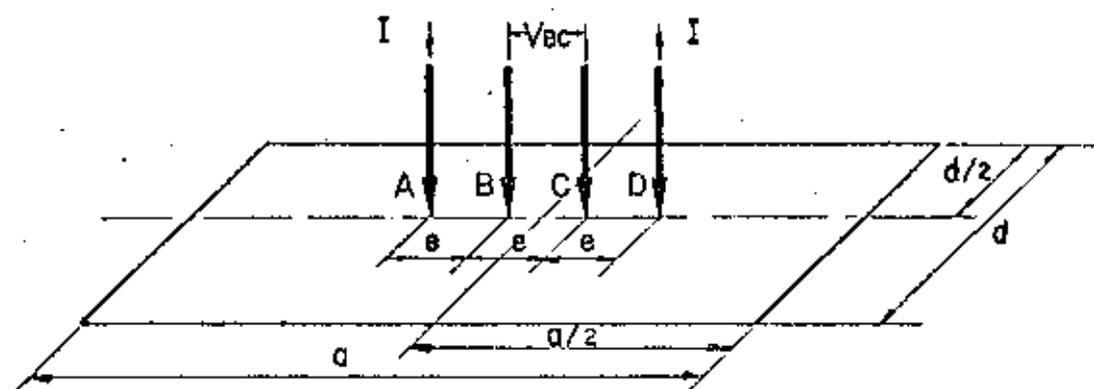


Figura 4-8 - Amostra retangular e o arranjo de quatro pontas.

As seguintes condições tem que estar satisfeitas para se obter bons resultados:

- 1- A resistividade do material deve ser uniforme na área medida.

- 2- As quatro pontas serem colineares.
- 3- A profundidade de penetração das pontas, assim como os diâmetros dos contatos, serem desprezíveis com relação a distância s entre elas.
- 4- A recombinação dos portadores minoritários injetados deve se dar próxima aos eletrodos, de maneira que não haja modulação de condutividade por parte destes. Ou seja, as medidas devem ser feitas em superfícies polidas, pois estas tem alta taxa de recombinação.
- 5- A superfície tem que ser plana e não ter fuga de correntes. Sendo assim deve-se evitar qualquer tipo de óxido ou filme adsorvido na superfície.
- 6- A superfície não deve ser aquocida durante a medida pois isto altera o valor da resistividade.

A medida de quatro pontas é fortemente dependente da geometria da amostra em questão^(76,74,75). Para amostras de dimensões infinitas em relação ao espaçamento das pontas de prova, a expressão da condutividade é⁽⁶⁰⁾:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \left[\frac{I_2}{V_2} - \frac{I_1}{V_1} \right] \frac{l}{W} = \frac{\Delta}{4,53W}$$

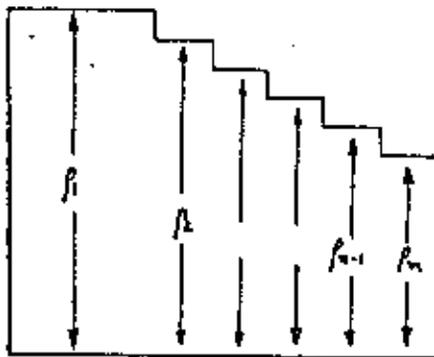
com $I_2 = I_1 = I$

$$\Delta = \left[\frac{I}{V_2} - \frac{I}{V_1} \right]$$

$$\frac{\ln 2}{\pi} = \frac{1}{4,53}$$

Este não é o nosso caso pois, por imposição do tamanho da pastilha de GaSb tipo n que usamos para difusão, resulta-nos amostras de dimensões finitas. Assim é necessário se estabelecer uma expressão para as amostras que utilizamos que, por simplicidade de clivagem, serão retangulares com dimensões padronizadas de 7 mm x 6 mm x 500 μ m. Uma pequena flutuação nestes valores, da ordem 10% não altera os valores que usaremos em função da Tabela 2.

Na Figura 4-9 temos um esquema de como se efetua o desbaste das camadas.



$$\sigma = \frac{1}{w \cdot E_0} \left[\frac{1}{\beta_2} - \frac{1}{\beta_1} \right]$$

Figura 4-9 - Esquema de desbaste de camadas.

4.6 - Técnica de desbaste de camada

O desbaste das camadas é feito através de um ataque químico que além de deixar a superfície polida, tem que ter a velocidade de ataque bem determinada. Como ataque químico temos usado duas soluções: Bromo-metanol na proporção de 0,1% : 99,9% e a outra de HF: HNO₃ : Ácido Acético na proporção de 3% : 4,6% : 92,4%. A primeira durante um tempo de 30 seg. com um desbaste médio de 0,26 µm e a segunda num tempo de 5 seg. com um desbaste médio de 0,22 µm. Apesar de as duas terem mostrado ser eficientes, a solução de Bromo-metanol deixa a superfície opaca e escurecida, além de ser muito volátil, enquanto a segunda é mais estável e deixa a superfície com um aspecto claro e mais brilhante, razão porque temos usado somente a segunda em nossos últimos desbastes.

4.7 - Expressão da condutividade para amostra retangular de espessura desprezível (fronteiras não condutoras)⁽⁷⁶⁾

Para uma amostra de dimensões infinitas a expressão para a resistividade de folha é da forma:

$$\rho_S = \frac{V_{BC}}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4.532 \frac{V_{BC}}{I} \quad (4-1)$$

Entretanto, como vimos anteriormente, esta expressão não se aplica em nossos cálculos pois trabalhamos com amostras de dimensões finitas.

No Apêndice 4 desenvolvemos um cálculo onde obtemos

uma expressão para a resistividade de folha para amostras retangulares, na forma:

$$\rho_S = \frac{V_{BC}}{I} \cdot \frac{d}{e} \cdot F'_j = \frac{V}{I} \cdot \frac{d}{e} \quad (4-2)$$

e a expressão da condutividade e da concentração de aceitadores fica:

$$\bar{\sigma} = \left[\frac{1}{\rho_{S2}} - \frac{1}{\rho_{S1}} \right] \quad (4-3)$$

e

$$[\bar{P}] = \frac{\bar{\sigma}}{e \cdot u} \quad (4-4)$$

Para a medida da mobilidade de aceitadores vamos utilizar uma relação de recorrência obtida por M.I. Aliev e outros⁽⁶⁸⁾ onde se relacionam mobilidade, condutividade e concentração de portadores, Figura 4-10.

Na Figura 4-8 temos uma representação da medida e das grandezas que comparecem na expressão 4-2 e na Tabela 2 do Apêndice 4 temos os valores de F'_j que utilizamos no cálculo de ρ_S .

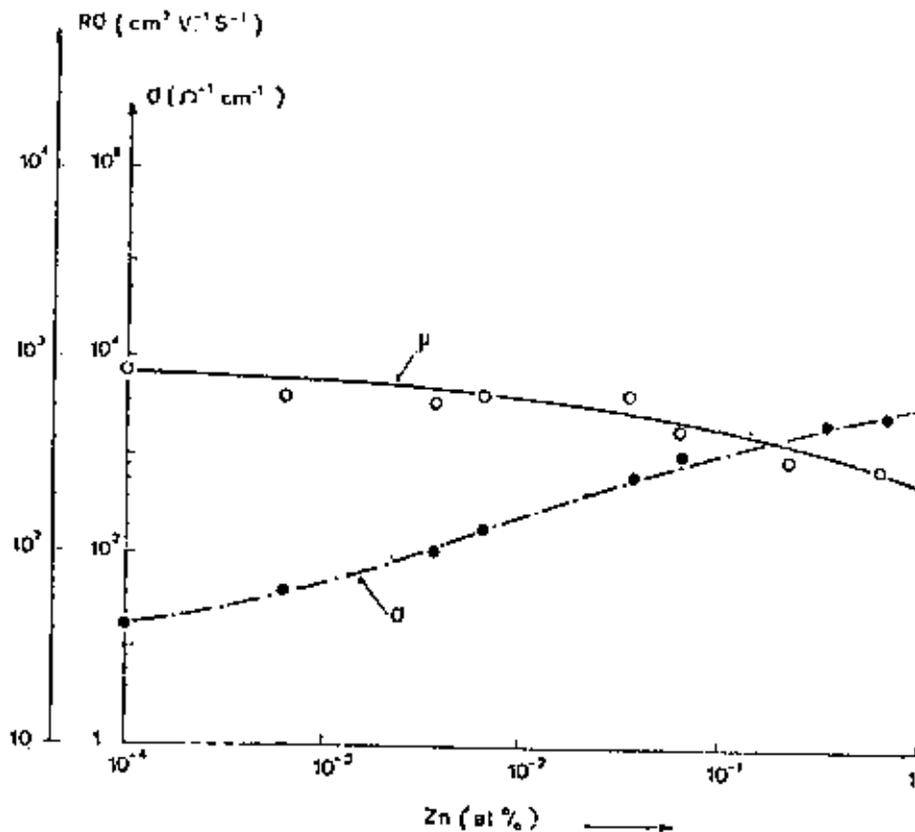


Figura IV-10 - Relação de recorrência entre mobilidade e condutividade como obtido por Aliev et alii (68).

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS: INTERPRETAÇÃO E CONCLUSÃO

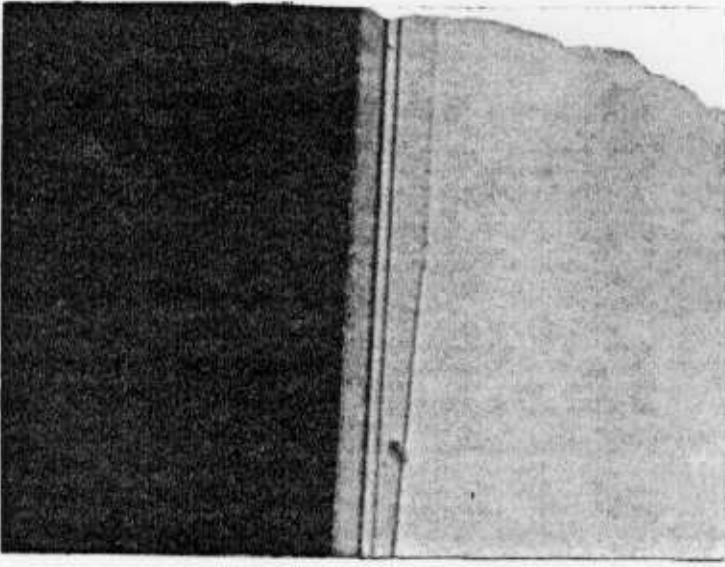
5.1- Introdução

Foram efetuadas difusões de zinco em antimoneto de gálio na faixa de temperatura entre 500 °C e 600 °C em tempos de difusão que variaram de 40 minutos até 16 horas. As amostras são difundidas em ampolas (seladas em vácuo) sob pressão de zinco e antimônio cujos valores são disponíveis no apêndice 6 em função da temperatura.

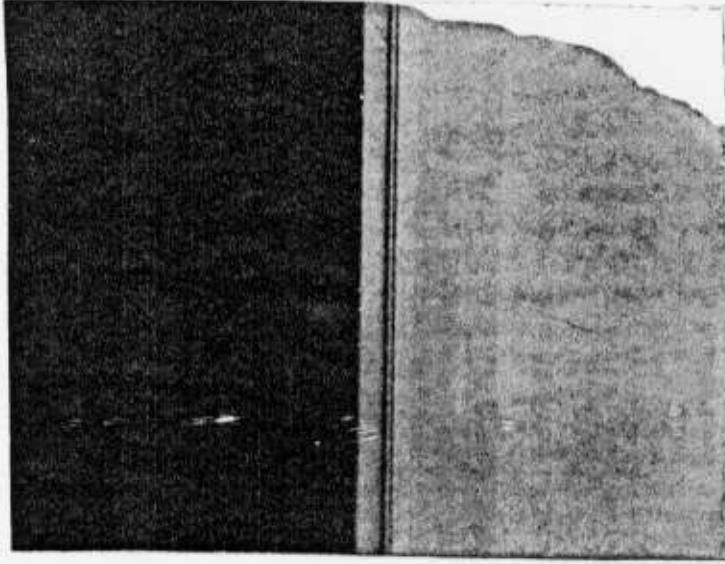
Duas técnicas foram utilizadas para caracterização das difusões como descrito no capítulo anterior: clivagem e ataque químico para revelação da posição da junção e desbaste de camadas com medida de resistividade de folha.

5.2- Variação da profundidade de difusão em função do tempo e da temperatura

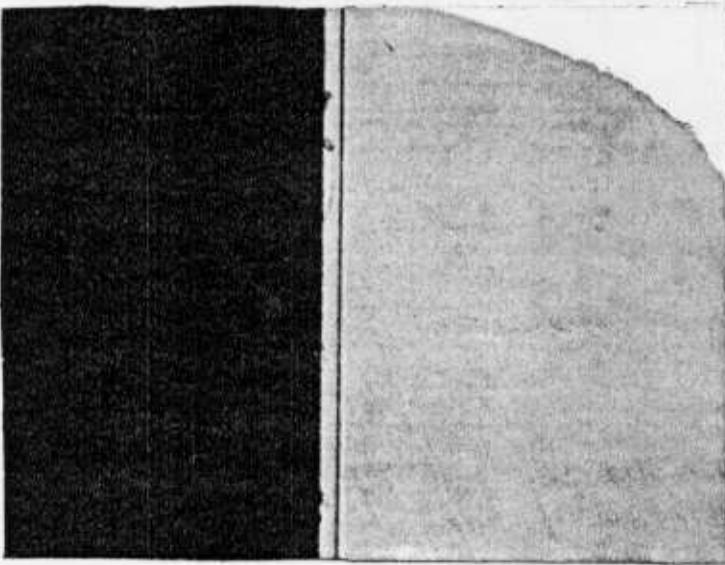
Na Figura V-1 apresentamos, como exemplo, três fotografias obtidas por microscópio ótico com ampliação de 1.120 vezes, todas realizadas à mesma temperatura de 550 °C nos respectivos tempos de 4 horas, 9 horas e 16 horas. Observa-se com bastante nitidez a existência de duas linhas de difusão nas fotos correspondentes a 9 horas e 16 horas, enquanto para 4 horas só uma inspeção cuidadosa torna possível a identificação das duas linhas.



a)

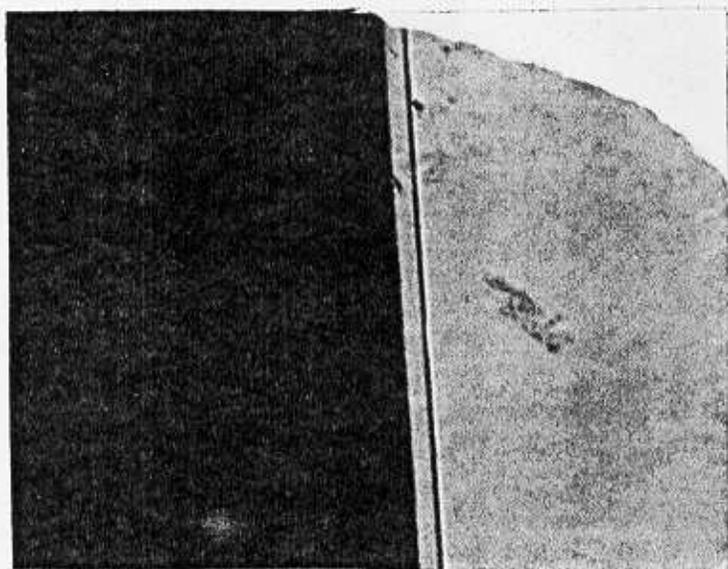


b)

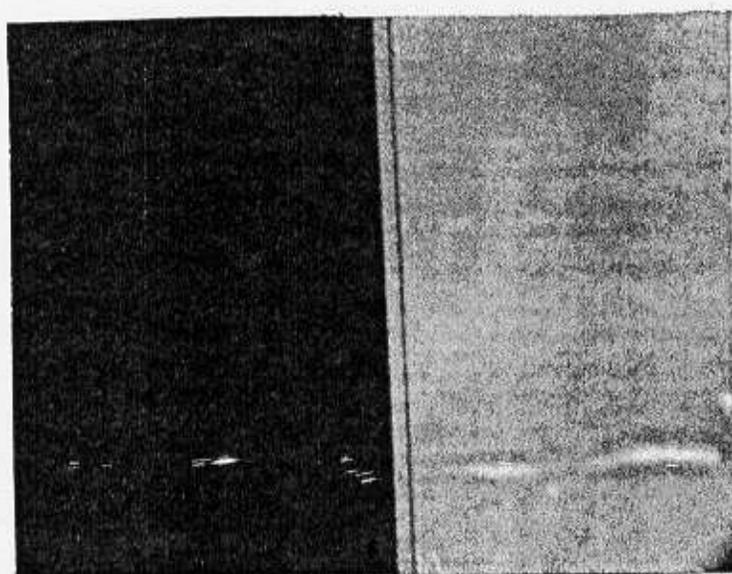


c)

Figura V-1 - Fotografias de difusões realizadas em $T = 550^{\circ}$. a) 4h, b) 9h e c) 16h.



b)



a)

Figura V-2 - Fotografias de difusões realizadas a $T = 530^{\circ}$. a) 9h e b) 16h.

Na Figura V-2 temos duas fotos relativas à difusão em temperatura de 530°C , a 9 horas e 16 horas, onde se verifica a ausência da 2^a linha de difusão mais profunda. Temos verificado que ainda a 530°C é possível observar a 2^a linha por desbaste em ângulo, mesmo com alguma dificuldade; isto sugere que a região relativa à temperatura de 530°C corresponde a transição em que as duas frentes passam a se deslocar com velocidades suficientemente distintas, para evidenciar o mecanismo de difusão responsável pela frente de impurezas mais avançada, que vai se tornando mais nítida com o aumento da temperatura.

Na Figura V-3 temos uma comparação entre duas fotos de uma mesma amostra, quando clivada e atacada quimicamente e quando desbastada em ângulo e reveladas as junções. A difusão foi realizada a 540°C durante 4 horas e observa-se que na foto 5-3a não se identifica a segunda linha, enquanto que na foto 5-3b ela aparece claramente. Não fosse o grande erro experimental associado ao ângulo de desbaste, esta seria a técnica mais simples e clara de se determinar junções.

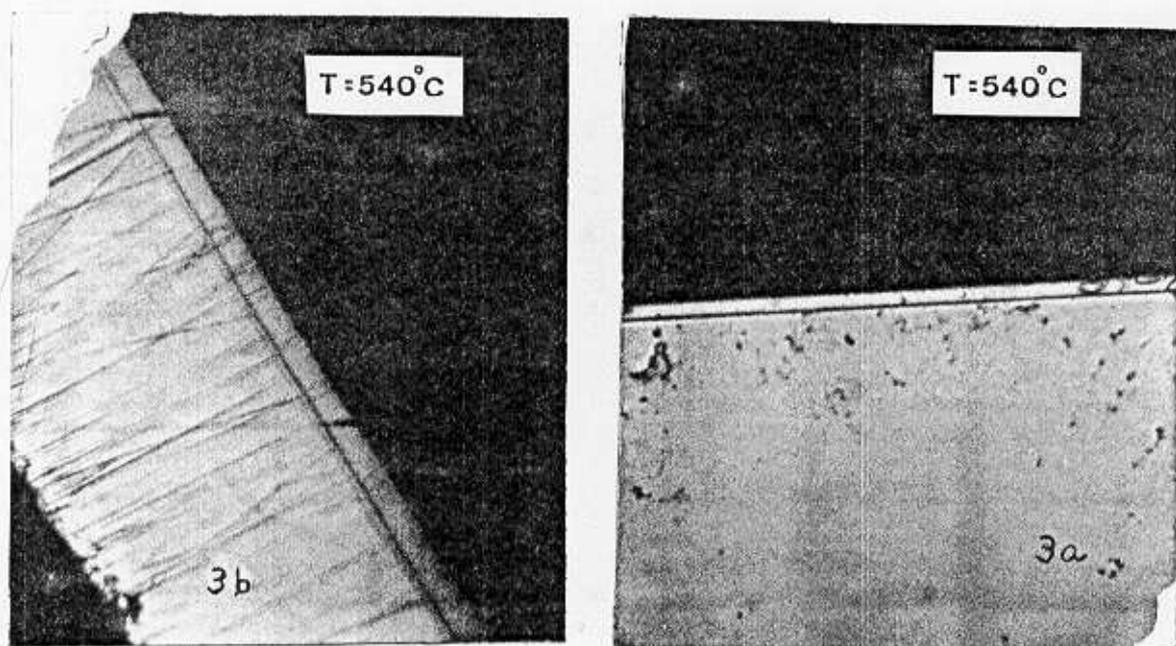


Figura V-3 - Comparação de junção obtida por desbaste em ângulo e clivagem. Tempo de 4 horas.

5.3- Variação da posição da junção x_j com o tempo de difusão

Nos gráficos de V-1 a V-4 temos a profundidade de difusão em função do tempo, para diferentes valores da temperatura de difusão.

Uma condição importante que foi imposta à equação de Fick resolvida no Capítulo III, é a transformação de Boltzmann⁽³⁻¹⁸⁾, cuja validade depende da variação linear de x_j com a raiz quadrada do tempo de difusão, \sqrt{t} , para um dado valor de temperatura.

Para as difusões à 530 °C, correspondente ao gráfico V-1, não tem sido possível uma distinção segura da 1ª para a 2ª linha de difusão, como já comentamos anteriormente. A partir desta temperatura passa a ocorrer uma distinção mais significativa entre as duas linhas com o aumento da temperatura.

No gráfico V-2 à 540 °C a distinção entre as duas linhas torna-se mais clara principalmente a partir de 4 horas de difusão.

Para o gráfico V-3 à temperatura de 550 °C, observamos uma anomalia no comportamento da 1ª linha de difusão, correspondente a 16 horas de difusão que demonstra um atraso acentuado no acompanhamento da 2ª linha, evidenciando uma não linearidade que deve estar associada a uma variação de alguma propriedade do cristal utilizado.

No gráfico V-4 o comportamento tanto da 1ª, quanto da 2ª linha, é mais estável e em comparação com a Figura V-2 apresenta-se como uma evolução daquela, como determinado pelo aumento da temperatura.

Analisando os quatro gráficos em conjunto tanto para a primeira linha, gráfico V-5, quanto para a segunda linha, grã

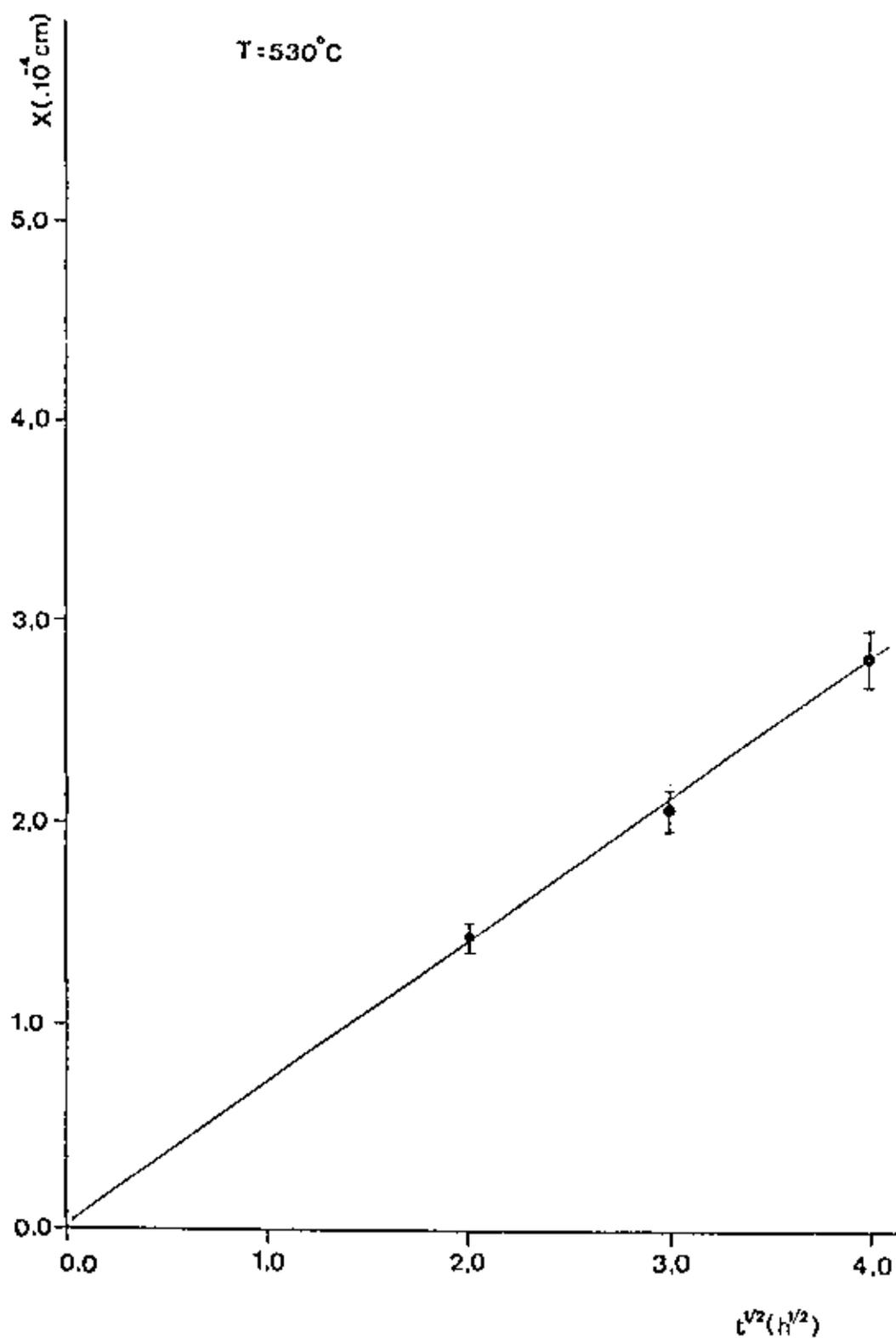


Gráfico V-1 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão: $T = 530^{\circ}\text{C}$.

