Universidade de São Paulo
Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais

Propriedades Ópticas e Elétricas de Filmes Epitaxiais
de GaAs:Si Crescidos na Superfície (311)A

Marcos José Semenzato

**Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação da Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciência e
Engenharia de Materiais**

Orientador: Prof.Dr.Euclydes Marega Junior

São Carlos
2002

Dedico

Aos meus pais (i.m.),

meus irmãos

e a Isabel e Carolina

Agradecimentos

- Ao Prof.Euclydes pelo projeto, confiança e orientação.
- Aos amigos do Lab.Semicondutores IFSC-USP pelas discussões, pelo aprendizado e pela agradável convivência.
- Ao Prof.Pedro pelos ensinamentos gerais dos laboratórios que utilizei no Lab-Semicondutores - IFSC-USP.
- Ao Prof.Adenilson José Chiquito por sua solicitude e valiosas discussões.
- Ao Prof. Tito pela incondicional amizade e confiança em mim depositadas.
- Ao Carlos e Haroldo por toda colaboração e amizade.
- A Cláudia e Gerson pelo incentivo, ajuda e amizade imprescindíveis.
- À Profa.Aline pela ajuda na correção do texto, além da grande admiração e carinho.
- Ao pessoal do Lab.Ensino de Física-IFSC-USP pelo grande apoio e compreensão nos momentos mais difíceis.
- Aos amigos da Of.Mecânica pela solicitude e presteza nas peças emergenciais.
- Ao Augusto, Paulo e Gê pelas análises de Difração de Raios-x.
- A todos os amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

À TODOS MUITO OBRIGADO

Índice

Lista de abreviações.....	I
Lista de figuras.....	II
Lista de tabelas.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	V
Cap.1 – Introdução.....	01
1.1– Bibliografia.....	04
Cap. 2 – Filmes Semicondutores crescidos em direções cristalográficas não convencionais ($n11$)	05
2.1 –Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular.....	05
2.2 – Orientação do Substrato no Crescimento Epitaxial.....	10
2.3 – Bibliografia.....	15
Cap. 3 - Caracterização Óptica e Elétrica.....	17
3.1 – Características dos Filmes GaAs:Si.....	17
3.2 – Caracterização Óptica.....	20
3.2.1 – A Técnica de Fotoluminescência.....	20
3.2.2 – Arranjo Experimental.....	24
3.2.3 – Metodologia.....	25
3.2.4 – Resultados Obtidos.....	25
3.3 – Determinação do Tipo e a Concentração de Portadores nos Filmes de GaAs:Si.....	31
3.4 – Conclusões Parciais.....	34
3.5 – Bibliografia.....	35
Cap. 4 – Junções Metal-Semicondutor–Caracterização Elétrica e Estrutural.....	36
4.1 – Junção Metal-Semicondutor(M-SC).....	36
4.1.1 – Transporte de Carga através da Barreira.....	40
4.1.2 – Emissão sobre a Barreira.....	40
4.1.3 – Tunelamento através da Barreira.....	41
4.2 – Contato Ôhmico.....	43
4.3 – Resistência específica de contato.....	47
4.3.1 - Método de Terry e Wilson.....	48
4.4 – Preparação das amostras.....	49
4.4.1 – Metalização.....	49
4.4.2 – Resultados Obtidos.....	50
4.4.3 – Análise da Resistividade de contato em função da concentração de portadores.....	56
4.5 – Análise da Microestrutura do Contato por Difração de Raios-x.....	59
4.5.1 – Resultados Obtidos.....	60
4.6 – Conclusões parciais.....	65
4.7 – Bibliografia.....	66
Cap. 5 – Conclusões.....	68
5.1 – Exemplo do Processamento de um Dispositivo Opto-eletrônico.....	69
5.2 – Sugestões para outros trabalhos.....	71
Apêndice A.....	72
Apêndice B.....	76
Apêndice C.....	80
Trabalhos Publicados	

Lista de termos e abreviações

ϕ_B – Altura da Barreira	q - Carga do elétron
ϕ_M – Função Trabalho do Metal	k – Constante de Boltzmann
ϕ_S – Função Trabalho do Semicondutor	T - Temperatura
E_F – Energia de Fermi	A^* - Constante de Richardson
E_{FM} – Energia de Fermi do Metal	m^* - Massa efetiva dos portadores majoritários
E_{FS} - Energia de Fermi do Semicondutor	h - Constante de Plank.
χ_S –Afinidade Eletrônica do Semicondutor	$q\phi_{b0}$ - Altura da barreira sem potencial aplicado
E_V – Energia do topo da banda de valência	V – Tensão
E_C – Energia do fundo da banda de condução	n - Fator ideal
$Y(\text{cm})$ - Região de Depleção	E_{00} - Parâmetro de Tunelamento
V_d - Potencial de Difusão	A – Área do contato
$\Delta(\text{cm})$ - Separação entre os Contatos	n^+ - Região altamente dopada devido à incorporação de portadores
ϕ_0 . Nível neutro	N_a – Concentração de aceitadores
Q_M - Cargas negativas da superfície do metal	N_d - Concentração de dopantes
Q_S - cargas positivas no semicondutor	μ - Mobilidade dos elétrons
Q_{ss} - Cargas na superfície do semicondutor devido à existência de estados superficiais	λ - Comprimento de onda da radiação incidente
$q\phi_{bn}$ –Altura da Barreira no Semicondutor tipo n	d_s - Espaçamento entre os planos cristalinos
$q\phi_{bp}$ -Altura da Barreira no Semicondutor tipo p	θ - Ângulo da radiação incidente
E_G – Energia do Gap	

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V.	7
Figura 2.2 – Representação esquemática do triângulo unitário estereográfico e da seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$	12
Figura 2.3 – Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações.	13
Figura 2.4- Dependência da concentração de portadores livres e do tipo de dopante com a pressão de Arsênio em superfícies (211)A e (311)A do GaAs	15
Figura 3.1 - Representação esquemática da estrutura crescida para a determinação das condições de crescimento tipo p e tipo n nas superfícies GaAs($n\bar{1}\bar{1}$)A.	18
Figura 3.2 - Imagens de interferência de Normanski para GaAs:Si(311)A.	19
Figura 3.3 - Representação esquemática das transições ópticas em materiais semicondutores.	22
Figura 3.4 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência.	24
Figura 3.5 – Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A obtidos a uma temperatura de 8 K.....	26
Figura 3.6 – Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs:Si(311)A tipo p obtidos a uma temperatura de 25 K.....	28
Figura 3.7 - Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A tipo n , obtidos a uma temperatura de 25 K.....	29

Figura 3.8 - Relações superficiais geométricas entre as superfícies (111) e (100) para a estrutura cristalina <i>Zinc Blende</i> , utilizando a configuração geométrica em duas dimensões.....	31
Figura 3.9 - Característica $I \times V$ como função da temperatura para contatos de Índio.....	32
Figura 3.10 – Concentrações de portadores livres em camadas de GaAs:Si crescidas sobre a superfície GaAs(311)A.....	33
Figura 4.1 – Esquema da estrutura de bandas de um semiconductor tipo n com $\phi_M > \phi_S$	38
Figura 4.2 – Estados superficiais representados pelo nível neutro ϕ_0	39
Figura 4.3- Mecanismos de transporte em uma barreira Schottky diretamente polarizada.	40
Figura 4.4 – Emissão de Campo e Termoiônica de Campo para uma junção Metal-semiconductor n	42
Figura 4.5 – Ilustração esquemática das barreiras obtidas junto à interface M-SC.	45
Figura 4.6 – Micro-bolsas de dopantes formados durante o tratamento térmico.	46
Figura 4.7 –Esquema de medida da resistência específica de contato pelo método 4 pontas.	48
Figura 4.8 – Estudo de ρ_C em função da temperatura para n GaAs:Si.	50
Figura 4.9 – Estudo de ρ_C em função da temperatura para p GaAs:Si(311)A.	50
Figura 4.10 – Estudo do tempo de difusão do Ge para n GaAs:Si(311)A.	51
Figura 4.11 – Estudo do tempo de difusão do Zn para p GaAs:Si(311)A.	51
Figura 4.12 - Intervalo de tempo de tratamento térmico para n GaAs:Si(311)A.....	53

Figura 4.13 - Intervalos de tempo de tratamento térmico para $p\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$	53
Figura 4.14 – Curva característica de IxV para $p\text{GaAs}(311)\text{A}$	54
Figura 4.15 – Curva característica de IxV para $n\text{GaAs}(311)\text{A}$	54
Figura 4.16 – Fotos dos contatos após tratamento térmico:(a-b) $400^\circ\text{C}/30\text{s}$; (c-d) $400^\circ\text{C}/60\text{s}$	55
Figura 4.17 – Dependência da resistividade de contato com a concentração para amostras do tipo n	57
Figura 4.18 – Dependência da resistividade de contato com a concentração para amostras do tipo p	58
Figura 4.19 – Esquema ilustrativo de um difratômetro de Raios-x-Método do pó	59
Figura 4.20 – Difratoograma de Raios-x $p\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$	60
Figura 4.21 - Difratoograma de Raios-x para $n\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$	61
Figura 4.22 – Diagrama de fases AuZn obtido por Elliott ^[38]	62
Figura 4.23 – Ampliação do Difratoograma da amostra $p\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$	63
Figura 4.24 – Diagrama de fases AuGa obtido por Cooke e Hume-Rotary.	64
Figura 4.25 – Ampliação do Difratoograma de Raios-x da amostra $n\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$	65
Figura 5.1 – Esquema da estrutura de um diodo crescido sobre substrato de GaAs orientado na direção $(311)\text{A}$	69
Figura 5.2 – Imagem obtida por uma câmara de infravermelho da emissão luminosa do dispositivo.....	70
Figura 5.3 – Espectro de Eletroluminescência dos dispositivos processados.....	70
Figura A-1 – Efeito Hall num SC de formato retangular uniformemente dopado	72
Figura A-2 – Distribuição dos contatos pelo método de Van Der Pauw.....	73
Figura B-1 –Esquema geral de medida da resistência específica de contato pelo método de Kuphal.	76

Figura B-2 – Esquema experimental para medir a resistividade de contato por TLM.	78
Figura B-3 – Gráfico da resistência total (R_t) vs distância entre os contatos sucessivos.....	79
Figura C-1 – Vista em corte do Forno para RTA.	80
Figura C-2 – Vista geral do forno para RTA.	81
Figura C-3 – Módulos de controle e potência do sistema para RTA.	81
Figura C-4– Diagrama das ligações eletro/eletrônicas.....	82
Figura C-5 – Curvas características do sistema para RTA para diferentes fluxos de N_2	83
Figura C-6 – Curva de subida da temperatura do sistema para RTA.	84
Figura C-7 – Curva de descida da temperatura do sistema para RTA.	84
Figura. C-8 – Esquema ilustrativo da calibração do forno para RTA	85
Figura C-9 - Calibração do forno para RTA em função da distância e da variação de fluxo de N_2 ..	85
Figura C-10 - Rampas com dois patamares de temperatura.	86
Figura C-11 – Vista geral do painel de controle do sistema para RTA.	87

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Resumo dos valores obtidos de ρ_C com temperaturas fixas e tempos variados.....	52
Tabela 2 – Evolução dos valores de ρ_C em função da área do contato e processos de deposição reportados.	56

Resumo

Um estudo sistemático de caracterização de filmes de GaAs dopados com Silício e crescidos por Epitaxia de Feixes Moleculares sobre substratos de GaAs orientados na superfície (311)A, foi desenvolvido visando compreender os mecanismos de incorporação do Si no filme. Na superfície (311)A o Si tem comportamento anfótero, ou seja, pode ocupar tanto o sítio do Ga como o do As, o que resulta em filmes com portadores tipo *n* e *p*, respectivamente. A característica elétrica do filme depende, basicamente, das seguintes condições de crescimento: i) razão entre os fluxos de Ga e As; e ii) temperatura do substrato. As técnicas de caracterização utilizadas foram fundamentalmente Fotoluminescência, *I* $\times$ *V* e Efeito Hall.

A partir dos filmes de GaAs:Si crescidos na superfície (311)A, foram estudadas as características elétricas de junções Metal-Semicondutor(M-SC) obtidas a partir da deposição sequencial de AuGe/Ni e Au/Zn/Au para os filmes com características *n* e *p* respectivamente. A resistividade de contato foi estudada como função da temperatura e tempo de tratamento térmico, a partir de um sistema desenvolvido para RTA(Rapid Thermal Annealing), obtendo-se as condições ideais dos contatos no regime ôhmico.

A técnica de Difração de R-X foi utilizada para verificar a evolução da microestrutura formada na interface M-SC, evidenciando a formação da fase AuGa, responsável pela característica ôhmica do contato.

O estudo realizado serviu como base para o desenvolvimento de junções *p-n* baseadas na superfície (311)A e sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Abstract

A systematic characterization of Molecular Beam Epitaxy GaAs layers grown on (311)A oriented substrates and doped with Silicon was developed to understand the mechanisms of Silicon incorporation into the film. The (311)A surface has an amphoteric behavior for Silicon, in other words, it can occupy the Ga and/or As sites, which results in films with *n* and *p* behavior, respectively. The electric characteristic of the films depends, basically, on the following growth conditions: i) ratio between the Ga and As flux; and ii) temperature of the substrate. The characterization techniques used were Photoluminescence, *I*_x*V* and Hall effect.

From the grown films, we studied the electrical characteristics of Metal-Semiconductor junctions obtained from the sequential deposition of AuGe/Ni and Au/Zn/Au for *n* and *p* respectively. The contact resistivity was studied as function of the temperature and time of thermal annealing, using a home made RTA(Rapid Thermal Annealing) system. The ideal conditions for the ohmic contact were fixed for both *n* and *p* types.

X-Ray diffraction technique was used to verify the evolution of the interface microstructure, showing the formation of the AuGa phase, responsible for the ohmic behavior.

The work served as base for the development of *p-n* junctions based on surface (311)A and its application in optoelectronics devices.

Capítulo 1

Introdução

Atualmente, os progressos nas novas áreas de eletrônica, telecomunicações e informática têm exigido equipamentos cada vez mais velozes e com dimensões menores. Os avanços na microeletrônica acontecem em parte devido à pesquisa de novos materiais associada ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos dispositivos. Dentre os materiais, o Arseneto de Gálio(GaAs) é o que apresenta um grande potencial para aplicação em frequências na região de microondas(analógicos e digitais) devido a maior mobilidade dos elétrons em relação ao Silício(Si).

Algumas características dos dispositivos eletrônicos dependem fortemente de como a impureza ou o dopante se localiza na região eletricamente ativa durante o crescimento epitaxial. A maneira como essas impurezas são incorporadas nos semicondutores III-V tem sido amplamente estudada, mas alguns problemas ainda necessitam ser compreendidos, como por exemplo, a dinâmica de difusão dos metais utilizados nas junções para obtenção de contatos Ôhmicos ou barreiras Schottky^[1].

Novas propriedades físicas e novas aplicações estão sendo abertas por meio do crescimento e dopagem do GaAs em superfícies com orientação diferente da usual (100). O Silício (Si) é o dopante mais amplamente utilizado como tipo *n* na orientação GaAs(100) na Epitaxia por Feixes Moleculares (MBE)^[2]. No entanto, devido o Si ser um dopante anfótero nos compostos III-V, pode ser considerado, em princípio, a possibilidade de crescer filmes tipo *p* e tipo *n*, utilizando apenas o Si como dopante. De fato, tal possibilidade foi sugerida por Wang et al.^[3]. Eles mostraram que o Si atua como aceitador no GaAs crescido sobre as superfícies (n11)A com $n \leq 3$.

A vantagem da utilização do Si como um dopante aceitador para o GaAs é múltipla. Primeiramente, os átomos de Si têm um raio atômico perto dos de Ga e As,

quando comparado com Berílio (Be) e Carbono (C). Isso poderia reduzir a difusão e segregação dos átomos dopantes durante o crescimento do cristal e/ou a operação do dispositivo. Em segundo lugar, a constante de difusão do Si a 500 °C é menor que a do Be em duas ordens de magnitude e a do C numa ordem.

Esses resultados sugerem que o Si é estável como dopante tipo *p* no GaAs, além de proporcionar uma menor ou nenhuma toxidez e a redução do número de células de efusão para o equipamento de MBE são, sem dúvida, vantagens adicionais na utilização do Si. Pode ser comentado também que a introdução de Be pode afetar a qualidade do gás 2D de elétrons em sistemas tipo HEMT devido ao efeito de memória ligado ao elemento presente na câmara de crescimento.

A dopagem tipo *p* das superfícies GaAs(n11)A, com $n \leq 3$, depende dos parâmetros de crescimento. Um aumento da pressão de As durante o crescimento, induz uma mudança no sítio que o Si ocupa, isto é, de um sítio As para um sítio Ga, mudando assim a dopagem^[4] de tipo *p* para *n*. O anterior permitiria a fabricação de junções *p-n*, utilizando o Si como único dopante. Outra grande vantagem do crescimento dos dispositivos crescidos na direção(311)A é o fato de apresentar uma baixa incorporação de impurezas introduzidas não intencionalmente. O caso mais comum é o Carbono(C).

O objetivo principal deste trabalho é a caracterização de filmes de GaAs:Si crescidos pela técnica de MBE nos planos (311)A para a sua aplicação em dispositivos. Portanto, foi realizado um estudo das características ópticas e elétricas e, também, das propriedades da junção Metal-Semicondutor(M-SC). A ênfase adotada foi o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção de contatos elétricos adequados ao desenvolvimento de dispositivos.

O trabalho desenvolvido foi subdividido em cinco capítulos e três apêndices. No Capítulo 2 são apresentados conceitos relacionados com o crescimento epitaxial de filmes de GaAs através da técnica de MBE utilizando-se superfícies não convencionais(n11). No Capítulo 3 é feito um estudo das propriedades ópticas e elétricas dos filmes de GaAs:Si(311)A através das técnicas de Fotoluminescência a baixa temperatura e Efeito Hall. Os resultados obtidos são comparados com as condições de crescimento.

No Capítulo 4 desenvolvemos uma metodologia para a produção de contatos metálicos nos filmes de GaAs:Si(311)A com dopagem *p* e *n*. Foram determinadas as características básicas da junção M-SC a partir das técnicas de IxV e Método de Terry Wilson^[5] para determinar-se a resistência específica de contato. A técnica de Difratometria de Raios-x foi utilizada para um estudo da formação de microestruturas na interface.

As conclusões e as sugestões para futuros trabalhos a serem desenvolvidos com base neste ou utilizando-se deste, são apresentadas no Capítulo 5. Todos os capítulos são seguidos de breves conclusões parciais e bibliografia, objetivando facilitar e agilizar a leitura.

1.1 – Bibliografia

- [1] **Rhoderick, E.H. and Williams, R.H.** “*Metal-Semiconductor Contacts*” 16 Claredon Press(1988)
- [2] **E. H. C. Parker** (Editor), *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy.* (Plenum Press, New York, 1985).
- [3] **Wang, W.I., Mendez, E.E., Kuan, T.S., Esaki, L.** *Appl. Phys. Lett.* 47(1985)826-828
- [4] **Y. Kadoya, A. Sato, H. Kano, and H. Sakaki,** *J. Cryst. Growth* 111, 280 (1991)
- [5] **Terry, L.E. and Wilson, R.W.** *Proc. Of. The IEEE*, 57(9), 1580(1969)

Capítulo 2

Filmes Semicondutores Crescidos em Direções Cristalográficas não Convencionais (n11)

O objetivo deste capítulo é introduzir alguns conceitos relacionados com o crescimento epitaxial de heteroestruturas, através da técnica de MBE com ênfase na utilização de superfícies não convencionais denominadas (n11). Também é feito, um breve estudo da incorporação de Silício nos filmes crescidos nestas direções.

2.1 - Crescimento Epitaxial por Feixe Molecular

A fabricação controlada de camadas de filmes semicondutores de alta perfeição cristalina requer a aplicação de técnicas de crescimento epitaxial, isto é, crescimento de camadas orientadas sobre a superfície bem ordenada do cristal anfitrião (substrato). O ordenamento da célula unitária na camada que está sendo crescida é pré-determinado pela estrutura do cristal anfitrião. Técnicas de crescimento epitaxial têm sido aperfeiçoadas durante os últimos 20 anos, especialmente para materiais semicondutores do grupo III-V, os quais estão sendo intensivamente utilizados na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos e dispositivos eletrônicos para utilização em alta frequência. Dependendo das especificações científicas e tecnológicas, é utilizado um dos três métodos de epitaxia: de fase vapor, líquida ou de feixes moleculares.

