### ADEMAR FERREIRA

# JUNÇÕES EPITAXIAIS P-N DE SILÍCIO OBTIDAS POR TRANSPORTE ATRAVÉS DE TELÚRIO

TESE DE DOUTORAMENTO APRESENTADA À ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE S.PAULO

### JUNÇÕES EPITAXIAIS P-N DE SILÍCIO

### OBTIDAS POR TRANSPORTE ATRAVÉS DE

### <u>TELÚRIO</u>

Ademar Ferreira

Tese de doutoramento apresentada à Escola

Politécnica da Universidade de São Paulo.



Orientador: Prof. Dr. Richard Louis Anderson

São Paulo - 1969

;

Aos meus pais, Joaquim e Santina,

ao meu irmão, Aldo,

à minha espôsa, Teresa,

dedico êste trabalho.

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, diretor do Instituto de Energia Atômica, por haver permitido que êste trabalho fôsse realizado na Escola Politécnica en-quanto pertenci àquele Instituto.

Ao Prof.Dr. Luiz de Queiroz Orsini pela acolh<u>i</u> da que recebi em seu Departamento.

Ao Prof.Dr. Richard Louis Anderson, pela orien tação e discussão do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Microeletrônica, em especial ao Prof, Dr. Carlos Américo Morato de Andrade, pela revisão do trabalho.

Ao aluno-bolsista da FAPESP, Alain Bigio, pelo auxílio nos trabalhos de crescimento epitaxial.

Aos funcionários do laboratório, José Pires -Serrano Filho, Antoninho de Paulo Dóro e Walter Elster , pelos trabalhos de fotografia, mecânica e desenhos.

Às Srtas. Idalva Vieira e Regina Helena da Si<u>l</u> va, pela datilografia.

À FAPESP, pelo auxílio financeiro à pesquisa.

Aos Srs. José Florentino dos Santos e Célio -Favero, funcionários do I.E.A., pelos serviços de impre<u>s</u> são.

A outros, que involuntàriamente devo estar esquecendo.

A todos, pelo inestimável auxílio, meu agradecimento sincero.

-i-

#### RESUMO

Êste trabalho descreve um método novo de obtenção de junções semicondutoras p-n epitaxiais de silício e estuda as propriedades dessas junções, tendo em vista a viabilidade do método na construção de diodos.

Após revisão das técnicas de construção de junções p-n, descreve-se o método em questão, que utiliza crescimento epitaxial, a partir da fase vapor, de uma camada de silício tipo n sôbre substrato de silício tipo p . O transporte de silício é feito através de compostos de silí cio e telúrio. As junções assim obtidas revelaram-se úteis na fabricação de diodos semicondutores.

As características de corrente-tensão, capacitância-tensão e fotocorrente de curto-circuito dêsses diodos foram medidas e os resultados experimentais analisados em função da teoria das junções semicondutoras. A distribuiçãode impurezas nas junções é do tipo abrupto, conforme medidas de capacitância. Quanto aos mecanismos de corrente, as medidas das características I-V revelaram junções de dois tipos: aquelas em que a corrente é devida principalmente à geraçãorecombinação na região da carga espacial, e outras, em que há muita corrente de excesso, devido a tunelamento através de estados na banda proibida.

O processo não foi verificado na plenitude de suas possibilidades, pois, fatôres importantes como contrôle do gradiente térmico e o grau de pureza dos materiais empregados deixaram a desejar. Dessa forma, uma boa reprodutibil<u>i</u> dade não foi assegurada ainda, mas os melhores resultados obtidos são comparáveis aos de junções de outros tipos.

-ii-

### - 111 -

### INDICE

	-
Agradecimentos	1
Resumo	ii
Indice	111

pq.

I	- REVISÃO SÔBRE OS MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE JUN	
	ÇÕES SEMICONDUTORAS P-N	1
	Introdução	1
	1.1 Método da Junção Por Crescimento	2
	1.2 Método da Variação da Taxa de Crescimento-	3
	1.3 Método da Junção por Liga ou Fusão	ą
	1.4 Método da Difusão	7
	1.5 Crescimento Epitaxial	12
	Referências Bibliográficas	18

.

# 

Referências Bibliográficas----- 38

.

111	-	TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO E MEDIDAS	<u>pg</u> . 40
		3.1 Montagem dos Dispositivos	40
		3.2 Técnicas de Medidas Elétricas e Óticas	44
		3.2.1 Medidas de Corrente-Tensão	44
		3 2 2 - Medidas de Canacitância em Eunção da Ten-	
			17
		2 2 2 - Modidor Oticor	*/
		5.2.3. Medidas Oticas	49
		Referencias Bibliograficas	52
IV		RESULTADOS OBTIDOS	53
		Introdução	53
		4.1 Características Corrente-Tensão	53
		4.1.1 Polarização Direta	53
		4.1.2 Polarização Reversa	53
		4.2 Características de Capacitância em Função -	
		da Tensão	66
		4.3 Efeitos Óticos	70
		Referências Bibliográficas	71
v	-	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
		5.1 Características de Corrente em Função da -	
		Tensão e Temperatura	72
		5.1.1 Polarização Direta	72
		a) Unidades do tipo A 208	72
		b) Unidades do tipo A 201	76
		5.1.2 Polarização Reversa	82
		a) Unidades do tipo A 208	82
		b) Unidades do tipo à 201	82
		MY UNITAGES OF CIPO & 201	

	pg.
5.1.3 Comentários	91
5.2 Capacitância em Função da Tensão	.94
5.3 Efeitos Óticos	97
5.4 Comparações com o Diodo Comercial BA100	98
Referências Bibliográficas	99
VI - CONCLUSÕES	102
APÊNDICE A	103
APENDICE B	107

	5.1.3 Comentários	<u>pg</u> . 91
	5.2 Capacitância em Função da Tensão	94
	5.3 Efeitos Óticos	<b>9</b> 7
	5.4 Comparações com o Diodo Comercial BA100	98
	Referências Bibliográficas	99
VI -	CONCLUSÕES	102
APÊNDI	ICE A	103

APÊNDICE B ----- 107

- v -

das por crescimento epitaxial.

Conforme veremos adiante, a difusão involuntária de impurezas (ver seção 1-4) ocorre práticamente em todos os pro-cessos, tornando às vêzes, difícil estabelecer uma classifica-ção rigorosa dos processos de obtenção de junções.

Por exemplo, no método da junção por crescimento, ocorre difu-são, chegando a ponto de a distinção entre junção por crescimen to e junção por difusão ser arbitrária. Além disso, muitos méto dos recentes, utilizados na tecnologia de transistores e circui tos integrados, envolvem dois processos originais, como "ligadifusão"; "epitaxial difundido", etc.

1.1.- Método da Junção por Crescimento<sup>(2)</sup> (GROWN JUNCTIONS)<sup>(\*)</sup>.

O cristal semicondutor é crescido a partir do semicondutor fundido, ao qual foi adicionada impureza tipo p , por exemplo. Em determinado estágio do processo de crescimento, a condutividade do líguido é invertida, pela compensação por adição de impureza tipo n . Assim, o cristal crescido a partir dê<u>s</u> se ponto torá condutividade n , vindo a constituir-se uma jun-ção p-n .

Os dispositivos podem ser fabricados seccionando-se o lingote em diversas pequenas barras, contendo as junções, conforme a fig.l.l.Devido às altas temperaturas envolvidas, a difusão de impurezas é elevada e dêsse modo, as junções obtidas são do ti-

<sup>(\*)</sup> Quando o uso da tradução ao português não estiver generaliza do, colocaremos entre parênteses o têrmo em inglês, correspon dente.

po gradual principalmente.

As variações de concentrações de impurezas ao longo do cristal são governadas pelo coeficiente de distri-buição ou de segregação de impurezas, definido como a rela-ção entre o conteúdo de impureza por unidade de massa do sólido e o conteúdo de impureza por unidade de massa do líquido.

Dunlap<sup>(1)</sup> oferece um exemplo numérico detalhado dos cálculos relativos à obtenção de junções de germânio por êsse processo.

Este método de fabricação de junções teve bas tante importância no início da tecnologia dos transistores. Os primeiros transistores de junção foram feitos por êsse processo e a teoria das características tensão-corrente para junções p-n foi verificada pela primeira vez, em diodos de junção por crescimento. No entanto, o processo não se presta à obtenção de muitas junções no mesmo lingote, pois compensa ções sucessivas, em número superior a três, deterioram muito a qualidade do semicondutor. Outras dificuldades,como a im-precisão na localização da junção e dificuldades na coloca-ção de terminais, impediram a utilização generalizada do método para produção em série.

## 1.2.- Método de Variação da Taxa de Crescimento (GROWTH RATE VARIATION).

Êste método, proposto por Hall<sup>(3,4)</sup> baseia-se no fato de que os coeficientes de segregação k das várias impurezas variam em razões diferentes com a taxa de cresci--

-3-

mento do cristal. Por exemplo, o coeficiente de segregação do antimônio aumenta com a taxa de crescimento, enquanto o do boro varia inversamente . Assim, um cristal crescido a partir do semicondutor fundido, ao qual foram adicionadas quantida-des aproximadamente iguais de antimônio e boro, será do tipop quando crescido lentamente e, do tipo n, quando crescido ràpidamente. A variação da taxa de crescimento é obtida sim-plesmente variando-se a velocidade com que o cristal é puxado. Além disso, para evitar concentrações de impurezas à frente da interface de crescimento, imprime-se uma rotação (200 rpm) ao cristal.

Este método tem a vantagem sôbre o anterior, de poder forne-cer um número grande de junções p-n em um mesmo lingote. No entanto, a gama de concentração de impurezas está limitada a um fator de cinco no máximo. Devido a esta desvantagem e mais, as limitações de geometria inerentes, êste método tam--bém deixou de ter importância prática.

# 1.3. Método Junção por Liga ou Fusão (ALLOYED JUNCTIONS).

O método de junção por liga, assim como o de difusão, são casos especiais da técnica geral de aquecer um cristal semicondutor em contato com uma impureza(5,6).

Uma esferazinha do material que constitui a impu reza é aquecida sôbre um substrato semicondutor, contaminadooriginalmente com impureza contrária. O exemplo clássico é aquêle que utiliza germânio e Índio, ilustrado na fig.1.2.

-4-



A impureza aquecida funde-se, vindo, posteriormente, com aquecimento maior, a atačar o semicondutor, com o qual vai formar uma solução saturada. A seguir, a temperatura é diminuída e o semicondutor começa a recristalizar na interface sólido-líquido, continuando a estrutura monocristalina do semicondutor ori ginal. A parte recristalizada porém, terá impurezas de conduti vidade oposta à do cristal base, e, em concentrações muito el<u>e</u> vadas, constituindo-se, portanto, uma junção p-n . O processo, porém, não termina aqui.

Após o início da recristalização da interface líquido-sólido, as impurezas continuam a penetrar no semicondu-tor, agora por difusão sólida (ver método seguinte). A exten-são dessa penetração vai depender do tipo de impureza, da temperatura e do tempo. Dessa forma, a junção p-n é deslocada além da zona de recristalização.

A indústria de diodos e transistores, principal-mente de germânio, ainda hoje utiliza êste processo. O que limitou a utilização generalizada dêste método, no entanto, foio contrôle precário sôbre a penetração da junção, mesmo após a introdução da técnica "micro-alloy"<sup>(7)</sup>. Como se sabe o desempenho dos transistores está intimamente relacionado com a precisão com que se pode localizar, a distâncias muito pequenas uma da outra, as junções emissora e coletora.

-6-

1.4.- Método da Difusão.

A busca de um método que oferecesse maior con trôle na localização da junção, levou à adoção da técnica da di fusão sólida de impurezas. Como no caso anterior, a superfíciedo condutor é exposta a uma fonte de alta concentração de impurezas, de condutividade oposta a do substrato. Contrăriamente à junção por liga, porém, não há mudança de fase.

A difusão em sólidos é regida pela equação - diferencial (8)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 N}{\partial x^2}$$
(1-1)

conhecida por segunda lei de Fick, ou equação da difusão, onde:

- N = concentração de impurezas (número de impurezas por unida de de volume)
- x = distância a partir da superfície
- D = coeficiente de difusão da impureza(em unidades de área por tempo)

t = tempo

A solução desta equação diferencial submetida a condições de contôrno convenientes fornece as concentrações de impurezás em função da distância a partir da superfície do cristal.

Existem dois tipos de condições de contôrno importantes na prática. Num primeiro tipo, a fonte de impurezas é constituída por um gás, contaminado com as impurezas, e que passa sôbre as pastilhas de semicondutor. Neste caso, se a velo cidade de difusão no semicondutor é pequena em comparação com a taxa de transporte de impurezas do gás para a superfície do - semicondutor, podemos considerar a concentração superficial  $N_s$  de impurezas como constante Então, a solução da equação de di-fusão fornece distribuições de impurezas do tipo função complementar de erro<sup>(8)</sup>, ou seja:

$$N(x,t) = N_{g}.erfc - \frac{x}{2 \sqrt{Dt}}$$
(1-2)

cuja forma correspondente está indicada na fig.1,3-

Necessidades técnicas introduziram um segundo tipo de condição de contôrno, onde se parte de uma quantidade fixa de impurezas, já difundidas junto à superfície do semicondutor pelo processo anterior. Uma atmosfera oxidante forma um fil me de óxido sôbre a superfície do semicondutor, impedindo a saí da ou entrada de novas impurezas. Na segunda difusão, as impure zas inicialmente presentes junto à superfície, vão penetrar mais profundamente no cristal. Como a quantidade total de impurezas é constante, a concentração superfícial vai diminuir como tempo de difusão Esta condição de contôrno fornece distribui ções do tipo gaussiana<sup>(8)</sup>, ou seja:

$$N(x,t) = \frac{0}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$
 (1-3)

onde Q é a quantidade inicial de impurezas por centímetro quadrado de secção do semicondutor, sendo dado pela área sob a curva da primeira difusão.A fig.l.4apresenta o aspecto da distribuição obtida neste caso.