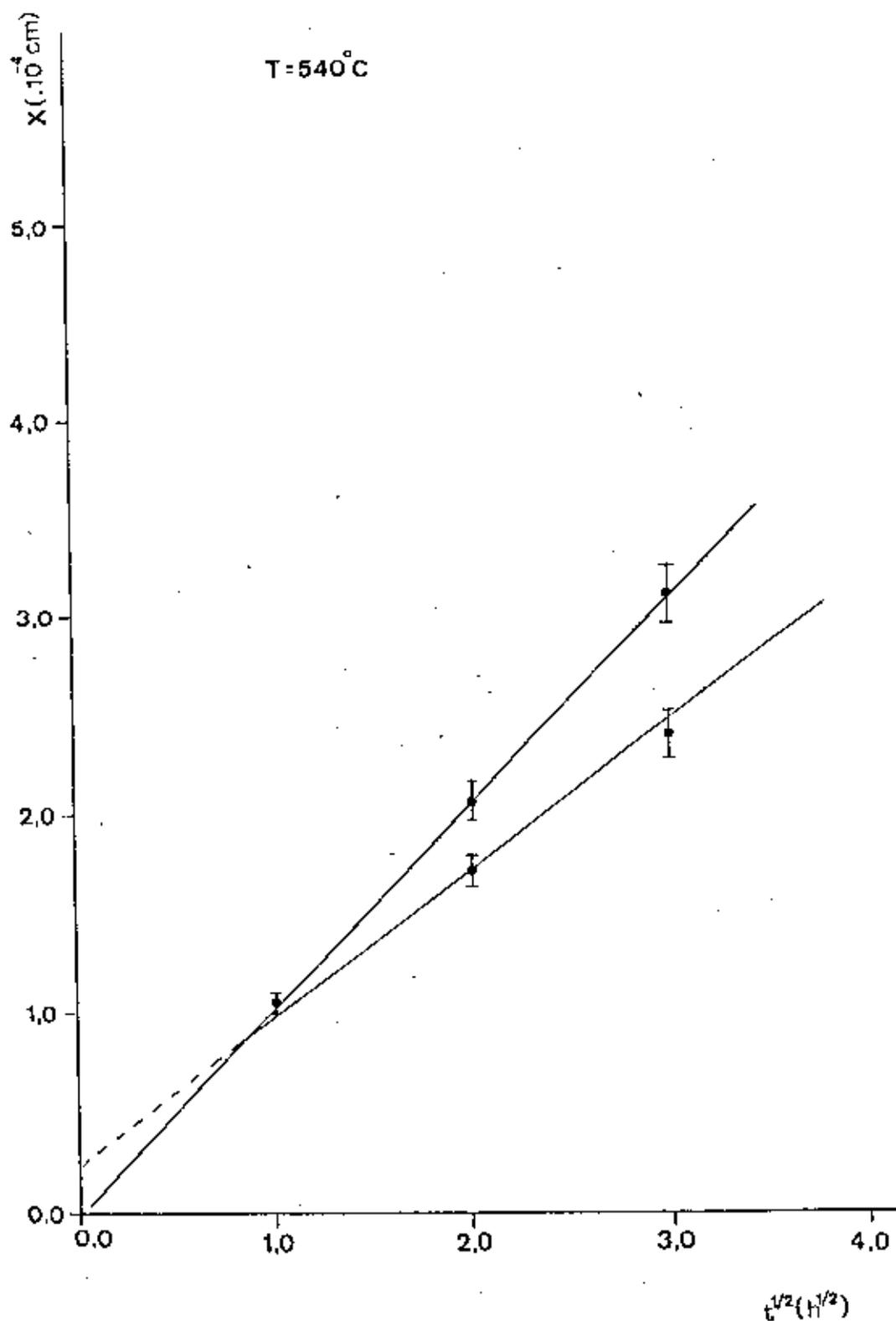


Gráfico V-2 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão: $T = 540^{\circ}\text{C}$.

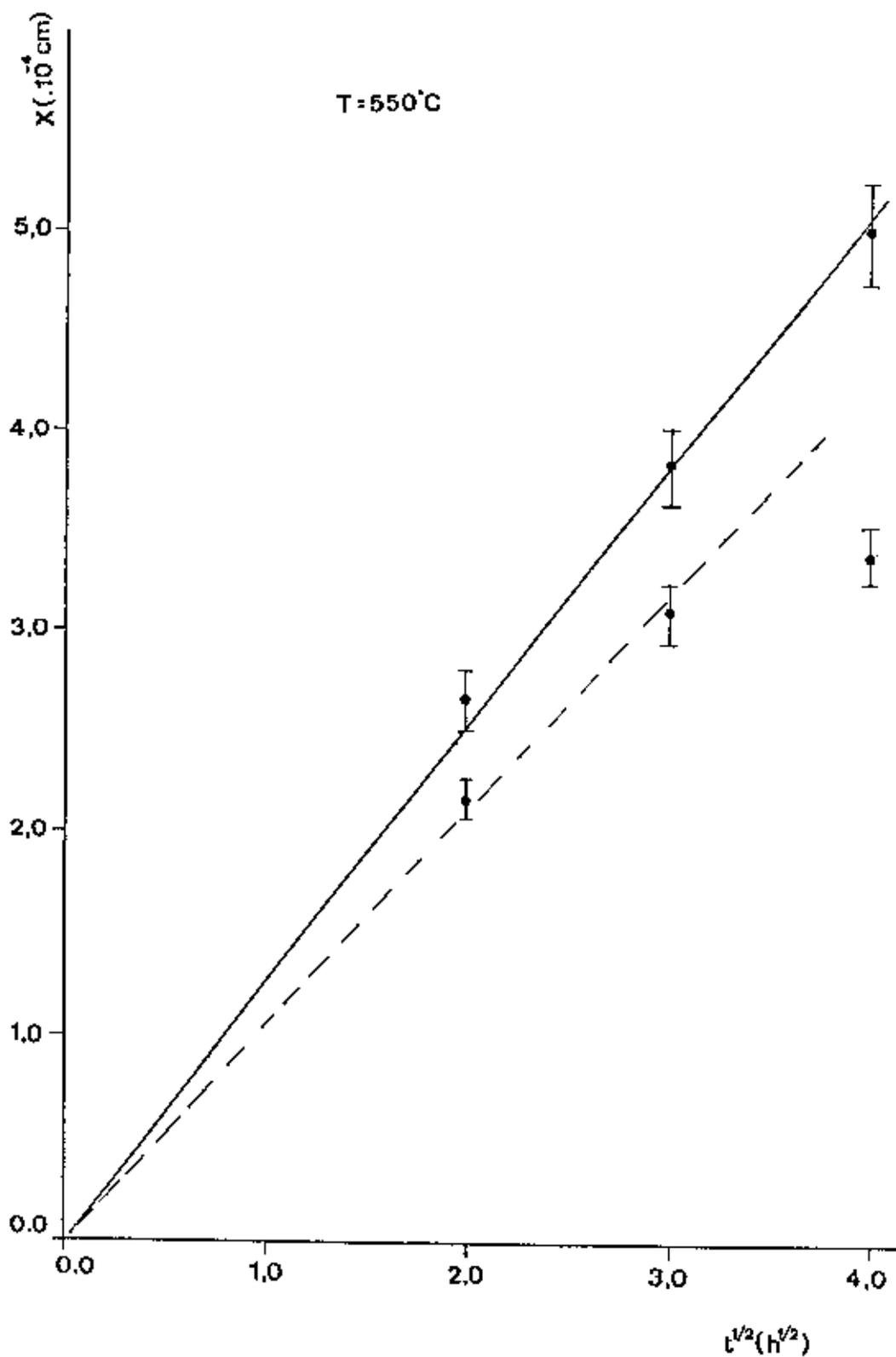


Gráfico V-3 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão: $T = 550^{\circ}\text{C}$.

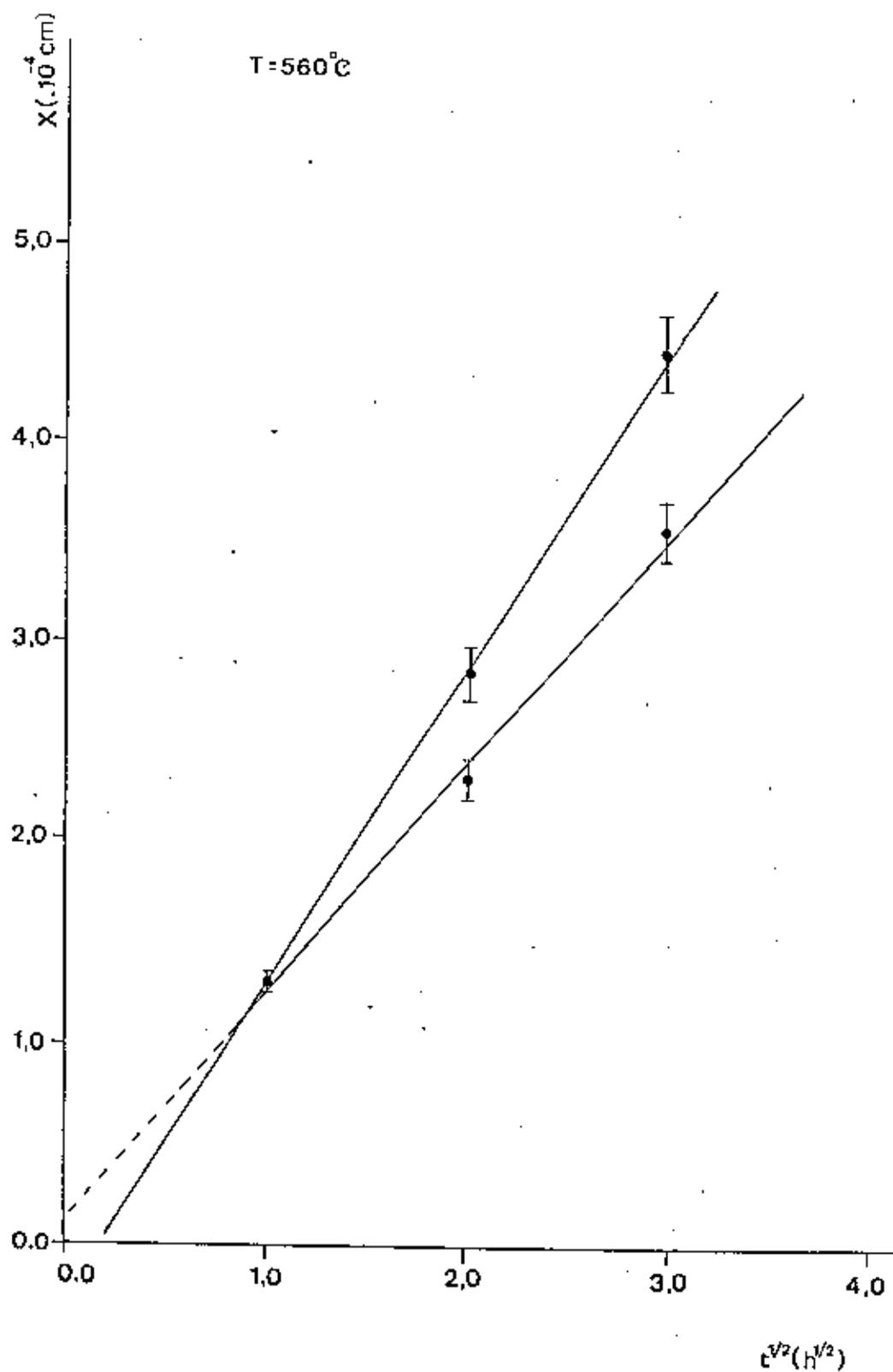


Gráfico V-4 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão: $T = 560^{\circ}\text{C}$.

fico V-6, observamos no primeiro caso que existe uma tendência destas retas passarem, no tempo $t^{1/2} = 0$, por um ponto acima da origem, como se já houvesse difusão antes do início da contagem do tempo, quando deveríamos esperar o contrário, e o gráfico V-3 mostra que mesmo para 550°C não deve ser diferente.

Para o gráfico V-6 observa-se um bom comportamento para todas as retas, com tendência de todas passarem pela origem e um bom desempenho linear.

O fato importante a destacar, é a demonstração da validade da transformação de Boltzmann, que temos que explorar ainda em função de outros dados obtidos por nós, e a explicação do desvio apresentado na difusão de 16 horas para 550°C , gráfico V-3.

5.4- Dependência da difusividade com a temperatura

Os gráficos de V-1 a V-4, demonstram ainda um outro aspecto importante, que é a diferença entre a difusividade das duas frentes de difusão, expressa pela fórmula de Arrhenius que dá a dependência da difusão com a temperatura:

$$D = D_0 \exp. (-\Delta H/KT) \quad (5-1)$$

que como vimos no Capítulo III é a forma compacta de uma das expressões (3-40) ou (3-51).

Nos gráficos V-7 e V-8 temos o quadrado do coeficiente angular dos gráficos V-1 a V-4, para cada uma das retas representando as primeira e segunda linhas de difusão em função do inverso da temperatura. O coeficiente angular dos

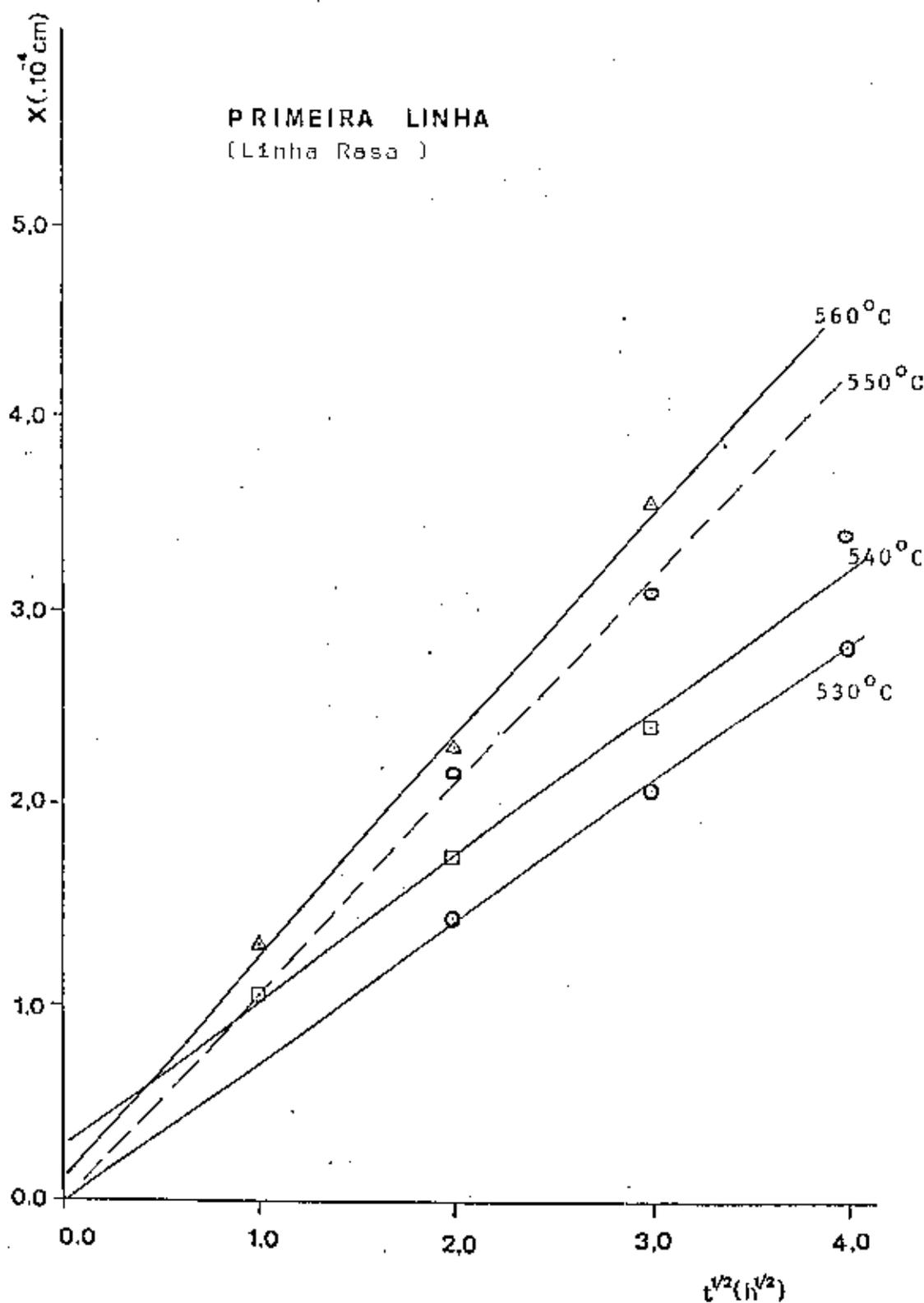


Gráfico V-5 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão para 1^a linha de Difusão.

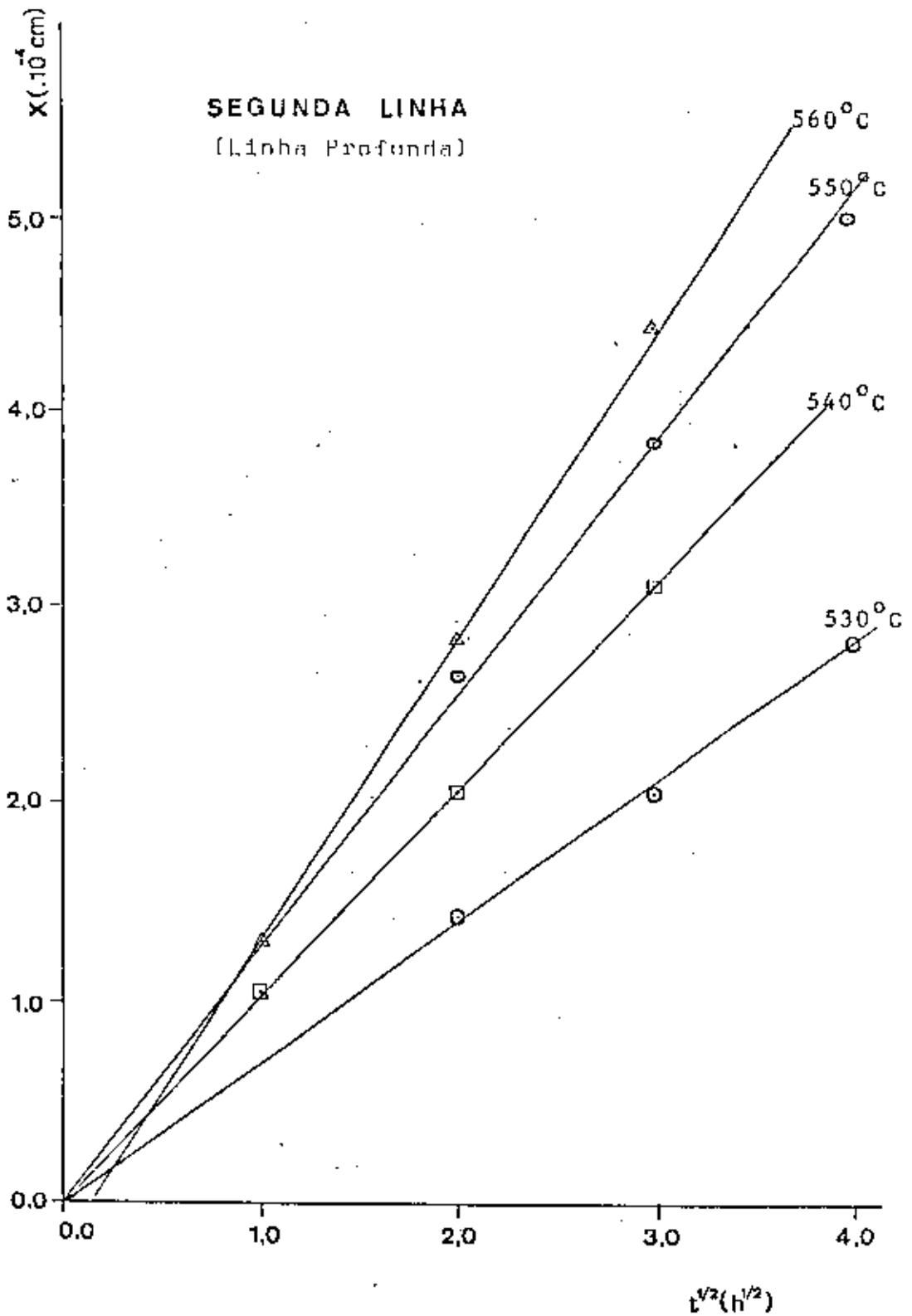
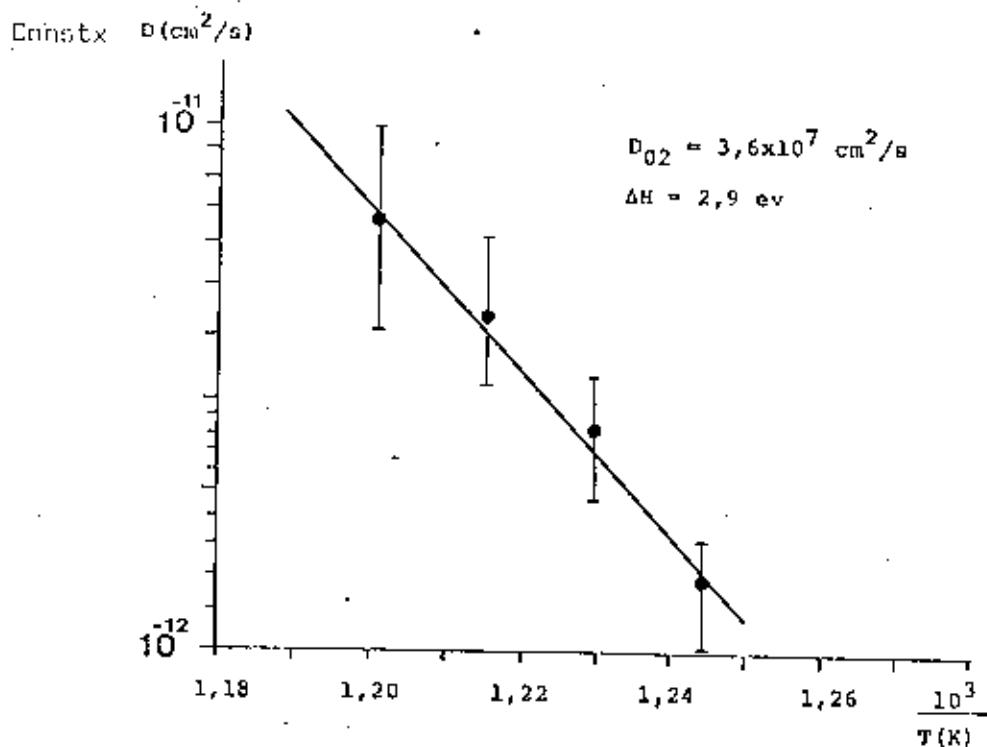
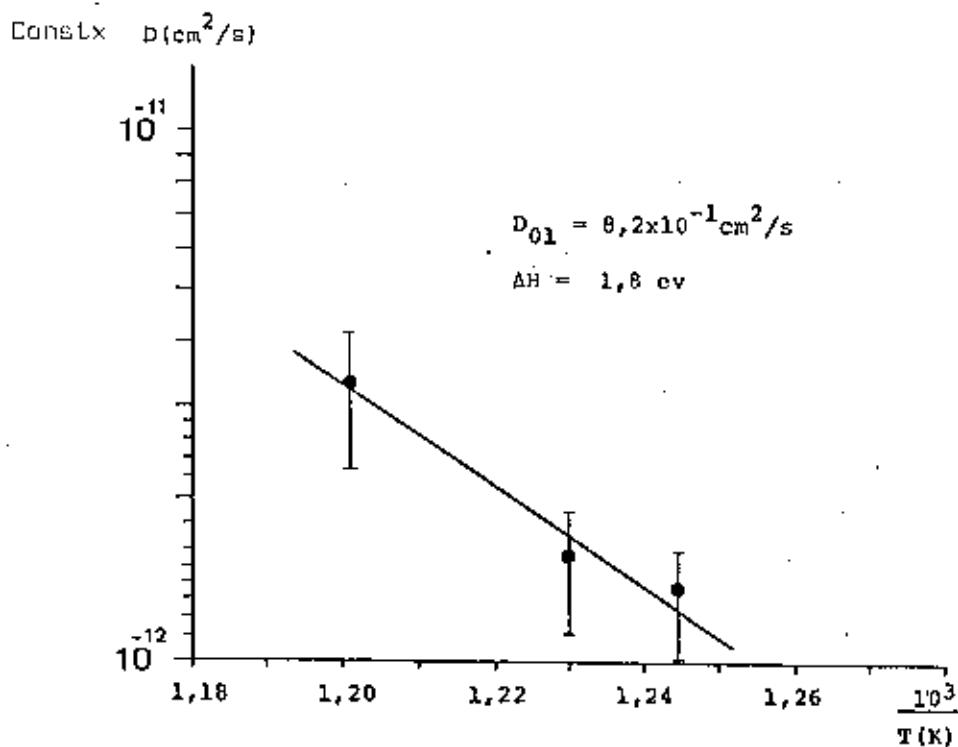


Gráfico V-6 - Gráfico de profundidade de junção por raiz quadrada do tempo de difusão para 2ª linha de Difusão.

Gráfico V-7 Gráfico de $D \times 1/T$ para a 2a. linha de difusãoGráfico V-8 Gráfico de $D \times 1/T$ para a 1a. linha de difusão

gráficos de x (cm) $\times t^{1/2}$ ($h^{1/2}$), é proporcional a raiz do coeficiente de difusão que nos dá a taxa em relação ao tempo com que átomos de zinco avançam uma área unitária do material. Está diretamente relacionada com a velocidade da frente de difusão desde que esta é dada pela expressão:

$$v = y_0 \left(\frac{D}{t} \right)^{1/2} \quad (5-2)$$

em que y_0 é o valor adimensional da profundidade da junção p-n.

É importante mencionar que, para a 2ª linha de difusão, não houve dificuldade em se obter os valores para D (cm^2/s), enquanto para a primeira linha, a anomalia apresentada pela difusão a $550^\circ C$ e 16 horas nos impede de determinar seu coeficiente de difusão. Na Tabela 5-I temos os valores de D (cm^2/s) para os diferentes valores de temperatura.

Tabela V-1 - Valores de Difusividade para 1ª e 2ª linhas.

T ($^\circ C$)	linha	D (cm^2/s)
530 $^\circ$	1ª	$1,35 \times 10^{-12}$
	2ª	$1,35 \times 10^{-12}$
540 $^\circ$	1ª	$1,54 \times 10^{-12}$
	2ª	$2,99 \times 10^{-12}$
550 $^\circ$	1ª	$3,00 \times 10^{-12*}$
	2ª	$4,40 \times 10^{-12}$
560 $^\circ$	1ª	$3,3 \times 10^{-12}$
	2ª	$6,7 \times 10^{-12}$

* Este valor é calculado supondo que a reta de $x \times t^{1/2}$ passa pela origem $x = t = 0$. Ver linha pontilhada do Gráfico V-3.

