

'DIFUSÃO DE Sn EM GaAs USANDO FONTE DE SiO₂ DOPADO'

THEBANO EMILIO DE ALMEIDA SANTOS

Orientador: MAURO MONTEIRO GARCIA DE CARVALHO

Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadu-
al de Campinas - UNICAMP, para obtenção
do grau de Mestre em Ciências.

*Esta exemplar é a edição final
da tese, defendida pelo aliano Thebano Emilio de
A. Santos e aprovada pelo comitê julgadora.
Mauro M. G. de Carvalho*

13/02/86

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha esposa Teresa pela es-
pera, compreensão, amor, dedi-
cação e acima de tudo, por nun-
ca me ter deixado desanimar.

Aos meus pais e irmãos, que
me deram força e me ensinara
ram a viver neste mundo mal
luco.

AGRADECIMENTOS

- A R. S. Korde por ter me iniciado neste trabalho e a Mauro M. G. de Carvalho; pela paciência, amizade, orientação e experiência, que me levou a concluí-lo
- A Teresa, pelo carinho e dedicação no trabalho da tilográfico
- A Wilson, Penha e Aldionso pela amizade e anos de companheirismo
- A José Tomazelli , pela amizade, pelas noites em claro discutindo física e me passando toda a sua experiência
- A Totó por todos os trabalhos relativos a quartzo
- A Paulinho Silva, técnico das evaporações e fotogravações
- A Absair, Marcia Fantini, Marcio Pudensi, Telma, Wilson, Christina, Aldionso e Stella por terem me aturado no bandeirão
- A desenhista Sueli, pelos desenhos feitos com todo carinho, mesmo nas horas mais difíceis
- A Marcinha pelos polimentos, repolimentos e tripolimentos nos cristais; além das soldas !!!
- A Lino pelo carinho que tratava as minhas amostras
- A Encida, por ter me ensinado a fazer os primeiros polimentos em ângulo
- Ao Celso 'celsum' pela atenção dada aos meus pedidos
- A Pedrinho pelas peças confeccionadas no torno
- A Eduardo Sakanaka, pelas caronas e pelas piadas (cu te perdão !!!)
- A Catarina, Edina, Maura e Claudete pelos quebra-galhos

- Ao Marcão pelas idas e vindas no correio e no banco
- A Zê Pereira, André e Zê Luiz, pela ajuda e pelos trucos da vida
- Ao pessoal do Grêmio Litero-Musical 'Tuiuti' pelas noites de sexta-feira tão agradáveis
- A Prof. Sandra, por toda atenção e dedicação dispensada nas análises com ESCA
- Ao Prof. Farah, pela análise com SIMS
- A todos os prof. do LPD, pela ajuda na hora da dívida
- A técnica Tercinha, Pela tentativa de medidas por Auger
- A Sieghard meu sub-desorientado
- Ao amigo Fernando Giglio pelas medidas de perfil no Polaron
- A Ricardo Guerra, pelo reencontro e pela ajuda na medida de espessura dos filmes
- Aos companheiros de república: José Tomazelli, Braga, Cândido, Wilson, Aldionso, Cosme, Anderson, Altair, e Newton 'Brigitte' Mansur
- Aos companheiros e companheiras do grupo: Alba, Nelson, Elaine, Ricardo, Suhaila, Gibson, Beny, Ceolin, Mechi, Barney, Ary, Kimie, Alcides, D. Maria e D. Dalva.
- A João Hermes e Antônio Carlos pela ajuda no computador
- A Dina pelos livros
- A pós-graduação do IF, CNPq, CAPES e TELEBRÁS pelo apoio financeiro
- Aos colegas do IF que me dão apoio
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram

para o bom andamento deste trabalho

- Aos navegantes por terem me lembrado que ainda
existe um DEUS.

R E S U M O

É feito um estudo sobre difusão de estanho em GaAs dopado com Cr (semi-isolante) e tipo p através da técnica que utiliza filme de $\text{SiO}_2\text{:Sn}$ depositado sobre a amostra. Neste estudo, evidencia-se as influências da conversão do GaAs dopado com Cr e das vacâncias de Ga.

Os resultados obtidos são comparados com os da literatura.

INDICE

Introdução	1
Capítulo I	3
Teoria de difusão	3
Equação diferencial da difusão	4
Mecanismos básicos de difusão	7
Caracterização das difusões	9
Técnica de difusão utilizando emulsão dopada	21
Capítulo II	23
Preparação dos cristais	23
Forno de difusão e acessórios	24
Procedimentos na colocação e retirada dos cristais do forno	25
Retirada da fonte de impurezas e procedimentos finais	27
Capítulo III	29
Resultados experimentais	29
Capítulo IV	53
Interpretação e discussão	53
Conclusão	66
Apêndice I	67
Referências	74

INTRODUÇÃO

A pesquisa em dispositivos eletrônicos é sem dúvida um fato de extrema importância no avanço tecnicológico, principalmente no desenvolvimento das comunicações ópticas, na informática e áreas afins. Qualquer dispositivo eletrônico tem como parte principal para funcionamento, a diferença de dopagem e/ou diferenças nas estruturas atômicas que o compõe. Isto pode ser feito através de crescimento epitaxial (LPE, VPE, MOCVD, MBE), implantação iônica ou difusão. Cada uma destas tecnologias tem suas vantagens, desvantagens e finalidades.

A difusão de impurezas é uma técnica usada para controlar uma determinada concentração de impurezas em partes localizadas dos cristais semicondutores. Estas impurezas podem ser do tipo doadoras (n) ou aceitadoras (p), dependendo se o transporte de corrente é feito por elétrons ou buracos, respectivamente. Durante o processamento da difusão, necessitamos de certas condições experimentais para que não haja quebra na estrutura cristalina nem na homogeneidade do cristal; portanto, temos que diminuir ao máximo as imperfeições e defeitos que aparecem no decurso da difusão. A difusão pode ser realizada através de três técnicas: ampola selada, ampola fechada e tubo aberto. As técnicas de difusão com ampola selada¹ e com ampola fechada² já vêm sendo usadas por muito tempo no LPD-UNICAMP; nelas, a fonte de difusão e o cristal semicondutor são colocados numa ampola onde é feito vácuo e posteriormente selada ou fechada após o que, é colocada no forno para processamento da difusão. A técnica da ampola selada, como qualquer outra, tem suas vantagens e desvantagens necessitando depender tempo e dinheiro, devido a qualidade da ampola (quartzo

de alta pureza - para não haver contaminação durante a difusão) e todo o sistema de vácuo; no entanto, esta técnica é bem segura e com resultados consistentes e reproduzíveis. Já a técnica da ampola fechada, embora menos dispendiosa, não é muito reproduzível.

Escolhemos, para este trabalho, a técnica de difusão em tubo aberto, onde o custo é menor e ainda não tinha sido testada por nós. Como o próprio nome indica, nesta técnica a difusão é realizada em um tubo com atmosfera de um gás (N_2) em fluxo constante durante todo o processo. A finalidade é fazer um estudo de difusão de Sn em GaAs em tubo aberto usando fonte de $SiO_2:Sn$.

No primeiro capítulo será feita uma explanação da teoria de difusão e dos métodos de caracterização usados. No segundo capítulo serão dados detalhes técnicos do sistema usado e do método de difusão. No terceiro capítulo serão apresentados os resultados experimentais. Uma interpretação e discussão será dada no quarto capítulo.

CAPÍTULO I

TEORIA DE DIFUSÃO

Um átomo se difunde na matéria quando muda sua posição com relação ao tempo. Este processo - chamado difusão - está sempre ocorrendo na matéria e pode ser ativado pela temperatura.

Termodinamicamente, num cristal em equilíbrio (termodinâmico), as difusões mantêm, em média, o potencial químico constante em toda a matéria. Entretanto, se em algum ponto da matéria existe uma maior concentração atômica com o consequente aumento do potencial químico, estes átomos tendem a se redistribuir afim de novamente igualar o potencial químico em toda a matéria. Este processo pode ser muito lento (da ordem de milhares de anos) o que propicia a utilização das propriedades elétricas causadas por gradientes de concentração.

O estudo matemático da difusão apoia-se sobretudo nas leis de Fick.

O fluxo, \vec{F} , de uma espécie de átomos está relacionado com seu gradiente de concentração pela primeira Lei de Fick, isto é:

$$F_x = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{ou} \quad \vec{F} = - D \vec{\nabla} C \quad (1.1)$$

onde \vec{F} é um vetor cujo módulo é o fluxo de partículas e cuja direção e sentido são dados pelo gradiente de concentração C e D é conhecido como o coeficiente de difusão das espécies. Esta equação é puramente fenomenológica; apenas nos facilita obter D das medidas experimentais, porém não revela nada sobre o processo de difusão a nível atômico. O sinal negativo da

equação 1.1 indica que o fluxo de impurezas está na direção contrária ao gradiente de concentração. A dependência de D com a temperatura é geralmente descrita por:

$$D = D_0 \exp (- Q/kT) \quad (1.2)$$

onde D_0 é um fator independente da temperatura e Q é a energia de ativação do mecanismo pelo qual está ocorrendo a difusão. O conhecimento de D é importante uma vez que, se constante, ele nos permite controlar a difusão e, se variável, nos dá informação sobre o mecanismo de difusão.

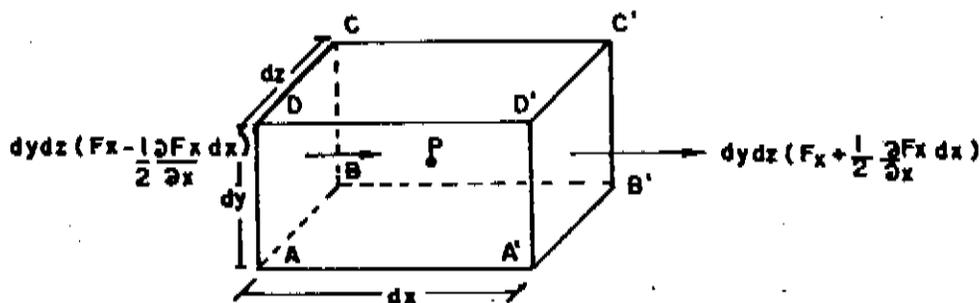
As propriedades elétricas especiais dos semicondutores provêm em grande parte do fato que eles têm duas espécies móveis que podem transportar corrente; elétrons (negativos) e buracos (positivos). Há, portanto, três formas que um dado semicondutor pode assumir; intrínseco, no qual a concentração de elétrons e buracos são iguais; tipo n , no qual a concentração de elétrons excede a de buracos; tipo p , no qual os buracos predominam. Um semicondutor puro é normalmente intrínseco, e os outros dois tipos são formados por impurezas adicionadas - dopantes. A adição de dopantes é normalmente feita por difusão ou por adição do material durante o crescimento do cristal original. Controlando os níveis de dopagem num cristal semicondutor, é possível controlar tanto a concentração, quanto o tipo de portador.

EQUAÇÃO DIFERENCIAL DA DIFUSÃO

A variação do fluxo no tempo é dada pela equação da continuidade e formulada como a segunda Lei de Fick.

Consideremos um elemento de volume na forma de um paralelepípedo regular cujos lados são paralelos aos eixos coordenados e de comprimentos dx, dy, dz (conforme a figura 1.1). Seja $P(x, y, z)$ o centro do elemento, onde a concentração de substâncias difundentes é C . Analisemos as faces $ABCD$ e $A'B'C'D'$ perpendiculares ao

eixo x.



(fig. 1.1)

FIGURA 1.1 - Representação de um elemento de volume com uma variação de fluxo.

A taxa de entrada de substância difundente na face ABCD do elemento de volume no plano $x-dx/2$ é dada por:

$$dy \cdot dz \cdot (F_x - \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial F_x}{\partial x} \cdot dx)$$

onde F_x é a taxa de transferência através da unidade de área entre os planos perpendiculares ao eixo x. Similarmente a taxa de perda de substância difundente à face A'B'C'D' é:

$$dy \cdot dz \cdot (F_x + \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial F_x}{\partial x} \cdot dx)$$

A taxa de variação da substância difundente no elemento de volume $dx \cdot dy \cdot dz$ é portanto:

$$-dx \cdot dy \cdot dz \cdot \frac{\partial F_x}{\partial x}$$

Um estudo similar para as outras faces nos dá:

$$- dx.dy.dz. \frac{\partial F_y}{\partial y} \quad e \quad - dx.dy.dz. \frac{\partial F_z}{\partial z}$$

No entanto, esta mesma taxa é dada por:

$$dx.dy.dz. \frac{\partial C}{\partial t}$$

Portanto, temos imediatamente que:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0$$

De posse da primeira lei (equação 1.1), escrevemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D \frac{\partial C}{\partial z}) \quad (1.3a)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad \text{para } D = \text{constante} \quad (1.3b)$$

Em muitos casos é suficiente considerar a difusão apenas em uma dimensão, isto é, existe gradiente apenas na direção x. Assim, as equações 1.3a e 1.3b ficam:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) \quad (1.4a)$$

ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{para } D = \text{constante} \quad (1.4b)$$

Soluções desta equação dependem de condições de contorno e podem ser encontradas em qualquer livro texto sobre difusão.³

MECANISMOS BÁSICOS DE DIFUSÃO

No estudo da difusão, uma questão que deve sempre se ter em mente (caso microscópico), é que os átomos não estão em posições bem definidas na rede cristalina. Devido à temperatura e às imperfeições da rede cristalina, existe uma constante troca de posição dos átomos com os seus vizinhos de maneira a tentar diminuir ao máximo a energia livre do sistema. Estas imperfeições podem ser:

- i) vacâncias, isto é, inexistência de átomos em certos sítios da rede.
- ii) átomos presentes em sítios intersticiais, isto é, sítios que de acordo com a estrutura do cristal não deveriam estar ocupados.
- iii) átomos estranhos à composição cristalina ocupando um sítio normal da rede ou ocupando sítios intersticiais.
- iv) grupos de defeitos que ocorrem juntos.
- v) defeitos eletrônicos, tais como: doadores e aceitadores que dão níveis de energia na banda proibida do semicondutor.

A formação de qualquer defeito em um cristal envolve uma troca na entalpia e entropia do cristal, e uma energia livre de formação pode portanto ser atribuída ao defeito.

Um cristal está em equilíbrio, quando não há gradiente de concentração tanto nas imperfeições, quanto nos átomos que compõe a rede cristalina. Se existir um gradiente de concentração, então os átomos se movem de maneira a anulá-lo.

A energia de ativação, Q , está intimamente relacio-

nada com os mecanismos pelos quais os átomos difundem na rede. Basicamente estes mecanismos são:

a) Mecanismo intersticial ou intersticial direto

Um átomo se difunde por este mecanismo quando passa diretamente de um interstício a outro. A barreira de potencial é que determina a maior ou menor facilidade com que um átomo se difunde num cristal.

Devido ao pequeno tamanho do átomo comparado com a distância entre os átomos numa rede cristalina, o processo da difusão intersticial é, em geral, o mais rápido dos processos e, por esta razão, dos mais importantes.

b) Mecanismo de vacância

Quando um átomo passa de uma vacância para outra, diz-se que este átomo está se difundindo pelo mecanismo de vacância. A energia limite necessária para que tal processo ocorra está relacionada com as distorções na rede; superada esta barreira energética o átomo difundido deve esperar até uma outra vacância torna-se suficientemente próxima para novo processo ocorrer. Tal período pode ser grande se a fração dos sítios vagos for muito pequena. Devido a isto, o mecanismo de vacância é mais vagaroso que o mecanismo intersticial.

c) Mecanismo intersticioso ou intersticial indireto

Se um átomo relativamente grande entra em uma posição intersticial, então a migração pelo mecanismo intersticial direto produzirá uma distorção muito grande. Sendo assim, o átomo intersticial empurra o seu vizinho na rede para uma posição intersticial, ocupando este sítio da rede. A distorção envolvida neste movimento é bem pequena e portanto, em alguns casos, mais favorável em relação ao mecanismo intersticial direto.

d) Mecanismo de deslocação linear

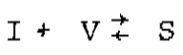
Este é outro mecanismo com configuração intersticial, no qual um átomo estranho à rede desloca vários outros átomos da rede, porém ao longo de uma linha. Devido ao seu comportamento unidimensional, esta configuração é comparada a um fio de deslocação e envolve pequenas energias.

e) Mecanismo de troca ou de anel

É a simples troca de posição entre dois átomos vizinhos mais próximo envolvendo grandes distorções, estas serão reduzidas se vários átomos rodarem como um grupo. O mecanismo de anel é um dos possíveis para explicar a auto-difusão.

f) Mecanismo dissociativo (substitucional-intersticial)

É um mecanismo no qual os processos substitucional(S) e intersticial(I) estão envolvidos. O fluxo de impureza ocorre quase inteiramente pela rápida difusão intersticial, porém uma fração significativa de elementos difundentes movem para as posições dos sítios da rede para eliminar as vacância(V), segundo a reação:



Vários, se não todos os mecanismos, estarão ativos simultaneamente para uma dada espécie atômica; porém sob dadas condições experimentais, a difusão será usualmente dominada por um mecanismo.

CARACTERIZAÇÃO DAS DIFUSÕES

A caracterização de uma difusão se faz através de uma série de técnicas que passaremos a descrever.

a) Teste termoelétrico (ponta-quente)

Este teste informa, com um erro aceitável, qual o tipo

de portador (p ou n) existentes na superfície do cristal.

Consiste de dois contatos: um quente, para excitar os portadores e um frio, para os coletar. Esta diferença de temperatura entre dois pontos distintos na superfície do cristal produz uma diferença de potencial que é medida por um voltímetro. A partir da polarização da d.d.p., pode-se avaliar qual o tipo de portador que produz a corrente elétrica. Se o cristal é tipo n , a ponta quente excitará elétrons que fluirão para a parte fria, produzindo uma corrente convencional no sentido frio-quente; neste caso a ponta quente será negativa em relação à ponta fria. Se o cristal é tipo p , a ponta quente excitará buracos que fluirão para a parte fria, produzindo uma corrente convencional no sentido quente-frio, dando uma d.d.p. inversa ao caso anterior.

b) Medida da profundidade de junção

Duas técnicas são usualmente utilizadas para a medida da profundidade de junção: clivagem e polimento em ângulo.

b.1 - Clivagem

Este método é usado em junções $p-n$, quando a profundidade de junção é maior que $1 \mu m$.

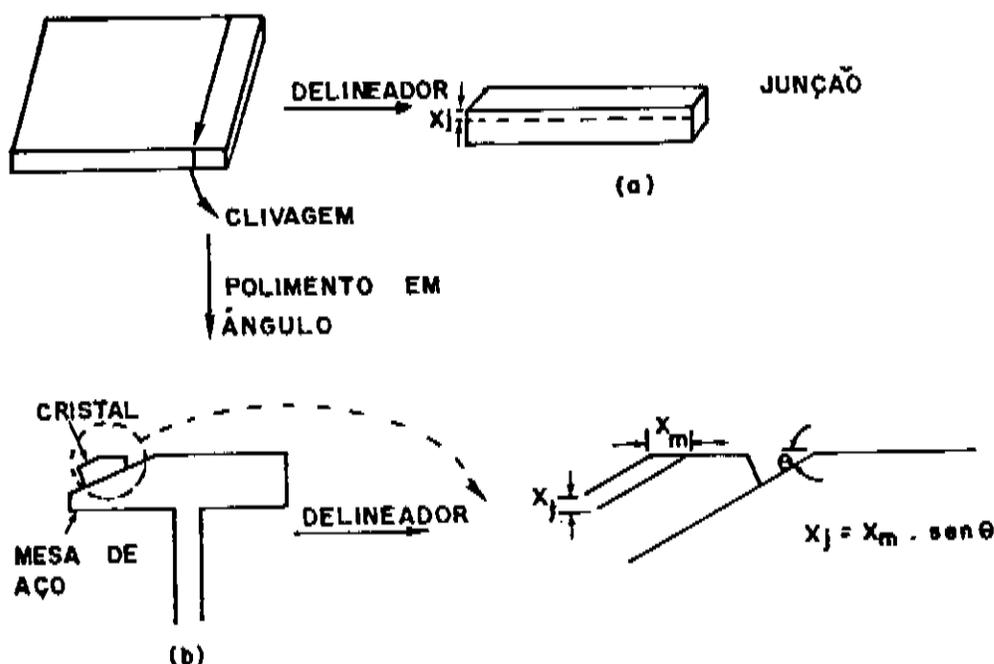
Aplicando-se sobre uma parte clivada um delineador, que diferenciará o lado p do lado n , pode-se, com a ajuda de um microscópio óptico ou eletrônico, medir a profundidade de junção. (figura 1.2a)

b.2 - Polimento em ângulo

No caso de profundidade de junção muito rasa ($< 1 \mu m$), necessita-se fazer um polimento em ângulo conforme ilustrado na figura 1.2b e descrito a seguir.