DISTRIBUIÇÃO ÊRRO DE

i





Q

O arranjo onde são feitas as difusões consiste de um forno, onde a temperatura geralmente varia de 8009C a 12009C. Para uma tolerância de penetração da junção de  $\pm$  5 a  $\pm$  10 %, o perfil de temperatura do fôrno deve ser plano dentro de  $\pm$  0,59C na região de utilização, bem como no tempo<sup>(9)</sup>. As impurezas podem ser introduzidas no gás inerte, que vai transportá-las, de várias formas<sup>(9-11)</sup>, segundo estejam no estado sólido, líqui do ou gasoso. Raramente usa-se a impureza na forma elementar. Por exemplo, o fósforo pode ser difundido a partir do óxido -P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>, que é um sólido à temperatura ambiente, pelo processo ilustrado pela fig.1-5,ou a partir do composto POCl<sub>3</sub>, que é um líquido à temperatura ambiente. A difusão de boro é feita empregando-se fontes de B<sub>2</sub>0<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> ou BBr<sub>3</sub>, respectivamente sólido, gás e líquido à temperatura ambiente.

A junção obtida por difusão ocorre a uma profundidade x<sub>j</sub>, onde a concentração da impureza difundida iguale a concentração original do cristal, como indicado à fig.1.6.

Observando-se as expressões 1-2 e 1-3 e as figs.3 e 4 verifica-se que a forma do perfil de concentração pode ser vari ada usando-se diferentes concentrações superficieis, variando o tempo de difusão ou o coeficiente de difusão, que é função da temperatura.

No entanto, quer se trate da distribuição tipo função complementar de êrro ou tipo gaussiana, o seu aspecto é o de uma exponencial decrescente, principalmente em profundidades maiores .

A difusão de impurezas, juntamente com a técnica de máscaras seletivas<sup>(12)</sup>, que possibilitou uma precisão muito grande na geometria, levou à tecnologia planar<sup>(13)</sup> e posterior-



------ 11 ------

mente, ao desenvolvimento dos circuitos integrados <sup>(9)</sup>, que hoje exercem uma influência decisiva na eletrônica.

### 1.5.- Crescimento Epitaxial.

O processo da difusão apesar de estar em pleno uso, apresenta algumas limitações (9). Por exemplo, em difusõessucessivas necessárias para a fabricação de um dispositivo com mais de uma junção, ocorre a chamada compensação de impurezas. Assim, uma região que ficou com condutividade tipo p, por exemplo, em virtude da formação de uma primeira junção, deve ter a sua condutividade mudada para n, através da compensação por um número muito maior de impurezas tipo n . Essas compensações aumentam grandemente a quantidade de impurezas no semicondutor, o que traz consequências graves, como a diminuição da mobilidade de elétrons e lacunas.

Na tecnologia moderna de semicondutores, essas limitações são superadas ou contornadas através de combinaçõesde crescimento epitaxial e difusão. Por outro lado, o crescimen to epitaxial permite obter perfis de impureza que não podem ser obtidos por outras técnicas, como por exemplo, camadas finas de baixa concentração e perfis quase abruptos.

O têrmo epitaxial<sup>(\*)</sup> é utilizado para descreverum tipo especial de crescimento de cristal, onde átomos de umafase fluida condensam-se sôbre um substrato cristalino, forman-

(\*) Do grego, epi = sôbre e taxis = arranjo .

do uma nova camada cristalina, cuja orientação e estrutura coin cidem com a orientação e estrutura do substrato.

Dos processos utilizados, aquêles que fazem uso do depósito a partir da fase gasosa são os mais comuns para crescimento de silício e germânio. O crescimento a partir da f<u>a</u> se líquida é pouco utilizado, mas pode apresentar vantagens sôbre a fase vapor, quando se trata de crescer filmes epitaxiais de alta dopagem e junções p-n de alta qualidade na interface filme-substrato (14).

No crescimento a partir da fase vapor, o depósito epitaxial pode ser obtido diretamente a partir do vapor, sem a intervenção de reações químicas, ou por outro lado, a substância depositada pode ser um dos produtos de uma reação química<sup>(15)</sup>. Os métodos existentes para o silício enquandram-se neste últimocaso.

Reações químicas de decomposição pirolítica, redu ção e desproporcionamento já foram tentadas, com diferentes graus de sucesso . Glang e Wajda<sup>(16)</sup> apresentam um quadro sinótico das várias tentativas com os respectivos resultados. O que determina o ulterior sucesso de um processo é a capacidade de contrôle – sôbre grandezas como : espessura, topografia da superfície, re-sistividade, tipo de condutividade do depósito.

Os três processos químicos de deposição epitaxial seguem, com pequenas variações, um esquema único<sup>(16)</sup>. Inicialme<u>n</u> te forma-se um composto gasoso de silício, a uma temperatura T<sub>1</sub>. Esse composto é mantido a uma certa pressão de vapor, controlando-se a temperatura. Esse composto, na forma de vapor, é trans-portado para a região de deposição, de temperatura T<sub>2</sub>. Essa temperatura T<sub>2</sub> é tal que permite ao composto de silício sofrer reação química que deposite nas superfícies expostas aos -

-13-

vapores.

De um modo geral, o crescimento de cristais ainda é um assunto pouco conhecido teòricamente. Através da experiência, sabe-se quais os parâmetros que têm importância e empirica mente procura-se ajustar as condições do processo para atingiros resultados desejados. Um resumo sôbre a teoria de crescimento de cristais a partir do vapor é dado por Cabrera e Coleman<sup>(17)</sup>.

O contrôle da pressão de vapor da substância dentro do sistema de depósito e da temperatura do substrato, estão entre os fatôres mais importantes do crescimento. Em particular, a taxa de depósito depende diretamente do grau de supersaturação do composto gasoso na interface do cristal<sup>(15)</sup>. A temperatura do subs-trato deve ser suficientemente alta para permitir grande mobilid<u>a</u> de aos átomos depositados na superfície do cristal, de modo que possam encontrar o lugar conveniente. No entanto para evitar nu-cleações estranhas, deve haver compatibilidade entre a temperatura e a taxa de deposição.

As condições do substrato são também de grande im-portância<sup>(16)</sup>. Por exemplo, deve haver certa compatibilidade en-tre estrutura cristalina, dimensões atômicas e coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o material a ser depositado. Estas condições, de relevante importância no caso do crescimento hétero-epitaxial (depósito e substrato diferentes), são automàticamente preenchidas no crescimento iso-epitaxial(depósito e substrato idênticos). A limpeza e polimento da superfície do substrato sempre são condições essenciais:

Industrialmente, o processo de crescimento mais empregado utiliza a redução do tetra cloreto de silício<sup>(18)</sup>, segundo a reação guímica

$$\operatorname{SiCl}_4 + 2\operatorname{H}_2 \xrightarrow{1200?C}$$
 Si (sólido) + 4HCl

O dispositivo experimental atualmente em uso consiste de um reator horizontal, concebido por Shepherd<sup>(19)</sup>. A reação acima permi te obter crescimento de silício intrínseco, sendo as contamina-ções efetuadas através da introdução de compostos de boro( $B_2H_6$ )ou fósforo ( $PH_3$ ), conforme o caso.A fig.1-7apresenta um sistemaindustrial típico para depósito epitaxial.

As temperaturas elevadas em que se processa a reação do tetra cloreto de silício propiciam alguma difusão de imp<u>u</u> rezas na interface filme substrato, durante o crescimento epitaxial<sup>(9)</sup>. Em consequência o perfil de resistividade, apesar de bem mais abrupto que em outros casos, varia de modo gradual, como na fig.1-8.Quando se tem necessidade de perfis mais abruptos pode-se usar a decomposição térmica<sup>da</sup>Silana (SiH<sub>4</sub>), segundo a rea--ção

$$\operatorname{SiH}_4 \xrightarrow{1000\text{QC}} \operatorname{Si} + 2\mathrm{H}_2$$

que ocorre em temperaturas em tôrno de 10009C. Apesar desta qualidade, esta reação é pouco usada, devido a silana ser um mate-rial de difícil manipulação e sujeito a explosão quando em mist<u>u</u> ra com o ar. Bhola e Mayer<sup>(20)</sup>descrevem um processo em que se usa silana diluída com hidrogênio, onde as qualidades do processo são preservadas e a segurança é melhorada.

O processo epitaxial, introduzido em 1956<sup>(21)</sup>, com<u>e</u> çou a ganhar importância a partir de 1960. Uma de suas maiores vantagens é a possibilidade de crescer sequências de camadas semicondutoras n e p sem a compensação de impurezas, permi---



tindo um excelente contrôle de parâmetros como espessura, concentração e perfil. Atualmente a indústria de transistores e circuitos integrados explora combinações de crescimento epitaxial e difusão, tirando partido das qualidades de ambos os métodos. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .I -

- 1.- W.C.Dunlap, "Methods of Preparing P-N Junctions", in: L.P.Hunter, Ed., <u>Handbook of Semiconductor Electronics</u> (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962), 2a. ed. Seção 7.
- 2.- G.K.Teal , M.Sparks e E.Buehler, "Growth of Germanium -Single Crystals Containing P-N Junctions", -Phys.Rev. 81 , 637 (1951).
- 3.- R.N.Hall,, "P-N Junctions Produced by Rate Growth Varia tion", Phys.Rev.88, 139 (1952).
- 4.- R.N.Hall, J.Phys.Chem., <u>57</u>, 836 (1953).
- 5.- R.N.Hall e W.C.Dunlap, "P-N Junctions Prepared by Impu-rity Diffusion", Phys.Rev. 80, 467 (1950).
- J.S.Saby e W.C.Dunlap, "Impurity Diffusion and Space-Charge Layers in Fused Impurity P-N Junctions", Phys.Rev. <u>90</u>, 630 (1953).
- 7.- A.D.Rittimann, G.C.Messenger, R.A.Williams e E.Zimmerman, "Microalloy Transistor", IRE TRANS. on Electron Devices, Vol.ED-5, 49 (1958).
- 8.- B.I.Boltaks , "<u>Diffusion in Semiconductors</u>" (Academic Press, New York, 1963).
- 9.- <u>Integrated Circuits</u>, by the Engineering Staff of Motoro la, Inc. (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1965) Cap.ll.
- 10.- A.S.Grove, <u>Physics and Technology of Semiconductor Devices</u> (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1967).

- 11.- W.R.Runyan, "<u>Silicon Semiconductor Tecnology</u>" (Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 1965).
- 12.- C.J.Frosch e L.Derrick, "Surface Protection and Selective Masking During Diffusion in Silicon", J.Electrochem.Soc., 104, 547 (1957).
- 13.- G.E.Moore, in: E. Keonjion, Ed., <u>Microelectronics</u> Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1963), cap.5.
- 14.- H.Nelson, "Epitaxial Growth From the Liquid State and its Application to the Fabrication of Tunnel and Laser Diodes", in: A series of Papers from the December 1963 issue of -RCA Review, p. 603.
- 15.- M.Tanenbaum, "Semiconductor Crystal Growing", in N.B. -Hannay, Ed., <u>Semiconductors</u> (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959) cap.3, p. 87.
- 16.- .H.Glang; E.S.Wajda, "Silicon", in: J.J.Gilman, Ed., -<u>The Art and Science of Growing Crystals</u> (John Wiley and -Sons, Inc., New York, 1963), Sec.5, p.80.
  - 17.- N.Cabrera e R.V.Coleman, "Theory of Crystal Growth from the Vapor", in: J.J.Gilman, Ed., <u>The Art and Science of</u> <u>Growing Crystals</u> (John Wiley and Sons, Inc.New York, 1963) Sec.l, p.l.
  - 18.- H.C.Theurer, "Epitaxial Silicon Films by the Hidrogen -Reduction of SiCl<sub>4</sub>", J.Electrochem.Soc., <u>108</u>, 649(1961).
  - 19.- W.H.Shepherd, "Vapor Phase Deposition and Etching of Silicon", J.Electrochem.Soc.<u>112</u>, 988 (1965).

- 20.- S.R.Bhola e A.Mayer, "Epitaxial Deposition of Silicon by Thermal Decomposition of Silane", in: A series of Papers from the December Issue of RCA Review, p.511.
- 21.- H.Christensen e G.K.Teal, "Method of Fabrication of Germanium Semiconductors", US Patent, 2.692.839(em favor da Bell Telephone Laboratories, Inc.), de 26 de Out.1954.

#### SEGUNDA PARTE

## CRESCIMENTO EPITAXIAL USANDO TELORIO COMO

#### AGENTE DE TRANSPORTE

### Introdução:

Descreveremos nesta segunda parte o processo que usamos para crescer epitaxialmente um filme de silíciotipo <u>n</u> sobre um substrato de silício tipo <u>p</u>.

O crescimento de filmes epitaxiais de silí-cio a partir da fase vapor, através de reações de despropo<u>r</u> cionamento, tem sido experimentado por vários autores. Em alguns exemplos existentes, utilizam-se compostos de halogênios e silício<sup>(1-3)</sup>. A reação típica, então, é a seguin te:

$$2SiX_2 \longrightarrow SiX_4 + Si$$
 (2-1)

onde X é um halogênio . Em particular, Wajda, Kippenhan e White <sup>(1)</sup> conseguiram bons resultados utilizando o despropo<u>r</u> cionamento de SiI<sub>2</sub>, efetuado num sistema de ampola fechada, a uma temperatura de deposição de 9009C.

Mais recentemente, a descoberta por Kosenko e Nesterenko<sup>(4)</sup> de que o silício quando aquecido em presença de telúrio, apresenta considerável aumento da pressão efetiva de vapor, levou à utilização de uma nova reação de despro porcionamento para crescimento epitaxial de silício. Basea--dos nesse fato, Fischler<sup>(5)</sup> conseguiu crescer monocristais - de silício e Boyce<sup>(6)</sup> cresceu silício epitaxialmente sôbre fosfeto de gálio.

Como base nesses precedentes, resolvemos tentar o crescimento epitaxial de silício através do des-proporcionamento de compostos de silício e telúrio, utilizando um processo semelhante ao de Boyce<sup>(6)</sup>. Esse cresci-mento, apesar de iso-epitaxial; apresenta as dificuldadesrelativas à obtenção de superfícies de silício isentas deóxido.

### 2.1.- Descrição do Processo.

O crescimento epitaxial de silício atravésde compostos de telúrio desenvolve-se em uma ampola fechada de quartzo carregada com uma fonte e um substrato de – silício e uma quantidade muito reduzida de telúrio. Tal – sistema, no interior do qual faz-se um vácuo da ordem de –  $10^{-5}$  mm de mercúrio, é colocado em um forno vertical, em – uma região onde existe um gradiente térmico da ordem de – 7,5°C/cm, a uma temperatura média de 860°C.