Calculando o logaritmo da expressão (5-1) obtemos:

$$\log D = \log D_0 + \left(\frac{-\Delta H}{KT} \right) \quad (5-3)$$

cuja forma algébrica é do tipo $x = A + By$.

Para a determinação da entalpia de ocupação, ou energia de ativação da impureza, basta tomar o coeficiente angular da reta $x = A + By$ e em seguida determinar o valor de D_0 . A Tabela 5-II dá os valores obtidos para as duas retas, em comparação com aqueles obtidos por outros autores

Tabela 5-II

Linha	$\Delta H(\text{ev})$	$D_0 (\text{cm}^2 \text{S}^{-1})$	Referência
1 ^a	1,8	$8,2 \times 10^{-1}$	(1)
2 ^a	2,9	$3,6 \times 10^7$	(1)
1 ^a	1,3	?	(2)(60)
1 ^a	1,6	$4,0 \times 10^{-2}$	(3)(63)
defeitos	2,6	-	(4)(50)

- (1) Nossos resultados de difusão.
- (2) Difusão de Zn em GaSb em temperaturas de 560 °C a 600 °C e tempos de difusão variando de 10 a 100 horas. (60)
- (3) Difusão de Zn em GaSb em temperaturas de 500 °C a 540 °C e tempos variando de 1 a 4 horas. (63)
- (4) Dado de formação do defeito (V_{Ga} , Ga_{Sb}) em GaSb recozido em temperaturas entre 400 °C a 640 °C. (50)

5.5- O perfil de concentração do zinco, função da profundidade de junção

Os gráficos de V-9 a V-13 representam as medidas experimentais de perfil de concentração dos aceitadores após difusão. Traçamos curvas sobre os pontos experimentais, que consideramos melhor representam a tendência dos pontos, apenas por inspeção visual, tendo em conta observações relativas a outros trabalhos publicados na literatura (57), relacionados com a variação da solubilidade, ao se ir da superfície da amostra para o volume.

É facilmente observável que alguns destes resultados apresentam flutuações, enquanto outros são mais estáveis. A razão a que atribuímos tais flutuações, devem-se a rápida oxidação da superfície do cristal quando atacado quimicamente no desbaste de camada que antecede a medida de quatro pontas, aliada a dificuldade de controle do desbaste de camadas tão finas, da ordem de $0,22 \mu\text{m}$.

Chamamos atenção para o gráfico V-13 relativo a difusão FDD-24, que é a mesma difusão a 550°C e 16 horas de difusão que apresentou comportamento anômalo no gráfico de $x (\mu\text{m}) \times t^{1/2} (\text{h}^{1/2})$ de número V-3. Dois fatos importantes sobressaem nesta amostra: a primeira mais visível, é o surgimento de um ressalto no pé da curva para concentrações da ordem de 10^{17}cm^{-3} até 10^{18}cm^{-3} , que identificamos como uma segunda frente de difusão mais avançada. O segundo aspecto importante a considerar é a visível diminuição no valor da concentração superficial, indicando uma diminuição na solubilidade de aceitadores enquanto se forma esta segunda frente, com difusividade claramente maior que da frente normalmente obtida até agora

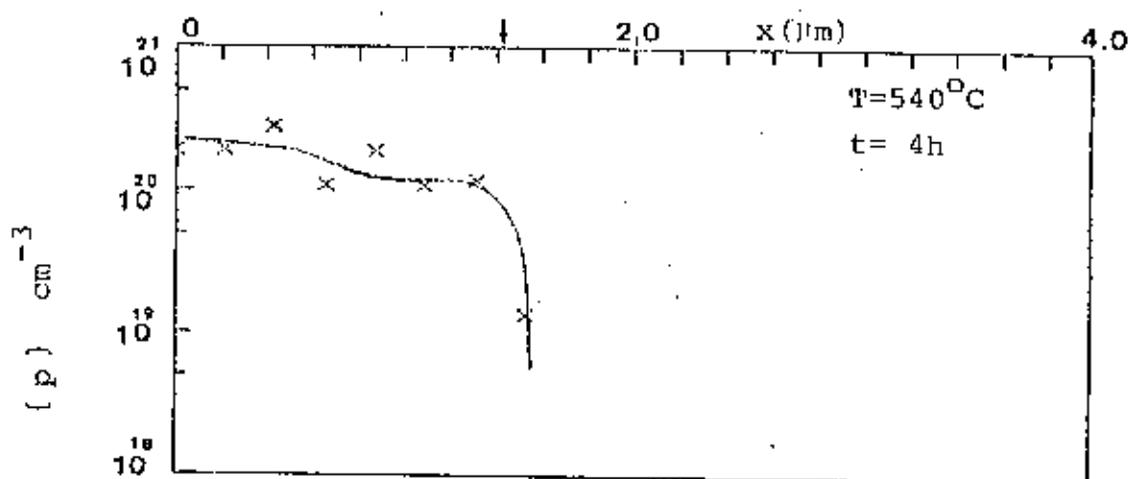


Gráfico V-9 - FDD-20

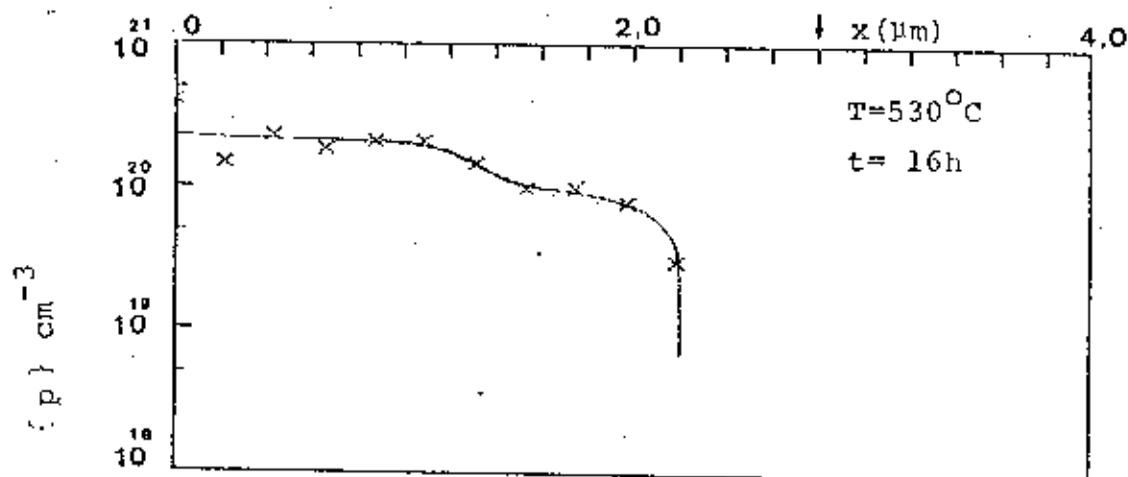


Gráfico V-10 - FDD-21

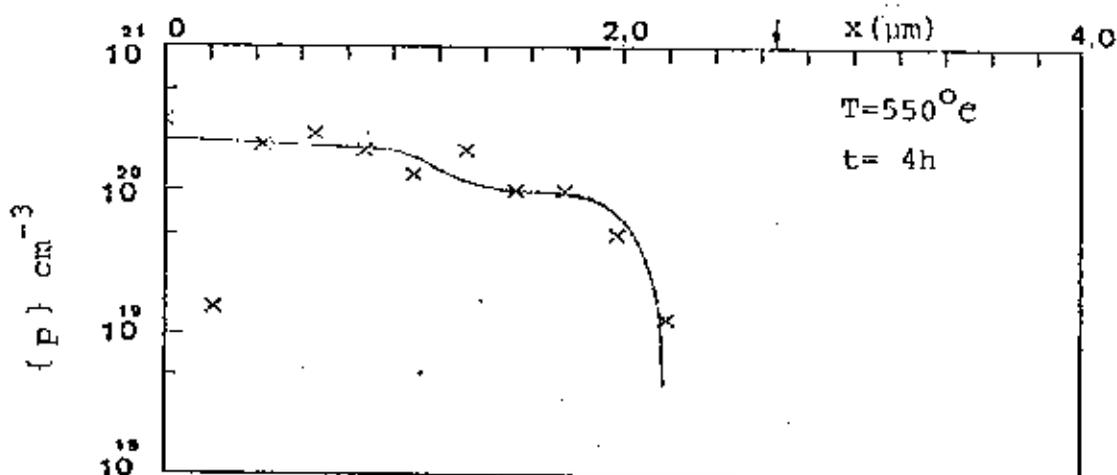


Gráfico V-11 - FDD-22

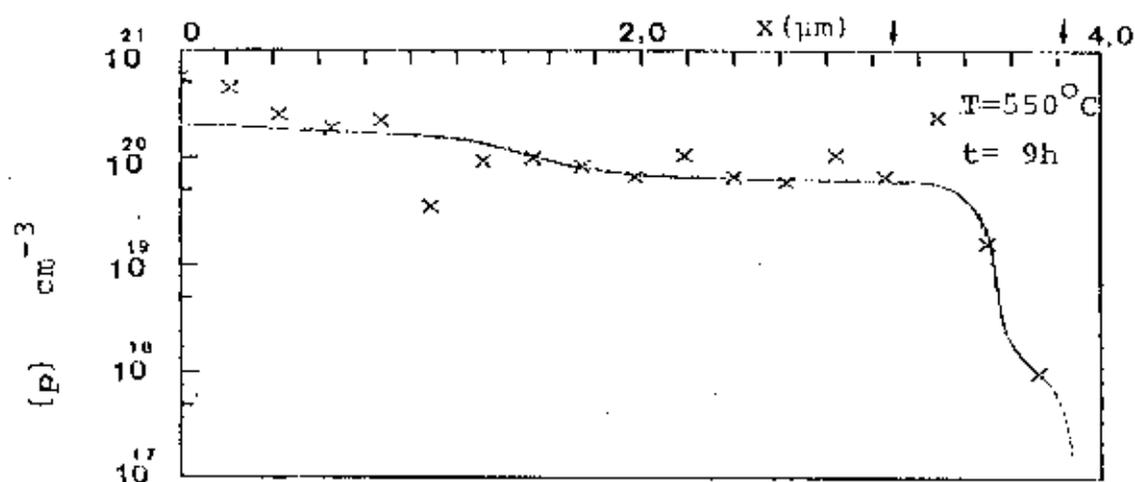


Gráfico V-12 - FDD-23

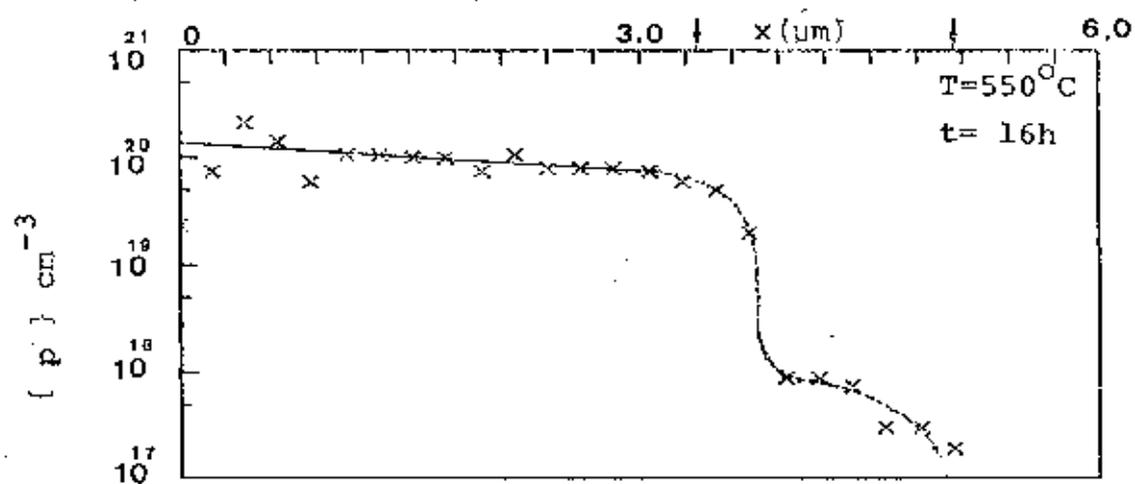


Gráfico V-13 - FDD-24

para outras amostras.

Em todos os gráficos desta série marcamos nas abscissas a posição da junção, como medida através de fotografia. Através da comparação entre estes valores e a posição da região de queda abrupta das curvas, observamos que existem pequenas diferenças nas duas medidas, cuja responsabilidade maior atribuímos a imprecisões nos desbastes de camada.

Outra característica comum tem sido o aparecimento de um degrau, quando se vai da superfície para o interior do volume do cristal. Este fato sugere um mecanismo auxiliar ao que consideramos a frente de substitucionais, aumentando a concentração de aceitadores nas regiões próximas a superfície.

Na região que consideramos a superfície do cristal as medidas experimentais apresentam valores completamente aleatórios para algumas difusões. Estes resultados são coerentes com algumas tentativas que fizemos de levantarmos os perfis de concentração para duas amostras com o equipamento "polarom", ou "CxV eletroquímico" do grupo de dispositivos da Telebrás, como mostram os gráficos V-14 e V-15. Fazendo a superposição das curvas V-13 e V-15 relativas a mesma amostra, é possível observar que o efeito dos picos e vales de superfície repete-se nas duas técnicas de medida: pelo método quase artesanal da técnica de quatro pontas e pelo método automático do CxV eletroquímico. Um fato importante a considerar, é que as soluções de ataque químico utilizadas pelo polarom, não se adaptam ao nosso material de estudo, o GaSb, devido a rápida oxidação de sua superfície para a qual as soluções utilizadas não são adequadas.

O gráfico V-14 representa a medida feita para a difusão de 550°C e 4 horas, amostra de código FDD-28 e que, obser

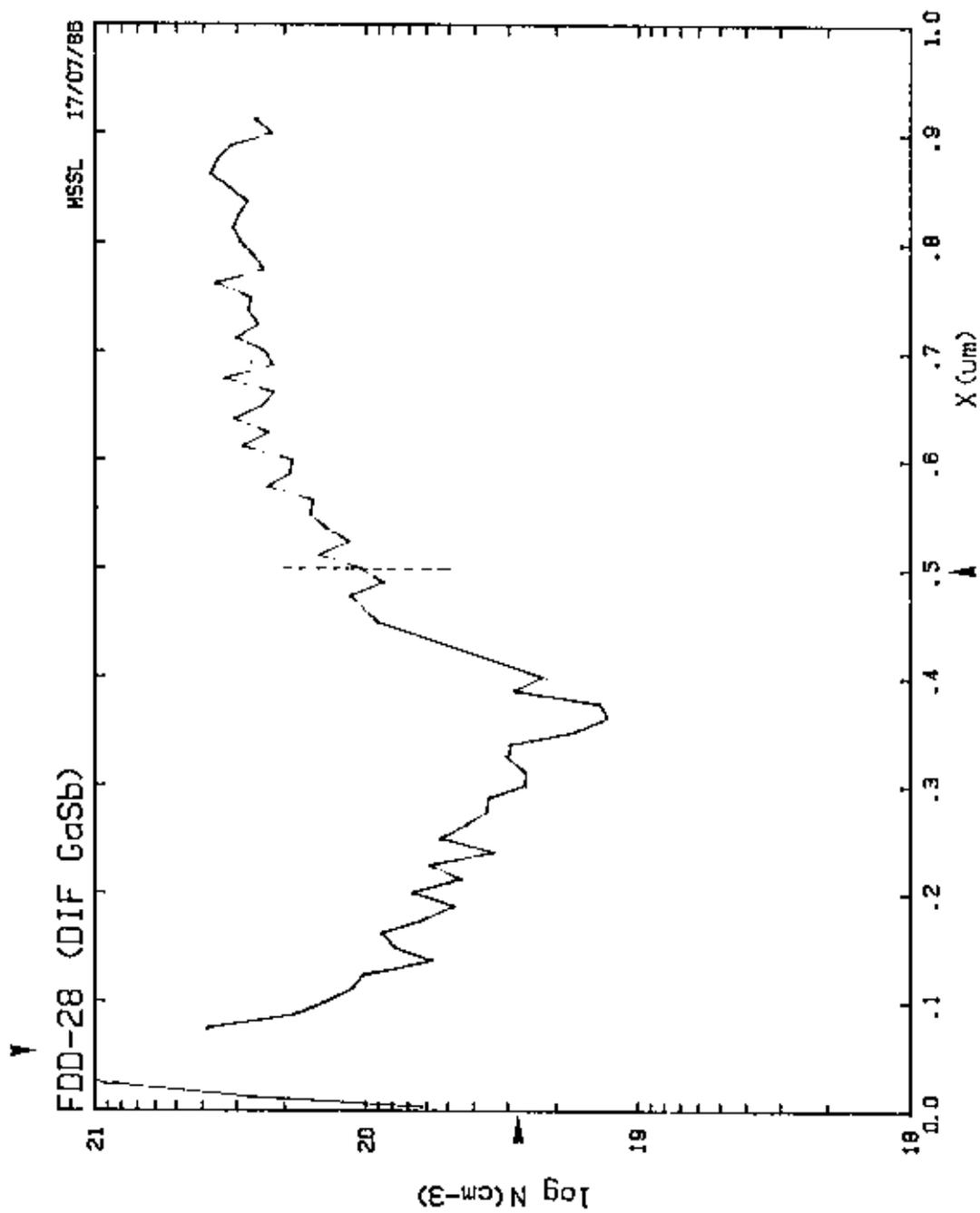


Figura V-14 - Perfil de concentração obtido no "cxy eletroquímico", Em 1 μm ocorre oxidação da superfície. Amostra FDD-28. Escala expandida

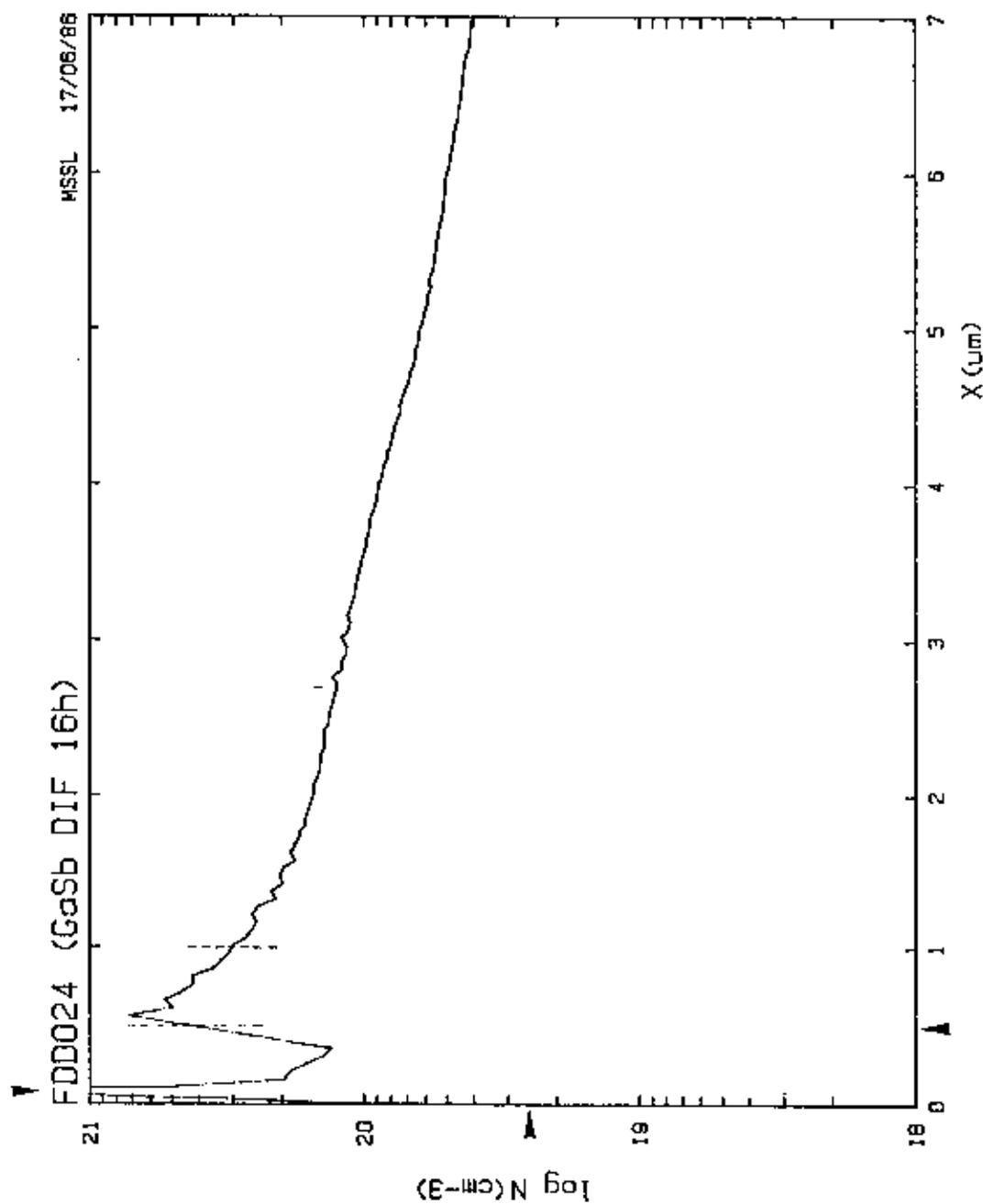


Figura V-15 - Perfil de concentração obtido no "c.v. eletroquímico". Em $1 \mu\text{m}$ ocorre oxidação da superfície. Amostra FDD-24.

vada a proporcionalidade da escala de profundidade com a mesma escala da difusão FDD-24, têm exatamente o mesmo comportamento de superfície partindo de um baixo valor de C_0 , até um pico caindo num vale e subindo novamente.

No gráfico V-16 temos o comportamento da curva de concentração da dopagem de substrato da amostra FDD-24, obtida no CxV eletroquímico. É importante notar que para esta amostra, exceto pela superfície, a concentração de doadores (átomos de telúrio ionizados) no volume, tem um valor constante em torno de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ constituindo-se então, numa excessão entre as amostras utilizadas em nossas difusões, cujos valores nominais, segundo os fabricantes, variavam de $4,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Novamente ressaltamos aqui, o efeito de superfície diferenciado da região de volume e cuja explicação nos parece se dever a formação de grande quantidade de lacunas de antimônio de caráter doador introduzidas através de polimento mecânico, devido a volatilidade deste componente.

Como último aspecto importante a discutir neste tópico, chamamos atenção para os valores superficiais de concentração dos gráficos de V-9 a V-12, em que consideramos atingido o limite de solubilidade superficial de aceitadores (átomos de zinco ionizados) da ordem de $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ressalvados aqueles gráficos em que ocorrem muitas perturbações superficiais e em particular, o gráfico V-13 relativo a difusão FDD-24, em que o valor da concentração superficial é, após extrapolação da região volumétrica da curva de concentração, igual a $1,4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Analisando em particular os resultados diferenciados da amostra FDD-24, é importante notar o efeito combinado de quatro propriedades por nós já explicitadas: baixa concentração su

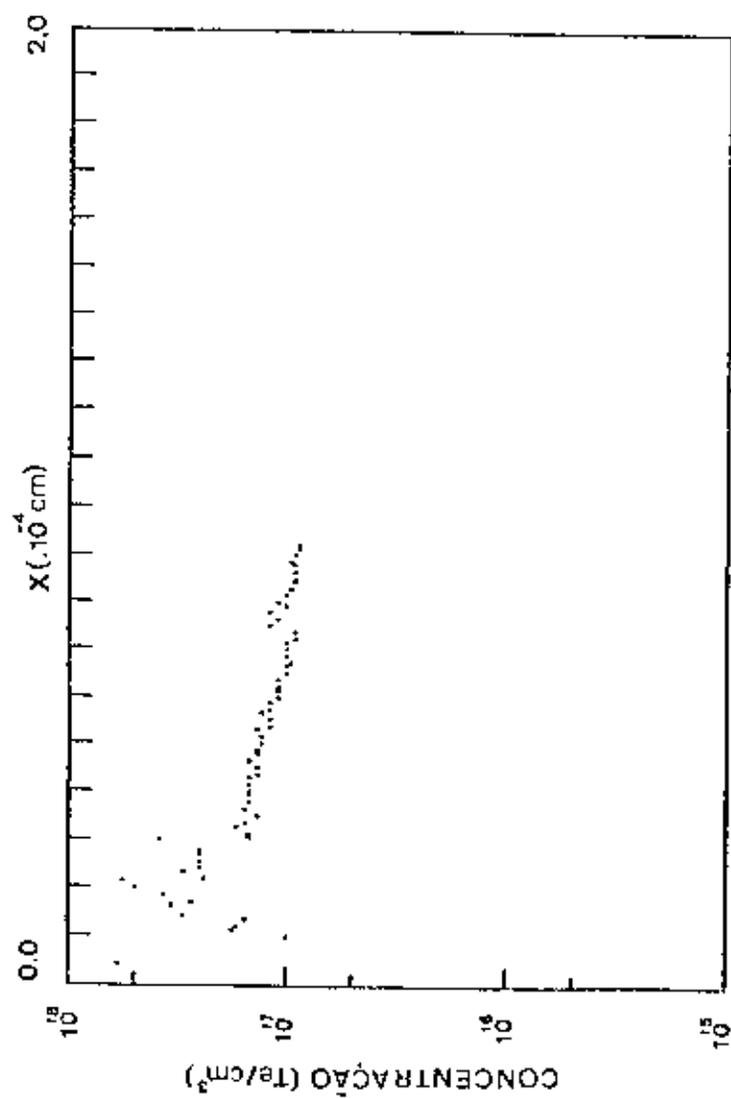


Gráfico V-16 - Perfil de concentração de doadores (substrato) para amostra FDD-24.

perficial e solubilidade de volume, pequena difusividade substitucional, caracterização elétrica de frente avançada tipo p, coincidindo com posição da 2^a linha de difusão e baixa concentração de impurezas doadoras tipo N do substrato.

Na Tabela 5-III listamos as medidas experimentais de condutividade, mobilidade e concentração, de três amostras que consideramos terem o melhor comportamento dentre os perfis de concentração.

Para a obtenção das curvas de concentração lançamos mão de valores de mobilidade de aceitadores segundo os resultados obtidos por Aliev e outros⁽⁶⁸⁾, Figura IV-10.