O cristal é colado sobre a parte inclinada de uma pequena mesa de aço inox. Com a ajuda de uma pasta de diamante faz-se um desbaste no cristal, aplicando em seguida

um delineador para revelar a junção. Pode-se ver, por trigonometria simples, qual a relação entre a profundidade medida e a profundidade de junção (x_j) em função do ângulo de polimento.



(fig. 1.2)

FIGURA 1.2 - Ilustração da técnica utilizado para medir junção pelo método (a) de clivagem; (b) de polimento em ângulo.

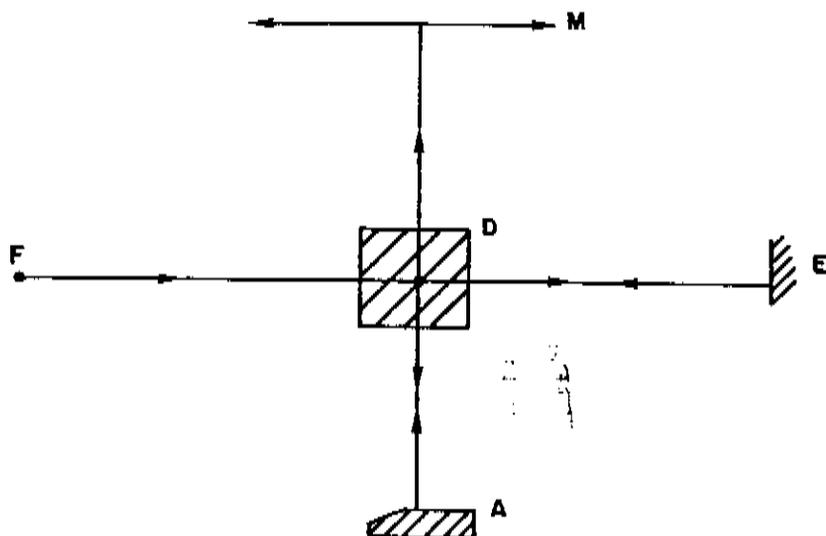
Devido a colagem do cristal e ao próprio polimento insere-se erros no ângulo de polimento, que "a priori" deveria ser o mesmo que o da inclinação da mesa. Para uma maior precisão na medida da profundidade de junção, faz-se uso do microscópio interferencial por reflexão.

O princípio do microscópio interferencial por reflexão está ilustrado na figura 1.3.

Um feixe de luz monocromática partindo da fonte F é dividido, por um cubo divisor de feixe, D , em dois outros. Um

refletindo no espelho E e outro refletindo no objeto em análise A. Devido a diferença de caminho óptico percorrido por estes dois feixes eles, ao se recombinarem, produzem anulação e reforço de ondas formando franjas de interferências que são vistas e fotografadas por uma máquina fotográfica acoplada ao microscópio M.

A profundidade de junção é dada por $x_j = \frac{\lambda}{2} \cdot n$, onde λ é o comprimento de onda da luz utilizada para medida e n é o número de franjas deslocadas devido a depressão produzida da não planicidade do objeto. O erro de medida é menor que $\lambda/4$.



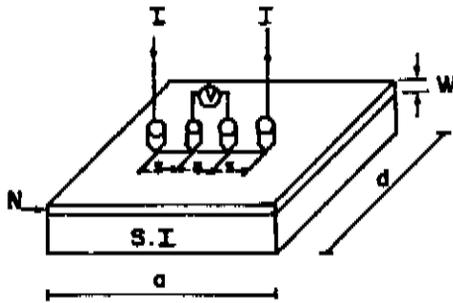
(fig. 1.3)

FIGURA 1.3 - Princípio de funcionamento do microscópio interferencial por reflexão.

c) Prova de quatro-pontas lineares

Este método é utilizado para se medir a resistividade de de folha do cristal semiconductor. Consiste em colocar sobre o cristal, quatro pontas (normalmente de tungstênio) i-

qualmente espaçadas entre si. Passando uma dada corrente nas pontas externas, resulta uma d.d.p. entre o par interno que é medida, como mostrado na figura 1.4.



(fig. 1.4)

FIGURA 1.4 - Medida de resistividade pelo método de prova de quatro-pontas lineares.

Uma camada difundida (ou crescida) pode ser considerada como uma camada fina tendo um contorno isolante com respeito ao material do cristal.

A resistividade de folha para uma amostra retangular é dada por:

$$\rho_{\Delta} = \frac{V}{I} C \left(\frac{a}{d} ; \frac{d}{s} \right) \quad (1.5)$$

de acordo com F. M. Smits⁴ onde:

a é o comprimento da amostra

d é a largura da amostra

s é o espaçamento entre as pontas

w é a espessura da camada difundida ou crescida

$C(a/d; d/s)$ é uma correção dependente da geometria da amostra.

No caso de $w < .4s$, podemos avaliar a resistividade

da camada com um erro menor que $.5 \times 10^{-4} \rho_{\Delta}$.

Foi também mostrado por L.B.Valdés⁵ que se $w < 0.1 \Delta$ e as dimensões do cristal forem $> 20 \Delta$, a resistividade e a resistividade de folha são dadas, respectivamente por:

$$\rho = 4.53 w (V/I)$$

$$\rho_{\Delta} = 4.53 (V/I) = \frac{\pi}{\ln 2} (V/I)$$

A correção mencionada na equação 1.5 está mostrada na tabela abaixo:

d/Δ	$a/d = 1$	$a/d = 2$	$a/d = 3$	$a/d = 4$
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	4.5324	4.5324

TABELA 1.1 - Fator de correção C para medida de resistividade de de folha com prova de quatro-pontas.⁴

d) Efeito Hall-van der Pauw

O efeito Hall é utilizado na caracterização do semicondutor para medir a concentração de portadores, resistividade e/ou mobilidade dos portadores.

Quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra onde está-se aplicando corrente, um campo elétrico E_H é gerado perpendicularmente ao campo magnético e a corrente. Este é diretamente proporcional ao produto da intensidade de corrente e a indução magnética. Portanto,

$$E_H = R_H \cdot I \cdot B / A$$

onde R_H é o coeficiente de Hall, I é a corrente através da amostra, A é a área de seção reta da amostra e B a indução magnética.

No experimento, o que se determina é a voltagem de Hall (V_H). Sendo d a distância entre os contatos onde se mede V_H e w a espessura da amostra, temos:

$$\begin{aligned} V_H &= E_H \cdot d \\ &= R_H \cdot B \cdot I \cdot d / w \cdot d \\ &= R_H \cdot B \cdot I / w \end{aligned}$$

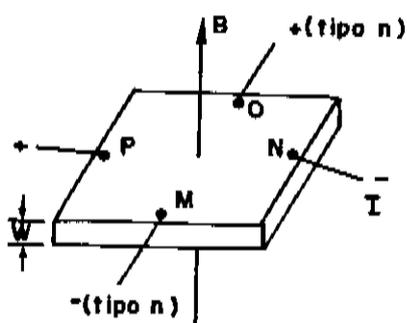
A geometria está mostrada na figura 1.5.

Através da constante de Hall pode-se medir o tipo e a concentração de portadores. Uma teoria simples prediz que:

$$R_H = \frac{-1}{nq} , \frac{1}{pq}$$

onde q é a carga do elétron e n ou p é a densidade de portadores. Se a convenção de sinal da figura 1.5 for seguida R_H

é negativa para tipo-n, e positiva para tipo-p.



(fig. 1.5)

FIGURA 1.5 - Esquema de contatos sobre uma amostra para medição de efeito Hall-van der Pauw.

A mobilidade Hall é dada por:

$$\mu_H \equiv \frac{R_H}{\rho}$$

onde ρ é a resistividade da amostra.

A colocação de pequenos contatos em partes arbitrârias na periferia do cristal, como ilustrado na figura 1.5, foi introduzida por L.J.van der Pauw⁶ para se medir a resistivida de e a constante de Hall.

Aplicando uma corrente (I_{MN}) entre os contatos M e N e medindo a diferença de potencial ($V_P - V_O$) entre os contatos P e O define-se a resistência $R_{MN,OP}$ igual a:

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \quad (1.6)$$

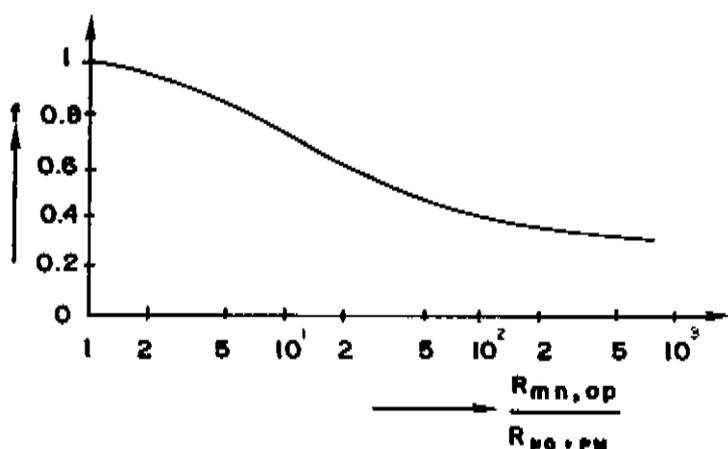
analogamente:

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \quad (1.7)$$

A partir destas duas definições, a resistividade $\bar{\rho}$ dada por:

$$\bar{\rho} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot w \cdot \left(\frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \right) \cdot f \left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right)$$

onde $f \left(\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right)$ é um fator de correção sendo uma função apenas do raio $\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}$. O seu comportamento pode ser visto na figura 1.6.



(fig. 1.6)

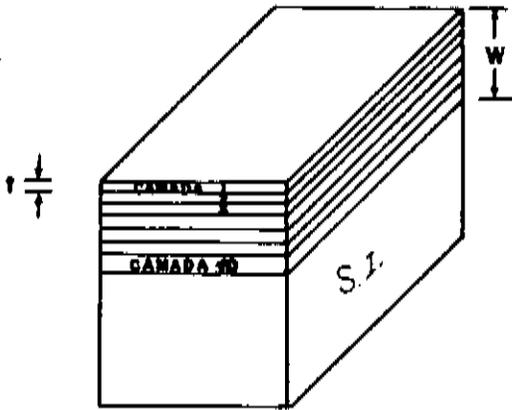
FIGURA 1.6 - Gráfico da relação existente entre o fator de correção f e o raio $\frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}}$.

e) Perfil de concentração usando efeito Hall.

No caso de amostras em que a concentração varia com a profundidade, o efeito Hall determina apenas a concentração média de portadores.

Para levantar o perfil de concentração, faz-se efeito Hall e ataque químico subsequentes, devendo-se idealizar a camada (w) como sendo formada por m subcamadas de es-

grossura ($\delta w = t$) com uma concentração de portadores n_m . A figura 1.7 dá uma melhor comparação desta idealização.



(fig. 1.7)

FIGURA 1.7 - Idealização de subdivisões de uma camada difundida para media de perfil de concentração usando o efeito Hall.

A concentração media por efeito Hall pode ser expressa como:

$$\bar{n}_1 = \frac{\sum t \cdot n_i}{w} \quad i = 1, m \quad (1.8)$$

onde w é a espessura total da camada, t é a espessura de cada camada, n_i é a concentração de portadores de cada camada e \bar{n}_1 é a concentração média de portadores media por efeito Hall.

Retirando a camada 1 e fazendo nova media de concentração, teremos:

$$\bar{n}_2 = \frac{\sum t \cdot n_i}{w - t} \quad i = 2, m \quad (1.9)$$

Reescrevendo a equação 1.8 em termos de \bar{n}_2 usando

a equação 1.9, fica:

$$w \cdot \bar{n}_1 = t \cdot n_1 + (w-t) \cdot \bar{n}_2$$

Então,

$$n_1 = \frac{w \cdot \bar{n}_1 - (w-t) \cdot \bar{n}_2}{t}$$

Generalizando, podemos encontrar uma relação de recorrência para a concentração de portadores de uma camada i qualquer.

$$n_i = \frac{w_A \cdot \bar{n}_A - w_P \cdot \bar{n}_P}{w_A - w_P}$$

onde w_A, w_P é a espessura da camada antes e após o ataque químico, respectivamente e \bar{n}_A, \bar{n}_P é a concentração medida por efeito Hall antes e após o ataque químico, respectivamente.

f) Medida de capacitância-voltagem.

Devido a variação da camada de depleção com a voltagem aplicada seja numa junção metal-semicondutor, junção p-n, ou numa estrutura MIS, podemos fazer um estudo do perfil de concentração de portadores.

De uma forma simples, a camada de depleção, quando uma d.d.p. (V) é aplicada nos extremos de uma barreira Schottky, é escrita como:

$$w_D = (2 \cdot \epsilon_S \cdot (V_D - V) / qn)^{1/2}$$

onde ϵ_S é a permissividade do meio; V_D é o potencial de contato do material; q é a carga do elétron; n é a concentração de portadores do semicondutor.

A carga espacial criada na camada de depleção é:

$$Q_{CE} = qnw_D A = (2q\epsilon_S n (V_D - V))^{1/2} \cdot A$$

onde A é a área de contato da barreira Schottky.

A capacitância C é:

$$C = \frac{|\partial Q_{CE}|}{\partial V} = A \cdot (q \epsilon_S n / 2(V_D - V))^{1/2} = \epsilon_S A / w_D \quad (1.10)$$

Esta equação pode ser modificada e escrita na forma:

$$\frac{A^2}{C^2} = \frac{2(V_D - V)}{q \epsilon_S n}$$

derivando em relação a V , temos:

$$\frac{-d(A^2/C^2)}{dV} = 2/q \epsilon_S n$$

ou

$$n = -(2/q \epsilon_S) \cdot (d(A^2/C^2)/dV)^{-1}$$

Medindo $C \times V$ e fazendo um gráfico de $A^2/C^2 \times V$ podemos determinar a concentração de portadores à profundidade $x = w_D$ que é função da capacitância medida. (equação 1.10)

g) C-V eletroquímico (Polaron)

O Polaron é um instrumento que permite medir o perfil de concentração automaticamente. Consiste basicamente de uma célula eletroquímica, uma fonte de luz monocromática, e aparelhos medidores de C-V, acoplados a um micro-computador e a um traçador de gráfico.

O perfil de concentração é feito a partir de quatro equações relacionadas aos parâmetros instrumentais, que são:

1) Concentração líquida de portadores

$$N_D - N_A = \frac{2 \epsilon_S}{q} \frac{\delta V}{\delta (w_D^2)}$$

onde δV é a componente de modulação do potencial (100 mV rms, 30 Hz).

2) Camada de depleção

$$w_D = \epsilon_S A / C$$

onde C é a capacitância (sinal de teste: 50 mV, 3KHz) e A é a área do contato Schottky (circular, com 1 mm. de diâmetro).

3) Camada removida

$$w_R = \frac{M}{NFDA} \int I dt$$

onde M é o peso molecular, D a densidade do semiconductor, N o número de portadores de cargas transferidos por molécula dissolvida, F Faraday e I a corrente de dissolução instantânea.

4) Espessura em análise

$$x = w_D + w_R$$

TÉCNICA DE DIFUSÃO UTILIZANDO EMULSÃO DOPADA

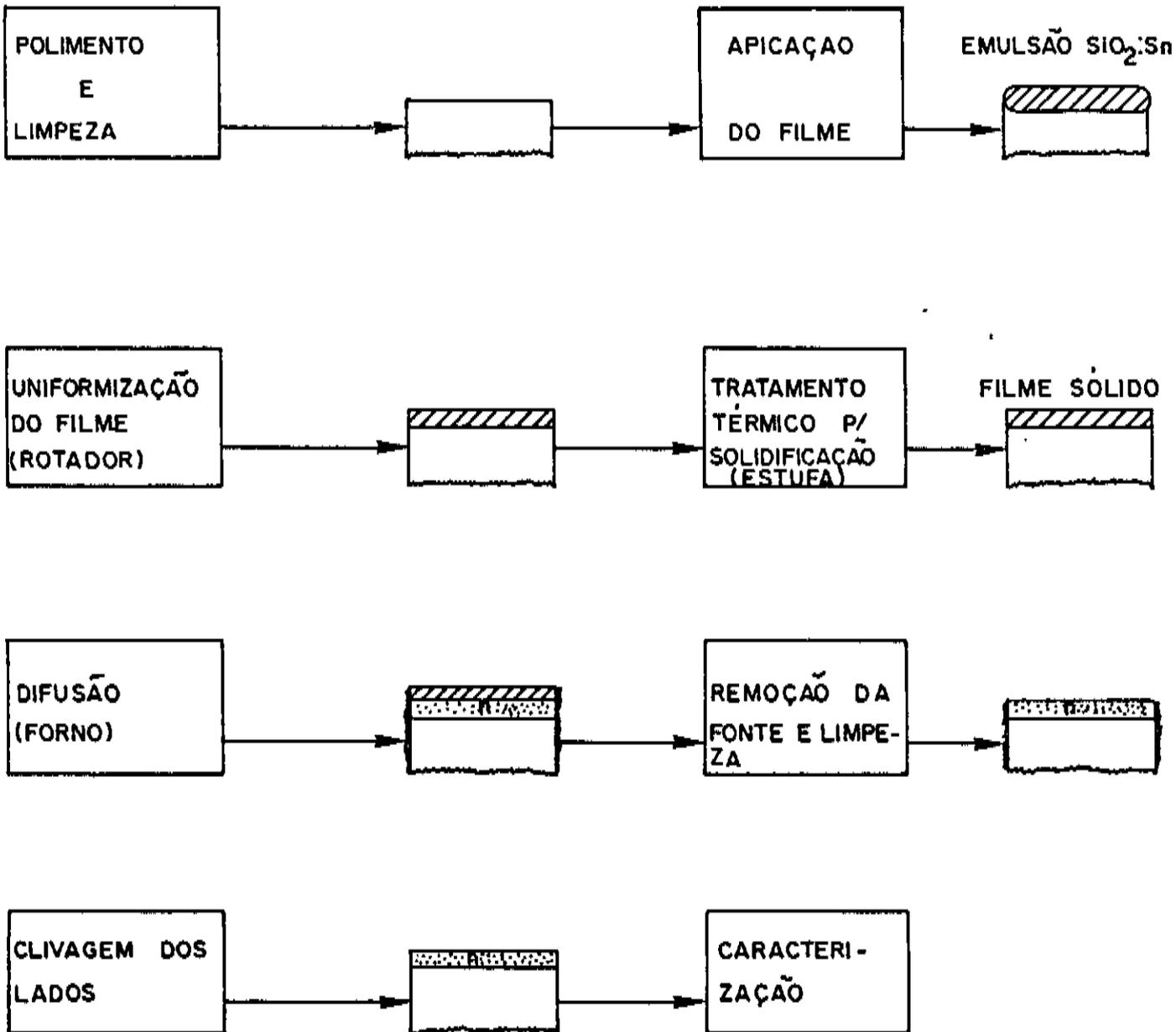
Sobre o cristal polido e limpo aplica-se com um conta-gotas , a emulsão dopada que é espalhada sobre o cristal por um rotador. Um tratamento térmico adequado na estufa, faz o solvente evaporar, produzindo um filme sólido. O sistema filme-cristal segue para o forno ocorrendo difusão das impurezas do filme para o cristal em consequência do gradiente de concentração existente. Após a difusão, a fonte é removida por um ataque químico.

Esta técnica pode ser esquematizada pelo seguinte

resumo:

RESUMO ESQUEMÁTICO DA TÉCNICA DE DIFUSÃO POR FILME
DOPADO

CRISTAL - p
ou
CRISTAL - Cr(Si)



CAPÍTULO II

PREPARAÇÃO DOS CRISTAIS

a. Polimento e limpeza

A pastilha semicondutora é polida com uma solução de Br-metanol (3%-5%). Esta solução é derramada em uma cuba contendo um pano de polimento aderido ao seu fundo plano. A pastilha está presa a uma peça cilíndrica de aço e o polimento é feito movendo-se o cilindro na forma de oito, de modo que o polimento fique uniforme em todo o cristal. De tempos em tempos, verifica-se a qualidade da superfície polida e a espessura da pastilha, diminuindo, então, a concentração da solução de Br-metanol. Quando a pastilha estiver com aproximadamente 400 μm de espessura e a qualidade da superfície polida sem defeitos macroscópicos, retira-se a pastilha do cilindro clivando-a nas dimensões $0.8 \times 0.8 \text{ cm}^2$.