Nessas condições, presume-se que os compostos formados no sistema sejam o SiTe e o SiTe<sub>2</sub>. O desproporcionamento do SiTe sôbre o substrato seria o mecanismo responsável pelocrescimento epitaxial de silício, segundo a reação revers<u>í</u> vel

 $2SiTe(g) = SiTe_2(g) + Si(S), (2-2)$ 

onde (g) significa composto gasoso e (S) significa sólido.

-22-

### 2.2.- Detalhes do Processo.

A ampola utilizada (fig.2-1) é feita a partir de um tubo de quartzo de 11 mm de diâmetro externo e 9 mm de diâmetro interno, tendo quando pronta, um comprimento de 4 a 5 cm. A uma altura de cêrca de 2,5 cm de fundo existe um entalhe destinado a receber o material da fonte. O substrato repousa no fundo plano da ampola.

A limpeza da ampola consiste de um "etch" durante 15 minutos com uma mistura de quatro partes de ácido nítrico concentrado e uma parte de ácido fluorídrico concentrado, conhecida pelo nome de "etch" branco. Em seguida a am pola é lavada com água deionizada e álcool metílico, sendo então submetida a um vácuo para secagem.

O silício, como fonte ou substrato, é recort<u>a</u> do de pastilhas (wafers), de procedência dos Estados Unidos. Essas pastilhas são discos de silício, de cêrca de 2,5 cm de diâmetro e espessura de aproximadamente 0,2 mm, com superf<u>í</u> cie polida. A resistividade do material é fornecida pelos f<u>a</u> bricantes, mas, a impureza em geral não é conhecida. A facedos discos é orientada segundo o plano (111). O substrato é constituído por um pedaço de silício tipo p, cujo pêso varia entre 7 e 12 mg, tendo de 25 a 40 mm<sup>2</sup> de área. A fonte, cujo pêso total pode atingir 10 mg, é constituída de silício tipo n ou p, recortado em vários pedacinhos, para aumentara superfície disponível para reação.

A limpeza do silício é feita inicialmente com banhos ultrassônicos sucessivos de tricloretileno, acetona e

-23-



fig. 2:1 AMPÔLA DE QUARTZO

álcool metilico, que têm a finalidade de remover as substâncias gordurosas e preparar as amostras para serem atacadas pelos ácidos, para remoção do ôxido superficial.

Esta fase é uma das partes críticas do processo. Como se sabe, o silício em contato com a atmosfera, mesmo em temperatura ambiente, recobre-se ràpidamente de uma camada de óxido. Traços de óxido no substrato dificultam a nucleação pe<u>r</u> feita, dando origem a defeitos ou mesmo impedindo o crescimento, ou formando crescimento policristalino.

Para remoção do óxido inicialmente utilizávamos um ataque com ácido fluorídrico. Após esta operação o ácido era diluído com álcool butílico normal, que tem a propriedadede se impregnar no silício, impedindo contato com a atmosfera. Assim, o silício poderia ser carregado na ampola sem sofrer no va oxidação. Este processo não apresentou bom resultado, tal-vez porque o ácido fluorídrico somente, não fôsse suficiente pa ra remover o óxido ou talvez devido a impurezas dos produtos químicos utilizados.

Posteriormente passamos a atacar o silício com uma mistura de cinco partes de ácido nítrico para uma parte de ác<u>i</u> do fluorídrico<sup>(1)</sup>, seguida de banho em metanol, ataque com ácido fluorídrico e novo banho em metanol. Por desconfiar que a pureza do álcool normal butílico não era suficiente, foi abandonado o seu emprêgo. Este segundo processo forneceu bons resultados, e por isso foi utilizado nos demais crescimentos.

A ampola já carregada com o silício e o telúrio é ligada a uma bomba de vácuo, tendo antes sofrido, na parte superior, um estreitamento a maçarico de hidrogênio, para facil<u>i</u>

-25-

tar opesterior fechamento. À quantidade de telúrio, de pureza 99,999 % é da ordem de 0,1 mg . A pressão final da ampola ao serfechada, também por maçarico de hidrogênio, varia entre 1 e  $2\times10^{-5}$ mm de mercúrio. A seguir a ampola é supensa por um fio de níquel-cromo dentro de um forno vertical (fig.2-2), on de existe um gradiente térmico de aproximadamente 7,5°C/cm, -(fig.2-3) a uma temperatura média de 860°C. O tempo de depo sição é da ordem de 24 horas.

O forno utilizado é do tipo de aquecimento por resistência e de disposição vertical para garantir maioruniformidade da temperatura no plano do substrato. Um contrôle da temperatura é assegurado através de um regulador de ten são alternada da General Radio, mod.1570 AL, ligado à entrada da alimentação do forno. Ésse regulador mantém a tensão de saída constante dentro de 0,25 % para uma variação de <sup>±</sup> 10 % na entrada, com um tempo de resposta de l segundo. Sendo as correntes de convecção com o meio ambiente prâticamente ine-xistentes e a temperatura ambiente mantida constante, êsse processo de regulação foi julgado suficiente para uma primeira fase dos trabalhos.

A medida da temperatura é efetuada por um termo-par de Chromel-Alumel, cuja saída é ligada a um micro-voltímetro de corrente contínua Philips, mod.GM 6020. A fig.2-4 apresenta um diagrama esquematizado do arranjo utilizado para o crescimento epitaxial.



fig. 2:2 DIAGRAMA DO FORNO



--- 28-----
2.3.- Resultados Obtidos.

Utilizando o sistema acima descrito, após alguns insucessos da fase de melhoria do processo de limpeza e do gr<u>a</u> diente térmico, conseguimos efetuar dez séries de crescimentoepitaxial consecutivas . Para efeito de referências posterio-res, os resultados e características dêsses crescimentos estão especificados no quadro 2-1. Em tôdas as séries, o tempo de deposição foi de aproximadamente 24 horas.

O caráter epitaxial do depósito pode ser eviden-ciado de vários modos . Por exemplo, o exame visual ao microscópio revelou, em muitos casos, formações de pirâmides triangu lares (fig.2-5), típicas do crescimento na direção(111), que é a orientação da superfície do substrato<sup>(1,3)</sup>. Outra forma de . verificar a epitaxia do depósito é submeter a intersecção subs trato-depósito a um "etch" preferencial, isto é, que ataque se letivamente as diferentes direções de orientação . Segundo . . Marinace<sup>(3)</sup>, êsse tipo de exame permite determinar a epitaxiadentro de alguns graus. Os depósitos submetidos ao "etch" da solução de 50 % de KOH aquecida a 659C, que é preferencial para a direção (111)<sup>(7)</sup>, apresentaram aparência e reflexão especular semelhantes para o substrato e o depósito, indicando terem ambos a mesma orientação.

O critério mais rigoroso para determinar se um crescimento cristalino é epitaxial, no entanto, é a análise através de raios-X. Os depósitos das séries 2 e 3 submetidosà análise por difração de raios-X, pelo método da precessão, não revelaram caráter policristalino (fig.2-6).

A espessura da camada depositada atingiu em alguns casos aproximadamente 200 microns, proporcionando uma taxa de crescimento da ordem de 8 microns por hora.

**~**29∸



FIG. 2:4 DIAGRAMA DO ARRANJO PARA CRESCIMENTO EPITAXIAL

Série	Conc. do Substrato P (cm <sup>-3</sup> )	Condut. da fonte	Conc. da fonte (cm <sup>-3</sup> )	Conc. do depósito (cm <sup>-3</sup> )	Topografia da Superfície
1`	10 <sup>15</sup>	P	5x10 <sup>17</sup>	_	uniforme
2	10 <sup>15</sup>	Р	5x10 <sup>17</sup>	-1.4x10 <sup>19</sup>	uniforme
3	10 <sup>15</sup>	Р	5x10 <sup>17</sup>	~6.9x10 <sup>19</sup>	uniforme
4	5x10 <sup>17</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	~1.5x10 <sup>20</sup>	não uniforme
5	5x10 <sup>17</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	-	uniforme
6	5x10 <sup>17</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	-	não uniforme
7	1,5x10 <sup>15</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	-	não uniforme
8	1,5x10 <sup>15</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	-	u <b>ni</b> forme
9	1,5x10 <sup>15</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>		uniforme
.10	4,3x10 <sup>15</sup>	n	5x10 <sup>14</sup>	-	uniforme

Características das séries de

QUADRO 2-1 .

crescimento epitaxial.



FIG. 2:5 DEPÓSITO EPITAXIAL DA SERIE Nº5. OBSERVAM-SE FORMAÇÕES DE PIRÂMIDES TRIANGULARES TÍPICAS DO CRESCIMENTO NA DIREÇÃO (111) (AUMENTO 300X)



FIG. 2:6 O RESULTADO DA ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X (METODO DA PRECESSÃO) DO CRESCIMENTO DA SERIE 2 INDICA MONO -CRISTAL Até certo ponto essa taxa mostrou-se proporcional à quantidade de telúrio na ampola. A topografia da camada depositada nem sempre se apresentou uniforme. Em alguns casos, como na fig.2-7 ocorreu nucleação apenas em pontos. O crescimento no entanto, parece epitaxial, quando observado ao microscópio. Em outros casos houve evidência de crescimento policristalinoe de falhas em algumas regiões. Esses fatos são devidos provàvelmente à oxidação ou impurezas químicas, que impediram nucl<u>e</u> ação uniforme. A aderência do depósito ao substrato nem sempre é boa, conforme pode ser visto pela fig.2-8, que apresenta a interface depósito-crescimento para a série nº 5.

Medidas de capacitância em função da tensão das junções construídas a partir dos depósitos, revelaram que as mesmas são abruptas. Portanto a concentração de impurezas no filme epitaxial é uniforme, não tendo ocorrido difusão apreci<u>á</u> vel. Cálculos da concentração de impurezas dos depósitos (ver quinta parte), indicaram que o filme epitaxial em geral é deg<u>e</u> nerado.

# 2.4.- Mecanismo de Transporte e Discussão dos Resultados.

O processo de transporte de silício em presença de telúrio não é bem conhecido, devido à falta de dados termodinâmicos sôbre os compostos dêsses elementos. Presume-se que os compostos mais prováveis que existem na ampola sejam o SiTe<sub>2</sub> e o SiTe, em equilíbrio dinâmico, em proporções variá- veis com a temperatura:

 $aSiTe_{2}(g) + bSiTe(g)$  (2-3)

-32-



FIG. 2:7 NUCLEAÇÃO EM PONTOS APENAS CRESCIMENTO NO ENTANTO, REVELA - SE EPITAXIAL, QUANDO OBSERVADO AO MICROSCÓPIO (AUMENTO 150 X)



FIG. 2:8 INTERFACE SUBSTRATO - DEPÓSITO O DEPÓSITO É A PARTE SUPERIOR (AUMENTO 300X) Evidências experimentais levaram Boyce<sup>(8)</sup> a concluir que a reação reversível

**2S**iTe (g) 
$$\longrightarrow$$
 Si (s) + SiTe<sub>2</sub>(g) (2-4)

é o principal mecanismo de transporte. Esta reação existiria tanto na região da fonte, como na região do substrato. Junto à fonte, porém, onde a temperatura é maior, o equilíbrio é deslocado para a esquerda e próximo ao substrato, onde a tempe ratura é menor, o equilíbrio é deslocado para a direita. Em outra palavras, na região da fonte predomina a formação de SiTe, que devido ao gradiente de concentração é transportadopor difusão, e possívelmente também por convecção, para a região do substrato, onde se desproporciona, vindo a depositar silício epitaxialmente e formando SiTe,, que por difusão, ∵ é transportado para a região da fonte, completando o ciclo. As . duas etapas do mecanismo de transporte seriam então resumidas pelo seguinte esquema:

SiTe<sub>2</sub>(g) + Si(s) 
$$\longrightarrow$$
 2SiTe(g) (fonte)  
(2-5)  
SiTe<sub>2</sub>(g) + Si(s)  $\longleftarrow$  2SiTe(g) (substrato)

Boyce desenvolveu um modêlo teórico simplifica do<sup>(9)</sup> para descrever o processo de transporte na fase vapor, que ocorre através de reações de desproporcionamento do tipo da expressão (2-4). A dificuldade de obtenção de dados sôbreos compostos não permitiu a verificação quantitativa do modêlo. Alguns resultados qualitativos, no entanto, confirmam razoãvelmente as previsões teóricas. A reação de desproporcionamento, para resultar em crescimento monocristalino, deve ser  $\overline{heterogenea}$  isto é, deve ocorrer somente na superfície do cristal e não na fase vapor. A reação deve ter lugar apenas quando duas moléculas de SiTe  $\cdot$  se encontram em presença de um terceiro corpo<sup>(10)</sup>.

Durante os crescimentos da fase inicial, o gradiente térmico do forno era tal que aumentava continuamente com a diminuição da temperatura, razão pela qual o crescimento tinha lugar nas paredes do fundo da ampola e não sôbre o substrato<sup>(8)</sup>. Posteriormente, com a modificação da geometria do enrolamento do forno, e/ou envolvendo-se a região da ampola com um tubo cilín-drico de aço<sup>(6)</sup>(fig.2-2),criou-se uma região de mínimo de gradie<u>n</u> te térmico na altura do substrato. Com essa modificação, pràtic<u>a</u> mente todo o crescimento passou a ocorrer no substrato.

Qualitativamente verificamos que quantidades maio res de telúrio aumentam a taxa de crescimento, fato êste que está de acôrdo com a observação de Boyce<sup>(6)</sup> e a descoberta de Kosenko e Nesterenko<sup>(4)</sup>. Como era de se esperar, um aumento da diferença de temperatura entre fonte e substrato, também acelera a taxa de depósito.

A qualidade dos depósitos obtidos nem sempre foisatisfatória. Ésse fato, no entanto, acreditamos ser devido me-nos ao método, do que às condições de limpeza e pureza dos materiais empregados. Para realçar êste aspecto, basta dizer que a indústria de semicondutores nos Estados Unidos motivou a obten-ção de produtos químicos com um grau de pureza antes não conheci do, a ponto de a pureza dêsses produtos ser designada por "Electronic Grade" ou "Semicondutor Grade", significando pureza igual ou melhor que 99,999 %. No método da redução do tetra clo reto de silício (ver secção 1-5), por exemplo, impurezas nos gases reagentes da ordem de 25 ppm seriam o suficiente para impedir o crescimento de cristais perfeitos <sup>(10)</sup>. Em compara-ção, os produtos químicos que utilizamos, do tipo P.A.(para análise), têm um grau de pureza de 99,5% apenas.