5.6- Comparação da solução analítica da equação de transporte com os resultados experimentais

No capítulo III e apêndice 3, explicitamos de forma detalhada uma solução geral para a equação de transporte que descreve o comportamento da difusão de impurezas numa dada estrutura cristalina. A solução que descrevemos vale para qualquer valor de $n \geq 1$ real e depende somente das condições particulares de cada amostra, isto é, da concentração superficial C_0 , da relação entre a profundidade de camada x (μm), o tempo de difusão t (s) e do coeficiente de difusão D (cm^2/s), através das relações:

$$D = D_0 \left(\frac{C}{C_0} \right)^\mu \quad \text{e} \quad y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Utilizando a solução da equação de transporte (3-29)

Tabela 5-III

X	FDD-21			FDD-22			FDD-24		
	σ	μ	p	σ	μ	p	σ	μ	p
Sub	1,07	1,6	41,0	0,84	1,6	36,0	0,16	4,1	2,4
0,22	0,47	1,9	15,0	0,12	4,5	1,6	0,32	2,7	7,4
0,44	0,60	1,6	23,0	0,56	1,6	21,0	0,55	1,6	21,0
0,66	0,52	1,7	19,0	0,64	1,6	25,0	0,46	2,0	14,0
0,88	1,6	21,0	0,53	1,6	20,0	0,29	2,29	2,9	5,2
1,10	0,55	1,6	21,0	0,44	2,1	13,0	0,42	2,2	11,0
1,32	0,47	1,9	15,0	0,53	1,6	20,0	0,42	2,2	11,0
1,54	0,40	2,3	10,0	0,40	2,3	10,0	0,39	2,4	10,0
1,76	0,40	2,3	10,0	0,39	2,4	10,0	0,40	2,3	10,0
1,98	0,34	2,6	8,1	0,26	3,1	5,2	0,32	2,7	7,4
2,20	0,19	3,8	3,1	0,10	4,7	1,3	0,42	2,2	11,0
2,42							0,34	2,6	8,1
2,64							0,34	2,6	8,1
2,86							0,33	2,6	7,9
3,08							0,32	2,7	7,4
3,30							0,23	2,9	6,0
3,52							0,26	3,1	5,2
3,74							0,14	4,3	2,0
3,96							0,07	50	0,087
9,18							0,07	50	0,087
4,40							0,06	51	0,073
4,62							0,03	60	0,031
4,84							0,03	60	0,031
5,06							0,02	61	0,020

 $\sigma (x 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
 $x (x 10^{-4} \text{ cm})$
 $\mu (x 10^2 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1})$
 $p (x 10^{19} \text{ aceitadores} \cdot \text{cm}^{-3})$

e computação numérica, traçamos curvas de concentração teóricas para valores de n , supondo que o coeficiente de difusão tenha uma dependência funcional linear, quadrática ou cúbica com a concentração. No Apêndice 5 listamos o programa utilizado no cálculo das curvas e que grafica a curva teórica sobre os pontos experimentais para que possamos determinar qual a dependência funcional exata em n para a difusão de zinco em GaSb, nas condições experimentais impostas por nós.

Nos gráficos V-17 a V-19 apresentamos as curvas de concentração contra profundidade de difusão para três amostras, cujas medidas de condutividade estão relacionadas na Tabela III. Os respectivos valores experimentais são superpostos às três curvas teóricas obtidas para os valores de $n = 1, 2$ e 3 . Considerando que estes resultados experimentais são aqueles que sofrem menor flutuação em seus valores e que não ocorre uma superposição regular com uma das curvas em particular, é, entretanto, possível se apontar dois aspectos importantes que facilitam nossa análise. Primeiramente, nos três casos se observa que os pontos experimentais oscilam sempre em torno da curva de $n = 2$ e, para as difusões FDD-21 e 24, ocorre uma melhor superposição de pontos experimentais, enquanto é fácil observar que tanto para $n = 1$ e $n = 3$, estes pontos não guardam nenhuma relação de simetria de distribuição com suas curvas, o que nos permite afirmar com segurança que, uma dependência funcional de $D(\text{cm}^2/\text{s})$ com $C(\text{aceitadores}/\text{cm}^3)$ em $n = 1$ ou 3 não é aceitável. Em segundo lugar, se levarmos em conta que é observável uma tendência comum dos pontos experimentais induzirem maiores valores de concentração na região próxima a superfície do que no volume, consideramos que, a excessão da difusão FDD-24, se tivéssemos um mecanismo puro de difusão por substitucionais ou,

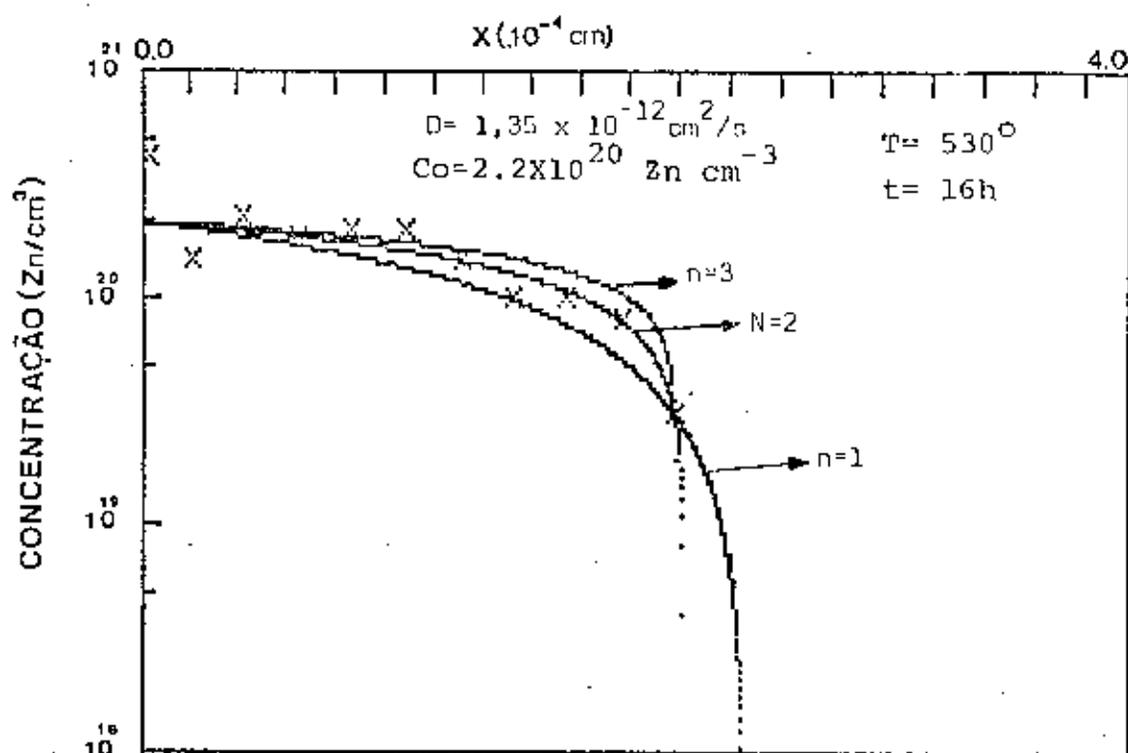


Gráfico V-17 - Comparação da solução da Equação de Transporte com resultados experimentais para amostra FDD-21.

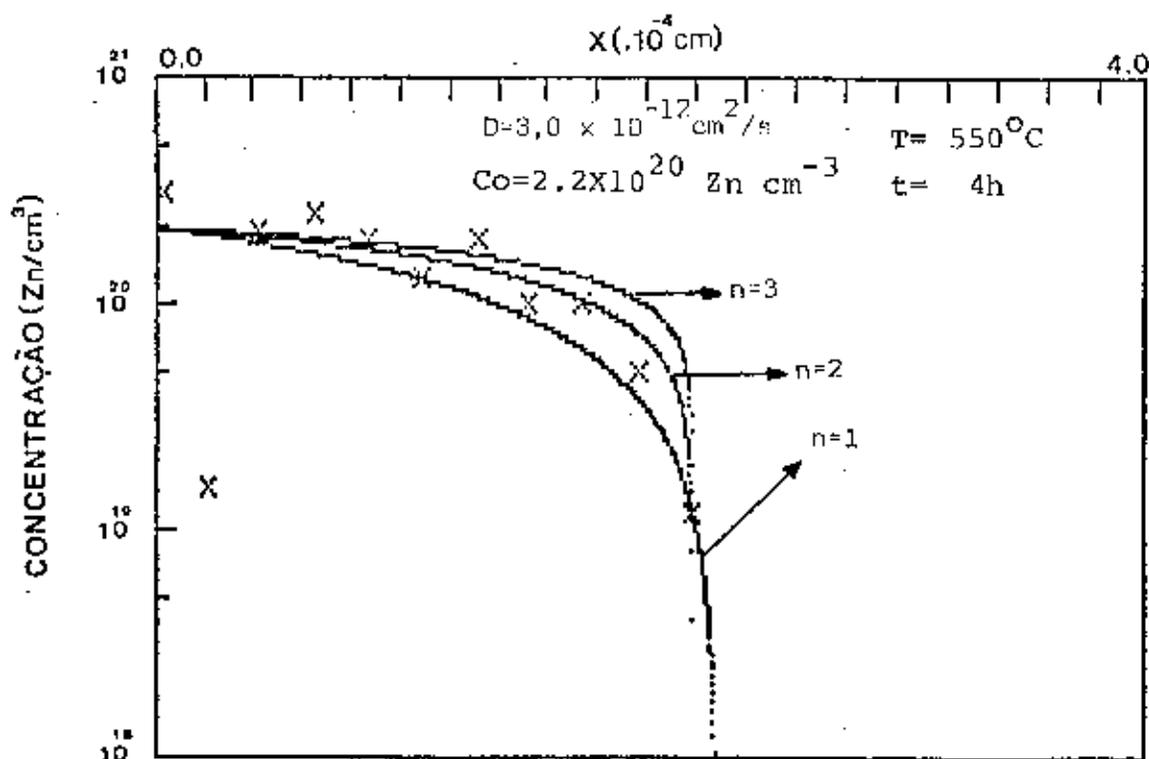


Gráfico V-18 - Comparação da solução da Equação de Transporte com resultados experimentais para amostra FDD-22.

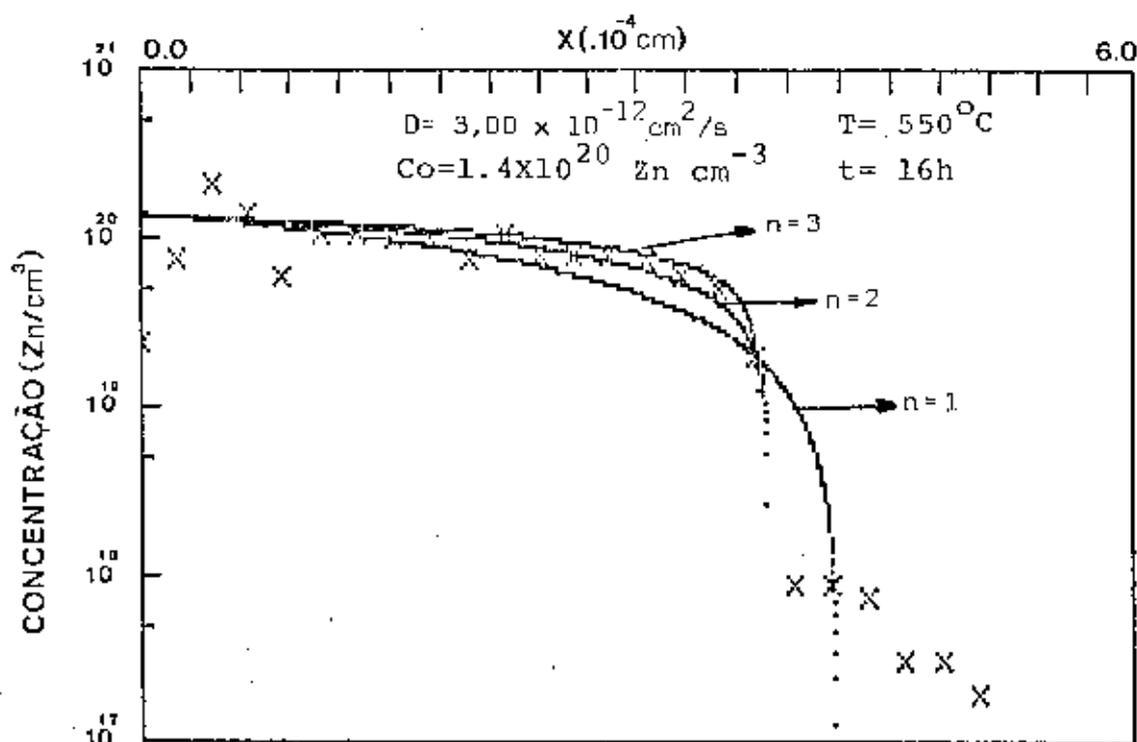


Gráfico V-19 - idem para amostra FDD-24.

pele menos fortemente hegemônico, haveria uma superposição mais acentuada e definida com a curva $n = 2$. Consideramos o comportamento de FDD-24 uma excessão, porque ocorre uma coincidência muito grande entre os pontos experimentais e a curva de $n = 2$, e não nos parece haver distinção de solubilidade de acetado - res entre difusão de superfície e de volume para esta amostra.

No sentido de facilitar e dirigir um pouco mais nossa atenção sobre a dependência em n da equação (3-25), temos nos gráficos de V-20 a V-22 a superposição dos mesmos pontos experimentais com as curvas para $n = 2$. Nossa convicção, ao observarmos estes gráficos, é de que a despeito dos efeitos di

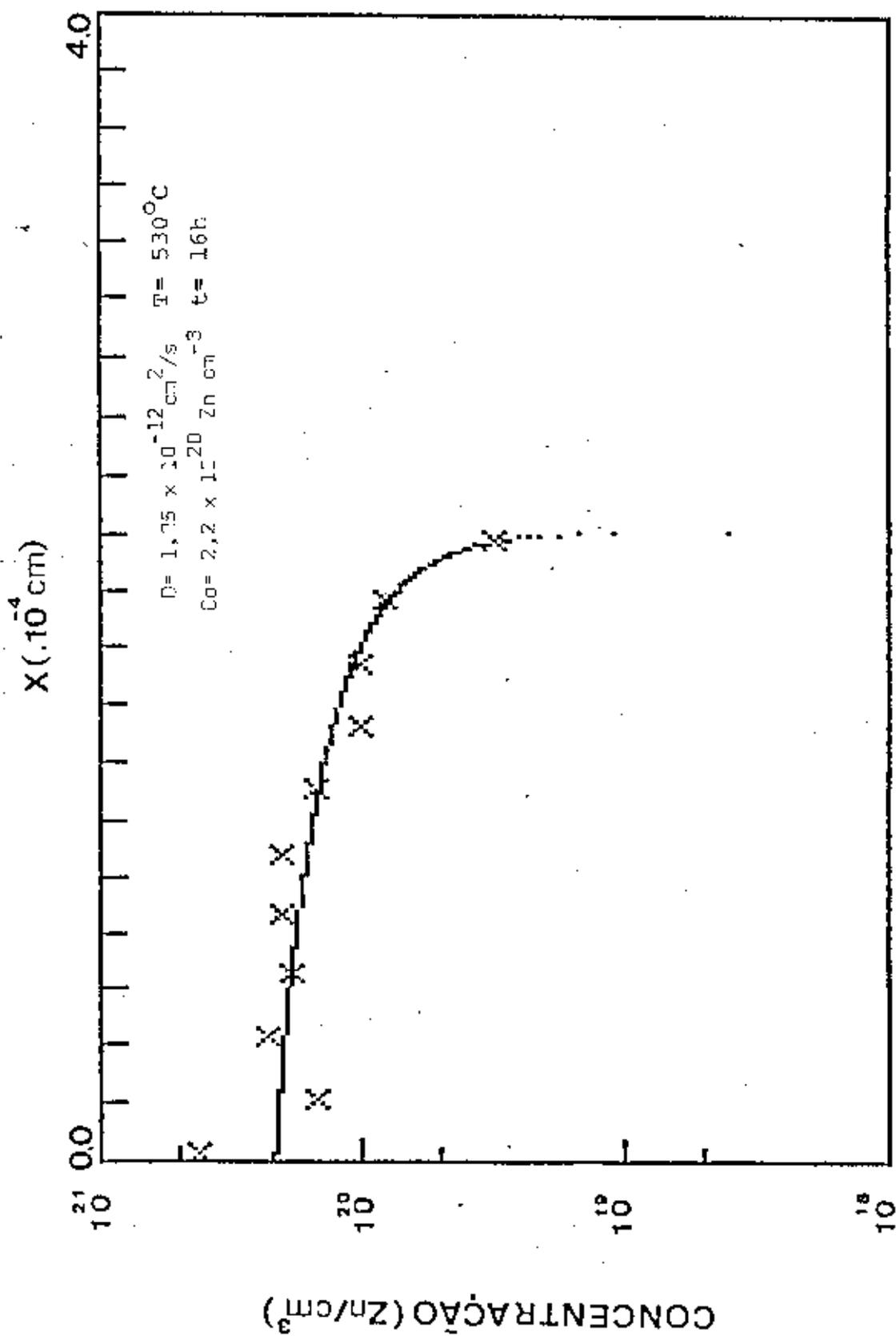


Gráfico V-20 - Comparação entre resultados experimentais e solução da Equação de Transporte para $n = 2$, amostra FDD-21.

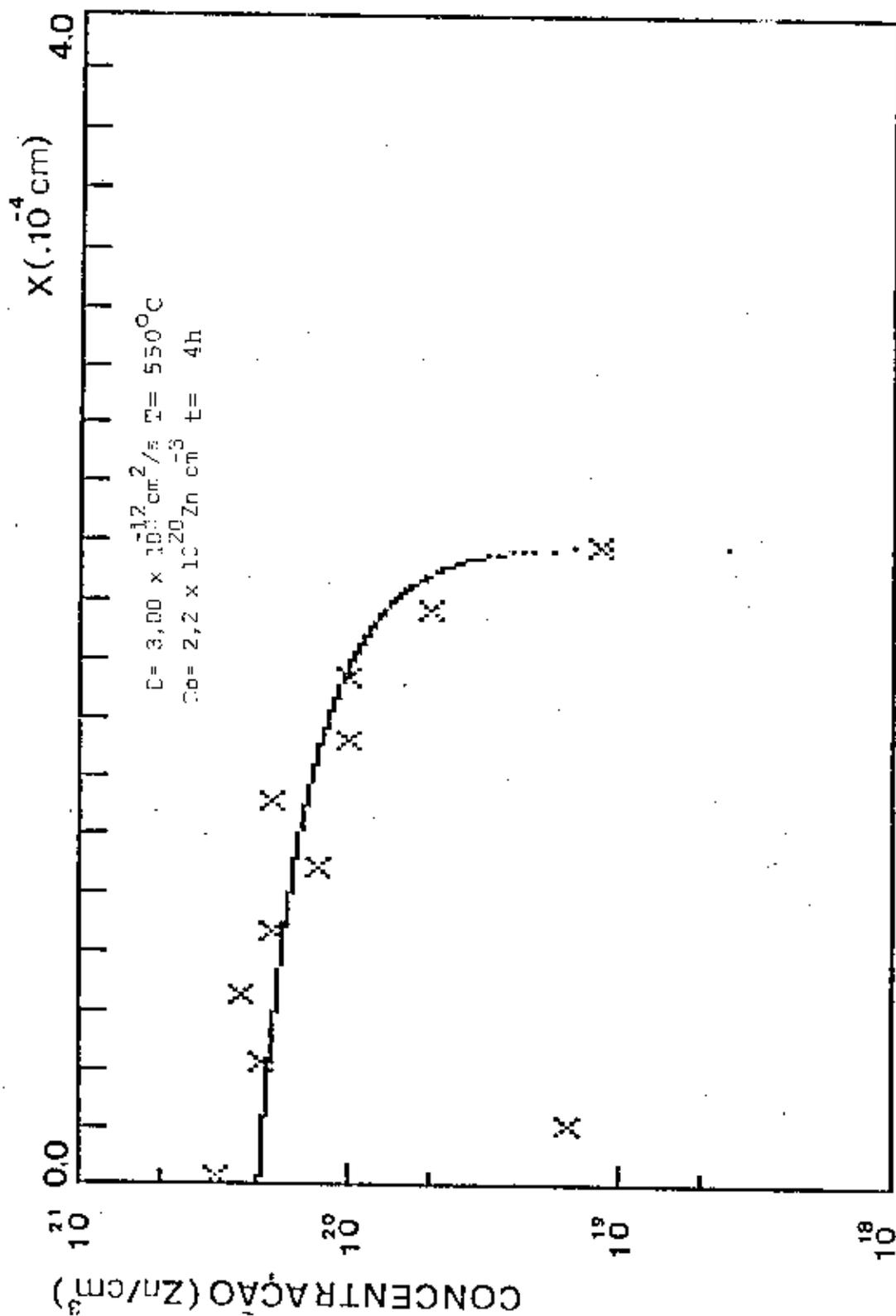


Figura V-21 - Comparação entre resultados experimentais e soluções da equação de Trans-
 porte para $n = 2$, amostra FDD-22.

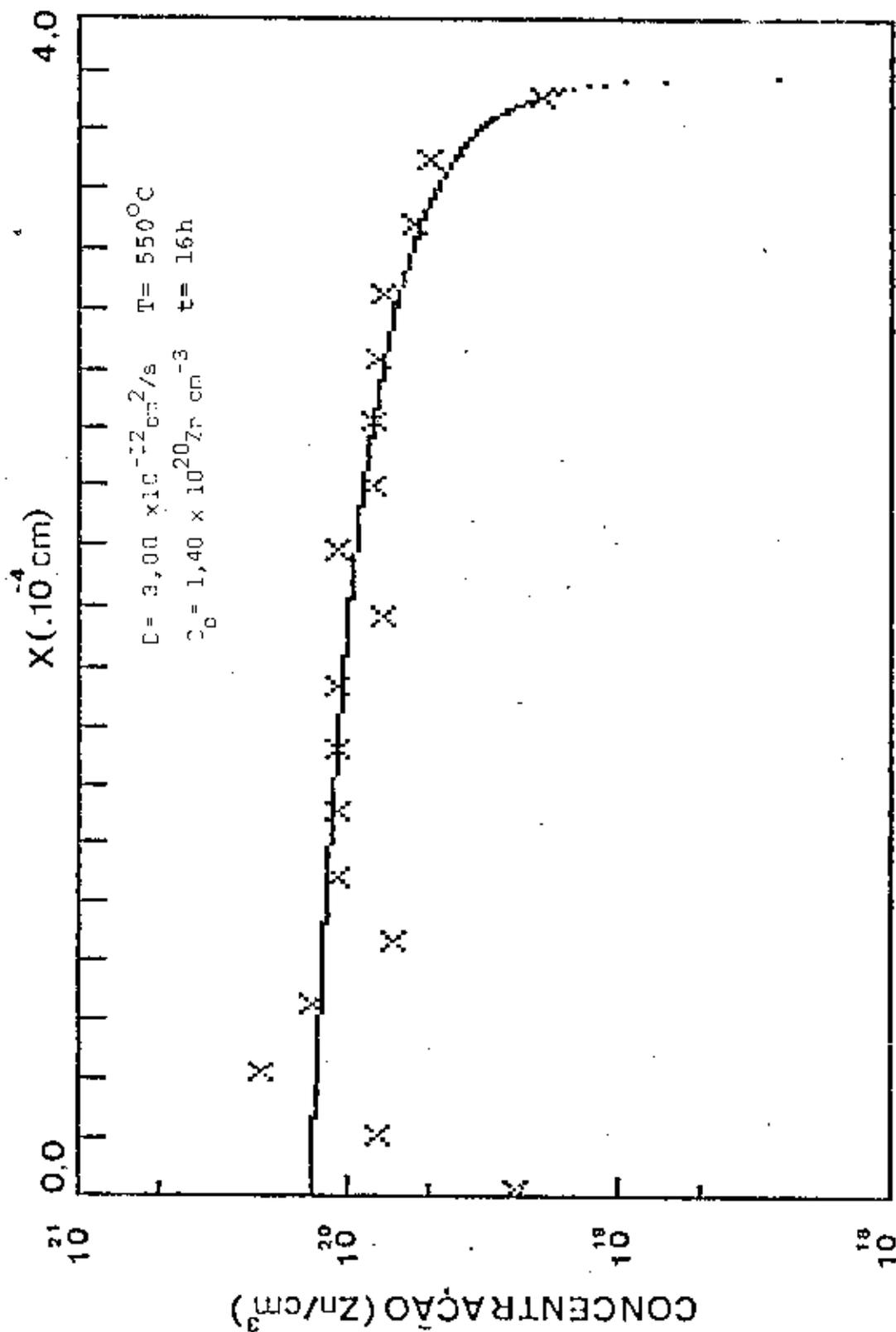


Figura V-22 - Comparação entre resultados experimentais e soluções da equação de Transporte para $n = 2$, amostra FDD-24.

ferenciados de solubilidade que apontamos anteriormente, podemos considerar que a solução numérica em $n = 2$ para a equação de Fick, é a mais adequada para descrever o comportamento médio da difusão de zinco em antimoneto de gálio, desde que, certas condições sejam satisfeitas como discutiremos no item 5.7.

5.7- Interpretação dos resultados

A análise de todo estudo que fizemos, englobando o estudo bibliográfico, teórico e mais os dados experimentais que obtivemos, leva-nos às seguintes considerações:

1) O Mecanismo de Difusão

Primeiramente demonstramos, à semelhança de outros autores⁽⁶⁰⁾⁽⁶³⁾, que o zinco difunde-se em GaSb de forma não clássica e seu coeficiente de difusão é função da concentração. Demonstramos experimentalmente que a difusão de zinco em GaSb ocorre por um efeito dissociativo. Através do ataque químico do cristal difundido duas regiões diferenciadas são reveladas, e cujas difusividades e energias de ativação são distintas. Também a constante D_0 relacionada a entropia de ativação e ao modo de ocupação de espaços pela impureza, são muito distintos entre si.

Nossa conclusão é que o mecanismo de ocupação do GaSb pelos átomos de zinco ocorre pelo processo dissociativo como supomos inicialmente, mais o mecanismo de ocupação por uma frente de complexos acitadores contendo zinco, que resulta no aparecimento da segunda linha de difusão (junção p-n mais profun-

da), como discutiremos mais detalhadamente no item 5.8.

2) Validade da Equação de Fick

Algum cuidado é necessário ao se falar do limite de validade da equação de Fick, devido as várias influências a que estão sujeitas as técnicas de levantamento do perfil de concentração. Pudemos verificar com boa reprodutibilidade, que o comportamento da frente mais avançada de difusão concorda com um pressuposto importante, a transformação de Boltzmann, expressão (3-18), conferindo-lhe validade, enquanto a frente mais rasa confere também, desde que fixadas algumas condições como por exemplo a não variação da concentração da impureza tipo n do substrato.