Antes da aplicação da fonte de difusão, estes cristais passam por uma limpeza orgânica e um ataque químico superficial que passaremos a descrever:

- i) Passa-se uma haste com algodão, embebido com tricloro-etileno, levemente sobre o cristal de modo a retirar pequenos resíduos de gordura que possam existir na superfície;
- ii) 15 min. em tricloro-etileno quente ($\sim 60^\circ\text{C}$);
- iii) 15 min. em acetona quente ($\sim 60^\circ\text{C}$), para remoção do tricloro-etileno;
- iv) 15 min. em metanol quente ($\sim 60^\circ\text{C}$), para remoção da acetona;
- v) lava-se com isopropanol;
- vi) seca-se com fluxo de N_2 (ultra-puro);
- vii) 1 min. em H_2SO_4 ;
- viii) 1 min. em $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (10:1:1);

- ix) lava-se abundantemente com água deionizada (H_2ODI);
- x) seca-se com fluxo de N_2 (ultra-puro).

b. Preparação e aplicação da fonte de impurezas

Duas fontes de dopantes foram testadas: (1) TINSILICAFILM (EMULSITONE Co., E.U.A.) e (2) solução DEMESOL (DEMETRON Inc., R.F.A.); mais tarde dissolveu-se Gálio nestas fontes, por motivos que serão explicados no decorrer do trabalho. A composição destas fontes são confidenciais; no entanto, essencialmente são compostas por um filme base (normalmente éster ácido de silício), uma componente de reação (p.ex: HCl , H_2O), um dopante (na forma de sal) e um solvente (p .ex: etanol).

Com o cristal clivado e limpo, a emulsão líquida é aplicada sobre este com um conta-gotas (1 gota) sendo espalhada com a ajuda de um rotador, produzindo um filme basicamente uniforme sobre o cristal. Um tratamento térmico a $300^{\circ}C$ por 15 minutos numa estufa se faz necessário, para a evaporação do solvente.

FORNO DE DIFUSÃO E ACESSÓRIOS

O forno utilizado para difusão é um forno da VARIAN, mod. 1027, de uma zona, tubular, de aproximadamente 60 cm. de comprimento e 5.5 cm. de diâmetro interno com 15 derivações ; controlado por um controlador BARBER-COLMAN, mod. 524 . O perfil de temperatura é ajustado por resistências de derivação externa.

Ao longo do forno é colocado um tubo de quartzo contendo nas extremidades, duas tampas de vidro que são conectadas, por intermédio de um tubo de teflon, a um fluxômetro e a um borbulhador.

Dois tubos de diferentes geometrias, foram usados

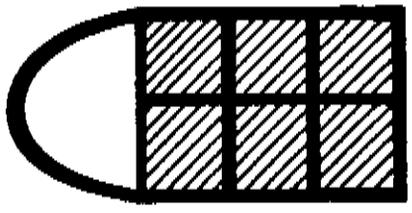
no decurso deste trabalho. O primeiro, fig 2.1a, de aproximadamente 80 cm. de comprimento, com 4.5 cm. de diâmetro externo e 4.0 cm. de diâmetro interno, foi utilizado na maioria dos experimentos. Devido ao mau projeto, este forno impossibilitava a medida de temperatura simultaneamente com a experiência. Para se medir a temperatura, necessitava-se retirar o tubo de teflon da tampa de vidro de saída de gás introduzindo, através desta, um termopar. Devido a variação ocasionada pela retirada do tubo de Teflon a temperatura medida continha um erro avaliado em $\pm 5^{\circ}\text{C}$. A medida da temperatura era efetuada antes e após o experimento; e com um fluxo de N_2 de 0.5 l/min. a zona de temperatura constante era de ~ 9 cm.

O segundo tubo, figura 2.1b, de aproximadamente 100 cm. de comprimento, com 4.5 cm. de diâmetro externo e 4.0 cm. de diâmetro interno, contém um tubo capilar, com a extremidade interna selada, preso a tampa de vidro de entrada de gás. Neste tubo capilar está introduzido um termopar que fica localizado na zona de temperatura constante, permitindo a medida da temperatura ao mesmo tempo que a difusão é realizada. Com um fluxo de N_2 de 0.5 l/min. a zona de temperatura constante é de ~ 5 cm.

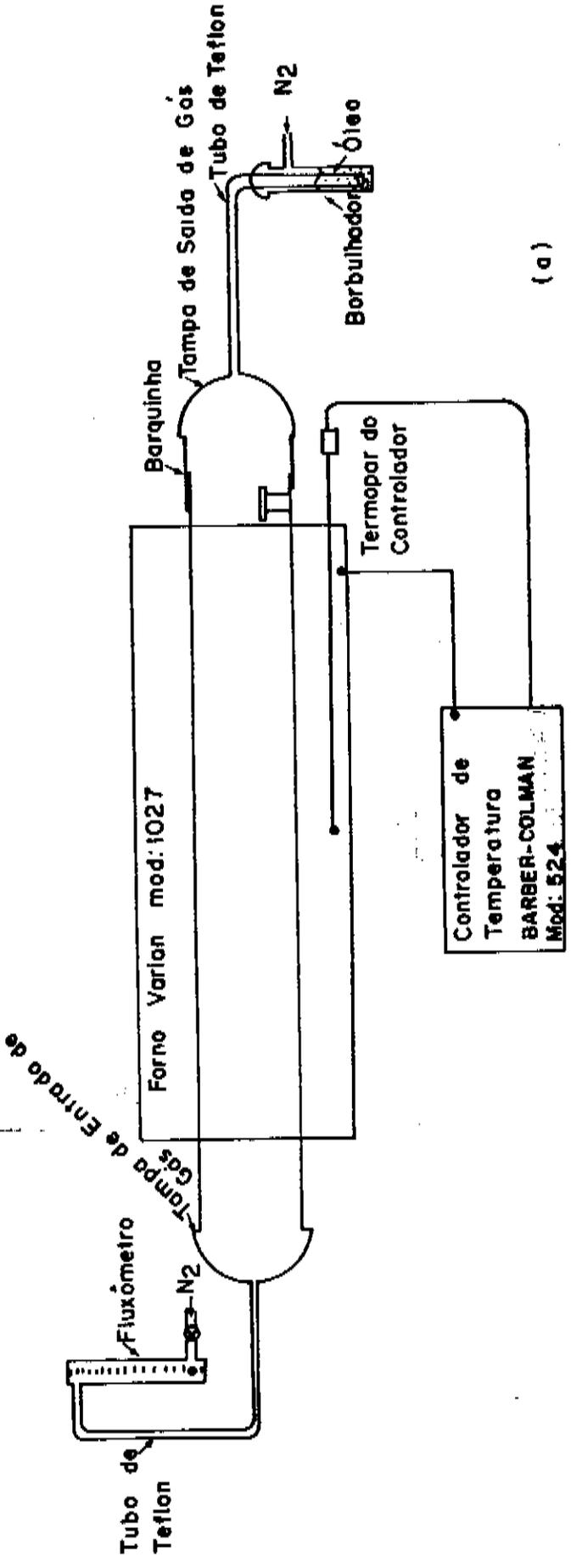
A barquinha, figura 2.2, é feita de quartzo, com 3.5 cm. de comprimento e 2.5 cm. de largura, está dividida em 6 compartimentos de dimensões $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Esta, é empurrada por um bastão de vidro de 61 cm. de comprimento, após a retirada da tampa de vidro de saída de gás.

PROCEDIMENTOS NA COLOCAÇÃO E 'RETIRADA DOS CRISTAIS DO FORNO

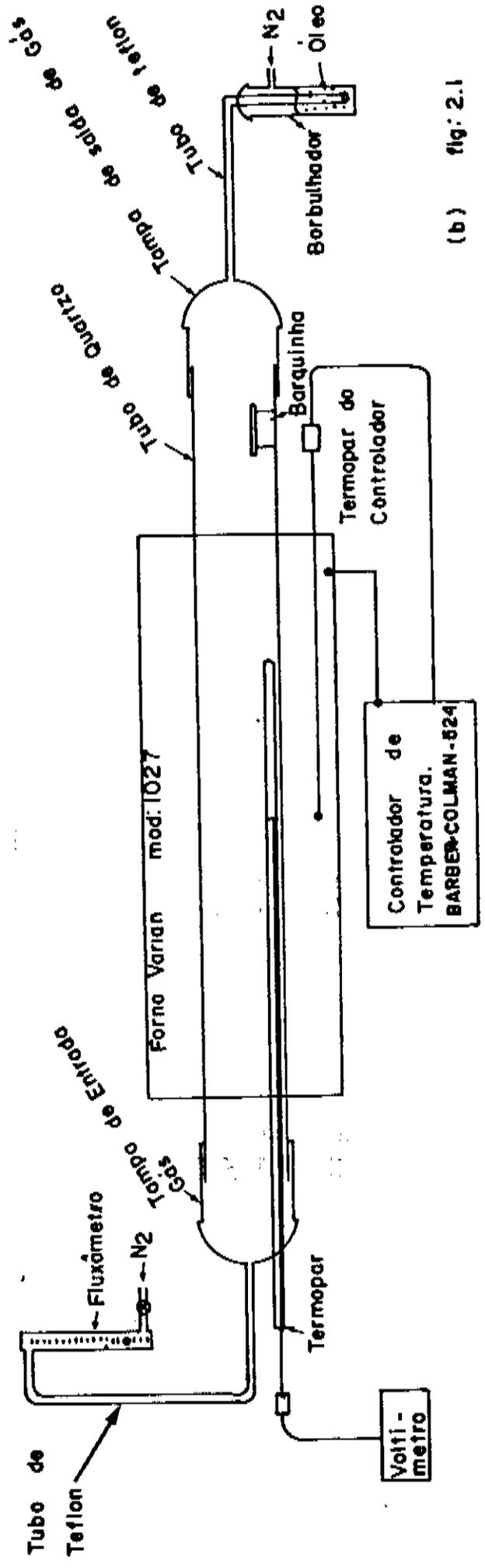
Após a limpeza dos cristais, a aplicação da fonte de impurezas e do tratamento térmico, na estufa, o(s) cristal



(Fig. 2.2)



(a)



(b) fig: 2.1

(is) é(são) colocado(s) na barquinha. Utilizamos várias formas diferentes para posicioná-los: em sanduíche (um cristal sobre outro com a fonte no meio), fonte em contato com a barquinha e fonte em contato com o ambiente de N_2 . Este último foi o escolhido para dar continuidade ao experimento, pois aparenta ser o mais reprodutivo e resultou em difusões mais profundas.

Retirando-se a tampa de saída de gás, a barquinha é posicionada na boca do tubo ficando aí por 5 min. Com a ajuda do bastão de vidro ela é empurrada vagarosamente até a boca do forno fazendo aí um novo tratamento térmico na fonte, por mais 10 min. (Esta posição é variável conforme a temperatura no centro do forno), sendo então empurrada vagarosamente até a zona onde o perfil do forno é plano. Após o tempo necessário para se efetuar a difusão, a barquinha é retirada vagarosamente do interior do forno, ficando aproximadamente 15 min. na boca do tubo para resfriar.

RETIRADA DA FONTE DE IMPUREZAS E PROCEDIMENTOS FINAIS

Após a difusão, os cristais passam por uma limpeza, para retirada da fonte e possíveis formas metálicas existentes na superfície. Esta limpeza é feita segundo a sequência:

- i) 5 min. em HF, com agitação;
- ii) 15 min. em HCl quente ($\sim 60^\circ\text{C}$);
- iii) lava-se abundantemente com H_2O DI;
- iv) seca-se em fluxo de N_2 (ultra-puro)

Após esta limpeza o(s) cristal(is) está(ão) pronto(s) para ser(em) caracterizado(s). Com o intuito de evitarmos possíveis erros durante a caracterização, retiramos aproximadamente 1 mm. de cada borda do cristal. Algumas vezes, esta sequência foi invertida; ou seja, primeiro retiramos um pedaço do cristal (logo após a difusão) para medirmos a profundidade de

junção e caracterizarmos o filme; somente após esta caracterização foi feita a limpeza para retirada da fonte.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

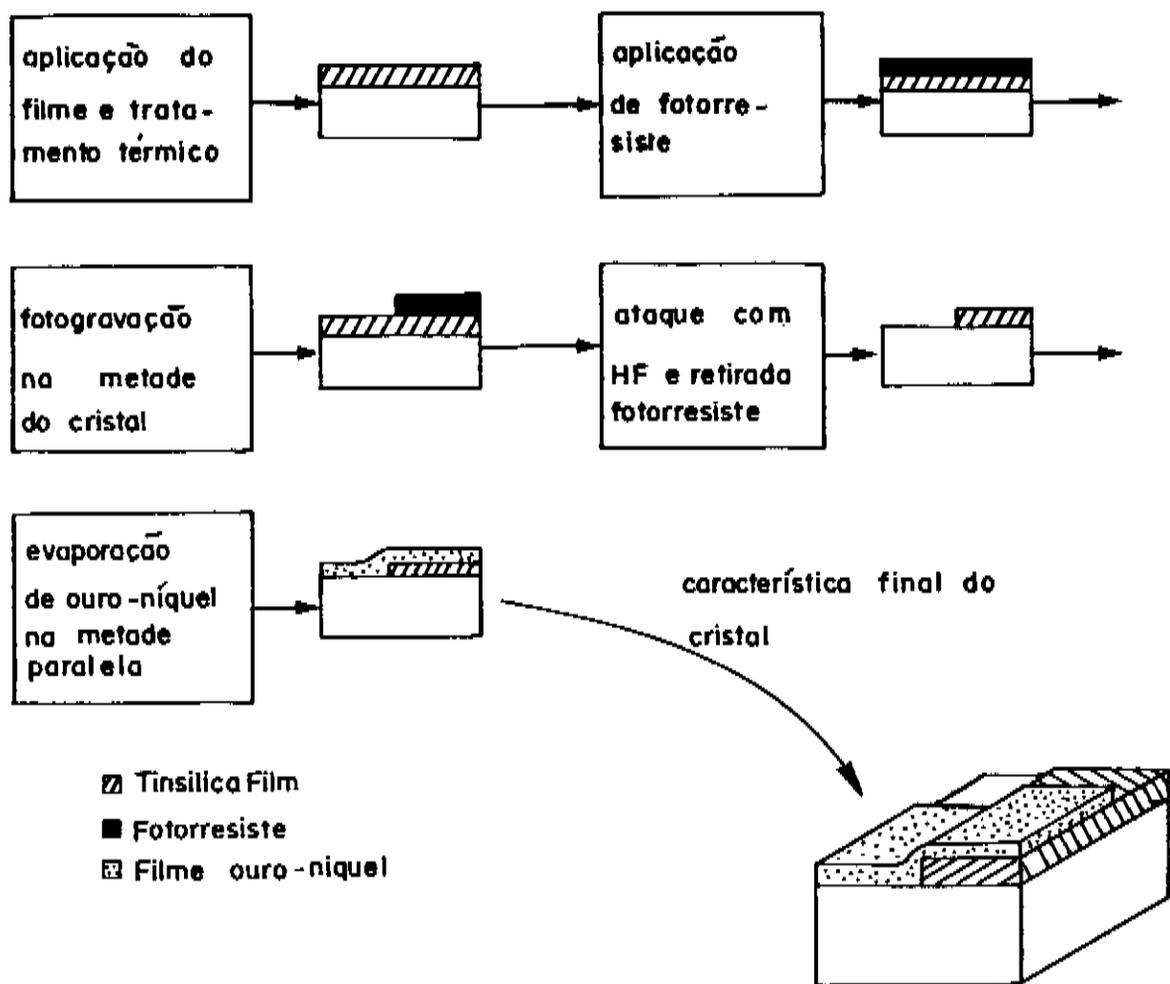
Foram feitos 203 experimentos sendo 177 no primeiro tubo e o restante no segundo. Durante este trabalho foram utilizados 2 substratos de GaAs:Cr ((100), $\rho \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$, MCP), 1 substrato GaAs:p ((100), $\rho \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e 4 cristais {3 GaAs:Ge, 1 GaAs não dopado} crescido por LPE.

a) Sistema inicial - (primeiro tubo)

1 - Primeira fase

Iniciamos este trabalho utilizando a fonte TINSILICA FILM (experimentada em 70 cristais). A dificuldade encontrada na uniformização e no rompimento do filme após tratamento térmico, levou-nos a diluir a fonte TINSILICAFILM em etanol e fazer um estudo da uniformização desta. A velocidade angular do rotador que resultava em melhor uniformidade estava entre 5.000 - 7.000 r.p.m.

O filme de SiO_2 sendo transparente e muito fino, introduz perturbações na franja de interferência, e por essa razão, a tentativa de se medir a espessura do filme com o microscópio interferencial por reflexão, ou microscópio eletrônico usando a fonte TINSILICAFILM + etanol (1:1) - 6.000 r.p.m. foi em vão. Uma técnica diferente foi testada, evaporando uma fina camada de ouro-níquel sobre parte do filme e medindo no microscópio interferencial por reflexão a diferença de espessura entre o filme metálico sobre o cristal e sobre o filme de SiO_2 . Esta técnica apresentou um bom desempenho e pode ser resumida segundo o seguinte esquema:



Assim, a espessura do filme de SiO_2 medida foi de $\sim 1.400 \text{ \AA}$, para a característica de aplicação do filme citada anteriormente.

As primeiras difusões realizadas nos cristais de GaAs-p ($p \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) não mostraram mudança de tipo do cristal caracterizando assim, uma concentração de doadores menor que $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Nas primeiras difusões realizadas em cristais semicondutores (dopados com Cr), foram obtidas junções rasas. Entretanto, a superfície dos cristais se apresentavam plena de defeitos. Uma inspeção visual destes defeitos mostraram que eles era devidos ao rompimento do filme de SiO_2 .

A fim de melhorar a qualidade do filme, numa primei-

ra tentativa, adicionamos mais SiO_2 através da emulsão de TIN SILICAFILM:SILICAFILM:etanol (1:1:1) tratada a 100°C (aquecida juntamente com a estufa) durante 15 min. Conseguimos reduzir os defeitos do filme obtido sem, contudo, eliminá-los totalmente.

Na figura (3.1) temos o que foram tipicamente as junções obtidas. Note-se que se trata de uma junção irregular.

Estas junções foram reveladas com uma solução de $\text{KOH} + \text{KAu}(\text{CN})_4 + \text{H}_2\text{O}$ (20g.:73ml.:100ml.) em cristais polidos em ângulo.

Vale a pena mencionar, que durante esta fase, os cristais eram colocados no forno com outros cristais sobre eles a fim de formar um "sanduíche" com o filme de SiO_2 no intuito de evitar evaporações indesejáveis a partir do filme.

2 - Segunda fase

Com o aprimoramento do tratamento térmico (200°C , 20 min, com rampa lenta de temperatura mais um tratamento térmico no forno em aproximadamente 600°C por 30 min), conseguimos junções regulares em cristais S.I e GaAs-p e poucos defeitos superficiais; porém sem muita repetibilidade.

A resistência de folha (medida pelo método de quatro pontas) estava na ordem de $100 \Omega/\square$; a resistividade, mobilidade e concentração de portadores medida por efeito Hall - Van der Pauw era de $\rho \sim 10^{-2} \Omega\text{-cm}$, $\mu \sim 500 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ e $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente.

Os resultados das profundidades de junções da primeira e segunda fase, estão mostradas nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente.

3 - Terceira fase

Verificamos que havia uma diferença na profundidade de junção na parte do cristal que ficava fora e na que ficava dentro do "sanduíche" (dentro do sanduíche a junção era mais rasa). Figura (3.2).

FIGURA 3.1 - MICROFOTOGRAFIA DA JUNÇÃO DA AMOSTRA 1



FIGURA 3.1 - POLIMENTO EM ÂNGULO

FIGURA 3.1 - Microfotografia da junção obtida na amostra 1 (técnica de polimento em ângulo) ($\times 1120$).



