# FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE LASER DE HOMOJUNÇÃO DE GAAS COM CONTATO DE FAIXA

MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" COMO PRÉ-REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS:

Março/1977

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA BIBLIOTECA

#### AGRADECIMENTOS

A Vilma, pela paciência, dedicação, compreensão, sacrifício e pelo excelente trabalho de datilografia;

Ao meu amigo José Antonio Senna, pela ajuda fundamental durante todo trabalho;

Ao meu amigo Antonio Carlos Bordeaux Rêgo, pelas discussões, sempre úteis, que mantivemos;

Aos técnicos, Paulo Cesar Silva (Evaporação) e Armanda Voltan (Química), pela dedicação e excelentes serviços técnicos;

Ao nosso vidreiro científico, José Cicero Brandão, pelas excelentes ampolas que me fêz;

A Luiz Mantovani, pelos excelentes serviços de fortogravação;

Aos Profs. Marcio D'Olne Campos e Navin B.Patel, pela orientação e apoio;

Ao CNPq e TELEBRÁS, pelo suporte financeiro; e

A todos que, de alguma forma, contribuiram neste
trabalho.

## I N D I C E

INTRODUÇÃO	
CAPÍTULO I	- O LASER DE SEMICONDUTOR4
I.	.1 - Emissão Espontânea e Estimulada5
I.	.2 - Homojunção e Heterojunção6
I.	.3 - Contatos9
I.	.4 - Escoamento Térmico
I.	5 - Ordeπs de Grandeza11
I.	.6 - Resumo Esquemático da Fabricação de Lasers
	Semicondutor Homojunção com Contato de Fa <u>i</u>
	xa13
CAPÍTULO II	- POLIMENTO E LIMPEZA14
11	I.1 - Polimento Mecânico4
II	.2 - Polimento Químico
II	1.3 - Limpeza e Preparação Final21
CAPÍTULO II	II - DIFUSÃO24
ΙI	[1.1 - Resumo Teórico24
II	II.2 - Fontes para Difusão do Zn no GaAs32
11	II.3 - Forno de Difusão e Acessórios35
II	II.4 - Procedimento na Execussão da Difusão38
II	II.5 - Variáveis e Problemas referentes à Dif <u>u</u>
	são44
II	II.6 - Profundidade da Junção45
CAPÍTULO IV	V - CONTATOS46
IV	V.l - Resumo Teórico sobre Contato Ôhmico46
	V.2 - Contatos Ôhmicos em GaAs
IV	7.3 - Contatos de Faixa
Į Į	V.4 - Problemas relativos a Contatos55
CAPÍTULO V	~ SERRAGEM E CLIVAGEM57
CAPÍTULO VI	r - Teste
CAPITULO VI	II - RESULTADOS EXPERIMENTAIS60
conclusão	

O laser de semicondutor, é um dispositivo que, devido a facilidade de modulação, tem sido alvo de grande interesse em sistemas de comunicações e radar.

Os primeiros lasers de semicondutor, apareceram em 1962 e, a partir daí, foi feito um grande progresso em sua tecnologia. A princípio, eles eram construídos por difusão e não podiam funcionar continuamente à temperatura ambiente. A evolução da tecnologia aplicada a estes dispositivos, resultou em uma grande melhora em seu funcionamen to e, hoje, temos dispositivos fabricados por crescimento epitaxial que funcionam continuamente à temperatura ambiente.

Dentre as vantagens do laser de semicondutor , além da possibilidade de modulação, temos as suas pequenas dimensões ( $v_0$  lume da ordem de  $10^{-6} \rm cm^3$ ), sua alta eficiência (da ordem de 40%). e a grande região do espectro de radiação que  $\tilde{\rm e}$  possível obter-se com os materiais semicondutores.

Devido as suas qualidades peculiares e também um pouco ao desenvolvimento histórico, o GaAs é o material mais utiliza do na fabricação de laser. Atualmente, o maior esforço no estudo e no aperfeiçoamento está sendo desenvolvido nos dispositivos obtidos por crescimento epitaxial.

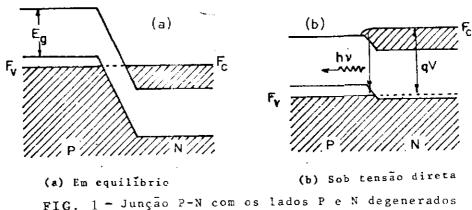
Este trabalho entretanto, trata da tecnologia na fabricação de laser de homojunção por difusão. Evidentemente, nosso objetivo, não é o de nos mantermos na "fronteira" da física e sim, comecar mos um trabalho que ainda não havia sido feito no Brasil. Tivemos, é claro, problemas sérios relativos a material utilizado, inexperiência e principalmente infra-estrutura. Entretanto, o "rastro" deixado, como formação de técnicos e alguma infra-estrutura, pode abrir o caminho para a fabricação de dispositivos mais sofisticados.

No que concerne ao trabalho propriamente dito, foi feita uma divisão didática. Em primeiro lugar, apresentamos um resumo sobre o laser de semicondutor(GaAs), envolvendo os principais parâmetros influenciados pela fabricação. A seguir, desenvolvemos a parate tecnológica separando-a em vários capítulos na ordem da fabricação. Finalmente, apresentamos os resultados experimentais já devidamente discutidos. Demos um maior enfoque ao capítulo sobre difusão, devido a sua complexidade, importância (mesmo na fabricação de laser por crescimento epitaxial) e utilidade para o nosso grupo de pesquisa.

Concluindo, esperamos que este trabalho possa ser além de uma tese, pelo menos uma resumida fonte de informações úteis.

#### I - O LASER DE SEMICONDUTOR (GaAs):

O laser de semicondutor, basicamente é um dispositivo formado de uma junção P-N onde, tanto o lado P, como o N, são fortemente dopados (degenerados). Uma tensão direta é capaz de inverter a população nas bandas da junsão.



Devido a maior mobilidade dos elétrons, (cerca de vinte vezes maior que a dos buracos), podemos con siderar que só estes difundem-se pelo lado P (Fig.1) e como existem estados disponíveis, os elétrons em estados de energia mais alta decaem para estados de energia mais baixa. Es te decaimento pode se dar de várias maneiras. No caso do la ser, é importante que o decaimento ocorra principalmente a través da emissão de fótons (de energia igual a diferença en tre os níveis envolvidos na transição). Disto, resulta que, no caso de semicondutores, devem ser usados materiais de gap direto, como os compostos do grupo III-V (III-V da tabela periódica), GaP, GaAs, etc.

Materiais de gap indireto, apresentam de caimento assistido por fonons o que reduz enormemente sua e ficiência.

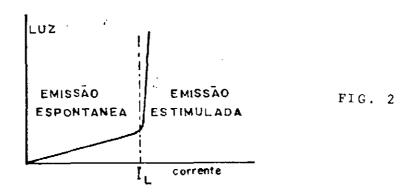
### I.1 - EMISSÃO ESPONTÂNEA E ESTIMULADA:

O decaimento de elétrons em estados de energia mais baixa (para gap direto), se da essencialmente através de dois processos. Quando a densidade de fotons é pequena, o decaimento é espontâneo. A medida que aumenta a densidade de fotons, aumenta também a interação entre fotons e o sistema de população invertida. Esta interação, acarre ta o decaimento de elétrons e consequentemente a emissão de fotons. Este tipo de decaimento é diferente do decaimento espontâneo desde que ele é induzido pela interação, por isto recebe o nome de emissão induzida ou estimulada.

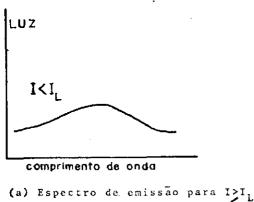
A diferença fundamental entre os dois tipos de emissão é que, enquanto na emissão espontânea a radia ção emitida é isotrópica, na emissão estimulada ela tem direção, frequência e fase bem definida.

Em geral, a emissão espontânea aumenta linearmente com a corrente elétrica que passa pela junção. Para certo valor da corrente, denominada corrente limiar, a densidade de fotons é suficiente para a emissão estimulada tornar-se auto suficiente. Para isto, é necessário que age ração de luz (ganho) seja maior que as perdas totais.

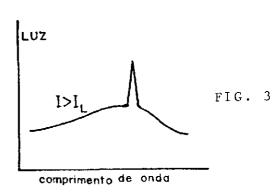
Como a emissão estilulada depende da densidade de fótons, um pequeno aumento na corrente elétrica a cima da corrente limiar, causa um grande aumento na intensidade da luz emitida (Fig. 2).



Por outro lado, para aumentar a densida dade de fotons, é utilizada uma cavidade ressonante formada pelos próprios planos de clivagem do cristal que funcionam como espelhos (refletividade de 32%). Esta cavidade, seleciona os modos (Fabry - Perot) de emissão do laser(Fig.3)



(a) Espectro de emissão para I>I<sub>1</sub> Emissão espontânea



(b) Espectro de emissão para I < I L
O pico de intensidade luminosa
deve-se a emissão estimulada

## I.2 - HOMOJUNÇÃO E HETEROJUNÇÃO:

Os lasers de homojunção, são aqueles que apresentam uma junção formada por um mesmo material dopado com impurezas diferentes. Verifica-se que nestes tipos de lasers, ocorre uma ligeira diminuição do gap e consequentemente um aumento do índice de refração (da ordem de 0.1 a 1%)

na região de inversão de população. Este efeito é respons<u>ã</u> vel pelo guiamento da luz emitida que fica confinada nesta região. Entretanto, a densidade de corrente limiar de um laser de homojunção, aumenta muito com a temperatura, o que torna impossível o uso destes dispositivos a temperatura ambiente em funcionamento continuo.

Em 1963, Alferov, propôs o uso de laser de heterojunção. Este tipo de LSC, confina os portadores na região ativa, através da barreira de potêncial e confina a luz dentro da região ativa devido a variação do índice. Estes confinamentos, reduzem a dependência da corrente limiar com a temperatura.

Existem dois tipos de LSC de heterojunção:

- 1 Heterojunção Simples: É constituída de uma camada de n-GaAs(substrato), uma camada de p-GaAs(zona ativa)e uma camada de p-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As.
- 2 Heterojunção Dupla: É constituída de uma camada de n-GaAs(substrato), uma camada de n-Al<sub>x</sub>Ga<sub>l-x</sub>As, uma camada de p-GaAs(zona ativa) e finalmente uma camada de p-Al<sub>y</sub>Ga<sub>l-x</sub>As.

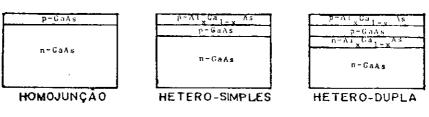


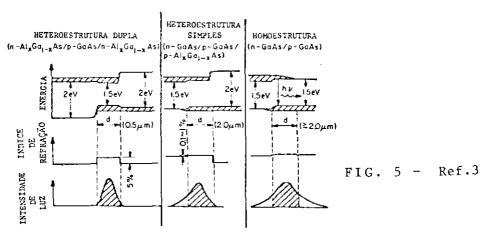
FIG. 4

Finalmente estas camadas, são crescidas

por epitaxia a partir da fase líquida. O uso da liga  ${\rm Al}_{{\bf x}}{\rm Ga}_{1-{\bf x}}{\rm As}$ , é devido a proximidade entre os parâmetros de rede do AlAs e GaAs.

Os dispositivos de heteroestrutura, têm, entre outras, a vantagem de poderem ser construídos com controle sobre a espessura da zona ativa e, a vantagem adicional do dispositivo de dupla heteroestrutura,  $\tilde{e}$  a zona ativa ser limitada por duas camadas de  $Al_xGa_{1-x}As$ , o que confina me lhor a luz e os portadores injetados.

A Fig. 5, da uma imagem comparativa entre os três tipos de estruturas.



A variação da corrente limiar com a tem peratura para os três tipos de dispositivos, é apresentado na Fig. 6.