Conforme verificado por Ingham e McDade<sup>(11)</sup>, no crescimento de germânio a partir do desproporcionamento de GeI<sub>2</sub>, a perfeição do cristal é controlada principalmente pelas condições da superfície do substrato. Partículas de poeira, impurezas químicas ou oxidação no substrato podem ser a origem de defeitos na ordem de empilhamento dos planos de átomos --(stacking faults)<sup>(12)</sup>. Tais falhas iniciam-se nos defeitos da interface, acima citados, e propagam-se na forma de tetraedros ao longo do crescimento. Manifestam-se à superfície como peque nos triângulos equiláteros, que representam a intersecção da superfície com as faces dos tetraedros.

A interface depósito-substrato também pode ser prejudicada pela oxidação superficial. Quando a aderência é perfeita, a intersecção depósito-substrato mal deve ser percebida, mesmo quando tratada com agentes corrosivos. A fig.2-7 ilustra um caso de aderência imperfeita, embora tenhamos obtido outras junções onde a qualidade da interface era melhor. Os fi<u>1</u> mes de óxido, mesmo<sup>05</sup>de alguns angstrons de espessura, que não são removidos pelo "etch", podem dificultar a nucleação. Nos casos mais extremos, o crescimento começa em pequenos pontos de interrupção da película de óxido, espalhando-se então, ao redor. A interface nestas condições será precária, apresentando vazios e impurezas aprisionadas.

Para contornar êsses problemas, tentamos fazer -

uma remoção de material do substrato antes de se iniciar o cre<u>s</u> cimento. Com êsse objetivo, colocamos a ampola em um gradientetérmico adequado, istó é, o substrato ocupando a região de temperatura mais elevada. A remoção, no entanto, ocorreu apenas em pontos, ficando a superfície do substrato muito corroída, o que poderia comprometer mais ainda a qualidade. A introdução de hidrogênio na ampola, que pode melhorar sensivelmente a aderência depósito-substrato<sup>(1)</sup>, ainda não foi experimentada.

Quanto à contaminação, as impurezas contidas no depósito epitaxial obtido por desproporcionamento do SiTe , podem ter as seguintes origens:

- a) impurezas transportadas a partir da fonte
- b) átomos de telúrio introduzidos durante o crescimento
- c) impurezas transferidas por difusão do substrato ao depósito.
- d) defeitos cristalinos.
- e) outras impurezas acidentalmente presentes na ampola.

As medidas sôbre concentrações de impurezas nos depósitos indicaram concentrações elevadas, sendo o filme epitaxial via de regra degenerado. Por outro lado, a condutividade observada é sempre do tipo n, mesmo nos casos em que a fo<u>n</u> te era do tipo p .

Éstes resultados parecem indicar que o telúrio é realmente introduzido como impureza elètricamente ativa no depósito. É fato conhecido, que o telúrio como impureza no sil<u>í</u> cio cria estados doadores duplos, isto é, que podem ceder dois elétrons de níveis de energia diferentes.

O mecanismo de transporte de impurezas, pela mesma razão da falta de dados termodinâmicos, não é conhecido. As impurezas podem ser transportadas a partir da fonte na forma de compostos com o telúrio, ou simplesmente na forma elemen tar, através de um mecanismo de transporte na fase vapor, sem interferência de reação química. A êste respeito, sabe-se exp<u>e</u> rimentalmente que as impurezas tipo n são mais fàcilmente in-troduzidas no silício, a partir da fase vapor, do que as de t<u>i</u> po p.

A difusão de impurezas do substrato para o dep<u>ó</u> sito, acreditamos que tenha pouca influência, devido às temperaturas relativamente baixas e pelo fato de as medidas de cap<u>a</u> citância revelarem concentrações de impurezas uniformes.

Os defeitos cristalinos podem introduzir estados na banda proibida. Conforme veremos na quinta parte do tr<u>a</u> balho, êsses estados têm papel preponderante em alguns casos. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . II -

- 1.- E.S.Wajda, B.W.Kippenhan e W.H. White, "Epitaxial Growth of Silicon", IBM J.Research Deve lop. 4, 288(1960).
- 2.- C.P.Kempler e C.Alvarez Tostado, U.S.Patent nº2.840.489 (1958).
- 3.- J.C.Marinace, "Epitaxial Vapor Growth of Ge Single -Crystals in a Closed Cycle Process", IBM J. Research Deve lop.,<u>4</u>, 248 (1960).
- 4.- V.E.Kosenko e B.A. Nesterenko, "Vaporization of Silicon in Tellurium Vapor", Soviet Phys.Solid St., 3, 484(1961).
- 5.- S.Fischler, Aime Metallurgical Society Conference Proceedings, <u>19</u>, 273 (1963).
- 6. D.E.Boyce, "The Growth of Si Upon GaP Through The Use of Telluriun As a Transport Agent", Technical Report TR-65-1 May (1965) - Syracuse University, N.Y.
  - 7.- G.H.Schwuttke, "Determination of Crystal Orientation by High Intensity Reflectograms", J.Electrochem.Soc.,<u>106</u>, -315 (1959).
  - 8.- "Heterojunction Devices", Technical Report nº RADC-TR-66-8, June 66, Section II, Syracuee University Research Institute.
  - 9.- D.E.Boyce, "A Mathematical Model for Single Equilibrium -Vapor Transport Processes ", Tese de Master of Sciences pela Universidade de Syracuse, New York, julho 1967.
  - 10.- <u>Integrated Circuits</u>, by the Engineering Staff of Motorola-Inc. (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1965), -Cap.II, p.282.

11.- H.S.Ingham e D. J.McDade, "Dislocation content in Epitaxial ly Vapor-Grown Ge Crystals", IBM J.of Research Develop, <u>4</u>, 302 (1960).

.

12.- R.H.Finch, H.J.Queisser, G.Thomas e J.Washburn, "Structureand Origen of Stacking Faults in Epitaxial Silicon", J.Appl. Phys., <u>34</u>, 406(1963).

### TERCEIRA PARTE

## TECNICAS DE FABRICAÇÃO E MEDIDAS

### 3.1.- Montagem dos Dispositivos.

A primeira etapa da montagem dos diodos, obtidos através do crescimento epitaxial, é a remoção do depósito da par te inferior do substrato. Tal operação é feita esmerilhando -se a amostra contra uma placa de vidro, com uma solução aquosa de abrasivo de 3200 malhas. Para evitar danos ao depósito, o cris-tal é fixado, por meio de uma resina, à base de um cilindro metá lico, com a parte a ser removida para fora. Terminada essa fase, o cristal é quebrado em vários pedacinhos, de dimensões lineares menores que 1 mm, na medida do possível . Esses cristaizinhos passam então por um processo de limpeza semelhante àquele que antecedia o crescimento. São submetidos a banhos ultrassônicos de tricloretileno, álcool metílico e água deionizada. A seguir sofrem ataque químico com "etch" branco (ver segunda parte) dilu Ido em água deionizada na proporção de 1:1, durante 5 a 10 segun dos. Após limpeza em álcool metílico, são mergulhados em ácido fluorídrico para remoção de óxido. Como última etapa da limpeza, o ácido fluorídrico é diluído em álcool normal butílico, dentrodo qual os cristais serão mantidos até a montagem.

Cada um dos cristaizinhos será montado em um suporte metálico banhado a ouro, do tipo TO-5 utilizado na montagem de transistores. Inicialmente o cristal é soldado ao suporte como lado p para baixo. Para formar um contato ôhmico, utiliza-se na solda uma liga de ouro com 1% de gálio. Essa operação, acompanhada através de microscópio, é levada a efeito dentro de uma campa nula de vidro, onde existe uma atmosfera de hidrogênio. O suporte TO-5 é posicionado em uma placa de molibdênio, conforme a fig.3-1. O cristal de silício contendo a junção, é colocado no suporte sôbre um pedacinho da liga de ouro e imerso em uma gota de álcool normal butílico. O álcool evapora rapidamente em presen ça do fluxo de hidrogênio. A temperatura de 400°C necessária à solda, é obtida fazendo-se passar uma corrente elétrica através da placa de molibdênio. Durante o processo de solda, que dura uns dez segundos, uma pressão finamente controlada é exercida sôbre o cristal, através de uma agulha de guartzo mecânicamente ligada a um micromanipulador tridimensional. Essa pressão permite que a solda se inicie a temperaturas menores. Este processo de solda que aplica simultâneamente calor e pressão, é denominado de termo compressão. A seguir no lado n da junção solda-se, pelo mesmo pro cesso anterior, um pedacinho de liga de ouro com 1 % de antimônio, para formar o outro contato ôhmico. Entre as duas operações acima, o cristal é exposto ao ar, em virtude de que novo tratamento quími co deve ser feito.

A solda dos contatos ôhmicos é realizada a uma temperatura relativamente baixa, graças ao fato de a liga de ouro – com silício apresentar um ponto **eu**tético<sup>(1)</sup> à temperatura de 370°C sob pressão normal (fig.3-2). Aplicando-se pressão maior, o diagr<u>a</u> ma de fase experimenta um rebaixamento, de modo que o **euté**tico oco<u>r</u> re à temperatura mais baixa ainda.

Terminada a fase de obtenção dos contatos ôhmicos, um fio de ouro de diâmetro de um milésimo de polegada, é soldado entre o contato ôhmico do lado n e um dos terminais do suporte TO-5. Essa operação é levada a efeito por intermédio de uma máquina de solda de termo-compressão, baseada no processo "wedge bonding" (2)

-41-



FIG. 3:1 SISTEMA PARA SOLDA DOS CONTATOS ÔHMICOS





•



FIG. 3:3 DIAGRAMA DO PROCESSO "WEDGE BONDING" PARA SOLDA DO FIO DE OURO DO CON-TATO ÔHMICO AO TERMINAL DO SUPORTE TO-5

ilustrado na fig.3-3 .

Durante o processo de montagem a junção é bastante maltratada, acumulando-se resíduos de materiais sôbre a mesma. Nessas condições, o estado da superfície da junção é muito precário, acarretando consequências ruins às características do diodo, como, corrente reversa elevada e tensão de ruptura baixa. Para remover os resíduos, o diodo é submetido a um banho em "etch" branco diluído com água deionizada, durante 15 segundos . A seguir, é lavado em água deionizada aquecida a 60°C . Finalmente, o diodo está pronto para os testes e medidas.

# 3.2.- Técnicas de Medidas Elétricas e Óticas.

As propriedades dos dispositivos construídos segundo o método descrito anteriormente foram testadas através de medidas das características de corrente em função da tensão, tendo como parâmetro a temperatura, de medidas de capacitância da junção ' em função da tensão aplicada e medidas de fotocorrente.

## 3.2.1.- Medidas de Corrente - Tensão.

As medidas de corrente em função da tensão foram feitas através do arranjo ilustrado na fig.3-4 . Para as características reversas a alimentação é substituida por uma bateria de pilhas de -90 Volts e um potenciômetro de 10 K ohms. A tensão é aplicada ao diodo variando-se o ajuste do potenciômetro helicoidal. Como medi-dor de corrente utilizamos em algumas medidas um picoamperímetro da Keitley, mod.413A, que mede correntes de  $10^{-12}$  a  $10^{-4}$  Amp. A tensão de saída do instrumento é proporcional ao logaritmo da corrente e alimenta a entrada y do registrador . A queda de ten são na resistência de entrada dêste aparêlho é inferior a 5 mV em qualquer posição da escala . Esse valor é desprezível em relaçãoàs tensões medidas. Portanto, podemos considerar a tensão na combinação diodo+picoamperímetro, que alimenta a entrada X do registrador, como sendo a tensão aplicada ao diodo, sem cometer êrro importante. É de se notar que, nesta faixa de correntes, a entrada X do registrador não poderia ser ligada diretamente em paralelo com o diodo, pois êsse instrumento necessita de uma corrente de -5 µA para deflexão total, na escala utilizada. O processo acima permite traçar a curva in I-V diretamente pelo registrador.

Além do picoamperímetro, utilizamos em outras vêzes um eletrômetro da Keitley, mod.610A, que mede correntes de  $10^{-13}$ a 3 Amp. Dois métodos de medida são possíveis. Para correntes inferiores a  $10^{-4}$  Amp. pode-se usar a posição "fast" que, através de realimentação negativa, torna desprezível a queda de tensão nos terminais de entrada e reduz o tempo de resposta. Num segundo processo, que é válido em tôda a gama do aparêlho, a corrente é medida através da queda de tensão que ocasiona na resistência deentrada. Quando utilizamos o eletrômetro, a curva in I-V é levanta da ponto por ponto. Para correntes de  $10^{-4}$  a 5 x  $10^{-2}$ A, a tensão é medida com a escala X do registrador, ligado diretamente em parale lo com o diodo.

Cuidado especial é tomado em relação à blindagem do sistema para atenuar a influência de ruídos nas medidas de correntes muito baixas . O diodo é também protegido com uma cápsula met<u>á</u> lica apropriada, que se **adápta** ao suporte para impedir que a inci-







FIG-3:5 ARRANJO UTILIZADO PARA MEDIDA DE CAPACITÂNCIA NA FREQUÊNCIA DE 5 MHz.

dência de luz na junção altere os resultados das medidas.

As medidas em temperaturas abaixo da ambiente são feitas introduzindo-se o diodo em um longo frasco "dewar", que contém nitrogênio líquido no fundo. Ao longo da parte interna dêsse recipiente forma-se um gradiente de temperatura relativa-mente estável, desde 78ºK até próximo da temperatura ambiente. A temperatura é medida por um termo-par de cobre-constantan conectado junto ao invólucro do diodo. As temperaturas acima da ambiente são obtidas por meio de um banho de óleo aquecido. A temperatura do banho é controlada dentro de 0,5°C por circuito eletrô nico de contrôle de temperatura.