FIGURA 3.2 - Microfotografia apresentando diferença na junção entre a parte dentro e fora do "sanduíche" na amostra CR141 (técnica de polimento em ângulo) ($\times 1120$)

TABELA 3.1 - Dados das profundidade de junções da primeira fase

CRISTAL	SUBS.	FONTE	T(°C)	$\frac{I}{T} \times 10^{-3} (K^{-1})$	t(s)	x(μm) medido ópticamente	OBSERVAÇÃO
AMOSTRA 1	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	775	.954	57600	0.4	filme contra a barquinha
A1	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	946	.820	3600	0.5	
A3	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:2)	946	.820	3600	0.2	
A4	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	946	.820	3600	0.5	
12	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.9	"sanduíche"
12L	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.6	"sanduíche"
122L	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.7	"sanduíche"

TABELA 3.2 - Dados das profundidades de junções da segunda fase

CRISTAL	SUBS.	FONTE	T (°C)	$\frac{1}{T} \times 10^{-3} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	t (s)	x (μm) medido ópticamente	OBSERVAÇÃO
CR13	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.8	"sanduíche"
CR131	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.7	"sanduíche"
P13	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3600	0.2	"sanduíche"
CR14	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3900	0.8	"sanduíche"
CR141	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:1:1)	959	.811	3900	0.1 e 0,4	"sanduíche"
CR17	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:2:2)	862	.881	3600	0.2	protegido com SiO_2 +"sanduíche"
CR18	S.I.	SnO_2 + SiO_2 (1:1)	959	.811	3600	0.7	protegido com SiO_2 +"sanduíche"
P18	p	SnO_2 + SiO_2 (1:1)	959	.811	3600	0.4	protegido com SiO_2 +"sanduíche"
CR19	S.I.	TIN+SIL+ETA(1:10:10)	960	.811	3600	0.7	protegido com SiO_2
P19	p	TIN+SIL+ETA(1:10:10)	960	.811	3600	0.1	protegido com SiO_2
CR22	S.I.	SnO_2 + SiO_2 (1:1)	912	.843	3600	0.6	"sanduíche"
CR1411.26	S.I.	TIN	911	.844	3600	0.1	interfase de SiO_2 +"sanduíche"
P27	S.I.	TIN	951	.816	3600	0.2	interfase de SiO_2 +"sanduíche"

Medidas de Espectroscopia de Massa por Íon Secundário (SIMS)[†], na tentativa de levantar o perfil de Sn difundido, foram feitas em três cristais. Duas novas informações foram obtidas:

- i) Houve uma mudança na composição superficial do material, indicando falta de gálio;
- ii) O perfil de Sn caiu rapidamente; mostrando que, provavelmente o que víamos na profundidade de junção revelada por polimento em ângulo, não era só devida ao Sn.

Uma análise qualitativa do filme-fonte, feito a partir de um experimento de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA)^{††}, apresentou uma fina camada de gálio acima deste, após a difusão.

A partir deste resultado e daqueles obtidos por SIMS, resolvemos diluir um sal de gálio (*Ga+Br+etanol*) no filme de SiO_2 (para evitar o gradiente de concentração), além de utilizar a solução Demesol (a mudança de fabricante ocorreu, devida a deterioração de uma das fontes de TIN-SILICAFILM).

Para verificar a contaminação de Br e a quantidade de gálio dissolvido no filme, novos experimentos ESCA foram realizados. Inicialmente, fizemos um tratamento térmico à 600 °C por 30 min. em um filme com gálio e em outro sem gálio. Resultados semi-quantitativos são apresentados na figura 3.3, mostrando haver uma proporção de gálio bem maior no filme onde se dissolveu gálio. Como era esperado, nenhuma contaminação por parte do Bromo foi detetada.

[†] agradeço ao Prof. Farah por estas medidas

^{††} agradeço à Profa. Sandra por estas análises

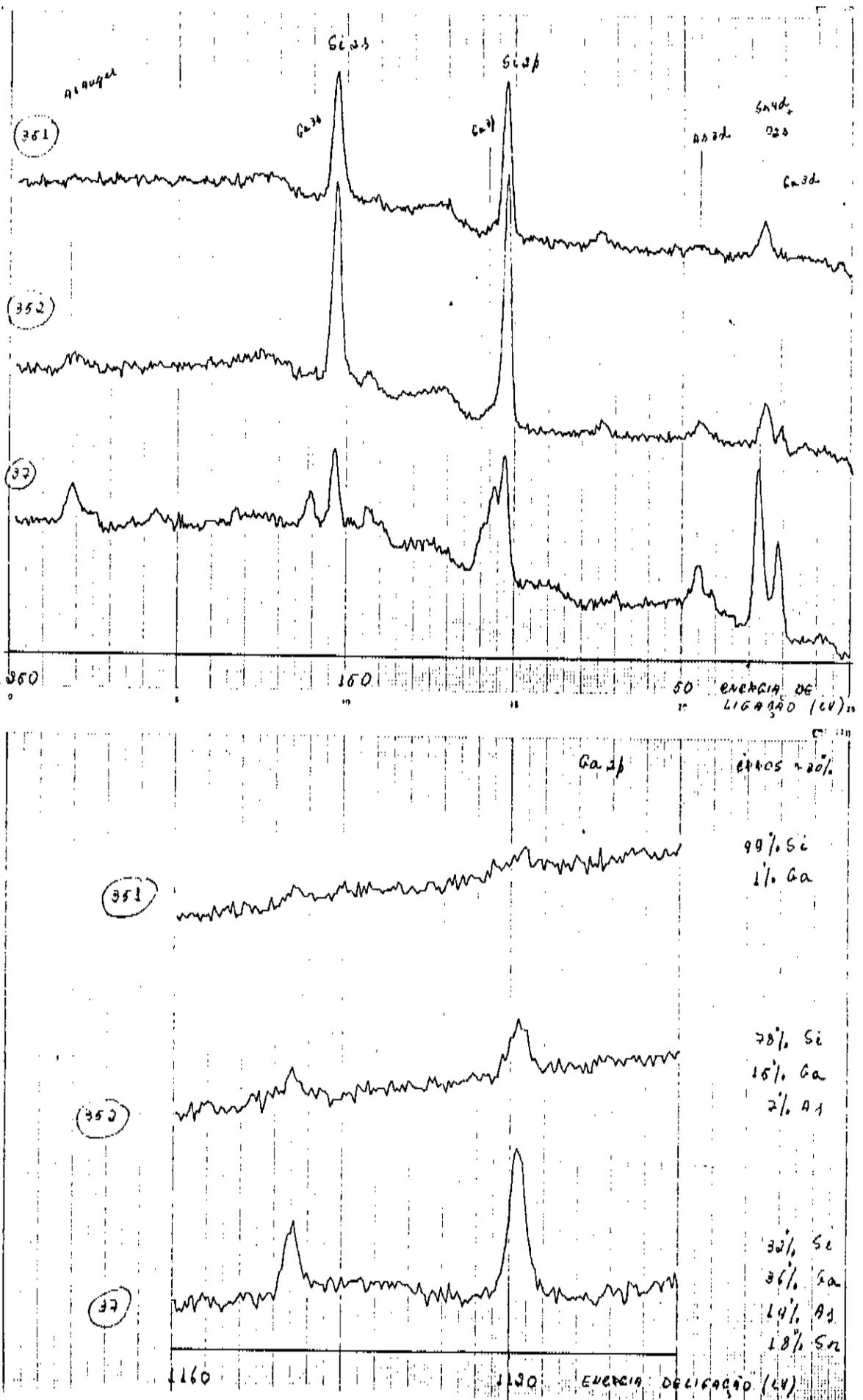


FIGURA 3.3 - Espectros dos filmes analisados por ESCA; (351) - filme DEMESOL tratado a 600°C , (352) - filme DEMESOL com Ga tratado a 600°C , (37) - filme DEMESOL com Ga e Sn tratado a 900°C .

Assim, realizamos uma difusão à 900 °C por 30 min. utilizando gálio dissolvido na fonte de impurezas, seguindo para um experimento com ESCA. Os resultados semi-quantitativos (figura 3.3), mostram haver um crescimento na concentração de gálio na fonte, após esta difusão, para aproximadamente duas vezes o valor desta concentração para 600 °C. Este aumento é esperado, sendo provavelmente o limite de solubilidade do gálio no SiO_2 à esta temperatura.

Um experimento, utilizando uma fonte sem gálio, também foi realizado à temperatura de 900 °C por 30 min. No entanto, não foi possível obter o resultado semi-quantitativo; porém, o resultado qualitativo obtido aparenta concordar com aquele obtido para a fonte com gálio à mesma temperatura.

Como o intuito inicial destes experimentos era apenas o de verificar a qualidade da fonte de impurezas antes e após a difusão, não podemos afirmar categoricamente as conclusões obtidas após a análise dos resultados. É importante frisar que os resultados semi-quantitativos foram obtidos à partir das análises qualitativas.

Vale a pena acrescentar que nenhuma impureza estranha às da fonte foi detectada pelas análises.

Com a nova fonte de impurezas em uso, necessitávamos controlar a uniformização e conhecer a espessura do filme, uma vez verificado que esta era também responsável pelo rompimento do filme no tratamento térmico.

As medidas de espessura dos filmes com Ga e sem Ga foram feitas, utilizando um elipsômetro. Para cada velocidade

angular, foram medidas as espessuras do filme em quatro cristais diferentes. As velocidades escolhidas para estas medidas foram 2000, 3000, 5000, 7000 e 10000 r.p.m. Um gráfico de espessura do filme x velocidade angular do rotador foi feito (figura 3.4).

Gráfico de Espessura do Filme Dopante x Rotação do Rotador

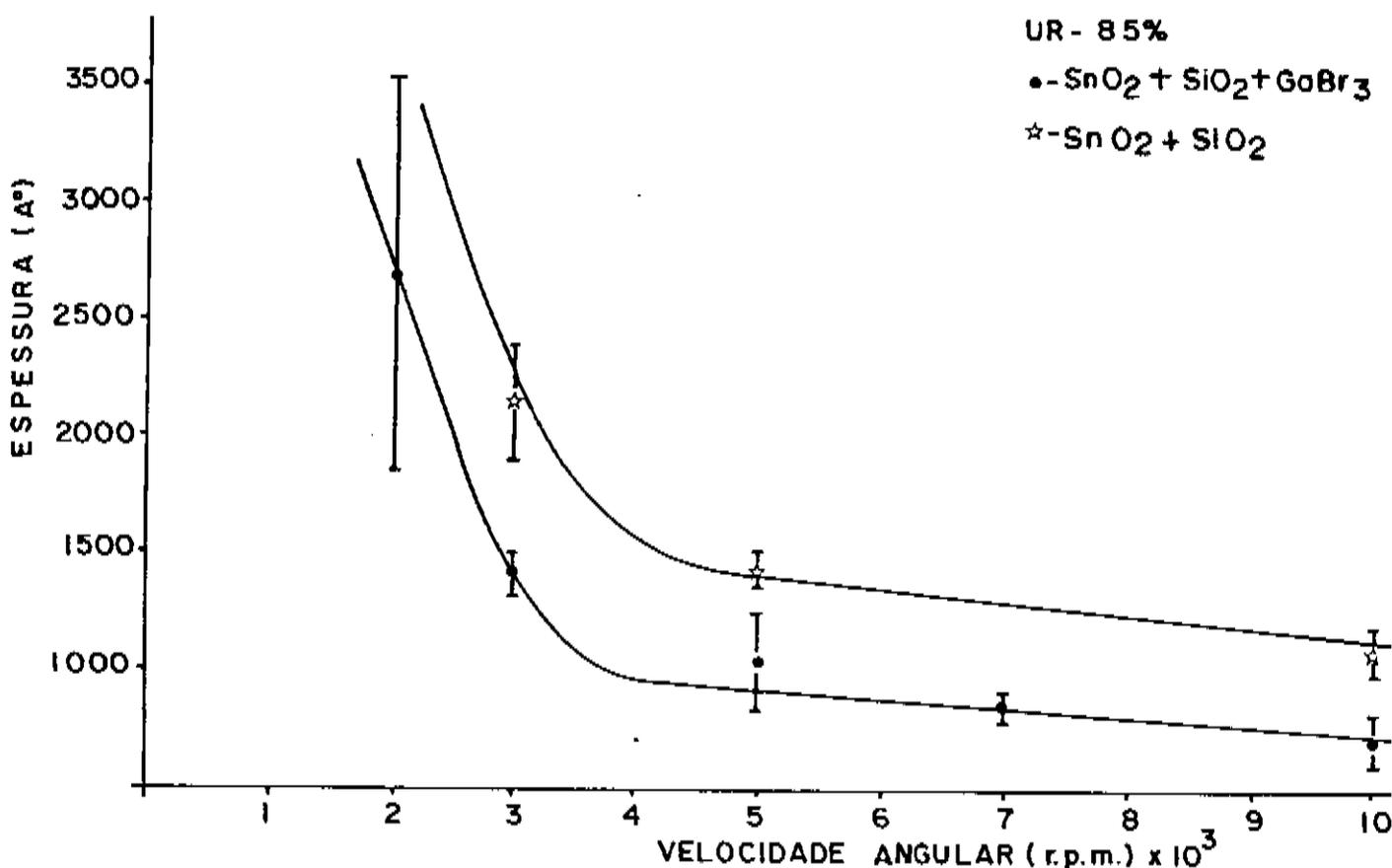


FIGURA 3.4 - Gráfico da variação da espessura do filme dopante em relação à velocidade angular do rotador (elipsômetro-CPQD).

As velocidades de 3000 r.p.m. para fontes com Ga e 5000 r.p.m. para fontes sem Ga foram as velocidades escolhidas; i) por terem uma pequena dispersão no valor da espessura; ii) por reproduzir a espessura medida anteriormente com fonte da EMULSITONE.

†agradeço a Ricardo Guerra pela ajuda nestas medidas.

Reiniciamos as difusões colocando os cristais no forno com o filme exposto ao ambiente de N_2 .

Devido a falta de cristais, muitos deles que apresentaram difusões irregulares e muitos defeitos superficiais foram repolidos e as dimensões dos cristais, ainda não difundidos, foram diminuídas.

Verificamos o aparecimento de micro-bolhas neste novo filme fortemente relacionado com a umidade relativa do ar. O tratamento térmico foi aprimorado para $300^\circ C$ por 15 min na estufa (com rampa térmica vagarosa). Pequenos defeitos superficiais com concentração variável segundo a umidade do ambiente, foram verificados após a difusão.

Devido às constantes panes no SIMS do I.F., passamos a medir o perfil de portadores utilizando o método de C-V. Contatos de alumínio em formas circulares e de diâmetros variados foram evaporados sobre os cristais D52, D53 e D53B para formar a barreira Schottky. O contato ôhmico foi feito com In e um tratamento térmico adequado. Os diodos mostraram uma voltagem de ruptura muito baixa (≈ 1.5 V) e corrente de fuga alta. Assim poucos pontos puderam ser medidos não nos dando uma curva de concentração passível de análise.

Resultados de profundidade de junção da terceira fase podem ser vistos na tabela 3.3.

b) Sistema atual - (segundo tubo)

1 - Quarta fase

O perfil de concentração de portadores, do cristal D57, foi obtido pelo método de efeito Hall com decapagem. O decapante utilizado foi ácido cítrico 50% + H_2O_2 30% (1:5) tendo uma taxa de ataque de $(100 \pm 5) \text{ \AA}/\text{min}$ à $23^\circ C$. Junto com este perfil,

TABELA 3.3 - Dados das profundidades de junções da terceira fase.

CRISTAL	SUBS.	FONTE	T (°C)	$\frac{1}{T} \times 10^{-3} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	t (s)	x (μm) medido opticamente	OBSERVAÇÃO
D14	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	791	.939	3600	1.6	
D15	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	791	.939	3600	0.6	
D23	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	882	.865	3600	0.3	protegido com SiO_2
D29	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	900	.852	3600	0.5	
D31	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	960	.810	900	1.8	
D41	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	990	.798	1020	0.4	
D49	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	887	.861	900	0.3	
D51	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	972	.803	900	0.6	
D52	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	1045	.758	900	1.1	
D52A	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	1045	.758	900	1.9	
D52B	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	1045	.758	900	5.1	substrato repolido
D53	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	993	.789	900	0.3	
D53A	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	993	.789	900	1.2	
D53B	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	993	.789	900	0.5	substrato repolido
D55	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	905	.848	900	0.3	
D55A	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	905	.848	900	0.3	
D55B	S.I.	$\text{SnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{GaBn}_3$ (1:1:1)	905	.848	900	0.4	substrato repolido

obtivemos também o perfil de mobilidade a partir da relação de recorrência:

$$\mu = \frac{1}{(w_A - w_P) \cdot n} \cdot (\bar{\mu}_A \cdot w_A \cdot \bar{n}_A - \bar{\mu}_P \cdot w_P \cdot \bar{n}_P) \quad (3.1)$$

onde w_A e w_P é a espessura da camada antes e após a difusão, n é a concentração de portadores da camada (obtida do perfil de concentração de portadores), $\bar{\mu}_A$ e $\bar{\mu}_P$ é a mobilidade Hall medida antes e após a decapagem.

Estes dois perfis são mostrados na figura 3.5 e 3.6, respectivamente. Podemos ver pela baixa mobilidade da superfície que a concentração total de impurezas deve ser muito alta. O perfil tende a $\sim 5000 \text{ cm}^2/Vs$, próximo à "junção" (que deve ser a mobilidade do substrato dopado com Cr).

Para verificar se o coeficiente de difusão era constante, os pontos experimentais deste perfil de concentração foram colocados num papel de probabilidade, $50 \frac{C(x) \cdot x}{C_0 \sqrt{t}}$ onde C_0 é a concentração de portadores na superfície do cristal (avaliado em $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), x é a profundidade, $C(x)$ é a concentração à profundidade x e t é o tempo de difusão. A interpolação dos pontos usando o método dos mínimos quadrados apresentou duas retas com a aparência de existirem dois coeficientes de difusão (um próximo à superfície e outro próximo à "junção").

Utilizando os três cristais crescidos por LPE† com concentrações de impurezas aceitadoras diferentes, tentamos obter um perfil de concentração usando o método de junção $p-n$. As profundidades das junções nestes cristais ficaram muito rasas, impossibilitando a obtenção do perfil.

Uma tentativa de medir a variação da profundidade de junção com a raiz quadrada do tempo foi feita nos cristais D61, D62, D63 e D64. Para evitar o esgotamento da fonte como conse-
† agradeço a Aldinso por estes crescimentos

NOME DO CRISTAL: D 57

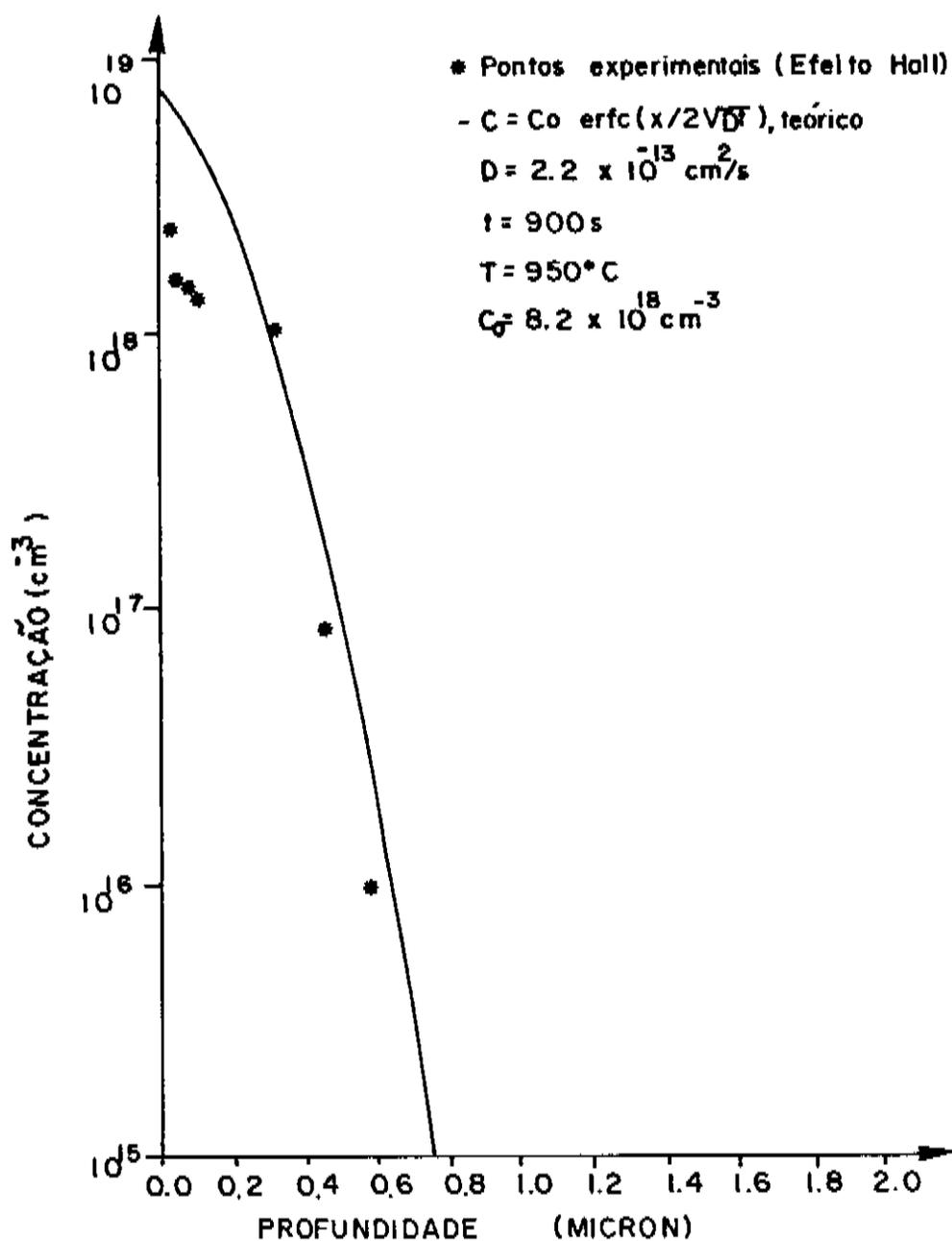


FIGURA 3.5 - Perfil de portadores do cristal D57 obtido por efeito Hall com decapagem.