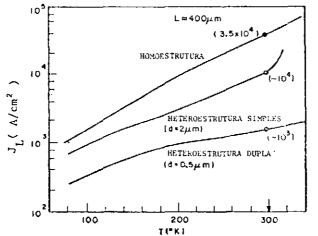


FIG. 6 - Ref.3

#### 1.3 - CONTATOS:

Verificou-se que nas proximidades da corrente limiar, os diodos laser apresentam a formação de filamentos luminosos. Estes filamentos são regiões de maior ganho que confinam a luz formando vários lasers paralelos e a leatoriamente distribuídos (Fig. 7)

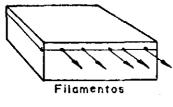
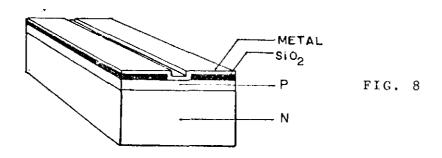


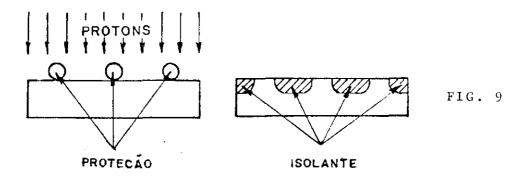
FIG. 7

A razão do aparecimento de filamentos ainda não está bem clara, mas parece ser devido a efeitos térmicos (4) e eles podem aparecer mesmo abaixo da corrente limiar.(5)

Evidentemente, há um desperdício de corrente se usamos um diodo de largura grande, visto que, a emissão de luz estimulada só se dá em regiões muito estreitas. Portanto é interessante, que só exista um filamento. Para conseguir isto, Dyment, construiu um tipo de contato, denominado contato de faixa, que na verdade só permite a passagem de corrente por uma estreita região (faixa), ao longo do cristal. Este tipo de contato, é feito abrindo uma faixa so bre um isolante (em geral SiO<sub>2</sub>), depositado sobre o lado P do diodo. A seguir é feita a metalização (Fig. 8).



Evidentemente, a corrente só pode passar pelo diodo através da faixa, cuja largura (10µm a 20µm), não permite a formação de muitos filamentos. Atualmente, este tipo de estrutura, tem sido feita através de bombardeamento de prótons, ou oxigênio. Regiões bombardeadas com prótons ou oxigênio, tornam-se isolantes (Fig. 9).



Além destes tipos de contato, existemos contatos tipo mesa<sup>(9)</sup>e planar<sup>(10)</sup>

A vantagem destes três últimos tipos de contato sobre o primeiro, é que eles não permitem o espalha mento da corrente como acontece com o contato de faixa primitivo.

Além do problema da geometria do contato, temos o problema da junção metal semicondutor. Isto se rá discutido no capítulo

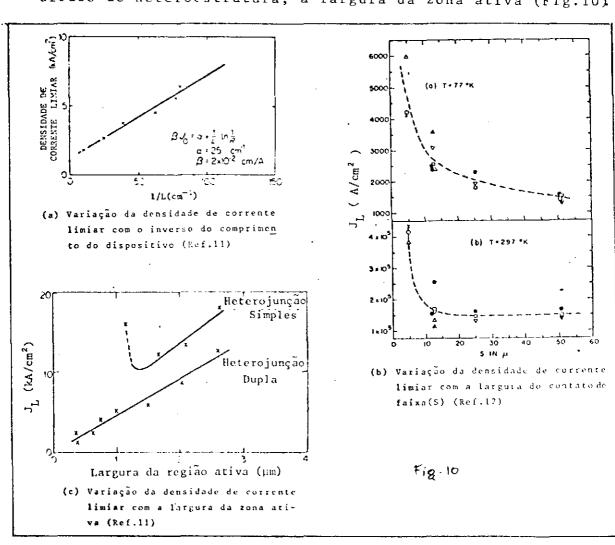
## I.4 - ESCOAMENTO TÉRMICO:

Este é um dos problemas mais cruciais no funcionamento do dispositivo laser. Um aumento na temperatura do diodo, pode até mesmo causar interrupção da emissão laser. Para um diodo laser funcionar sem aumento apreciá-

vel de temperatura, é necessário um escoamento térmico muito bom. Isto é conseguido através de junções razas (da ordem de 3µm de profundidade) e soldagem do lado mais próximo da junção, em materiais de grande condutividade térmica (escoador de calor).

#### I.5 - ORDENS DE GRANDEZA:

A densidade de corrente limiar de um di odo laser é função de algumas de suas dimensões geométricas tais como: comprimento, largura do contato de faixa e, nos diodos de heteroestrutura, a largura da zona ativa (Fig.10)



Em geral, os diodos laser, têm dimensões de 400μm x 50μm x 100μm (fig. 11). O contato de faixa tem largura da ordem de 13μm, oque permite operação contínua a temperaturas maiores. A largura da zona ativa ê da ordem de 2μm na homojunção e de 0.1μm a 2μm em heterojunção.

A densidade de corrente limiar a 77°C, é da ordem de 10<sup>3</sup>A/cm<sup>2</sup> para homojunção e 10<sup>2</sup>A/cm<sup>2</sup> para heterojunção rojunção (embora, a densidade de corrente para heterojunção simples seja de 3 a 10 vezes maior que para heterojunção dupla, dependendo da largura da zona ativa).

A resistência do diodo é da ordem de  $10^{-1}\;\Omega\,.$ 

# I.6 - RESUMO ESQUEMÁTICO DA FABRICAÇÃO DE LASERS DE SEMICONDUTOR HOMOJUNÇÃO COM CONTATO DE FAIXA:

A fabricação dos lasers de semicondutor pode ser esquematizada pelo quadro abaixo:

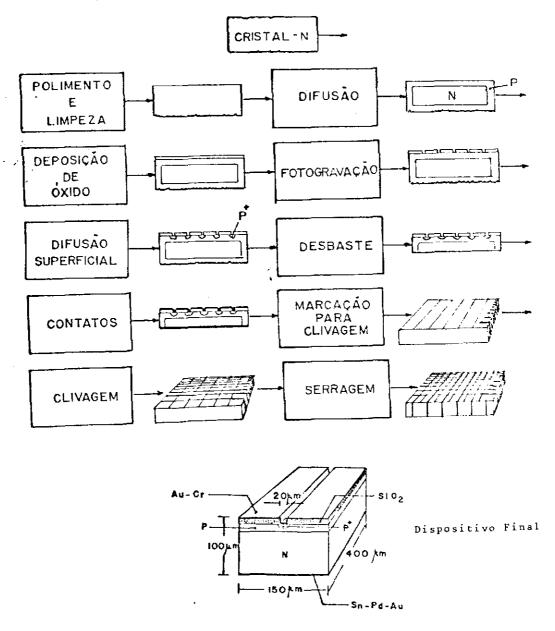


FIG. 11

Os próximos capítulos serão dedicados ao desenvolvimento de cada um destes ítens.

#### II - POLIMENTO E LIMPEZA:

O polimento do cristal de GaAs para fabricação de lasers de homojunção, é bastante crítico. Como a profundidade da junção é da ordem de 1.5 a 3.0μm, e considerando-se que a zona ativa do dispositivo fica no lado P da junção, é de se esperar que defeitos na superfície do cristal possam influir no guiamento da luz.

A pastilha de cristal é tirada de um tarugo cristalino, de acordo com a orientação que se deseja. Esta serragem, em geral é feita com fio e um abrasivo, o que causa muitos defeitos na superfície da pastilha.

Dois tipos de polimentos são feitos no cristal: Polimento Mecânico e Químico.

A limpeza, e de grande importância, pois impurezas orgânicas e inorgânicas, acarretam sérios problemas na difusão.

## :I.1 - POLIMENTO MECÂNICO:

 $\mbox{\footnote{E}}$  feito em politrizes que são, basicamente de dois tipos:

Politrizes Planetárias: Neste tipo de politriz, um disco, sobre o qual é fixado um pano especial para polimento, gira com velocidade controlada. Um peso, sob o qual é fixado o cristal, apoia-se sobre o disco através de um eixo-guía que

encaixa-se no seu centro permitindo-lhe o movimento de rota ção em relação a este eixo. Este eixo, por seu lado, é acoplado a um outro disco paralelo ao disco de polimento e que gira no sentido contrário deste (Fig. 12 ). A fim de manter o pano de polimento contantemente com abrasivo, em ge ral existe um recipiente contendo a solução com abrasivo, que é pingada sobre o pano na frequência desejada.

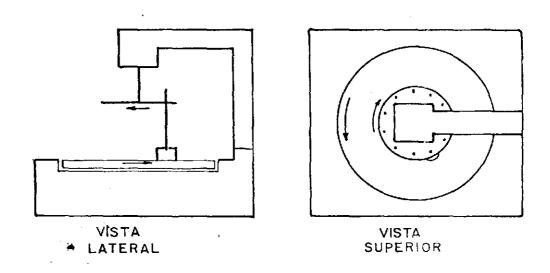


FIG. 12

#### Politriz Planetaria

A pressão sobre o cristal, pode ser variada com a inclusão de pesos extras sobre o peso onde ele está preso.

Politriz de Agitação: É um tipo mais simples e, em geral, de menores dimensões. O peso sob o qual estão os cristais, apoia-se num plano sobre cuja superfície está o pano de polimento. O plano, que é o fundo de uma cuba, é ligado a um motor através de um excêntrico (Fig. 13). O peso é totalmen te livre para escorregar sobre o plano. A cuba é fechada durante o polimento para evitar que a poeira se misture ao abrasivo. A velocidade do motor é controlada e a pressão sobre o cristal pode ser variada com a inclusão de pesos extras sobre ele.

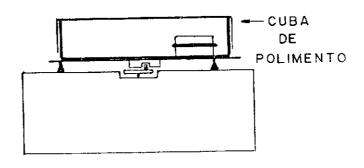


FIG. 13
Politriz de Agitação

O peso neste caso, descreve um movimento aleatório, o que dá uma boa uniformidade ao polimento. Um dos problemas difíceis de resolver no polimento, é o abaulamento da superfície, principalmente de suas bordas. Estas, sofrem mais a ação do abrasivo do que a superfície porque removem grandes quantidades de abrasivo do caminho do cristal (Fig.14)

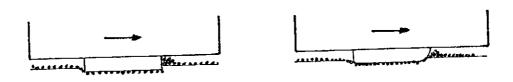


FIG. 14

Efeito do polimento na borda do cristal

Uma das maneiras de minimizar este efe $\underline{i}$  to  $\underline{\tilde{e}}$  na construção do peso. Por enquanto, o que nos deu m $\underline{e}$  lhores resultados, foi o peso ilustrado na (Fig. 15)

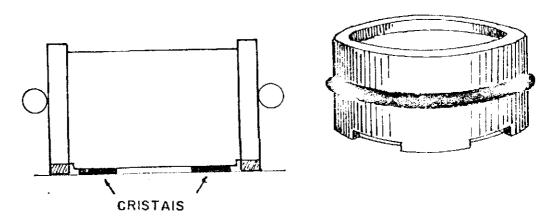


FIG. 15

Peso de polimento

E constituído de um cilindro de aço ino xídável aberto, dentro do qual corre um êmbulo do mesmo material e que é o peso propriamente dito. O cilindro possui janelas na sua base para escoamento do abrasivo e, o êmbulo tem um rebaixo em toda borda inferior. Estes dois artifícios, têm a função de evitar a entrada de abrasivo entre o cilindro e o êmbulo, o que, acontecendo, causa emperramento do êmbulo. O cristal é colado ao êmbulo com pixe, cera de abelha ou alguma cola facilmente removível e inerte quimicamente à solução usada no polimento químico.

Poder-se-ia tentar resolver o problema do abaulamento das bordas, através do uso de panos de polimento menos macios. Foram tentados alguns tipos de panos, existem tes no mercado brasileiro, porém, em vista da pouca varieda de e do alto custo (não existem de fabricação nacional), nos limitamos a encontrar um que desse resultados satisfatórios, no caso STRUERS-NAP. A escolha do melhor abrasivo para o polimento recaiu sobre a alumina. Temos usado a BUEHLER, nº1. O diamante, também usado em polimento mecânico, aparentemem te deixa a rede cristalina com avarias bem mais profundas que a alumina.

Para um bom polimento mecânico, em geral, segue-se uma ordem decrescente de diâmetro de grão abrasivo (de 10μm a 0.125μm). No nosso caso, chegamos a 5μm, pois não é importante um polimento mecânico excelente mesmo porque, por melhor que ele seja, sempre deixa defeitos na rede cristalina. A vantagem em fazê-lo, é saber aproximadamento, até que pro

fundidade estão estes defeitos, o que normalmente, não ultrapassa a duas ou três vezes o tamanho do grão abrasivo.

