

"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DIFUSÃO DE ZINCO E CÁDMIO EM
InP E O COMPOSTO QUATERNÁRIO $\text{In}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}_{0,08}\text{P}_{0,92}$ "

Nelson Luiz Tesser Júnior

Orientador: Prof. Mauro Monteiro G. Carvalho

Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
pelo aluno Nelson Tesser Júnior e
aprovada pela comissão julgadora

25/3/86

Mauro M. G. de Carvalho

Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do Título
de Mestre em Física.

Março, 1986

Agradecimentos

À Deus.

À minha família, pelo carinho, estímulo e exemplo de luta, e a quem dedico este trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauro Monteiro G. Carvalho, pela orientação.

À Gilda e ao Elieirmes, por todo apoio e amizade.

Ao Paulão Rosas e ao César, especialmente.

Ao meu irmão, que se dispôs a datilografar este trabalho.

Ao Fernando, pelas medidas no Polaron.

À todo pessoal do LPD, pela amizade, ajuda e "alugações", em especial ao Totô.

À FAPESP e à TELEBRÁS, pelo auxílio financeiro.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I	
I.1- Introdução	2
I.2- Primeira e segunda leis de Fick	2
I.3- Coeficiente de difusão dependente da concentração	6
I.4- Dependência da profundidade da junção com o tempo	8
I.5- Variação da profundidade da junção com a temperatura	11
CAPÍTULO II	
II.1- Introdução	14
II.2- Sistema de difusão	14
II.2.1- Forno de difusão	14
II.2.2- Calibração do sistema	17
II.2.3- Preparação do cristal	18
II.2.4- Sistema de vácuo	22
II.3- Métodos de medidas utilizados	23
II.3.1- Medida da concentração através do Efeito Hall	24

II.3.2-	Método da junção p-n	27
II.3.3-	Obtenção do perfil de difusão através do Efeito Hall	28
II.3.4-	CV-eletroquímico	30
II.3.5-	Programas computacionais	31
CAPÍTULO III		
III.1-	Introdução	33
III.2-	Medidas da profundidade da junção versus tempo	34
III.3-	Medidas da profundidade da junção versus temperatura	38
III.4-	Perfis de difusão de Cd em InP e InGaAsP	40
III.5-	Perfis de difusão de Zn em InGaAsP	50
CONCLUSÃO		59
APÊNDICE 1		61
APÊNDICE 2		63
APÊNDICE 3		65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		70

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, sistemas InGaAsP-InP têm mostrado serem de grande interesse na fabricação de dispositivos como LEDs, LASERs, detetores^(19,20,21), circuitos integrados etc. Estes avançados dispositivos requerem um controle preciso da concentração de portadores e átomos de impurezas bem como da posição da junção p-n. A difusão de elementos do grupo II, principalmente Zn e Cd, em InP e InGaAsP é uma das chaves tecnológicas na fabricação de tais dispositivos. A liga $\text{In}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}_{0,08}\text{P}_{0,92}$ que estudamos, é utilizada como camada confinante na fabricação de Lasers, sendo a mais espessa, onde o perfil de difusão de portadores torna-se importante.

Neste trabalho nos dedicamos ao estudo da difusão de Zinco e Cádmio nos materiais supracitados, onde utilizamos o método da ampola selada.

Na primeira parte do trabalho, introduzimos a lei que rege a maioria dos processos de difusão, ou seja, a Lei de Fick, e analisamos algumas de suas conseqüências.

No capítulo II mostramos o sistema de difusão utilizado e descrevemos detalhadamente os ajustes feitos. Também mencionamos os métodos de medidas de difusão que utilizamos.

No capítulo III apresentamos os resultados obtidos e as discussões.

O capítulo IV dedicamos à conclusão e sugestões de uma possível continuação deste trabalho.