Um aspecto marcante e que não está suposto na dedução da equação de Fick, são os efeitos de superfície observáveis em quase todas as curvas experimentais de concentração, indicando que um modelo teórico para difusão deve levar em conta tais efeitos^(54,55).

Do estudo comparativo entre os dados experimentais e o comportamento das curvas teóricas, consideramos boa a hipótese de que o coeficiente de difusão de zinco em GaSb dependa funcionalmente do quadrado da concentração de zinco difundente, como Weisberg e Blanck⁽²⁰⁾ com boa precisão demonstraram para GaAs.

É óbvio que a afirmação acima deve ser entendida dentro de limites definidos e nossos resultados demonstram isto. Os mais importantes e significativos são a existência de mecanismos cooperativos à difusão de substitucionais que denominamos de complexos e que aumentam a solubilidade superficial de

aceitadores, a variação na difusividade das impurezas, além da existência das duas frentes de difusão, que consideramos todos efeitos dependentes da dopagem de substrato.

3) Influência do Tempo e da Temperatura

O resultado mais significativo de nossos experimentos, em relação ao tempo de difusão, é o comportamento anômalo da 1ª linha de difusão (mais rasa) para tempos de difusão menores que 1 hora e temperatura acima de 530 °C, exclusive. Nossos gráficos dão-nos a impressão que no tempo $t = 0$ já havia difusão. O que podíamos esperar era justo o contrário, que em $t \approx 0$ tivéssemos valores aproximados a zero, sabendo-se que quando introduzimos a amostra no forno de difusão, a temperatura cai aproximadamente a 420 °C e demora em torno de 15 minutos para atingir a faixa de 530 °C a 560 °C. Visto que este não é o comportamento da 2ª frente de difusão, consideramos esta como outra manifestação do mesmo mecanismo de formação de complexos, como tem demonstrado Allegre e outros⁽⁴⁰⁾, nos experimentos de recozimento de GaSb em função do tempo de difusão.

Quanto à difusividade e à solubilidade das impurezas, é necessário que as vejamos como efeitos associados, pois que nossa hipótese no estudo da equação de Fick o demonstra; porém, mais que isto, a amostra FDD-24 nos fez concluir que a concentração de telúrio do substrato faz, a solubilidade e a difusividade variar, apesar de diversa daquela demonstrada por Blashku, Boltaks e outros⁽³⁴⁾, a medida que, para uma diminuição da solubilidade deveria implicar num aumento da difusividade. Em nosso caso não ocorre exatamente isto, mas também não é o contrário. Nesta amostra a menor concentração de telúrio implica

em menor solubilidade do zinco, diminui a difusividade da frente de zinco substitucional (1ª frente de difusão), mas tem sua compensação na formação da frente de complexos aceitadores, fazendo surgir a 2ª frente de difusão como ficou evidenciado no gráfico V-13. Consideramos que nosso resultado não é contrário àquele de Blashku, é em verdade uma forma diferenciada da mesma influência da dopagem de substrato sobre a difusão da impureza, na presença de formação de complexos devido ao efeito de temperatura sobre o cristal de GaSb.

Em relação a temperatura temos a considerar que as difusões feitas a 530 °C ou menos, não têm demonstrado o aparecimento da 2ª frente de difusão, ou o que é melhor, não tem permitido a caracterização da 2ª frente, significando que a velocidade de penetração das duas fontes de difusão de zinco não serem diferenciáveis a estas temperaturas. Isto não significa um modelo de difusão distinto do proposto visto que quando feito o desbaste em ângulo e conseqüente ataque químico, é possível ainda para 500 °C com alguma dificuldade, verificar duas linhas paralelas, o que confirma nossa assertiva.

4) Influência das Propriedades do Substrato

Os efeitos de superfície têm demonstrado ter forte influência no processo de difusão; em particular no GaSb há uma grande interferência na caracterização da difusão, como já vimos para o desbaste de camadas. A existência de defeitos de estrutura tais como deslocamentos, contornos de grãos, impurezas estranhas etc., são muito prejudiciais, principalmente porque as difusões se destinam a produção de dispositivos.

Um outro aspecto importante relativo ao substrato é

o controle da dopagem de doadores, pois esta tem grande influência e interação com a nova fase de impurezas introduzidas como o demonstra o perfil de concentração do gráfico V-19, onde a frente mais avançada de aceitadores, consideramos ser uma frente de complexos cujo aparecimento se deve ao fenômeno de compensação destes complexos aceitadores, sobre o telúrio doador em baixa concentração. Para confirmar nossas hipóteses, fizemos medidas do substrato de FDD-24 no CV eletroquímico e confirmamos o que esperávamos ser um substrato com baixa dopagem de telúrio, da ordem de $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Convém chamar atenção para o fato que o comparecimento da 2^a linha nas fotografias por ataque químico, não implica que esta deva comparecer na caracterização elétrica, visto que neste caso a concentração líquida de aceitadores deve estar acima do nível de compensação dos doadores, enquanto naquela basta a reação química da solução de ataque com o composto de zinco para diferenciar uma região da outra.

Um resumo dos efeitos de substrato pode ser observado pela síntese dos efeitos observados nesta amostra:

- 1) baixa concentração de telúrio tipo n $\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 2) menor solubilidade de zinco
- 3) 1^a frente de difusão com difusividade menor do que se esperava, revelado tanto por caracterização química quanto elétrica
- 4) 2^a frente de difusão sem alteração na difusividade, também observável pelos dois métodos
- 5) aparecimento da 2^a frente também por caracteriza-

ção elétrica, evidenciando efeito de compensação de aceitadores sobre doadores.

5.8- Conclusão

Temos realizado difusão de zinco em GaSb com boa reprodutibilidade para temperaturas entre 530°C e 560°C em tempos de 1 hora a 16 horas, com perfeita planicidade de junção.

Comparando os resultados experimentais com aqueles obtidos de cálculos teóricos a partir da equação de Fick, verificamos que as curvas teóricas de concentração concordam razoavelmente bem com nossos resultados experimentais. As dificuldades maiores consistem no surgimento de efeitos cooperativos à difusão de substitucionais na região de superfície, e a dependência da solubilidade e da difusividade com a concentração de doadores do substrato. Foi verificada a validade da transformação de Boltzmann, que determina a dependência linear da posição da junção no volume com a raiz quadrada do tempo de difusão, para um dado valor de temperatura. Isto confere validade ao método que utilizamos para obter a solução em série da equação de Fick, que usamos em nossos cálculos teóricos.

Consideramos que um estudo sobre a natureza da formação dos complexos, devido a interações das impurezas difundentes, darão maior consistência fenomenológica a esta equação.

Temos que considerar ainda que o cristal tem se mostrado muito sensível a oxidação, o que tem criado dificuldades para a comparação dos dados experimentais com resultados teóricos.

O valor do coeficiente de difusão e da entalpia de

ativação respectivamente constx $D_1 = 8,2 \times 10^{-1} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ e $\Delta H_1 = 1,8 \text{ eV}$, são comparáveis àqueles da literatura, enquanto os valores das mesmas grandezas relativas a 2ª linha de difusão, não têm precedentes para estudos de difusão de zinco em GaSb e cujos valores são constx $D_2 = 3,6 \times 10^7 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ e $\Delta H_2 = 2,9 \text{ eV}$. Este valor da entalpia para a frente avançada de difusão, é bastante semelhante àquele calculado por Allegre e outros, para a entalpia de formação do defeito de estrutura de amostras puras de GaSb ($V_{\text{Ga}}, V_{\text{Sb}}$), com característica aceitadora tipo p, conferida por este defeito. Estes valores de concentração da 2ª frente de difusão são comparáveis aos valores de concentração de aceptadores, achadas por vários autores, para os cristais crescidos estequiometricamente sem dopagem intencional, da ordem de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Como decorrência deste estudo apresentamos um modelo para difusão de zinco em antimoneto de gálio.

Supondo a utilização de fontes dopantes que garantam pressões de vapor de zinco e antimônio, para boa planicidade de junção e equilíbrio de fases, nas temperaturas de 500°C a 600°C , propomos o seguinte modelo para difusão de zinco em antimoneto de gálio:

1) Ao se fixar a temperatura de difusão num dado valor de equilíbrio, átomos de zinco sob pressão da atmosfera externa, penetram no cristal ocupando os interstícios e as lacunas de gálio.

2) Sob efeito da temperatura, átomos de antimônio tendem a migrar do volume para a superfície e para as regiões de deslocamentos através dos mecanismos de formação dos defeitos de

Frenkel e Schottky, criando lacunas de antimônio.

3) Frações de átomos de telúrio em pequenas quantidades tendem a interagir eletrostaticamente com átomos de zinco formando complexos Zn_{Te} , com grau de imobilidade acentuada devido a interações covalentes do tipo sp^3 , características dos materiais semicondutores (69,55).

4) À medida que os átomos de antimônio migram para a superfície e deslocações, dois efeitos combinados ocorrem: estabelece-se uma região rica em antimônio na superfície, como observado por Nakagima (70), e uma "frente de onda" de formação de lacunas de antimônio avança para o volume do cristal.

5) Enquanto o zinco difunde-se no cristal, consideramos que o processo básico de ocupação é o seguinte: paralelamente à ocupação das lacunas do gálio pelo mecanismo dissociativo, um segundo mecanismo ocorre, em que o zinco ocupa uma lacuna de gálio, V_{Ga} , formada quando o átomo de gálio ocupa uma lacuna de antimônio, V_{Sb} , depois que o antimônio emigra. Surge então o complexo (Zn_{Ga}, Ga_{Sb}) , com caráter aceitador em baixas concentrações, da ordem de 3×10^{17} aceitadores/cm³ e difusividade maior que da frente de substitucionais, fazendo com que na revelação das linhas de difusão por ataque químico, a linha de complexos esteja sempre em posição mais profunda, como verificamos por caracterização elétrica.

6) A maior ou menor prevalescência de cada uma destas frentes, depende basicamente da concentração de impurezas doadoras das amostras utilizadas. Duas situações limites devem ser consideradas:

a) Para alta concentração de Telúrio, $[Te] > 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$:

Teremos grande solubilidade do zinco e conseqüentemente alta concentração superficial C_0 . Ocorre formação do complexo ZnTe diminuindo a concentração de doadores, pronunciando um aumento da concentração superficial, formando um leve de grau.

A frente de onda de lacunas de antimônio que dá surgimento ao complexo (V_{Ga}, Ga_{Sb}) e conseqüentemente ao complexo (Zn_{Ga}, Ga_{Sb}) , não é suficiente para permitir o efeito de compensação de aceitadores sobre doadores, impossibilitando a detecção desta frente por caracterização elétrica. Não ocorrendo a compensação desta frente, a difusão de substitucionais evolui sem oposição eletrostática.

Exemplos deste caso são as difusões FDD-21 e 22.

b) Para baixa concentração de Telúrio $[Te] < 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$:

Diminui a solubilidade de átomos de zinco que se evidencia no baixo valor da concentração superficial C_0 . Redução do mecanismo de formação do complexo ZnTe, tornando insensível a determinação dos acréscimos superficiais de aceitadores por neutralização do telúrio (Te). O efeito de formação do complexo (Zn_{Ga}, Ga_{Sb}) cujo limite de solubilidade está em torno de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ torna-se superior a concentração de doadores, havendo compensação completa, possibilitando o surgimento da segunda frente com característica aceitadora p^- . O surgimento desta região tende a freiar a frente de substitucionais que também tem caráter tipo p.

Um exemplo desta situação é a amostra FDD-24.

5.9- Sugestões para continuidade deste trabalho

Convictos de que muito ainda há que se fazer para o completo entendimento do processo de difusão de impurezas em cristais do grupo III-V e em particular na liga de GaSb, sugerimos os seguintes desdobramentos em continuidade deste trabalho:

1) Estudo de soluções químicas de ataque seletivo e não seletivo, com determinação precisa das velocidades e direções preferenciais de ataque para GaSb puro e com impurezas.

2) Estudo do efeito de oxidação da superfície do GaSb como técnica de desbaste de camada.

3) Seleção de substratos, por efeito Hall ou CxV Eletroquímico, com concentrações bem definidas de doadores para melhor controle das difusões e estudo do modelo que agora propomos.

4) Crescimento de cristais nas técnicas correntes de Czochralski e Bridgman de forma que possamos ter controle da produção de substratos e assim determinar suas características.

5) Após a seleção de substratos com baixa concentração de telúrio, preferencialmente da ordem de 10^{16} cm^{-3} , fabricar diodos fotodetetores de estrutura p^+p^-n em temperaturas de difusão, entre 500°C e 600°C de tal forma a aproximar esta estrutura o mais possível de uma estrutura pin, devido a suas excelentes características de fotodeteção⁽⁷¹⁾.

6) Caracterização das difusões através de outras técnicas: fotoluminescência, efeito Auger, microsondas iônica e eletrônica.

APÉNDICES

APÊNDICE 1

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE FICK PARA D= constante

Aplicando o método da transformada de Laplace para um meio semi infinito ($x > 0$) na presença de uma concentração constante c_0 .

A equação de Fick é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{A-1-1})$$

Com a condição de contorno

$$c = c_0 \text{ em } x = 0 \text{ e } t > 0 \quad (\text{A-1-2})$$

e condição inicial

$$c = 0 \text{ em } x > 0 \text{ e } t = 0 \quad (\text{A-1-3})$$

Multiplicando-se a equação (A-1-1) em ambos os lados por e^{-pt} e integrando com relação a t de 0 a ∞ resulta

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt = \frac{1}{D} \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} dt = 0 \quad (\text{A-1-4})$$

Se nós assumirmos que as ordens de diferenciação e integração podem ser intercambiadas, então:

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dt = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} c e^{-pt} dt = \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \quad (\text{A-1-5})$$

integrando

$$\int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial c}{\partial t} dt = [c e^{-pt}]_0^{\infty} + p \int_0^{\infty} c e^{-pt} dt = p \bar{c} \quad (\text{A-1-6})$$

desde que o termo entre colchetes se anula em $t = 0$ devido a condição inicial e em $t = \infty$ pelo fator exponencial obtemos então:

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = p \bar{c} \quad (\text{A-1-7})$$

Utilizando agora as condições de contorno resulta:

$$\bar{c} = \int_0^{\infty} c_0 e^{-pt} dt = \frac{c_0}{p} \quad x = 0 \quad (\text{A-1-8})$$

Obtemos assim uma equação diferencial ordinária de segunda ordem em c cuja solução satisfazendo (A-1-8) para a qual \bar{c} permanece finita quando x se aproxima de infinito é

$$\bar{c} = \frac{c_0}{p} e^{-qx} \quad \text{com} \quad q^2 = \frac{p}{D} \quad (\text{A-1-9})$$

A transformação desta função é então:

$$c = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (\text{A-1-10})$$

onde

$$\operatorname{erfc} z = 1 - \operatorname{erf} z \quad \text{com} \quad \operatorname{erf} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z \exp(-\eta^2) d\eta$$

que tem as propriedades

$$\operatorname{erf}(-z) = -\operatorname{erf} z \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

Uma representação gráfica de c/c_0 x $x(\mu\text{m})$ é mostrado na Figura A-1-1.

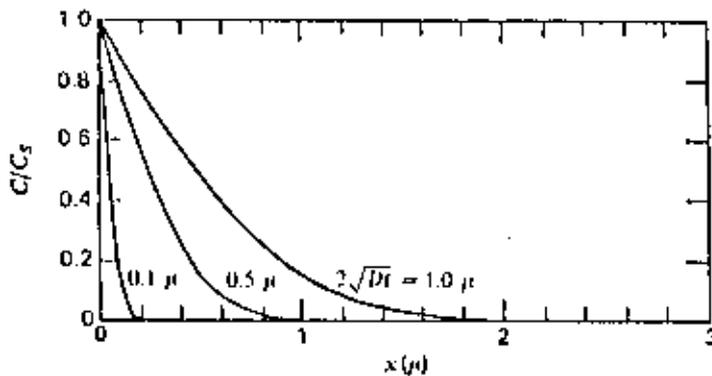


Figura A-1-1 - Representação gráfica da solução da Equação de Transporte para $D = \text{constante}$.

APÊNDICE 2

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE FICK PARA $D = \frac{c}{c_0}$

Com as mesmas condições de contorno e meio semi-infinito temos a equação de transporte:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (\text{A-2-1})$$

Boltzman mostrou que quando $D = D(c)$ para dadas condições de contorno, podemos expressar a equação (A-2-1) em termos de uma variável y , tal que a equação (A-2-1) pode ser reduzida a uma equação diferencial ordinária pela introdução desta variável, onde $y = y(x,t)$.

Assim temos para $D = D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)^{64}$:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \frac{c}{c_0} \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{A-2-2})$$

com condições:

$$c = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (\text{A-2-3})$$

$$c = c_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (\text{A-2-4})$$

Usando a transformação de Boltzmann

$$y = \frac{1}{2} \frac{x}{(D_0 t)^{1/2}} \tag{A-2-5}$$

e ainda

$$c(y) = \frac{c(x, t)}{c_0} \tag{A-2-6}$$

$$\frac{\partial c(y)}{\partial t} = D_0 \left[\left(\frac{\partial c(y)}{\partial x} \right)^2 + c(y) \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \tag{A-2-7}$$

Fazendo ainda as seguintes transformações:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right) \frac{d}{dy} = -\frac{1}{4} \frac{x}{(D_0 t)^{1/2}} \cdot \frac{1}{t} = \frac{-1}{2t} y \frac{d}{dy}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) \frac{d}{dy} = \frac{x}{2(D_0 t)^{1/2}} \frac{1}{x} \frac{d}{dy} = y \frac{1}{x} \frac{d}{dy}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(y \frac{d}{dy} \right) = \frac{d}{dy} \left(\frac{-y}{x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial y}{\partial x} \right) + \frac{y}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{d}{dy} \right) \\ &= \left[\frac{-y}{x^2} + \frac{1}{2x^2} \cdot \frac{x}{(D_0 t)^{1/2}} \right] \left(\frac{d}{dy} \right) + \left(\frac{y}{x} \right)^2 \frac{d^2}{dy^2} \end{aligned}$$

Substituindo na equação de difusão resulta:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \left[\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \tag{A-2-8}$$

$$\frac{-y}{2xtD_0} \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right) = \left(\frac{y^2}{x^2} \right) \left(\frac{dc}{dy} \right)^2 + c \left(\frac{y}{x} \right)^2 \left(\frac{d^2c}{dy^2} \right)$$

$$c \frac{d^2c}{dy^2} + \left(\frac{dc}{dy} \right)^2 + 2y \left(\frac{dc}{dy} \right) = 0 \quad (\text{A-2-9})$$

Façamos a substituição seguinte:

$$c^2(y) = c^2(x, t) = S(y) \quad (\text{A-2-10})$$

$$\frac{dS}{dy} = 2c \frac{dc}{dy} ; \frac{d^2S}{dy^2} = 2 \left(\frac{dc}{dy} \right)^2 + 2c \left(\frac{d^2c}{dy^2} \right)$$

$$c \left(\frac{d^2c}{dy^2} \right) + \left(\frac{dc}{dy} \right)^2 = \frac{1}{2} \frac{d^2S}{dy^2}$$

$$\left(\frac{dc}{dy} \right) = \frac{1}{2} S^{1/2} \left(\frac{dS}{dy} \right)$$

Assim

$$\frac{1}{2} \frac{d^2S}{dy^2} + 2y \frac{1}{2} S^{-1/2} \left(\frac{dS}{dy} \right) = 0$$

que resulta

$$\frac{d^2S}{dy^2} = - \frac{2y}{S^{1/2}} \left(\frac{dS}{dy} \right) \quad (\text{A-2-11})$$

com condições de contorno que satisfazem (A-2-3) e (A-2-4)

$$S(y) = 1, \quad y = 0 \quad (\text{A-2-12})$$

$$S(y) = 0, \quad y = \infty \quad (\text{A-2-13})$$

Por integração numérica resulta uma família de soluções que podem ser obtidas para valores arbitrários de

$$\left(\frac{dS}{dy}\right)_{y=0} = S'_0$$

Estudando o comportamento assintótico para $S'_0 \gg 1$ e $S'_0 \ll 1$ resulta:

Para que a condição (A-2-13) seja satisfeita em $y = \infty$,

$\left|\frac{dS}{dy}\right|_{y=0}$ será negativa, então de (A-2-11) a derivada segunda $\frac{d^2S}{dy^2}$

é positiva correspondendo a curva B no gráfico da Figura A-2-1.

Por outro lado se $\left|\frac{dS}{dy}\right|_{y=0} \ll 1$, a curva $S \times y$ tende a

saturar para grandes valores de y como na Figura A-2-1 curva A. Esta solução não satisfaz a condição $S = 0$ para $y = \infty$ pois nunca atingirá o eixo y .

Então se $\left|\frac{dS}{dy}\right|_{y=0} \gg 1$ a curva se aproxima do eixo y em

$S = 0$ com inclinação finita como a curva B que também não satisfaz (A-2-13).

Assume-se então que um valor especial de $\left|\frac{dS}{dy}\right|_{y=0}$

reta uma solução para a qual S anula-se em uma certa abscissa $y = y_0$ e satisfaz a condição adicional

$$\frac{dS}{dy} = 0 \quad S = 0 \quad y = y_0 \quad (\text{A-2-14})$$

Com a hipótese que a condição (A-2-14) seja satisfeita para o valor finito $y = y_0$, o fator y em (A-2-11) pode ser substituído por y_0 se $S \ll 1$ ou seja, queremos achar a solução nas vizinhanças de $y = y_0$, então:

$$\frac{d^2 S}{dy^2} + \frac{2y_0}{S^{1/2}} \frac{dS}{dy} = 0 \quad (\text{A-2-15})$$

Com condições de contorno:

$$S(y_0) = 0 \quad (\text{A-2-16})$$

$$\frac{dS}{dy} = 0, \quad y = y_0 \quad (\text{A-2-17})$$

Uma solução que se anula em $y = y_0$ é escrita na forma:

$$S(y) = A (y - y_0)^\sigma \quad (\text{A-2-18})$$

de tal forma que:

$$\frac{dS}{dy} = A\sigma (y - y_0)^{\sigma-1}; \quad \frac{d^2 S}{dy^2} = A\sigma(\sigma-1) (y - y_0)^{\sigma-2}$$

e a equação (A-2-15) pode ser escrita como:

$$A^{1/2} (y-y_0)^{\sigma/2} A^{\sigma(\sigma-1)} (y-y_0)^{\sigma-2} + 2y_0 A^{\sigma} (y-y_0)^{\sigma-1} = 0$$

$$A^{\sigma} (y-y_0)^{\sigma-1} [A^{1/2} (y-y_0)^{\sigma-1} (\sigma-1) + 2y_0] = 0$$

Uma solução não trivial é:

$$\frac{\sigma}{2} - 1 = 0 \quad \sigma = 2$$

e então:

$$A^{1/2} = -2y_0 \quad A = 4y_0^2$$

Então a solução resulta:

$$S = [2y_0(y_0 - y)]^2 \quad (\text{A-2-19})$$

com

$$c = S^{1/2} = 2y_0(y_0 - y) \quad (\text{A-2-20})$$

Assim nas vizinhanças de $y = y_0$, onde $S \ll 1$ e então $c \ll 1$ e $c' \ll c_0$, a função $S(y)$ é representada aproximadamente por uma parábola, e a taxa de concentração $c = S^{1/2}$ por uma linha reta.

Para se obter a solução de A-2-11 para todo o semi-eixo $0 < y < y_0$ é necessário o uso de integração numérica. Como as condições de contorno (A-2-12) e (A-2-13) referem-se a

diferentes valores de y , é útil fazer as substituições:

$$z \equiv \frac{S}{y_0^4} \quad (\text{A-2-21})$$

e

$$w \equiv 1 - \frac{y}{y_0} \quad (\text{A-2-22})$$

então:

$$y = y_0 \rightarrow w = 0 \quad z(0) = 0 \quad (\text{A-2-23})$$

tomando a derivada de Z em relação a w temos:

$$z = \frac{S}{y_0^4} = \frac{1}{y_0^4} [2y_0^2 (1 - \frac{y}{y_0})]^2 = 4w^2$$

$$\frac{dz}{dw} = 8w \quad \text{e} \quad \frac{d^2z}{dw^2} = 8$$

Logo para $w = 0 \quad z(0) = 0 \quad \frac{dz}{dw} = 0$ resulta $\frac{d^2z}{dw^2} = 8$

Assim a equação (A-2-11) e as condições (A-2-16) e (A-2-17) resultam:

$$\frac{d}{dy} = \left(\frac{dz}{dy}\right) \frac{d}{dw} = -\frac{1}{y_0} \frac{d}{dw}$$

$$\frac{d^2}{dy^2} = y_0^4 \frac{1}{y_0^2} \frac{d^2 z}{dw^2} = y_0^2 \frac{d^2 z}{dw^2}$$

então

$$y_0^2 \frac{d^2 z}{dw^2} - \frac{2}{y_0^2 z^{1/2}} y_0 (1-w) y_0^3 \left(\frac{dz}{dw}\right) = 0$$

Que assume a forma:

$$\frac{d^2 z}{dw^2} = \frac{2}{z^{1/2}} (1-w) \left(\frac{dz}{dw}\right) \quad (\text{A-2-24})$$

$$z = 0, \quad w = 0 \quad (\text{A-2-25})$$

$$\frac{dz}{dw} = 0, \quad w = 0 \quad (\text{A-2-26})$$

$$\frac{d^2 z}{dw^2} = 8, \quad w = 0 \quad (\text{A-2-27})$$

Uma solução numérica por Runge Kutta de 4ª ordem é obtida e na Figura A-2-2 temos um gráfico da função $\frac{c}{c_0} = s^{1/2} = z^{1/2} y_0^2$ contra y calculada a partir desta integração numérica, onde $y_0 = 0,80803$.

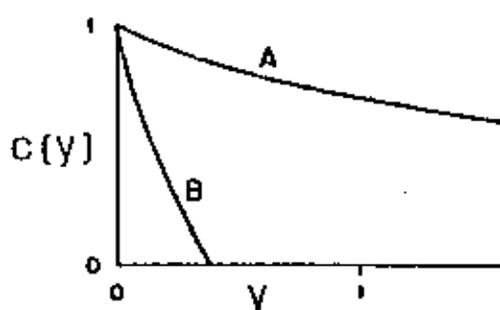


Figura A-2-1 - Soluções para equação diferencial A-2-11. Curvas A supondo $\left| \frac{ds}{dy} \right|_{y=0} \ll 1$ e B para $\left| \frac{ds}{dy} \right|_{y=0} \gg 1$.