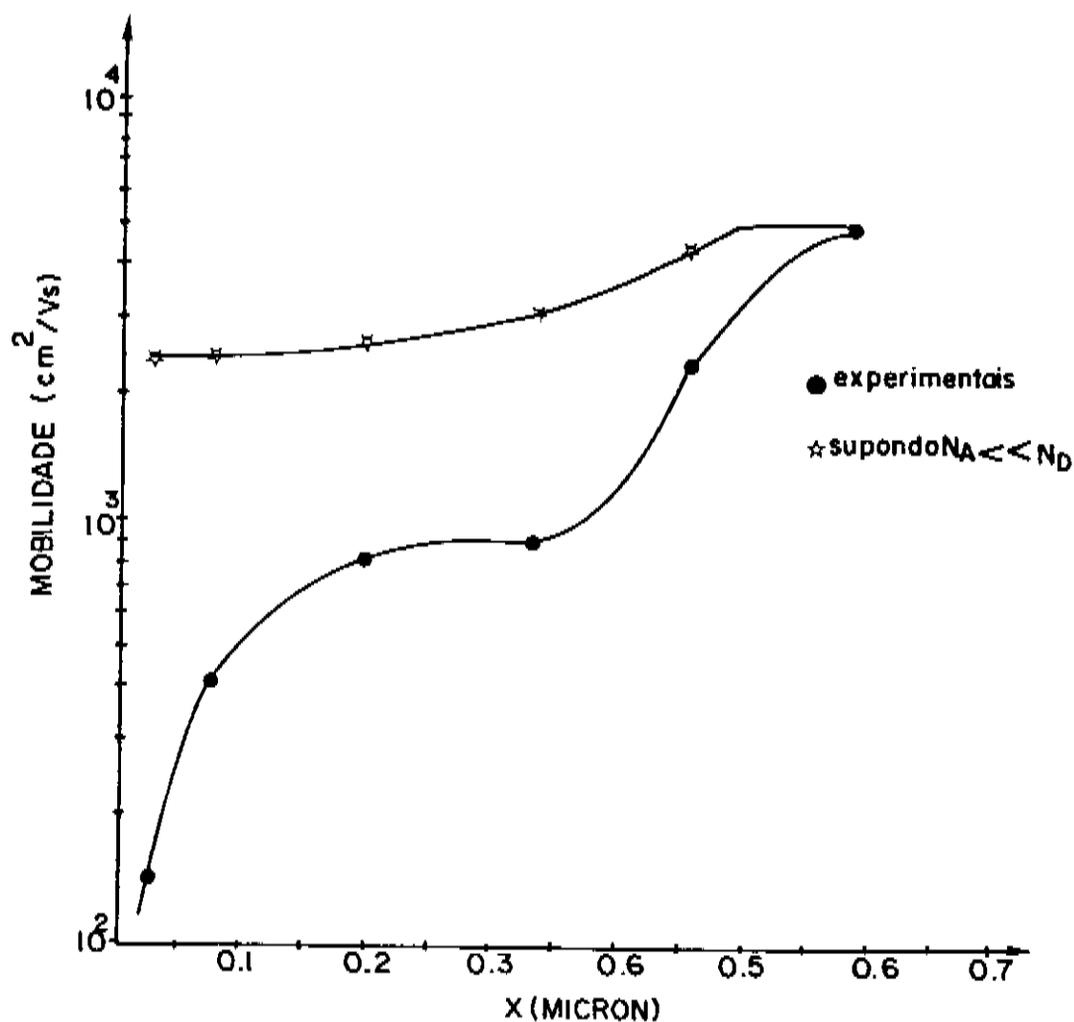


FIGURA 3.6 - Perfil de mobilidade do cristal D57, obtido por efeito Hall com decapagem; • utilizando a relação de recorrência 3.1; * utilizando o perfil de concentração para $N_A \ll N_D$.

quência da evaporação de impurezas, um filme de SiO_2 foi evaporado sobre a fonte. Utilizamos tempos de 1, 4, 9 e 16:40h. a uma temperatura de 887°C . Os resultados são mostrados na figura 3.7. Como se vê, não obtivemos uma reta.

Os outros perfis de concentração de portadores foram feitos utilizando o C-V eletroquímico†. Os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras 3.8 (D52), 3.9 (D53), 3.10 (D59A), 3.11 (D62) e 3.12 (D68). A partir destes resultados, cálculos computacionais foram feitos para obter através do método de Boltzmann-Matano (apêndice I) a variação do coeficiente de difusão constante e o caso de fonte infinita para a solução da equação de Fick. A figura 3.13 mostra o gráfico $D \times \frac{1}{T}$, onde D é o coeficiente de difusão que interpola os perfis, e T a temperatura absoluta na qual foi feita a difusão. Utilizando o método dos mínimos quadrados obtivemos $8.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ e 1.4 eV para D_0 e Q , respectivamente.

Resultados de profundidade de junção da quarta fase podem ser vistos na tabela 3.4.

† agradeço ao colega Fernando Giglio pelas medidas no Polaron.

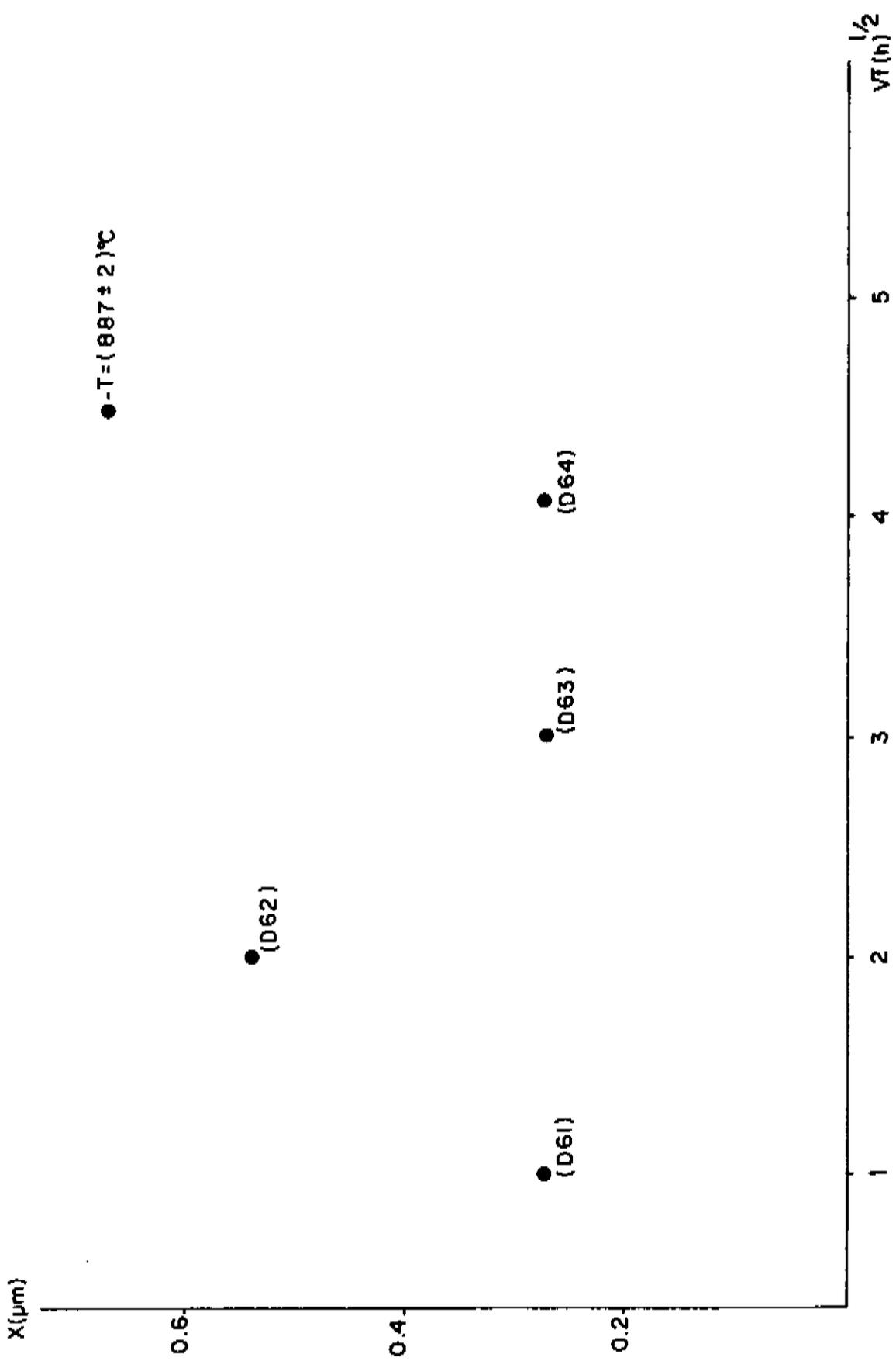


FIGURA 3.7 - Variação da profundidade de junção com a raiz quadrada do tempo para difusão em cristais GaAs:Cr a 887°C.

NOME DO CRISTAL : D52

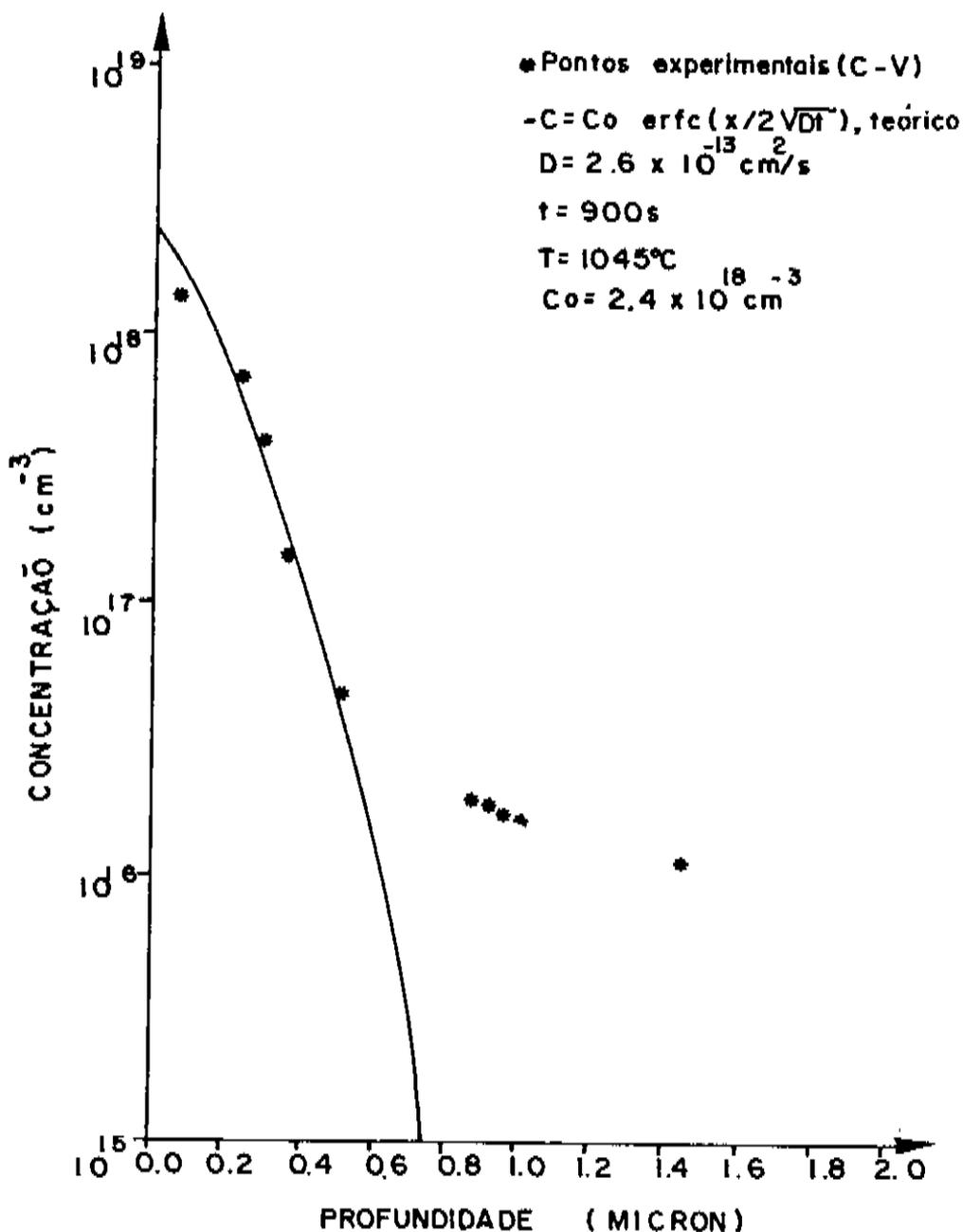


FIGURA 3.8 - Perfil de portadores do cristal D52 obtido no C-V eletroquímico, * pontos experimentais, — interpolação usando $C = C_0 \operatorname{erfc}(x/(Dt)^{1/2})$.

NOME DO CRISTAL: D 53

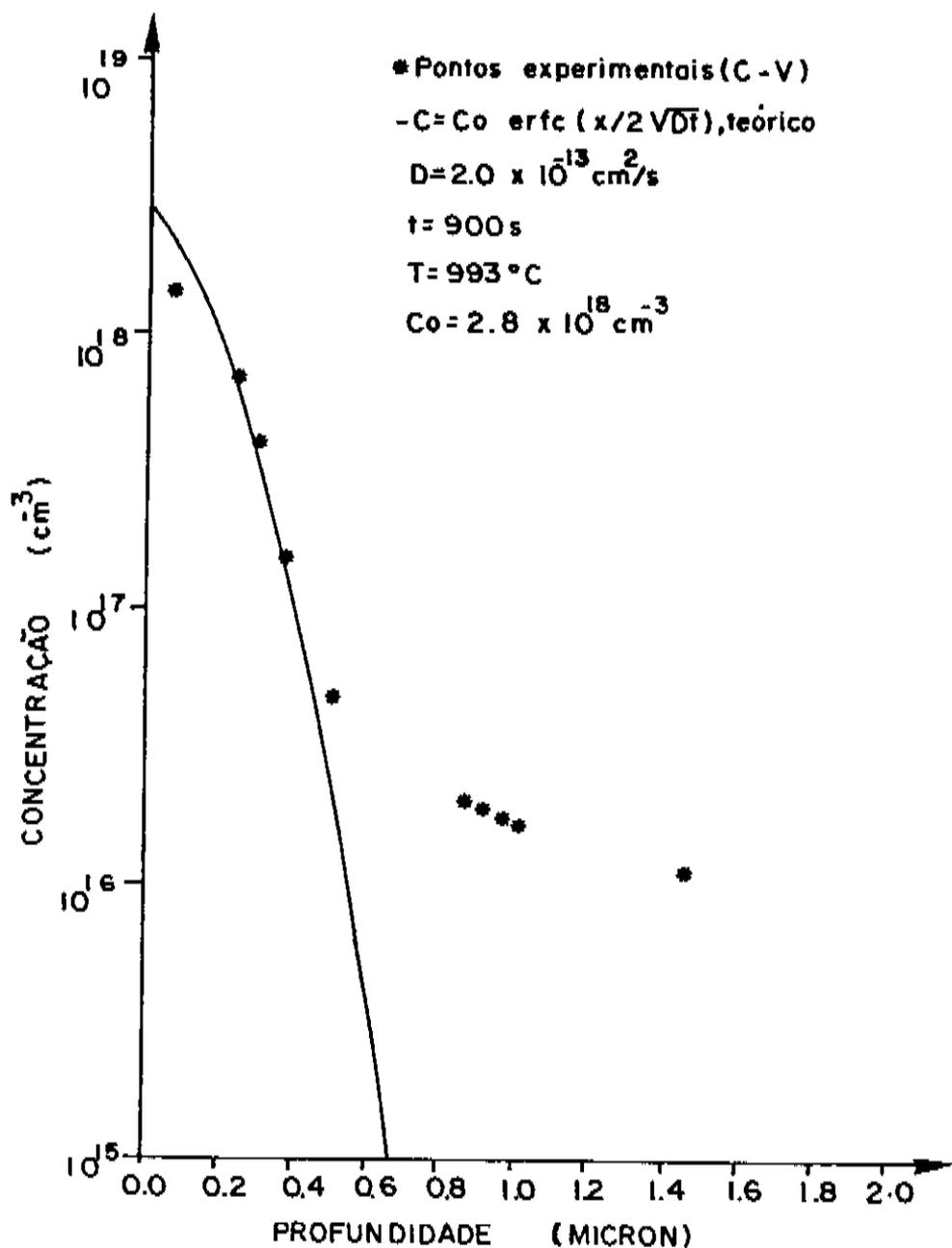


FIGURA 3.9 - Perfil de portadores do cristal D53 obtido no C-V eletroquímico, * pontos experimentais, — interpolação usando $C = C_0 \operatorname{erfc}(x/(Dt)^{1/2})$

NOME DO CRISTAL : D 59A

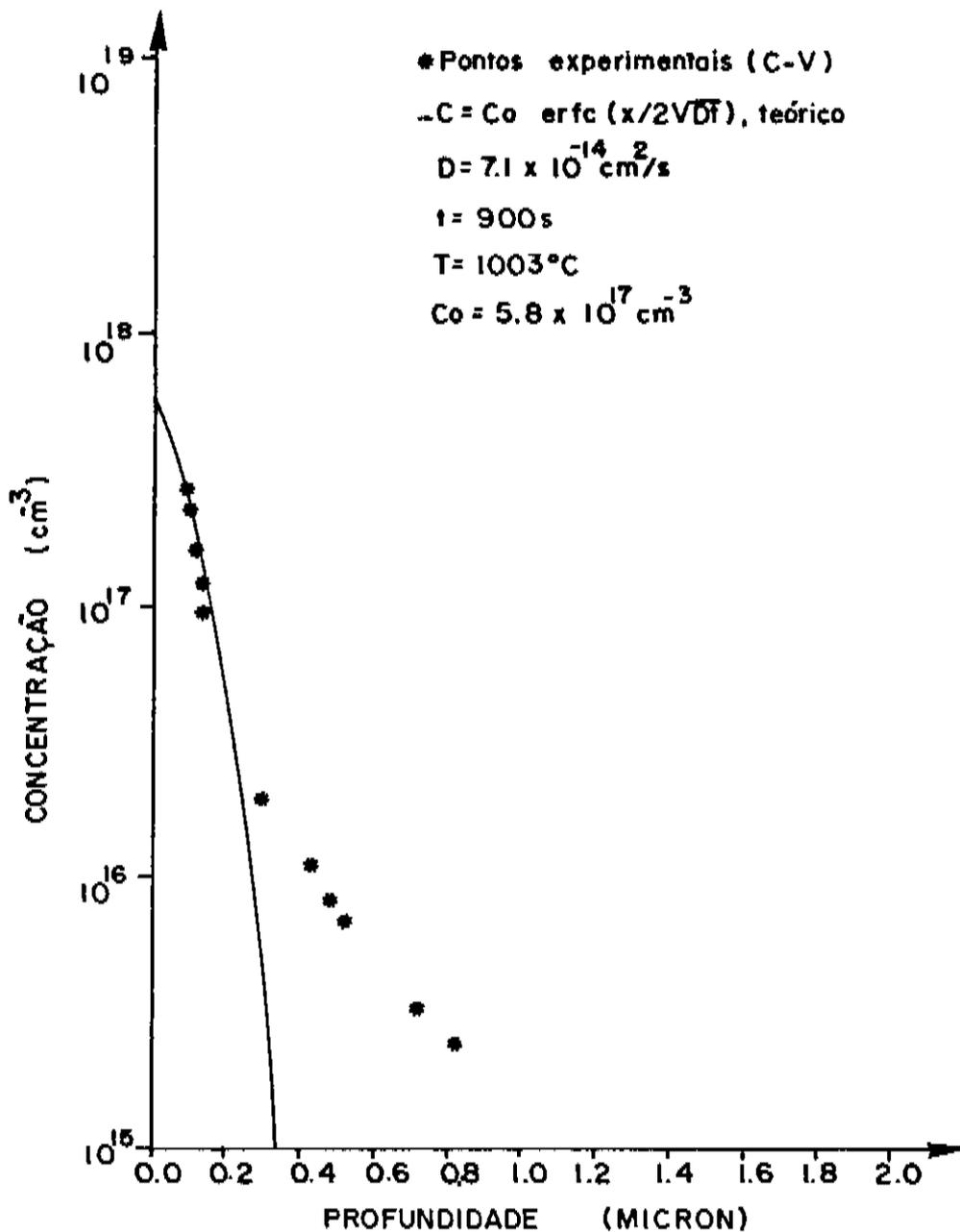


FIGURA 3.10 - Perfil de portadores do cristal D59A obtido no C-V eletroquímico, * pontos experimentais, — interpolação usando $C = C_0 \operatorname{erfc}(x/(Dt)^{1/2})$.