Após o polimento mecânico, lava-se o cristal e o peso de polimento com agua de alta pureza. É bom que se esguiche a agua com bastante força através de uma pis seta. Certificando-se que não existe mais abrasivo sobre o cristal e cilindro, passa-se ao polimento químico, que é fei to na mesma politriz, so que em outra cuba.

## II.2 - POLIMENTO QUÍMICO:

O polimento químico, na verdade mecânico-químico, pode ser feito com vários tipos de reagentes, Nós
tentamos dois tipos de soluções: solução Bromo-Metanol e a
solução Hidróxido de Amônia - Água Oxigenada. Em função da
periculosidade e dos primeiros resultados, concentramo-nos
mais na segunda solução. Além do mais, a solução Br-MeOH,
é preferencial, isto é, é boa para o polimento do plano (100)
mas não serve para o plano (111), onde resulta superfícies
levemente onduladas ("casca de laranja").

A solução de NH<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demonstra ser a melhor para polimento químico. Ela funciona oxidando a superfície do cristal. Como este óxido é de baixa aderência é facilmente removível quando esfregado sobre um pano de polimento. Entretanto, para que isto aconteça, é importante que o pH da solução esteja entre 6.0 e 7.1. Para pH menor que 6.0, a aderência do óxido é maior e sua remoção não se faz por completo.

Para pH acima de 7.1, aparecem buracos na superfície cristalina (15).

O pH = 7.1, é conseguido usando-se a proporção de 700 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: INH<sub>4</sub>OH.

Dyment e Rozgonyi (14), mostraram que a su perfície do cristal polido com esta solução apresenta-se  $1\underline{i}$  vre de tensões e com um filme fino de óxido da ordem de  $70\mbox{Å}$  de espessura, que é reduzido a menos de  $20\mbox{Å}$  com um banho de ácido fluorídrico . Por outro lado, a taxa de polimento é  $\underline{a}$  proximadamente constante e, para pressões de  $400\mbox{g/cm}^3$  sobre o cristal, da ordem de  $20\mbox{µm/h}$ . Nos temos usado pressões da ordem de  $150\mbox{g/m}^2$  e obtido taxas aproximadamente de  $14\mbox{µm/h}$ .

Outro aspecto importante deste polimento, é o pano usado. Deve ser resistente ao ataque da solução e ter, de preferência, dorso adesivo para ser colado no fundo da cuba de polimento. Infelizmente, não encontramos no mercado, um pano que preenchesse estes requisitos. Encontramos um pano resistente quimicamente, mas sem dorso adesivo. Trata-se do BUEHLER, chemomet I. Por esta razão, temos tido muitos problemas com a colagem do pano no fundo da cuba. As colas até agora usadas, têm se mostrado fracas e o pano solta-se após algumas horas de polimento. Como para nós, basta um desbaste da ordem de 20 a 30µm, 2 horas são suficientes, e temos conseguido alguns bons resultados.

Alguns problemas foram encontrados no que concerne a manutenção do pH da solução. Aparentemente, a água oxigenada se decompõe e o pH da solução aumenta acarretando os problemas já mencionados. Por esta razão, temos trocado a solução de 15 em 15 minutos e nunca aproveitamo-la

de um dia para outro.

## II.3 - LIMPEZA E PREPARAÇÃO FINAL:

Após o polimento químico, retiramos o cristal do peso de polimento. A cera que usamos para colar o cristal no peso, derrete quando aquecida e é soluvéi em Toluol. Assim, aquecemos o peso, tiramos o cristal e passamos à limpeza na seguinte ordem.

- a) Imersão do cristal em Toluol, por alguns minutos;
- b) Retira-se o que resta de cera passando um palito com algodão na ponta sobre o cristal e suas bordas ou, de preferência, mergulhando o cristal num becher com Toluol e levando o conjunto ao ultra-son;
- c) Remoção do Toluol com acetona;
- d) Remoção da acetona com alcool;
- e) Remoção do alcool com água deionizada

É importante que em nenhum momento após o polimento químico, haja contato de dedos sobre o cristal. Deve ser sempre usada uma pinça de aço inoxidável ou uma cestinha de vidro ou quartzo apropriada (Fig.16). Entretanto, se por acidente acontecer de encostar-se o dedo na superfície do cristal, deve-se coloca-lo em tricloroetileno um pou co aquecido (ou em vapor do mesmo), e seguir a sequência de limpeza novamente a partir do ítem c.

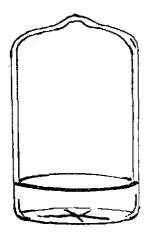


FIG.16-Cesta de vidro utilizada para tratamento químico do cristal

Após esta limpeza, temos feito um ataque químico para remoção de uma fina camada da superfície do cristal. Este ataque é feito deixando-se o cristal imerso em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puro por aproximadamente l minuto e meio para a remoção de alguma partícula espúria que por acaso ainda exista sobre sua superfície. Logo após o cristal é mergulhado numa solução decapante (16) 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 1H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+ 1H<sub>2</sub>O (temperatura ambiente), durante uns 30 segundos e depois lavado com água deionizada em abundância. Neste processo, não se pode usar pinça de aço inoxidável, pois ela é atacada pelo ácido sulfúrico. Assim, usa-se pinça de teflon ou a cestinha de vidro. A nossa experiência indica que a cestinha de vidro é muito mais apropriada do que a pinça de teflon.

E importante ressaltar que se o polímento quimico não for feito ou for mal feito, esta solução decapante, ataca irregularmente a superfície cristalina dando o

rigem a pequenos buracos no cristal. Vem daí a importância do polimento mecânico, pois quando não é feito, não sabemos exatamente onde parar o polimento químico, desde que, muito antes de retirar os defeitos da rede cristalina, este tipo de polimento deixa a superfície do cristal brilhante e sem riscos. Entretanto, se mergulharmos o cristal na solução de capante em tais condições, surgirão os problemas mencionados e temos que começar tudo novamente.

Terminada a limpeza, o cristal deve ir imediatamente para o forno de difusão ou crescimento a fim de evitar a formação de camada espessa de óxido e deposição de partículas em suspenção.

Um dos problemas que temos tido na limpeza, é a qualidade dos reagentes usados. Os reagentes acon
selhados para este tipo de trabalho, são os de grau eletrônico, caros e difíceis de encontrar no mercado. Temos usado reagentes P.A', de alta pureza, mas não tão alta quanto
o necessário.

Outro problema, é a água deionizada. A que temos, usado, é de baixa qualidade e deixa resíduos.Por esta razão, antes de colocarmos os cristais no forno de difusão, temos lavado os cristais com metanol, secando-os em seguida com jato de nitrogênio. Finalmente, os nossos laboratórios, ainda não são apropriados para este tipo de trabalho limpo e, em alguns deles, mais que os reagentes e a água, as partículas em suspensão no ar, sujam tremendamente os cristais.

### III - DIFUSÃO:

#### - RESUMO TEÓRICO:

Difusão é um dos processos usados na obtenção de junção em semicondutores.

A maioria dos dispositivos eletrônicos de silício, são fabricados por difusão e, no caso de lasers de GaAs, foi de grande utilidade na fabricação de lasers de homojunção e, continua sendo atualmente como coadjuvante no processo de fabricação destes dispositivos por epitaxia. (10)

Teoricamente, a junção P-N tanto pode ser obtida através da difusão de dopantes P num cristal N, como vice-versa. Porém, no caso dos compostos III - V, a segunda hipótese, isto é, a difusão de dopante N num cristal P, é muito lenta, tornando-a na prática, desinteressante.

No caso do GaAs, normalmente usa-se o Zn como dopante P devido ao seu conveniente perfil de dopagem.

Paradoxalmente, não está ainda bem definido o mecanismo de difusão do Zn no GaAs. O coeficiente de difusão varia com a concentração e portanto, a Lei de Fick não é obedecida.

O modelo mais aceito para explicar tal fenômeno, é o modelo da difusão substitucional-intersticial, proposto por Longini. (18)

Consideremos a  $1^{\frac{a}{1}}$  Lei de Fick que assu-

me ser a taxa por unidade de área (F) de átomos de impureza que se difundem através de uma seção de um meio isotrópico, proporcional ao gradiente de concentração (C), destes átomos de impureza na direção normal à seção

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$
 (III.1.1)

Onde: x e a coordenada normal à seção, D um fator de proporcionalidade denominado coeficiente de difusão e C a concentração de átomos de impureza.

A variação de D com a temperatura,  $\tilde{e}$  nor malmente escrita como  $^{(19)}$  D = D exp  $\{-E_D/kT\}$ , onde D  $\tilde{e}$  uma constante e  $E_D$   $\tilde{e}$  a energia de ativação da difusão.

Considerando a equação unidimensional da continuidade para a conservação dos átomos de impureza

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial F}{\partial x}$$

logo, 
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \begin{bmatrix} D & \frac{\partial C}{\partial x} \end{bmatrix}$$

Se D independe de x,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
 (III.1.2)

Esta equação  $\tilde{e}$  conhecida como  $2^{\frac{a}{2}}$  Lei de Fick e  $\tilde{e}$  resolvivel dadas as condições de contorno.

Suponhamos agora que a difusão de uma im pureza pode ocorrer por dois processos paralelos, isto é,di fusão da impureza em posições intersticiais e substitucionais. Logo, se C<sub>i</sub> e C<sub>s</sub> são as respectivas concentrações de impure

za nestes dois processos, temos:

$$c = c_i + c_s$$

Onde, C é a concentração total de impureza e

$$F = -D_{i} \frac{\partial C_{i}}{\partial x} - D_{s} \frac{\partial C_{s}}{\partial x} = -\left[D_{i} \frac{\partial C_{i}}{\partial C} + D_{s} \frac{\partial C_{s}}{\partial C}\right] \frac{\partial C}{\partial x}$$

Escrevendo

$$D* = D_{i} \frac{\partial C_{i}}{\partial C} + D_{s} \frac{\partial C_{s}}{\partial C}$$
 (III.1.3)

Temos:

$$F = -D* \frac{\partial C}{\partial x}$$
 (III.1.4)

Onde D\* é chamado coeficiente de difusão efetivo.

Ainda podemos escrever:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D * \frac{\partial C}{\partial x} \right]$$
 (III.1.5)

como equação da difusão.

Esta equação é bastante complicada visto que, D\* depende da concentração C. Entretanto, a partir de certas hipóteses, pode-se conseguir uma expressão para D\*.

Consideremos que numa sub rede,  $^{\rm B}_{\rm S}$  sejam átomos de impureza substitucionais,  $^{\rm B}_{\rm i}$  impurezas intersticiais, V vacâncias e e+, buracos.

Podemos escrever:

$$B_i + V \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} B_s + r e^+$$
 (III.1.6)

onde r e o número efetivo de buracos liberado pelo átomo de impureza quando ele sai de uma posição intersticial e cai nu ma vacância.

Pela Lei da Ação de Massas,  

$$C_i^{-1} \cdot C_v^{-1} \cdot C_s \cdot p^r = K_{eq}$$

$$\frac{C_s p^r}{C_i C_v} = K_{eq}$$
(III.1.7)

Onde  $C_v$  é a concentração de vacâncias , p a concentração de buracos e  $K_{e,q}$  é uma constante para a equação III.1.6 .

Considerando altas dopagens, isto é, o caso extrinsico onde:

$$C_{g} \approx p$$

$$C_{i} = \frac{C_{s}^{r+1}}{C_{v} K_{eq}}$$

o u

Assumindo que C >> C;, temos:

$$C_s \approx C$$
 ;  $C_i = \frac{C^{r+1}}{C_v K_{eq}}$ 

$$D^* = D_i \frac{(r+1)C^r}{K_{eq} C_v} + D_s$$
 (III.1.8)

Recentemente, A.Luque  $^{(21)}$  e co-autores de senvolveram um modelo idêntico com ótimos resultados, assumindo que a impureza intersticial se difunde muito mais rápido que a substitucional, isto é,  $D_i >> D_s$ .

Assim, desde que C não seja muito peque no, isto é, que a concentração de impureza seja alta,

$$\mathbf{F} \sim - \left[ \mathbf{D}_{\mathbf{i}} \frac{\mathbf{c}^{\mathbf{r}}}{\mathbf{c}_{\mathbf{v}}} \right] \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{x}}$$
 (III.1.9)

Portanto o processo e limitado pela taxa de difusão de impureza intersticial que decresce com o aumento da concentração de vacâncias.