SOLUCAO P/ $D = D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)$

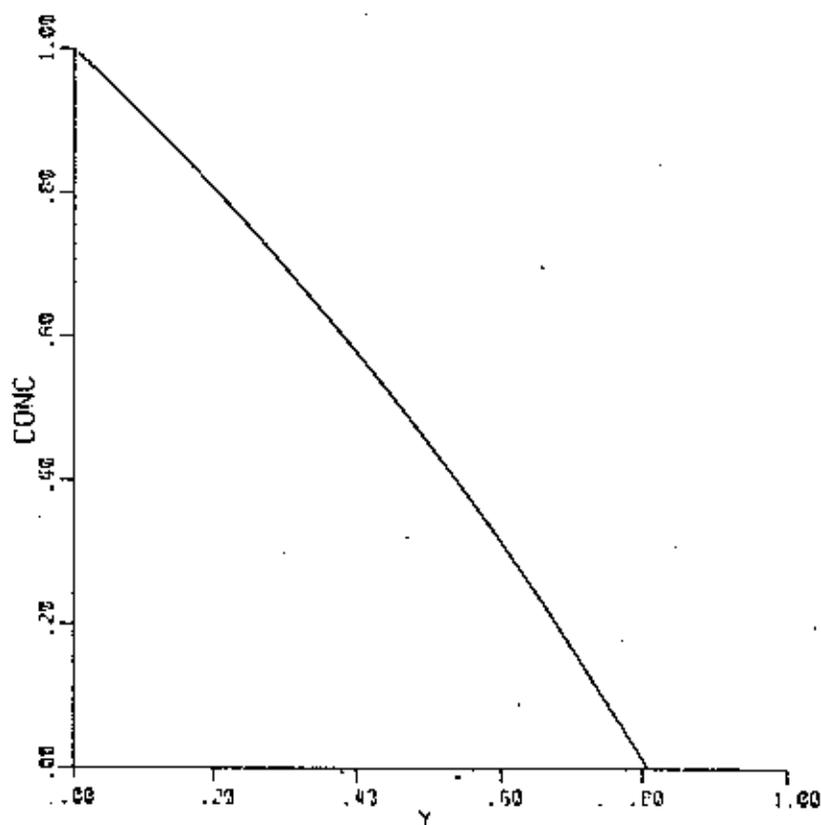


Figura A-2-2 - Solução para $D = D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)$.

APÊNDICE 3

$$\text{SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO GERAL COM } D = D_0 \left(\frac{c}{c_0}\right)^n \quad (78)$$

Utilizando o mesmo procedimento utilizado para a obtenção da equação (A-2-11) e aplicando para o caso da dependência quadrática e cúbica resulta nas seguintes equações:

$$n = 2 \quad \frac{d^2s}{dy^2} = - \frac{2y}{s^{2/3}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-3-1})$$

$$n = 3 \quad \frac{d^2s}{dy^2} = - \frac{2y}{s^{3/4}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-3-2})$$

com as mesmas condições de contorno.

A partir destes três exemplos e por comparação das equações (A-2-11), (A-3-1) e (A-3-2) observamos uma semelhança muito acentuada nas suas formas funcionais, principalmente se compararmos o denominador de cada uma delas pela relação de cada um com o expoente do seu coeficiente de difusão.

Estamos interessados em resolver a equação de transporte cujo coeficiente de difusão seja dado por:

$$D = D_0 \left(\frac{c}{c_0}\right)^n \quad (\text{A-3-3})$$

onde n como vimos, está relacionado com os estados de carga

das espécies diferentes de átomos de zinco segundo o modo pelo qual se difunde no material.

A equação de transporte se escreve então:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_0 \left(\frac{c}{c_0} \right)^n \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (\text{A-3-4})$$

como o deslocamento da frente de átomos se dá num só sentido, vamos resolver a equação unidimensional com as condições de contorno:

$$c = 0 \quad x > 0 \quad t = 0 \quad (\text{A-3-5})$$

$$c = c_0 \quad x = 0 \quad t > 0 \quad (\text{A-3-6})$$

Fazendo as transformações

$$\frac{c(x,t)}{c_0} = c(y) \quad (\text{A-3-7})$$

$$y = \frac{x}{(4 D_0 t)^{1/2}} \quad (\text{A-3-8})$$

e

$$D = D_0 c^n(y) \quad (\text{A-3-9})$$

e ainda utilizando os mesmos conjuntos de transformações que fizemos no Apêndice 2 para obtenção da expressão (A-2-9) teremos:

$$\frac{1}{2t} y \frac{dc}{dy} = y \frac{1}{x} \frac{d}{dy} (D_0 c^n y \frac{1}{x} \frac{dc}{dy}) \quad (\text{A-3-10})$$

ou

$$2y \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy} (c^n \frac{dc}{dy}) \quad (\text{A-3-11})$$

ou

$$\frac{d}{dy} (c^n \frac{dc}{dy}) + 2y \frac{dc}{dy} = 0 \quad (\text{A-3-12})$$

com as condições de contorno transformadas a

$$c(y = 0) = 1 \quad (\text{A-3-13})$$

$$c(y = \infty) \cdot \frac{dc}{dy} (\infty) = c(\infty) = 0 \quad (\text{A-3-13})$$

Quando $n = 0$ a integração da equação (A-3-4) é realizada de maneira direta como vimos anteriormente e a solução possui uma cauda infinita de acordo com a concentração tendendo a zero.

Explicitamente, quando $n = 0$ resulta

$$c(y) = c_0 \operatorname{erfc} y \quad (\text{A-3-14})$$

Para grandes valores de y a natureza assintótica da função erro complementar acarreta:

$$c(y) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-y^2)}{y} \quad (\text{A-3-15})$$

Neste caso a segunda condição de contorno envolve uma redundância no sentido que o fluxo anula-se quando a concentração anula-se.

Quando temos dependência não linear em $D(c)$ não somente temos que assegurar o simultâneo anulamento do fluxo e das concentrações como também admitir a possibilidade de que a concentração e o fluxo anulem-se em um valor crítico finito de $y (= y_0(n))$ e seja zero para $y_0(n) \leq y \leq \infty$.

A transformação adicional

$$c^{n+1}(y) = s(y) \quad (\text{A-3-16})$$

e mais as relações:

$$\frac{\partial}{\partial t} = -\frac{1}{2t} y \frac{d}{dy} \quad (\text{A-3-17})$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = y \frac{1}{x} \frac{d}{dy} \quad (\text{A-3-18})$$

e

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(\frac{y}{c}\right) \frac{d^2 c}{dy^2} \quad (\text{A-3-19})$$

reduzem a equação (A-3-4) à forma:

$$\frac{d^2s}{dy^2} = -2ys^{-\frac{n}{n+1}} \frac{ds}{dy} \quad (\text{A-3-20})$$

e mais as condições:

$$s(y) = 1 \quad \text{para } y = 0 \quad (\text{A-3-21})$$

$$s'(y) = s(y) = 0 \quad \text{para } y = y_0 \quad (\text{A-3-22})$$

O valor de y_0 não é conhecido a priori e sua determinação é uma parte necessária da análise.

Uma expansão termo a termo de uma solução em série da equação (A-3-20) é possível mas a região de convergência extende-se sobre o intervalo inteiro de interesse se as condições de contorno são fixadas. Vamos então admitir uma expansão em torno de um ponto crítico y_0 . Desde o início, y_0 é um parâmetro desconhecido na série e seu valor será fixado posteriormente em conexão com a condição $y = 0$.

Nas vizinhanças de $y = y_0$, o fator y no lado direito da equação (A-3-20), pode ser substituído por y_0 e a equação diferencial reescrita como:

$$\frac{d^2s}{dy^2} = -2(n+1)y_0 \frac{ds}{dy}^{\frac{1}{n+1}} \quad (\text{A-3-23})$$

Como a concentração e o fluxo se anulam em y_0 , a forma local da solução à semelhança da expressão (A-2-18) é:

$$S(y) = |2ny_0(y_0 - y)|^{\frac{n+1}{n}} \quad (\text{A-3-24})$$

e também à semelhança das transformações (A-2-21) e (A-2-22) fazemos:

$$z(w) = \frac{S}{y_0^{\frac{2(n+1)}{n}}} \quad (\text{A-3-25})$$

e

$$w = 1 - \frac{y}{y_0} \quad (\text{A-3-26})$$

que substituídas em (A-3-24) resulta:

$$z = (2nw)^{\frac{n+1}{n}} \quad (\text{A-3-27})$$

Após a obtenção das relações

$$\frac{d}{dy} = \left(\frac{dz}{dy}\right) \frac{d}{dw} = -\frac{1}{y_0} \frac{d}{dw} \quad (\text{A-3-28})$$

$$\frac{d^2}{dy^2} = y_0^2 \frac{1}{y_0^2} \frac{d^2 z}{dw^2} = y_0^2 \frac{d^2 z}{dw^2} \quad (\text{A-3-29})$$

e substituição na equação diferencial (A-3-30) resulta:

$$\frac{d^2 z}{dw^2} = \frac{2(1-w)}{y_0^{\frac{n}{n+1}}} \frac{dz}{dw} \quad (\text{A-3-31})$$

que se reduz a equação (A-2-24) se fizermos $n = 1$, cuja solução foi obtida pelo método numérico de Runge-Kuta e que resulta na curva da Figura A-2-1.

Reescrevendo a equação (A-3-31) fica:

$$z^{1/P} z'' = 2 (1-w) z'$$

$$\text{com } \frac{n+1}{n} = p$$

Vamos nos basear na solução numérica da equação de difusão para o caso da dependência linear, equação (A-2-24) e supor uma solução em série da forma:

$$z = (2nw)^{\frac{n+1}{n}} \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right] \quad (\text{A-3-32})$$

Tomando as derivadas primeira e segunda de $Z(w)$ resulta:

$$z' = (2n)^P \left[p w^{p-1} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right) + w^p \sum_{m=1}^{\infty} m a_m w^{m-1} \right]$$

$$z'' = (2n)^P \left[p(p-1) w^{p-2} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right) + p w^{p-1} \sum_{m=1}^{\infty} m a_m w^{m-1} + \right.$$

$$\left. + p w^{p-1} \sum_{m=1}^{\infty} m a_m w^{m-1} + w^p \sum_{m=2}^{\infty} m(m-1) a_m w^{m-2} \right] \quad (\text{A-3-33})$$

Estudando o 2º membro da equação:

$$2(1-x)G' = 2(2n)^P \left[Pw^{P-1} \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right) + w^P \sum_{m=1}^{\infty} m a_m w^{m-1} \right] +$$

$$-(2n)^P \left[Pw^P \left(1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right) + w^{P+1} \sum_{m=1}^{\infty} m a_m w^{m-1} \right]$$

Enquanto o 1º membro após algumas mudanças fica:

$$G^{1/P} \times G'' = (2n)^P \left(P(P-1)w^{P-2} + \{P(P-1) + 2P\} a_1 w^{P-1} + P(P-1)w^{P-2} \times \right.$$

$$\left. \times \sum_{m=1}^{\infty} a_{m+1} \cdot w^{m+1} + 2Pw^{P-1} \sum_{m=1}^{\infty} (m+1) a_{m+1} w^m + w^P \sum_{m=1}^{\infty} m(m-1) a_m w^{m-2} \right)$$

$$\times \left\{ (2nw)^P \left[1 + \sum_{m=1}^{\infty} a_m w^m \right] \right\}^{1/P}$$

Fazendo algumas transformações algébricas e determinando os primeiros coeficientes da expansão em série obtemos a solução na forma:

$$Z(w) = (2nw)^{\frac{n+1}{n}} \left\{ 1 - \frac{w}{2n} + \frac{4n^2 + 6n + 3}{24n^2(n+1)(2n+1)} w^2 - \right.$$

$$\left. \frac{2n^3 + 2n^2 + 3n + 1}{48n^3(n+1)(2n+1)(3n+1)} w^3 + \right.$$

$$\left. + \frac{-288n^7 - 1104n^6 - 1672n^5 - 964n^4 + 90n^3 + 315n^2 + 120n + 15}{5760n^2(n+1)^3(2n+1)^2(3n+1)(4n+1)} w^4 + \dots \right\}$$

Reescrevendo para a função $c(y)$ através das relações (A-3-24) e (A-3-16) obtemos:

$$\begin{aligned}
 c(y) = & |2ny_0(y_0 - y)|^{1/n} \left\{ 1 - \frac{1}{2n(n+1)} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right) + \frac{-2n^2 + 3n + 3}{6(2n)^2(n+1)^2(2n+1)} \right. \\
 & \left. \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^2 + \frac{2n^3 + 4n^2 - n - 1}{6(2n)^3(n+1)^2(2n+1)(3n+1)} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^3 \right. \\
 & \left. + \frac{1152n^7 + 2056n^6 + 588n^5 - 994n^4 - 735n^3 - 45n^2 + 75n + 15}{360(2n)^4(n+1)^4(2n+1)^2(3n+1)(4n+1)} \left(1 - \frac{y}{y_0}\right)^4 + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

(A-3-35)

Com esta solução e a condição de contorno

$$c(y) = 1 \quad \text{para} \quad y = 0$$

podemos determinar o valor de y_0 através da expressão

$$\begin{aligned}
 y_0 = & \frac{1}{(2n)^{1/2}} \left\{ 1 - \frac{1}{2n(n+1)} + \frac{-2n^2 + 3n + 3}{6(2n)^2(n+1)^2(2n+1)} - \right. \\
 & \left. \frac{-2n^3 - 4n^2 + n + 1}{6(2n)^3(n+1)^2(2n+1)(3n+1)} + \right. \\
 & \left. \frac{1152n^7 + 2056n^6 + 588n^5 - 994n^4 - 735n^3 - 45n^2 + 75n + 15}{360(2n)^4(n+1)^4(2n+1)^2(3n+1)(4n+1)} \right\}^{-n/2}
 \end{aligned}$$

(A-3-36)

Na Figura A-3-1 temos um gráfico de y_0 x n visto que para obter a solução $c(y)$ x y é necessário que se estabeleça um par de valores (y_0, n) .

Na Figura A-3-2 temos o gráfico de $c(y)$ x y para os valores de $n = 1, 2$ e 3 . Na Tabela A-3-I temos os valores de $y = y_0$ em que $c(y) = 0$.

Para testarmos a validade desta solução fazemos a comparação da solução com $n = 1$ e aquela solução obtida por Wagner graficada na Figura A-2-1 e com os valores numéricos obtidos por Weisberg e Blanc⁽²⁰⁾ no cálculo realizado para GaAs e consideramos que as soluções são idênticas não sendo possível estabelecer diferenças numéricas vizíveis.

Tabela A-3-I - Valores de corte para y_0 obtidos de (A-3-36) para diversos valores de n .

n	Y_0
1	.808053263
1.2	.727992034
1.4	.666780261
1.6	.618154583
1.8	.578399819
2	.545160291
2.2	.516863764
2.4	.492417254
2.6	.471035299
2.8	.452137636
3	.435285481
0	0

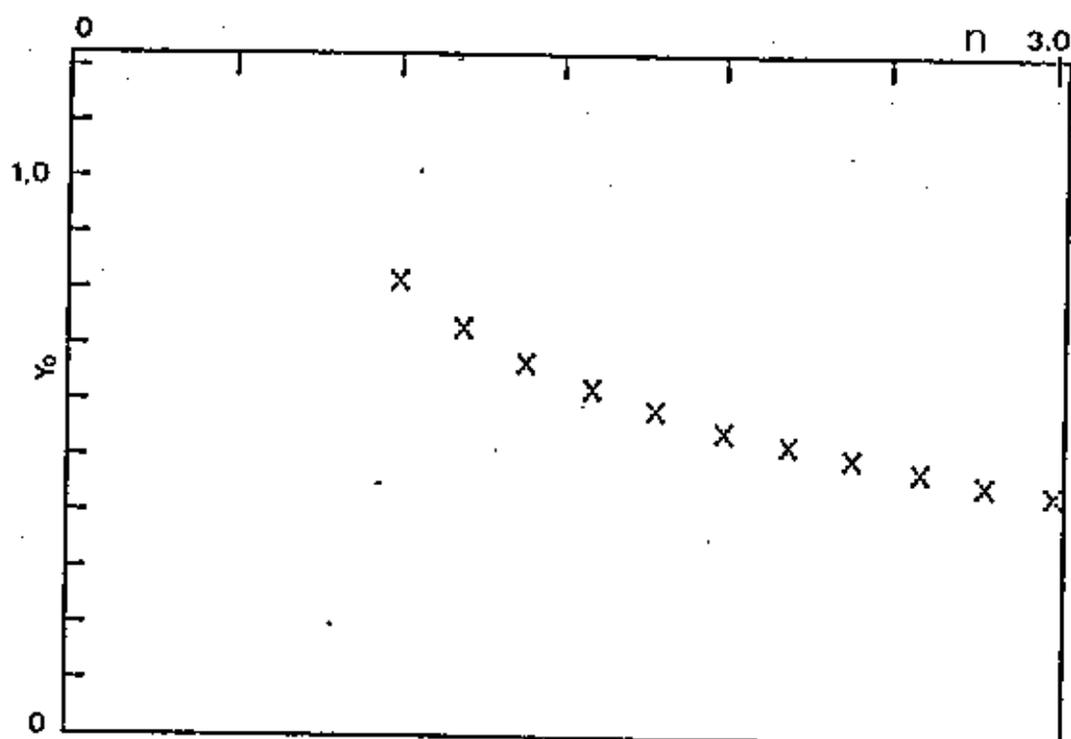


Figura A-3-1 - Valores de y_0 em função de $n = 1$ até $n = 3$.

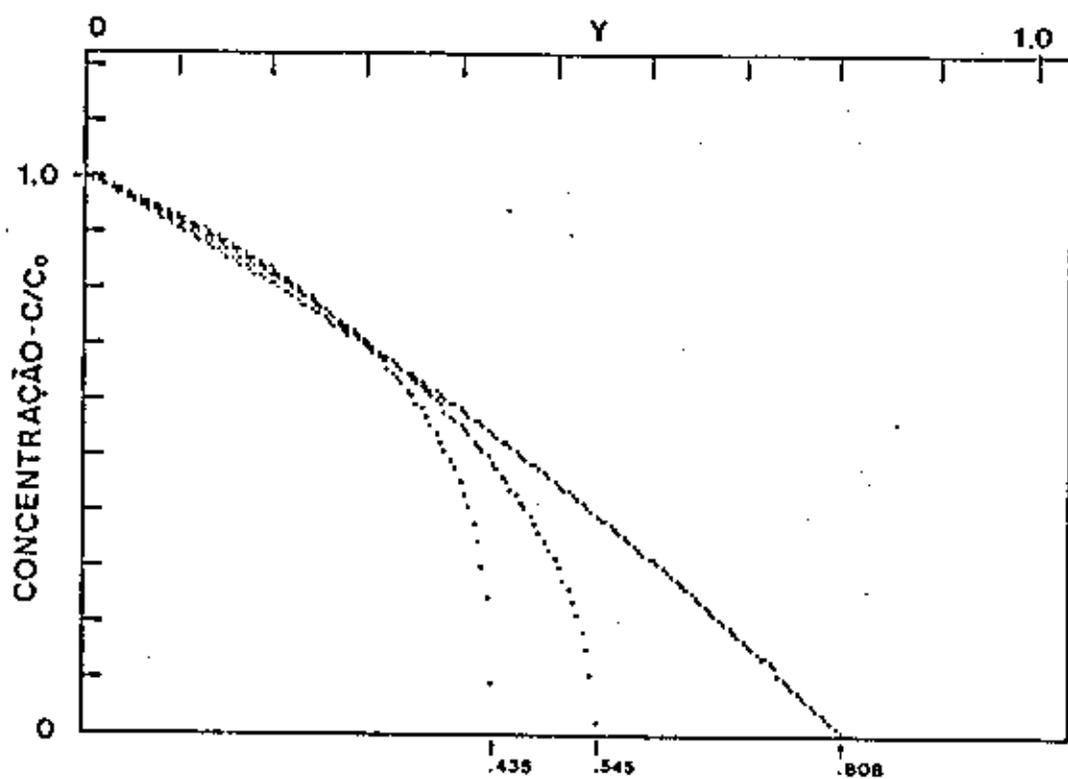


Figura A-3-2 - Solução da Equação de Transporte para $n = 1$, 2 e 3.

APENDICE 4

DETERMINAÇÃO DA EXPRESSÃO DA CONDUTIVIDADE PARA AMOSTRA
RETANGULAR DE EXPESSURA DESPREZÍVEL. (AS FRONTEIRAS SÃO
NÃO CONDUTORAS) (7.6)

Numa folha infinita, possuindo uma fonte de corrente, a distribuição de potencial, a partir da fonte, pode ser expressa como:

$$V - V_0 = - \frac{I \rho_s}{2\pi} \ln r \quad (\text{A-4-1})$$

onde V é o potencial, I é a corrente, ρ_s é a resistividade da folha em Ω (Ω por quadrado), r é a distância da fonte e V_0 é um potencial arbitrário. Se sobre a folha infinita, estiverem a fonte e o dreno da corrente tem-se:

$$V - V_0 = - \frac{I \rho_s}{2\pi} \ln \frac{r_1}{r_2} \quad (\text{A-4-2})$$

Para o arranjo de quatro pontas, a diferença de potencial entre os pontos internos é dada por:

$$V_{BC} = \frac{I \rho_s}{\pi} \ln 2 \quad (\text{A-4-3})$$

$$\rho_s = \frac{V_{BC}}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4,532 \frac{V_{BC}}{I} \quad (\text{A-4-4})$$

Para obter a resistividade da amostra, constituída por uma folha finita, aplica-se o método de imagens.

Considera-se uma amostra retangular com as dimensões "a" e "d" e as quatro pontas como mostrado na Figura A-4-1.

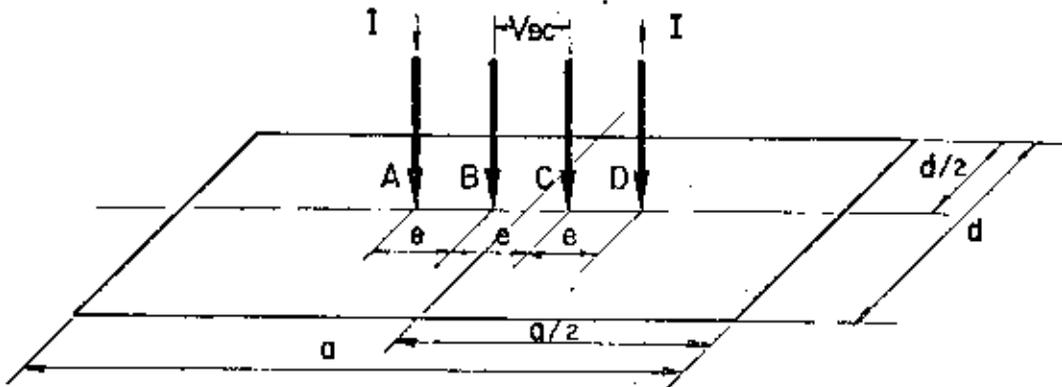


Figura A-4-1 - Amostra retangular e o arranjo de 4 pontas.

O sistema de imagens que permite obter a voltagem entre as duas pontas externas é mostrado na Figura A-4-2.

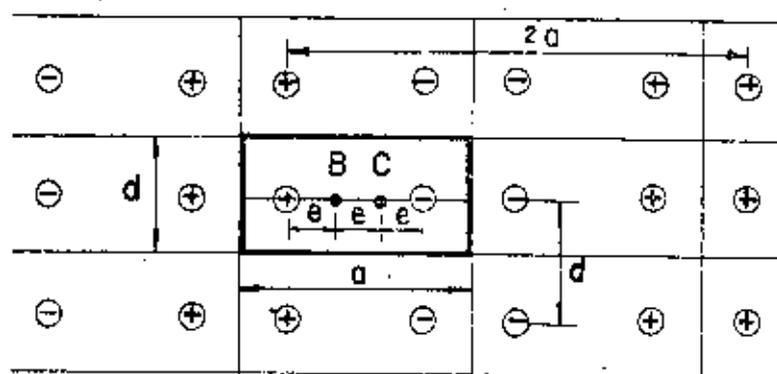


Figura A-4-2 -- Configuração das imagens.

Para apenas uma linha de fonte mostrada na Figura A-4-3, em que o eixo y foi tomado sobre a linha de pontas, o potencial, em qualquer ponto de coordenadas (x, y) é dado por:

$$V - V_0 = - \frac{I \rho_s}{2\pi} \ln \left(2 \sqrt{\sin^2 \left(\frac{\pi}{d} x \right) + \sinh^2 \left(\frac{\pi}{d} y \right)} \right) \quad (\text{A-4-5})$$

Ambos os pontos B e C tem coordenadas $x = 0$ de acordo com essa escolha, e o problema se resume à superposição dos potenciais criados pelas linhas de fontes de corrente de sinais alternados, função apenas de y .

Assim a expressão (A-4-5) simplifica-se para:

$$V - V_0 = \frac{I \rho_s}{2\pi} \ln \left(e^{\pi y/d} - e^{-\pi y/d} \right) \quad (\text{A-4-6})$$

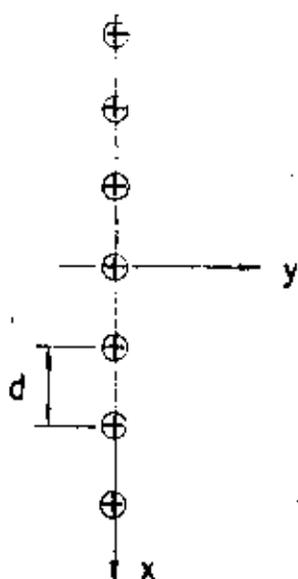


Figura A-4-3 - Arranjo linear de fontes de corrente.

Cada linha de fontes contribui assim para a voltagem V_{BC} com a quantidade:

$$\Delta V_n = - \frac{I \rho_s}{2\pi} \ln \left(\frac{\epsilon^{\pi(y_n + e)/d} - \epsilon^{-\pi(y_n + e)/d}}{\epsilon^{\pi y_n/d} - \epsilon^{-\pi y_n/d}} \right) \quad (\text{A-4-7})$$

onde y_n é a distância do ponto C à fonte na n -ésima linha. A dimensão a está envolvida nos valores de y_n . A voltagem total entre os pontos B e C é dada por:

$$V_{BC} = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta V_n = \rho_s \cdot I \frac{1}{F_j \left(\frac{a}{d}, \frac{d}{e} \right)} \quad (\text{A-4-8})$$

onde F_j é o fator de correção para este caso (Caso j). O fator F_j está na Tabela A-4-II.