NOME DO CRISTAL: D62

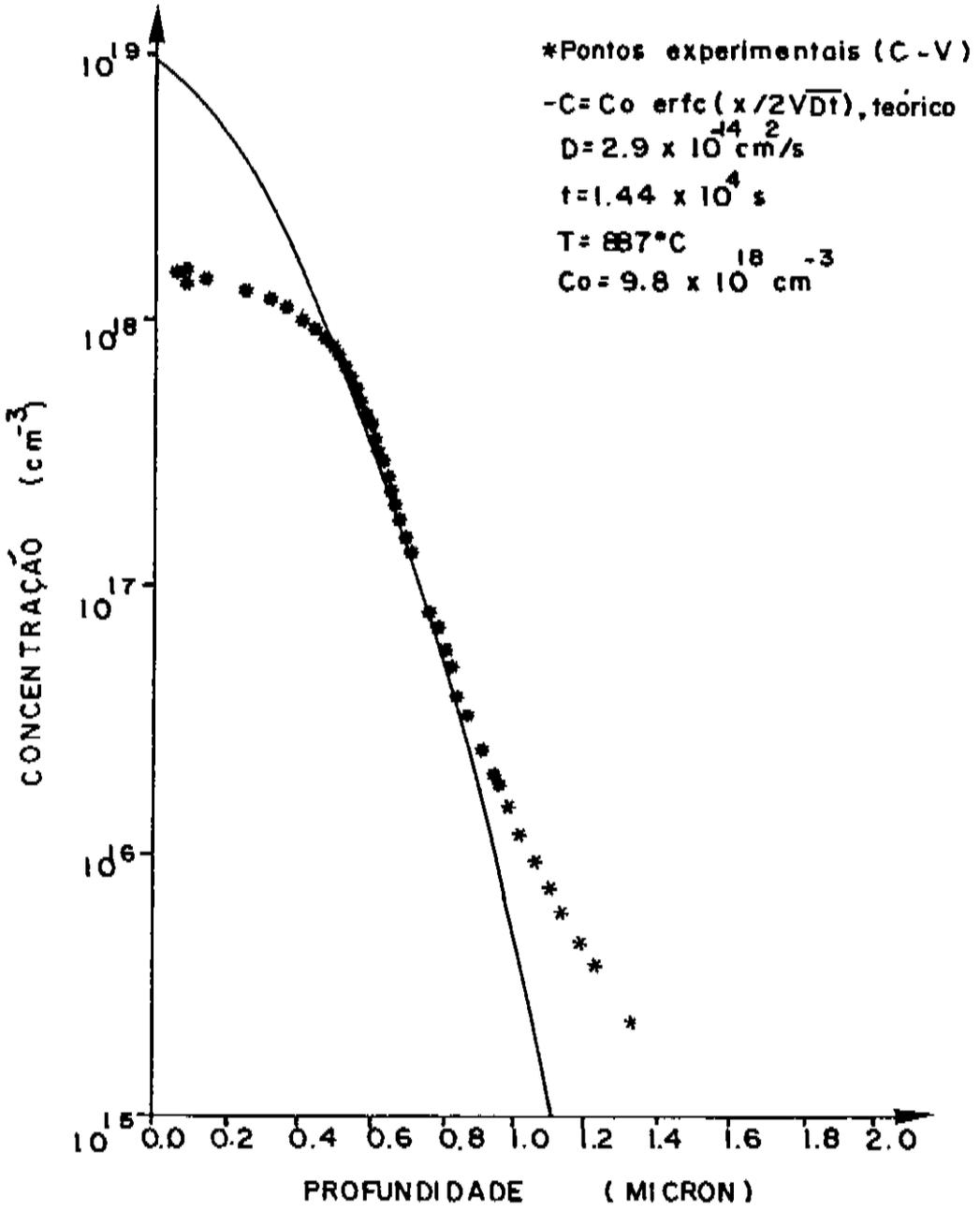


FIGURA 3.11 - Perfil de portadores do cristal D62 obtido no C-V eletroquímico, * pontos experimentais, — interpolação usando $C = C_0 \operatorname{erfc}(x/(Dt)^{1/2})$.

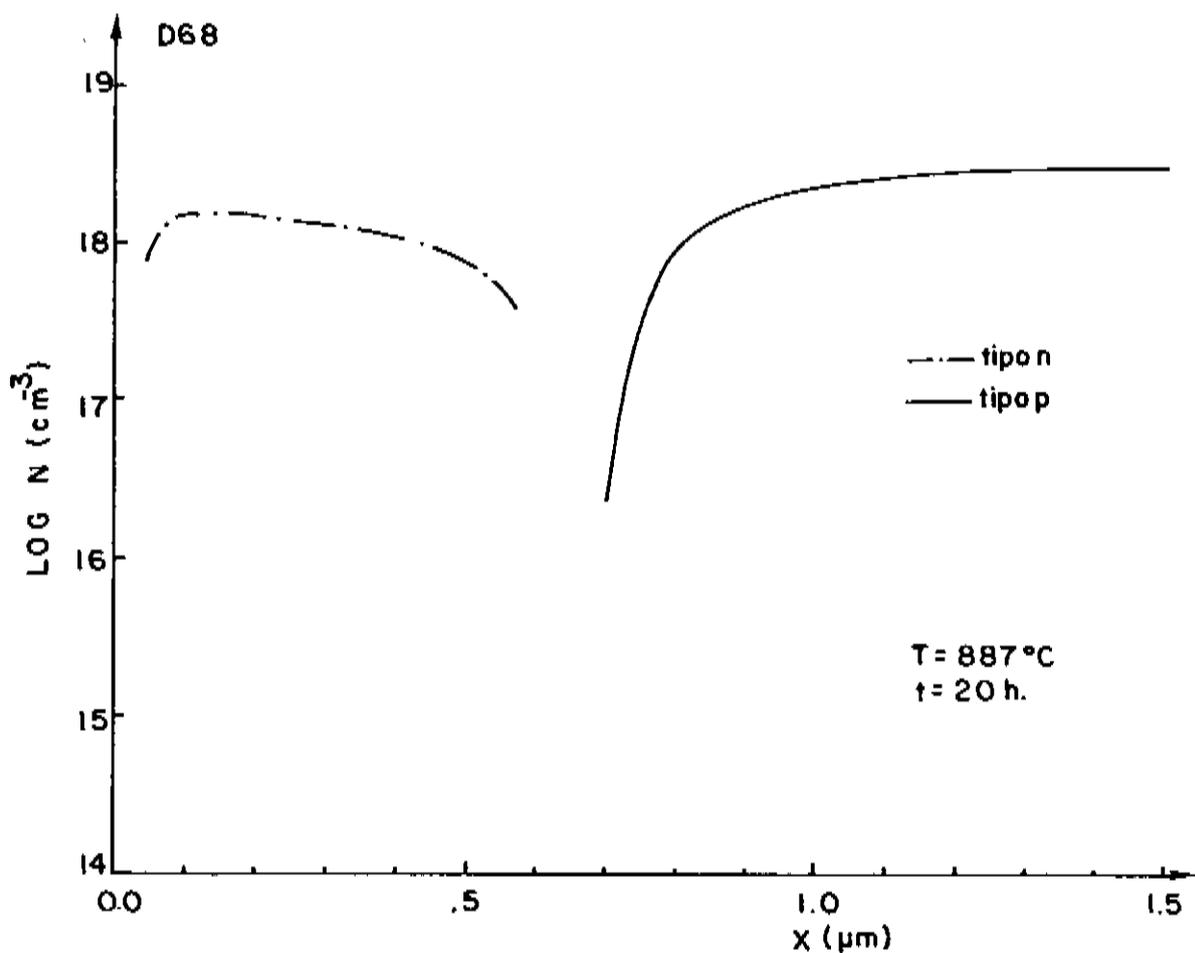


FIGURA 3.12 - Perfil de portadores do cristal D68 obtido no C-V eletroquímico. Junção em um substrato tipo p ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

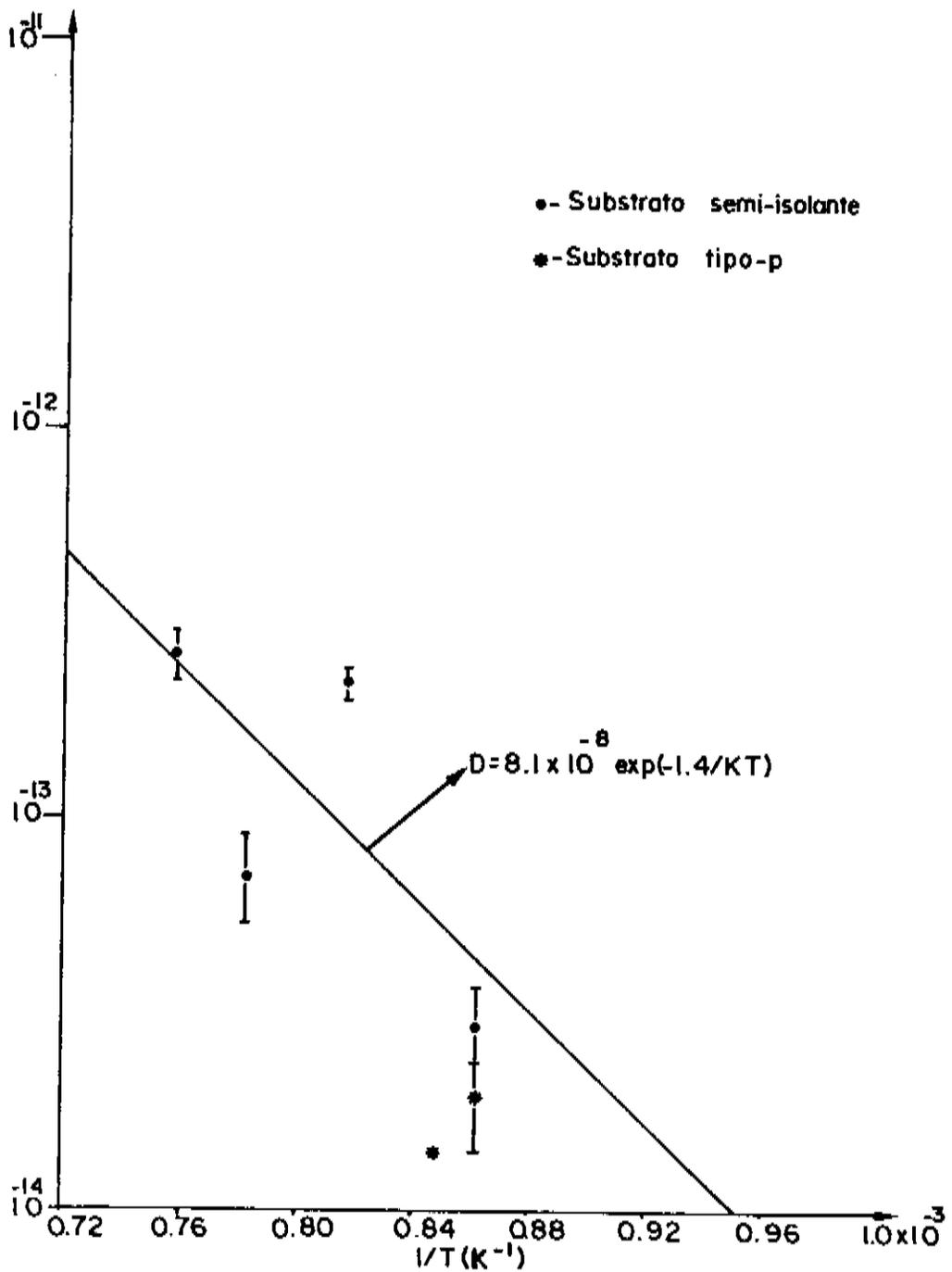


FIGURA 3.13 - Gráfico $D \times 1/T$. Os valores de D foram obtidos a partir dos perfis de difusão utilizando o método de Boltzman-Matano e calculando o valor médio de D .

TABELA 3.4 - Dados das profundidades de junções da quarta fase.

CRISTAL	SUBS.	FONTE	T(°C)	$\frac{1}{T} \times 10^{-3} (K^{-1})$	t(s)	x(μm) medido ópticamente	OBSERVAÇÃO
D57	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	0.7	
D57A	S:I	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	0.4	
D57B	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	1.5	substrato repolido
D58	p{2x10 ¹⁷ }	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	0.3	subst. crescido por Aldionso(LPE-05)
D58A	p{1x10 ¹⁵ }	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	0.2	subst. crescido por Aldionso(CS-31)
D58B	p{8.4x10 ¹⁷ }	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	950	.817	900	0.3	subst. crescido por Aldionso(LPE-06)
D59	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	1003	.783	900	0.6	
D61	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	887	.862	3600	0.3	protegido com SiO ₂
D62	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	887	.862	14400	1.0	protegido com SiO ₂
D63	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	887	.862	32400	0.3	protegido com SiO ₂
D64	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	887	.862	60000	0.3	protegido com SiO ₂
D68	p	TiN	887	.862	72000	0.6	protegido com SiO ₂
D71	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂	889	.860	14400	4.0	
D72	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂	889	.860	14400	0.3	interface de Si ₃ N ₄
D73	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	889	.860	14400	0.4	interface de Si ₃ N ₄
D78	p	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	905	.848	90000	0.8	
D77	S.I.	SnO ₂ +SiO ₂ +GaBn ₃ {1:1:1}	1003	.783	3000	1.0	interface de Si ₃ N ₄

CAPÍTULO IV

INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO

Para interpolar os perfis de portadores obtidos, partimos de três fatos conhecidos empiricamente: (a) existe uma fonte de vacâncias de gálio providenciada pela difusão de gálio no SiO_2 ; (b) existe uma redistribuição do cromo no substrato semi-solante, após este sofrer um tratamento térmico; (c) o átomo de estanho tanto pode ser doador como aceitador no GaAs. A maior parte destes átomos comportam-se como doadores.

O primeiro fato foi verificado por nós e tem sido estudado por vários pesquisadores. König e Sasse⁸ fizeram um estudo por XPS (Espectroscopia Foto-eletrônica por Raio-X) em interface SiO_2/GaAs , após tratamento térmico à 670°C por 4 horas, e verificaram o aparecimento de uma fina camada de gálio sobre o SiO_2 , além de óxidos de Ga e As na interface. M. Chezzo e D. M. Brown⁹, utilizando os resultados obtidos por A. S. Grove et al.¹⁰, acharam os valores de $1.04 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ e 4.17 eV para a constante de difusão e a energia de ativação do Ga no SiO_2 , respectivamente.

Como foi visto no capítulo anterior, através de experimentos ESCA, nós verificamos o aparecimento de Ga na superfície do filme de $\text{SiO}_2:\text{Sn}$. (figura 3.3). Assim, atribuímos este aparecimento de Ga à difusão destes a partir da superfície do GaAs (interface).

Vários autores concluíram que a vacância de gálio tem caráter aceitador.¹¹⁻¹⁵ Chiang e Pearson¹⁴ concluíram, a partir da dependência com a pressão de vapor de arsênio, que as vacâncias de gálio atuam como aceitadores, e se difundem no cristal segundo $D = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-2.1/kT)$.

Estudos feitos com encapsulamento de GaAs¹⁶⁻¹⁸ usando

Si_3N_4 mostram que, quando livres de oxigênio, este encapsulamento impede a difusão de gálio para o filme. Havendo oxigênio no filme, o gálio se difunde mais facilmente através dele (figura 4.1). Isto explica porque o perfil de portadores do cristal D77 (figura 4.2) apresentou um caráter p . Esta difusão foi feita usando uma interface de Si_3N_4 entre o cristal e o filme de SiO_2 dopado. Possivelmente o Si_3N_4 era rico em oxigênio, permitindo a difusão de gálio para o filme. Assim, como o filme de Si_3N_4 está em contato com o GaAs; antes mesmo do estanho chegar ao GaAs, a difusão de gálio no filme de Si_3N_4 criou vacâncias no GaAs tornando-o tipo p .

O segundo fato considerado é o do substrato GaAs:Cr perder o seu caráter semisolante após sofrer um tratamento térmico. O mecanismo pelo qual isto acontece ainda não é bem entendido e muitos modelos surgiram para explicar a redistribuição do Cr no GaAs¹⁹⁻²². Estudos usando implantação iônica com ou sem encapsulamento de SiO_2 ou Si_3N_4 ²³⁻²⁶ mostram que existe um acúmulo de Cr na superfície do cristal, com uma concentração de aproximadamente 10^{19}cm^{-3} . A. M. Huber et al.²⁷ notaram que, após tratamento térmico de 2 h. à 900°C , há formação de uma camada de $\sim 1500 \text{ \AA}$ com alta concentração de Cr na interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ (figura 4.3). Juntamente com a redistribuição do cromo, notaram o aparecimento de uma camada condutiva com uma concentração de portadores na ordem de $\sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, decrescente a medida que se aprofunda no cristal (figura 4.4). Esta camada condutiva foi explicada como sendo devida a impurezas residuais de silício que se tornam portadores majoritários na camada depletada de cromo.

No experimento mostrado na figura 4.5, foi feito um tratamento térmico num cristal de GaAs:Cr com um filme protetor de SiO_2 sem gálio. Através de análise C-V, vimos uma pro-
 † Este filme foi depositado no CPqD (Telebrás) pela técnica de deposição CVD. Posteriormente, tivemos a confirmação, por eles, da existência de oxigênio nestes filmes.

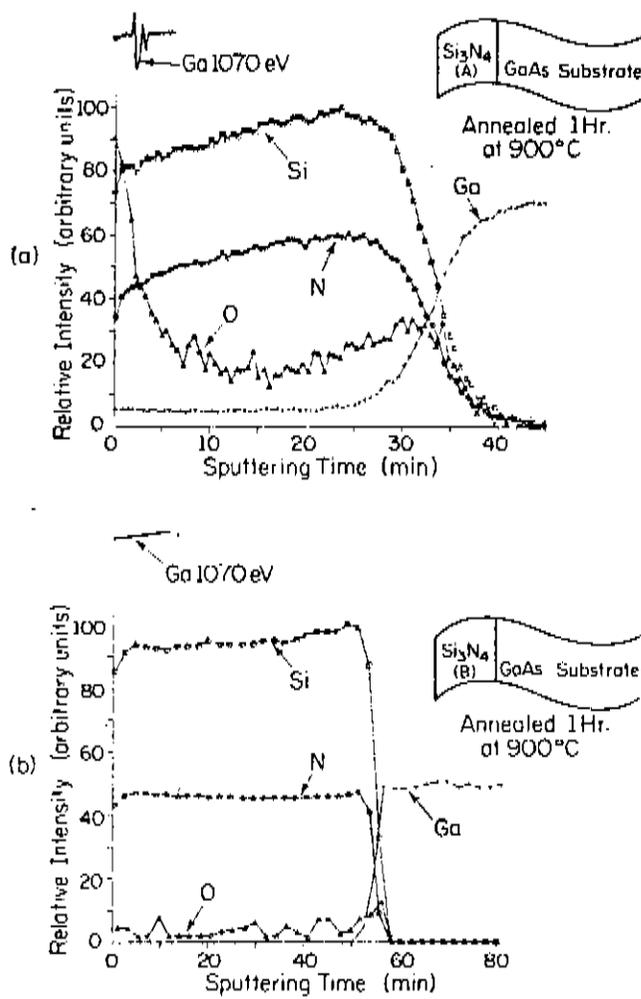


FIGURA 4.1 - Perfil obtido por Auger em amostras de GaAs encapsuladas com (a) $Si_3N_4:O$, e (b) Si_3N_4 livre de oxigênio e tratadas termicamente por 1 hora a $900^{\circ}C$.⁷

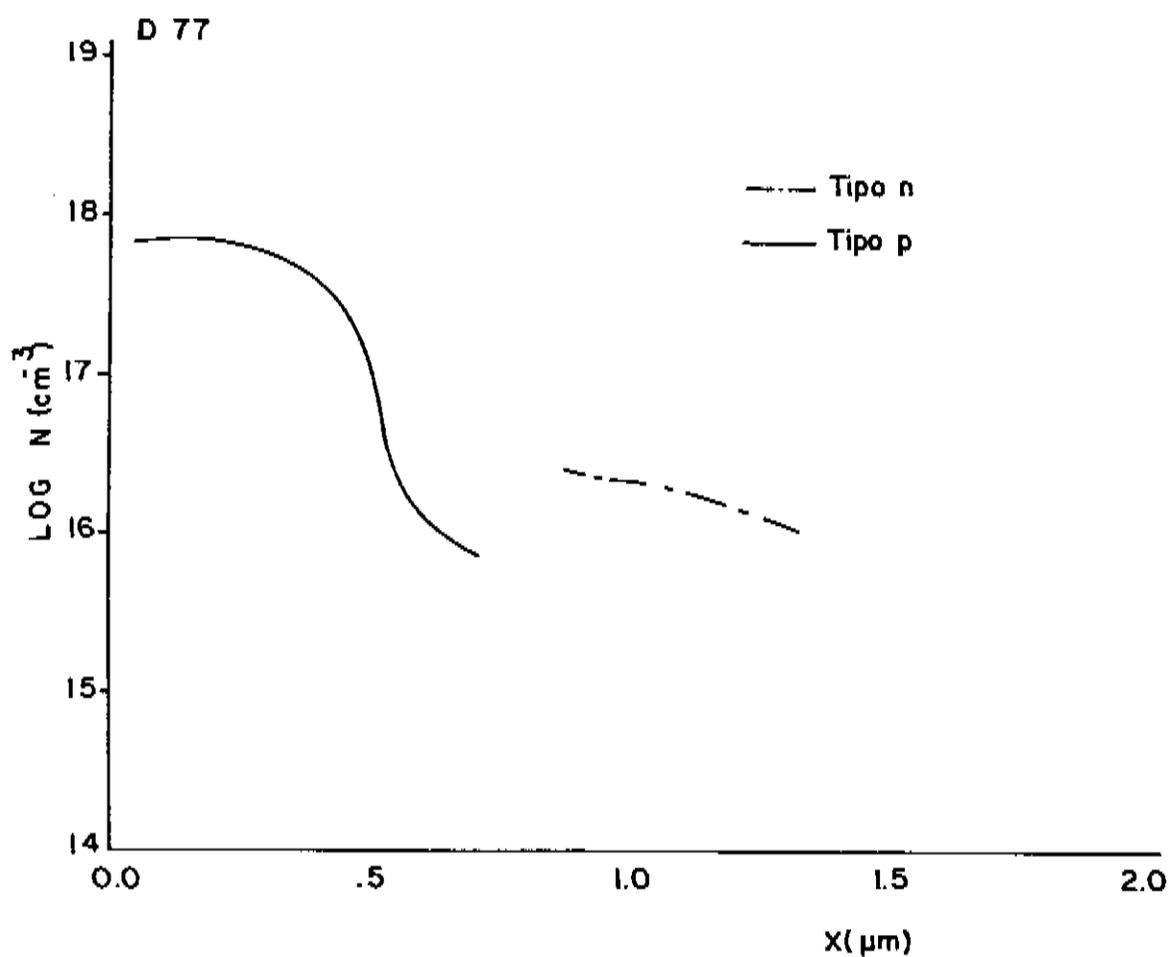


FIGURA 4.2 - Perfil de portadores do cristal D77, após difusão à 1003°C por 50 min. Medido por C-V eletroquímico.