A Epitaxia por Feixes Moleculares é um método para fabricação de camadas cristalinas extremamente finas de semicondutores e metais, assim como também de estruturas artificiais formadas por camadas através de feixes moleculares ou atômicos^[1,2]. As vantagens específicas, dessa técnica sofisticada, baseiam-se no fato de sólidos formados por camadas poderem crescer com uma precisão até um nível atômico. Camadas atômicas diferentes de um material podem ser manipuladas uma a uma. A figura 2.1 mostra, esquematicamente, o princípio básico da epitaxia por feixes moleculares para semicondutores do grupo III-V. O processo de crescimento é baseado

na reação térmica de feixes moleculares não ionizados dos elementos constituintes com um substrato de GaAs orientado, por exemplo, na direção [100]. Este substrato é aquecido a uma temperatura típica de 500-600 °C.

Para esse intervalo de temperatura as espécies que estão chegando dos feixes moleculares podem reagir umas com as outras e os átomos podem migrar suficientemente rápido para seus sítios na rede, minimizando, assim, a formação de defeitos. Os feixes moleculares são gerados por evaporação dos elementos Gálio (Ga), Alumínio (Al), Índio (In), Silício(Si) e Arsênio (As) em células de efusão, presentes também na máquina de MBE do Laboratório de Semicondutores do IFSC-USP-S.Carlos. Os sistemas permitem ligar e desligar os feixes dentro de frações de segundo. Os feixes moleculares são diretamente direcionados ao substrato. Desse modo, estruturas refinadas formadas por camadas com variação de composição e/ou dopagem podem ser depositadas sem nenhuma distorção do crescimento cristalino. As propriedades elétricas e ópticas (macroscópicas) da estrutura podem ser modificadas simplesmente por meio da escolha da composição e espessura correta das camadas.

Os conceitos básicos do processo de crescimento por MBE foram desenvolvidos primeiramente em meados dos anos 50 nos laboratórios *da Siemens Research* em Erlangen. Utilizando o método das três temperaturas, Günther^[3] foi capaz de preparar as primeiras camadas estequiométricas de semicondutores III-V, InAs, InSb, GaAs sobre substratos de vidro.

A dificuldade específica para conseguir a estequiometria era o fato dos elementos constituintes dos compostos III-V terem pressões de vapor muito diferentes. Assim, estes compostos mostravam uma decomposição considerável na sua temperatura de evaporação (evaporação incongruente). As primeiras camadas crescidas por Günther eram policristalinas devido ao fato de que foram depositadas sobre substratos amorfos. Além disso, as condições de vácuo de 10^{-3} Pa na câmara de reação disponível à 40 anos não eram adequadas para assegurar uma pureza razoável das camadas.

A epitaxia por feixe molecular de camadas cristalinas de semicondutores surgiu aproximadamente 10 anos depois (em meados dos anos sessenta), quando Arthur^[4] e Cho^[5] no laboratório da *Bell* estudaram os aspectos fundamentais da interação de átomos de Ga e moléculas de As com substratos cristalinos de GaAs sob condições de ultra alto vácuo (UAV) (pressão base 10^{-9} Pa).

Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de evaporação e deposição durante a epitaxia por feixe molecular dos compostos III-V.

A característica principal da técnica de epitaxia por feixe molecular é sua baixa velocidade de crescimento de, aproximadamente, um plano cristalino ou uma monocamada (isto é uma camada completa de Ga mais uma camada completa de As na superfície (100)) por segundo ($\sim 0,283$ nm/s). A consequência importante dessa propriedade é que camadas monocristalinas podem ser crescidas átomo por átomo e em nível atômico. Assim, uma alta perfeição cristalina é atingida também para camadas extremamente finas.

As características mais importantes que a técnica de MBE oferece podem ser reunidas resumidamente da seguinte forma:

- (i) Monocristais puros – crescimento em UAV e alta pureza dos fluxos dos feixes.
- (ii) Formação de estruturas finas com mudanças estruturais abruptas nas interfaces a temperaturas de crescimento relativamente baixas, impedindo interdifusão.
- (iii) Camadas ultra-finas de espessura controlada – controle preciso dos fluxos dos feixes e velocidades de crescimento relativamente baixas.
- (iv) Superfícies lisas para heteroepitaxia – mecanismo de crescimento fora do equilíbrio e baixa velocidade de crescimento.

(v) Superfície e condições de reação desejada – facilidade de análise *in situ*.

Desde a origem da técnica MBE, o silício foi escolhido como dopante para produzirem-se camadas tipo *n*. A Evaporação do silício durante o crescimento sobre uma superfície (100) de GaAs favorece sua incorporação no sítio do Gálio. Estes dois elementos pertencem, respectivamente, à coluna IV e III da tabela periódica, o que significa que a substituição do Gálio pelo silício fornece um elétron suplementar ao cristal.

Entre 500°C e 700°C, o Silício possui um coeficiente de incorporação unitário e um coeficiente de ionização máximo, fornecendo desta maneira um elétron por átomo de dopante. Como o Silício é evaporado em quantidade pequena (em relação aos elementos formando o cristal de GaAs), sua taxa de evaporação não pode ser determinada pelo sistema RHEED. Portanto, o método mais utilizado é a caracterização elétrica pela técnica de Efeito Hall.

A dopagem do tipo *p* é geralmente realizada com Berílio que, na superfície (100) do GaAs, entra no sítio do Gálio, criando uma deficiência de um elétron (i.e. fornecendo um buraco ao cristal). O Berílio produz um nível aceitador raso, 19meV acima da banda de valência, e pode ser incorporado ativamente até concentrações de $6 \cdot 10^{19}$ átomos/cm³ com um coeficiente de incorporação unitário. Porém, acima de 10^{19} cm⁻³, apresenta defeitos pronunciados de segregação e difusão no material hospedeiro.

Apesar de ser ainda o material mais utilizado para este tipo de dopagem, o Be apresenta muitos inconvenientes que incentivaram os pesquisadores a procurar um substituto. Ele é muito tóxico e cancerígeno, sendo necessários precauções extremas durante sua manipulação. É dificilmente evacuado fora do sistema de MBE pelos conjuntos clássicos de bombeamento (correndo o risco de contaminar as amostras posteriores) e possui um coeficiente de difusão cerca de 100 vezes maior que o Silício (o que impossibilita a obtenção de perfis abruptos).

Além disso, só pode ser produzido com uma pureza de 5N (i.e. 99,999%), em vez de 7N como para todos os outros elementos presentes no sistema de MBE, fazendo com que as camadas tipo *p* realizadas pelo uso deste material contenham muitas impurezas indesejáveis.

Até hoje, nenhum elemento o substituiu completamente, pois os outros candidatos apresentam problemas de incorporação ou de ionização nas temperaturas

usuais de crescimento ou ainda tecnológicos em razão da dificuldade de produzir células de efusão comerciais (recentemente, células sólidas de carbono de boa qualidade começaram a aparecer no mercado).

Apesar da dopagem com Silício produzir amostras do tipo *n* com substratos de GaAs cortados paralelamente ao plano (100), já é conhecido há muito tempo o fato dele ser anfotérico quando evaporado sobre substratos de GaAs com outras orientações cristalinas. Substratos cortados paralelamente a planos de altos índices de Miller oferecem novas possibilidades no que diz respeito a técnicas de crescimento^[6], devido à presença natural de degraus com sítios de natureza diferente. Foi evidenciado que a evaporação simultânea de Silício sobre superfícies do tipo (n11)B e (n11)A produzia sempre camadas tipo *n* e *p* respectivamente^[1,7,8] para *n*=1,2 e 3. Todavia, recentemente^[9,10,11] é que foram determinadas as condições específicas de crescimento para produzir camadas do tipo *p* com substratos de GaAs cortados paralelamente ao plano (311).

Devido ao corte fora dos planos principais da rede cúbica de face centrada, os substratos produzidos ao longo do plano (311) possuem uma alta densidade de degraus naturais de 3Å de altura e 11Å de largura. Quando os degraus destes substratos forem terminados com átomos de Gálio, o substrato é chamado (311)A, enquanto que se os átomos forem de Arsênio, ele é denominado (311)B. Devido à distribuição específica dos átomos de Gálio e Arsênio nesta superfície, ela apresenta um número igual de ligações pendentes simples e duplas, relacionadas respectivamente com os átomos de Gálio dos degraus e os átomos de Arsênio da superfície (dos terraços). No caso da superfície (100), para obter-se camadas cristalinas de boa qualidade, a razão de fluxos dos elementos V/III incidentes na amostra é geralmente mantida entre 1 e 20, o que produz uma superfície sempre rica em Arsênio e leva os átomos de dopantes a entrarem, preferencialmente, nos sítios dos átomos de Gálio, atuando, então, como doadores.

Todavia, para os substratos (311)A os átomos de dopantes têm a possibilidade de entrar tanto no sítio do Gálio quanto do Arsênio (i.e. no terraço ou na borda, respectivamente), dependendo das condições de crescimento. Para baixos valores do fluxo de Arsênio e altas temperaturas de crescimento^[10,11], o Silício incorpora preferencialmente no sítio do Arsênio, pois o coeficiente de incorporação do Arsênio é mais baixo (ele tende a reevaporar da superfície) e as moléculas de **As₄** precisam ser

dissociadas para serem incorporadas (é um processo de segunda ordem que favorece a incorporação do silício com a única ligação pendente dos átomos de Gálio).

A baixa temperatura de crescimento (450°C) a altos fluxos de Arsênio (razão V/III maior que 5) faz com que o coeficiente de incorporação do arsênio volte a ser máximo (0,5 para As_4 e 1,0 para As_2) e uma transformação estrutural aparece^[12] na superfície dos substratos (311)A o que diminui o número de ligações pendentes simples em relação ao outro tipo, favorecendo a incorporação do dopante no sítio do Gálio e tornando, portanto, a camada do tipo n .

Esta nova técnica de dopagem apresenta muitas vantagens em relação ao uso do Berílio, pois pode-se usar agora um único elemento para os dois tipos de dopagem. Além disso, o Silício pode ser obtido com uma pureza maior que o Berílio, não apresenta dificuldade de evacuação pelas bombas e vácuo e perfis de dopagem abruptos podem ser realizados sem problema algum (como já vem sendo feito em nosso grupo há vários anos^[13,14,15,16], já que seu coeficiente de difusão no material hospedeiro é muito menor que o do Berílio). Uma outra grande vantagem do uso dessa orientação é sua menor tendência a incorporação dos átomos de carbono, como foi demonstrado experimentalmente^[17], minimizando, assim, os efeitos de dopagem não intencional pelo gás residual.

Para usar esta técnica de dopagem, as condições de crescimento precisam ser controladas com muita precisão^[18], já que os dois parâmetros relevantes para a obtenção de uma camada do tipo p são uma baixa razão dos fluxos V/III (mas não demais para evitar uma superfície rica em gálio) e uma temperatura ajustada para obter uma reconstrução 2×4 durante o crescimento.

2.2 – Orientação do Substrato no Crescimento Epitaxial

Muitos resultados experimentais indicam que a orientação cristalográfica do substrato tem um papel muito importante no crescimento de heteroestruturas em MBE^[1,2]. Quando compostos III-V são crescidos em substratos III-V por MBE, a orientação do substrato influencia consideravelmente no processo de incorporação dos dopantes. Isto envolve tanto os dopantes introduzidos intencionalmente como Silício no GaAs e em heteroestruturas de AlGaAs/GaAs^[1-3], como também as contaminações incorporadas não intencionalmente como Carbono no GaAs^[2,31].

A orientação da superfície do substrato influencia as propriedades ópticas e elétricas do GaAs^[20], das heteroestruturas de AlGaAs/GaAs^[2,21] e também na compensação elétrica dos dopantes introduzidos dentro da heteroestrutura^[19,22]. Desorientações introduzidas na superfície do substrato provocam degraus, mudando, assim, o mecanismo de crescimento.

Outro exemplo da influência da orientação do substrato no crescimento por MBE, é o crescimento de materiais polares sobre não polares^[23-25]. Quando um semicondutor (como GaAs) é crescido sobre um substrato semicondutor não polar de estrutura cristalina similar (como Si ou Ge), novos fenômenos físicos aparecem, os quais não estão presentes no crescimento heteroepitaxial de um composto III-V sobre outro. Estes fenômenos são: (i) desordem da anti-fase no lado do composto da interface^[23], (ii) carência de neutralidade elétrica na interface^[29] e (iii) troca de dopagem^[25,26].

O material GaAs pertence ao grupo espacial cúbico $F43m$ que carece de centro de simetria, isto é, tem estrutura de blende. Ela é a mesma que a da estrutura de diamante, exceto que dois átomos estão presentes: cada átomo de Ga (Grupo III) tem quatro átomos de As (grupo V) como vizinhos mais próximos, e *vice versa*. A ligação dos compostos III-V é covalente com orbitais sp^3 hibridizados em ordem tetraédrica, ligando as duas espécies atômicas. Assim a estrutura cristalina do GaAs pode ser considerada como uma rede de ligações na direção $\langle 111 \rangle$, juntando alternadamente átomos da Ga e As no espaço.

A identificação cristalográfica das duas superfícies diferentes é uma questão de convenção. Por exemplo, o lado A pode ser especificado como superfície (111) e o lado B como superfície $(0\bar{1}\bar{1})$ ou *vice-versa*. No entanto, a maioria dos trabalhos não tem adotado essa convenção para GaAs ou, de fato, para nenhum composto III-V. A maior parte dos autores utiliza a face (111)A ou face (111)B como sistema de identificação adequado, onde A $\equiv$ átomo do grupo III e B $\equiv$ átomo do grupo V, uma vez que essa convenção é uma utilização incorreta dos símbolos cristalográficos.

Os fatos experimentais mencionados no início desta seção podem ser analisados pela geometria das ligações químicas na superfície do substrato para diferentes orientações cristalográficas do cristal com a mesma estrutura. Antes de apresentar a geometria das ligações superficiais para algumas orientações do GaAs,

observa-se a posição espacial dos diferentes planos, através da projeção estereográfica no caso de um cristal cúbico num triângulo unitário (fig. 2.2a)^[25], no qual os planos singulares estão nos vértices do triângulo. São planos de alta simetria, isto é, superfícies com baixos índices de Miller que correspondem a um mínimo local na energia superficial. Com o objetivo de ter uma idéia da situação geométrica, a seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$ é mostrada na figura 2.2b^[26].

Figura 2.2 – Representação esquemática (a) do triângulo unitário estereográfico e (b) da seção transversal do cristal do GaAs vista ao longo da direção $[0\bar{1}\bar{1}]$. Os planos (100), (111), (011), (211) e (311) estão identificados em (b).

A figura 2.3 mostra esquematicamente a geometria das ligações superficiais para algumas das orientações do GaAs^[1,19,29,30]. É bem conhecido que cada átomo da superfície (100) tem uma ligação pendente (*dangling bond*) dupla e que cada átomo da superfície (111) tem uma ligação pendente simples. Para orientações entre (100) e a (111), as superfícies são compostas de sítios com ligações pendentes simples e de sítios com ligações pendentes duplas.

Figura 2.3 – Representação esquemática da geometria das ligações superficiais do GaAs para diferentes orientações. O átomo branco representa o Ga e o átomo preto representa As. Planos (111) e (311) são vistos ao longo da $[0\bar{1}\bar{1}]$, enquanto os planos (211) e (511) são vistos ao longo de $[0\bar{1}\bar{1}]$.

Devido a isso, a superfície dessas orientações é parcialmente similar a (100) e a (111). No caso da superfície (211), existem duas vezes mais sítios com ligações pendentes simples do que sítios com ligações pendentes duplas. Portanto, as propriedades superficiais (111) predominam sobre as (100). A superfície (311) consiste de densidades iguais de sítios com ligações simples e duplas. Portanto, as componentes (111) e (100) são igualmente preponderantes. Para a orientação (511) e planos com índices maiores, as ligações pendentes duplas do tipo (100) superam as ligações pendentes simples do tipo (111). Assim, as propriedades superficiais (100) predominam nestas superfícies.

O crescimento por MBE na orientação (100) ocorre principalmente por meio de nucleações em duas dimensões e propagação de degraus e é aceito que o mecanismo de crescimento borda-terraço-degrau (*step-terrace-kink*) pode descrever muito bem o crescimento do cristal. Para qualquer outra orientação entre (100) e (111), a superfície vai exibir terraços (100) e rampas (111) (átomos de borda no degrau).

Para compostos semicondutores III-V, o átomo do grupo III da borda no degrau na superfície (n11)A tem uma afinidade muito baixa para impurezas e para incorporação de defeitos, pois sua ligação pendente está desocupada. No entanto, caso o átomo da borda no degrau seja um átomo do grupo V na superfície (n11)B tal como As, os dois elétrons de valência não ligados estarão como um único par e tornar-se-ão muito reativos. Este par tem uma alta afinidade a certas impurezas e defeitos^[30].

Como já foi dito anteriormente, a orientação cristalográfica do substrato tem um papel muito importante no crescimento epitaxial pela técnica de MBE. No caso específico das orientações [n11]A ($n=1, 2, 3$), o Silício é anfotérico, isto é, dependendo das condições de crescimento (temperatura do substrato e pressão de Arsênio), comporta-se como doador ou aceitador^[1, 2, 3, 4]. Levando em conta esse fato, é possível durante o crescimento de uma mesma estrutura utilizar somente o Silício para a dopagem tipo *n* e tipo *p*.

Medidas utilizando a técnica de Efeito Hall mostram que a dopagem muda do tipo *p* para o tipo *n* quando a pressão de Arsênio é acrescida. O valor da pressão de Arsênio para transição do tipo *p* para o tipo *n* é menor para a superfície (211)A quando comparado com o da (311)A (vide figura 2.4).

Em geral o Silício ocupa sítios de Arsênio e atua como dopante tipo *p* nas orientações (111)A, (211)A e (311)A, e incorporando-se nos sítios de Gálio como dopante tipo *n* nos planos (111)B, (211)B e (311)B. Para planos (n11) com $n \geq 5$, o Silício comporta-se como dopante tipo *n*.

Figura 2.4- Dependência da concentração de portadores livres e do tipo de dopante com a pressão de Arsênio em superfícies (211)A e (311)A do GaAs dopado com Silício. As linhas são somente guias^[32].