TABELA A-4-II

FATOR DE CORREÇÃO F_j

d/e	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	1.7238	1.7238
2.0		1.9454	1.9475	1.9475
2.5		2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.4575	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	4.5325	4.5325

FATOR DE CORREÇÃO F_j'

d/e	a/d = 1	a/d = 2	a/d = 3	a/d \geq 4
1.0			0.9988	0.9994
1.25			0.9973	0.9974
1.5		0.9859	0.9929	0.9929
1.75		0.9826	0.9850	0.9850
2.0		0.9727	0.9737	0.9737
2.5		0.9413	0.9416	0.9416
3.0	0.8192	0.9000	0.9002	0.9002
4.0	0.7784	0.8061	0.8062	0.8062

A somatória dos ΔV_n é efetuada da seguinte maneira. Sem perda de generalidade, d é usado em lugar de a/e , a em lugar de y/e . Por razões de simetria segue-se que cada linha de fontes no semi-plano esquerdo da Figura A-4-2 contribui com o mesmo ΔV_n da linha de fontes do semi-plano direito.

Assim somente as fontes do semi-plano serão considerados e o resultado multiplicado por 2.

Os termos:

$-\ln(\epsilon^{\pi y/d} - \epsilon^{-\pi y/d})$ são inicialmente escritos na forma:

$$-\ln \epsilon^{\pi y/d} \left(1 - \epsilon^{-2\pi y/d}\right) = -\frac{\pi y}{d} - \ln \left(1 - \epsilon^{-2\pi y/d}\right)$$

com isso obtém-se:

$$\frac{2\pi}{|2| \sigma_s} \Delta V_n = \pm \left\{ -\frac{\pi}{d} - \ln \left(1 - \epsilon^{-2\pi(y_n+1)/d}\right) + \ln \left(1 - \epsilon^{-2\pi y_n/d}\right) \right\}$$

(A-4-9)

Sendo que o sinal $+$ é usado para fonte e o sinal $-$ para o dreno. Na somatória dos ΔV_n a primeira parcela, que é constante, contribui com π/d .

As parcelas logarítmicas, por sua vez, podem ser expandidas em série:

$$-\ln(1-x) = x + \frac{1}{2} x^2 + \frac{1}{3} x^3 + \dots$$

e com isso cada termo em n torna-se:

$$\pm \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} \left(\epsilon^{-2\pi (y_n+1)m/d} - \epsilon^{-2\pi y_n m/d} \right) \quad (\text{A-4-10})$$

O termo y_n pode ser expresso como:

$$y_n = A_i + n2a$$

Com quatro A_i diferentes. Com isso, cada termo em m torna-se:

$$a_m = \sum_{i=1}^4 \sum_{n=0}^{\infty} \pm \frac{1}{m} \left(\epsilon^{-4\pi a_n m/d} \right)^n \epsilon^{-2\pi A_i m/d} \left(\epsilon^{-2\pi m/d} - 1 \right)$$

Essa é uma série geométrica em n. Calculando-se $\sum_{n=0}^{\infty}$ resulta:

$$a_m = \sum_{i=1}^4 \pm \frac{1}{m} \frac{\epsilon^{-2\pi m/d}}{1 - \epsilon^{-4\pi a_m/d}} \cdot \epsilon^{-2\pi A_i m/d} \quad (\text{A-4-11})$$

Por razões de convergência $V = 1$ é tratado separadamente. Os A_i tornam-se:

para fontes positivas: $A_2 = a + 1$

$$A_4 = 2a - 2$$

para fontes negativas: $A_1 = 2a + 1$

$$A_3 = a - 2$$

Calculando-se $\sum_{i=1}^4 (-1)^i \epsilon^{-2\pi A_i m/d}$

e inserindo-se na expressão (A-4-11), resulta:

$$a_m = \frac{1}{m} \epsilon^{-2\pi(a-2) m/d} \cdot \frac{(1 - \epsilon^{6\pi m/d}) (1 - \epsilon^{-2\pi m/d})}{1 + \epsilon^{-2\pi a_m/d}}$$

Assim a voltagem total entre os pontos B e C pode ser expressa, agora utilizando d/e , a/e e y/e , em lugar de d , a e y , respectivamente.

$$V_{BC} = I\rho_s \cdot \frac{1}{\pi} \left(\pi \cdot \frac{e}{d} + \ln(1 - \epsilon^{-4\pi e/d}) - \ln(1 - \epsilon^{-2\pi e/d}) + \sum_{m=1}^{\infty} a_m \right) \quad (\text{A-4-12})$$

No cálculo de V_{BC} , a contribuição de a_1 , primeiro termo da somatória dos a_m permite alcançar uma previsão correspondente a quatro algarismos significativos.

Assim a resistividade de folha é dada por:

$$\rho_s = \frac{V_{BC}}{I} \cdot F_j \left(\frac{a}{d} : \frac{d}{e} \right) (\Omega) \quad (\text{A-4-13})$$

Para d/e pequeno o fator $F_j^1 = e/d$. F_j é aproximadamente igual a unidade. Nesse caso a resistividade de folha po-

de ser expressa por:

$$\rho_s = \frac{V_{BC}}{I} \cdot \frac{d}{e} \cdot F'_j = \frac{V}{I} \cdot \frac{d}{e} \quad (\text{A-4-14})$$

A Tabela A-4-II apresenta F'_j para várias razões d/e . Ao se fazer $F'_j = 1$ pode-se avaliar o erro cometido a partir dos valores tabelados para F'_j .

APÊNDICE 5

PROGRAMA DE INTEGRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE TRANSPORTE

```

10  REM  GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO
    X PROFUNDIDADE
15  LONEM= 16384
17  NIK = NCOLOR= 3
20  DIM XI(1616),CI(1616)
25  REM  ENTRADA DE DADOS EXPERIM
    ENTAIS
40  INPUT "VALOR EXP. (DJ) ->"DJ
50  INPUT "VALOR EXP. (TEMPO) ->"
    T
60  INPUT "VALOR EXP. (C0) ->"C0
70  INPUT "VALOR EXP. CONC.->"CE
    X
80  INPUT "VALOR EXP. PROF.->"XE
    X
90  DATA 1.0,3.0,1.0
110  READ I,J,PASSO
120  PRINT "NAS ESCALAS LOG USE P
    ARA MAXIMOS E MI
    NIMOS DECADA S"
130  PRINT : PRINT : PRINT
140  INPUT "ENTRE OS VALORES MINI
    MOS DE X,Y"XP,Y
    P
150  PRINT XP,YP
160  INPUT "ENTRE OS VALORES MAXI
    MOS DE X,Y"XG,Y
    G
170  PRINT XG,YG
180  IF XP > XG OR YP > YG THEN GOTO
    140
190  PRINT : PRINT
210  PRINT
250  REM  "A VARIÁVEL "N" É A POT
    ENCIA DA CONCENTRAÇÃO; COM N
    =1, 2 E 3 CALCULA-SE Y0 E C0
    M O POR (N,Y0) DETERMINA-SE
    A CONCENTRAÇÃO ATRAVÉS DA SO
    LUÇÃO NUMÉRICA DA " EQUAÇÃO
    DE PICK " ".
251  REM  " A VARIÁVEL "Y0" NO PR
    OGRAMA ESTÁ SENDO REPRESENTA
    DO POR "EZ" ".
260  FOR N = I TO J STEP PASSO
270  R = 0
280  A = 1 / ((2 * N) * (N + 1))
290  B1 = ( - 2 * (N ^ 2)) + (3 *
    N) + 3
300  B2 = 6 * ((2 * N) ^ 2) * ((N +
    1) ^ 2) * ((2 * N) + 1)
310  B = B1 / B2
320  C1 = - (2 * (N ^ 3)) - (4 *
    (N ^ 2)) + N + 1
330  C2 = (6 * ((2 * N) ^ 3)) * ((
    N + 1) ^ 2) * ((2 * N) + 1) *
    ((3 * N) + 1)
340  C = C1 / C2
350  D1 = (1052 * (N ^ 7)) + (2056
    * (N ^ 6)) + (588 * (N ^ 5)
    )
360  D2 = - (944 * (N ^ 4)) - (73
    5 * (N ^ 3)) - (45 * (N ^ 2)
    ) - (75 * N) + 15
370  D3 = 360 * ((2 * N) ^ 4) * ((
    N + 1) ^ 4) * ((2 * N) + 1)
    ^ 2) * ((3 * N) + 1) * ((4 *
    N) + 1)
380  O = (D1 + D2) / D3
390  K = 1 - A + B - C + D
400  EZ = SQRT (1 / (2 * N)) * SQRT
    (1 / (K ^ N))
410  K = 0
415  REM  " NESTE PONTO, FAZEMOS
    A VARIÁVEL "Y" (REPRESENTADA
    POR "EPS") ASSUMIR VALORES
    DESDE 0 ATÉ Y0 PARA DETERMIN
    AR OS VALORES DA CONCENTRACA
    O NORMALIZADA A 1, REPRESENT
    ADA POR GAMA. "
420  FOR EPS = 0.000 TO 0.900 STEP
    0.0005
430  T = EZ - EPS: IF T < 0 THEN GOTO
    605
440  G1 = (2 * N * EZ * (T)) ^ (1 /
    N)
450  PRINT "N=",N
460  PRINT "EZ=",EZ,"EPS=",EPS
470  XI(K) = (EPS * (2 * ( SQRT (DJ *
    TP * 3600))))
480  PRINT "K=",K: PRINT "XI(K)=",
    XI(K)
490  G2 = A * (1 - (EPS / EZ))
500  G3 = B * ((1 - (EPS / EZ)) ^
    2)
510  G4 = - G1 / C2 * ((1 - (EPS /
    EZ)) ^ 3)
520  G5 = 0 * ((1 - (EPS / EZ)) ^
    4)
530  G6 = G1 * (1 - G2 + G3 + G4 +
    G5)
540  PRINT "GM=",GM
545  REM  AJUSTE OS VALORES DA CO
    NCENTRAÇÃO NORMALIZADA (GAMA
    -"GM") AOS VALORES REAIS ATR
    AVES DE C0 (CONCENTRAÇÃO NA
    SUPERFÍCIE)
550  CI(K) = GM * C0
560  PRINT "CI(K)=",CI(K)
570  IF CEX > CI(K) AND R = 0 THEN
    R = XI(K) / XEX
580  PRINT "R=",R
590  K = K + 1
600  NEXT EPS
605  GOTO 709
610  FOR K = 0 TO 1616
615  REM  AJUSTE DOS VALORES DIM
    ENSIONAIS DE "Y" AOS VALORES
    REAIS DE PROFUNDIDADE , ATR
    AVES DO VALOR DE "X" NA JUNG
    LAO, PARA CADA VALOR DE "N" .
620  XI(K) = XI(K) / (R * 1.0E - 4
    )
630  REM  GRÁFICO SEMI LOG
640  REM
650  XX = ((XI(K) - XP) / (XG - XP
    )) * 279:XX = INT (XX)
660  YY = ((LOG (CI(K)) - LOG (Y
    P)) / (LOG (YG) - LOG (YP)
    )) * 159:YY = INT (YY)
665  IF YY < 0 THEN GOTO 671
667  IF XI(K) = XG OR XI(K) > XG THEN
    GOTO 680
670  HPLOT XX,159 - YY
671  IF N = 3 AND K = 1090 THEN GOTO
    680
672  IF N < 3 OR K < 1070 THEN
    GOTO 673

```

```

673 GOSUB 1000
675 NEXT K
680 PRINT "(1) PARA IMP. TAN. GR
D."
690 PRINT "(2) PARA IMP. TAN. PE
0."
700 PRINT "(3) PARA NAO IMP."
710 INPUT ZII
720 ON Z0 GOTO 730,740,745
730 PNH 1= PRINT CHR$ (9);"GR0E
": GOTO 742
740 PNH 1= PRINT CHR$ (9);"GE"
742 PNH 0
745 IF N < 3 THEN GOTO 751
747 PRINT "N=",N
751 STOP
752 NEXT N
757 K = K - 1
760 IF N = 3 AND R = 0 THEN R =
XI(K) / XEX
764 HPLOT 0.0 TO 279.0 TO 279.15
Y TO 0.159 TO 0.0
765 GOSUB 800
766 GOSUB 860
767 GOTO 610
800 REM SUB. PARA ESCALA LINEAR
EM X
820 FOR II = 0 TO 279 STEP 14
830 HPLOT II.0 TO II.5
840 NEXT II
850 RETURN
860 REM SUB. PARA ESCALA LOG EM
Y
870 YC = YP
880 YD = 5 * YC
890 YE = (( LOG (YD / YP)) / ( LOG
(YD / YP))) * 159
900 YE = INT (YE)
910 HPLOT 0.159 - YE TO 3.159 -
YE
920 YD = 10 * YC
930 YE = (( LOG (YD / YP)) / ( LOG
(YD / YP))) * 159
940 YE = INT (YE)
950 HPLOT 0.159 - YE TO 5.159 -
YE
960 YC = 10 * YC
970 IF YC > = YG GOTO 990
980 GOTO 880
990 RETURN
1000 REM - PLOTA PTOS EXPERIMENT
AIS
1010 PRINT "QUANTOS PLOG1?"
1020 INPUT PT
1030 FOR Y = 1 TO PT
1040 PRINT I;".0 PONTO:"
1050 INPUT "X:";XT(I); INPUT "Y"
";CI(I)
1060 XX = ((XT(I) - XP) / (XB - X
P)) * 279;X = INT (XX)
1070 YY = (( LOG (CI(I)) - LOG (
YP)) / ( LOG (YG) - LOG (YP
))) * 159;Y = INT (YY)
1080 IF X > 2 THEN GOTO 1100
1090 X = 2
1100 IF X < 277 THEN GOTO 1120
1110 X = 277
1120 IF Y > 2 THEN GOTO 1140
1130 Y = 2
1140 IF Y < 157 THEN GOTO 1155
1150 Y = 157
1155 HPLOT X,159 - Y
1160 HPLOT X - 2,157 - Y; HPLOT
X - 2,161 - Y
1170 HPLOT X + 2,157 - Y; HPLOT
X + 2,161 - Y
1180 HPLOT X - 1,150 - Y; HPLOT
X - 1,160 - Y
1190 HPLOT X + 1,150 - Y; HPLOT
X + 1,160 - Y
1200 NCX) 1
1205 K = 1616
1300 RETURN
1400 END

```

APÊNDICE 6

DIAGRAMAS DE FASE E TABELAS DE PRESSÃO DE VAPOR *

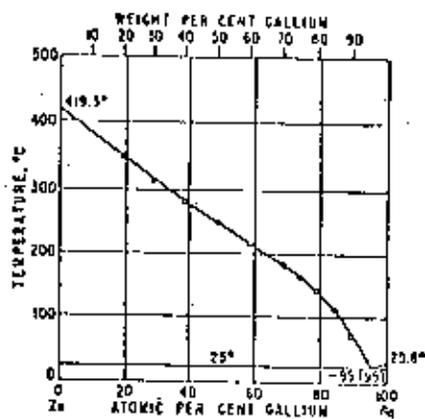


Fig. 418. Ga-Zn

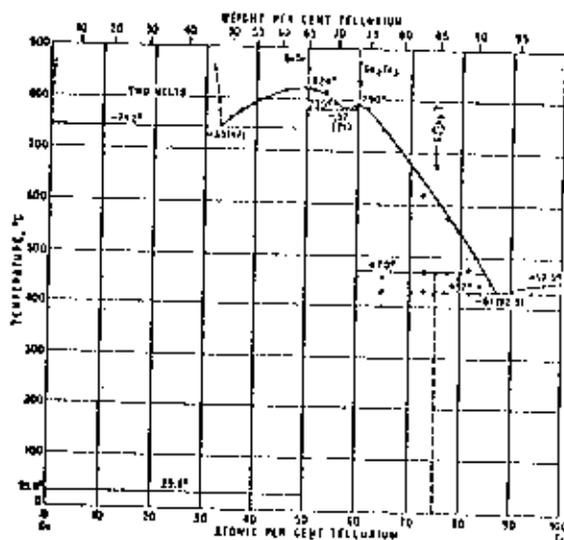


Fig. 416. Ga-Te

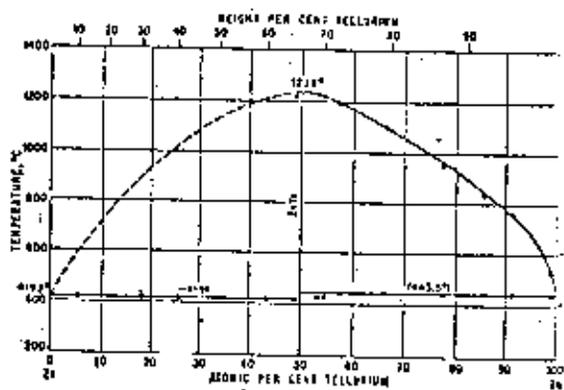


Fig. 667. Te-Zn

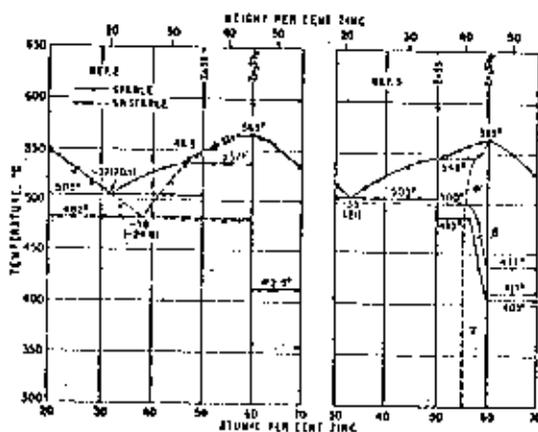


Fig. 839. Bi-Zn. (See also Fig. 640.)

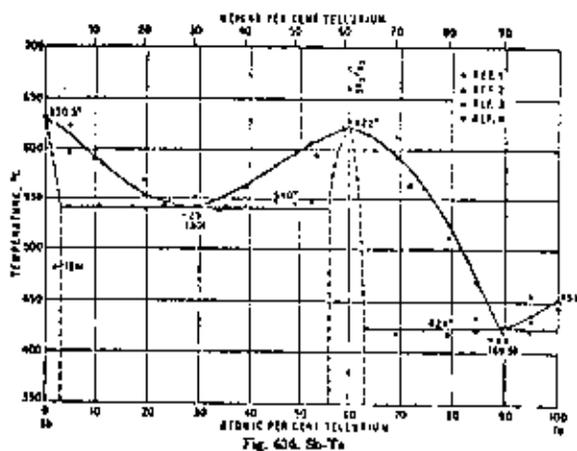


Fig. 614. Sb-Te

Ga

Section 3. Vapor Pressure Data

$$Ga_{(s,l)} = Ga_{(g, \text{latm.})}$$

T, °K	P	ΔG_T	ΔH_T	P	T, °K
298.15	1.1×10^{-41}	55872	65000	10^{-30}	885
302.0(s)	5.2×10^{-41}	55726	64949	10^{-29}	946
302.0(l)	1.0×10^{-39}	50576	63663	10^{-28}	1015
500	1.0×10^{-35}	45353	63639	10^{-27}	1095
700	6.9×10^{-32}	42745	63584	10^{-26}	1189
800	2.1×10^{-31}	37550	63465	10^{-25}	1301
1000	6.22×10^{-28}	34561	63306	10^{-24}	1437
1100	1.13×10^{-27}	32300	63202	10^{-23}	1604
1200	1.27×10^{-26}	29898	63208	10^{-22}	1816
1300	9.75×10^{-26}	27242	63108	10^{-21}	2096
1400	5.59×10^{-25}	24685	63003	10^{-20}	2478
1500	2.53×10^{-24}	22133	62894		
1600	9.49×10^{-24}	19588	62781		
1700	3.03×10^{-23}	17052	62668		
1800	8.50×10^{-23}	14521	62548		
1900	2.14×10^{-22}	11990	62428		
2000	4.89×10^{-22}	9478	62307		
2100	0.103	6964	62184		
2200	0.203	4458	62060		
2300	0.377	1934	61934		
2400	0.664	0	61838		
2478	1.00	-540	61807		
2500	1.11				

$\Delta S_v, 2478 = 24.854 (\pm 0.2)$
 $\Delta H_v, 0 = 64786 (\pm 500)$

Sb

Section 3. Vapor Pressure Data

T, °K	P _{Sb}	P _{Sb₂}	P _{Sb₃}	P _{total}
298.15	4.8×10^{-40}	1.1×10^{-31}	3.9×10^{-21}	3.9×10^{-21}
400	3.0×10^{-30}	2.2×10^{-22}	5.7×10^{-12}	5.7×10^{-12}
500	2.3×10^{-21}	2.1×10^{-13}	1.2×10^{-11}	1.2×10^{-11}
600	8.9×10^{-17}	1.9×10^{-12}	3.7×10^{-10}	3.7×10^{-10}
700	1.6×10^{-13}	1.20×10^{-11}	1.08×10^{-7}	1.09×10^{-7}
800	4.5×10^{-11}	1.47×10^{-7}	7.18×10^{-6}	7.33×10^{-6}
900	3.50×10^{-7}	5.05×10^{-6}	1.77×10^{-4}	1.83×10^{-4}
900(s,l)	4.18×10^{-7}	8.51×10^{-6}	1.98×10^{-4}	2.05×10^{-4}
1000	8.82×10^{-6}	6.70×10^{-5}	7.80×10^{-4}	8.56×10^{-4}
1100	1.22×10^{-5}	4.63×10^{-4}	2.46×10^{-3}	2.92×10^{-3}
1200	1.68×10^{-4}	2.27×10^{-3}	6.12×10^{-3}	8.39×10^{-3}
1300	6.62×10^{-4}	8.53×10^{-3}	1.28×10^{-2}	2.13×10^{-2}
1400	3.15×10^{-3}	2.61×10^{-2}	2.33×10^{-2}	4.97×10^{-2}
1500	1.21×10^{-2}	6.78×10^{-2}	3.84×10^{-2}	0.107
1600	3.90×10^{-2}	0.154	5.82×10^{-2}	0.216
1700	1.09×10^{-1}	0.315	8.23×10^{-2}	0.408
1800	2.71×10^{-1}	0.589	0.110	0.726
1800	4.46×10^{-1}	0.827	0.120	1.00
1900	6.11×10^{-1}	1.02	0.141	1.22
2000	0.128	1.66	0.174	1.98

Zn

Section 3. Vapor Pressure Data

$$Zn_{(s,l)} = Zn_{(g, \text{latm.})}$$

T, °K	P	ΔG_T	ΔH_T	P	T, °K
298.15	2.40×10^{-17}	-22673	31170	10^{-10}	420
400	1.54×10^{-11}	-19789	31047	10^{-9}	448
500	3.75×10^{-8}	-18990	30904	10^{-8}	480
600	6.60×10^{-6}	-14223	30735	10^{-7}	516
692.655(s)	2.06×10^{-4}	11684	30550	10^{-6}	550
692.655(l)	2.06×10^{-4}	11684	29800	10^{-5}	610
700	2.56×10^{-4}	11503	28781	10^{-4}	670
800	3.37×10^{-3}	9062	28528	10^{-3}	749
900	2.45×10^{-2}	6632	28275	10^{-2}	852
1000	1.18×10^{-1}	4241	28022	10^{-1}	983
1100	4.24×10^{-1}	-1875	27768	1	1180
1180	1.00	0	27505		
1200	1.22	-467	27515		
1300	2.95	-2790	27262		
1400	6.23	-5090	27009		
1500	11.87	-7375	26756		
1600	20.75	-9641	26503		
1700	33.80	-11803	26250		