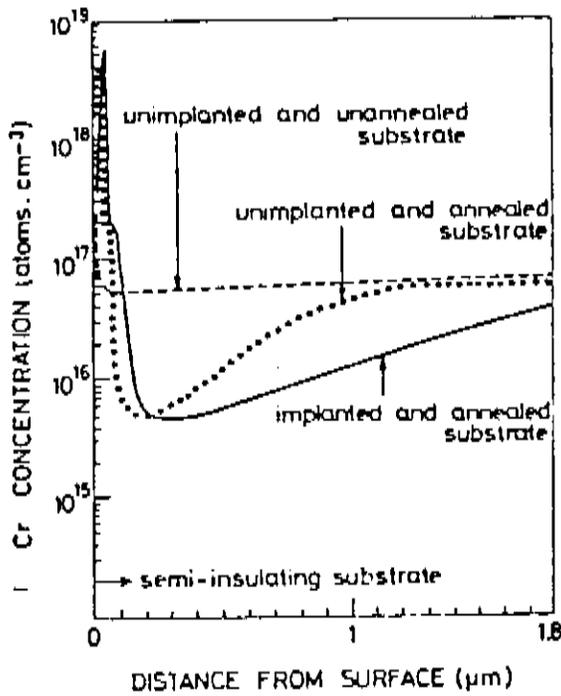


FIGURA 4.3 - Perfis de Cr em amostras de GaAs. O tratamento termico foi feito a 900°C por 2 horas.²⁷

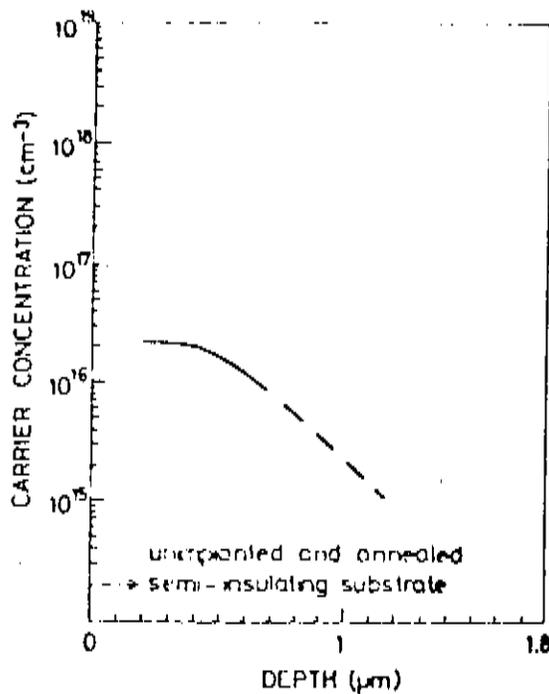


FIGURA 4.4 - Perfil de concentração de portadores livres de uma amostra não implantada, porém com tratamento térmico.²⁷

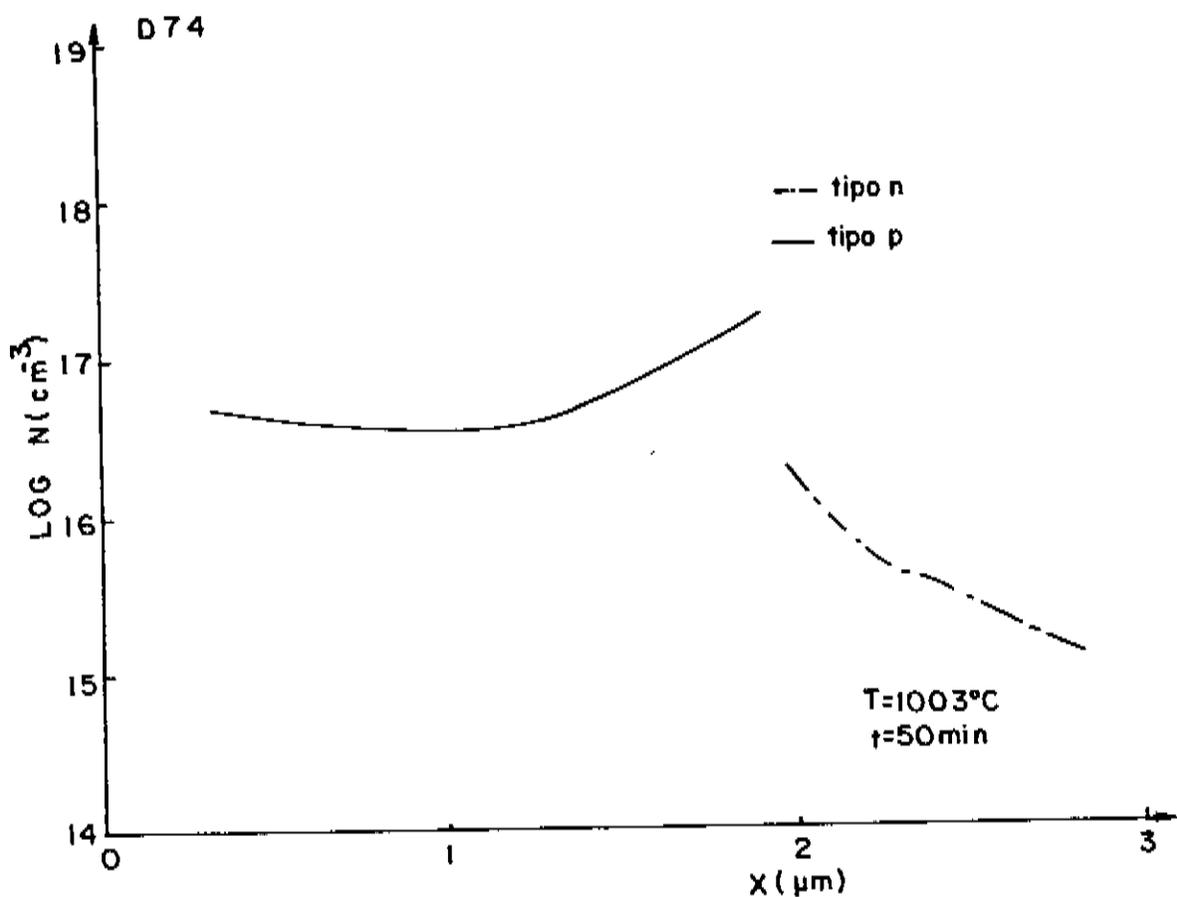


FIGURA 4.5 - Perfil de portadores de um cristal GaAs:Cr após ser submetido a um tratamento térmico de 1003°C por 50 min. com um filme protetor de SiO₂.

fundidade de 2 μ m com caráter p ; após o que há uma camada com caráter n . Este mesmo experimento repetido em dois outros cristais (desta feita, com filmes de SiO_2 com e sem gálio) não apresentou o mesmo comportamento anterior, porém com significantes diferenças entre eles.

Finalmente, o terceiro fato conhecido é que o estanho é um elemento químico pertencente ao grupo IV-A da tabela periódica, podendo ocupar tanto o sítio do gálio (doador) como o do arsênio (aceitador). Devido a este comportamento, diz-se que o Sn é um elemento anfótero para o GaAs. Preferencialmente o estanho se incorpora na rede como um doador. Entretanto, para altas concentrações, aproximadamente um terço das espécies eletricamente ativas atuam como aceitador. Este resultado foi verificado por vários métodos de incorporação de estanho em GaAs (difusão^{28,29}, LPE³⁰⁻³², VPE³³). M. B. Panish³² concluiu, após extensivo trabalho experimental e teórico, que o estanho aceitador é um complexo associado a provavelmente duas vacâncias de gálio. Por outro lado, vários autores^{29,34-36} notaram que embora a concentração de estanho superficial difira da de portadores, os perfis tendem a um só no interior do cristal (figura 4.6).

Considerando o que foi citado, para o cálculo aproximado do coeficiente de difusão de Sn em GaAs temos que levar em consideração que:

i) Devido à distribuição do Sn entre aceitador e doador, o perfil de concentração perto da superfície não deve ser levado em conta na interpolação teórica da curva experimental. Poderíamos, outrossim, levá-lo em conta multiplicando-o por um fator de 3. Entretanto, como este não é constante, preferimos utilizar somente a parte do perfil onde a concentração é menor que $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$.

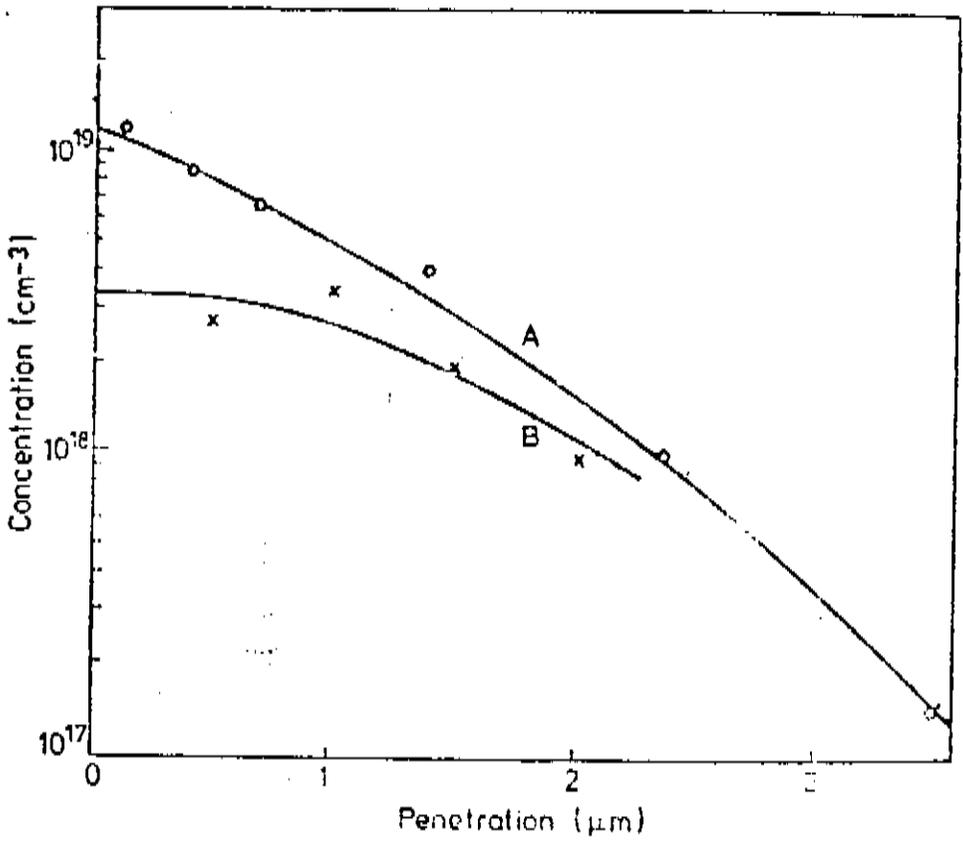


FIGURA 4.6 - Perfil de concentração de estanho (curva A) e concentração de elétrons (curva B). A curva A foi obtida por estanho radioativo, e a B foi determinada usando a técnica de C-V.²⁹

ii) Devido à conversão em tipo n da camada superficial do substrato dopado com Cr, e considerando o perfil desta conversão (figura 4.4), não levamos em consideração a parte do perfil de concentração para concentrações abaixo de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Isto se justifica pelos resultados de Arnold et al.^{2,2} que, com a mesma técnica de difusão, utilizando o SIMS para medir o perfil de Sn no GaAs, verificou que a concentração do Sn cai rapidamente a partir de uma certa profundidade como consequência da dependência do coeficiente de difusão com o quadrado da concentração. (figura 4.7)

A figura 4.8 indica o que supomos ser medido no nosso trabalho.

Como se pode observar, a densidade total de impurezas é bem grande perto da superfície do cristal. Isto é coerente com a figura 3.6 onde observa-se uma mobilidade de portadores perto da superfície bem menor do que a mobilidade calculada à partir da densidade de portadores.

Evidentemente, à partir de uma curva experimental como esta, acharemos um coeficiente de difusão crescente com a profundidade porque na superfície, temos uma concentração aparente menor que a real. Por outro lado, na "cauda" da curva temos uma concentração aparente maior que a real. Em efeito, isto pode ser verificado nos coeficientes de difusão achados levando em consideração a curva como ela se apresenta (figura 4.9).

Assim, tomando em conta somente a pequena região de concentração entre $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ e $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, determinamos coeficientes de difusão médios. Por outro lado, fazendo o gráfico destes coeficientes em função da temperatura (figura 3.13), pudemos determinar a energia de ativação da difusão do Sn em GaAs.

O quadro 4.1, coloca nossos resultados em comparação com os de outros autores.

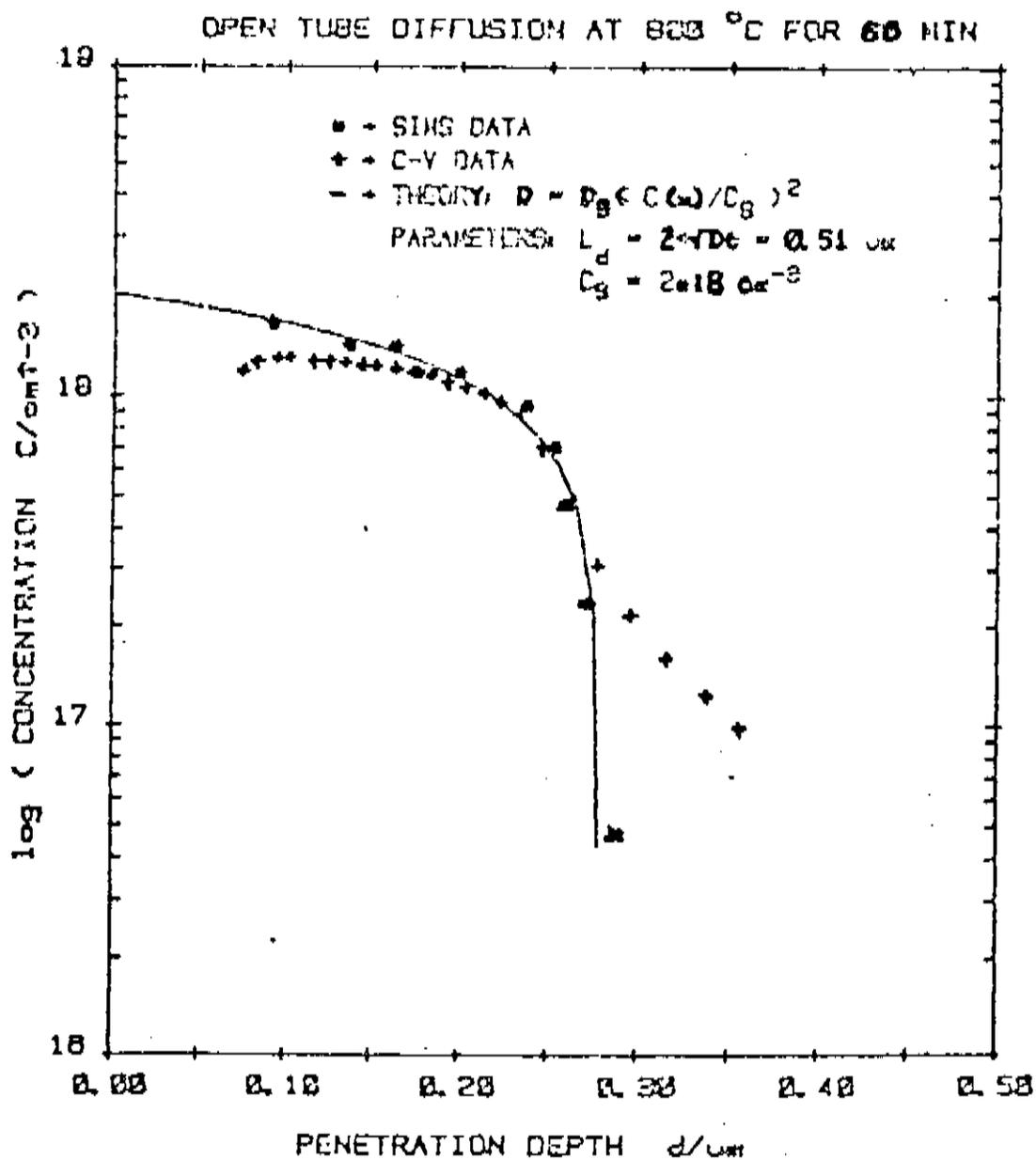


FIGURA 4.7 - Comparação de perfis com SIMS e com medida C-V. A linha sólida representa a solução da equação de difusão, se o coeficiente de difusão variar com o quadrado da concentração.^{2,2}