Para o GaAs, a difusão de zinco, se faz pela substituição de átomos de Ga por átomos de Zn de acordo com a equação III.1.6.

Neste caso, a geração de vacâncias de a $\underline{r}$ sênio e gálio é dada pelas equações:

Ga (s) 
$$\rightarrow V_{Ga} + Ga$$
 (g)

As (s)  $\rightarrow V_{As} + 1/4 As_4$  (g)

Ga As (s)  $\rightarrow 1/4 As_4$  (g) + Ga (g)

Onde (s) e (g) indicam o estado solido e gasoso respectivamente.

A Lei da Ação das Massas, nos dá para e<u>s</u> tas equações:

$$K_1 = P_{Ga} C_{V_{Ga}}$$
 (a)

$$K_2 = p_{AS}^{-1} / + C_{V_{AS}}$$
 (b)

$$K_3 = p_{As}^{1/4} p_{Ga}$$
 (c)

Onde: p<sub>Ga</sub> - pressão parcial de Gálio

p<sub>As</sub> - pressão parcial de Arsênio

C<sub>Vca</sub> - concentração de vacâncias de Gálio

 $C_{oldsymbol{V}_{Aa}}$  - concentração de vacâncias de Arsênio

Assim, de (a) e (c), vem que:

$$C_{V_{Ga}} = \frac{k}{k_a} P_{As}^{1/4}$$
 (III.1.10)

Das equações III.1.9 e III.1.10, conclui-se que o coeficiente de difusão para alta concentração de
Zn, diminui com o aumento da pressão parcial de arsênio, o
que está em concordância com dados experimentais. (22) (Fig. 17).

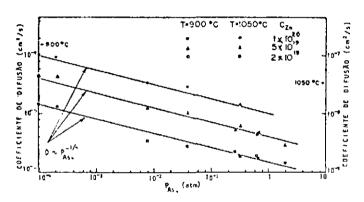


FIG. 17 Variação do coeficiente de difusão com a pressão de arsênio (Ref.22)

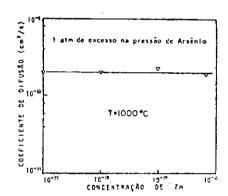


FIG. 18
Para altas pressões de arsênio,
o coeficiente dedifusão não varia
com a concentração de Zn (Ref.24)

Por outro lado, o coeficiente de difusão substitucional e proporcional à concentração de vacâncias (23); isto e:

$$D_{S} = AC_{V_{Ga}}$$
 (III.1.11)

Assim, se a concentração de Zn, é peque na, e/ou a pressão parcial de  $As_4$  é grande, o termo domina $\underline{n}$  te na equação III.1.8, passa a ser  $D_s$  e o coeficiente de  $\underline{di}$  fusão efetivo passa a não mais variar com a concentração de  $Zn^{\left(24\right)}$ , (Fig. 18)

Quanto ao valor de r na equação III.1.6, pode ser obtido experimentalmente (21) ou por considerações ao tipo de impureza intersticial. No caso em que o átomo de impureza substitucional é um aceitador simples, este mesmo atomo intersticial pode ser neutro, doador simples, doador duplo, sendo que r assume os valores 1,2 e 3 respectivamente.

Uma análise simplificada (25) propõe r  $\approx 2$  para a difusão de Zn em GaAs, o que está de acordo comos da dos experimentais de Cunnell e Gooch (16) (Fig. 19).

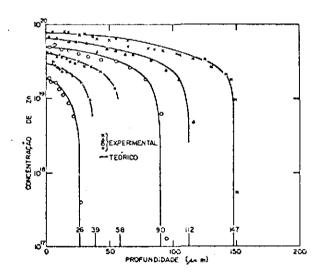


FIG. 19

Comparação entre as curvas teóricas de Weisberg e os valores experimentais de Cunnell (Ref.25)

Para determinar a variação de C com x para altas concentrações de Zn, temos que resolver a equação III.1.5. Para isto, devem ser usadas as condições de contor no para um meio semi-infinito e concentração superficial (x = 0), constante. Assim, usando a transformação de Boltz mann  $\binom{26}{3}$ ,

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D^*}}$$
(III.1.12)

Onde  $D*_{\sup}$  e o coeficiente de difusão em x = 0, a equação II.1.5

fica,

$$\frac{d}{dy} \left[ D * \frac{dC}{dy} \right] = -2 D *_{\sup} y \frac{dC}{dy}$$
 (III.1.13)

Esta equação é resolvivel por métodos numéricos (25) e os resultados são mostrados na Fig.19

De II.1.12, evidência-se uma relação en tre a profundidade da junção  $x_j$  e o tempo t. Na Fig.20 a relação entre  $x_j$  e t $^{1/2}$  é linear até t=4, onde apresenta um joelho. Este efcito tem sido interpretado como resultan te de defeitos induzidos na difusão  $^{(27)}$ 

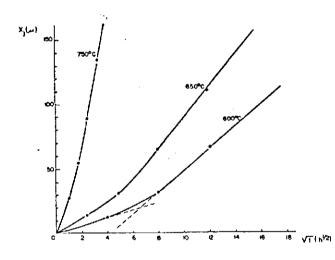


FIG. 20 - Ref.27

Quanto a variação de D\* com a temperatura, existe alguma dúvida a respeito. Para Ting $^{(28)}$ e Pearson, $^{(28)}$ , D\* é constante com a temperatura. Entretanto, Luque $^{(21)}$  mostrou que realmente existe uma variação exponencial em -1/T. O problema é que nas experiências anteriores, não se levou em conta a variação da pressão de arsênio com a temperatura, o que influi em D\*, ou seja, um aumento de temperatura acarreta um aumento cm D<sub>i</sub> e em p, o que tor

na D\* aparentemente constante. Por outro lado, o valor de C e constante, ainda em contradição com ideias anteriores. (28)

## 1.2 - FONTES PARA DIFUSÃO DO Zn NO GaAs:

Normalmente, a difusão é feita em ampola selada, em cujo interior ficam o cristal de GaAs e a fon
te de dopagem. Esta ampola, é então colocada em forno aque
cido à temperatura conveniente. Como fonte de dopagem, raramente usa-se o Zn puro, embora isto não seja impossível.

O problema é que a evaporação de arsênio do cristal de GaAs,
quebra o equilíbrio estequiométrico, podendo acarretar danos ao cristal e à difusão.

Excesso de arsênio por ou
tro lado, dã bons resultados quanto à planicidade da junção (24) embora diminua o coeficiente de difusão efetivo.

A fonte de dopante que tem sido mais u sada, é o ZnAs<sub>2</sub>. Esta fonte, tem a vantagem de pela sua própria decomposição, fornecer o arsênio necessário para prevenir a evaporação do arsênio do cristal de GaAs, visto que o ZnAs<sub>2</sub>, é mais volátil que o GaAs.

A decomposição do ZnAs<sub>2</sub>, para temperaturas abaixo de 744°C (ponto eutético do sistema ZnAs<sub>2</sub> -- Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> - GaAs), se faz através da reação: Se todo  $ZnAs_2$  fosse transformado em  $Zn_3As_2$  e  $As_4$ , a pressão de arsênio em função da massa de  $ZnAs_2$  e da temperatura seria, considerando-se o  $As_4$  gas perfeito, a  $\underline{e}$  quação III.2.1 e a equação de Calpeyron.

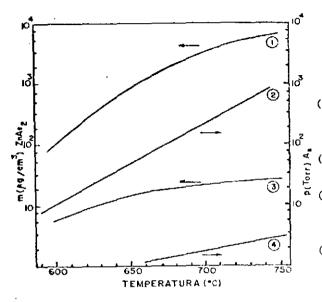
$$p_{As_4}(torr) = \frac{T(^{O}K)}{10.35} m_{ZnAs_2}(mg/cm^3)$$
 (III.2.2)

Logo, se para uma determidada massa de ZnAs<sub>2</sub>, a pressão de arsênio proveniente da transformação III.2.1 for menor que a pressão de arsênio do sistema ZnAs<sub>2</sub>-- Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> - GaAs, em equilíbrio, todo o ZnAs<sub>2</sub> se transforma-rá em Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>+ As<sub>4</sub> e a pressão de As<sub>4</sub> será dada por (III.2.2). Portanto, uma boa maneira de controlar-se a pressão de arsênio, é trabalhar com uma massa de ZnAs<sub>2</sub> menor que a massa mínima necessária para atingir o equilíbrio do sistema ternário. Assim, a pressão será dada pela equação III.2.2, mesmo para temperaturas maiores que 744°C e menores que 1015°C (ponto de fusão do Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>).

-Como exemplo, consideremos uma difusão realizada em ampola fechada de  $5\,\mathrm{cm}^3$  de volume e a temperatura de  $700^{\,\mathrm{O}}\mathrm{C}$ .

Pelo gráfico da Fig. 20, vemos que 5mg de ZnAs<sub>2</sub> está abaixo da massa mínima para atingir o equilíbrio. Logo a difusão se fará na presença de Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>e GaAs.

O dopante Zn é proveniente da evaporação do Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> e a pressão de vapor do arsênio é dado pela equação III.2.2.



#### FIG. 21

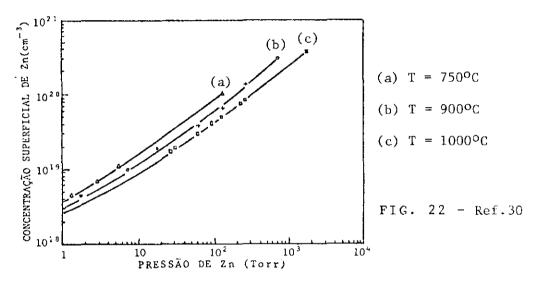
- (1) Valor mínimo da massa de ZnAs<sub>2</sub> para a pressão de vapor de arsênio atingir o equilíbrio com o ZnAs<sub>2</sub> em função da temperatura
- (2) Pressão de vapor de arsenio em equilibrio com ZnAs<sub>2</sub> em função da temperatura
- (3) Valor minimo da massa de ZnAs<sub>2</sub> para a pressac de vapor de arsênio atingir o equilibrio com o GaAs em função da temperatura
- (4) Pressão de vapor de arsênio em equilibrio com GaAs em função da temperatura

Outra fonte usada nesta difusão, é uma liga de Zn - Ga<sup>(28)</sup>. Esta liga é usada para evitar problemas de formação de ligas entre o Zn e o GaAs<sup>(16-28)</sup>. Entretanto, este tipo de fonte, apresenta a desvantagem de causar problemas devido a evaporação do arsênio do cristal de GaAs. Para remediar este problema, pode-se suprir a fonte com arsênio puro ou com GaAs moído. No primeiro caso, há o problema a reação do zinco com o arsênio, o que reduz a pressão de Zn<sup>(16)</sup>. No segundo caso, o GaAs moído, fornece o arsênio necessário para evitar evaporação do cristal devido ao fato de apresentar maior superfície de evaporação. O problema deste segundo caso é que não há controle da pressão de arsênio.

Nossas difusões têm sido feitas com Zn+
+ Ga + GaAs (moído), com fonte à temperatura de 850°C e du
rante quatro horas. Após esta difusão, fazemos outra com

ZnAs<sub>2</sub> + GaAs(moído), a 650°C e quinze minutos com a finalidade de aumentar a concentração superficial de Zn a fim de obter melhores contatos ôhmicos.

Na primeira difusão, a concentração superficial de Zn depende da composição da liga Zn-Ga, visto que, a pressão de vapor de Zn varia com esta composição e a concentração superficial de Zn depende desta pressão (30) conforme o gráfico abaixo (Fig.22).



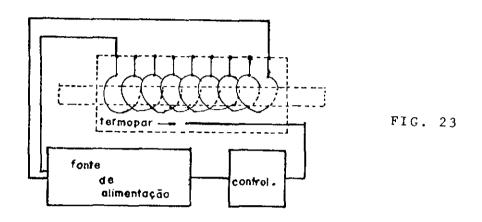
## 11.3 - FORNO DE DIFUSÃO E ACESSÓRIOS:

O forno que temos usado para difusão, é um Varian, MOD 1033, alimentado por uma fonte Varian, MOD 901-2060 e controlado por um controlador Varian, MOD4044. É um forno tubular, de aproximadamente 30cm de comprimento e 5,5cm de diâmetro interno com oito derivações.