2.3 – Bibliografia

- [1] Wang, W.I.; Mendez, E.E.; Kuan, T.S.; Esaki, L. *Appl.Phys.Letter*, v.47, p.826(1985)
- [2] Uppal, P.N.; Ahearn, J.S.; Musser, D.P. *J.Appl.Phys.*, v.62, p.3766(1987)
- [3] Günther, K.G.Z. *Naturforsch. A*, v.13,(1958)p.1081
- [4] Arthur, J.R. *J.Appl.Phys.*,v.39(1968)4032
- [5] Cho, A.Y., *J.Appl.Phys.*41,2780(1970)
- [6] Neave, J.H.,Dobson,P.J.,Joyce, B.A.,Zhang, J. *Appl.Phys.Lett.*47,100(1985)
- [7] Chai, Y. G., Chow, R. *Appl.Phys.Lett.* 39,800(1981)
- [8] Takamori, T.; Fukunaga, T.; Kobayashi, J.; Ishida, K.; Nakashima, H. *Jpn.J.Appl.Phys.*, v.26, p.1097(1987)
- [9] Li, Q.W., Bhattacharya, P.K., Kwork, S.H., Merlin, R. *J.Appl.Phys.*72,7,3129(1992)
- [10] Agawa, K., Hirakawa, K., Sakamoto, N., Hashimoto, Y., Ikoma, T. *Appl.Phys.Lett.*65,9,1171(1994)
- [11] Sakamoto, N., Hirakawa, K., Ikoma, T., *appl.Phys.Lett.*67,10,1444(1995)

-
- [12] Nötzel, R., Däweritz, L., Ploog, T. *Appl/Phys.Lett.* 67(10,1444(1995)
 - [13] Ceschim, A.M., Quivy, A.A., da Silva, E.C.F., Soares, J.A.N.T., Enderlin, R., Solfaro, L.M.R. Leite, J.R., Meneses, E.A. Oliveira, J.B.B. *Superlattices and Microstructures* 11,333(1994)
 - [14] Tabata, A.S., Ceschim, A.M., Quivy, A.A., Levine, A., Leite, J.R., Enderlein, R., Oliveira, J.B.B., Laureto, E., Gonçalves, J.L. *Material Science & Engineering* B35,301(1995)
 - [15] Pusep, Y.A., Silva, M.T.O., da Silva, S.W., Galzerani, J.C., Solfaro, L.M.R., Enderlein, R., Quivy, A.A., Lima, A.P., Leite, J.R. *Phys.Rev.B* 54(19)13927(1996)
 - [16] Levine, A., da Silva, E.C.F., Solfaro, L.M.R., Beliaev, D., Quivy, A.A., Enderlein, R., Leite, J.R. *Spatially direct recombinations observed in multiple delta-doped GaAs Layers” Superlattices and Microstructures, in press*(1997).
 - [17] Henini, M., Rodgers, P.J., Crump, P.A.; Gallagher, B.L.; Hill, G. *J.Cryst.Growth* 150,451(1995)
 - [18] Quivy, A.A.; Frizzarini, M.; daSilva, E.C.F.; Sperandio, A.L.; Leite, J.R. *Braz.J.Phys.* 27/A,4(1997)
 - [19] Subbana, S.; Kroemer, H. Merz, J.L. *J.Appl.Phys.*, v.62, p.3766(1987)
 - [20] Takamori, T.; Fukunaga, T.; Kobayashi, J.; Ishida, K.; Nakashima, H. *Jpn.J.Appl.Phys.*, v.26, p.1097(1987)
 - [21] Vina, L.; Wang, W.I.; *Appl.Phys.Letter*, v.41, p.947(1982)
 - [22] Ballingal, J.M.; Wood, C.E.C. *Appl.Phys. Letter*,
 - [23] Kroemer, H. *Surface Science*, v.132, p.543(1983)
 - [24] Kroemer, H. *J.Cryst.Growth.*, v.81, p.193(1987)
 - [25] Uppal, P.N.; Kroemer, H. *J.Apply.Phys.*, v.58, p.2195(1985)
 - [26] Wrigth, S.L.; Kroemer, H.; Inada, M. *J.Apply.Phys.*, v.55, p.2916(1984)
 - [27] Olshanetsky, B.Z.; Mashanov., V.I. *Surface Science*, v.111, p.414(1981)
 - [28] Nötzel, R.; Däweritz, L.; Ploog, K. *Phys.Rev.B*, v.46, p.4736(1982)
 - [29] Harrison, W.A.; Kraunt, E.A.; Waldrop, J.R.; Grant, R.W. *Phys.Rev.B*, v.18, p.4402(1978)
 - [30] Tao, I.W.; Schwartz, C.; Wang, W.I. *J.Vac.Sci.Technol.B*, v.10, p.838(1982)
 - [31] Wang, W.T.; Fukunaga, T.; Kobayashi, J.; Ishida, K.; Nakashima, H. *J.Appl.Phys.*, v.59, p.937(1986).
 - [32] Johnston, D.; Pavesi, L.; Henini, M., *Microelectronics J.* 26, 759 (1995)

Capítulo 3

Caracterização Óptica e Elétrica

Introdução

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos através da caracterização óptica e elétrica das amostras crescidas, estabelecendo a correlação entre os parâmetros de crescimento e as características apresentadas pelos filmes de GaAs:Si.

3.1 – Características dos Filmes de GaAs:Si

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram crescidas a partir da técnica de MBE. O equipamento de MBE que foi utilizado é um modelo MECA 2000 instalado no laboratório do grupo de Semicondutores do Instituto de Física de São Carlos-USP. A concentração típica de impurezas residuais (Carbono) do sistema é menor que 10^{15} cm^{-3} . Os substratos sobre os quais as estruturas foram crescidas os filmes de GaAs:Si, foram limpos e quimicamente preparados, antes de serem introduzidos na câmara de crescimento^[1].

A estrutura das amostras estudadas consiste basicamente de uma camada *buffer* de GaAs intrínseco(i) de $0,1 \mu\text{m}$ de espessura, uma super-rede de $(\text{AlAs})_5/(\text{GaAs})_{10}$ com número total de 10 camadas(cujo objetivo é minimizar e atenuar os defeitos, principalmente deslocamentos, do substrato anfitrião), uma camada de GaAs:i de $0,2\mu\text{m}$ e uma camada de GaAs dopada com Silício de $0,5\mu\text{m}$ ou $1,0\mu\text{m}$ de espessura. A temperatura da célula de Silício pode ser variada de modo a gerar concentrações de portadores na faixa de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. A figura 3.1 mostra esquematicamente essa estrutura utilizada neste trabalho.

GaAs:Si	0,5 μm
GaAs:i	0,2 μm
(GaAs)₁₀	} x 10
(AlAs)₅	
GaAs:i	0,1 μm
GaAs(311)A	

Figura 3.1- Representação esquemática da estrutura crescida para a determinação das condições de crescimento tipo *p* e tipo *n* nas superfícies GaAs(n11)A.

A morfologia superficial macroscópica das amostras crescidas foi estudada utilizando-se um microscópio de interferência Normanski (Olimpus) com uma amplificação de 1000x.

As superfícies do GaAs dopado com Si que foram crescidas nos substratos GaAs(311)A são espelhadas e apresentam uma morfologia equivalente à de filmes de superfícies de GaAs(100), diferentemente das amostras GaAs(211)A e GaAs(111)A que apresentam rugosidades na superfície. A figura 3.2 mostra uma série de fotos das superfícies do GaAs:Si(311)A para razão de fluxo III/V=4,5 em várias temperaturas.

Figura 3.2 - Imagens de interferência de Normanski para GaAs:Si/GaAs(311)A crescido para temperaturas de: (a) 650 °C, (b) 500 °C e (c) 420 °C a uma razão de fluxo V/III de 4.5.

3.2 - Caracterização Óptica

3.2.1 - A Técnica de Fotoluminescência

A técnica de fotoluminescência tem sido amplamente utilizada no estudo das propriedades ópticas de materiais semicondutores^[2]. Esta técnica em particular tem sido utilizada para a obtenção de informações sobre a qualidade do crescimento de filmes de GaAs e heteroestruturas^[3-4], assim como para o estudo das propriedades físicas fundamentais destes sistemas.

As principais vantagens dessa técnica são:

- Não é destrutiva e necessita de um sistema não muito sofisticado para sua implementação;
- Permite obter informação dos portadores minoritários, assim como as propriedades dos portadores majoritários;
- É uma técnica de caracterização de fácil operação e execução rápida. A complexidade do aparato experimental é proporcional à quantidade e complexidade das informações a serem obtidas;
- Não requer preparação especial das amostras;
- A técnica é sensível à presença de impurezas presentes na amostra. Podem ser detectadas mesmo em baixas concentrações;
- Fornece informações resolvidas em energia.

As desvantagens dessa técnica são:

- A difícil obtenção de informações quantitativas da densidade de dopantes ou de impurezas. Alguns esforços estão sendo feitos nesta direção, mas os métodos propostos requerem uma análise mais cuidadosa da forma do espectro;
- Apenas informações de transições radiativas podem ser obtidas. Um estudo indireto dos processos não radiativos (por exemplo relaxação por fônons) pode ser feito essencialmente a partir da eficiência quântica (fotoluminescência em função da temperatura).

Princípios Físicos da Fotoluminescência(PL)

Um semicondutor puro na temperatura do zero absoluto é um material isolante. Nesta condição idealizada, todos os elétrons encontram-se na banda de valência e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. A aplicação

de um campo elétrico externo produzirá uma corrente elétrica nula, já que os elétrons “congelados” na banda de valência não possuem energia suficiente para vencer o “gap” de energia entre o topo da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

Entretanto, ao incidir-se luz de energia maior que esse “gap”, fornece-se energia para promover um elétron de seu estado fundamental para um estado excitado disponível na banda de condução. A absorção da luz gera, portanto, um par elétron-buraco através de transições verticais no espaço dos momentos.

Durante esta etapa, o semicondutor é levado a um estado excitado: tanto o elétron na banda de condução quanto o buraco na banda de valência possuem excesso de energia em relação ao estado fundamental das respectivas bandas. Num estágio seguinte, estes portadores sofrem relaxação intra-banda por emissão de fônons ópticos e acústicos (transições não radiativas): o elétron atinge o fundo da banda de condução e o buraco o topo da banda de valência. Em um estágio final, ocorre a recombinação do elétron com buraco através da perda do excesso de energia correspondente à largura da banda proibida do semicondutor.

A recombinação se dará verticalmente no espaço dos momentos e poderá ocorrer diretamente entre o mínimo de energia das respectivas bandas ou precedida pela captura do portador por estados que, eventualmente, estejam presentes, por influência de impurezas ou defeitos. É esta radiação emitida em um processo de recombinação (denominada luminescência) que é medida em uma experiência de fotoluminescência^[5].

Um grande número de informações sobre heteroestruturas semicondutoras podem ser obtidas através da técnica de PL. Podemos citar:

- Informações estruturais: rugosidade nas interfaces e efeitos induzidos por tensão;
- Informações sobre éxcitons: níveis de energia, massa efetiva, energias de ligação, localização de éxcitons, cinética de recombinação, difusão lateral e caracterização de éxcitons ligados a impurezas e/ou defeitos na interface;
- Efeito de muitos corpos e estrutura eletrônica de portadores livres;
- Propriedades gerais de heteroestruturas de poços quânticos relacionadas às condições de crescimento por MBE;
- Determinação da energia de ligação de impurezas e, em particular, a sua localização dentro de um poço quântico;

As etapas descritas anteriormente, ou seja, a absorção da luz pelo material, a relaxação dos portadores fotogerados e a recombinação radiativa destes portadores estão representadas esquematicamente na Fig.3.3. Descrevemos a seguir

algumas transições que estão representadas nesta figura, onde A^0 e D^0 são os aceitadores e doadores neutros, D^+ e A^- são os doadores e aceitadores ionizados, respectivamente.

Figura 3.3-Representação esquemática das transições ópticas em materiais semicondutores.

Emissões Intrínsecas

i) Emissões do éxciton livre (EX): Como já descrevemos, os portadores fotogerados por excitação óptica (elétrons e buracos) relaxam para o fundo de suas respectivas bandas. Entretanto, como são portadores de cargas opostas, eles sofrem interação Coulombiana e formam um estado ligado denominado éxciton.

ii) Emissões da banda de condução para a banda de valência (BC-BV): Transições da banda de condução para a banda de valência (denominadas transições banda-banda) consistem na recombinação de um elétron da BC com um buraco da BV. Estas transições podem ser observadas, em geral, em temperaturas superiores a 100K pois em baixas temperaturas as recombinações excitônicas são dominantes^[6].

Emissões Extrínsecas

i) Emissões de éxcitons ligados (BE): Éxciton ligado é um complexo formado por um éxciton ligado a impurezas neutras ou ionizadas. Geralmente, éxcitons livres e ligados podem ser observados em um mesmo material^[7]. A identificação da emissão pode ser realizada pela energia da emissão: os estados ligados possuem energias de recombinação menores do que os éxcitons livres. Os complexos mais observados em PL são: éxciton ligado a doador neutro (D^0 -X), éxciton ligado a doador ionizado (D^+ -X),

éxciton ligado a aceitador neutro (A^0-X) e éxciton ligado a aceitador ionizado (A^-X)^[8,9]. Nestes processos de recombinação, ocorre a emissão de um fóton com energia:

$$h\nu = E_g^* - E_{bx} - E_{BX} \quad (3.1)$$

onde E_g^* é o “gap” efetivo do material, E_{bx} é a energia de ligação do éxciton livre, e E_{BX} é a energia de ligação do complexo excitônico.

ii) Emissão banda-impureza: As emissões relacionadas com a recombinação de um elétron da banda de condução para o nível de energia de uma impureza aceitadora ou a recombinação do nível de energia de uma impureza doadora para um buraco na banda de valência são denominadas transições banda-impureza e denotadas por:

-(E_V-A^0) transição banda de condução para nível aceitador.

-(D^0-E_C) transição do nível doador para a banda de valência.

O fóton emitido neste processo de recombinação possui energia igual a:

$$h\nu = E_g^* - E_I \quad (3.2)$$

onde E_g^* é o “gap” efetivo do material, e E_I é a energia de ligação da impureza no qual I é igual a A ou D dependendo da impureza ser aceitadora ou doadora.

iii) Recombinação doador aceitador (D^0-A^0): A transição entre um elétron ligado a um átomo doador e um buraco ligado a um átomo aceitador é chamada de recombinação doador aceitador. O fóton emitido pela transição ótica referente a este processo tem energia igual a :

$$h\nu_{(D^0-A^0)} = E_g^* - E_D - E_A + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (3.3)$$

onde E_g^* tem seu significado usual, E_D e E_A são as energias de ligação das impurezas isoladas, e o último termo é a energia gasta para o emparelhamento, sendo r a distância entre o par ligado e ϵ a constante dielétrica do meio.

Os processos de recombinação que acabamos de descrever possuem comportamentos distintos em função de alguns parâmetros experimentais utilizados na caracterização através da fotoluminescência. Dentre estes parâmetros, podemos citar: a temperatura a que o cristal está submetido, a densidade de potência da fonte de

excitação que incide sobre o material, a pressão hidrostática imposta ao material, etc. Desta forma uma experiência de PL realizada com variação de alguns destes parâmetros pode auxiliar na interpretação dos processos de recombinação do material e, conseqüentemente, na caracterização óptica do sistema em estudo.

3.2.2 - Arranjo Experimental

O estudo das propriedades ópticas das amostras de GaAs tipo *p* e *n* foi realizado através da técnica de fotoluminescência, segundo o esquema proposto na figura 3.4 .

Figura 3.4 – Esquema da montagem experimental utilizada em fotoluminescência.

A seguir segue a relação dos equipamentos utilizados na montagem:

- **Laser de Argônio** – American Lasers Co , multilinhas(488-514nm)-100mW,(refrigerado a ar).
- **Monocromador** – monocromador modelo SPEX – 500M com as seguintes características:

Distância focal	1,0 metro;
Espectro	300 – 1500 nm;
Dispersão	1,6 nm/mm;

Precisão +/- 0,1 nm.

- **Lentes:** L_1 e L_2 com distância focal de 10cm.

- **Criostato** – LEYBOLD modelo RGD-210, compressor LEYBOLD-mod.RW-3- 8K. Bomba de vácuo turbo da BALZERS modelo TCP – 121- até 10^{-6} Torr.

- **Fotomultiplicadora** – Hamamatsu.

- **Chopper** – STANFORD RESEARCH SYSTEMS modelo SR540, que durante a medida foi ajustado para 40 Hz.

Para aquisição dos dados foi utilizado um microcomputador Pentium 100MHz que controla o andamento do motor de passo do monocromador através de uma porta serial RS232C. O microcomputador também se comunica com o look-in por uma porta do mesmo tipo. O look-in é da EG&G PARC modelo 5209.

3.2.3 – Metodologia

As amostras crescidas pelo método MBE^[13] são coladas com tinta prata condutora em um suporte que é parafusado ao “dedo frio” e, então introduzido no criostato. Estando as amostras dentro do criostato, é feito vácuo na câmara da amostra até +/- 10^{-4} Torr, o que evita que a umidade dentro da câmara comprometa a medida. A temperatura da amostra é obtida por meio de um sensor (diodo de Silício-1.4 a 475K) próximo ao suporte em que as amostras estão coladas. A leitura da temperatura é feita por um controlador de temperatura digital da *LakeShore* modelo 320 e o sistema permite a inserção e caracterização de aproximadamente 6 amostras simultaneamente.

3.2.4 – Resultados obtidos

O objetivo principal da utilização da técnica de PL foi verificar as propriedades ópticas das amostras. A figura 3.5 mostra os espectros de fotoluminescência de duas amostras de GaAs:Si: uma tipo *p* e outra *n* na superfície (311)A.

Figura 3.5 - Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A obtidos a uma temperatura de 8 K. Cada espectro tem o tipo de condutividade e a temperatura de crescimento e a razão de fluxo V/III usada durante o crescimento das amostras. As setas nos espectros referem-se a diferentes processos de recombinação e significam: BB banda a banda, V_{As} vacância de Arsênio, (A°, X) emissão de aceitador neutro para éxciton ligado e $(e-A)$ emissão de doador para aceitador.

Para as amostras tipo *p* crescidas a uma baixa razão de fluxo V/III e a alta temperatura de crescimento, é possível observar pelos espectros um pico de PL de maior intensidade em torno de 1,485 eV. Esse pico é associado à recombinação banda a banda (BB) ($e-h$) de um gás de buraco (h) com elétrons (e) na banda de condução^[9]. Em torno de 1,45 eV existe também um pico de FL, pouco visível e indicado na figura, de intensidade menor que é associado à recombinação de um elétron ligado a uma vacância de Arsênio com um buraco ligado a um nível aceitador de Si_{As} ^[10]. A existência de vacâncias de Arsênio (V_{As}) é esperada devido à baixa pressão de Arsênio e à alta temperatura do substrato utilizada durante o crescimento dessas amostras.

Para as amostras tipo *n* ($\sim 1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) crescidas a uma alta razão de fluxo V/III, os espectros mostram um pico largo em torno de 1,49 eV e 1,51 eV. Tais picos de PL correspondem a transições banda a banda^[9] ou transições entre buracos ligados a um nível aceitador e elétrons na banda de condução renormalizada^[11]. A cauda observada para baixa energia está associada principalmente a transição doador-aceitador (=carbono) ($e-A$) e ao efeito da cauda da banda (*band-tailing effect*). A possibilidade da presença de ligação entre esses picos e defeitos pontuais é sugerida

pela largura de linha dos picos. O pico de PL bem definido em torno da energia 1,513eV é observado e está associado à emissão de aceitadores neutros para excitons ligados (A^0 , X) [5].

Outra característica observada nos espectros está relacionada com a dependência da posição dos picos de PL com as condições de crescimento, como mostra a figura 3.6. Para as amostras tipo *p*, a posição dos picos se desloca para baixa energia com o aumento da razão fluxo V/III (a uma temperatura de crescimento constante (620 °C). Além disso, um alargamento dos picos é induzido pela flutuação dos potenciais locais e pela maior presença de defeitos para essas condições de crescimento (vide figura 3.6). No caso das amostras tipo *n* (vide figura 3.7), o aumento da temperatura do substrato para um valor fixo da razão do fluxo V/III (= 13,2) provoca um deslocamento da posição do pico para baixa energia e um alargamento do pico de PL.

Para as amostras tipo *p*, o pico em torno de 1,45 eV está associado à emissão ligada à vacâncias de Arsênio (V_{As}). Já esse pico é atribuído à emissão ligada à anti-sítios de Gálio (Ga_{As}) ou vacâncias de Gálio (V_{Ga}) para as amostras tipo *n*. Observa-se que, em ambos os casos, o deslocamento da posição do pico de PL para baixa energia está ligado à uma diminuição da concentração de portadores livres. Na figura 3.6, um aumento da razão do fluxo V/III ou diminuição da temperatura (a partir da amostra C), provoca uma mudança do tipo de condutividade de *p* para *n*. Para a amostra B na figura 3.7, um aumento adicional da temperatura ou diminuição da razão do fluxo V/III induz à uma mudança da condutividade de tipo *n* para tipo *p*.

Figura 3.6- Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A tipo *p* obtidos a uma temperatura de 25 K. As amostras foram crescidas a uma temperatura de 620 °C. Os espectros identificados com A, B e C correspondem às razões de fluxo V/III de 2.8, 6.6 e 9.4, respectivamente. Os valores que estão do lado das letras indicam a concentração de portadores livres (em unidades de $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). V_{As} indica recombinação através de vacâncias de As. O comportamento dos espectros de PL está explicado no texto.