# 3.2-2.- Medidas de Capacitância em Função da Tensão.

As medidas de capacitância da junção em função da tensão aplicada foram feitas nas frequências de 100 KHz e 5 MHz, à temperatura ambiente. No primeiro caso utilizamos a ponte de capacitância Mod.75C, da Boonton, que inclui gerador, detetor e fonte de polarização, internamente. Êste aparêlho mede capacitân cias com uma precisão de  $\frac{t}{(0,25\% + \frac{1000}{R})}$  pf + 0,02 pf) na faixa de 10 a 100 pf e  $\frac{t}{(0,25\% + \frac{1000^{p}}{R_{p}})}$  pf + 0,005 pf) na fai xa de 1 a 10 pf, onde R<sub>p</sub> é a resistência paralela equivalente,em ohms, da unidade em teste. Em nosso caso, o têrmo que contém R<sub>p</sub>pode ser desprezado. Esta ponte mede "capacitância direta", isto é, apenas a capacitância existente entre dois elementos condutores, excluindo tôda a capacitância parasita que possa existir entre os elementos considerados e outros condutores. Na frequência de 5 MHz foi utilizada a ponte Hod. B.\$101B, da Wayne Ferr, que pode ser operada entre frequências de 1 a 100 MHz. Como gerador de RF utilizamos a unidade S161B da Wayne Kerr. A unidade Q801, também da Wayne Kerr, possibilita adaptar o diodo à ponte e polarizá-lo, sem a utilização de fios de ligação, cujo posicionamento variável poderia alterar as medidas. O detetor utilizado é um receptor de comunicações National. MOD. NC-183D. Neste caso, quando as capacitâ<u>n</u> cias eram pequenas, para diminuir o êrro, utilizamos o métododa substituição, com uma capacitância padrão conforme descrito por Eisencraft<sup>(3)</sup>. A capacitância do suporte do diodo, que ap<u>a</u> rece em paralelo com a capacitância da junção, foi subtraída de tôdas as medidas. A fig.3-5 representa o esquema da montagem utilizada.

O diodo, cuja capacitância queremos medir, é -"visto" por uma ponte de admitâncias como uma combinação de uma capacitância em paralelo com uma condutância (fig.3-6a). Por outro lado, o circuito equivalente do diodo semicondutor, para pequenos sinais, pode ser representado pelo modêlo da(fig. 3-6b), onde:

- R<sub>S</sub> = resistência série total, que inclui resistência dos contatos no diodo, mais a resistência do corpo do semicondutor.
- R<sub>j</sub> = resistência incremental da junção, que depende da corrente.
- C<sub>4</sub> = capacitância da junção.

-48-

$$C_{M} = \frac{C_{j}}{w^{2} c_{j}^{2} R_{S}^{2} + (1 + R_{S}/R_{j})^{2}}$$
(3-1)

onde w é a frequência angular . Como se verifica, C $_j$  será igual ao valor medido se

$$R_{s} << R_{j}$$
(3-2)

e

$$w^2 c_j^2 R_S^2 << 1$$
 (3-3)

A primeira condição é fâcilmente satisfeita quando a corrente na junção é relativamente baixa. A segunda condição impõe res-trições na frequência máxima de medida. Admitindo  $R_s=10$  ohms ,  $C_i = 10$  pF, a frequência máxima para êrro de l% seria f=159 MHz.

# 3.2-3.- Medidas Oticas.

Através do arranjo da fig.3-7 mediu-se o espectro de fotocorrente de curto circuito de alguns diodos. O monocromador 99 da Perkin-Elmer é do tipo de dupla passagem e utiliza prisma de vidro (DF-2). A luz monocromática, de comprimento de onda variável, fornecida pelo mocromador, incide na junção e provoca o aparecimento de fotocorrente, que é medida através da queda de potencial em R. O valor de R(10 K olums) é escolhido de modo que seja pequeno em relação à resistência incremen--



- FIG. 3:6 0) REPRESENTAÇÃO DO MODÊLO DO DIODO TAL COMO MEDIDO POR UMA PONTE DE ADMITÂNCIAS.
  - b) MODÊLO EQUIVALENTE PARA PEQUENOS SINAIS DO DIODO SEMICONDUTOR



FIG. 3:7 SISTEMA UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DO ESPECTRO DE FOTOCORRENTE

tal do diodo, para V=zero . O sinal sôbre a resistência é aplicado a um amplificador tipo "lock-in", mod.P.A.R. HR-8 . Éste aparê lho funciona como um detetor síncrono, permitindo amplificar o sinal dentro de uma banda passante muito estreita, o que implicana diminuição da influência de ruídos. Variando-se a frequência da luz monocromática, o espectro de fotocorrente pode ser obtido no registrador de fita, em função da energia dos fotons inciden--tes.

Tentamos obter o espectro de fotoemissão colocando o diodo, polarizado, como fonte de luz em frente à fenda do monocromador. Utilizamos como detetor um diodo de PbS. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.III -

- 1.- W.R.Runyan, <u>Silicon Semiconductor Technology</u> (Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1965).- Cap.II, p. 251.
- 2.- <u>Integrated Circuits</u>, by the Engineering Staff of Motorola-Inc (Mc Graw-Hill Book Company Inc., New York, 1965)p.341.
- 3.- M.Eisencraft, "Propriedades dos Diodos Eletroluminescentes de Arseneto de Gálio Contaminado com Silício", tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo em 1968.

### QUARTA PARTE

#### **RESULTADOS OBTIDOS**

### Introdução:

Nesta seção descreveremos os resultados das medidas sôbre os diodos em estudo e destacaremos suas características importantes, que serão discutidas na seção seguinte.

Apesar de terem sido medidos diodos provenientes das várias séries de crescimento, centralizaremos a apresentação e discussão dos resultados nas unidades A208 e A201, que pertencem à segunda série. Estes diodos são típicos das duas categorias de comportamento reveladas pelos dispositivos que construímos. Para efeito de comparação apresentaremos também algumas características do diodo comercial BA100, de silício, construído pelo processo de liga.

## 4.1.- Características Corrente-Tensão.

## 4.1-1.- Polarização Direta.

Os diversos mecanismos de condução de corrente em diodos semicondutores apresentam comportamentos diferentes em relação à temperatura. Portanto, um estudo das característi cas de corrente-tensão em função da temperatura permitirá distinguir os mecanismos de condução e determinar alguns de seus parâmetros. As figuras 4-1 e 4-2 apresentam as características corrente-tensão em polarização direta, em função da temperatura, para os diodos A208 e A201 respectivamente. Nas características do A201 interessa-nos particularmente o trecho compreendido pela faixa de tensões de zero a 0,3 volts.

Apesar das curvas características das duas unidades serem retas ou apresentarem trechos retilíneos, o comportamento em relação à temperatura é diferente nos dois casos. Para o diodo A201, as características, na faixa citada anteriormente, apresentam-se como retas paralelas. No caso de unidade A208, as características não se mantêm paralelas em função da temperatura.

Relativamente ao comportamento apresentado, verif<u>i</u> camos que é possível descrever as características I-V dessas un<u>i</u> dades por expressões do tipo:

diodo A208 
$$I = A_0$$
. e  $\eta KT^{1}$  (4-1)

diodo A201  $I = B_0.e^{*V}$  (4-2) (V< 0,3 volts)

onde q é a carga do elétron, K, a constante de Boltzmann e T a temperatura em °K. O parâmetro n é constante em função da tensão para uma dada temperatura e « é constante em função da tensão e da temperatura.  $\Lambda_0$  e  $B_0$  são pràticamente constantes em relação à tensão, mas envolvem alguma dependência com a temperatura.

No quadro 4-1 apresentamos os valores de « e n - calculados a partir das características das duas unidades, segundo as expressões (4-1) e (4-2) . Para o diodo A201, os dados apre sentados referem-se à região de V <0,3 volts. Conforme se verifica, no diodo A208, n , apesar de crescer monotônicamente com a -





- 56 ---

diminuição da temperatura, mantém-se mais constante do que « . Para o A201 n aumenta com a diminuição de T, enquanto « permanece constante.

 $\alpha$  ( $v^{-1}$ ) Unidade T(OK) η 350 22,2 1,50 330 21,8 1,61 295 23,2. 1,70 259 25,6 1,75 λ208 231 26,4 1,90 208 1,94 28,8 180 32,3 2,00 156 2,00 37,0 293 20,3 1,95 262 20,3 2,14 A201 244 20,3 2,34 221 20,3 2,58 197 20,3 3,00

As características l\_I-V da unidade A201(fig.4-2)

Quadro 4-1 .- Valores de  $\alpha$  e n para as unidades  $\Lambda 208$ e  $\Lambda 201$ .

não se apresentam paralelas ao longo de tôda a faixa de tensões. Entre 0,3 é 0,6 volts nota-se que a inclinação das curvas aumen ta sobretudo nas temperaturas menores. Este fato indica que ne<u>s</u> sa região há composição de dois tipos de características. Usando o método descrito por Eisencraft<sup>(1)</sup>, seria possível sepa rar essas duas componentes. Em nosso caso, porém, não é interessante fazer tal separação, pois nessa região as curvas também são afetadas por um outro efeito, a ser discutido mais tarde, que ocasionao "dobramento" das características para temperaturas baixas. Os valores de  $\alpha$  e n marcados sôbre essa região das caracterís ticas, portanto têm apenas um valor qualitativo e devem ser interpretados tendo em vista a sobreposição dos efeitos mencio nados.

A fig.4-3 é uma fotografia das características diretas do diodo A208, com a temperatura variando entre ambiente e 78°K. A última curva não se distingue do eixo horizontal. Para as temperaturas mais baixas verifica-se uma curvatura acen tuada das características, que começa a ter influência em cor-rentes cada vez menores, com a diminuição da temperatura.

A fig.4-4 é uma foto das características de cor rente-tensão em polarização direta para a unidade A207, que é semelhante à unidade A201. Verifica-se o mesmo efeito anterior, porém a corrente do diodo varia em proporção menor com a temperatura, isto é, para manter-se a corrente constante com a temperatura é necessário uma variação de tensão menor.

A foto da fig.4-5 mostra as características diretas da unidade A305, que é semelhante ao diodo A208. No A305 a variação da corrente com a temperatura é mais acen-tuada que no A208.

Finalmente, a foto da fig.4-6 representa as curvas características diretas da unidade Al001, da décima série de crescimento. Nesta série, o sub**strat**o era formado por um filme epitaxial de silício tipo p depositado sôbre silício t<u>i</u> po p<sup>+</sup>, isto é, altamente contaminado.

-58-

•



FIG. 4:3 CARACT. DIRETA A 208 H: IOO mV/div. V:  $20 \mu A/div$ 



V: 50 µA/div



A camada P, que serviu de semente, é contaminada com boro e tem resistividade de 3 ohm-cm. A base  $p^+$  tem a finalidade de facilitar a formação do contato ôhmico quando da montagem, ao mesmo tempo que dá rigidez mecânica ao substrato pròpriamente dito. No caso do diodo Al001 não se verifica o efeito de dobramento da característica, nem mesmo a 78°K.

Para efeito de comparação, a fig.4-7 apresenta as características I-V em polarização direta do diodo comercial-BA100.

# 4.1-2.- Polarização Reversa.

Da mesma forma que no caso das características diretas, os diodos de números A208 e A201 são exemplos típicos dos dois tipos de curvas reversas que tivemos.

Na fig.4-8 estão representadas as característi cas  $t_n$ I-V em polarização reversa para a unidade A201 . A corrente reversa, conforme observamos, não apresenta saturação em rela ção à tensão, apesar de variar mais lentamente em temperaturas maiores.

Já as características reversas  $l_n$ I-V, em função da temperatura, da unidade A208(Fig.4-9), têm aspecto diverso. A variação da corrente com a temperatura, para uma tensão – fixa, é muito maior neste caso. Em temperaturas baixas a corrente varia mais ràpidamente com a temperatura e a 350°K nota-se – uma variação mais lenta, indicando uma possível tendência à sat<u>u</u> ração.

O fenômeno de ruptura da junção pode ser melhor



I (AMP)





I (AMP)
analisado através das fotografias obtidas com o traçador de curvas 575 da Tektronix. Para a unidade A208, a foto da fig.4-10 indica que a ruptura em temperatura ambiente (curva 1) ocorre a uma tensão reversa de aproximadamente 76 volts. A ruptura ocorre em etapas sucessivas, conforme se pode observar. A temperatura de 78°K (curva 2, fig.4-10) a ruptura é mais abrupta e ocorre à tensão de 55 volts aproximadamente. O coeficiente de temperatura  $\theta$  da tensão de ruptura definido pela relação

$$\theta = \frac{V_{\rm R} - V_{\rm RO}}{V_{\rm RO}} \cdot \frac{1}{T - T_{\rm O}}$$
(4-3)

onde  $V_{RO}$  é a tensão de ruptura à temperatura ambiente  $T_{O} e V_{R}$  é a tensão de ruptura à temperatura T, é positivo e vale  $\theta \approx 1,3 \times 10^{-3} \text{ oc}^{-1}$ .

A fig.4-11 representa as características reversas de corrente-tensão para a unidade A305 · A ruptura é abrupta e ocorre à tensão de 50 volts, à temperatura ambiente e 44 volts a 78°K. O coeficiente de temperatura neste caso é  $\theta = 5,4x10^{-4}$ °C<sup>-1</sup> para I = 200 µA.

A unidade  $\Lambda 207$ , cujas características reversas aparecem na fig.4-12, apresenta uma tensão de ruptura que ocorre acêrca de 5,3 volts. Até uma corrente de 100 µA, o coeficiente de temperatura da tensão de ruptura é negativo. Uma estimação de seu valor para a corrente de 40 µA, fornece o resultado  $\theta = -5,7 \times \times 10^{-4} \circ C^{-1}$ . Para correntes maiores do que 120 µA, o coeficientede temperatura é aproximadamente igual a zero.

A unidade Al001 (fig-4-13) apresenta uma corrente reversa muito maior que os diodos anteriores. A ruptura é do tipo





.

FIG. 4:12 CARACT. REVERSA A 207 H: IV/div. V: 20µA/div.





V: I mA/div.

suave ("soft") e o coeficiente de temperatura é -1,86°C<sup>-1</sup> para I=5 mA . O fenômeno da ruptura será analisado na seção seguinte, quando precisaremos melhor algumas definições.