A temperatura ao longo de comprimento do forno, isto é, o perfil de temperatura é ajustado através de

resistências "shunt" externas. Este ajuste é essencialmente empírico e requer uma grande dose de paciência.

Esquematicamente, temos:

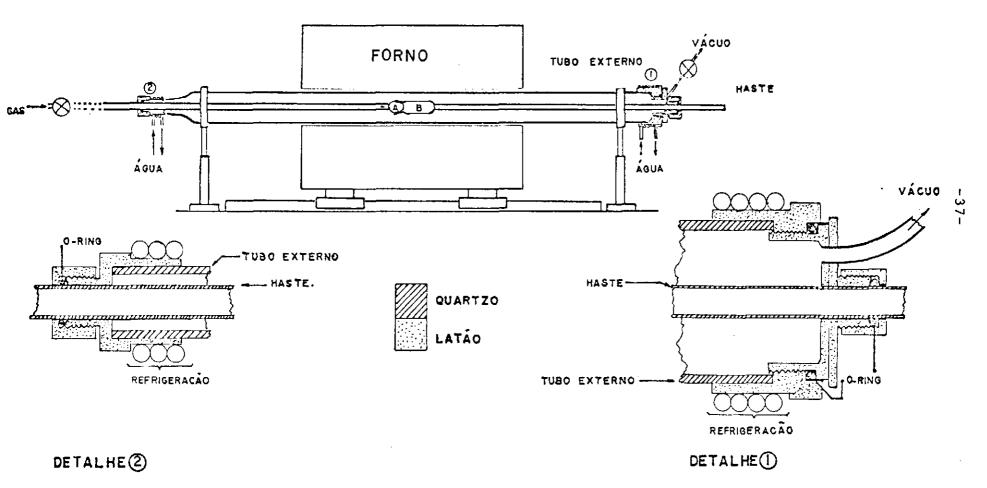


O forno é colocado sobre trilhos podendo correr aproximadamente 30 cm, no sentido longitudinal.

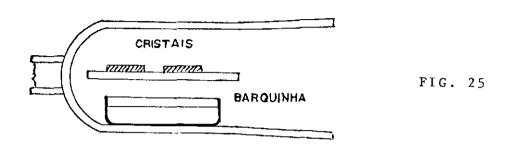
Um tubo de quartzo, que chamaremos tubo externo, de 5.0 cm de diâmetro externo e aproximadamente 4.5cm. de diâmetro interno, atravessa o forno conforme indica a Fig.23 e é fixo nas extremidades. Dentro dele, é colocada a ampola de difusão que é centrada através de hastes tubulares A ampola, bem como as hastes, também são de quartzo e seu volume é de aproximadamente 30 cm³ Uma das hastes da ampola, serve para a entrada de gãs. A saída de gãs, fica na tampa da outra extremidade do tubo externo.

A Fig. 24 ilustra como fica situada a ampola dentro do forno.

# SISTEMA DE DIFUSÃO



A parte  $\underline{A}$  da ampola,  $\underline{e}$  somente uma tampa. A parte  $\underline{B}$   $\underline{e}$  a ampola propriamente dita e  $\underline{e}$  dividida em duas seções por uma lâmina de quartzo conforme indica a Fig.25.



Abaixo da lâmina, coloca-se uma barquinha contendo as fontes de dopantes e, acima, os cristais em que será feita a difusão.

É importante que a vedação da ampola se ja boa para evitar vazamento de arsênio, que se houver,  $\tilde{e}$  i dentificavel pelo escurecimente das extremidades do tubo externo.

# II.4 - PROCEDIMENTO NA EXECUSSÃO DA DIFUSÃO:

Vamos dividir esta seção em vários ítens a partir do polimento e limpeza do cristal.

É importante ressaltar, que a sequência que se segue deve ser executada antes ou concomitantemente com a limpeza do cristal. Não se deve deixar exposto por mui

to tempo um cristal pronto para a difusão.

#### 1.1 - LIMPEZA DO MATERIAL:

A limpeza da ampola e da barquinha é bas tante crítica. O quartzo usado deve ser de alta pureza para permitir uma boa limpeza, que é feita segundo a sequência

- 1 Mergulhar a ampola e a barquinha e lavar com água deionizada
- 2 Deixar uns 5 minutos em HF;
- 3 Enxaguar com HCl e lavar com agua deionizada;
- 4 Deixar a ampola em vácuo de aproximadamente 2x10<sup>-2</sup> torr durante umas 20 horas e à temperatura de aproximadamente 900°C. Nós temos usado o próprio forno para fazer is to. Antes de fazermos vácuo, enchemos o tubo externo de gás verde (92% N + 8% H), para retirar o oxígênio. Esta mesma sequência, deve ser seguida para a barquinha.

# 4.2 - PESAGEM DAS FONTES DE DIFUSÃO:

Esta pesagem não deve ser muito crítica.

Pode-se portanto, usar balança de braço com precisão até m<u>i</u>
ligramas.

As massas por nos usadas, foram típicamente:

> Zn — 0.16 g Ordem de 2% de Zn em Ga GaAs(moido) — 1.60 g

O galio deve cobrir o zinco para evitar evaporação de zinco puro.

(31)

b) - Difusão superficial

ZnAs ----- 1.40g

GaAs(moido) ---- 0.80g

O material usado foi:

Ga - Cominco (6N) e alusuisse (6N)

ZnAs2

GaAs (moido) - Laser Diode Laboratories (LDL) - 10 cm - poli-

GaAs - Laser Diodes Laboratories (LDL) - (100)

 $E.P.D. = 1600 \text{ cm}^{-2}$ 

 $\rho = .0018 \text{ ohm-cm}$ 

 $N_d = 1.4 \times 10^{18} \, \text{cm}^{-3}$ 

Zn-(6N)

# .4.3 - COLOCAÇÃO DA AMPOLA COM OS CRISTAIS NO FORNO:

Em primeiro lugar, ajustada a temperatura do forno, coloca-se dentro da ampola a barquinha com as fontes de difusão e os cristais segundo a Fig. 25. A seguir, segue-se a ordem ilustrada pela Fig. 26.

- a) LAVAGEM (ampola aberta)
- a.1) Abre-se a entrada de gas verde com a valvula de vacuo fechada até a pressão dentro do tubo externo atingir  $\underline{a}$  proximadamente 0.5 Kg/cm<sup>2</sup>.
- a.2) Fecha-se a entrada de gás e abre-se a válvula de vácuo até a pressão dentro do tubo externo atingir aproxima damente 2.0 x 10<sup>-2</sup> torr. Repete-se o ciclo umas cinco vezes.

- b) VÁCUO Repete-se a.2 deixando-se um pouco mais de tempo a evacuação do tubo.
- c) FECHAMENTO Empurra-se (sem girar), a haste da ampola até o fechamento..
- d) PRESSURIZAÇÃO (ampola fechada) Fecha-se a válvula de vácuo e abre-se a entrada de gás até a pressão atingir a aproximadamente 1Kg/cm².
- e) POSICIONAMENTO DO FORNO (ampola fechada) Empurra-se o forno até que a ampola esteja totalmente contida na região onde o perfil do forno é plano. A ampola deve estar total mente contida nesta região.

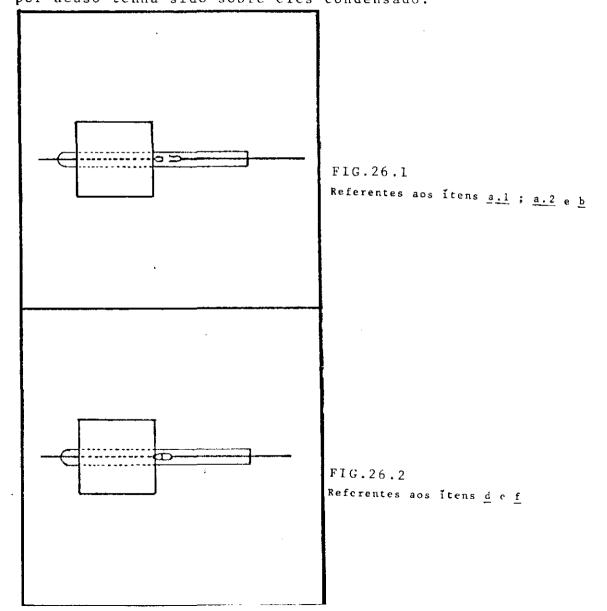
Após esperar-se o tempo necessário, isto e, 4 horas para difusão propriamente dita, ou 15 minutos para a difusão superficial e procede-se a sequência.

- f) ESFRIAMENTO (ampola fechada) Empurra-se o forno para a extremidade do tubo externo e espera-se uns 10 minutos para a a ampola esfriar. O forno pode ser desligado.
- g) ABERTURA DA AMPOLA Fecha-se a válvula do gás e abre-se a válvula de vácuo. Afrouxa-se um pouco o o-ring que prende a haste puxando-a cuidadosamente. Depois de aberta, puxa-se a ampola para longe do forno e espera-se uns 30 mi-

nutos, com vácuo no tubo externo, a fim de que a ampola esfrie até perto da temperatura ambiente.

h) RETIRADA DA AMPOLA - Abre-se a tampa do tubo externo e retira-se a ampola sempre segurando-a pela haste.

Os cristais, ao saírem da ampola, devem ser mergulhados em HCl diluído a fim de remover-se qualquer zinco ou gálio que por acaso tenha sido sobre eles condensado. (32)



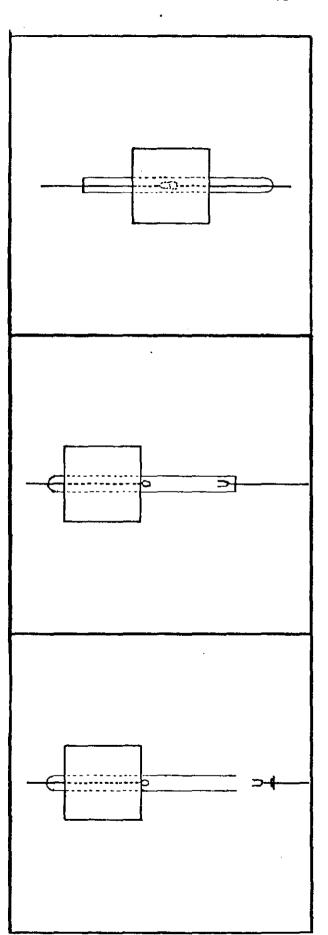


FIG. 26.3 Referente ao Item <u>e</u>

FIG. 26.4 Referente ao Item g

FIG.26.5 Reference as item  $\underline{h}$ 

# I.5 - VARIÁVEIS E PROBLEMAS REFERENTES À DIFUSÃO:

São muitos os variáveis referentes a difusão. De uma maneira geral, podemos mencionar alguns quanto à planicidade da junção (32)

- a) A planicidade da junção piora com o aumento da tempera
   tura e do tempo de difusão.
- b) A planicidade melhora com o aumento de  $N_d$ - $N_a$  (concentração líquida de doadores), do cristal. Sob as mesmas condições, a planicidade da junção de um cristal com  $N_d$ - $N_a$  = 5 x  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> pode ser melhor que num cristal com  $N_d$ - $N_a$  = 1 x  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>.
- c) Maior pressão de vapor de arsênio melhora a planicidade e diminui a profundidade da junção.
- d) Dopagens não uniformes do cristal acarretam junção não plana.

 $E_m$  cristais que contenham pequena quantidade de oxigênio, a junção não  $ilde{e}$  plana.

f) - Riscos mecânicos na superfície do cristal, causam defeitos na junção.

Quanto aos problemas encontrados, além dos problemas já relatados com os reagentes químicos, temos o da vedação da ampola. O ideal seria que a junta entre as duas partes da ampola fosse hemisférica. Na nossa, a junta é cônica, que além de ser pior quanto a vedação, por vezes emperra de tal forma, que não há outra solução senão quebrá-la.

# III.6 - PROFUNDIDADE DA JUNÇÃO

Para medir a profundidade de junção, usamos uma solução  $\binom{32}{12}$   $H_2O$ :  $H_3O$ :  $H_4O$ :

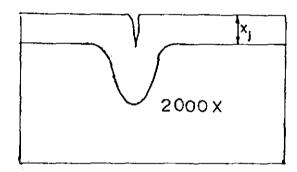


FIG. 27 Reprodução de uma fotografía da junção revelada. O interessante desta foto, é o efeito de um defeito (provavelmente um arranhão) na superfície do cristal.