C A P Í T U L O I

I.1- INTRODUÇÃO

Difusão, de uma maneira simples, é a redistribuição de matéria de forma a diminuir o gradiente de concentração. É comumente ilustrada pelo experimento clássico no qual uma pequena quantidade de líquido colorido é introduzida em uma coluna de água. A nítida divisão entre o líquido colorido e a água gradualmente desaparece, ficando a coluna, após um certo tempo, uniformemente colorida. O experimento mostra que, em um sistema onde as partículas podem se mover de maneira aleatória, o resultado final é a eliminação do gradiente de concentração. Diz-se/que o líquido colorido se difundiu na água. A rigor, as partículas irão se difundir se existir um gradiente de potencial químico (Apêndice 1).

Foi Fick (1855) quem pela primeira vez estabeleceu as leis da difusão da matéria.

Neste capítulo estudaremos brevemente estas leis e suas conseqüências.

I.2- PRIMEIRA E SEGUNDA LEIS DE FICK

A teoria matemática da difusão é baseada na hipótese de que o fluxo de partículas difundentes através de uma unidade de área, em um meio isotrópico, é proporcional à intensidade do gradiente de concentração normal à esta área. Assim, se o eixo x é escolhido como a direção do gradiente de concentração, o fluxo de partículas na direção x , (J_x) , é dado por:

$$J_x = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.1)$$

onde: C é a concentração de partículas difundentes, x é a coordenada espacial normal à área e D é a constante de proporcionalidade, geralmente chamada de coeficiente de difusão. Tal coeficiente expressa a facilidade ou dificuldade do átomo em difundir-se. Se C é expresso em termos do número de átomos por cm^3 , então a unidade de J_x é $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e de D é cm^2s^{-1} . O sinal negativo na equação (1.1) indica que o fluxo de partículas é no sentido do maior para o menor valor da concentração. A equação (1.1) pode ser escrita de um modo mais geral expressando o fluxo como um vetor \vec{J} , sendo que, se o meio não for isotrópico D é um tensor:

$$\vec{J} = - D \nabla C \quad (1.2)$$

Esta equação é conhecida como Primeira Lei de Fick.

A equação diferencial fundamental da difusão é obtida aplicando-se a condição de continuidade na equação (1.1).

Considere o fluxo do material difundente através/ de um elemento de volume $\Delta x \Delta y \Delta z$, como mostra a figura (1.1).

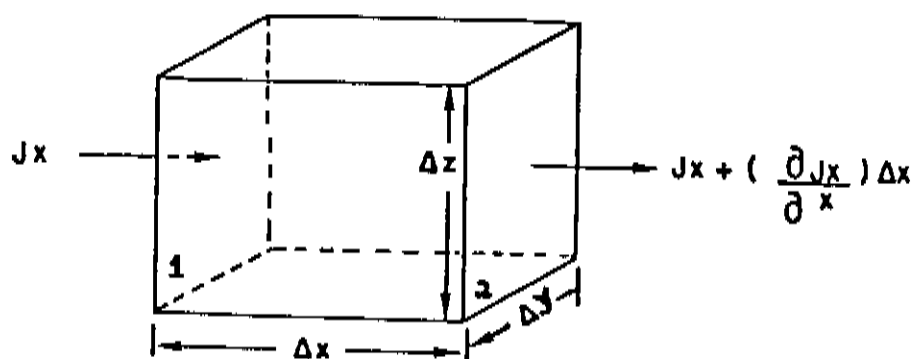


Figura (1.1)- Fluxo do material difundente na direção x através de um elemento de volume.

Por simplicidade consideremos apenas o fluxo na direção x. O argumento da continuidade é simplesmente: a taxa de material acumulado no elemento de volume é igual à taxa que entra menos a taxa que sai. A taxa de material acumulado é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \times \text{elemento de volume} = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (1.3)$$

O número de partículas que entram no plano 1 é

$$J_x \Delta y \Delta z$$

O número de partículas que saem através do plano 2 é

$$\left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z$$

A quantidade acumulada é o que entra no plano 1 menos o que sai no plano 2

$$J_x \Delta y \Delta z - \left(J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \right) \Delta y \Delta z = - \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta V \quad (1.4)$$

Igualando (1.3) e (1.4), e considerando (1.1), temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1.5)$$

A equação (1.5) é chamada de Segunda Lei de Fick e, se D for constante, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.6)$$

As soluções matemáticas da equação (1.5) dependem das condições de contorno que são determinadas pelas condições físicas de cada experimento.