# 4.2.- Características de Capacitância em Função da Tensão.

A capacitância C<sub>j</sub> de uma junção p-n pode ser calculada a partir da expressão

$$C_{j} = \frac{\varepsilon \varepsilon_{s} \cdot S}{W}$$
(4-3)

onde S é a área da junção;  $\epsilon$  é a permitividade relativa do ma-terial da junção;  $\epsilon_0$  é a permitividade do vácuo, e W a largurada região de depleção. Se a junção p-n for abrupta, a expressão (4-3) resulta, através de W, em:

$$C_{j} = S \begin{bmatrix} \frac{q \ \epsilon \epsilon_{o}}{2 (v_{p} - v)} & N \end{bmatrix}^{1/2}$$
(4-4)

onde

$$N = \frac{N_{\Lambda}N_{D}}{N_{\Lambda}+N_{D}}$$
(4-5)

onde q é a carga do elétron;  $V_D$ , o potencial de difusão ou de barreira interna; V é a tensão aplicada;  $N_A$  a concentração líquiquida de impurezas aceitadoras do  $v_D$  e  $N_D$ , a concentração líquida de impurezas doadoras do lado n .

Da expressão (4-4) conclui-se que se a junção fôr abrupta, um gráfico de  $1/C_j^2$  em função da tensão aplic<u>a</u>



**.**....





-69-\*\*

da, deve produzir uma reta. Ésse é realmente o caso da unidade A208 (fig.4-14) e de tôdas as demais unidades que testamos. Por outro lado, a capacitância medida à temperatura ambiente , mostrou-se invariante em relação à frequência entre 100KHz e 5MHz. Para efeito de comparação, a fig.4-15 apresenta o gráfico de  $1/C_4^2$  - V do diodo comercial BA100.

Os resultados obtidos a partir das medidas de cap<u>a</u> citância serão melhor discutidos na seção 5-2.

### 4.3.- Efeitos Oticos.

As curvas de fotocorrente de curto circuito, medidas em temperatura ambiente para unidades de diversas séries , apresentaram-se bastante semelhante às da fig.4-16, que perten ce ao diodo A203. Êste diodo tem um comportamento geral seme-lhante ao da unidade A208.

No levantamento do espectro de fotoemissão não foi possível detetar radiação em nenhuma das unidades estudadas . - REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS . IV -

1.- M.Eisencraft, "A Study of the Temperature Dependence of Gallium Antimonide Tunnel Diode I-V Characteristics", tese de Master of Sciences pela Universidade de Syracuse, New York, agôsto 1965.

.

2.- J.L.Moll, <u>Physics of Semiconductors</u> (Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, 1964), cap.7, p-125.

#### QUINTA PARTE

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

# 5.1.- <u>Características de Corrente em Função da Tensão e</u> <u>Temperatura</u>.

# 5.1-1.- Polarização Direta.

### a) Unidades do tipo A208.

Conforme verificamos pelo quadro 4-1, o valor de n dado pela expressão 4-1 mantém-se razoàvelmente constante com a temperatura, para a unidade A208. Em consequência, podemos supor que as suas características corrente-tensão,te<u>n</u> do a temperatura como parâmetro , (fig.4-1) sigam uma lei do tipo da expressão (4-1), ou seja

$$I = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-\sqrt{q}V}{n k T}\right)$$
 (5-1)

para  $V \gg kT/q$  .

Êste resultado, de acôrdo com a teoria de Sah, Noyce e Shockley<sup>(1)</sup>, sugere que os mecanismos de corre<u>n</u> te sejam os de injeção de portadores sôbre a barreira e o de recombinação de pares elétron-lacuna na região de carga-espacial. Conforme a referência (1), n tem o valor 2 para corrente de geração-recombinação na região de carga espacial e pode variar entre 1 e 2 quando coexistir uma corrente de injeção. Esta teoria admite que os centros de geração-recombinação estejam situados no centro da banda proibida e formem estados singelos. Apesar desaa simplificação, consegue explicar porque junções p-n de silício, e outros materiais, afastam-se do comportamento ideal do modêlo de difusão<sup>(2)</sup>. Pela teoria de Sah, Noyce e Shockley<sup>(1)</sup>, a co<u>r</u> rente de recombinação através de centros de geração-recombinação na região de transição, para uma junção p-n simétrica, se-ria expressa por:

$$I = S \cdot \frac{kT}{E} \cdot \frac{qn_1}{c_0} \cdot exp (qV/2kT)$$
 (5-2)

para V >> kT/q

onde E é o campo elétrico na junção, S, a área da junção,  $\zeta_0$  o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários e  $n_1$  a conc centração intrínseca de portadores.

A expressão (5-2) pode ser colocada na forma

$$I = cte.T^{5/2}.e^{-\frac{(E_q - qV)}{2kT}}$$
 (5+3)

onde  $E_g$  é o intervalo de energia da banda proibida. Podemos admitir uma variação linear de  $E_g$  com a temperatura<sup>(3)</sup>, isto é,

$$E_{g} = E_{g}^{O} - \delta T \qquad (5-4)$$

onde  $E_g^O$  é o valor de  $E_g$  extrapolado para o<sup>o</sup>K e V é o coeficiente de variação de  $E_g$  com a temperatura.

Substituindo (5-4) em (5-3), vem:

$$I = cte.T^{5/2}.e^{-\frac{(E_q^O - qV)}{2kT}}e^{-\frac{V}{2k}}$$
 (5-5)

Portanto, sendo válida a expressão (5-5), um gráfico de in ( $\frac{I}{5/2}$ ) em função de 1/T, para V constante,deve fornecer uma<sup>T</sup>reta. Esta construção gráfica foi feita p<u>a</u> ra a unidade A208 e está representada na fig.5-1.

Para V=0,2 volts obtivemos uma reta única e

į,





A 208

para V=0,5 volts, obtivemos dois trechos retilíneos, de diferen tes inclinações.

A expressão (5-3), relativamente à expressão -(5-1) é válida estritamente para n=2. Nos diodos reais, onde provàvelmente não se verificam as condições da teoria, é de se esperar um valor de n diferente. Calculando-se êsse coeficiente n do gráfico da fig.5-1, através da relação.

$$n = -\frac{E_{q}^{0} - qV}{k} \cdot \frac{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}{2,3 \Delta \left[\log\left(\frac{1}{T^{5/2}}\right)\right]}$$
(5-6)

resultou:

para	V	-	0,2	volts	ŋ	**	2,08		
para	۷		0,5	volts	η	-	2,08	р/т<	240°K
					e n	-	1,66	р/Т>	240°K

Ésses resultados reforçam a idéia de que os mecanismos de condução de corrente sejam os de injeção e de recombinação na região de carga espacial. De fato, para a te<u>n</u> são mais baixa, de 0,2 volts, o mecanismo de recombinação na região de depleção é predominante, mesmo para temperaturas elevadas, explicando a existência de um único valor de n , pr<u>ó</u> ximo de 2. Tal fato, para junções de silício, já foi amplamente verificado, tanto teórica, como experimentalmente  $^{(1,4)}$ . Para a tensão maior, de 0,5 volts, o mecanismo de injeção de portado-res sôbre a barreira começa a aumentar mais ràpidamente que a corrente de recombinação na região da barreira $^{(5)}$ , principalmen te para temperaturas mais altas. Daí, a diminuição do valor de n para T > 240°K.

A variação de ncom a temperatura, observada na fig.4-1, pode ser atribuída a diversas causas, como, variaçãodiferente dos tempos de vida de elétrons e lacunas em relaçãoà temperatura, e a existência de mais de um nível de centros de geração-recombinação. Na referência (6) existe uma discussão sôbre estas causas.

b) Unidades do tipo A201.

O comportamento das unidades do tipo A201 -(fig.4-2) já é totalmente diverso. O parâmetro α, definido na expressão (4-2) e tabelado no quadro 4-1, mantém-se constante em função da temperatura. Portanto, podemos presumir que as características de corrente-tensão, em função da temperatura s<u>i</u> gam uma expressão do tipo

$$I = B_0 \exp \left( \frac{u}{V} \right)$$
 (5-7)

Através do quadro 4-1. verificamos também que n não se mantém constante neste caso. Em consequência, os meca-nismos de injeção e de recombinação na região de carga-espacial devem ter influência muito pequena na condução de corren-te (7,8).

Diversos autores já constataram êsse tipo de comportamento, onde as curvas características guardam um paralelismo em função da temperatura, em junções de silício, arseneto de gálio<sup>(6)</sup> e heterojunções<sup>(7,8)</sup>. Nos diversos casos, o mecanismo de condução responsável por êsse comportamento foi atribuído ao tunelamanto de elétrons através de estados ha ban da proibida, em analogia com a corrente de excesso em diodos de túnel. Vários percursos de tunelamento são possíveis, conforme a fig.5-2. Um modêlo simples, construído por Chynoweth, Feldmann e Logan<sup>(9)</sup>, explica adequadamente êsse mecanismo de corrente. -

Na fig.5-2, no percurso ADC, que vamos tomar como processo básico, um elétron da banda de condução do lado n pode t<u>u</u> nelar de A a D e daí, recombinar-se com uma lacuna, caindo em C, na banda de valência do lado p . A densidade de corrente causada -por êsse mecanismo, suposta limitada pelo tunelamento de A a D, é dada por <sup>(8)</sup>:

$$J = qN_{\rm p} \cdot \bar{v} \cdot Pr \cdot T \qquad (5-8)$$

onde  $\bar{v}$  é a velocidade térmica média dos elétrons incidentes em A ; Pr, a probabilidade de recombinação, inclui os efeitos da densid<u>a</u> de de estados desocupados na banda proibida, bem como na banda de valência; T é a probabilidade de tunelamento que, calculada a pa<u>r</u> tir da referência (9), é dada por :

$$T = \exp \left[ -\frac{4}{3\hbar} \sqrt{\frac{m_T \xi \xi_0}{N}} (v_D - v) \right]$$
 (5-9)

onde  $m_T$  é a massa efetiva de tunelamento en = h/2 $\pi$ , Sendo h a constante de Plank. Existe dúvida em que valor utilizar para  $m_T$ . Seguindo diversos autores <sup>(8,9)</sup>, utilizamos como  $m_T$  a massa reduzida

$$m_{T} = \frac{m_{e} \cdot m_{\ell}}{m_{e} + m_{\ell}}$$
(5-10)

com  $m_e e m_{\ell}$ , as massas efetivas mais leves para elétrons e lacunas respectivamente, por resultarem em probabilidades de tun<u>e</u> lamento maiores. Portanto, a corrante pode ser representada por



FIG. 5:2 MECANISMOS DE TUNELAMENTO VIA ESTADOS NA BANDA PROIBIDA

uma expressão do tipo

$$I = A_{o} \exp \left[-\alpha \left(V_{D} - V\right)\right]$$
 (5-11)

com

$$a = \frac{4}{3h} \qquad \left[ \frac{m_{\rm T}}{N} \frac{\varepsilon}{N} \frac{\varepsilon_0}{N} \right]^{1/2} \qquad (5-12)$$

• /-

A dependência de Pr com a energia é considerada desprezível em relação ao têrmo exponencial.

Comparando-se esta teoria com os resultados experimentais das unidades do tipo A201, concluímos que o princi-pal mecanismo de corrente nessas unidades é de fato o tunela-mento através de estados na banda proibida, embora a concordâ<u>n</u> cia entre os valores teórico e experimental de a esteja longede ser verificada. A expressão (5-12) fornece a= 1170 V<sup>-1</sup> en-quanto o a experimental é de 20,3 V<sup>-1</sup>. Diversos autores também encontraram coeficientes teóricos muito maiores que os experimentais<sup>(6,8)</sup>. Essa discrepância leva a crer que o modêlo de t<u>u</u> nelamento utilizado seja muito rudimentar. É provável que um processo de muitas etapas de tunelamento descrevesse melhor o mecanismo de corrente<sup>(6)</sup>.

É possível uma outra verificação da validade da expressão (5-11) para descrever o mecanismo de corrente das unidades do tipo A201. Consiste em determinar, através de (5-11), a variação de  $V_D$  com a temperatura, utilizando dados experimentais e comparar essa variação com uma determinada por outro processo.

Admitamos que  $V_D$  varie linearmente com a temperat<u>u</u> ra, isto é:

$$V_{\rm D} = V_{\rm D}^{\rm o} - \beta T \qquad (5-13)$$

onde  $V_D^O$  é o valor de  $V_D$  extrapolado para 0°K e  $\beta$ , o coeficiente de variação de  $V_D$  com a temperatura. Então,

$$I = A_0 \cdot e^{-\alpha (V_D^0 - V)} \cdot e^{\alpha \beta T}$$
 (5-14)

Na expressão (5-8)  $\bar{v}$  é proporcional a  $T^{1/2}$ ; podemos admitir que essa também seja a dependência de A<sub>o</sub> com a temperatura. Assim, um gráfico de  $t_n(\frac{I}{T^{1/2}})$  em função de T, para V cons tante, fornece uma reta, conforme a fig.5-3. Do coeficiente an gular dessa reta, tiramos:

$$\beta = \frac{2,3 \times \Delta \log(\frac{I}{T^{1/2}})}{\alpha \Delta T}$$
(5-15)

O cálculo de  $\beta$  nessas condições, utilizando o valor experimental de  $\alpha = 20,3 \text{ V}^{-1}$ , forneceu

$$\beta = 4,2 \times 10^{-3} \text{ V/oK}$$

Como não encontramos uma referência sôbre o valor de β, desenvolvemos a seguinte expressão teórica aproximada: (ver apêndice 1)

$$\beta = \frac{-dV_D}{dT} = -\left[\frac{k}{q} t_n (N_D N_A) - \frac{3k}{q} t_n G\overline{T} - \frac{\delta}{q}\right]$$
(5-16)

onde

$$G = 4 \left[ \frac{2\pi (m_p m_n)^{1/2}}{h^2} \right]^3$$
(5-17)

onde m<sub>p</sub> e m<sub>n</sub> são as massasefetivas para lacunas na banda de valência e para elétrons na banda de condução, respectivame<u>n</u> te. O cálculo através da expressão (5-16) forneceu  $\beta = 1,5x$ x10<sup>-3</sup> V/°K. A concordância entre os dois valores deß pode -





ser considerada razoável.

# 5.1-2.- Polarização Reversa.

## a) Unidades do tipo A208.

As unidades do tipo A208 pràticamente não apresentaram evidência de tunelamento via estados na banda proibida , em polarização direta. Portanto, é de se esperar que o mesmo ocor ra em polarização reversa. Como se pode obervar nas características da figura 4-9, a variação da corrente reversa com a temperat<u>u</u> ra, à tensão constante, é relativamente alta para ser causada por tunelamento. Essas razões permitem eliminar o tunelamento como m<u>e</u> canismo de corrente predominante. Outras componentes possíveis da corrente reversa seriam: corrente de geração térmica fora da reg<u>i</u> ão de carga espacial; corrente de geração através de centros de geração-recombinação na região de carga espacial e corrente de s<u>u</u> perfície.