Figura 3.7- Espectros normalizados de Fotoluminescência de amostras de GaAs(311)A tipo *n*, obtidos a uma temperatura de 25 K. As amostras foram crescidas com uma razão de fluxo V/III de ~13.2 para diferentes temperaturas. Os espectros identificados com A e B correspondem às temperaturas de crescimento de 530 °C e 620 °C, respectivamente. Os valores que estão do lado das letras indicam a concentração de portadores livres (em unidades de $\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). O comportamento dos espectros de PL e o significado das etiquetas estão explicados no texto.

Informações adicionais podem ser obtidas a partir dos espectros representados pelas figuras 3.6 e 3.7. Para alta energia, um *ombro* é observado para amostras tipo *n*. Esse *ombro* é chamado de Pico de Mahan(indicado pela letra **M** na figura 3.7) e é um incremento da transição luminosa na energia de Fermi, devido à correlação elétron-buraco. Assim, esse *ombro* é causado por éxitons de Mahan, os quais são estados quasi-ligados, formados por elétrons e buracos na energia de Fermi. O comportamento das propriedades ópticas das amostras para as diferentes condições de crescimento pode ser explicado através da seguinte reação de defeitos:

Na equação (3.4) uma vacância de As transforma-se num par de defeitos de anti-sítio de Gálio (Ga_{As}) e de vacância de Ga (V_{Ga}) com um simples salto de um

átomo de Ga. Devido à que esses defeitos são carregados, a reação é conduzida pela posição do nível de Fermi. Se um simples salto de um átomo de Ga é favorecido nas amostras tipo *n*, ele vai mudar um doador profundo (V_{As}) num par de aceitadores profundos (V_{Ga} e Ga_{As}). Também o aumento da pressão de As desloca a reação para o lado esquerdo.

Durante o crescimento de GaAs por MBE, o sítio da rede, onde o Silício incorpora, está determinado pelo balanço entre as intensidades das ligações Si-Ga e Si-As, a energia superficial disponível para dissociar as moléculas de As_4 em As atômico e pela cobertura superficial de As. Além disso, a superfície (311)A é composta de degraus com orientações (111)A e (100). A superfície (311)A tem um átomo por degrau, ou seja, o Ga na (111)A e o As na (100). Na superfície (100), cada átomo de Ga ou As tem duas ligações com o substrato. Já na superfície (111)A, os átomos de As têm somente uma ligação com o substrato, enquanto os átomos de Ga têm três ligações. A figura 3.7a mostra as relações superficiais geométricas entre as superfícies (111)A e (100) para a estrutura cristalina *Zinc Blende*, utilizando a configuração de coordenadas no plano.

Durante o crescimento os sítios de As disponíveis na superfície (111) têm uma baixa densidade de cargas de valência (ligações pendentes simples), isto é, uma baixa energia é disponível para dissociar as moléculas de As_4 que estão chegando à superfície. Como uma consequência do anterior, para baixa pressão de As é favorecida a formação de V_{As} e a incorporação de Si nos sítios de As, onde ele se comporta como um aceitador. Os espectros de PL mostram ambos efeitos da dopagem tipo *p* e a emissão devido à V_{As} (vide figura 3.6). O aumento da pressão de As durante o crescimento vai provocando um aumento da cobertura de As na superfície, e conseqüentemente a incorporação de As se torna maior. O anterior conduz a uma diminuição da concentração das vacâncias de As e de acordo com a equação (3.4), uma grande densidade de vacâncias de Ga vai se formar. O Silício vai preencher as vacâncias tanto de As como de Ga, deixando na superfície um grande número de defeitos anti-sítios de Ga. Assim, as amostras vão tornando-se compensadas. Os espectros de PL vão estar dominados principalmente pela emissão de defeitos profundos do tipo Ga_{As} , enquanto a emissão banda a banda não é observada.

Para um aumento adicional da pressão de As, um número desprezível de V_{As} vai se formar, e a equação (3.4) é completamente dirigida para o lado esquerdo, e existe nesta situação uma grande densidade de vacâncias de Ga e defeitos de anti-sítios

na superfície. O Silício incorpora principalmente nos sítios de Ga, onde ele se comporta como um doador. Assim, a dopagem com Si muda do tipo *p* para o tipo *n* e a compensação das amostras diminui.

Figura 3.8 - Relações superficiais geométricas entre as superfícies (111)A e (100) para a estrutura cristalina *Zinc Blende*, utilizando a configuração geométrica em duas dimensões.

3.3 – Determinação do tipo e a concentração de portadores nos filmes de GaAs:Si

Para a determinação do tipo de portadores do filme de GaAs:Si crescido sobre os substratos de GaAs(311)A e sob diferentes condições de crescimento, pequenos pedaços das amostras foram cortados em forma aproximada de quadrado(5x5mm).

Nos quatros cantos destas amostras foram colocadas pequenas porções de Índio. Para a formação dos contatos por difusão, a amostra é tratada a 350 °C por 10 segundos num forno de tratamento térmico rápido (vide apêndice C). Durante todo o processo de aquecimento e esfriamento das amostras, estas permaneceram num fluxo contínuo de Nitrogênio seco (atmosfera de N₂).

Visando conhecer as características do contato formado, foram realizadas medidas $I \times V$ (*corrente-tensão*). As amostras foram caracterizadas por um traçador de Curvas $I \times V$ 370-A da Tectronix. A figura 3.8 mostra uma curva característica do contato formado. O comportamento linear das curvas indica que os contatos formados pelo método de difusão são ôhmicos dentro do intervalo de corrente utilizado. Contatos ôhmicos foram obtidos tanto para amostras tipo *p* como tipo *n* a partir desta metodologia.

Para determinar o tipo de portadores presentes nas amostras crescidas, utilizou-se o efeito Hall pelo método de Van der Pauw^[12](vide anexo A). As amostras estudadas foram fixadas numa vareta, que foi colocada entre os pólos de um eletro-ímã que é utilizado para produzir o campo magnético. A fonte utilizada para produzir o campo magnético é da *Tectrol* – TCA 120-12.

Figura 3.9- Característica $I \times V$ como função da temperatura para contatos de Índio formados por difusão sobre uma camada de GaAs:Si crescida na superfície GaAs(311)A.

- A corrente e o campo magnético foram invertidos na forma usual para minimizar a influência nos resultados dos efeitos de magneto-resistência, termoelétrico e outros efeitos galvano-magnéticos. O campo magnético utilizado foi de 0,37 T, medido no mesmo lugar onde fica a amostra no eletro-ímã. Através da técnica utilizada, pôde-se verificar a boa homogeneidade das amostras quanto à concentração de portadores e presença de defeitos.

Um resumo das concentrações de portadores livres obtidas a partir das medidas do efeito Hall a temperatura ambiente são apresentadas como função da temperatura de crescimento e da razão de fluxo V/III na figura 3.9. As razões de fluxo foram estimadas a partir da curva de calibração do sistema de MBE. A impureza Si no GaAs crescido na superfície GaAs(100) (não mostrada na figura) comporta-se como doadora em todo o intervalo experimental estudado aqui. Contudo, para GaAs(111)A o Si comporta-se como aceitador num intervalo amplo de condições de crescimento. Por outro lado, as características de dopagem do Silício na superfície GaAs(311)A são diferentes daquelas na GaAs(100) e GaAs(111)A. O tipo de portadores da GaAs(311)A dopada com Si tende a ser *p* para baixa razão do fluxo V/III e alta temperatura de crescimento.

Figura 3.10 - Concentrações de portadores livres em camadas de GaAs:Si crescidas sobre a superfície GaAs(311)A como função da temperatura de crescimento e da razão de fluxo V/III. Valores positivos e negativos das concentrações indicam portadores tipo *p* e tipo *n*, respectivamente.

A mudança na condutividade de *p* para *n* foi observada no GaAs(311)A dopada com Si para uma temperatura de crescimento maior que 550 °C, quando a razão de fluxo V/III foi aumentada.

O tipo de portadores muda de *p* para *n* com o aumento da razão do fluxo V/III para um valor fixo de temperatura de crescimento. Este valor de temperatura deve estar dentro do intervalo de mudança do tipo de portadores. Outra propriedade contida na figura 3.9, é a eficiência de ativação do Silício η . Na discussão seguinte considerar-se-á três níveis para η : alta (70% - 100%), média (10% - 70%) e baixa (<10%). Para η média ou baixa, as amostras são compensadas ou altamente resistivas, respectivamente. No caso da superfície GaAs(311)A, quando a razão de fluxo V/III é 3.0, atinge-se uma eficiência alta para temperaturas do substrato maior que $\sim 580^\circ\text{C}$. Para uma razão de 4.5, obtém-se esse nível somente para valores de T_s maiores que $\sim 610^\circ\text{C}$, chegando-se até 100% para 650°C .

À medida que T_s começa a diminuir para um valor constante da razão, η começa também a decrescer nas amostras, isto é produto do efeito de auto-compensação. Neste caso para uma razão de fluxo igual à 3,0, não foi possível produzir amostras tipo *n*. Contudo, para uma razão de 4,5 e $T_s \sim 530^\circ\text{C}$ ocorre uma mudança do tipo de portadores de *p* para *n*. Para esse valor da razão, a medida que T_s continua diminuindo e η começa a aumentar até alcançar um valor de 100%.

Assim, as amostras em dependência dos parâmetros de crescimento passam a ter um tipo de portador bem definido e também podem ser ou auto-compensadas ou altamente resistivas. Uma destas três regiões pode ser atingida também para um valor fixo de temperatura, aumentado ou diminuindo a razão de fluxo V/III. Os resultados experimentais indicam que os filmes tipo *p* e tipo *n* tem boas propriedades elétricas. Podem ser produzidos em nosso sistema de crescimento nas orientações (311)A e também nas superfícies (211)A e (111)A, utilizando para isso apenas o Silício como dopante.

3.4 – Conclusões Parciais

- Através de medidas ópticas e elétricas, pudemos identificar as propriedades dos filmes de GaAs:Si como função dos parâmetros utilizados no Crescimento Epitaxial.
- Amostras típicas (2,5cm x 2,5cm) apresentam uma variação máxima de 5% no valor da concentração de portadores.
- Através das caracterizações realizadas verificou-se que as amostras possuem baixa concentração de impurezas residuais e boa qualidade estrutural.

3.5 – Bibliografia

- [1] Procedimento utilizado para o ataque químico dos substratos de GaAs orientados na direção [311]A para posterior crescimento epitaxial: (a) Ataque químico em $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) Lavagem em água DI; (b) Secagem em acetona em ebulição; (c)Ataque químico com a solução $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:96); (d)Lavagem em água DI; (e) Secagem em acetona em ebulição.
- [2] **Pankove, J.I.** in “*Optical Processes in Semiconductors*, Dover Pub.Inc., NY(1971)
- [3] **Hermam, M.A.; Bimberg, D. And Christen, J.** *J.Appl.Phys.*, 70, R1(1991)
- [4] “*Semiconductors Interfaces and Microstructures*” Edited by Zhe Chuam Feng, World Scientific Pub.Co.Ltd.(1992)
- [5] “*Applications of Multiquantum Wells, Selective Doping and Superlattices*” in *Semiconductors and Semimetals*, Ed.by R.K.Willardson and A.C.Beer, Academic Press (1987)
- [6] **Cingolani, R.; Ploog, K.** *Advances in Physics*, 40, 558(1991)
- [7] **Holtz, P.O.; Moneman, B.; Sundaram, M.; Merz, J.L.; Gossard, A.C.** *Physica Scripta*, T 39, 188(1991)
- [8] **Pearah, P.O.; Klem, J.; Peng, C.K.; Handersan, T.; Masselink, W.T.; Morkoç, H.; Reynolds, D.C.** *Appl.Phys.Letter*, 47, 166(1985)
- [9] **G. Borgs, K. Bhattachryya, K. Deneff, P.V. Mieghen, and R. Mertens,** *J. Appl. Phys.* **66**, 4381 (1980)
- [10] **L. Pavesi and M. Guzzi,** *J. Appl. Phys.* 75, 4779 (1994)
- [11] **E.H. Bogardus and H.B. Bebb,** *Phys. Rev.* 176, 993 (1968)
- [12] **Putley, E.H.** *The Hall effect and related phenomena*. Butherworth, London, 1960
- [13] **Gonzalez Borrero, P.P.** *Tese de Doutorado, IFSC-USP(1998)1211*

Capítulo 4

Junções Metal-Semicondutor: Caracterização Elétrica e Estrutural

Introdução

Como dito anteriormente, o estudo realizado em filmes de GaAs:Si crescidos na direção (311)A tem como objetivo a sua aplicação em dispositivos semicondutores, tais como junções *p-n*. Portanto, além do estudo básico realizado no capítulo anterior, fez-se um estudo das características dos filmes com camadas de filmes metálicos depositados, com o objetivo de produzir contatos com características elétricas *p* e *n*. Neste capítulo, far-se-á um estudo do comportamento elétrico das junções M-SC e determinar-se-á os parâmetros ideais para o seu posterior uso em dispositivos.

4.1 – A Junção Metal-Semicondutor(M-SC)

Com o desenvolvimento da microeletrônica, os contatos metal-semicondutor e, em particular, o Al/Si e Au/GaAs, são os mais usados no momento. O contato é geralmente usado como parte integrante de outros componentes: diodos, transistores e resistores. Nestes casos são usados exclusivamente para drenar corrente elétrica, mas podem ser usados também como retificadores.

O contato metal-semicondutor aparece como um dos primeiros dispositivos eletrônicos, pois as primeiras observações experimentais datam de 1874 e devem-se a Braun que notou a importância da tensão aplicada e das condições superficiais na resistência total do contato. Em 1931, Wilson formulou a teoria de transporte de semicondutores baseada na teoria de estrutura de banda de sólidos. Esta teoria foi então aplicada aos contatos metal-semicondutor. Em 1938, Schottky sugeriu que a barreira de potencial tivesse como origem as cargas espaciais estáveis no semicondutor. O modelo baseado nesta consideração é conhecido como barreira Schottky^[1].

Nos semicondutores em geral, principalmente nos do grupo III-V, a junção metal-semicondutor pode formar tanto uma barreira Schottky como um contato ôhmico. Contatos que formam barreiras Schottky têm características retificadoras e o parâmetro mais importante que a descreve é o potencial ou altura da barreira (ϕ_B). De maneira simplificada, pode-se ter as seguintes possibilidades de contatos^[1]:

semicondutor tipo n $\rightarrow \phi_M > \phi_S$ contato retificador

$\rightarrow \phi_M < \phi_S$ contato ôhmico

semicondutor tipo p $\rightarrow \phi_M > \phi_S$ contato ôhmico

$\rightarrow \phi_M < \phi_S$ contato retificador

onde ϕ_M é a função trabalho do metal e ϕ_S é a função trabalho do semicondutor.

Para um semicondutor tipo *n* com função trabalho ϕ_S (eV) menor que a função trabalho do metal ϕ_M (eV), conforme indicado na figura 4.1, pode-se ver que o diagrama das bandas quando o metal e o semicondutor estão separados (figura 4.1a), sendo E_{FM} (eV) a energia de Fermi do metal e E_{FS} (eV) a do semicondutor, χ_S (eV) a afinidade eletrônica do semicondutor, E_V (eV) e E_C (eV) as energias do topo da banda de valência e a do fundo da banda de condução.

Quando, então, os dois materiais são colocados em contato, os elétrons do semicondutor passam para o metal de modo a igualar o nível de Fermi (figura 4.1b). Aparecerá no semicondutor, juntamente à interface, uma região de largura *Y* conhecida como região de depleção carregada positivamente, devido aos doadores não compensados, enquanto que na região do metal próximo à interface estará carregada negativamente. A figura 4.1c mostra a interface quando a separação entre os contatos Δ (cm) é próxima de zero e a situação ideal (figura 4.1d) em que não há separação (formação da junção), sendo V_d o potencial de difusão.

Figura 4.1 – Esquema da estrutura de bandas de um semicondutor tipo n com $\phi_M > \phi_S$ nas situações: a) separados, b) em contato, c) separação infinitesimal e d) junção abrupta^[1].

Haverá na interface um acúmulo de cargas dando origem a um campo elétrico ϵ_i (V/m) e uma diferença de potencial (ddp) V_i . Se $\Delta \rightarrow 0$, a tensão V_i também se aproxima de zero caso ϵ_i permaneça finito. Tem-se nesta situação o surgimento de uma barreira ϕ_b (eV) medida em relação ao nível de Fermi, expressa por:

$$\phi_b = \phi_M - \chi_s \quad (4.1)$$

Em seu modelo, Schottky^[2] assumiu que a distribuição de cargas era uniforme no material semicondutor, resultando, assim, num campo elétrico linear e um potencial eletrostático quadrático, o qual o potencial ϕ_b (eV) representa um obstáculo ao movimento dos elétrons, estabelecendo o chamado contato retificador ou Schottky. Na situação em que $\phi_M < \phi_S$ os elétrons fluem do metal para o semicondutor sem nenhuma dificuldade acumulando-se na interface. As curvaturas das Bandas serão ao contrário e possibilitarão o estabelecimento de uma corrente elétrica, originando o contato ôhmico.

Em 1947, Bardeen^[3] propôs existir uma quantidade grande de estados de superfície na interface do contato metal-semicondutor (figura 4.2). Então, ϕ_b poderia ser

independente de ϕ_M e mostrou que o nível de Fermi seria totalmente dependente da densidade de estados de superfície intrínsecos ou não e caracterizados pelo nível neutro ϕ_0 (eV).

Num semicondutor tipo III-V, existe sempre uma camada dielétrica na superfície do GaAs e, portanto, o diagrama de banda da junção metal-semicondutor deve levar em conta essa camada. Na prática, a altura da barreira ϕ_b fica entre o limite de Schottky e o de Bardeen. Na ausência de estados superficiais, as cargas negativas na superfície do metal Q_M , devem ser iguais às cargas positivas Q_S no semicondutor e Q_{SS} são as cargas na superfície do semicondutor devido à existência de estados superficiais. Na presença de estados superficiais a condição de neutralidade é modificada para :

$$Q_M + Q_S + Q_{SS} = 0 \quad (4.2)$$

A ocupação dos estados é determinada pelo nível de Fermi. Caso o nível neutro esteja acima de E_F , a superfície terá uma carga líquida positiva e, portanto, Q_S deve ser menor do que a ausência de estados superficiais. Conseqüentemente, a região de depleção e a altura da barreira serão menores. Caso o nível neutro esteja abaixo do nível de Fermi, a altura da barreira será maior do que a ausência de estados superficiais.

Figura 4.2 – Estados superficiais representados pelo nível neutro ϕ_0 [1].

Na presença de alta densidade de estados, a altura da barreira será dada por:

$$q\phi_{bn} \cong E_G - \phi_0 \quad (4.3)$$

distribuição Maxwelliana de energia. Caso a tensão aplicada seja positiva em relação ao semicondutor, segundo Bethe a densidade de corrente será dada por:

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q\phi_b}{kT}\right] \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.5)$$

onde $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ é a constante de Richardson, m^* é a massa efetiva dos portadores majoritários, k é a constante de Boltzmann e h é a constante de Plank. Segundo Roderick^[1] a densidade de corrente será dada por:

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q\phi_{b0}}{kT}\right] \exp\left[\frac{qV}{nkT}\right] \quad (4.6)$$

para $V \gg 3kT/q$ e onde $n = (1 - \beta)^{-1}$ sendo β proveniente do termo linear de uma série de Taylor^[1,4], considerando uma pequena variação da altura da barreira com a tensão aplicada e $q\phi_{b0}$ a altura da barreira sem potencial aplicado. O parâmetro n é chamado fator ideal, ou seja, se $n = 1,0$ as características J-V são de um diodo ideal, desde que na interface $\beta = \partial\phi_b / \partial V > 0$.

4.1.3 – Tunelamento através da barreira

De acordo com a equação de Schrödinger^[8], os elétrons podem atravessar a barreira de potencial através de tunelamento quântico, por Emissão de Campo(FE) e Emissão Termoiônica de Campo(TFE)^[5]. Na Emissão de Campo quando um semicondutor altamente dopado, elétrons próximos ao nível de Fermi atingem o metal por tunelamento. A Emissão Termoiônica de Campo ocorre quando o mesmo semicondutor é submetido a uma temperatura relativamente maior, sendo que o tunelamento ocorre acima do nível de Fermi, posição em que a largura da barreira é menor. Padovani e Stratton^[9], assim como Crowell e Rideout^[10], consideram que para altas concentrações e baixas temperaturas o efeito de tunelamento predomina, enquanto que para baixas concentrações e altas temperaturas a predominância é da Emissão Termoiônica(TE). A figura 4.4 ilustra esta situação.