Duas situações de difusão são comumente encontradas. A primeira corresponde ao caso de um filme fino depositado/sobre uma superfície semicondutora, onde o filme é a fonte de difusão. Aqui, a solução^(1,2) da equação de Fick é dada por:

$$C(x) = \frac{A}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.7)$$

onde: C - é a concentração

A - é uma constante

t - é o tempo de difusão

D - é o coeficiente de difusão

x - é a distância a partir da superfície

A outra situação é aquela na qual o semiconductor fica cercado pela pressão de vapor do dopante no decorrer da difusão. Agora, a solução^(1,2) encontrada é do tipo:

$$C(x) = C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \quad (1.8)$$

onde: C₀ - é a concentração superficial

erfc - é função erro complementar

Nos dois casos acima o coeficiente de difusão é constante, sendo possível encontrar uma expressão analítica para C(x,t) e podendo então calcular D. No caso em que D não é constante, não podemos obter uma expressão para C(x,t) mas, sob certas condições é possível, a partir do perfil de difusão, encontrar uma função D(C).

I.3- COEFICIENTE DE DIFUSÃO DEPENDENTE DA CONCENTRAÇÃO

Em muitas situações os perfis de difusão são anômalos^(3,9) e não podem ser previstos teoricamente. Nestes casos não podemos tomar o coeficiente de difusão como constante, e a equação (1.5) não tem solução tipo (1.7) ou (1.8). Mas é possível, sob certas/circunstâncias, obter uma relação para D partindo de um gráfico da concentração versus a profundidade, obtido experimentalmente. Estas circunstâncias, que são muito comuns, são: a) O coeficiente de difusão deve ser uma função apenas da concentração, isto é, $D = D(C)$; b) As condições de contorno iniciais devem poder serem escritas em termos da variável $\eta = x/t^{1/2}$. Estas considerações foram propostas por Boltzmann-Matano e quando utilizadas reduzem a equação (1.5) a uma equação diferencial homogênea.

Uma situação em que nos valem estas considerações é aquela na qual o semiconductor é aquecido na presença do vapor do material dopante, e cuja pressão de vapor é mantida constante durante o processo. As condições de contorno podem então serem escritas como:

$$C = C_0 \quad \text{para } x < 0, \quad t = 0 \quad \rightarrow \quad \eta = -\infty$$

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

Assim, tomemos a Segunda Lei de Fick para um coeficiente de difusão dependente da concentração

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D(C) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \quad (1.9)$$

Introduzindo a variável η e utilizando a regra da cadeia temos:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{t^{1/2}} \frac{dC}{d\eta}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = - \frac{x}{2t^{-3/2}} \frac{dC}{d\eta}$$

Substituindo as relações acima em (1.9) obtemos:

$$- \frac{1}{2} \eta \frac{dC}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D \frac{dC}{d\eta} \right) \quad (1.10)$$

Ficando tanto a equação diferencial quanto as condições de contorno expressas em termos de uma variável. A equação (1.10) pode ser integrada com respeito a η entre $C = 0$ e $C = C'$, onde C' é qualquer valor entre zero e C_0 , isto é, $0 < C' < C_0$:

$$- \frac{1}{2} \int_0^{C'} \eta \, dC = \left[D \frac{dC}{d\eta} \right]_{C=0}^{C=C'} \quad (1.11)$$

Uma vez que os perfis são traçados para tempos fixos, t é uma constante. Quando x e t são colocados no lugar de η em (1.11), temos:

$$- \frac{1}{2} \int_0^{C'} x \, dC = Dt \left[\frac{dC}{dx} \right]_{C=0}^{C=C'} \quad (1.12)$$