A corrente de geração através de centros de geração-recombinação na região de carga espacial de uma junção p-nsimétrica é dada, em polarização reversa, por<sup>(1)</sup>

$$I = \frac{q S W_{\eta}}{2 \zeta_0}$$
(5-18)

para V >>kT/q

onde  $\zeta_0$  é um tempo de vida efetivo dos portadores minoritários, que pode ser obtido experimentalmente. Desprezando-se a dependê<u>n</u> cia de  $\zeta_0$  com a temperatura, a corrente reversa acima depende desta última grandeza com n<sub>i</sub>, ou seja, com

 $T^{3/2}$ . exp(- E<sub>g</sub>/2kT) (5-19)

O gráfico de  $ln(I/T^{3/2})$  em função de l/T, obtido a partir das características reversas  $l_n$  I-V da unidade A208 resultou em uma reta, conforme a figura 5-4. Todavia, a variação com l/T encontrada é mais lenta do que  $E_g/2k$ . Isto pode indicarque, além da corrente de geração, existam outras componentes,cuja variação com a temperatura seja menor que  $E_g/2k$ , como por - exemplo, corrente de superfície, ou mesmo algum tunelamento. No entanto, devemos lembrar que a expressão (5-18) representa um modêlo que supõe centros de geração-recombinação simples e situ<u>a</u> dos no nível de Fermi intrínseco, o que pode não ser o nosso caso.

A ruptura da junção, como pode ser observado nas figuras 4-10 e 4-11 é do tipo abrupto, ocorre a tensões entre -50 e 80 volts, apresentando coeficiente de variação com a temperatura positivo e da ordem de  $10^{-4}$ oc<sup>-1</sup>. Portanto são rupturas tipicamente de avalanche<sup>(10)</sup>. Os valores das tensões de ruptura medidos são menores do que os previstos pela teoria para o mesmo substrato. Isto significa que está ocorrendo ruptura de superfíse cie, devido ã contaminações ou ruptura devido a defeitos cristalinos. Em ambos os casos a avalanche pode ser iniciada através da formação de microplasmas em tensões bem inferiores à tensão de ruptura do semicondutor sem êsses problemas<sup>(10,11,12)</sup>.Evidenciando êste fato, verifica-se pelas fotos citadas que a ruptura ocorre por etapas, indicando possivelmente a formação de micro-plasmas sucessivos.

# b) Unidades do tipo A201.

Examinando-se as características corrente-tensão, em polarização reversa, da unidade A201(fig.4-8) nota-se uma va-riação relativamente pequena da corrente em função da temperatura



e uma ruptura do tipo suave. Ambos êsses efeitos são característicos de junções que apresentam tunelamento  $(^{(8,10)})$ . Consideremos, portanto, um modêlo de tunelamento com o qual tentaremos expli-car o comportamento apresentado por essas unidades.

Verificações posteriores (seção 5-2) vão mostrar que as junções p-n que estamos estudando são abruptas e têm o l<u>a</u> do n degenerado. Nessas condições, o perfil de energia potencial ao longo da barreira é parabólico e o campo elétrico é uma fun-ção linear da distância. Todavia, para efeito de cálculo de proba\_ bilidade de tunelamento de elétrons da banda de valência do lado p para a banda de condução do lado n, Moll<sup>(11)</sup> demonstrou que o êrro cometido é pequeno, se a junção p-n<sup>+</sup> fôr substituída por uma do tipo p-i-n. Neste tipo de junção (fig.5-5), onde se tem uma camada intermediária intrínseca, i, o campo elétrico é constante.

A corrente devido aos elétrons que, incidentes no tôpo da banda de valência, executam o tunelamento através da barreira, pode ser representada por<sup>(13)</sup>:

$$\mathbf{J} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{N}_{\mathbf{s}} \quad \text{WT} \tag{5-20}$$

onde v dá o número de oscilações por segundo de um elétron na banda de valência, N<sub>V</sub> é a densidade de elétrons na banda de va-lência, W é a largura da região de carga espacial. A probabilid<u>a</u> de de tunelamento T é dada por <sup>(14)</sup>

$$T = \exp \left[-4(2m_T)^{1/2} E_g^{3/2} / 3 qhE_m\right] \quad (5-21)$$

onde  $E_m \in o$  campo elétrico máximo em uma junção abrupta,  $p-n^+$  dado por 1/2

$$E_{m} = \left[\frac{2 q N_{A}(V_{D}-V)}{\epsilon \epsilon_{o}}\right] \quad (5-22)$$

-85-



FIG. 5:5 DIAGRAMA DE BANDAS DE UMA JUNÇÃO p-i-n<sup>+</sup> POLARIZAÇÃO REVERSA

Substituindo-se os diversos fatôres em (5-20), encontra-se para uma junção abrupta

I = Cte. 
$$(V_{D} - V) \exp[-A / \sqrt{V_{D} - V}]$$
 (5-23)

onde

$$A = \frac{4}{3\hbar} \sqrt{\frac{m_{\rm T} \ \epsilon \epsilon_{\rm O}}{N_{\rm A}}} \cdot V_{\rm g}^{3/2}$$
(5-24)

onde

$$v_g = \frac{E_g}{q}$$

Para verificar a conveniência dêste modêlo de tunelamento fizemos os gráficos de LI em função de  $(V_{\rm D}-V)^{-1/2}$ , à temperatura constante, para as unidades A201 A206 e A207 (figs.5-6, 5-7 e 5-8, respectivamente). Despreza-mos o têrmo  $(V_{D}-V)$ , por ser pequena a sua influência em relação ao têrmo exponencial. Os resultados com algumas características peculiares à cada unidade, foram retas, o que significa que 0 modêlo descreve ao menos qualitativamente o comportamento experimental dêsses diodos. Na comparação quantitativa, já não se verifica concordância. Enquanto o valor da constante A determinada a partir dos gráficos, é da ordem de 20  $v^{1/2}$ ,o seu valor teórico (expressão 5-24) é de aproximadamente 1000 V  $\frac{1}{2}$ . Tal discrepância parece indicar que o modêlo teórico é muito simplificado. Penley<sup>(15)</sup> demonstrou que se no interior de umabarreira de potencial existirem estados de energia permitidos, a probabilidade de tunelamento é muito maior. Assim em, nosso caso, se o tunelamento se verificasse através de diversas etapas, devido a estados na banda proibida, teríamos uma probabilidade de tunelamento maior, podendo justificar o menor valor de A encontrado.



---- 88 -----



---- 89 -----



-90-

Tentaremos agora explicar as diferenças individuais entre os três diodos. Na unidade A207(fig.5-8) o valor de A mostrou-se constante com a temperatura e a tensão, estando, nesse sentido, de acôrdo com a previsão teórica. Jána unidade A201 (fig.5-6) o valor de A apresenta-se proporcional ao inverso da temperatura. Através da expressão teórica de A, ape sar de V<sub>a</sub> diminuir ligeiramente com o aumento da temperatura , não é possível explicar tal variação. A existência de alguma corrente de geração na região de transição seria uma possível razão para tal comportamento, uma vez que êsse tipo de corrente varia com exp( $\frac{-Eg}{2}$ ). Em favor desta hipótese, nota-se que há evidência de alguma corrente de recombinação na regiãode transição, em polarização direta (fig.4-2). Na unidade A206 (fig.5-7), além da mesma variação com a temperatura, nota-se um aumento de A para tensões maiores. Este efeito, também veri ficado por Tyagi<sup>(10)</sup>, foi por êle explicado como proveniente da multiplicação por avalanche dos portadores que executam o tunelamento.

## 5.1-3.- Comentários.

a) As características I-V em polarização direta de várias unidades (figs.4-2 e 4-3 a 4-5) apresentam um dobramento para baixo. A explicação dêsse efeito parece estar na formação de um mau contato ôhmico. A junção de um metal (ouro) com o semicondutor tipo p pode formar uma barreira de potencial do tipo da fig.5-9a. Quando o diodo está polarizado no sentido direto, a referida junção fica submetida a uma polarização reversa. A característica corrente-tensão nessas junções seria dada por (16):

$$I = A.T^{2}. \exp \left[ \frac{2(n-1)}{n} \cdot \frac{q}{kT} \cdot V_{D} \left[ (1-V/V_{D})^{1/2} - 1 \right] \right] \cdot \frac{q}{kT} \exp \left[ \left( \frac{qV}{kT} \right) - 1 \right]$$
(5-25)

onde A é uma constante e  $n \ge 1$ Em polarização reversa, quando -V>  $V_n$ ,

$$I = A.T^{2}.exp \left[\frac{2(n-1)}{n}, \frac{q}{kT}(-V/V_{D})^{1/2}\right]$$
 (5-26)

A expressão (5-26) indica que a característica reversa da junção metal-semicondutor depende da temperatura com  $T^2$  e não chega a saturar. Aplicando ao nosso caso, a fig.5-9b mostra como a tensão (direta) na junção p-n mais a tensão (reversa) na junção metal-semicondutor podem ser somadas a uma determ<u>i</u> nada corrente, para reproduzir o efeito verificado naquelas unid<u>a</u> des.

Quando o semicondutor é degenerado, é muito maisfácil fazer contato ôhmico, pois a espessura da barreira de pote<u>n</u> cial é muito menor, tornando-se transparente aos portadores<sup>(17)</sup>. É o caso do diodo Al001 (fig-4-6), que não apresenta o efeito ver<u>i</u> ficado nos outros diodos.

Éstes comentários, apesar da concordância qualitativa com a experiência, são apenas uma tentativa de explicação, pois não se pode saber exatamente que fenômeno está ocorrendo.

b) Da discussão das secções 5-1-1 e 5-1-2, concluímos que a corrente nos diodos estudados ou tem origem em centros de geração recombinação na região de carga espacial, ou é uma corrente de tun<u>e</u>



FIG. 5:90 DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DE UMA JUNÇÃO METAL-SEMICONDUTOR P



lamento através de estados na banda proibida. Ambos os casos denotam a existência de estados na banda proibida. A origem dêsses estados não é conhecida.

Os centros de geração-recombinação, segundo Sah, Noyce e Shockley<sup>(1)</sup>, podem ser deslocamentos na rêde cristalina, átomos de impurezas localizados intersticialmente ou substitucio nalmente, ou defeitos de superfície. Os níveis de energia locali zados na banda proibida, e que possibilitam a corrente de excesso em diodos de túnel, teriam por origem principal, segundo Chynoweth, Feldmann e Logan<sup>(9)</sup>, distorções nas extremidades das bandas de energia, devido às grandes concentrações de impurezaspresentes. Essas distorções introduziriam "caudas" de níveis de níveis de energia na banda proibida. O fato de na mesma série de crescimento epitaxial alguns diodos apresentarem tunelamento-(corrente de excesso) (A201) e outros não (A208), parece indicar que em nosso caso, os estados que possibilitam tunelamento sejam causados por defeitos na estrutura cristalina. Assim, em determi nadas áreas do depósito, a densidade de defeitos seria maior que em outras áreas, talvez devido à condição de limpeza do substrato não ser uniforme.

# 5.2.- Capacitância em Função da Tensão.

Como vimos na seção anterior, os gráficos de  $-1/C_j^2-V$  para os diodos estudados, podem ser aproximados por uma reta (fig-4-14). Como o modêlo da capacitância de transição de - uma junção p-n abrupta prevê êsse mesmo tipo de comportamento, ou seja, (11)

$$\frac{1}{c_{j}^{2}} = \frac{2 (v_{D} - v)}{\varepsilon \varepsilon_{O} S^{2}} \cdot \frac{1}{N}$$
(5-27)

-94-

com

$$N = \frac{N_A N_D}{N_A + N_D}$$
(5-28)

podemos concluir que as junções que fabricamos são abruptas <sup>(18)</sup>. Essa teoria, apesar de usar a simplificação da hipótese da depleção, fornece um coeficiente angular  $d/dV(1/c_j^2)$  razoàvelmente correto <sup>(19)</sup>. De acôrdo com a expressão (5-27) a interseção do gráfico de  $1/c_j^2$  com o eixo  $1/c_j^2$  = zero fornece V=V<sub>D</sub>, potencial de difusão. Já esta determinação, porém, está sujeita a erros consideráveis, conforme verificado por Chang<sup>(19)</sup>, principa<u>k</u> mente se N<sub>A</sub>/N<sub>D</sub> ou N<sub>D</sub>/N<sub>A</sub> forem grandes.

O coeficiente angular determinado a partir de -(5-27) pode ser utilizado para determinar N através de

$$N = \frac{2}{q_{\varepsilon \varepsilon_0} S^2} \cdot \left[\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{c_1^2}\right)\right]^{-1}$$
(5-28)

A área S da junção foi determinada através de comparação ao micros cópio das medidas lineares da junção com uma medida conhecida. Acre ditamos que êste cálculo possa ter um êrro máximo da ordem de 20%- $S^2$  poderá ter, portanto, 40% de imprecisão. Os cálculos de N sempre forneceram valores próximos da concentração do substrato, o que leva a indicar que a concentração do depósito é muito maior que a do substrato.

Conhecido o valor de N, teòricamente seria possível calcular o valor de N<sub>D</sub> através de (5-28), pois a concentração N<sub>A</sub> do substrato é conhecida. Êste cálculo, por ser muito impreciso, não será realizado. No entanto, o conhecimento do potencial de difusão, V<sub>D</sub>, permite determinar N<sub>D</sub> através da relação<sup>(20)</sup>

$$v_{\rm D} = \frac{kT}{q} i_{\rm n} \frac{N_{\rm D} N_{\rm A}}{n_{\rm i}^2}$$
 (5-29)

Essa expressão pressupõe que sejam válidas as estatig ticas de Boltzmann e a hipótese da ionização total de impurezas.