A probabilidade P de um elétron com energia E , tunelar através de um potencial triangular com um potencial V_d aplicado, é dada por:

$$P = \exp \left[\frac{-2(qV_d - E)^{3/2}}{3E_{00}(qV_d)^{1/2}} \right] \quad (4.7)$$

onde:

$$E_{00} = \frac{hq}{4\pi} \left[\frac{N_d}{m^* \epsilon_s} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

é definido como Parâmetro de Tunelamento e é utilizado para determinar qual o mecanismo de condução é predominante em uma determinada temperatura e concentração de portadores.

Figura 4.4–Emissão de Campo(FE) e Termo-iônica de Campo(TFE) para uma junção metal-semicondutor tipo *n* (a) diretamente polarizado (b) reversamente polarizado^[5].

Em semicondutores altamente dopados $E_{00} \gg kT$, a emissão de campo é o principal mecanismo de condução, sendo que a corrente é dada por:

$$J = J_{0F} \exp \left[\frac{qV}{E_{00}} \right] \quad (4.9)$$

onde

$$J_{0F} = \frac{\pi A^* T}{k C_1 \operatorname{sen}(\pi k T C_1)} \quad (4.10)$$

com

$$C_1 = (2E_{00})^{-1} \ln[-4(\phi_b - V)/\xi] \quad (4.11)$$

e

$$q\xi = E_C - E_F^S \quad (4.12)$$

Para concentrações moderadas, onde $E_{00} \cong kT$, têm-se a predominância da Emissão Termoiônica de Campo, com:

$$J = J_{0FT} \exp\left[\frac{qV}{E_0}\right] \quad (4.13)$$

onde

$$J_{0FT} = \frac{A^* T^2 \sqrt{\pi E_{00} q (\phi_b - V - \xi)}}{k \cosh(E_{00} / kT)} \exp\left[\left(-\frac{q\xi}{kT}\right) - \left(\frac{q(\phi_b - \xi)}{E_0} q\right)\right] \quad (4.14)$$

sendo

$$E_0 = E_{00} \coth(E_{00} / kT) \quad (4.15)$$

Em altas temperaturas ou baixas concentrações, quando $E_{00} \ll kT$, os portadores são emitidos sobre a barreira através de Emissão Termoiônica(TE) como descrito pela equação(4.5).

4.2 – Contato Ôhmico

No estudo da resistência de contato de um semicondutor, utiliza-se o parâmetro ρ_C , resistividade de contato ou resistência específica de contato, cuja definição para um contato homogêneo de área A , através do qual flui uma determinada densidade de corrente, é dada por:

$$\rho_C = R_C \cdot A \text{ (}\Omega \cdot \text{cm}^2\text{)} \quad (4.16)$$

onde R_C é a resistência de contato.

A resistência de contato depende da área A do contato, não sendo portanto a grandeza apropriada para caracterizar os contatos ôhmicos. A resistência específica de contato é definida como:

$$\rho_c = \lim_{\Delta A_c \rightarrow 0} (R_c \Delta A_c) \quad (4.17)$$

ou mesmo

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1} \quad (4.18)$$

onde ΔA_c é um elemento infinitesimal de área de contato^[4].

Utilizando-se a definição acima para os mecanismos de transporte de corrente, obtemos

1-) Emissão de Campo $\Rightarrow E_\infty \gg kT$

$$\rho_c = \left[\frac{A^* T \pi q}{k \operatorname{sen}(\pi C_1 k T)} \exp\left(\frac{-q\phi_b}{E_\infty}\right) - \frac{A^* q}{C_1 k_2} \exp\left(-\frac{q\phi_b}{E_\infty} + C_1 q \varepsilon\right) \right]^{-1} \quad (4.19)$$

2-) Emissão Termoiônica de Campo $\Rightarrow E_\infty \cong kT$

$$\rho_c = \frac{k^2 \cosh\left(\frac{E_\infty}{kT}\right)}{q A^* [\pi(q\phi_b + q\varepsilon)E_\infty]^{\frac{1}{2}}} \left[\coth h\left(\frac{E_\infty}{kT}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left[\left(\frac{q(\phi_b - \varepsilon)}{E_0} + \frac{q\varepsilon}{kT}\right)\right] \quad (4.20)$$

3-) Emissão termoiônica $\Rightarrow E_\infty \ll kT$

$$\rho_c = \frac{k}{q A^* T} \exp\left(\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (4.21)$$

A maneira mais usual de se obter um contato ôhmico é depositando metais que contêm aceptores ou doadores de elétrons (dopantes) sobre um filme ou substrato semicondutor com determinada concentração de impurezas (adicionadas intencionalmente ou não durante o processo de fabricação) no semicondutor e através de um tratamento térmico apropriado fazer com que ocorra a interdifusão do metal para o semicondutor de alguns componentes do metal, criando-se uma região altamente dopada **n+** e **p+** junto à interface.

Figura 4.5 –Ilustração esquemática das barreiras obtidas junto à interface M-SC^[6].

Todos os métodos usados para obtenção dos contatos ôhmicos têm o objetivo de conseguir o tunelamento de portadores na junção metal-semicondutor, proporcionando uma camada altamente dopada com uma barreira muito mais fina e baixa (figura 4.5).

Muitos metais podem ser utilizados para compor a junção metal-semicondutor de forma a se obter uma altura de barreira adequada à formação do contato ôhmico, o que nem sempre é fácil e viável. Após muitas pesquisas, descobriu-se para o *n*-GaAs que a liga Au-Ge (88-12wt%), recoberta por uma fina camada de Níquel (Ni) tem apresentado os melhores resultados, induzindo a uma larga utilização desse material na construção de dispositivos. Neste caso, após um tratamento térmico acima da temperatura eutética da liga (356°C), ocorre a fusão do Au-Ge. Simultaneamente, o GaAs é dissolvido em Au-Ga liquefeito e com a diminuição da temperatura o GaAs volta ao seu estado anterior, incorporando alta concentração de Ge. Este processo de rearranjo do Ge é conhecido como recrescimento por liga (“alloy regrowth”). Com a presença de Ni sobre Au-Ge obtêm-se melhor morfologia do contato, devido a camada de Ni evitar a difusão de As e Ge para a superfície, o que viria a degradar o contato. Outras ligas, atualmente, têm sido utilizadas. Dentre elas a liga Pd/Ge/Au apresenta bons resultados^[5].

Popovic^[15], usou o modelo da emissão de campo para explicar a dependência da resistividade de contato com $1/N_d$, onde N_d é a concentração de dopantes do SC, assumindo que a espessura t da camada *n*+ formada seja suficientemente pequena para que o fenômeno de tunelamento dos elétrons ocorra balisticamente (sem colisões). Assim, a corrente seria controlada não pela interface M-

SC, mas pela energia da barreira de potencial da interface **n+** e **n**, que é dependente de **N_d**.

Braslau^[16], constatou que **t** varia entre 1000 e 3000Å para as ligas de Au-Ge/Ni e, assim, não é válida a suposição de tunelamento de forma balística. Assim sendo, sugeriu um modelo alternativo, postulando que durante o tratamento térmico o dopante, no caso o Ge, penetra na lâmina de GaAs formando micro-bolsas de dopantes, como visto na figura 4.6

Figura 4.6 – Micro-bolsas de dopantes formadas durante o tratamento térmico^[15].

Braslau^[17] supôs também que a corrente não é distribuída uniformemente ao longo da superfície do contato, mas sim que a maior parte desta passe através destas micro-bolsas de diâmetro **d** e separadas por uma distância **a**, de forma que o cálculo de ρ_c seria dado por:

$$(\rho_c)_{\text{médio}} = \left\langle a \right\rangle^2 \left[\frac{\rho}{\pi \left\langle \frac{d}{2} \right\rangle} + \frac{\rho_c}{2\pi F \left\langle \frac{d}{2} \right\rangle^2} \right] \quad (4.24)$$

onde $\langle \rangle$ indica valor médio, ρ é a resistividade do substrato com dopagem **N_d**, **F** é o fator introduzido para levar em conta o aumento da densidade de corrente nas regiões ricas em Germânio. O primeiro termo da equação acima é a resistência de “spreading” do substrato e o segundo é o valor real da resistência específica de contato. Segundo Braslau^[17], se ρ_c é maior que $10^{-3} \text{ ôhms.cm}^2$, o segundo termo é desprezível. Assim, a resistência específica de contato medida é proporcional a ρ , que é inversamente proporcional a **N_d** ($\rho = (q\mu N_d)^{-1}$), onde μ é a mobilidade dos elétrons.

Geralmente para semicondutores tipo *p*, são utilizados contatos com Au-Zn. Devido à alta pressão de vapor do Zn, os resultados na obtenção da liga AuZn não foram promissores. Então, optou-se em fazer as deposições das camadas de Au e Zn separadamente. Vários semicondutores do grupo III-V foram estudados por Kaminska et al^[11], sendo que a estrutura Au/Zn/Au demonstra ser mais confiável, reprodutível e a mais utilizada no momento. Piotrowska et al^[29] com este método, em seu trabalho de revisão das técnicas de fabricação de contatos para semicondutores III-V, obtiveram valores de resistência específica de contato da ordem de $10^{-7} \Omega \text{m} \cdot \text{cm}^2$ para semicondutores com concentrações próximas à 10^{18}cm^{-3} .

Gopen e Yu^[12] confeccionaram contatos *pGaAs* utilizando “Sputtering” e encontraram que para concentrações de aceitadores maiores que $4 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (~ o limite de solubilidade do Zn no GaAs), ρ_c depende de N_a como previsto na Emissão de Campo, ou seja:

$$\rho_c \propto \exp(q\phi_b / N_a^{1/2}) \quad (4.22)$$

e abaixo de $4 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ deveria ser independente de N_a . Sanada e Wada^[13] propuseram uma formula empírica para ρ_c em *pGaAs*

$$\rho_c = \frac{1,8 \cdot 10^{18}}{p^{1,3}} \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (4.23)$$

onde *p* é a concentração do substrato dada em cm^{-3} . Segundo Robinson^[14], vários dados coletados de ρ_c para o p-GaAs reforçam a dependência aproximada da resistência específica de contato com $1/N_a$.

4.3 – Resistência Específica de Contato

A maneira como se obtém o valor da resistência específica de contato ρ_c devido à interface é diferente para cada método utilizado, com características próprias e configurações experimentais diferentes entre si. Pode-se citar, dentre outros, os mais conhecidos: o método das 04 pontas com versões de Terry e Wilson^[18] e Kuphal^[19], o método Cox e Stracks^[20] e o Método da Linha de Transmissão(T.L.M)^[21].

A versão utilizada por Kuphal, é mais indicada para substratos^[22], que são amostras mais espessas(“bulks”). Leva em consideração a não linearidade do

potencial na região dos contatos, mas para filmes finos os valores obtidos da resistência de “Spreading” R_S , devido às cargas acumuladas sob os contatos, é da mesma ordem de grandeza da resistência de contato medida, o que inviabiliza sua utilização.

4.3.1 – Método de Terry e Wilson

Os valores da resistência específica de contato deste trabalho foram obtidos pelo método das 04 pontas de acordo com o utilizado por Terry e Wilson^[18] que considera o valor da resistência do filme igual em toda extensão da amostra, apesar do comportamento logarítmico na região dos contatos^[1,5].

A disposição dos contatos é a mesma para as duas versões do método das 04 pontas (Kuphal, Terry e Wilson) e necessita de 04 contatos circulares de mesmo diâmetro e igualmente espaçados, como vemos na figura 4.7.

A resistência total é dada por:

$$R_T = R_C + R_P + R_M + R_V \quad (4.25)$$

onde R_C é a resistência de contato, R_P é a de espalhamento ou “*spreading*”, R_M é a resistência do material e R_V é a resistência das pontas de prova. São desprezadas R_V e R_P e escreve-se a resistência de contato como sendo a razão $\rho_C \times A_C$, em que A_C é a área do contato, supondo a uniformidade da densidade de corrente.

Figura 4.7 – Esquema de medida do método 04 pontas na versão Terry e Wilson

A resistência do material R_M é medida injetando-se uma corrente constante I_{AD} pelos terminais **A** e **D** e mede-se a tensão V_{BC} entre os terminais **B** e **C**. A resistência total R_T é medida fazendo-se passar uma corrente constante I_{BD} entre os terminais **B** e **D** e medindo-se a tensão V'_{BC} a expressão para ρ_C fica:

$$\rho_C = A_C \left[\frac{V'_{BC}}{I_{BD}} - \frac{V_{BC}}{I_{AD}} \right] \quad (4.26)$$

Então, pela facilidade na obtenção das medidas e na preparação dos contatos por requerer apenas o processo de evaporação e por não apresentar grandes disparidades em relação aos outros métodos^[5,22], justifica-se a opção deste trabalho pelo método das 04 pontas.

4.4 – Preparação das amostras

As amostras de GaAs(311)A foram crescidas por MBE de acordo com o esquema da figura 3.1. Para estas amostras fez-se apenas a remoção de resíduos orgânicos e poeira da superfície com acetona PA em ebulição por um período de 3-5min. antes de se evaporar os contatos. O óxido, devido à exposição ao ar, existente na superfície do GaAs é de aproximadamente 150Å^[28].

4.4.1 – Metalização

Após a etapa de limpeza, as amostras são colocadas em máscaras, feitas em alumínio de 0,1mm de espessura, para evaporação de 4 contatos de diâmetro de 0,2mm ou 0,5mm e espaçados de 0,75mm de centro a centro. Os filmes metálicos são depositados a uma pressão de $4 \cdot 10^{-6}$ Torr, utilizando-se fontes diferentes, numa evaporadora *Balzers mod.BAE250* equipada com controle de espessura por cristal oscilador de quartzo *mod.QSG060-Balzers* e sistema giratório para fixar as amostras. Para as amostras tipo **p** foram depositados, sequencialmente^[13], 200Å de Au, 300Å de Zn e 2500Å de Au e para as amostras tipo **n** 2000-2500Å da liga AuGe(88-12wt%) e 10-20Å de Ni^[16]. Em seguida é feito o tratamento térmico (detalhes no Apêndice C).

4.4.2 – Resultados Obtidos

Para as estruturas de GaAs:Si(311)A fez-se o estudo da difusão do dopante em função da temperatura, analisando-se o comportamento da resistividade de contato ρ_c em função da temperatura de tratamento térmico, como apresentado nas figuras 4.8 e 4.9. Optou-se nestas investigações preliminares por trabalhar com contatos com diâmetro de 500 μ m, porque são mais simples de serem caracterizados através de medidas elétricas. Os tempos fixados foram determinados por caracterizações prévias em GaAs (100).

Figura 4.8 – Estudo de ρ_c em função da temperatura para nGaAs:Si. Tempo fixo em 20s.

Figura 4.9 – Estudo de ρ_c em função da temperatura para pGaAs:Si(311). Tempo fixo em 30s.

O tempo que a amostra permanece exposta à temperatura selecionada é muito importante para que não haja a degradação do contato. Caso este tempo seja longo, geralmente, para os contatos Au/Zn/Au devido à grande pressão de vapor do Zn, ocorrerá o rompimento da camada de ouro superior(“cap layer”) por onde o Zn evapora. Para as amostras de GaAs(311)A *n* e *p* o estudo como função do tempo é apresentado nas figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

Figura 4.10 – Estudo do tempo de difusão do Ge para *n*GaAs:Si(311)A. Temperatura fixa em 400 °C.

Figura 4.11 – Estudo do tempo de difusão do Zn para *p*GaAs:Si(311)A. Temperatura fixa em 400°C.

Os resultados obtidos indicam que para as amostras tipo **p** a temperatura mais indicada para o tratamento térmico é 400°C, que é próxima à temperatura de fusão do Zn(420°C), com uma permanência de 30s, enquanto que para as amostras tipo **n** é 400°C pelo tempo de 10s. Estes valores de tempo e de temperatura foram também reportados por Piotrowska^[25] et al e por Paz de Araujo et al^[26] com um tempo de tratamento um pouco mais longo no estudo do GaAs(100).

Para cada valor de tempo obtido anteriormente(figuras 4.10 e 4.11), procurou-se variar um pouco o valor de tal forma a descobrir se existe um intervalo no qual não se tenha grandes variações de ρ_c , tanto para as amostras tipo **p** e **n** com contatos de 200µm de diâmetro, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores obtidos de ρ_c com temperaturas fixas e tempos variados

Tipo de Amostra GaAs	Contato 200µm	Temp. (°C)	Tempo (s)	Portadores (cm ⁻³)	Mobili-lidade (cm ² /V.s)	ρ_c (Ω.cm ²)
P Espessura 0,5µm	Au/Zn/Au	420	10	5,1E17	175,5	6,4E-2
		420	20	5,1E17	175,5	1,1E-3
		420	25	5,1E17	175,5	6,7E-4
		420	30	5,1E17	175,5	4,8E-4
		420	35	5,1E17	175,5	9,2E-4
		420	40	5,1E17	175,5	1,8E-3
N Espessura 0,5µm	Au/Ge/Ni	360	4	8,7E17	1523	8,1E-3
		360	8	8,7E17	1523	9,8E-4
		360	10	8,7E17	1523	3,6E-4
		360	16	8,7E17	1523	8,6E-4
		360	20	8,7E17	1523	8,3E-3

Nas figuras 4.12 e 4.13 vê-se que este intervalo para as amostras tipo **n** é de 8-16s e para o tipo **p** é 25-35s. Esta preocupação é importante devido às variações que podem ocorrer nos fornos de tratamento térmico, quando este não dispõe de controle automático e também na preparação de dispositivos baseados em junções **p-n**, onde os contatos nas regiões **p** e **n** podem ser tratados simultaneamente.

Figura 4.12 - Intervalo de tempo de tratamento térmico para GaAs:Si(311)A .

Figura 4.13 - Intervalos de tempo de tratamento térmico para $p\text{-GaAs:Si(311)A}$.

Os contatos evaporados apresentaram um bom comportamento ôhmico, tanto para as amostra tipo p quanto n confirmados pelas curvas $\mathbf{I \times V}$, conforme mostrado nas figuras 4.14 e 4.15.

Figura 4.14 – Curva característica de $I \times V$ para $p\text{GaAs}(311)\text{A}$. Figura 4.15 – Curva característica de $I \times V$ para $n\text{GaAs}(311)\text{A}$.

Como já foi mencionado, o cuidado quanto à temperatura de tratamento térmico e o tempo de exposição da amostra àquela temperatura é muito crítico e se não forem tomados os devidos cuidados corre-se o risco de degradar o contato. Uma comparação simples da superfície pode ser feita na figura 4.16, na qual se vê duas fotos de dois contatos de AuGe/Ni, processados igualmente. Após o tratamento

térmico, na figura 4.16 (a) e (b)), o valor de ρ_C medido é de $1,4E-3\Omega.cm^2$, enquanto que na figura 4.16 (c) e (d) o valor de ρ_C é $1,9E-1\Omega.cm^2$. Observa-se claramente que o contato da foto (c) e (d) está danificado (degradado), sendo da mesma amostra e de mesmo diâmetro que os apresentados em 4.16a e 4.16b, apresentando, ainda, um comportamento ôhmico.

Figura 4.16 – Fotos dos contatos após tratamento térmico:(a-b) $400^\circ C/30s$; (c-d) $400^\circ C/60s$.

Para poder localizar os resultados deste trabalho, é necessário destacar que não foi encontrado nenhuma referência com um estudo sistemático feito para filmes de GaAs:Si(311)A. Os trabalhos mais abrangentes e mais extensamente pesquisados referem-se à substratos (100), utilizando-se dos mesmos metais para a formação do contato, Au/Zn/Au para tipo p e Au/Ge/Ni para o tipo n , sendo a deposição seqüencial a mais utilizada.

De acordo com a equação 4.16, ρ_C depende da área do contato. Então para obter-se valores menores da resistência específica de contato é necessário que se diminua a área do contato e provavelmente seja necessário utilizar-se de processo fotolitográfico^[27]. A evolução dos valores de ρ_C , das áreas dos contatos, dos métodos de deposição e das características dos filmes, é mostrada na Tabela 2, com o intuito meramente informativo, por tratar-se de estruturas totalmente diferentes.