Sendo $\frac{dC}{dx} = 0$ em $C = 0$ e, rearranjando (1.12), temos:

$$D(C') = - \frac{1}{2t} \frac{1}{\frac{dC}{dx} \Big|_{C=C'}} \int_0^{C'} x \, dC \quad (1.13)$$

A partir de (1.13) podemos calcular o valor de $D(C')$, pois todas as quantidades do lado direito da equação podem ser obtidas do perfil de difusão. Se o cálculo for feito para vários valores de C' , uma curva de D versus C pode ser traçada.

I.4- DEPENDÊNCIA DA PROFUNDIDADE DA JUNÇÃO COM O TEMPO

A profundidade de uma junção p-n, x_j , pode ser determinada resolvendo-se a equação de difusão

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Se D é uma constante, a equação de Fick pode ser resolvida analiticamente e tem solução erro complementar ou uma gaussiana, como visto anteriormente. Neste caso a dependência de x_j com t pode ser obtida facilmente. Quando D depende de C, esta equação não pode ser resolvida por métodos analíticos.

Consideremos a situação de difusão em um meio semi-infinito com uma fonte de difusão infinita onde a concentração superficial é constante, C_0 . Consideremos também que o coeficiente de difusão é dependente da concentração do dopante e que, segundo Chang⁽⁴⁾, pode ser expresso, para um dado C, em termos da razão C/C₀ como na equação

$$D = D_0 f \left(\frac{C}{C_0} \right) \tag{1.14}$$

onde na superfície quando $C = C_0$, $f(1) = 1$ ficando $D = D_0$. Consideremos que D decresce a baixas concentrações, isto é, para $C \ll C_0$ temos que $f \ll 1$ dando $D \ll D_0$. Substituindo a relação (1.14) na equação de difusão temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_0 f \left(\frac{C}{C_0} \right) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \tag{1.15}$$

Se fizermos uma transformação similar à de Boltzmann onde

$$y = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \quad (1.16)$$

e introduzirmos a variável $z = C/C_0$, temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_0 f(z) \frac{\partial C}{\partial x} \right\} \quad (1.17)$$

Consideremos as relações abaixo:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{d}{dy} \frac{\partial y}{\partial x} \quad + \quad \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{D_0 t}} \frac{d}{dy}$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{dy} \frac{\partial y}{\partial x} \quad + \quad \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{D_0 t}} \frac{dC}{dy}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{dy} \frac{\partial y}{\partial t} \quad + \quad \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{x}{4t\sqrt{D_0 t}} \frac{dC}{dy}$$

que colocadas na equação (1.17) dão:

$$- 2y \frac{dC}{dy} = \frac{d}{dy} \left\{ f(z) \frac{dC}{dy} \right\} \quad (1.18)$$

Como $C = C_0 z$ temos:

$$- 2y \frac{dz}{dy} = \frac{d}{dy} \left\{ f(z) \frac{dz}{dy} \right\} \quad (1.19)$$

Embora esta equação não possa ser resolvida analiticamente, ela deve ter uma solução da forma $z = f_1(y)$, ou seja:

$$\frac{C}{C_0} = f_1 \left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \quad (1.20)$$

Se à profundidade x_j a concentração é C_j , e então temos:

$$\frac{C_j}{C_0} = f_1 \left(\frac{x_j}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \quad (1.21)$$