De (5-29) retiramos

$$N_{\rm D} = \frac{n_{\rm i}^2}{N_{\rm A}} \cdot \exp\left(\frac{qV_{\rm D}}{kT}\right)$$
(5-30)

Determinamos V<sub>D</sub> pela interseção da parte retilínea da caracterís--tica linear corrente-tensão em polarização direta com o eixo I=0,-(ver apêndice 2).Encontramos:

série 2 - 
$$V_D = 0.8$$
 volts  $N_D = 1.4 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>  
série 3 -  $V_D = 0.8$  volts  $N_D = 6.9 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>  
série 4 -  $V_D = 0.9$  volts  $N_D = 1.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>

A concentração do depósito resultou degenerada, resultado que aceitamos, porém com alguma reserva, devido a aproximação envolvida no uso de (5-29). Além disso, um êrro de 5% no potencial de difusão de 0,8 volts pode ocasionar um êrro de quase uma ordem de grandeza no valor de  $N_p$ .

Devemos notar que, admitindo as concentrações acima, e utilizando a correção proposta por Chang<sup>(19)</sup> para o cálculo de - $V_D$ , o método  $1/C_j^2$  = zero de determinação do potencial de difusão fornece aproximadamente os mesmos resultados que o processo da característica linear corrente-tensão. Essa concordância, assegura, de acôrdo com o método de Opdorp<sup>(18)</sup>, que o perfil de distribuição de impurezas da junção abrupta não possui uma camada in--trínseca ou uma intercamada de alta contaminação, na região de carga espacial.

Finalmente, queremos observar que a capacitância dos diodos que testamos é independente da frequência na faixa de -100KHz a 5 MHz. Isto indica que são mínimos os efeitos de tempo de relaxação associados com o aprisionamento de portadores em esta dos na região de depleção<sup>(7)</sup>, nessa região de frequências.

### 5.3.- Efeitos Oticos.

A fotocorrente é originada pela absorção de fótons na região de transição, criando pares elétron-lacuna. São possíveis vários processos de absorção, envolvendo transições de elétrons da banda de valência para níveis doadores ionizados, transições de elétrons de impurezas aceitadoras ionizadas para a banda de condução, transições entre níveis de impurezas aceitadoras e doadoras e transições através de centros de geração-re espacial. combinação, situados na região de cargav Todos êstes processos implicam em energias de fótons inferiores ao intervalo de ener-gia da banda proibida do silício e têm relativamente pequena importância para a fotocorrente, como observamos no espectro da fig.4-16. Em nosso caso, a contribuição mais importante para 6 fotocorrente decorre das transições entre bandas, através de fótons de energia > 1,1 eV . O máximo do espectro de fotocorrentecorresponde a uma energia de 1,2 eV aproximadamente. Conforme demonstrado por Lapez e Anderson<sup>(21)</sup>, essa energía  $(hv_f)$  deve ser tal que

$$\alpha (hv_f) = \alpha_f = \frac{1}{d}$$
 (5-31)

sendo  $\alpha$  (h $\nu$ ) o coeficiente de absorção do material, função da frequência da radiação incidente e d a espessura do material a ser atravessada pela radiação antes de atingir a região de carga espacial.

Para energias maiores, a absorção nas regiões neutras torna-se muito grande, diminuindo assim a quantidade de fótons que chegam à região de transição, e em consequência, a fotocorrente.

## 5.4.- Comparações Com o Diodo Comercial BA100.

Estas comparações têm a finalidade apenas de situar algumas das características dos diodos que construímos em relação a um diodo comercial, o BA100. Êste é um diodo de silíc<u>i</u> o, fabricado segundo o que pudemos apurar, pelo processo de liga. As características dêste diodo, algumas das quais aparecem nas figs.4-7 e 4-15, resultaram semelhantes àquelas das unidades tipo A208. A distribuição de impurezas na junção é também do tipoabrupto, conforme verificamos pelo gráfico de  $1/C_j^2$  -V da fig.4-15. O mecanismo de corrente predominante no diodo BA100, em polarização direta, provàvelmente é o de recombinação através de centros de geração-recombinação situados na região da carga espacial, a julgar pelas características da fig.4-7. O valor do parâmetro n, tal como definido pela expressão (4-1), varia de 1,47 a 2,20,quan do a temperatura varia entre 300°K e 127°K, sendo, portanto, umavariação semelhante à do A208.

As características I-V em polarização reversa são também semelhantes às dêste último. Porém, enquanto a corrente reversa é da mesma ordem de grandeza, a tensão de ruptura no -BA100 é de aproximadamente 200 Volts em temperatura ambiente. Não conhecemos a resistividade do material utilizado no BA100, mas certamente a ruptura devido a efeitos de superfície ou defeitos cristalinos, deve ser menos importante neste último caso. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . V -

- 1.- C.T.Sah, R.N.Noyce e W.Shockley, "Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junctions Characteristics", Proc.IRE, 45, 1228 (1957).
- 2.- W.Shockley, "The Theory of P-N Junctions in Semiconductors and P-N Junction Transistors", Bell System Tech.J. <u>28</u>, 435 (1949).
- 3.- R.A.Smith, <u>Semiconductors</u> (Cambridge University Press, -London, 1959), cap.9, p. 324.
- 4.- A.S.Grove, <u>Physics and Technology of Semiconductor Devi-</u> <u>ces</u> (John Wiley and Sons, Inc. New York, 1967), cap.6, p.188.
- 5.- J.L.Moll, "The Evolution of the Theory for the Voltage Current Characteristic of P-N Junctions", Proc.IRE, <u>46</u>, 1076 (1958).
- 6.- M.Eisencraft, "Propriedades dos Diodos Eletroluminescen tes de Arseneto de Gálio Contaminado com Silício", tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da Uni versidade de São Paulo, em 1968.
- 7.- R.L.Anderson, G.Zeidenbergs, T.Huang, D.Boyce e M.Davis, "Heterojunction Devices", Second Annual Report NO RADC--AR2-66 (1967), Rome Air Development Center, New York.
- 8.- G.Zeidenbergs, "Si-GaP Heterojunctions"; Technical -Report TR-65-10, Syracuse University, Syracuse, New York 1965.
- 9.- A.G.Chyno weth, W.L.Feldmann e R.A.Logan, "Excess -Tunnel Current in Silicon Esaki Junctions", Phys.Rev. -<u>121</u>, 684 (1961).
- 11.- J.L.Moll, <u>Physics of Semiconductors</u> IMc Graw-Hill -Book Company, Inc. New York, 1964).
- 12.- J.A.Zuffo, "Contribuição ao Estudo dos Fenômenos -Transitórios da Avalanche de Coletor", tese de doutoramento apresentada à Escola Politécnica da Uni-versidade de São Paulo, em 1968.
- 13.- A.R.Riben e D.L.Leucht, "n Ge p GaAs Heterojunc-tions", Solid St.Electron, <u>9</u>, 1055 (1966).
- 14.- W.Franz, in: S.Flügge, Ed., <u>Handbuch der Physik</u>, -(Springer-Verlag, Berlin, 1956), Vol.17, p. 155.
- 15.- J.C.Penley, "Tunneling Through Thin Films with Traps", Phys.Rev.128, 596 (1962).
- 16.- C.R.Crowell e M.Sze, "Current Transport in Metal -Semiconductor Barriers", Solid St. Electron, <u>9</u>,1035 (1966).
- 17.- A.K.Jonscher, <u>Principles of Semiconductor Device</u> -<u>Operation</u> (G.Bell and Sons. LTD, London, 1960), cap.6, p.147.
- 18.- C.V.Opdorp, "Evaluation of Doping Profiles from Capacitance Measurements", Solid St. Electron, <u>11</u>, 397 -(1968).
- 19.- Y.F.Chang, "The Capacitance of P-N Junctions", Solid -St. Electron, <u>10</u>, 281 (1967).

- 20.- J.P.Mckelvey, <u>Solid-State and Semiconductor Physics</u> (Harper and Row Publishers, New York, 1966), Cap.12, p.393.
- 21.- A.Lopez e R.L. Anderson, "Photocurrent Spectra of -Ge-GaAs Heterojunctions", Solid St.Electron., 7,695-(1964).

.

· .

#### VI-CONCLUSÕES

Êste trabalho mostrou ser possível o crescimento epitaxial de silício sôbre silício utilizando telúrio como a-gente de transporte, em um sistema de ampola fechada, segundoo método descrito. Os diodos fabricados a partir das junções assim obtidas revelaram-se comparáveis, em muitos casos, a dio dos comerciais de silício.

Os mecanismos de condução de corrente nesses dio dos resultaram de duas espécies, principalmente: unidades em que a corrente é constituída por geração-recombinação atravésde centros de geração-recombinação na região de carga espacial e unidades em que predomina o tunelamento através de estados na banda proibida. Éstes estados foram atribuídos a defeitos cristalinos. A distribuição de impurezas na junção é abrupta,conforme característica do crescimento epitaxial.

Apesar das limitações da utilização de um sistema fechado, o método descrito, por sua simplicidade, parece -ter utilidade, pelo menos em escala de laboratório. Dessa forma é desejável melhorar a qualidade dos depósitos cristalinospela utilização de produtos químicos de maior pureza e um contrôle mais preciso do gradiente térmico. Uma compreensão melhor do processo de transporte, seria importante no contrôle de par<u>â</u> metros do crescimento epitaxial.

## APÊNDICE A

# DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA VARIAÇÃO DE V<sub>D</sub> COM A TEMPERATURA

O potencial de difusão é dado pela expressão<sup>(1)</sup>

$$V_{\rm D} = \frac{kT}{q} \cdot t_{\rm D} \frac{N_{\rm D}N_{\rm A}}{\frac{2}{n_{\rm 1}^2}}$$
(A-1)

que supõe válida a estatística de Boltzmann. Como em nosso caso a junção é degenerada no lado n, a aplicação de (A-1) envolve alguma aproximação.

 $\mathbf{v}_{\mathrm{D}} = \frac{\mathbf{k}\mathbf{T}}{\mathbf{q}} \begin{bmatrix} \mathbf{t}_{\mathrm{n}} \mathbf{N}_{\mathrm{D}} \mathbf{N}_{\mathrm{A}} - \mathbf{t}_{\mathrm{n}} \mathbf{G} \cdot \mathbf{T}^{3} \mathbf{e} \end{bmatrix}$ 

$$\mathbf{v}_{\mathrm{D}} = \frac{k\mathbf{T}}{q} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\iota}_{\mathrm{n}} & (\mathbf{N}_{\mathrm{D}}\mathbf{N}_{\mathrm{A}}) & - \boldsymbol{\iota}_{\mathrm{n}}\mathbf{n}_{\mathrm{i}}^{2} \end{bmatrix}$$
 (A-2)

Substituindo

$$n_{i} = 2 \left[ \left( \frac{2\pi (m_{p}m_{n})^{1/2} kT}{h^{2}} \right) \cdot e \right]$$
 (A-3)

vem:

onde

ż

G = 4 
$$\left[\frac{2\pi (m_p m_n)^{1/2} k}{h^2}\right]$$
 (A-5)

Supondo para E<sub>g</sub> uma variação linear com a temperatura<sup>(2)</sup>, isto é,

$$\mathbf{E}_{\mathbf{g}} = \mathbf{E}_{\mathbf{g}}^{\mathbf{0}} - \sqrt[4]{\mathbf{T}}$$
 (A-6)

kT

]

(A-4)

onde  $E_g^0$  é a extrapolação para  $\circ K$  do trecho linear da variação de  $E_g$  com a temperatura e f é o coeficiente de variação de - $E_g$  com a temperatura.

Vem:

e

$$\mathbf{v}_{\mathrm{D}} = \frac{kT}{q} \begin{bmatrix} \mathbf{z}_{\mathrm{n}} \ \mathbf{N}_{\mathrm{D}} \mathbf{N}_{\mathrm{A}} - \mathbf{z}_{\mathrm{n}} \ \mathbf{G} - 3\mathbf{z}_{\mathrm{n}} \ \mathbf{T} - \frac{\mathbf{v}_{\mathrm{D}}}{k} \end{bmatrix} + \frac{\mathbf{E}\mathbf{Q}}{q}$$
(A-7)

$$\frac{dV_D}{dT} = \frac{k}{q} \left[ \ell_n N_D N_A - \ell_n G - 3 \left( 1 + \ell_n T \right) - \frac{k}{k} \right] \quad (A-8)$$

Se considerarmos que  $t_n$ T varia numéricamente entre 5,0 e 6,3 no intervalo de temperatura de 150°K a 550°K, podemos fazer -T igual a um valor médio dentro dêsse intervalo, sem que isso afete sensivelmente os resultados. Nessas condições, a deriv<u>a</u> da de V<sub>D</sub> em relação à temperatura é aproximadamente constante, na gama de temperaturas considerada.

Portanto, podemos escrever

$$V_{\rm D} = V_{\rm D}^{\rm O} - \beta T \qquad (A-9)$$

onde  $V_D^O$  é a extrapolação linear de  $V_D$  desde a temperatura ambiente, até 0°K, dado por  $V_D^O = \frac{E_Q^O}{q}$ 

e  $\beta$  é o coeficiente linear de variação de V<sub>D</sub> com a temperatura, dado por:

$$\beta = -\frac{k}{q} \left[ t_n N_D N_A - t_n G - 3 (1 + t_n \overline{T}) - \frac{k}{k} \right] \quad (A-10)$$

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . A -

- 1.- J.P.Mckelvey, <u>Solid-State and Semiconductor Physics</u> (Harper & Row - Publishers, New York, 1966), Cap.12 p. 393.
- 2.- R.A.Smith, <u>Semiconductors</u> (Cambridge University Press, London, 1959), Cap.<u>9</u>, p.324.



FIG. B:1 MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE DIFUSÃO V<sub>D</sub> A PARTIR DA CARACTERÍSTICA DIRETA

### APENDICE B

### DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE DIFUSÃO

O potencial de difusão  $V_D$  pode ser determinado pela interseção da extrapolação para I=0 da parte retilínea da característica linear I-V em polarização direta. De fato , a tensão aplicada ao diodo, V , é igual à soma da queda de potencial na junção ,  $V_j$ , mais a queda na resistência série -Rs do diodo. No limite, quando  $V_j \longrightarrow V_D$ , admitindo que não ocorra alta injeção, a corrente no diodo seria limitada apenas por Rs. Nessas condições, teríamos:

$$V \approx V_D + I Rs$$
 (B-1)

constituindo a característica I-V do diodo. Essa reta, extrapo lada para I=0, fornece  $V=V_D$ , conforme a fig.B-1. Esta explicação é apenas uma justificação formal do processo e inclui a hipótese de que não haja aquecimento da junção.