#### IV - CONTATOS:

#### IV.1 - RESUMO TEÓRICO SOBRE CONTATO ÔHMICO:

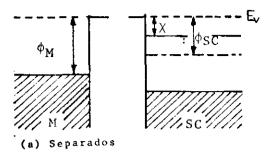
Em 1874, Braun<sup>(33)</sup> descobriu propriedades retificadoras no contato metal-semicondutor. Entretanto, muitos anos se passaram até que fosse feita uma teoria aceitável para o fenômeno. Esta teoria só apareceria em 1930 e foi desenvolvida por Schottky.

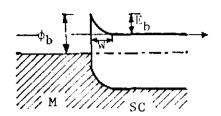
Procuraremos, resumidamente, exporo que vem a ser um contato metal-semicondutor.

A diferença entre a energia máxima do elétron no metal e a energia mínima que ele pode ter no vácuo, que chamaremos energia no vácuo  $(E_{v})$ , é denominada função de trabalho do metal. No semicondutor, a diferença entre a energia no vácuo e a energia mínima da banda de condução, é denomidade afinidade eletrônica do semicondutor  $(\chi)$  e a diferença entre a energia de Fermi e a energia no vácuo, função de trabalho do semicondutor  $(\phi_{SC})$ .

Quando um metal (M), é colocado em contato com um semicondutor (SC), atingido o equilibrio térmico, os seus níveis de Fermi se igualam (Fig.28). Devido a grande densidade de elétrons do metal, o nível de Fermi des te praticamente não varia.

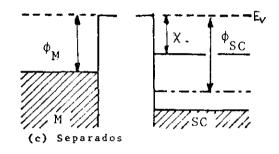
FIG. 28. a.b - Metal e Semicondutor (N)

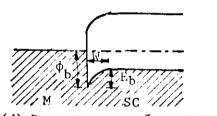




(b) Em contato e apos atingiro equilíbrio térmico

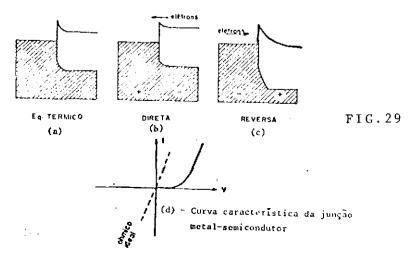
FIG.28.c.d - Metal e Semicondutor (P)





(d) Em contato e apos atingir o equilíbrio térmico

Se aplicarmos uma tensão direta no diodo assim formado, a barreira de potêncial na junção metal-se micondutor(Eb), diminui, podendo os elétrons passarem de um lado para outro(Fig. 29.b). Entretanto, se aplicarmos umatem são reversa, a barreira de potêncial impede o fluxo de eletrons a não ser os termicamente excitados, através da junção (Fig. 29.c), dando origem a curva característica da Fig. 29.d.



Evidentemente, para um dispositivo Laser, não queremos uma curva como a da Fig.29.d. A resistência encontrada pela corrente junção metal-semicondutor faria
aquecer o dispositivo, prejudicando o seu funcionamento. O
ideal, é que a curva da Fig.29.d fosse uma reta passando pela origem, isto é, um contato ôhmico.

Infelizmente, isto nunca acontece. Entretanto, pode-se conseguir contatos que são quase ôhmicos.

Experimentalmente, 34 verificou-se que a barreira de potêncial entre um semicondutor prodominantemente covalente, como no caso do GaAs, não depende do metal, isto é, existe uma relação entre a altura da barreira e o intervalo de energia da banda proibida (gap), como mostra a Fig. 30. Isto é atribuído a existência de estados superficiais. (35 36)

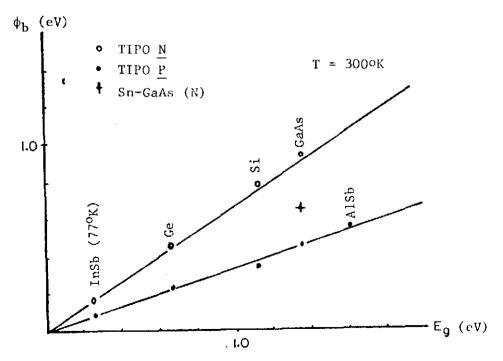


FIG. 30 - Valores experimentais das Refs. 37 e 38

Por outro lado, usando-se a aproximação da junção abrupta, a barreira de potêncial, pode ser descrita de acordo com a Fig. 28.b, por (39)

$$\phi(x) = \frac{q^2 N(W-x)^2}{2\varepsilon_s \varepsilon_o}$$
 (VI.1.1)

Onde: q - carga do elétron

N - concentração de portadores majoritários no semicondutor

 $\epsilon_s$  - constante dielétrica relativa estática do semicondutor

 $\varepsilon_{o}$  - constante dieletrica do vácuo

x - distância de um ponto do semicondutor a junção

W - largura da barreira de potêncial

Assim sendo:

$$E_b = q^2 \frac{NW^2}{2\varepsilon_S \varepsilon_O}$$

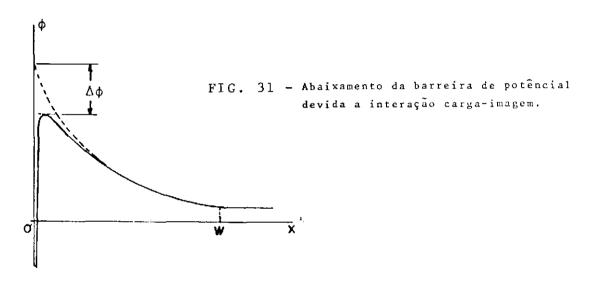
Portanto:

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_o E_b}{q^2 N}\right)^{1/2} \tag{VI.1.2}$$

Na verdade, a equação VI.1.1, tem mais um têrmo que leva em consideração a interação carga-imagem. (40) Este têrmo, causa um abaixamento na barreira de potêncial (Fig.31), dada por (39)

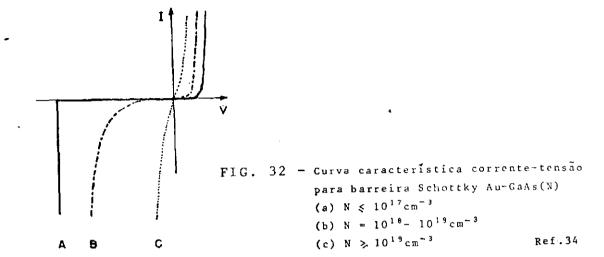
$$\Delta \phi = \frac{q E_b N}{8 \pi \epsilon_s \epsilon_d^2 \epsilon_o^2}$$
 (VI.1.3)

Onde  $\epsilon_d$   $\tilde{\mathbf{e}}$  a constante dielétrica dinâmica relativa do semi-condutor.



Pelo que foi visto, o ideal para um contato ôhmico, é remover a barreira de potêncial. Isto poderia ser conseguido se N fosse tal que Δφ = E<sub>b</sub>. Entretanto, os valores de N que resultam nisto, estão acima do limite da solubilidade de impurezas no semicondutor. Para o caso do GaAs, este valor de N seria da ordem de 2x10<sup>22</sup> cm<sup>-3</sup>, enquanto o máximo de concentração de Zn difundido neste semicondutor, não chega a 10<sup>21</sup>. Por outro lado, pelas equações VI.1.2 e VI.1.3, verifica-se que a diminuição da largura da barreira de potêncial, é mais rápida que o aumento de Δφ. Logo aumentando-se o valor de N, a contribuição dos elétrons que po

dem tunelar através da barreira, torna-se muito importante na corrente elétrica (Fig. 32 ).



Se J é a densidade de corrente através da junção metal-semicondutor e V a tensão aplicada, a resistência de contato é definida como:

$$R_{c} = \frac{\partial V}{\partial J} \tag{VI.1.4}$$

No caso em que o tunelamento é predominante na condução elétrica, a resistência de contato para ten
são nula é dada aproximadamente por (41)

$$R_{c} = \frac{4\P}{h} \sqrt{\frac{\varepsilon_{d} m* T}{N}} \quad exp \left\{ qE_{b} \cdot \frac{4\P}{h} \sqrt{\frac{\varepsilon_{d} m*}{N}} \right\}$$
 (VI.1.5)

Onde m\* e massa efetiva dos portadores majoritários.

O efeito da temperatura neste caso, é bem menos pronunciado que no caso em que a emissão termoiônica é o mecanismo dominante visto que, neste outro processo, a resistência de contato depende exponencialmente da temperatura.

#### VI.2 - CONTATOS ÔHMICOS EM GaAs:

Para o contato ôhmico em GaAs na fabricação de Lasers, algumas condições devem ser preenchidas.

Em primeiro lugar, para a ordem de grandeza das dopagens, é bom que se faça um tratamento térmico a fim de que tenhamos dopagens maiores na superfície. Por outro lado, a não existência ou transparência de uma barreira tira a assimetria do contato, mas não lhe confere linearidade. Esta é conseguida fazendo-se a superfície do semicondutor com uma grande densidade de estados próximos a superfície através de um desbaste com abrasivo de grão grosso. No nosso caso, temos usado lixa d'água nº400.C para o lado N com bons resultados.

Para o lado P, não se pode fazer um des baste deste tipo devido a proximidade da junção. Neste caso, somente a alta dopagem e a escolha do material adequado pode melhorar o contato. Daí a importância da difusão superficial.

Outros dois pontos de importância tran<u>s</u> cendental em contatos são, aderência metal-semicondutor e soldabilidade.

Normalmente, a metalização é feita por evaporação ou eletrodeposição. Entretanto, nem todos os metalis aderem bem ao substrato.

A aderência está ligada a fatores como adsorção, difusão, reação química, etc, que dependem das propriedades do material evaporado e do substrato.

Nos verificamos que o ouro, por exemplo, não apresenta boa aderência ao GaAs polido.

O problema da soldabilidade está em que alguns materiais formam ligas com o GaAs a temperaturas mui to baixas (da ordem de 100°C). O ouro (42) e o cromo são exemplos disto.

Finalmente, um problema que também deve ser levado em conta na escolha do material utilizado nos contatos, é a oxidação deste material. Alguns, que eventualmente dariam bons contatos, oxidam-se facilmente tornando-se maus condutores e/ou frágeis.

Nos temos usado como contatos para o lado P, duas camadas de materiais diferentes. O primeiro de les está ligado mais a aderência sobre o substrato. Temos <u>u</u> sado para este fim, uma camada de aproximadamente 500 Å de cromo (31) ou titânio. A seguir, usamos uma camada de aproximadamente 1000 Å de ouro. Se a soldagem do dispositivo no escoador térmico for feita pelo lado P, uma camada de Paládio de aproximadamente 2000 Å deve ser interposta entre o ouro e o cromo para evitar que o aquecimento durante a solda

gem danifique a junção. Não fazemos tratamento térmico do lado P devido a proximidade da junção .

Para o lado N, temos usado três camadas. A primeira delas, 2000 Å de estanho, é usada com tratamento termico de 500°C durante 30 segundos em vácuo de aproximadamente 10°6 torr. A outra camada 2000 Å de paládio, é usada como proteção à evaporação do estanho. Após o tratamento térmico, uma camada de 2000 Å do ouro é evaporada sobre o paládio.

### VI.3 - CONTATO DE FAIXA:

Para o contato de faixa, usamos o proc $\underline{e}$  so de fotogravação.

Começamos com uma deposição de uma cama da de aproximadamente 3500~Å de  $\text{SiO}_2$  sobre o GaAs. Esta de posição é feita através da evaporação de quartzo por feixe eletrônico (electron beam).

Posteriormente são abertas as faixas no quartzo pelo processo da fotogravação (Fig. 33 ).



FIG. 33

As faixas devem ser perpendiculares à um dos lados do cristal(os espelhos do laser). Nos usamos cristais cujos planos da superfície são {100}. Os planos de clivagem são os {110} que são perpendiculares aos {100}. Isto é de grande utilidade no alinhamento das faixas. Fazendo-as paralelas à um dos lados, elas são automaticamente perpendiculares ao outro lado.

Após a fotogravação, procede-se a difusão superficial e em seguida a metalização.

# VI.4 - PROBLEMAS RELATIVOS À CONTATOS:

Um dos problemas mais serios relativos à contatos, e o da aderência.