Tabela 2 – Evolução de ρ_C em função da área do contato e métodos de evaporação.

<i>pGaAs(100)</i>	<i>nGaAs(100)</i>
1971 –Gopen, H.J. and Yu, A.Y.C. SputterAu/Zn (F C) $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $p \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $p \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$	1967 – Braslau,N. and Gunn, J.B. Evap.Res.Au/Ge (88-12wt%) $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2$
1980 –Sanada, T. and Wada, O. Evap.Res.....Au/Zn/Au $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $\Phi_C = 105 \mu\text{m} \dots \text{RTA}$ <i>Cox and Strack</i>	1975 – Robinson, G.Y. Evap.Res.Au/Ge $n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $\Phi_C = 17\text{-}450 \mu\text{m} \dots \text{Cox and Strack}$
1989 –Lu, Y.,Kalkur, T.S. et al Evap.Res.Au/Zn/Au $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $\Phi_C = 105 \mu\text{m} \dots \text{RTA}$ <i>Kuphal</i>	1998 – Kim, I.H. et al Electron beam.....Au/Ni/Au/Ge/Pd $p \sim 10^{18}\text{-}10^{19} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $\Phi_C = 10 - 105 \mu\text{m} \dots \text{T L M}$
1994 –Kaminska,E. et al Evap.Res.Au/Zn/Au $p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \dots \rho_C \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ $\Phi_C = 100 \mu\text{m} \dots \text{RTA}$ <i>Kuphal</i>	

Geralmente, o processo litográfico é utilizado para contatos com diâmetros menores que $100 \mu\text{m}$ obtendo-se valores de ρ_C (da ordem de $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ou abaixo). Como pode ser observado um outro aspecto muito importante é a concentração de portadores e a sua mobilidade. Para concentrações em torno de 10^{17} cm^{-3} , é possível obter-se valores de ρ_C próximos a $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$ ^[25].

4.4.3 – Análise da Resistividade de contato como função da concentração de portadores.

Geralmente, os resultados obtidos através da caracterização da junção M-SC que apresentam comportamento ôhmico, relacionam o valor da resistividade de contato, ρ_C , com a concentração de portadores, de acordo com as equações 4.19, 4.20 e 4.21. Para tanto é necessário que se determine a altura da barreira formada, Φ_b , que é dependente da posição do nível de Fermi. Nas figuras 4.17 e 4.18 têm-se, para as amostras GaAs:Si)311A, um estudo da resistividade de contato como função da concentração de portadores, para amostras do tipo *n* e *p* respectivamente. As linhas que

ligam os pontos têm o objetivo de dar ao leitor uma visão do comportamento apresentado pela resistividade.

Em função da concentração média de portadores ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) das amostras GaAs:Si)311A, pelo fato de termos feito as caracterizações à temperatura ambiente e tendo em vista os mecanismos de transporte de carga através da barreira, de acordo com os modelos já reportados^[11,12,13,25,33], pode-se dizer que o mecanismo responsável pelo comportamento ôhmico dos contatos seja o Tunelamento. Se o mecanismo responsável pelo comportamento ôhmico fosse o de Emissão de Campo, a resistência deveria ser proporcional a $1/N$, sendo N a concentração de portadores. Nenhum dos dois gráficos apresenta este comportamento.

Figura 4.17 – Dependência da resistividade de contato com a concentração para amostras do tipo n .

Figura 4.18 – Dependência da resistividade de contato com a concentração para amostras do tipo *p*.

Levando-se em conta os valores característicos do GaAs (massa dos portadores), pode-se afirmar que o mecanismo de Emissão Termiônica de Campo deveria ser o mecanismo de transporte predominante. Embora seja possível ajustar a equação representada pela equação (4.20), os valores obtidos para a energia de Fermi e para a barreira não tem significado físico.

No modelo proposto por Spice e colaboradores^[39], para junções M-SC, o nível de Fermi é fixo no meio do “gap”, devido à existência de estados interfaciais. Estes estados interfaciais são induzidos por: i) Oxidação da superfície (incorporação de Oxigênio); ii) defeitos induzidos pela deposição de metais.

Os defeitos relacionados com o processo de deposição de metais são associados à ausência do cátion (Ga) ou do ânion (As). Como estudado no capítulo 3, as amostras *p* e *n* são obtidas através de condições muito diferentes de fluxo V/III e temperatura de crescimento. No caso das amostras *p* a razão de fluxo é baixa e a temperatura de crescimento é alta, enquanto que para amostras com caráter *n* a razão de fluxo é alta e a temperatura é baixa. Estas diferenças fazem com que cada amostra tenha características próprias, ou seja, a densidade de defeitos, vacâncias de As e/ou Ga, devem ser diferente, ocasionando uma variação na posição do nível de Fermi para cada amostra.

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas, mantendo-se a temperatura da célula de crescimento de Si fixa, e variando-se a razão de fluxo e a temperatura do substrato. Este fato faz com que a o cálculo e análise da altura da barreira com relação à resistividade de contato, seja dificultada. Para que se possa ter uma real visão do comportamento, deve-se manter o fluxo dos elementos V/III(As/Ga) e a temperatura do substrato constantes e variar a concentração de dopante(Si), determinada pela temperatura de efusão da célula no momento de crescimento do filme.

4.5 – Análise da Microestrutura do Contato M-SC por Difração de Raios-x

Informações a respeito da estrutura cristalina de um determinado material podem ser obtidas através da Técnica de Difração de Raios-x^[30]. Quando uma radiação incide sobre uma estrutura cristalina, ela é difratada e seu comportamento é descrito pela Lei de Bragg de acordo com a equação:

$$\lambda = 2d_s \sin \theta \quad (4.27)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_s é o espaçamento entre os planos cristalinos e θ é o ângulo da radiação incidente. A difração de Raios-x pode ser obtida por vários métodos bastante conhecidos: o método de Laue, método do cristal giratório e método do pó. Em nosso trabalho, utilizou-se o método do pó^[26], como ilustrado na figura 4.17.

Figura 4.19 – Esquema ilustrativo de um difratômetro de R-X-Método do pó^[30]

Com o comprimento de onda λ fixo, varia-se o ângulo 2θ determinado-se, então, os valores de d , que são relacionados com os elementos ou compostos através de uma base de dados presentes no software **MDI-Material Data** que acompanha os equipamentos.

As amostras para o estudo de XRD foram preparadas sob as mesmas condições já descritas, nas temperaturas e tempos de tratamento térmico inicialmente trabalhados (figuras 4.10 a e 4.13). Cabe ressaltar que neste estudo, o filme metálico foi depositado sobre todo o filme semicondutor (5mm x 5mm) e o equipamento utilizado foi um *Rigaku Rotaflex-RU-200B*, com corrente de 100mA e tensão de 50KV.

4.5.1 – Resultados Obtidos

A justificativa aceita na literatura para a formação de contatos ôhmicos é a ocupação do sítio do Gálio pelos elementos aceptores ou doadores de elétrons que constituirão a região altamente dopada “ p^+ ou n^+ ”, que no nosso caso são o **Zn** e o **Ge** respectivamente, e a conseqüente formação de estruturas binárias com o Gálio (geralmente Au_3Ga , Au_7Ga_2 , $AuGa$), confirmando, assim, sua saída da interface^{[1][21][25]} e demonstrando uma estreita relação entre a formação da fase $AuGa$ e o caráter ôhmico dos contatos^{[7][10][24]}. Os difratogramas para as junções Metal-Semicondutor $Au/Zn/Au$ e $AuGe/Ni$ são apresentados, respectivamente, nas figuras 4.20 e 4.21.

Figura 4.20 – Difratograma de R-X $pGaAs:Si(311)A$

Com a deposição sequencial de Au/Zn/Au sobre a amostra tipo “*p*” pode-se ver pela figura 4.20 os picos referentes ao Ouro bem definidos, sem a presença da fase AuGa que ocorrerá após o tratamento térmico. No entanto, tem-se a formação da fase AuZn durante o processo de evaporação, devido a penetração do Zn na camada de Au, que após o tratamento térmico, penetra na camada de óxido nativo da superfície do substrato, favorecendo a interação GaAs/AuZn e a conseqüente alteração da altura da barreira Schottky.

Figura 4.21- Difratoograma de R-X *n*GaAs:Si(311)A

A Fase AuZn é responsável pela formação da nova barreira bem mais baixa, devido à penetração do Zn na camada de óxido superficial do semicondutor, diminuindo a largura da região de depleção e conseqüentemente aumentando a probabilidade de tunelamento quântico na barreira, resultando na formação de um bom contato ôhmico. Após o tratamento térmico, o pico do ouro diminui, ocorrendo a formação das fase AuGa e a transformação da fase $\text{AuZn} + \text{Au} \rightarrow \text{Au}_3\text{Zn}$ ^[29,36]. O diagrama de fases AuZn é apresentado na figura 4.22.

Lin *et al*^[35] também utilizando-se da deposição sequencial de Au/Zn/Au e através da técnica de Microscopia de Alta Resolução, analisam a transição da fase

AuZn para a fase Au_3Zn formada após o tratamento térmico, detectando seu surgimento a partir de temperaturas superiores a 100°C , resultados confirmados por Kaminska *et al*^[36] quando estudaram a transformação $\text{AuZn} + \text{Au} \rightarrow \text{Au}_3\text{Zn}$ em sistema fechado (“cappy layer” de SiO_2) para controle da evaporação do As.

Figura 4.22 – Diagrama de fases AuZn obtido por Elliott^[38].

Uma certa quantidade de Zn ocupa o sítio do Ga, que reage com o Ouro formando uma série de compostos binários intermediários (α -AuGa, β -AuGa, Au_2Ga e AuGa), que dependem da temperatura de tratamento térmico e o tempo em que permanecem nesta temperatura, evidenciados na figura 4.23 (ampliação da curva 3 da figura 4.20), objetivando uma melhor visualização da fase β -AuGa identificada em nossas amostras e de acordo com o diagrama de fases AuGa da figura 4.24. Esta fase forma-se com uma concentração aproximada de 20 at% de Ga^[31].

Figura 4.23 – Difratoograma da amostra $p\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$

Nas Junções M-SC para o GaAs tipo n , têm-se antes do tratamento térmico, a formação da fase Au_3Ge (figura 4.21) e, após o tratamento térmico, a formação da fase AuGa.

De acordo com o diagrama de fases do composto $\text{AuGa}^{[31]}$, que pode ser visto na figura 4.24, as fases $\beta\text{-AuGa}$ e $\beta'\text{-AuGa}$ formam-se à temperaturas inferiores a 300°C . Vale mencionar o fato de todas as fases formadas com o Au, possuem distâncias interplanares muito próximas, o que dificulta grandemente o discernimento entre as mesmas através da técnica de Difração de Raios-x. Ho Kim *et al*^[33] sugere estas fases como responsáveis pela formação de irregularidades na superfície dos contatos devido ao efeito de “balling up”(formação de aglomerados pela decomposição do GaAs e a ausência de Ni em $n\text{GaAs}$, segundo Ogawa^[34]).

Figura 4.24 – Diagrama de fases AuGa obtido por Cooke e Hume-Rotary^[31].

De maneira análoga às amostras $p\text{GaAs:Si(311)A}$, evidenciamos na figura 4.25 a região da curva 3 da figura 4.21 onde é formada a fase $\beta\text{-AuGa}$.

Figura 4.25 – Ampliação do Difratoograma de R-X da amostra $n\text{GaAs:Si}(311)\text{A}$

Nas amostras com tempos de tratamento térmico longo ou temperaturas elevadas têm-se a degradação do contato e o conseqüente aumento do valor da resistência específica, embora às vezes o contato ainda mantenha um comportamento ôhmico. Observa-se nas figuras 4.20 e 4.21 a diminuição da fase AuGa (temperatura eutética= 341°C) para as amostras tratadas para tempos acima de 120s, indicando a formação de outras estruturas binárias ou terciárias de difícil identificação^[36] como, por exemplo, $\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{Ni}_5$ e observou-se, também, que a qualidade do filme epitaxial de GaAs é comprometida devido, principalmente, a evaporação do As.

4.6 – Conclusões Parciais

- Os resultados obtidos neste capítulo mostram que os filmes de GaAs:Si(311)A *n* e *p* seguem as mesmas propriedades que os filmes de GaAs:Si(100) recobertos com filmes de AuGe/Ni e Au/Zn/Au, respectivamente.

- Os valores obtidos para a resistência de contato foram satisfatórios, se considerarmos que a obtenção de valores mais baixos para ρ_C depende da remoção, em vácuo, do óxido nativo presente na superfície do GaAs.
- Para que se possa ter uma idéia do comportamento da resistência de contato com a concentração de portadores, é necessário mudar a metodologia de crescimento das amostras, mantendo-se a razão e o fluxo constante, e variando-se a densidade de portadores através da célula de Silício, fazendo com que a quantidade de defeitos interfaciais nas amostras seja constante.
- A análise dos Difrátogramas de R-X, confirmam a formação da fase AuGa nas amostras tipo *p* e tipo *n*, mostrando sua estreita ligação com o valor da resistência específica de contato.

4.7 – Bibliografia

- [1] Rhoderick, E.H. and Williams, R.H. “*Metal-Semiconductor Contacts*” 16 Claredon Press(1988)
- [2] Schotty, W. *Naturwissenschaften*, 26, 843(1938)
- [3] Bardeen J. “*Surface State and Rectification at Metal Semiconductor Contact*” *Phys.Rev.* 71, 717(1947)
- [4] Oyama, A.M., *Dissertação de Mestrado*, CCT-UFSCAR
- [5] “*Metal Semiconductor Schottky Barrier Junctions and Their Applications*” Edited By B.L.Sharma – Plennun Press 1984
- [6] “*Physics and Chemistry of III-V Compound Semiconductor Interfaces*” Edited by Carl W.Wilmsen – Plennun Press – 1985
- [7] H.A.Bethe “*Theory of the boundary layer of cristal rectifiers*” *MIT Radiat.Lab.Rep.*43-12(1942)
- [8] C.C Tannoudji – “*Quantum Mechanics*” - John Wiley & Sons - 1984
- [9] Padovani and Stratton , “*Field and Thermoionic Field Emission on Schottky Barriers*”*Solid State Electron.*,9, 695-707 (1966)
- [10] Crowell and Rideout “*Normalized Thermoionic Field (T-F) in Metal-SC Schottky Barriers*” *Solid State Electron*, 12, 89-105(1969)
- [11] Kaminska.E et al *Solid-State Electron.*29(3),279(1986)
- [12] Gopen,H.J. and Yu,A.Y. *Solid-State Electron.*14, 515, (1971)
- [13] Sanada,T.; Wada,O. *Japan J.Appl.Phys.*19, L491(1980)

-
- [14] **Robinson, G.Y.** “Schottky Diodes and Ohmic contacts for III-V Semiconductors” in “Physics and Chemistry of III-V compound semiconductor interface” Edited by Carl.W.Wilmsem-Plenum Press
- [15] **Popovic,R.S.** *Solid-State Electron.*21, 1133 (1978)
- [16] **Braslau,N.** *J.Vac.Sci.Tech.*,19, pg.803-807, (1981)
- [17] **Braslau,N.** *Thin Solid Films* 104, 391 (1983)
- [18] **Terry, L.E. and Wilson, R.W.** *Proc.Of.The IEEE*, 57(9), 1580(1969)
- [19] **Kuphal, E.** *Solid State Electron.*, 24(1-E), 69(1981)
- [20] **Cox, R.H.; Strack, H.** *Solid Estate Electron.*10,1213(1967)
- [21] **Reeves, G.K. and Harrison,R.W** *IEEE Electron Device Letters Vol.EDL-3,n.5*, May 1982
- [22] **Oliveira, J.B.B.**, *Dissertação de Mestrado*, IFGW-UNICAMP
- [23] **Murrmann, H. And Widmann, D.** “Currente crowding on metal contact to planar Devices, *IEEE Transactions on Electron.Devices* ED-16(12), 1022(1969)
- [24] **Berger, H.H.** *Models for contact to planar devices” Solid State Electron.* 15, 145(1972)
- [25] **Piotrowska, A. and Kaminska, E.** *Thin Solid Films*, 193-194(1990)151
- [26] **Lu, Y., Kalkur,T.S. and Paz de Araujo, C.A** *J.electrochem.Soc.*136(1989)3123
- [27] **Alves, M.V.** “*Dissertação de Mestrado*” IFSC-USP (1999)
- [28] **Gonzalez Borrero, Pedro Pablo** “*Tese de Doutorado*” IFSC-USP-S.Carlos (1998)
- [29] **Piotrowska, A.; Guivarch, A. And Pelous,G.** *Solid State Electron.*26(3), 179(1983)
- [30] **Askeland, D.R.** “*The Science and Engineering of Materials*” 3rd ed.PWS Publ.Co
- [31] **Cooke, C.J. ;Hume-Rothery, W.** *J.of the Less-Common Metals* 10(1966)42-51
- [32] **Hansen, M** “*The Constitution of Binary Alloy*” McGraw-Hill, NY(1958)
- [33] **Ho Kim et al** *Jpn.J.Appl.Phys.*37(1998)1348-1352.
- [34] **Ogawa, M.** *Appl.Phys.Lett.*51(1),406(1980)
- [35] **Lin, X.W. et al** *J.Vac.Technol.B*11(1), Jan/Feb 1993
- [36] **Kaminska et al** *Thin Solid Film*, 246(1994)143-150
- [37] **Piotrowska, A.** *Acta Physica Polonica A* n.3, vol.84(1993)496-497
- [38] **Elliott, R.P.** “*Constitution Of Binary Alloys-First Supplement*” MacGraw-Hill
- [39] **W.E. Spicer, P.W Chye, P.R. Skeath, C.Y. Su and I. Lindau,** *J. Vac. Sci. and Tech.*, 16(5), 1422 (1979).

Capítulo 5

Conclusões Finais

- Foi bem sucedido o estudo do comportamento e da metodologia para obtenção de contatos ôhmicos e Schottky para aplicação em dispositivos.
- A confirmação dos resultados perante o modelo sugerido por Spice *et al* necessita de uma nova metodologia de crescimento das amostras, muito embora o mecanismo mais provável de transporte de corrente através da barreira seja o Tunelamento.
- O comportamento e a formação microestrutural do contato é muito semelhante à dos filmes GaAs(100).
- Os valores obtidos para a Resistividade de Contato são satisfatórios, considerando a não remoção em vácuo do óxido nativo superficial.
- Verifica-se uma estreita relação entre a formação da fase AuGa e a ôhmicidade dos contatos.
- A infraestrutura desenvolvida(forno para RTA) é adequada ao tratamento térmico de junções M-SC em GaAs:Si(311)A.
- A metodologia utilizada é funcional em vista dos resultados obtidos na fabricação de diodos(vide ítem 5.1).

5.1 – Exemplo do Processamento de um Dispositivo Opto-eletrônico

O trabalho realizado teve como objetivo a caracterização de filmes de GaAs:Si crescidos sobre substratos orientados na direção (311)A. Ao final dos Capítulos 3 e 4 foram feitas conclusões relativas à caracterização óptica e elétrica e, também, das propriedades das Junções M-SC, obtidas a partir destes filmes. Como foi dito na introdução deste trabalho, um dos objetivos do estudo realizado é a utilização dos filmes de GaAs:Si em Junções *p-n*, para aplicação em optoeletrônica. No Laboratório de Semicondutores do IFSC-USP, com a participação de vários colaboradores (vide ítem Trabalhos Publicados), foi desenvolvido, como mostra a figura 5.1, um diodo com meio ativo baseado em pontos quânticos auto organizados de InAs.

Figura 5.1 – Esquema da estrutura de um diodo crescido sobre substrato de GaAs orientado na direção (311)A.

Uma das etapas do processamento do diodo é a fabricação dos contatos nas regiões *p* e *n*. Observou-se que a eficiência do dispositivo (quantidade de luz emitida) é máxima quando o tratamento térmico é feito simultaneamente para as regiões *p* e *n*. Para tanto, utilizou-se a metodologia proposta no Capítulo 4, só que para valores intermediários de temperatura e tempo, no caso 400°C para um tempo de 15s. A figura 5.2 mostra uma foto feita a partir de uma câmara de infravermelho do dispositivo processado em operação.