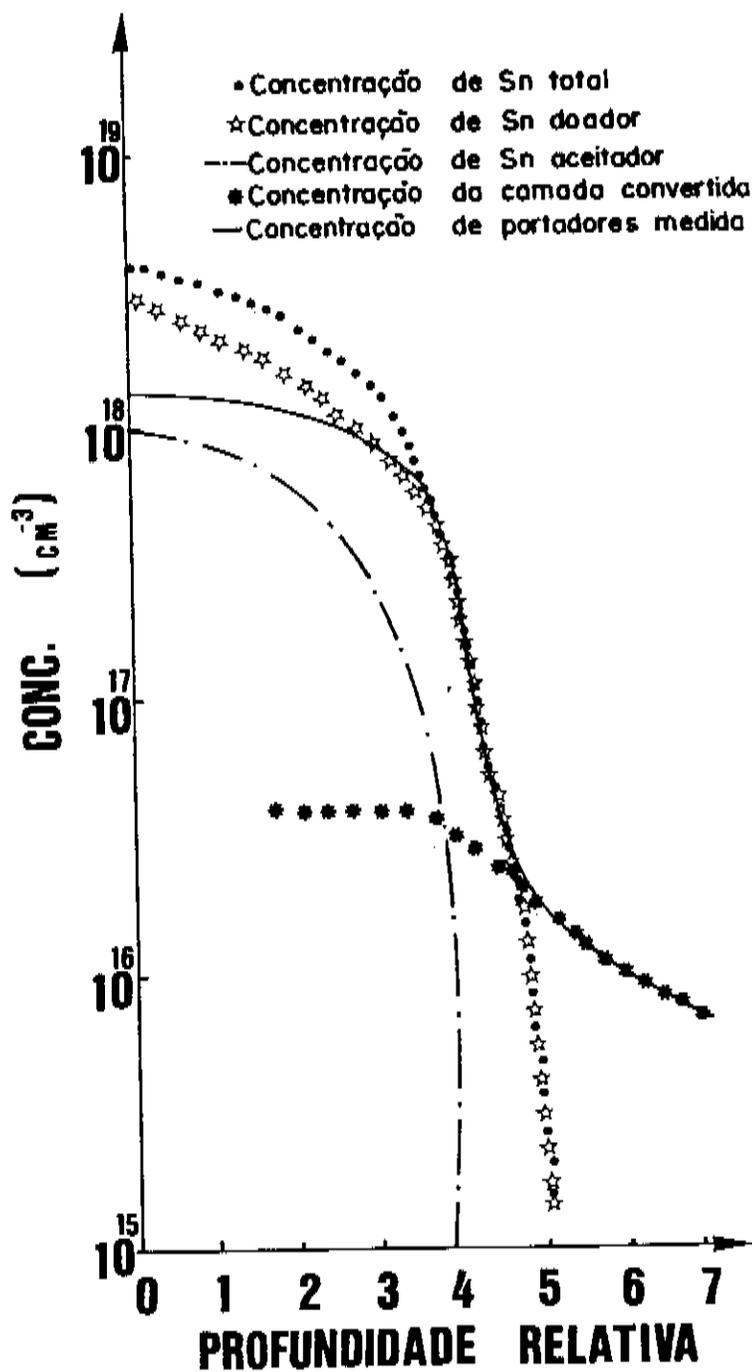


FIGURA 4.8 - Modelo qualitativo da difusão

GRAFICO D x C
METODO BOLTZMANN-MATANO
NOME DO CRISTAL : D53
TEMPERATURA : 993

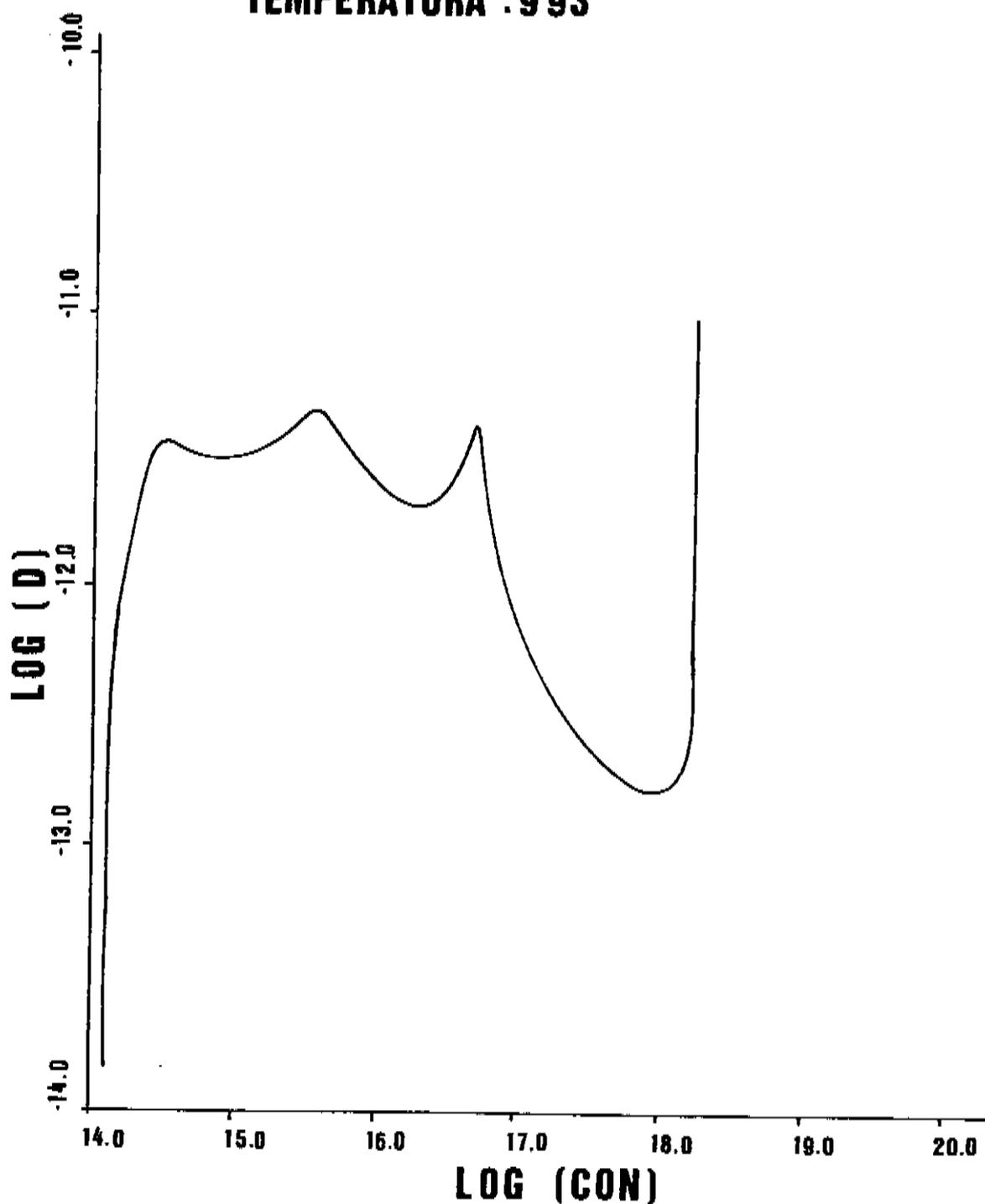


FIGURA 4.9 - Cálculo do coeficiente de difusão utilizando o método de Boltzmann-Matano, a partir da interpolação dos pontos experimentais pelos polinômios de Chebyshev.

Finalmente, um problema que poderia ter sido importante é o da difusão do estanho pela superfície livre do filme. Esta difusão poderia ter esgotado o filme o que acarretaria novos e complicados problemas na análise da difusão. Aparentemente, para tempos menores que 4 h., o esgotamento da fonte não ocorreu. Isto pode ser verificado porque: a) para uma mesma temperatura, a concentração superficial é constante para todas as durações de difusão menores que 4 h.; b) para estas difusões, não há máximos de concentração dentro dos substratos.

Entretanto, para tempos maiores parece ter havido esgotamento do filme-fonte. A figura 3.7 é um exemplo disto. Verificamos que a concentração diminui após 4 h. de difusão. Isto indica um esgotamento da fonte e a conseqüente retro-difusão do Sn do GaAs. Resultados semelhantes já foram narrados na literatura ³⁷.

QUADRO 4.1

D_0 (cm ² /s)	Q (eV)	referencia
3.5	3.3	24
7.6×10^{-8}	1.2	24
6×10^{-4}	2.5	38
3.8×10^{-2}	2.7	39
8.1×10^{-8}	1.4	neste trabalho

CONCLUSÃO

Nós nos propomos estudar a difusão de Sn em GaAs através da técnica que usa filme de $\text{SiO}_2\text{:Sn}$.

Neste estudo conseguimos dominar uma série de passos nesta tecnologia tais como obtenção de filmes de boa qualidade e de rampas térmicas apropriadas, utilização do Ga como protetor da superfície do GaAs, obtenção de junções planas, revelação de junções ultrafinas, etc.

Sob o ponto de vista da análise das difusões, apesar de termos feito uma análise qualitativa aceitável, fomos prejudicados por fatores alheios à nossa vontade, tais como: falta de substratos, falta de variedade de substratos, falta de um SIMS para uma análise mais apurada.

Acreditamos que um estudo mais apropriado desta técnica deverá contar com, pelo menos, substratos não dopados e análise através de SIMS.

APÊNDICE I

MÉTODO UTILIZADO PARA CALCULAR OS COEFICIENTES
DE DIFUSÃO

Caso o coeficiente de difusão não seja constante, a equação 1.4a não pode ser resolvida analiticamente. No entanto, se o coeficiente de difusão depender apenas da concentração, Boltzmann mostrou que a concentração de impurezas pode ser expressa em termos da variável $\eta = x/2\sqrt{t}$.

A técnica de Boltzmann-Matano, utiliza o perfil de difusão para achar o coeficiente de difusão em função da concentração. Utilizando a transformação de Boltzmann, isto é, fazendo $\eta = x/2\sqrt{t}$, a equação de difusão fica:

$$-2\eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (A1.1)$$

a. Condição de fonte inesgotável

Para uma fonte inesgotável, as condições de contorno podem ser escritas como:

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

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

ou em função da variável η

$$C = C_S \quad \text{para } \eta = 0$$

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

Supondo que estas condições são válidas no experimento e integrando a equação A1.1 entre $C = 0$ e $C = C'$ (onde C' é qualquer valor específico de C , isto é, $0 < C' < C_S$), tem-se

$$-2 \int n dC = D \frac{dC}{dn} \Big|_{C=0}^{C=C'} \quad (A1.2)$$

Como a difusão é feita à temperatura constante, podemos retomar às variáveis x e t , ficando:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C'} x dC = t \left| D \frac{dC}{dx} \right|_{C=0}^{C=C'} \quad (A1.3)$$

uma vez que $\frac{dC}{dx} = 0$ para $C = 0$, esta equação fica:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{C'} x dC = t D \frac{dC}{dx} \Big|_{C=C'}$$

ou

$$D = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right) \Big|_{C=C'} \int_0^{C'} x dC \quad (A1.4)$$

É óbvio que num perfil de difusão os valores medidos da concentração não chegam a zero. Porém a área considerada é desprezível quando o menor valor de C é 100 vezes menor que C_S .

Assim, podemos escrever A1.4 como:

$$-\frac{1}{2} \int_{C_0}^{C'} x dC = t D \left| \frac{dC}{dx} \right|_{C=C'}$$

ou

$$D = -\frac{1}{2t} \left| \frac{dx}{dC} \right|_{C=C'} \int_{C_0}^{C'} x dC \quad (A1.5)$$

onde C_0 é a menor concentração obtida do perfil experimental.

b. Métodos numéricos

Utilizamos dois métodos numéricos para obter a varia

ção do coeficiente de difusão com a concentração. O primeiro, partindo da interpolação dos pontos experimentais utilizando os polinômios de Chebyshev⁴⁰ e resolvendo a equação A1.5. O segundo, partindo dos pontos experimentais e calculando a área e derivadas por métodos convencionais.

i) Utilizando os polinômios de Chebyshev

A escolha dos polinômios de Chebyshev, para interpolar os pontos experimentais, foi feita devida a existência de rotinas e a facilidade de manuseio destes polinômios no computador do I.F.

A partir da interpolação dos pontos experimentais e utilizando o método de Simpson para calcular a integral da equação A1.5, obtem-se uma curva da variação do coeficiente de difusão com a concentração de portadores. Uma destas curvas pode ser vista na figura 4.9.

As flutuações envolvidas na curva citada, podem ser devidas a erros de instabilidade numérica.

ii) Utilizando os pontos experimentais

A integral na equação A1.4 pode ser transformada para uma somatória na forma:

$$\int_0^{C'} x dC = C_0 x_0 + \sum_{n=1}^j \bar{x}_n \Delta C_n + \epsilon_1 \quad (A1.6)$$

onde C_0, x_0 são as coordenadas do ponto experimental de menor concentração, \bar{x}_n é o valor médio entre os pontos experimentais $n-\frac{1}{2}$ e $n+\frac{1}{2}$, ΔC_n é a diferença de concentração entre os pontos n e $n-1$ e ϵ_1 é um erro.

A figura A1.1 esquematiza o cálculo utilizado na equação A1.6.

A diferencial da equação A1.5 pode ser escrita como:

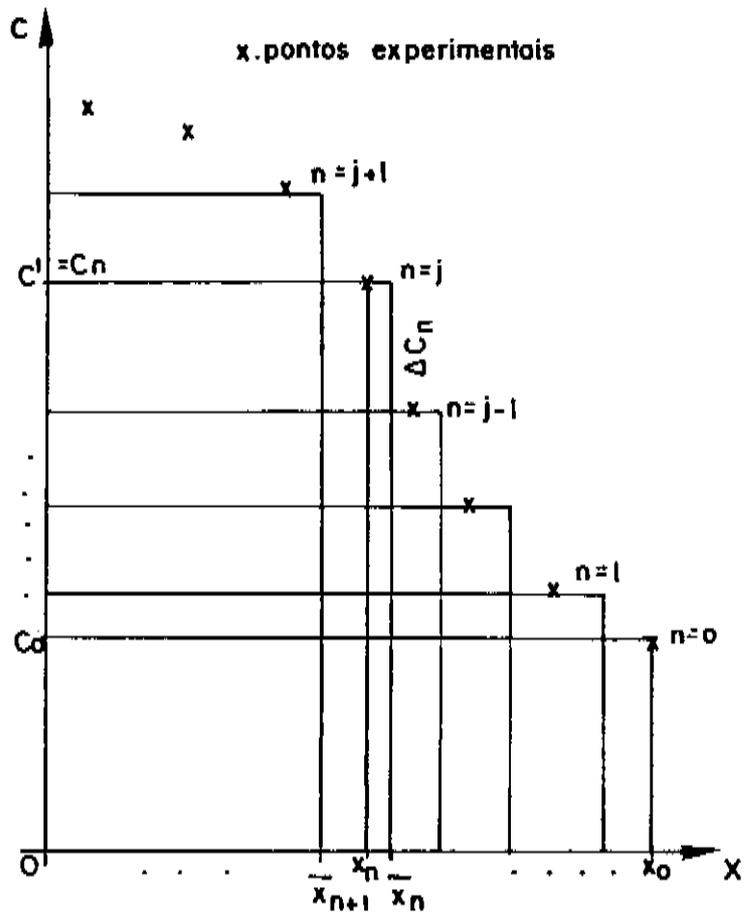


fig. A1.1

FIGURA A1.1 - Esquema numérico para cálculo da integral.

$$\left. \frac{dx}{dC} \right|_{C=C'=C} = \frac{(\bar{x}_{n+1} - x_n)}{\Delta C_{n+1}} + \frac{(x_n - \bar{x}_n)}{\Delta C_n} + \epsilon_2 \quad (A1.7)$$

onde x_n é o valor da profundidade medida experimentalmente e ϵ_2 um erro.

Substituindo A1.6 e A1.7 na equação A1.5, tem-se:

$$D = \frac{-1}{2t} \left\{ \left(\frac{\bar{x}_{n+1}^{-x_n}}{\Delta C_{n+1}} + \frac{x_n - \bar{x}_n}{\Delta C_n} \right) (C_0 x_0 + \sum \bar{x}_n \Delta C_n) + \right.$$

$$\left. \epsilon_1 \left(\frac{\bar{x}_{n+1}^{-x_n}}{\Delta C_{n+1}} + \frac{x_n - \bar{x}_n}{\Delta C_n} \right) + \epsilon_2 (C_0 x_0 + \sum \bar{x}_n \Delta C_n) + \epsilon_1 \epsilon_2 \right\}$$

(A1.8)

Os erros ϵ_1 e ϵ_2 dependem de fatores tais como :
 concentração mais baixa obtida experimentalmente e quantidade de pontos experimentais. Supondo ϵ_1 e ϵ_2 desprezíveis, quando $C_0 < 10^{16}$ e $n > 10$, a equação A1.8 fica:

$$D = \frac{-1}{2t} \left(\frac{\bar{x}_{n+1}^{-x_n}}{\Delta C_{n+1}} + \frac{x_n - \bar{x}_n}{\Delta C_n} \right) (C_0 x_0 + \sum \bar{x}_n \Delta C_n)$$

O algoritmo deste cálculo pode ser visto no final deste apêndice.

Para interpolar os pontos experimentais e calcular a energia de ativação, utilizamos:

$$C(x) = C_S \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\langle D \rangle t}}$$

onde

$$\langle D \rangle = \frac{\sum_{n=1}^m D(C)}{m} \quad \text{para } 5 \times 10^{16} < C < 5 \times 10^{17}$$


```

1
1 NA 00000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000
1 NA 00000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000
1 NA 00000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000 000000
1
WRITE (20*) (XVAL(I),CVAL(I),V(I),I=1,NMAX))
STOP
END

```

VALORES DE PROFUNDIDADE EXPERIMENTAL
 VALORES DE CONCENTRACAO EXPERIMENTAL
 VALORES CALCULADOS DE EFICIENCIA DE DIFUSAO PARA CADA PROFUNDIDADE

REFERÊNCIAS

- 1 - tese de mestrado de Mauro Monteiro Garcia de Carvalho,
UNICAMP, 1977
- 2 - tese de mestrado de Edna Aparecida Sabadini Sato, UNICAMP,
1982
- 3 - veja por exemplo: J. Crank, "The mathematics of diffusion",
Oxford University Press, Fair Lawn, N. J., (1956)
- B. Tuck, "Introduction to diffusion in semiconductors", Peter
Peregrinus, IEE Monograph, serie 16, (1974)
- 4 - F. M. Smits , Bell System. Tech. Journal, 37, (1958), 711
- 5 - L. B. Valdes, Proc. IRE, 42, (1954), 420
- 6 - L. J. Van der Pauw, Philips Tech. Rev., 20, (1958), 220
- 7 - M. Otsubo et al., J. Electroch. Soc., 123, (1976), 676
- 8 - U. König e E. Sasse, J. Eletroch. Soc., 130, (1983), 950
- 9 - M. Chezzo e D. M. Brown, J. Eletroch. Soc., 120, (1973), 146
- 10- A. S. Grove et al., J. Phys. Chem. Solids, 25, (1964), 985
- 11- M. Toyama, Jpn. J. Appl. Phys., 8, (1969), 1000
- 12- C. S. Fuller et al., J. Appl. Phys., 38, (1967), 4339
- 13- R. M. Logan e D. T. J. Hurle, J. Phys. Chem. Solids, 32,
(1971), 1793
- 14- S. Y. Chiang e G. L. Pearson, J. Appl. Phys., 46, (1975),
2986
- 15- B. Molnar, J. Electrochem. Soc., 123, (1976), 767
- 16- J. M. Woodcock et al., Solid-State Electron., 18, (1975),
267
- 17- K. V. Vaidyanathan et al., J. Electrochem. Soc., 124, (1977),
1781
- 18- M. J. Helix et al., IEEE J. Solid-State Circuits, 13, (1978),
426
- 19- H. Rohdin et al., J. Phys. Chem. Solids, 44, (1983), 1049

- 20- G. M. Martin et al., J. Appl. Phys., 51, (1980), 2840
- 21- B. T. Debney e J. R. Ray, Solid-State Electron., 23, (1980),
773
- 22- N. Arnold e K. Heime, to be published in "1981 Symp. on GaAs
and Rel. Comp."
- 23- P. K. Vasudev et al., Appl. Phys. Lett., 37, (1980), 308
- 24- C. A. Evans Jr. et al., Appl. Phys. Lett., 35, (1979), 291
- 25- R. G. Wilson et al., J. Appl. Phys., 54, (1983), 6868
- 26- R. G. Wilson et al., Appl. Phys. Lett., 36, (1980), 215
- 27- A. M. Ruber et al., Appl. Phys. Lett., 34, (1979), 858
- 28- W. Von Münch, IBM J. Res. Develop., 10, (1966), 438
- 29- B. Tuck e M. H. Badawi, J. Phys. D: Appl. Phys., 11, (1978),
2541
- 30- J. Vilms e J. P. Garret, Solid-State Electron., 15, (1972),
443
- 31- E. Kuphal et al., Appl. Phys., 17, (1978), 63
- 32- M. B. Panish, J. Appl. Phys., 44, (1973), 2659
- 33- C. M. Wolfe e G. E. Stillman, Appl. Phys. Lett., 27, (1975),
564
- 34- N. Arnold et al., Jpn. J. Appl. Phys., 19, (1980), suppl.
19-1, 361
- 35- Y. I. Nissim et al., Appl. Phys. Lett., 37, (1980), 89
- 36- H. Yamazaki et al., Jpn. J. Appl. Phys., 14, (1975), 717
- 37- B. J. Baliga e S. K. Gandhi, J. Electrochem. Soc., 126,
(1979), 135
- 38- B. Goldstein e H. Keller, J. Appl. Phys., 32, (1961), 1180
- 39- R. W. Fane e J. Goss, Solid-State Electron., 6, (1963), 383
- 40- veja por exemplo: C. W. Clenshaw, Computer J., 2, (1960), 170
- C. W. Clenshaw, MTAC, 8, (1954), 143