Como é sabido, limpeza, taxa de evaporação, temperatura do substrato, material empregado, etc,
são fatores de grande importância na aderência e qualidade
de um material evaporado sobre outro.

Nós tivemos bastante problemas por não termos ainda uma tecnologia de vácuo bem desenvolvida. Na maior parte das vezes, foi impossível localizar qual fator era responsável pelo problema.

O primeiro problema surgiu na aderência do  ${
m SiO}_2$ , sobre a superfície do  ${
m GaAs}$ .

0 SiO<sub>2</sub> evapora-se provavelmente na fo<u>r</u> ma de SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $^{(45)}$  ou SiO e SiO<sub>2</sub>  $^{(46)}$  ou ainda Si e SiO<sub>2</sub>  $^{(47)}$ . Normalmente, bombardeamento iônico (sputtering), por radio-frequência,  $\tilde{\epsilon}$  usado na deposição de filmes de SiO<sub>2</sub>  $^{(48)}$ 

Este processo, permite um controle sobre a quantidade de oxigênio presente durante a deposição do filme. Nos parece
que este controle é importante na aderência do filme sobre
o GaAs. Como não tínhamos este sistema, usamos a evaporação
por feixe eletrônico e durante muito tempo tivemos problemas
com a aderência. A aderência, so se tornou boa quando pas
samos a fazer um tratamento térmico. Como nos parecia um
problema de falta de oxigênio, passamos a aquecer o cristal
com o filme de óxido depositado. Este aquecimento foi fei
to sob pressão de 10<sup>-1</sup>torr, com o ar como gás residual, a
temperatura de 500°C e durante 10 minutos. Após o tratamen
to térmico, a aderência mostrou-se excelente.

Outro problema sério que nos ainda encontramos, é a densidade de buracos (pinholes), no filme.

Isto pôde ser verificado mergulhando-se o GaAs, protegido pe
lo filme numa solução que atacava o GaAs. A inspeção atra
vés de microscópio mostrou que em muitos pontos, o GaAs sob o
óxido, havia sido atacado pela solução.

Finalmente, parece que existe uma grande inomogenidade na camada de óxido depositada. Para camadas mais espessas (6000%), houve problema no ataque químico durante a fotogravação.

Quanto a metalização, o cromo e o titânio têm boa aderência sobre o GaAs e sobre o quartzo e não foi notado problema de buracos. Entretanto, algumas vezes a aderência do ouro sobre o cromo ou titânio, nos pareceu fraca. Não sabemos porque, visto que estas evaporações são

sucessivas e portanto o problema de limpeza está elimidado. Talvez, contaminação ou qualidade do ouro usado (não puro), sejam responsáveis por este problema. Ainda no lado P, se for necessário fotogravação nos contatos, não é aconselhável o uso do cromo. Em primeiro lugar, parece que há uma formação de liga entre ele e o GaAs, tornando-se difícil sua remoção. Por outro lado, mesmo que se evite este pro blema, através da manutenção do GaAs à temperatura ambiente durante a evaporação de cromo (o que diminui a aderência), o reagente usado para remove-lo ataca também o GaAs.

No lado N, a rugosidade, da superfície, garante boa aderência do Sn, Pd e Au. A metalização deste lado, deve ser feita antes da do lado P porque o tratamento tér mico para este contato causa o problema de formação de liga entre o Cr e o GaAs e Cr - Au no lado P. A liga Cr-GaAs, estraga a junção (em termos de Laser). Nos verificamos que, após o tratamento térmico para o contato N com o contato P já feito, embora não tenha mudado a curva I-V do diodo, modificou-se sobremaneira a junção visto que não houve emissão de luz sob o contato.

#### v - CLIVAGEM E SERRAGEM:

A estrutura dos compostos III-V, normal mente apresenta os planos {110} como planos de clivagem. Es tes planos, são compostos do mesmo número de átomos do grupo III e V, daí não haver uma forte atração eletrostática

entre eles permitindo a separá-los facilmente. No caso do GaAs, o cristal pode ser clivado também nos planos {111} com alguma dificuldade. Os únicos problemas na clivagem são a espessura do cristal, e o controle das dimensões.

A espessura, não deve exceder 120μm e também não deve ser muito menor que 100μm devido a dificuldade de manuseio. Temos conseguido excelentes clivagens com espessuras de 100μm a 120μm.

A clivagem, pode ser conseguida com uma lâmina fina (usamos gilete), ou uma ponta bem fina (temos  $\underline{u}$  sado também a ponta de uma pinça). Uma pequena pressão com a lâmina ou a ponta na borda do cristal,  $\hat{e}$  suficiente para que ele se clive perfeitamente (Fig.34).

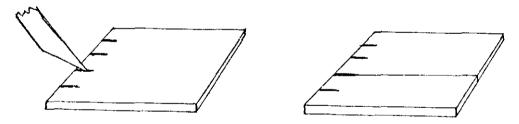


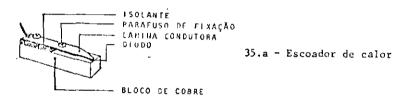
FIG. 34 - Clivagem do cristal. Os riscos na borda do cristal são feito para demarcar o lugar da clivagem

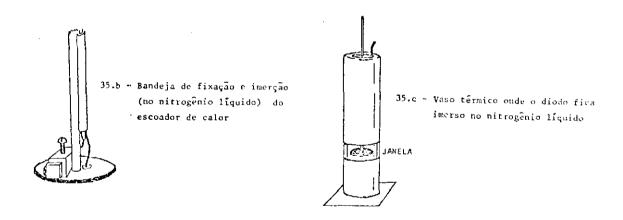
Normalmente o cristal, é clivado em várias faixas de largura igual ao comprimento desejado para o dispositivo Laser. O controle desta largura, pode ser conseguido dando pequenos cortes na borda do cristal com uma serra de espessura fina ( usamos uma de 50µm). Estes cortes

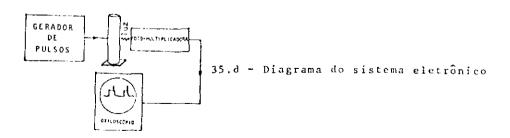
são feitos a distância de 400μm a 500μm um do outro. Após a clivagem, serra-se as faixas de cristal ( com a serra de 50μm de espessura), separando os vários dispositivos Lasers.

#### VI - TESTE:

Os testes dos dispositivos foram feitos a  $77^{\circ}$ K com corrente pulsada. O sistema de fixação e teste do dispositivo,  $\tilde{e}$  ilustrado na Fig. 35 .







#### RESULTADOS EXPERIMENTAIS:

Todos os cristais usados foram tratados da mesma maneira de acordo com a sequência descrita no texto. Entretanto, somente uma difusão foi utilizada para a fabricação de lasers.

O quadro abaixo, da os resultados das d $\underline{i}$  fusões:

#### T A B E L A I

DATA	×j (μm)	ASPECTO DA JUNÇÃO	ULTILIZAÇÃO
(*)	3.6	plana	teste
08/77	3.6	plana	teste
09/76-I	5.5	plana	teste
09/76-11	6.1	plana	laser
12/76	6.3	plana	teste
01/77	10.0	plana	teste

#### (\*) - Não anotada

# x; - Profundidade da junção

A profundidade da junção foi determinada através da fotografia da junção revelada como descrito an
teriormente. É interessante ressaltar, que aparecem duas li
nhas paralelas após revelação da junção conforme indica a

Fig. 36

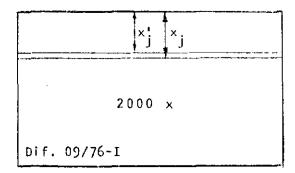


FIG. 36

Estas duas linhas limitam, segundo Marinace, a região menos dopada do lado P. Como se pode no tar, a profundidade das junções variou bastante. Isto pode ser atribuido a vazamento na ampola de difusão.

Os lasers prontos, foram testados na seguinte ordem:

- 19) Curva I(corrente) x V( tensão)
- 2º) Curva Intensidade de luz x Intensidade de corrente (determinação da corrente limiar)
- 39) Espectro de modos (\*)
- 49) Variação da corrente limiar com a temperatura (\*\*)

A difusão da qual foram feitos dispositivos laser (09/76-II), foi realizada em dois cristais simultaneamente. Nos contatos, houve diferenças. Fizemos:

#### CRISTAL A:

- 19) Lado P: Ti (100Å) Pd (100Å) Au (800Å)
- 29) Lado N: a) Sn (100%) Pd (100%)
  - b) Tratamento térmico (500°C, 30segundos)
  - c) Au (800%)

#### CRISTAL B:

- 19) Lado N: a) Sn (100%) Pd (100%)
  - b) Tratamento termico (500°C, 30 segundos)
  - c) Au (800Å)
- 29) Lado P: Ti (100 Å) Pd (100 Å) Au (800 Å)
- (\*) Agradeço a Francisco C. Prince e Douglas J. Bull pela ajuda nesta medida.
- (\*\*) Agradeço a Marco Antonio Sacilloti, por estas medidas.

Os resultados experimentais  $s\overline{ao}$  dados na tabela abaixo:

T A B E L A II

	POSIÇÃO	R(Ω)	I <sub>L</sub> (mA)	L (μm)	$J_L (x10^3 A/cm^2)$
CRISTALA	(1,2)	20	610	550	5.5
	(1,3)	20	700	550	6.3
	(5,3)	1 7	500	450	5.5
	(5,4)	50	1000	450	11.1
	(6,1)		600	325	9.2
	(6,2)	5	680	325	10.4
	(6,3)	16	700	325	10.7
I B	(1,1)	16	400	400	5.0
	(2,2)	5	320	500	3.2
A	(5,1)	8	1400	500	14.0
T S T	(5,2)	10	400	500	4.0
	(5,4)	16	400	500	4.0
U	(5,5)	18	700	500	7.0

Na coluna posição, os números entre par rênteses, referem-se a posição na caixa de diodos, seguindo a convenção (linha,coluna)

R - Resistência do diodo

 $I_{
m L}$  - Corrente limiar

L - Comprimento do diodo

J<sub>L</sub> - Densidade de corrente limiar

- OBS:. 1) A largura do contato de faixa é de 20µm para todos os diodos.
  - A resistência foi medida pela curva I x V conforme
     Fig. 37. Não hã grande precisão nestes valores.

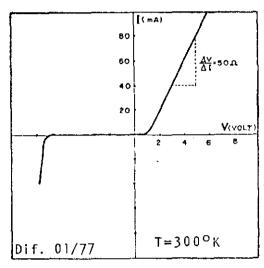


FIG. 37-Calculo da resistência de um diodo. Neste caso, o diodo está em série com uma resistência de 47Ω, para o casamento de impedancias com o gerador de pulso

Como se pode notar, não há uma grande <u>u</u> niformidade em relação ao funcionamento dos diodos. Foi to mado o cuidado de utilizar-se diodos de posições diferentes do cristal para verificar esta não uniformidade. Entretanto, algumas destas não uniformidades, podem ser explicadas:

- a) Diodos (6,1), (6,2), (6,3) do cristal A. Nestes diodos, a serragem foi feita muito próximo à faixa de contato. Is to provavelmente danificou um pouco a junção, visto que, a curva característica (IxV), do diodo, apresentava-se bastante alterada.
- b) Diodo (5,1) do cristal B. Neste diodo, a serragem foi feita muito longe da faixa de contato. Como dois diodos adjacentes, são separados logitudinalmente por uma faixa

de aproximadamente 100µm, parte desta faixa, ficou como parte integrante do diodo, deixando-se com três contatos de faixa, isto é, contato central e dois outros nas bordas.

c) Diodo (5,4) do cristal A. Provavelmente houve algum problema com os contatos deste diodo, o que fez sua resistên cia alta e consequentemente, sua corrente limiar muito mais alta que a dos outros diodos.

A corrente limiar dos diodos, está entre duas a três vezes maior do que a relatada por outros autores. Uma das causas desta discrepância, pode ser atribuída a grande profundidade de junção (6.1µm). A princípio pareceu-nos que com esta profundidade de junção, o espalhamento da corrente era tal que na verdade, o contato de fai xa efetivo é de duas a quatro vezes maior que o pretendido. Aliás, verificamos através de microscópio sensível a infravermelho, que a emissão de luz do diodo se fazia numa região bem mais larga que a largura da faixa de contato. Entretan to, encarando o problema sob o aspecto geométrico, esta hipótese parece irreal, visto que, pelas suas dimensões, mesmo para junções mais profundas do que as obtidas, o espalhamen to de corrente não deve ser tão grande (Fig. 38).