$\Delta S_v, 1180 = 23.360$
 $\Delta H_v, 0 = 31039 (\pm 100)$

Te

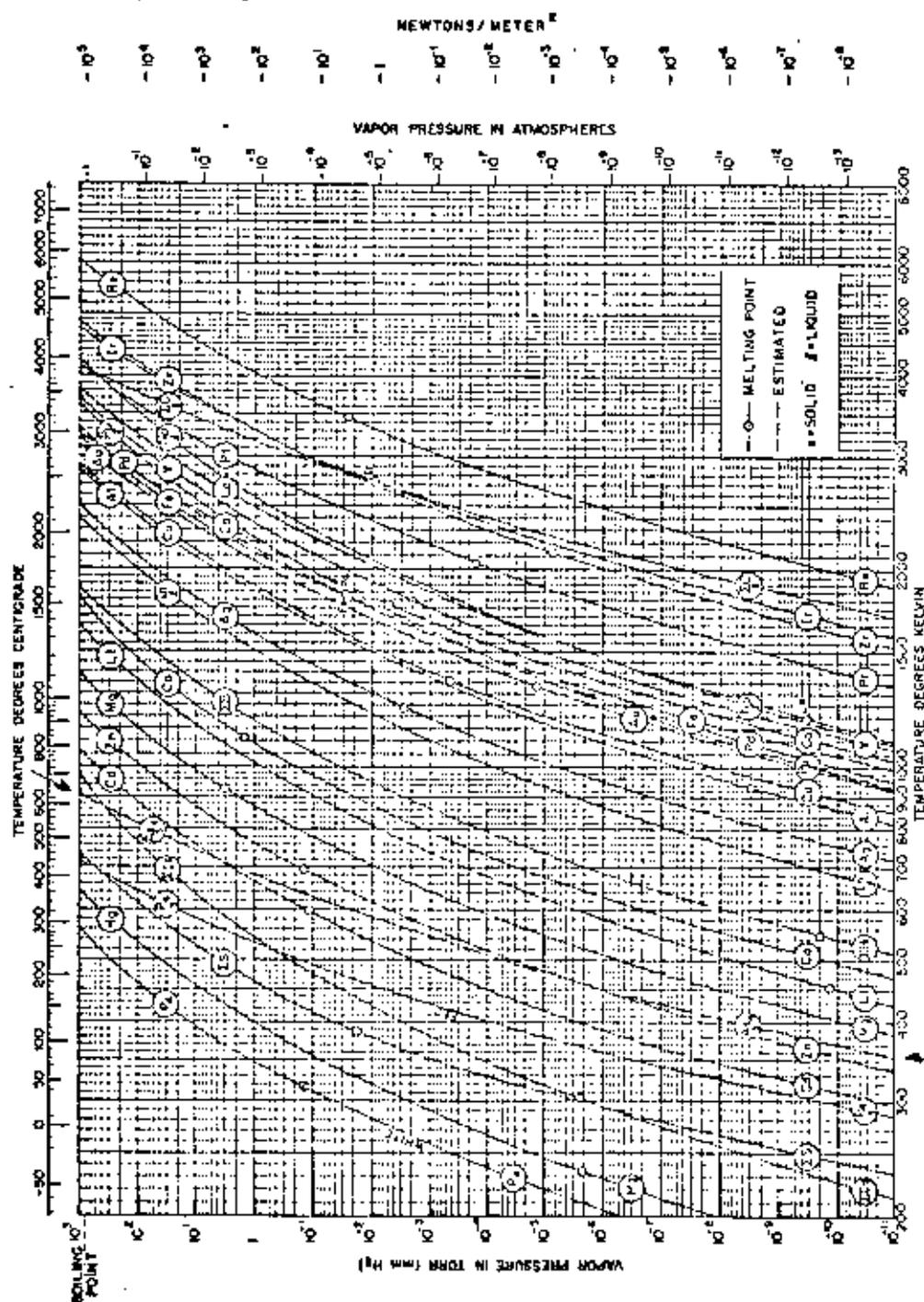
Section 3. Vapor Pressure Data

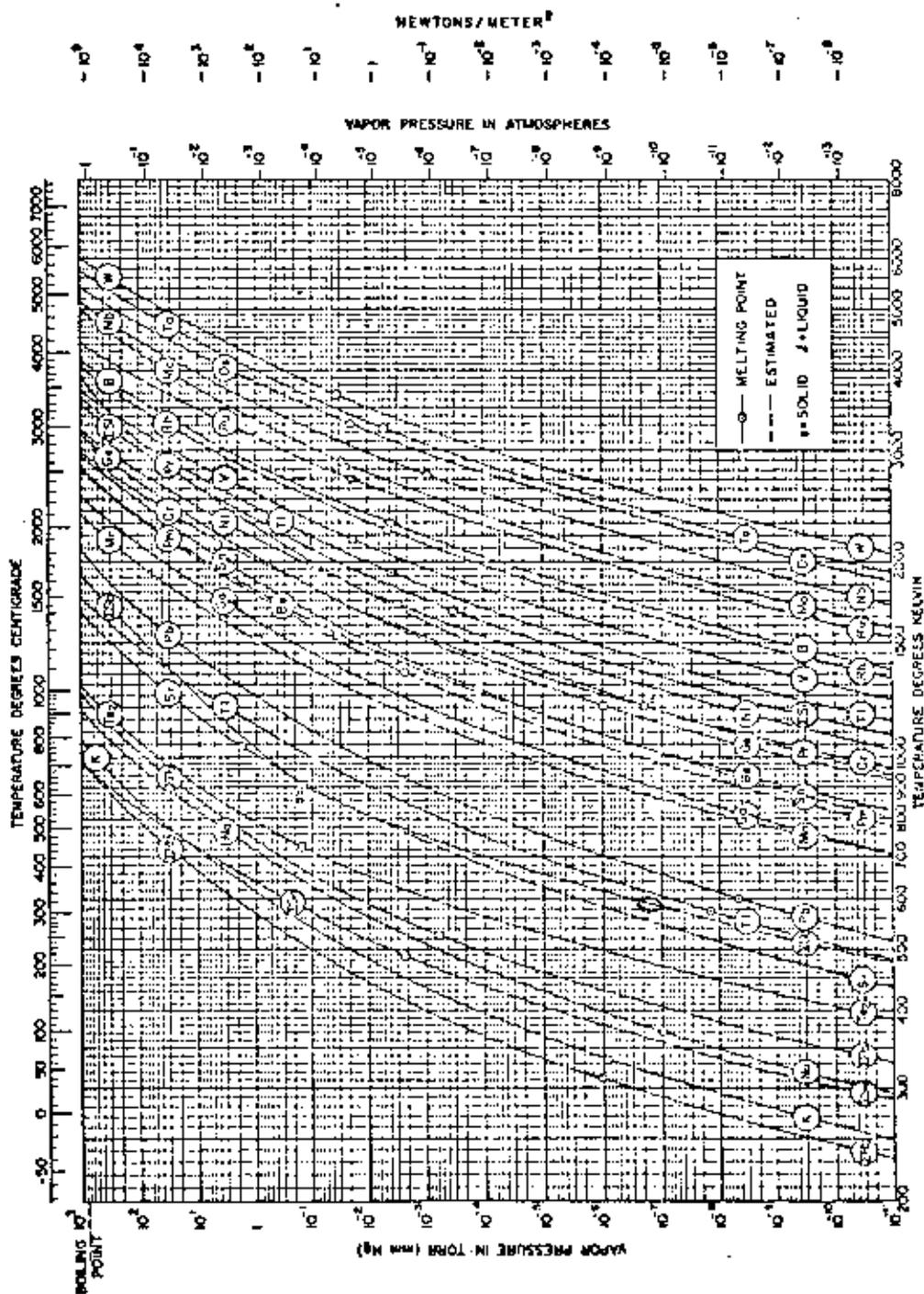
T, °K	P _{Te} (Real)	P _{Te₂} (Real)	P _{total} (Real)	T, °K
298.15	3.6×10^{-20}	2.2×10^{-21}	10^{-10}	469
400	3.0×10^{-19}	6.6×10^{-14}	10^{-9}	480
500	2.6×10^{-14}	1.41×10^{-9}	10^{-8}	526
600	6.2×10^{-11}	9.84×10^{-7}	10^{-7}	562
700	1.56×10^{-8}	9.79×10^{-5}	10^{-6}	600
723(s,l)	8.64×10^{-8}	2.32×10^{-4}	10^{-5}	646
800	7.29×10^{-7}	1.64×10^{-3}	10^{-4}	701
900	1.31×10^{-5}	1.20×10^{-2}	10^{-3}	778
1000	1.30×10^{-4}	5.70×10^{-2}	10^{-2}	890
1100	8.44×10^{-4}	0.198	10^{-1}	1041
1200	4.02×10^{-3}	0.553	1	1261
1261	8.20×10^{-3}	0.979		
1262	9.40×10^{-3}	1.00		
1300	1.54×10^{-2}	1.42		

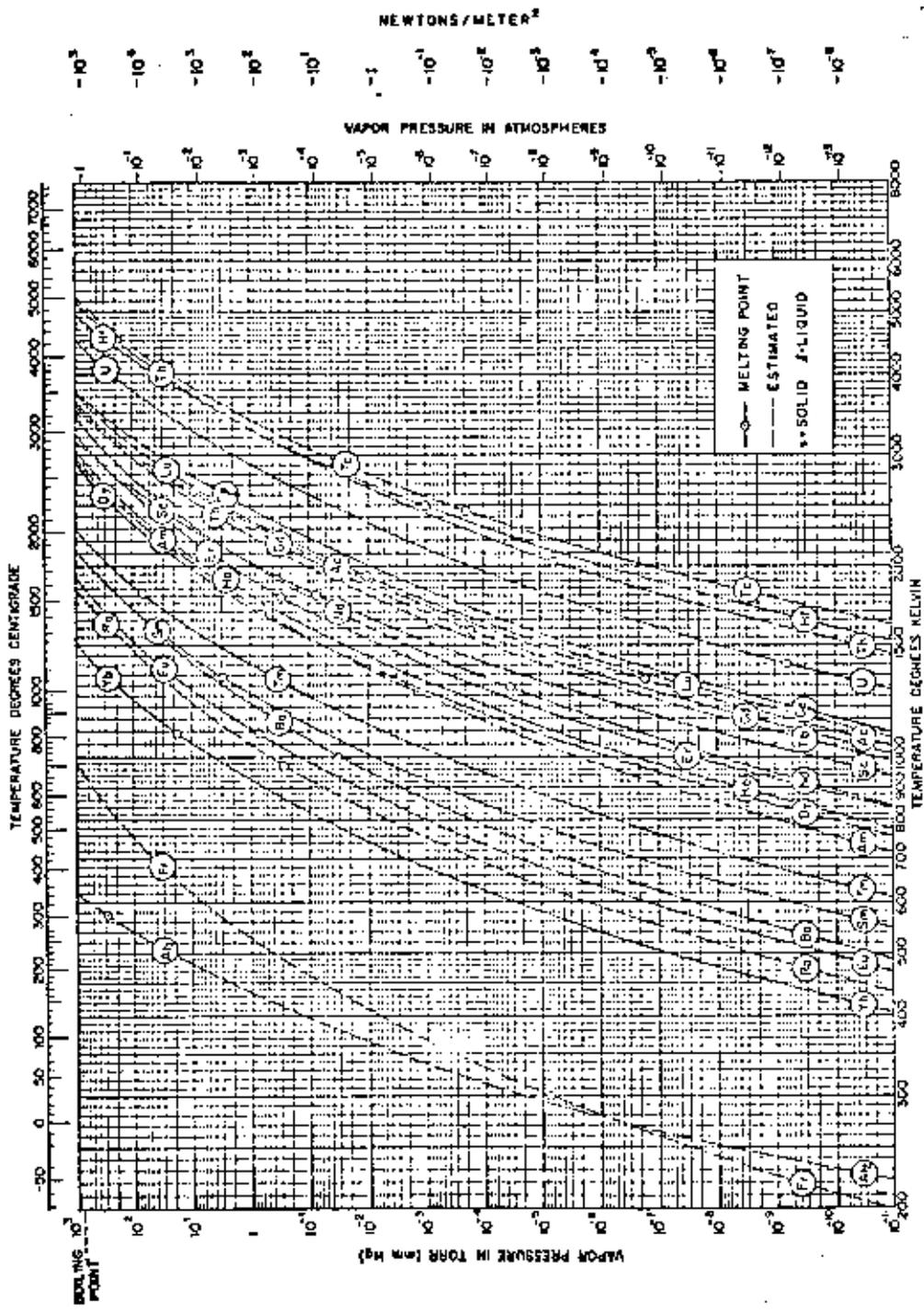
Section 3. Vapor Pressure Data.

As

T, °K	P _{As} (g)	P _{As₂} (g)	P _{As₃} (g)	P _{As₄} (g)	°		**		P (total)	T, °K
					ΔG _T	ΔH _T	K	K		
298.15	2.3×10 ⁻⁴⁶	1.3×10 ⁻³⁰	6.4×10 ⁻³⁶	5.0×10 ⁻²⁴	5873	9160	2.3×10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	1	407
400	6.6×10 ⁻³³	9.1×10 ⁻²⁴	2.7×10 ⁻²⁴	3.7×10 ⁻¹¹	4771	9028	3.87×10 ⁻⁸	10 ⁻⁸	1	431
500	4.8×10 ⁻²³	4.7×10 ⁻¹⁵	1.6×10 ⁻¹⁷	3.08×10 ⁻⁷	3722	8895	2.91×10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	1	457
600	8.2×10 ⁻²⁰	2.9×10 ⁻¹¹	4.8×10 ⁻¹³	1.15×10 ⁻⁴	2700	8754	5.20×10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	1	486
700	4.4×10 ⁻¹⁶	1.37×10 ⁻⁸	7.3×10 ⁻¹⁰	7.41×10 ⁻³	1704	8602	3.99×10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	1	518
800	2.7×10 ⁻¹³	1.35×10 ⁻⁶	1.69×10 ⁻³	0.159	720	8440	1.64×10 ⁻³	10 ⁻³	1	554
876	1.3×10 ⁻¹¹	2.16×10 ⁻⁵	4.53×10 ⁻⁶	1.000	0	8309	4.65×10 ⁻³	10 ⁻³	1	597
900	4.0×10 ⁻¹¹	4.68×10 ⁻⁵	1.13×10 ⁻⁵	1.640	-225	8265	6.05×10 ⁻³	10 ⁻³	1	647
1000	2.15×10 ⁻⁹	7.76×10 ⁻⁴	3.17×10 ⁻⁴	10.2	-1158	8078	1.50×10 ⁻²	10 ⁻²	1	708
1100	5.54×10 ⁻⁸	7.55×10 ⁻³	4.71×10 ⁻³	44.1	-2072	7879	3.37×10 ⁻²	10 ⁻²	1	783
1200	8.24×10 ⁻⁷	4.93×10 ⁻²	4.35×10 ⁻²	144.8	-2966	7667	6.40×10 ⁻²	10 ⁻¹	1	876
									10	999

° For As_(s) = $\frac{1}{4}$ As₄ (g, 1 atm)** For $\frac{1}{4}$ As₄ (g) = $\frac{1}{2}$ As₂ (g)





BIBLIOGRAFIA

- (1) LAW, H.D.; NAKANO, K.; TOMASETA, L. - III-V Alloy Heterostructure High Speed Avalanche Photodiodes IEEE. J. Quantum Elect. vol. QE 15 n° 7, 549-558, 1979.
- (2) KAGAWA, T. & MOTOSUGI, G. - AlGaAsSb Photodiode Lattice Matched to GaSb. Jap. J. Appl. Phys., 18(5): 1001-2, 1979.
- (3) NAGAO, Y. et alii - GaSb Schottky Diodes for Infrared Detectors. IEEE Trans. Elect. Devices, 28(4): 407-411, apr. 1981.
- (4) PEARSAL, T.P. - Photodectors for Optical Communication. J. Opt. Commun., 2(2): 42-48, 1981.
- (5) OHMORI, YATAKA et alii - Lec Growth of Te -Doped GaSb Single Crystals with Uniform Carrier Concentration Distribution. J. Cryst. Grow., 60: 79-85, 1982.
- (6) COCKAINE, B. et alii - The Czochralski Growth of Gallium Antimonide Single Crystals under Reducing Conditions. J. Cryst. Grow, 58: 267-72, 1982.
- (7) HEINZ, C.B.; auf ALTENSTADT, W.S. - An Improved LPE Apparatus for the Growth of GaSb and GaAlSb Epitaxial Layers for Infrared Photodiodes. J. Cryst. Grow., 67: 393-96, 1986.

- (8) CAPASSO, F. et alii - The Liquid Phase Epitaxial Growth and Characterization of Low Doped GaSb and $\text{Al}_{0,20}\text{Ga}_{0,80}\text{Sb}$ for Detector Application in the 1,3 - 1,6 μm Region Gallium Arsenide and Related compounds (1980). Inst. Phys. Conf. Ser., n $^{\circ}$ 56, cap. 2: 125-130, 1981.
- (9) BENZ, K.W.; LUTZ, J.; HILDEBRAND, O. - Semi-Insulating Layers in LPE GaSb and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}$. Gallium Arsenide and Related Compounds (1980). Inst. Phys. Conf. Ser., n $^{\circ}$ 56, cap. 2: 131-138, 1981.
- (10) KONDO, S. & MIYAZAWA, S. - Low Dislocation Chemistry GaSb Single Crystals Grown by LEC Technique. J. Cryst. Grow., 56: 39-44, 1982.
- (11) HILSON, C. & REES, H. - Three-Level Oscillator: a New Form of Transferred-Electron Device. Electronic Letters, v. 6; n $^{\circ}$ 9: 277-278, 1970.
- (12) MIKI, H. et alii - Growth of $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ by Liquid Phase Epitaxy. Inst. Phys. Conf. Ser., n $^{\circ}$ 24, chap. 1: 16-21, 1975.
- (13) SRIVASTAVA, A.K. et alii - High Performance GaInAsSb/GaSb-p-n Photodiodes for the 1,8-2,3 μm Wavelength range. Appl. Phys. Lett., 48(14): 903-904, 7 apr. 1986.
- (14) CANEAU, C. et alii - Room-Temperature GaInAsSb/AlGaAsSb. DH Injection Lasers at 2,2 μm . Electronic Letters, V. 21, n $^{\circ}$ 18: 815-817, 1985.

- (15) LENDVAY, E. et alii - The Growth of GaSb under Microgravity conditions. J. Cryst. Grow., 71: 538-550, 1985.
- (16) LENDVAY, E. et alii - Liquid Phase Epitaxy of AlGaInSb. J. Cryst. Grow., 73: 63-72, 1985.
- (17) LENDVAY, E. - New Semiconductors and Their Possible Applications. Czech. J. Phys., B 34: 479-494, 1984.
- (18) LENDVAY, E. - A^{III} - B^V Antimonides. Acta Phys. Acad. Scient. Hung., 51(4): 353-360, 1981.
- (19) LENDVAY, E. et alii - Selective Epitaxial Growth of Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb. Acta Phys. Hung., 57(3-4): 237-244, 1985.
- (20) WEISBERG, L.R. & BLANC, J. - Diffusion with Interstitial-Substitutional Equilibrium Zinc in GaAs. Phys. Rev., 131(4): 1548-1552, 15 aug. 1963.
- (21) BLASHKU, A.I. et alii - Temperature and Concentration Dependences of the Diffusion Coefficient of Zinc in Gallium Antimonide. Sov. Phys. Semicond., 6(3): 402-406, sept. 1972.
- (22) FRANK, F.C. & TURNBULL, D. - Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium. Physical Review, 104(3): 617-618, nov. 1956.
- (23) KADHIM, M.A.H. & TUCK, B. - Isoconcentration Diffusion of

Zinc in GaAs at 1000 °C. J. Mat. Sci., 7: 68-74, 1972.

- (24) KITTEL, C. - Introdução à Física do Estado Sólido. 5ª edição. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- (25) MARUYAMA, M. - Diffusion of Zinc into GaAs. Jap. J. Appl., 7(5): 476-484, May 1968.
- (26) DASH, W.C. - Copper Precipitation on Dislocations in Silicon. J. Appl. Phys., 27(10): 1193-1195, oct. 1956.
- (27) PEARSON, G.L. et alii - Dislocations in Plastically Deformed Germanium. Phys. Rev., 93: 666-667, 1954.
- (28) READ, W.I. - Scattering of Eletrons by Charged Dislocations in Semiconductors. Phil. Mag., 46: 111-131, 1955.
- (29) PAULING, L. - The Nature of the Chemical Bond. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1960.
- (30) STURGE, M.O. - A Note on the Theory of Diffusion of Copper in Germanium. Proc. Phys. Soc., 73: 297-306, 1957.
- (31) KROGER, F.A. & VINK, H.J. - Imperfections in Crystalline Solids. Solid State Phys., 3: 307-435, 1956.
- (32) KENDALL, D.L. - Diffusion. Semiconductors and Semimetals, New York, Academic Press, v. 4, 1968.
- (33) YAMADA, M. et alii - Double Zinc Diffusion Fronts in InP -

- Theory and Experiment. Appl. Phys. Lett., 43(6): 594-596, 15 Sept 1983.
- (34) BLASHKU, A.I. et alii - Interaction Between Zinc and Tellurium in Gallium Arsenide. Sov. Phys. - Semicond., 5(4): 664-666, Oct 1971.
- (35) EFFER, D. & ETTER, P.J. - An Investigation into the Apparent Purity Limit in GaSb. J. Phys. Chem. Solids, 25: 451-460, 1964.
- (36) BAXTER, R.D. et alii - Ion - Pairing Between Lithium and the Residual Acceptors in GaSb. J. Phys. Chem. Solids, 26: 41-48, 1965.
- (37) VAN MAAREN, M.H. - Properties of the Residual Acceptors in GaSb From Reactions With Li. J. Phys. Chem. Solids, 27: 474-476, 1966.
- (38) REID, F.J. et alii - GaSb Prepared from Nonstoichiometric Melts. J. Electrochem. Soc., 113(7): 713-716, Jul. 1966.
- (39) Van Der MEULEN, Y.J. - Growth Properties of GaSb. The Structure of the Residual Acceptor Centres. J. Phys. Chem. Solids, 28: 25-32, 1967.
- (40) ALLEGRE, J. et alii - Characterization of the Residual Concentration of GaSb by Producing Thermal Acceptors of the Same Kind. Cryst. Latt. Def., 1: 343-349, 1970.

- (41) BRESCANSIN, M. & FAZZIO, A. - Theoretical Study of Single Vacancies in GaSb. Phys. Stat. Solid., 105: 339-345, 1981.
- (42) FAZZIO, A.; LEITE, J.R. & FIGUEIRA, M. - Multiple Scattering - $x \alpha$ Cluster Model of GaAs: Electronic States of Isolated Vacancies and Substitutional Impurities. J. Phys. C.: Solid State Phys., v. 12 3469-3481, 1979.
- (43) CAMPOS, M.D'Olne et alii - Residual Acceptors in Natural GaSb and $Ga_xIn_{1-x}Sb$; Then Contribution to Transport Between 4,7K and 300K. J. Appl. Phys., 44(6): 2642-2646, Jun. 1973.
- (44) WOELK, C. & BENZ, K.W. - Gallium Antimonide LPE Growth from Ga -Rich and Sb -Rich Solutions. J. Cryst. Grow., 27: 177-182, 1974.
- (45) CUNNELL, F.A. & ALLEN, J. -
- (46) CUNNELL, F.A. & GOOCH, C.H. - Diffusion of zinc in Gallium Arsenide. J. Phys. Chem. Solids, 15: 127-133, 1960.
- (47) ALLEN, J.W. - The Diffusion of Ionized Impurities in Semiconductors. J. Phys. Elem. Solids, 15: 134-139, 1960.
- (48) GOLDSTEIN, B. - Diffusion of Cadmium and Zinc in Gallium Arsenide. Phys. Rev., v. 118, n° 4: 1024-1027, 1960.

- (49) BLACK, J.F. - The Occurrence and Identification of Precipitates in Zinc - Diffused GaAs. J. Electrochem. Soc., v. 114, n^o 2: 1292-1297, 1967.
- (50) ALLEGRE, J. - Tese de Doutorado. "Contribution a l'etude de L'accepteur Residuel de L'antimoniure de Gallium Naturel". Universite de Montpellier, 1970.
- (51) LONGINI, R.L. - Rapid Zinc Diffusion in Gallium Arsenide. Solid state electronics, 5: 127-130, 1962.
- (52) CHIANG, S.Y. & PEARSON, G.L. - Properties of Vacancy Defects in GaAs Single Crystals. J. Appl. Phys., 46(7): 2986-2991, Jul. 1975.
- (53) PANISH, J. - Gallium-Arsenic-Zinc System. J. Chem. Solids, 27: 291-298, 1966.
- (54) REISS, H.; FULLER, C.S.; MORIN, F.J. - Chemical Interactions among Defects in Germanium and Silicon. Bell System Technical Journal, v. 35, n^o 3: 535-636, 1956.
- (55) VAS'KIN, V.V. & USKOV, V.A. - Complex Formation and Diffusion of Impurities in Semiconductors. Sov. Phys. Solid State, 11(7): 1429-1433, Jan. 1970.
- (56) NYGREN, S.F. & PEARSON, G.L. - Zinc Diffusion into Gallium Phosphide under High and Low Phosphorus Overpressure. J. Electrochem. Soc., Solid State Science, 116(5): 648-654, may 1969.

- (57) TUCK, B. & HOOPERT, A. - Diffusion Profiles of Zinc in Indium Phosphide. J. Phys. D.: Appl./Phys., 8: 1806-1821, 1975.
- (58) CHIN, A.K. et alii - Formation of $p^+ - p^- - n^-$ Junctions in InP by Cd Diffusion. Appl. Phys. Lett., 36(11): 924-926, 1 Jun. 1980.
- (59) CUNHA, S.F. da & BOUGNOT, J. - Physique des Solides: Diffusion du Zinc Dans les Monocristaux D'antimoniure de Gallium. C.R. Acad. Sc. Paris, 269, ser B: 309-312, 18 août 1969.
- (60) CUNHA, Sonia Franco da - Tese de Doutorado. Etude de la Diffusion du Zinc et du Lithium dans GaSb et Transport dans GaSb Compensé au Lithium. Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Academie de Montpellier, 1972.
- (61) KYUREGYAN, A.S. & STUCHEBNIKOV, V.M. - Diffusion of Zinc in Gallium Antimonide. Sov. Phys. - Semicond., 4(8): 1365-1367, Feb 1971.
- (62) CHIN, R. & LAW, H.D. - Diffusion in $GaAlAsSb$ and GaSb. J. Electromech. Soc., 1: 227-228, Jan. 1981.
- (63) KAGAWA, T. & MOTOSUGI, G. - Zn Diffusion into $AlGaAsSb$ and its Application to APD's. Jap. J. Appl. Phys., 20(3): 597-600, Mai 1985.

- (64) WAGNER, C. - Diffusion of Lead Chloride Dissolved in Solid Silver Chloride. J. Chem. Phys., 18, n° 9: 1227-1230, 1950.
- (65) WERT, C. & ZENER, C. - Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. Phys. Rev., 76(8): 1169-1175, 15 oct 1949.
- (66) BOLTAKS, B.J. - Diffusion et Defauts ponctuels dans les Semi-conducteurs. Moscou, Editions Mir, 1977.
- (67) SHEWMON, P.G. - Diffusion in Solids - Mc Graw-Hill, 1974.
- (68) ALIEV, M.I. et alii - About the Role of Minority Carriers in the Impurity Conduction of GaSb. Phys. Stat. Sol., 22: 741-745, 1967.
- (69) MOOSER, E. & PEARSON, W.B. - Recognition and Classification of Semiconducting Compounds with Tetrahedral Sp^3 Bonds. J. Chem. Phys., 26(4): 893-899, Apr. 1957.
- (70) NAKASHIMA, K. - Electrical and Optical Studies in Gallium Antimonide. Jap. J. Appl. Phys., 20(6): 1085-1094, Jun 1981.
- (71) Sze, S.M. - Physics of Semiconductors Devices. Wiley Interscience, 1969.
- (72) CHURCHMAN, A.T. et alii - Deformation Twinning in Materials of the A4 (Diamond) Crystal Structure. Proc. Roy. Soc. A, 238, 1956.

- (73) RESEK, E.A. et alii - Planar Zn Diffusion in InP. Solid State Electronics, 21: 325-329, 1978.
- (74) VALDES, L.B. - Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. Proc. of the I.R.E., feb. 1954.
- (75) SMITS, F.M. - Measurement of Sheet Resistivities. With the Four - Point Probe. Bell Syst. Techn. J., 711-718, may 1958.
- (76) KRETLY, L.C. - Medidas Elétricas em Dispositivos Semicondutores. Tese de Mestrado - FEC 26/79 - LED - Unicamp, 1978.
- (77) SHAW, D. & SHOWAN, S.R. - The Diffusion of Zn in the III-V Semiconducting Compounds. Phys. State Solid, 32: 109-119, 1969.
- (78) HEASLET, M.A. & ALKSNE, A. - Diffusion from a Fixed Surface With a Concentration Dependent Coefficient. J. Soc. Indust. Appl. Math., 9(4): 584-589, dec 1961.
- (79) CHANG, L.L. e PEARSON, G.L. - Diffusion Mechanism of Zn in GaAs and GaP Based on Isoconcentration Diffusion Experiments. J. Appl. Phys., v. 35(6): 1960-1965 (1964).