Figura 5.2 – Imagem obtida por uma câmara de infravermelho da emissão luminosa do dispositivo.

A figura 5.3 representa o espectro obtido para dois dispositivos processados. No dispositivo representado pela curva (a) os pontos quânticos de InAs foram suprimidos, sendo que a emissão observada é devida à recombinação banda-banda do GaAs. Pela curva (b) pode-se notar o deslocamento da curva de emissão para baixas energias, evidenciando a recombinação através dos níveis dos pontos quânticos. Finalizando, podemos dizer que o trabalho realizado serviu como base para o desenvolvimento de outros trabalhos na linha apresentada nesta conclusão.

Figura 5.3 – Espectro de Eletroluminescência dos dispositivos processados.

5.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros podemos propor:

- 1) Um estudo sistemático das propriedades elétricas das interfaces M-SC, a partir das condições de crescimento epitaxial, visando à determinação de grandezas como o valor da barreira do contato.
- 2) Um estudo da degradação do contato em dispositivos, em outras palavras, determinar qual a influência da ordem de grandeza da corrente que flui pelo contato e a geração de defeitos na interface.
- 3) Na linha descrita neste capítulo, pode-se ainda realizar um estudo sistemático da influência do tratamento térmico da junção na eficiência quântica dos dispositivos processados.

Apêndice A

A.1 – Efeito Hall

O Efeito Hall^{[1][2]} pode proporcionar diretamente as medidas do tipo de portador majoritário, resistividade de folha, concentração de impurezas e mobilidade. É uma técnica bastante conhecida e extensamente utilizada na caracterização elétrica de filmes epitaxiais.

A figura A-1 mostra um semiconductor de formato retangular dopado com impurezas tipo *n*. Ao se aplicar no SC um campo magnético no sentido do eixo *y* e uma corrente no eixo *x*, irá aparecer uma força magnética que vai constringir os elétrons da parte inferior do eixo *z* do SC.

Figura A-1 – Efeito Hall num SC de formato retangular uniformemente dopado

Este fenômeno vai gerar uma diferença de potencial entre a parte superior e inferior conforme indicado pelos pontos 1 e 2 da figura A-1. Este potencial é proporcional ao produto da corrente pelo campo. Para se medir o Efeito Hall da camada ativa do SC, pode-se usar a estrutura de Van der Pauw^[3].

$$R_t = \frac{Rsh}{z}(Li + 2Lt) \quad (A1)$$

Em 1958, Van Der Pauw apresentou um método para obter a resistividade de folha e a mobilidade para amostras de formato arbitrário. O processo de medida de Efeito Hall por meio da estrutura de Van der Pauw permite obter tanto o perfil de portadores de impurezas quanto o perfil de mobilidade Hall em função da profundidade da camada, além da resistência de folha.

O dispositivo por ele desenvolvido consiste de uma camada dopada de forma arbitrária na qual são conectados 04 contatos nas bordas do dispositivo (figura A-2) e o erro acarretado devido à geometria é eliminado por um fator de correção.

Figura A-2 – Distribuição dos contatos pelo método de Van Der Pauw

O coeficiente Hall (R_H) é obtido aplicando-se uma corrente i entre os terminais, por exemplo 1 e 3 da figura A-2, e medindo a diferença de tensão entre os terminais 2 e 4 quando o dispositivo é submetido a um campo magnético de indução B , perpendicular à sua superfície.

O coeficiente Hall (R_H) é dado por:

$$R_H = \frac{10^8 \cdot \Delta V_H}{B \cdot i} [\text{Ohms} / \text{gauss}] \quad (\text{A2})$$

em que a unidade de B , i e ΔV_H são em [gauss], [A] e [Volts], respectivamente.

A resistência de folha (R_{SH}) pode ser obtida injetando-se uma corrente pelo dispositivo nos contatos adjacentes 1 e 2 e medindo-se a diferença de tensão entre os outros dois terminais. O valor de R_{SH} é dado por:

$$R_{SH} = \frac{\pi}{2 \ln 2} \cdot (R_1 + R_2) \cdot F\left(\frac{R_1}{R_2}\right) [\text{ohms}/] \quad (A3)$$

em que $R_1 = V_{32}/i_{14}$, $R_2 = V_{41}/i_{23}$ e $F(R_1/R_2)$ é um fator de correção geométrica e significa unidade de área.

Pode-se, para facilitar os cálculos e minimização de erros devido à geometria, construir um dispositivo simétrico. Em consequência, obtém-se $R_1 = R_2$ e $F(R_1/R_2)=1$, resultando a equação simplificada:

$$R_{SH} = \frac{R}{\ln 2} [\text{ohms}/] \quad (A4)$$

O número de portadores por unidade de área (N_s) é dado por:

$$N_s = \frac{r}{R_H \cdot q} [cm^{-2}] \quad (A5)$$

em que r é a relação entre a mobilidade Hall e a mobilidade de condutividade.

A mobilidade Hall, μ_H , é dada por:

$$\mu_H = \frac{R_H}{R_{SH}} [cm^2 / V.s] \quad (A6)$$

O valor de r depende dos mecanismos de espalhamento e da concentração de impurezas. O método descrito acima pode ser utilizado para medir o número de impurezas (dopantes) por unidade de volume, a mobilidade média e a resistência de folha da camada ativa.

Costuma-se medir a resistividade de folha e o coeficiente Hall para todas as combinações possíveis de interligações dos contatos da estrutura de Van der Pauw nos dois sentidos de corrente e do campo magnético impostos, tirando-se assim a média dos resultados obtidos. Os Labs.Semicondutores-IFSC-USP dispõem de um sistema automático com aquisição direta de dados, através de uma interface IEEE488 a um Hall Van der Pauw Controller-mod.H-50-NMR-Techonologies, que comanda através de um programa específico feito em Visual Basic.

A.2 –Bibliografia

- [1] **Lindberg, O.** “*Hall Effect*”, *Proceeding Of The I.R.E.*, 11, 1952
- [2] **Lee.H.K.** *Dissertação de Mestrado, E.POLITÉCNICA-USP.*
- [3] **Van der Pauw,** “*A Method Of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect Of Disc Of Arbitrary Shape*”, *Philips Research Reports*,13,pp.1,02/1958

Apêndice B – Métodos para Cálculo da Resistência Específica de Contato

B.1 – Método de Kuphal

No método de *Kuphal*^[1] 4 contatos equidistantes **A**, **B**, **C**, **D** são depositados numa mesma direção tendo mesma área superficial (figura B-1).

Figura B-1 –Esquema geral de medida da resistência específica de contato pelo método de Kuphal

Aplica-se uma corrente constante entre os contatos **A** e **D** (I_{AD}) e mede-se a queda de tensão entre os terminais **A** e **B** (V_{AB}) e entre os terminais **B** e **C** (V_{BC}). A resistência específica de contato é dada por

$$\rho_c = \left[\frac{A}{I_{AD}} \right] \left[V_{AB} - V_{BC} \frac{\ln\left(\frac{3s}{d} - \frac{1}{2}\right)}{2 \ln 2} \right] - R_s A \quad (4.28)$$

onde $A = \pi d^2/4$ é a área do contato, d é o diâmetro do contato e R_s é a resistência de espalhamento (“spreading”) devido ao acúmulo de corrente sob os contatos, sendo R_s definida como:

$$R_s = 4\rho_c / \pi d^2 \left[\frac{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{y^m}{2^{2m} (m!)^2}}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{y^m}{(m+1)(m!)^2 2^{2m}}} \right] - 1 \quad (4.29)$$

onde $y = \frac{\rho_b \cdot d^2}{4 \rho_c w}$, w é a espessura do substrato e ρ_b é a resistividade do substrato

A queda de tensão V_{AB} é devida ao substrato mais a resistência de contato e V_{BC} é devido à resistência do substrato e o termo logarítmico que a multiplica, levando em consideração a não linearidade do potencial ao longo do contato. Caso $y \leq 1$, $R_s \leq 0,12\rho_c/A$ e adotando-se contatos de diâmetro pequeno, de acordo com o método de *Kuphal*, pode-se considerar a contribuição de R_s desprezível, resultando então:

$$\rho_c = \frac{A}{I_{AD}} \left[V_{AB} - V_{BC} \frac{\ln(\frac{3s}{d} - \frac{1}{2})}{2 \ln 2} \right] \quad (4.30)$$

O método considera que a superfície de contato é uma região equipotencial, sendo desprezível a resistência do filme metálico, desde que quanto menor a resistência específica de contato a ser medida, mais espesso deve ser o filme metálico para satisfazer as condições anteriormente propostas.

B.2 - Método da Linha de Transmissão (T.L.M.)

A teoria do método TLM foi desenvolvida independentemente por Murmann e Wildmann^[2] e Berger^[3] para camada de silício difundida de um circuito integrado de silício. Porém esta teoria também pode ser usada para analisar contatos em GaAs^[4] e este nome (TLM) deriva da analogia com a linha de transmissão com perdas.

Supondo-se que sobre uma lâmina com camada ativa e com concentração uniforme, espessura t e com resistência de folha R_{sh} , são construídos $n+1$ contatos ôhmicos de largura z e comprimento L e distanciados de $L_1, L_2, \dots, L_i, \dots, L_n$ (figura 4.10a e 4.10b, respectivamente).

Figura B-2 – Esquema experimental para medir a resistividade de contato por TLM (a) vista geral de dois contatos distanciados de L_i (b) representação esquemática de contatos com diferentes distância entre si^[3].

A resistência total R_t entre os dois contatos sucessivos é composta por dois termos distintos: a resistência ativa da região de comprimento L_i sem o metal depositado para fazer-se o contato e a resistência de contato com a camada ativa sob os contatos metálicos, denominados R_c . A resistência R_c pode ser expressa:

$$R_c = \frac{R_{sh}}{z} L_t \quad (\Omega) \quad (4.31)$$

Satisfeitas estas condições, a resistência total entre dois contatos sucessivos é dado por:

$$R_t = \frac{R_{sh}}{z} (L_i + 2L_t) \quad (\Omega) \quad (4.32)$$

No método de TLM todas as resistências de contato da estrutura mostradas na figura 4.10b precisam ser iguais. Para cada comprimento L_i , mede-se o valor de R_t e traçando-se o gráfico R_t vs L_i , consegue-se determinar L_t e R_{sh} . Na Figura 4.11, pode-se ver a reta obtida, onde o ponto de intersecção com o eixo x é $2L_t$ e a inclinação da reta vale R_{sh}/z . Obtidos estes valores, determina-se a resistência de contato R_c a partir da equação (4.32).

Figura B-3 – Gráfico da resistência total (R_t) vs distância entre os contatos sucessivos^[3].

Por se adequar para medidas em filmes finos, algumas considerações devem ser levadas em conta:

- neste método é necessário o processo de fotogração^[5];
- erros na definição da borda do contato alteram os comprimentos L_i , introduzindo imprecisão no método de medidas. Pode-se, entretanto, medir as distâncias reais na estrutura construída;
- No caso de contatos formados por ligas metálicas com comprimento não uniforme devido às micro-bolsas, este método fornece os valores médios de ρ_c e R_c ao longo do contato.

B.3 - Bibliografia

- [1] Kuphal, E. *Solid State Electron.*, 24(1-E), 69(1981)
- [2] Murrmann, H. And Widmann, D. “currente crowding on metal contact to planar Devices, *IEEE Transactions on Electron.Devices ED-16(12)*, 1022(1969)
- [3] Berger, H.H. *Models for contact to planar devices” Solid State Electron.* 15, 145(1972)
- [4] Padovani and Stratton , “Field and Thermoionic Field Emission on Schottky Barriers” *Solid State Electron.*,9, 695-707 (1966)
- [5] Alves, M.V. *Dissertação de Mestrado” IFSC-USP*

Apêndice C

C.1 – Tratamento Térmico Rápido(RTA)

O tratamento térmico de um filme metálico sobre um filme semicondutor tem como objetivo a obtenção de contatos ôhmicos ou uma melhor aderência do filme depositado. Uma boa comparação entre os vários tipos de tratamento térmico são reportados por *A.Piotrowska et al*^[1]. Para utilizar o RTA, foi desenvolvido um forno de lâmpadas halógenas (figura C-1) para fazer o recozimento rápido das amostras(Rapid Thermall Annealing –RTA). Feito em alumínio e com geometria circular é fixado em uma base retangular, o que lhe garante equilíbrio e sustentação. Possui um furo central de diâmetro apropriado para receber, de forma simétrica, 04 lâmpadas halógenas de 1000W cada. Devidamente polida, a superfície da cavidade das lâmpadas reflete a maior parte da luz espalhada.

Figura C-1 – Vista em corte do Forno para RTA.

Para controle da temperatura, este é conectado a um controlador de temperatura ligado ao controle de potência das lâmpadas com circuito temporizador(figura C-2 e C-3), de tal forma que pode-se controlar o tempo de operação e a potência das lâmpadas.

Figura C-2 – Vista geral do forno para RTA

Figura C-3 – Módulos de controle e potência do sistema para RTA

A situação ideal, seria a geração de um patamar de temperatura com variações mínimas em torno de 1% da temperatura desejada e com tempos de subida e descida da temperatura extremamente rápidos em torno de 5s.

Em conjunto com a construção do sistema para RTA, foi feito também o desenvolvimento de uma placa para aquisição de dados, através da qual se pudesse, com um software apropriado, controlar/gerar/programar rampas dentro dos parâmetros considerados ideais.

Figura C-4– Diagrama das ligações eletro/eletrônicas.

Equipado com interface para aquisição e controle de dados (figura C-4), este possibilita a conexão e controle da temperatura e o tempo de tratamento térmico com variações da ordem de 1%, ou menores nas temperaturas selecionadas.

Os tratamentos térmicos de interfaces metálicas sobre filmes epitaxiais são realizados na ausência de Oxigênio com as amostras em atmosfera inerte (N_2 ou Ar). O comportamento do sistema para RTA para diferentes fluxos de gás foi caracterizado e está apresentado na figura C-5.

Figura C-5 – Curvas características do sistema para RTA para diferentes fluxos de N₂

O medidor de fluxo de gás utilizado é um MLW-TG-400. A análise do comportamento de subida e descida da temperatura no sistema para RTA permite determinar as curvas características do sistema (figura C-6 e C-7). As rampas de subida são muito semelhantes indicando pouca influência dos fluxos na temperatura durante o acréscimo de temperatura (tempo~4s). O mesmo não ocorre durante a descida, o que já era esperado, uma vez que um fluxo maior refrigera melhor a amostra ou o termopar.

Figura C-6 – Curva de subida da temperatura do sistema para RTA.

Figura C-7 – Curva de descida da temperatura do sistema para RTA.

Figura. C-8 – Esquema ilustrativo da calibração do forno para RTA em função do comprimento da câmara de lâmpadas.

Foi realizado um mapeamento da temperatura em função da posição do termopar na cavidade (figura C-8) para determinação da região de trabalho. Os resultados característicos deste procedimento estão apresentados na figura C-9.

Figura C-9 - Calibração do forno para RTA em função da distância e da variação de fluxo de N_2 .

Observa-se que a variação de fluxo de N_2 influencia nos valores de temperatura, desde que o forno esteja programado para uma temperatura fixa, que é diferente da situação em que se tem a programação automática da temperatura (figura C-3), pois a potência das lâmpadas é máxima até atingir o valor programado.

Figura C-10 - Rampas com dois patamares de temperatura.

Outra possibilidade de utilização deste forno é a de se fazer pré-tratamentos térmicos já reportados por *Paz de Araujo et al*^[2], gerando 02 patamares de temperatura, muito estáveis (figura C-10) e com subidas rápidas.

De maneira geral, o sistema desenvolvido demonstra ser de grande confiança e versatilidade, sendo fundamental para o estudo de contatos em semicondutores, podendo atingir as temperaturas de tratamento térmico com rapidez e precisão. A tela do software de controle(desenvolvido com o software Lab.View)é apresentado na figura C-11.

Figura C-11 – Vista geral do painel de controle do sistema para RTA.

C.2 – Bibliografia

- [1] Piotrowska, A. and Kaminska, E. *Thin Solid Films*, 193-194(1990)151
- [2] Lu, Y., Kalkur, T.S. and Paz de Araujo, C.A. *J.electrochem.Soc.* 136(1989)3123

TRABALHOS PUBLICADOS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA DE CONTATO EM FILMES DE GaAs COM DOPAGENS *p* e *n*

Marcos José Semenzato⁽¹⁾ e Euclydes Marega Jr.⁽¹⁾

(1) Instituto de Física de São Carlos –IFSC- USP

CP 369, 13960-970 São Carlos, SP, Brazil

Resumo

O trabalho desenvolvido teve como objetivo o estudo das propriedades elétricas de contatos metal-semicondutor produzidos a partir da deposição de filmes metálicos sobre filmes de GaAs. Os filmes semicondutores foram obtidos pela técnica de Epitaxia por Feixes Moleculares(MBE) em planos (311)A e usando somente Si como elemento para a produção de portadores tipo *p* e *n*. As propriedades elétricas foram determinadas através da técnica de IxV (corrente-tensão) e pelo método de quatro terminais para a determinação da resistência de contato. Os resultados obtidos para a resistência específica de contato foram analisados com relação às características do tratamento térmico empregado (temperatura de tratamento) para a liga Au/Zn e Au/Ge, determinando-se as condições ideais para a diminuição do valor equivalente da resistência de contato.

Abstract

In this work we have studied the electric properties of metal-semiconductor contacts produced from the deposition of metallic films on GaAs films. The semiconductor films were obtained by Molecular Beam Epitaxy(MBE) on (311)A surfaces and using only Si to produce *p-n* carriers. The electric properties were studied through the IxV technique (current-tension) and using the four terminals method for the determination of the contact resistance. The results obtained for the specific contact resistance were correlated with the characteristics of the thermal treatment employed (temperature of treatment) for the Au-Zn and Au-Ge alloys. The optimal conditions were determined in order to minimize the values of equivalent contact resistance.

1 – Introdução

O sucesso na fabricação de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos de alta resolução e performance depende de contatos ôhmicos^[1], que exibam baixa resistência específica de contato e boa estabilidade térmica^[2]. Com a miniaturização dos dispositivos e a conseqüente diminuição da área dos contatos metal-semicondutor(MS), o domínio das técnicas de preparação da superfície do semicondutor, deposição do metal ou metais de contato e o tipo de tratamento térmico empregado, são imprescindíveis.

Os contatos à base de Ouro(Au) têm sido amplamente utilizados^{[3] [4]}, tendo o Zinco(Zn), Manganês(Mn) ou Berílio(Be) como dopantes em filmes de GaAs do tipo p e germânio(Ge), Níquel(Ni) e Estanho(Sn) para filmes de GaAs dopados tipo n. Os metais dos contatos podem ser depositados por evaporação resistiva^{[5] [6]} usual, sputtering^[7] entre outras.

O ouro constitui a base de vários processos de metalização para obtenção de contatos em GaAs. A análise termodinâmica da interface do substrato e o filme depositado mostra uma reação do Au depositado com o GaAs. Na temperatura ambiente ocorre uma reação no estado metálico com a diluição da liga Au-Ga com o arsênio. Em altas temperaturas a alta pressão de vapor do arsênico muda a entropia do sistema devido às reações entre o Au e o GaAs. Em um sistema aberto o GaAs reage com o Au formando fases binárias de Au-GaAs(solução sólida de α -AuGa, β (Au₇Ga₂), Au₂Ga e AuGa). Em contraste com a reação com o Ga, o As evapora rapidamente através da camada metálica. No caso da do filme de Au/Zn/Au, o Zn (que possui alta pressão de vapor) penetra na estrutura semicondutora ocupando o sítio do Gálio^[8]. Esta reação tem início entre 100 e 200°C através da degradação gradual da fase AuZn e a conseqüente formação de α_2 -AuZn, de estrutura tetragonal. Com o aumento da temperatura acima de 300°C ocorre a transformação desta fase em α_3 -AuZn de estrutura ortorrômbica. Na temperatura de $\cong 150^\circ\text{C}$ o Zn penetra no óxido da superfície do GaAs e em 320°C forma-se a fase tetragonal. Com o aquecimento ocorre a alteração da altura da barreira Schottky. A Fase AuZn é responsável pela formação de uma nova barreira, bem mais baixa, devido à penetração do Zn na camada de óxido superficial do semicondutor, resultando na formação de um bom contato ôhmico.