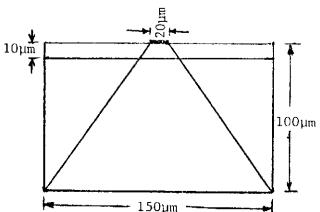


FIG. 38

Relação entre a largura do contato de faixa, e dimensões do diodo, vistas do plano {110} Uma outra hipótese pode ser levantada . A camada de óxido entre o diodo e o contato do lado P (3000Å) pode não ter sido suficiente para evitar a difusão através dela (na difusão superficial). Isto pode ter acarretado uma diminuição da resistência superficial em todo lado P do dio do, fazendo com que este lado funcione quase como uma equipotêncial. Este argumento pode ser reforçado pelo fato de que camadas mais grossas de óxido (5000 a 6000Å), feitas em outros diodos que não funcionam como laser, não foi observa do um espalhamento tão grande da corrente.

A seguir, damos gráficos experimentais que ilustram as características principais de alguns diodos

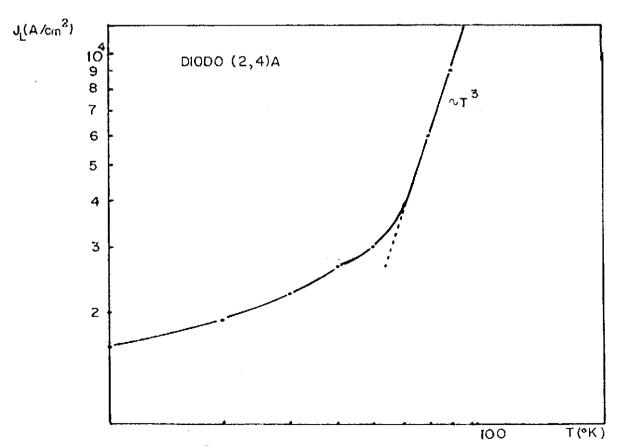


FIG. 39.a - Variação da densidade de corrente limíar com a temperatura.

Pode-se verificar a variação em ~ T³ para T > 65° K

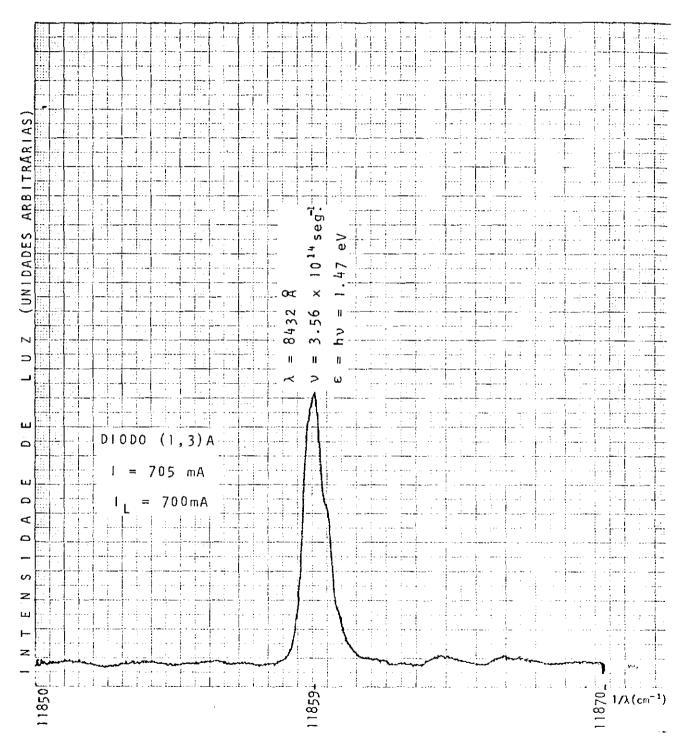


FIG. 39.b - Espectro de modos de um dos diodos

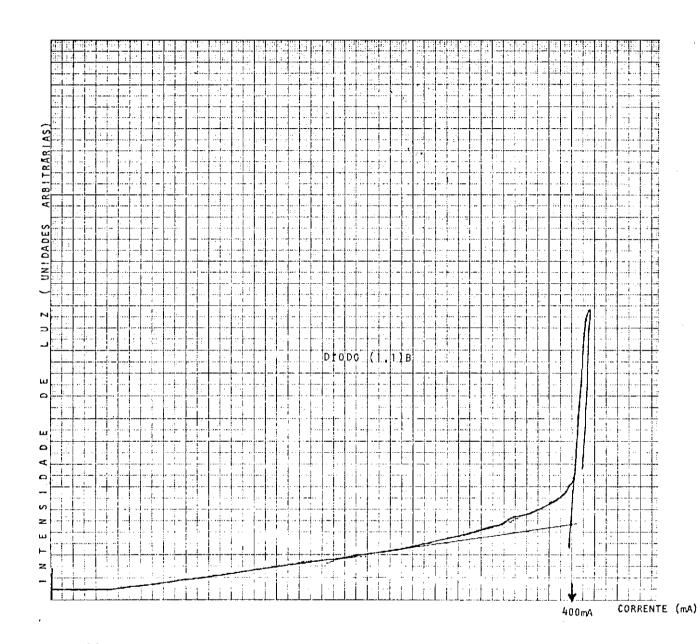


FIG. 39.c — Curva Intensidade de luz x Corrente elétrica, mostrando uma corrente mostrando uma corrente limiar bem definida.

### conclusão:

Muito se poderia ter feito a mais neste trabalho, de resto como em qualquer um outro. Entretanto, dentro do espírito em que foi feito, parece-nos que o objetivo pode ser considerado alcançado, isto é, pudemos estudar razoavelmente vários passos no processo de fabricação de la ser de semicondutor.

No caso, estudamos apenas lasers de homojunção. Porém, a tecnologia por nos aprendida (e até cer to ponto, desenvolvida), já serviu-nos, por exemplo, na metalização de lasers fabricados por crescimento epitaxial e na fabricação de células solares. Por outro lado, muita coisa pode ser feita ou aperfeiçoada.

No <u>polimento</u>, parece-nos que deve ser tentado a utilização de outros panos de polimento, bem como a adaptação de panos fabricados no Brasil e facilmente encontráveis.

# Na <u>difusão</u> sugerimos:

- a) Medida da dopagem em função da profundidade;
- b) Medidas de profundidade de junção e dopagens variando -se a quantidade de dopante na fonte de difusão;

Como <u>aperfeiçoamento</u>, sugerimos antes de mais nada, a troca da junta da ampola. É aconselhável uma junta esférica.

Nos <u>contatos</u>, sugerimos um aperfeiçoamento no tratamento térmico.

Na <u>clivagem</u>, o método que temos utiliza

do (usando a serra circular), depende de muita prática do  $\underline{o}$  perador da serra e não deve ser mantido. Achamos que se de ve tentar simplificar o método de alguma forma.

Finalmente, achamos que pode ser feita muita coisa utilizando material de fabricação nacional e que isto deve ser tentado. Evidentemente, é necessário que se tenha um controle muito bom sobre o processo para que se pos sa tentar isto e este controle só pode ser obtido com muito trabalho e utilizando material de qualidade excepcional, geralmente não fabricado aqui.

#### REFERÊNCIAS

- 1 M.B.Panish, I.Hayashi and S.Sunski Appl.Phys.Lett.16,326 (1976)
- 2 F.Stern Phys.Rev. 148,186 (1966)
- 3 S.M.Sze Physics of Semiconductor Devices p.724 Wiley Interscience (1969)
- 4 F.D.Nunes Tese de Mestrado IFGN (1974)
- 5 J.E.Ripper, F.D.Nunes and N.B.Patel Appl.Phys.Lett. 27,328 (1975)
- 6 J.C.Dyment Appl.Phys.Lett. 10,84 (1967)
- 7 J.C.Dyment, L.A.D'Asaro, J.C.North, B.I.Miller and J.E.Ripper Proc. IEEE (Lett) 60,726 (1972)
- 8 J.M.Blum, J.C.Mc Groddy, P.G.Mc Mullin, K.K.Shih, A.W.Shimith and J.F.Ziegler IEEE J.Quan.Elect. QE 11,413 (1975)
- 9 T.Tsukada et al Appl. Phys. Lett. 20,344 (1970)
- 10 H.Yonezu et al Japan Appl.Phys. Vol.16 (1977)
- 11 C.H.Gooch Injection Electroluminescent Devices pp.128,129; John Wiley & Zons (1973)
- 12 J.C.Dyment, J.E.Ripper and T.H.Zachos J.Appl.Phys. 40,1802 (1969)
- 13 M.V.Sullivan and G.A.Kolb J.Electrochem.Soc. 110,585 (1963)
- 14 J.C.Dyment and G.A.Rozgonyi J.Electrochem.Soc. 118,1346 (1971)
- 15 R.A.Logan and F.K.Reinhart J.Appl.Phys. 44.4172 (1973)
- 16 F.A.Cunnell and C.H.Gooch J.Phys.Chem.Solids 15,127 (1970)
- 17 Ref.11 p.84
- 18 R.L.Longini Solid State Electron 5,127 (1962)
- 19 G.G.Reeves and R.P.Donovan Galium Arsenide Technology, Vol.II- p.14; Research Triangle Institute
- 20 F.Reitz Fundamentals of Statistical and Thermal Physycs p.322;
  Mc Graw-Hill Book Company (1965)
- 21 A.Luque, J.Martin and G.L.Araújo J.Electrochem.Soc. 123,249 (1976)
- 22 K.K.Shih, J.W.Allen and G.L.Pearson J.Phys.Chem.Solids 29,179 (1968)
- 23 P.G.Shewman Diffusion in Solids pp.56.77; Mc Graw-Hill (1963)
- 24 H.R.Rupprecht and C.Z.Le May J.Appl.Phys. 35,1970 (1964)
- 25 L.R. Weisberg and J. Blanc Phys. Rev. 131, 1548 (1963)
- 26 J.Crank The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press p.148 (1956)
- 27 C.H.Ting and G.L.Pearson J.Electrochem.Soc. 118,1454 (1971)

- 28 C.H.Ting and G.L.Pearson J.Appl.Phys. 42,2247 (1971)
- 29 H.C.Casey Jr. Atomic Diffusion in Semiconductors p.402; Plenum Press (1973)
- 30 D.L.Kendall Semiconductor and Semimetals, Vol4 p.206; editado por R.K.Willardson e Albert C. Beer; Academic Press (1968)
- 31 Comunicação particular do Dr. J.C. Dyment para o Prof. J.E. Ripper
- 32 J.C.Marinace J.Electrochem.Soc. 110,1153 (1963)
- 33 F.Braun Ann. Physik pagg. 153, 556 (1874)
- 34 C.A.Mead Ohmic Contacts to Semiconductor pp.3,16; editado por B.Schwartz Electrochemical Society (1969)
- 35 J.Bardeen Phys.Rev. 71,717 (1947)
- 36 C.A.Mead and W.G.Spitzer Phys.Rev. 134,A713 (1964)
- 37 C.A. Mead and W.G. Spitzer Phys. Rev. Lett. 10,417 (1963)
- 38 W.G.Spitzer and C.A.Mead J.Appl.Phys. 34,3061 (1963)
- 39 V.L.Rideont Solid State Electronics 18,541 (1975)
- 40 S.M.Sze, C.R.Crowell and D.Kahng J.Appl.Phys. 53,2534 (1964)
- 41 Ref.19 p.95
- 42 Comunicação particular do Prof. N.Winogradoff
- 43 I.Hayashi and M.B.Panish J.Appl.Phys. 11,150 (1970)
- 44 R.W.Berry, P.M.Hall and M.T.Harris Thin Film Technology pp.130,11

  Van Nostrand Reinhold Company (1968)
- 45 E.Ritter, Opt.Acta. 9,197 (1962)
- 46 G.Hass J.Am.Ceram.Soc. 33,353 (1950)
- 47 G.W.Brady J.Phys.Chem. 63,1119 (1959)
- 48 P.D.Davidse and L.I.Maissel J.Appl.Phys. 2,574 (1966)
- 49 H.Rieck Semiconductor Lasers pp.31,32; Mac Donald (1970)