Para os contatos utilizando o Zn como dopante, a baixa resistência do contato é atribuída à difusão do Zn nas vacâncias do Ga que difunde para fora da estrutura quando ocorre o aquecimento acima de 300°C, resultando numa região altamente dopada com Zn. A resistência de contato será a menor quando todas as vacâncias do Ga forem ocupadas pelo Zn, ou seja, os dois elementos terão as mesmas taxas de difusão.

2 - Contatos Metal-Semicondutor

O parâmetro mais importante que caracteriza os contatos ôhmicos é a resistência específica de contato ρ_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$). Vários métodos foram propostos para se determinar a resistência específica de contato, os quais foram testados e comparados entre si [9]. Adotamos para este trabalho o método de *Kuphal*^[10], por apresentar algumas vantagens sobre os demais métodos quanto a preparação e facilidade de efetuar as medidas nas amostras.

No método de *Kuphal* 4 contatos equidistantes **A**, **B**, **C**, **D** são depositados numa mesma direção tendo mesma área superficial (vide a figura 1).

Figura 1 –Esquema geral de medida da resistência específica de contato

Aplica-se uma corrente constante entre os contatos **A** e **D** (I_{AD}) e mede-se a queda de tensão entre os terminais **A** e **B** (V_{AB}) e entre os terminais **B** e **C** (V_{BC}). A resistência específica de contato é dada por:

$$\rho_c = [A/I_{AD}] [V_{AB} - V_{BC} \frac{\ln(\frac{3s}{d} - \frac{1}{2})}{2 \ln 2}] - R_s A \quad (1)$$

onde $A = \pi d^2/4$ é a área do contato circular, d é o diâmetro do contato e R_s é a resistência de espalhamento (“spreading”) devido ao acúmulo de corrente sob os contatos, sendo R_s é definido como:

$$R_s = 4\rho_c / \pi d^2 \left[\frac{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{y^m}{2^{2m} (m!)^2}}{\sum_{m=0}^{\infty} \frac{y^m}{(m+1)(m!)^2 2^{2m}}} \right] - 1 \quad (2)$$

onde $y = \frac{\rho_b \cdot d^2}{4 \rho_c w}$, w é a espessura do substrato e ρ_b é a resistividade do substrato.

A queda de tensão V_{AB} é devida ao substrato mais a resistência de contato e V_{BC} é devido à resistência do substrato e o termo logarítmico que a multiplica, levando em consideração a não linearidade do potencial ao longo do contato. Se $y \leq 1$, $R_s \leq 0,12\rho_c/A$ e adotando-se contatos de diâmetro pequeno, de acordo com o método de *Kuphal*, pode-se considerar a contribuição de R_s desprezível, resultando então:

$$\rho_c = \frac{A}{I_{AD}} \left[V_{AB} - V_{BC} \frac{\ln(\frac{3s}{d} - \frac{1}{2})}{2 \ln 2} \right] \quad (3)$$

O método considera que a superfície de contato é uma região equipotencial, sendo desprezível a resistência do filme metálico, desde que quanto menor a resistência específica de contato a ser medida, mais espesso deve ser o filme metálico para satisfazer estas condições.

3 – Procedimento Experimental

Os filmes de GaAs(311)A foram crescidas por MBE nos laboratórios do IFSC-USP-S.Carlos, com espessura entre 0,5-1,0 μ m e dopados com Si, gerando portadores do tipo p com uma concentração aproximada de 10^{18} cm^{-3} , (obtida por Efeito Hall). Antes da deposição dos filmes metálicos é feito uma limpeza dos filmes semicondutores para a remoção de resíduos orgânicos com acetona em ebulição. Em seguida são evaporados, numa evaporadora Balzers (BAE250) equipada com controle de espessura por cristal oscilador de quartzo e sistema giratório para fixação das amostras. utilizando-se evaporadores diferentes, sequencialmente, numa pressão em torno de 2.10^{-6} Torr, contatos circulares com 200 μ m de diâmetro e espaçados de 750 μ m de Au/Zn/Au, com espessura de 200Å, 300Å e 2500Å respectivamente, através de máscaras específicas (vide figura 2). Para filmes do tipo n o

contato é feito com uma liga de AuGe(5%Ge) com uma espessura característica em torno de 1000Å.

Figura 2 - Imagem da seqüência dos contatos de Au/Zn/Au evaporados sobre o filme de GaAs obtido pela técnica de MBE sobre uma superfície (311)A.

Para as medidas de corrente e tensão ($I \times V$) foram utilizados um nano-voltímetro Keitley(195A), uma fonte de corrente HP(E3612A) e um voltímetro digital Minipa (ET2700). As amostras foram colocadas em um manipulador de contatos, desenvolvido no IFSC-USP, para que devido à sua fragilidade, possa-se ter um melhor controle da pressão mecânica feita sobre o filme pela ponta de prova. Outro método utilizado para verificar a qualidade dos contatos depositados é através da curva característica $I \times V$, pelo uso de um traçador programável de curvas Tektronix-Sony(370A), que fornece a curva $I \times V$ do material analisado, indicando se seu comportamento é ôhmico ou Schottky.

Depois de depositados os contatos foram processados em um forno de tratamento térmico rápido (RTA), desenvolvido no IFSC-USP, composto por uma cavidade esférica de alumínio espelhado contendo quatro lâmpadas halogênicas. A figura 3 mostra uma curva característica de aquecimento/resfriamento do forno.

Figura 3 – Curva característica de aquecimento para o forno de tratamento térmico rápido.

4 – Resultados e Discussões

A partir da metodologia proposta no item 3, os contatos foram depositados e caracterizados. A figura 4 mostra um conjunto de curvas de IxV, da evolução de um contato de Au/Zn/Au sobre um filme de GaAs tipo p, para tratamentos térmicos realizados em diferentes temperaturas. A evolução da superfície do contato pode ser acompanhada pela foto que acompanha cada curva. Observa-se claramente a evolução da característica ôhmica do contato com o aumento da temperatura de tratamento, para temperaturas acima de 300°C. A difusão completa do Zn no filme de GaAs ocorre para temperaturas da ordem de 400°C, ocorrendo também a diminuição da resistividade de contato, como mostrada na tabela 1.

Tabela 1 – Evolução da resistividade de contato em função da temperatura

Amostra	Temperatura de Tratamento (°C)	Resistividade de Contato ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	250	0.60
2	300	0.17
3	400	0.058

(a)

(b)

(c)

Figura 4 – Evolução da curva de IxV para várias temperaturas de tratamento.

A difusão completa do Zn sobre a superfície do GaAs é caracterizada por um “enrugamento” da superfície do filme metálico, como pode ser observado pela foto presente no gráfico (c) da figura 4.

O mesmo procedimento descrito anteriormente foi utilizado para a caracterização do contato processado com o filme de Au-Ge, quando depositado sobre filmes de GaAs dopados tipo n. A figura 5 mostra a evolução características das curvas IxV para a liga Au-Ge depositada sobre GaAs tipo n para várias temperaturas de tratamento. Os resultados para a resistividade de contato estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Evolução da resistividade de contato em função da temperatura

Amostra	Temperatura de Tratamento (°C)	Resistividade de Contato ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	250	0.061
2	300	0.071
3	400	0.0066

Numa análise comparativa, entre os contatos de Au-Zn e Au-Ge, observa-se que este último atinge a estabilidade para temperaturas acima de 300 °C, permanecendo com suas propriedades praticamente inalteradas até temperaturas próximas a 450°C. Esta Característica permite a possibilidade de processamento desta liga em vários tipos de heteroestruturas semicondutoras, que necessitam de um tratamento à baixa temperatura, evitando-se a degradação de suas propriedades eletrônicas.

5 – Conclusões

Mostramos com este trabalho a possibilidade de produção de contatos ôhmicos sobre filmes de GaAs p-n obtidos através de crescimento epitaxial na direção (311)A. Os contatos mostraram boa característica ôhmica e uma resistência de contato da mesma ordem dos reportados^{[5][6][8]} para o processamento de dispositivos semicondutores. Estudos da evolução da resistividade de contato com o tempo de tratamento estão sendo feitos para se determinar, além da temperatura, o tempo ideal de tratamento.

(a)

(b)

(c)

Figura 5 - Evolução da curva de IxV para várias temperaturas de tratamento

6 – Agradecimentos

Agradecemos ao apoio técnico de Haroldo Harakaki e Carlos Alberto de Souza.

7 - Bibliografia

- [1] **Rhoderick, E.H. and Williams, R.H.** “Metal-Semiconductor Contacts” 16 Claredon Press(1988)
- [2] **Sands, T.** Mat.Science and Eng., B1(1989)289-312
- [3] **Gupta, R. and Khokle, W.S.,** Solid State Electron. 28(1985)823
- [4] **Piotrowska, A. and Kaminska, E.** Thin Solid Films, 193-194(1990)151
- [5] **T.sanada and O.Wada:** Japanese J.Appl.Phys.19,L491 (1980)
- [6] **Piotrowska, A. and Kaminska, E.** Inter.IET report (1979)
- [7] **Gopen, H.J. and Yu, A.Y.C.,** Solid State Electronics 14(1971)515
- [8] **Kaminska,E. et all** Solid-state electron.29(3),279(1986)
- [9] **Lu, Y., Kalkur,T.S. and Paz de Araujo, C.A.** J.electrochem.Soc.136(1989)3123
- [10] **Kuphal, E.** Solid-State Electron.24(1-E),69(1981)

Light Emitting Diodes Based on Self-Assembled InAs Quantum Dots Grown on GaAs (311)A Surfaces using only Si as a Doping Material

M. V. ALVES (a), M. J. SEMENZATO (a), E. MAREGA JR.¹⁾ (a),
and P. P. GONZALEZ-BORRERO (b)

(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais, IFSC/USP, Caixa Postal 369,
13560-970, São Carlos, SP, Brazil

(b) Departamento de Química e Física, UNICENTRO, Campus de Guarapuava,
R. Presidente Zacarias no. 875, CEP 85015-430, Guarapuava, PR, Brazil

(Received November 26, 2001; accepted March 15, 2002)

Subject classification: 68.65.Hb; 85.35.Be; 85.60.Jb

InAs self-assembled quantum dots have been grown on GaAs (311)A surfaces, and used as an active layer inside a p–n junction to produce light emitting diode (LED) structures. The p and n regions were doped only with Si under special molecular beam epitaxy conditions. The LED properties were studied using conventional optical and electrical techniques.

Introduction In recent years the investigation of the growth and doping of GaAs on non-(100)-oriented substrates has attracted much interest because of the distinctive physical properties related to crystallographic orientation and the potential for improved performance [1–3]. The behavior of impurity incorporation during epitaxial growth depends on the substrate orientation, and Si is widely used as an n-type dopant in conventional (100)-oriented GaAs growth using molecular beam epitaxy (MBE). However, Si behaves as an amphoteric dopant in (*n*11)A-oriented GaAs. The type of conduction of Si-doped GaAs grown by MBE on a GaAs (*n*11)A-oriented substrate can be controlled by adjusting the growth conditions. It has been reported that Si shows p-type conductivity in (*n*11)A-oriented GaAs when $n < 3$, whereas it changes to n-type conductivity when $n > 3$ [4, 5].

The formation of nanoscale semiconductor islands during epitaxial growth has also attracted considerable interest because of the possibility it offers as an alternative way to produce successfully quantum dot (QD) structures, thus avoiding post-growth processing drawbacks [6]. In particular, InGaAs/GaAs and InAs/GaAs systems have been intensively investigated because of the possibility of producing nearly defect-free QD structures. These structures are the result of the well-known Stranski–Krastanow mode during MBE growth. The main QD parameters, such as size distribution, lateral size, height and form, are dependent on the mechanism of stress relaxation of two-dimensional layer to three-dimensional island, in particular when high-index surfaces are used as substrates [7–12]. During MBE these high-index surface planes break up into periodic arrays of nanometer-scale facets, thus lowering the surface energy. This microscopic surface morphology represents the equilibrium surface structure and is generally stable during growth. The lateral periodicity might influence the In adatom kinetics, resulting in a different stress relaxation for each surface.

¹⁾ Corresponding author; e-mail: euclides@ifsc.usp.br

In this paper we demonstrate the fabrication of an optoelectronic device based on a p-n junction with an active layer of self-assembled InAs QDs, produced by MBE on GaAs (311)A-oriented substrates, using only Si as a doping material. The light emission spectrum shows clearly a peak originating from the QD recombination channel.

Growth and Experimental Details We have grown Si-doped GaAs as a function of growth temperature and V/III flux ratio on semi-insulating GaAs substrates. Before growth, the native oxide layer was removed with H_2SO_4 and the wafers were etched with $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:95) for 2 min at 25 °C.

The samples were mounted on a Mo block and loaded into a MBE system (MECA 2000). The (100)-oriented GaAs substrates were also mounted on the same Mo block for reference purposes. The conventional Ga and As₄ molecules from solid sources were used for the growth. The Ga and As fluxes were calibrated using reflection high-energy electron diffraction (RHEED) intensity oscillations on a GaAs (100) substrate. Growth temperatures were measured using a thermocouple referenced to the $c(4 \times 4)$ to (2×4) surface reconstruction change on GaAs (100) at 520 °C under an As₄ flux of 2 monolayers (ML) s⁻¹.

Van der Pauw Hall measurements at room temperature were used to determine the doping type and the free-carrier concentration of the growth samples. The doping characteristics of Si in GaAs depend on the growth conditions and substrate orientations. A summary of the free-carrier concentration and the doping type is shown in Fig. 1 as a function of growth temperature T_g and V_4/III flux ratio. As shown in Fig. 1, the Si-doped GaAs (311)A tends to exhibit p-type conduction at higher T_g and/or lower V_4/III , while it tends to show n-type conduction at lower T_g and/or higher V_4/III . Conversion of conduction from p- to n-type was observed in these samples at a high growth temperature of greater than 530 °C by increasing the V_4/III flux ratio. Near the boundary some of the samples became highly resistive, showing neither p- nor n-type conduction, due to the auto-compensation effect.

A schematic view of the diode structure is shown in Fig. 2. After thermal cleaning at 620 °C for 5 min, a 100 nm thick undoped GaAs buffer layer, a superlattice (AlAs)₅/(GaAs)₁₀ with period 10 and a 200 nm thick undoped GaAs buffer layer were successively grown at 600 °C. After this, a 200 nm thick Si-doped GaAs layer was grown. The p and n regions were grown at 570 °C with V_4/III flux ratios of 3 and 12.5. The Si effusion cell temperature was chosen such that the target Si concentration was 10^{18} cm^{-3} in (100)-grown

Fig. 1. Free-carrier concentration as a function of the growth conditions

Fig. 2. Schematic view of a) the sample structure and b) the processed LED

GaAs under normal growth conditions. To grow the QD active region, the substrate temperature was reduced to 520 °C and a 1.9 ML of InAs was deposited. After 30 s of growth interruption the temperature was increased to 570 °C, simultaneously with the growth of the n region.

After epitaxial growth, the diodes were defined by mesa structures ($500 \times 500 \mu\text{m}^2$) using conventional photolithography and wet chemical etching with a $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (2:1:40) solution. Conventional AuGe/Ni and Au/Zn/Au metal contacts were thermally deposited, respectively, in the n and p regions. The metal diffusion was produced by rapid thermal annealing (400 °C for 15 s).

Results and Discussion Figure 3 shows an atomic force microscopy image of the InAs QD shape on the GaAs (311)A surface, equivalent to 1.9 ML of InAs. In the case of the GaAs (311)A surface, the density of the islands is about $1.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, with a pyramidal shape (base 60 nm, height 9.0 nm). The characteristics of the QDs observed in the (311)A surface are associated with the intrinsic properties of this plane. For the growth conditions used, this plane shows the formation of facets in the [233] orientation.

Fig. 3. Atomic force microscopy image of the InAs QDs grown on GaAs (311)A surface

Fig. 4. I - V characteristics of the LED with QDs in the active layers

Figure 4 shows a typical I - V curve for the processed light emitting diode (LED). Under low bias, a tunnel current was observed in the device characteristics which was distinguished from the diffusion current (high bias) by the change in the slope at 0.8 V [13].

Figure 5 shows the electroluminescence (EL) spectra of the two samples, one without QDs and the processed LED with QDs. The peak at 1.25 eV is related to recombination due to the QD levels and corresponds to the peak observed in the photoluminescence spectra [7, 8], and indicates clearly the proposed effect of the device. The peak around 1.4 eV is due to GaAs band-to-band recombination. The magnitude of the signal of spectrum a is an order of magnitude greater than that of spectrum b. We believe that in the case of spectrum b, the strained region produced by the QDs inside the active layer generates non-radiative channels for the carrier recombination.

The tunneling via mid-gap states is an important contributing factor to the current flow and its magnitude depends on the growth conditions and the processing of the device. Since the presence of the mid-gap states is also likely to enhance the non-radiative recombination rate, this prompted us to look for a correlation with the light-emitting behavior of the LED.

Fig. 5. Room-temperature EL spectra of the LED devices

Summary We have demonstrated for the first time the growth and processing of an optoelectronic device (LED) based on InAs self-assembled QDs. The p–n junction was formed on a GaAs (311)A-oriented substrate using only Si as a doping material. The device showed good room-temperature stability and a satisfactory efficiency when compared with the LED without QDs in the active layer. We believe that the change in the growth conditions (III/V ratio and temperature of the substrate) can improve the efficiency of the device.

Acknowledgements The authors acknowledge the technical help of C.A. Souza and H. Arakaki and also FAPESP and CNPq Brazilian agencies for financial support.

References

- [1] T. HAYAKAWA, K. TAKAHASHI, M. KONDO, T. SUYAMA, S. YAMAMOTO, and T. HIJIKATA, Phys. Rev. Lett. **60**, 349 (1988).
- [2] Y. NAKAMURA, M. TSUCHIYA, S. KOSHIBA, H. NOGE, and H. SAKAKI, Appl. Phys. Lett. **64**, 2552 (1994).
- [3] J. L. SÁNCHEZ-ROJAS, A. SACEDÓN, F. CALLE, E. CALLEJA, and E. MUÑOZ, Appl. Phys. Lett. **65**, 2042 (1994).
- [4] J. M. BALLINGALL and C. E. C. WOOD, Appl. Phys. Lett. **41**, 947 (1982).
- [5] W. I. WANG, E. E. MENDEZ, T. S. KUAN, and L. ÉSAKI, Appl. Phys. Lett. **47**, 826 (1985).
- [6] D. I. LUBYSHEV, P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, E. MAREGA JR., E. PETITPREZ, N. LA SCALA JR., and P. BASMAJI, Appl. Phys. Lett. **68**, 205 (1996).
- [7] D. I. LUBYSHEV, P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, E. MAREGA JR., E. PETITPREZ, and P. BASMAJI, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2212 (1996).
- [8] P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, D. I. LUBYSHEV, E. MAREGA JR., E. PETITPREZ, and P. BASMAJI, J. Cryst. Growth **169**, 424 (1996).
- [9] P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, E. MAREGA JR., D. I. LUBYSHEV, E. PETITPREZ, and P. BASMAJI, Superlattices Microstruct. **22**, 85 (1997).
- [10] D. I. LUBYSHEV, YU. A. PUSEP, P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, E. MAREGA JR., E. PETITPREZ, N. LA SCALA JR., and P. BASMAJI, Brazil. J. Phys. **27**, 11 (1997).
- [11] P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, D. I. LUBYSHEV, E. PETITPREZ, N. LA SCALA JR., E. MAREGA JR., and P. BASMAJI, Brazil. J. Phys. **27**, 65 (1997).
- [12] P. P. GONZÁLEZ-BORRERO, E. MAREGA JR., D. I. LUBYSHEV, E. PETITPREZ, and P. BASMAJI, J. Cryst. Growth **175**, 765 (1997).
- [13] P. O. VACCARO and K. FUJITA, IEEE J. Quantum Dev. **36**, 849 (2000).

Editor's notes

1. 'orientation' has been added to the last sentence of the first paragraph of the Results and Discussion section. Is this correct? (Or direction or plane?) Please clarify.