Podemos ainda reescrever (1.21) explicitando x_j :

$$x_j = 2\sqrt{D_0 t} f_2 \left(\frac{C_j}{C_0} \right) \quad (1.22)$$

onde a função f_2 é a inversa de f_1 , sendo ambas não conhecidas. Mas, do perfil de difusão, sabemos que f_1 tem uma forma abrupta uma vez que assumimos que D decresce com a concentração. Quando C_j é algumas ordens de grandeza menor que C_0 , a função f_1 decresce muito rapidamente e a função f_2 tem uma variação lenta. Se a variação de f_2 for suficientemente lenta, a equação (1.22) pode ser aproximada para:

$$x_j = A\sqrt{D_0 t} \quad (1.23)$$

onde A é uma constante. Da relação (1.23) temos que x_j depende de D_0 que por sua vez depende de outras variáveis como temperatura, concentração superficial, concentração de vacâncias etc. Então, se vários experimentos são feitos mantendo-se todos os parâmetros de difusão iguais e variando-se apenas o tempo, podemos esperar uma proporcionalidade do tipo:

$$x_j \sim \sqrt{t} \quad (1.24)$$

Verificando-se esta relação podemos saber se o processo de difusão, sob as circunstâncias mencionadas, obedece ou não à Lei de Fick. Além disso, se fazemos gráficos de C versus x/\sqrt{t} eles devem coincidir dentro do erro experimental. Se isso não acontecer, então algum processo que depende do tempo está ocorrendo, e D torna-se dependente do tempo. Neste caso o método de análise de Boltzmann-Matano descrito no item... (1.3) não pode ser analisado.

1.5- VARIAÇÃO DA PROFUNDIDADE DA JUNÇÃO COM A TEMPERATURA

Consideremos um processo de difusão no qual simultaneamente estão envolvidos ambas as espécies de átomos difundentes, intersticial e substitucional. O átomo intersticial tem uma velocidade de difusão muito maior que o átomo substitucional, dominando o processo; apenas uma pequena fração dos átomos difundentes existe intersticialmente. Este mecanismo foi proposto pela primeira vez por Frank e Turnbull⁽⁵⁾ para explicar a difusão de cobre em germânio. Longini⁽⁶⁾ também propôs este modelo para explicar a difusão de zinco em GaAs. Mais tarde observou-se que este mecanismo explicava suficientemente bem a difusão de zinco na maioria dos compostos III-V^(3,7) (GaAs, GaP, InP e InAs).

A expressão do coeficiente de difusão derivado deste modelo pode ser escrito⁽⁸⁾ como:

$$D = A_1 K C^n \quad (1.25)$$

onde: A_1 - é uma constante

$$K = D_i \cdot (K_1/V)$$

D_i - é o coeficiente de difusão intersticial

V - é a concentração de vacâncias da rede com a qual o átomo intersticial reage e torna-se substitucional

K_1 - é a constante de equilíbrio

C^n - é dependência de D com a concentração

O valor de \underline{n} depende das considerações feitas a cerca do estado de carga do átomo intersticial bem como da espécie substitucional. Isto é, \underline{n} está relacionado com o grau de ionização dos átomos envolvidos no processo de difusão. Comparando a equação (1.25) com a equação (1.14) podemos escrever: $D_0 = A_1 K C_0^n$ e conseqüentemente

$$f \left(\frac{C}{C_0} \right) = \left(\frac{C}{C_0} \right)^n \quad (1.26)$$

Levando o valor de D_0 na equação (1.23), de x_j obtemos:

$$x_j = A_2 (Kt)^{1/2} C_0^{n/2} \quad (1.27)$$

Da relação (1.27) a profundidade da junção depende da temperatura (T) através de K e C_0 . A dependência de K com T segue uma função exponencial, uma vez que K_1 varia exponencialmente / com T (Apêndice 2). A dependência de C_0 com T , em geral, não é única. Ela pode variar a uma dada temperatura variando a pressão de vapor do dopante. Entretanto, se a fonte de difusão for mantida constante, o valor de C_0 é o valor da solubilidade sólida que é determinada unicamente pela temperatura⁽³⁾. Portan-

to, definindo um único expoente podemos escrever (1.27) da seguinte forma:

$$x_j = A_3 \sqrt{t} \exp\left(-\frac{E_d}{KT}\right) \quad (1.28)$$

E_d é definido como a energia de ativação que é necessária para que o átomo difundente vença a barreira de potencial imposta / pelos átomos da rede, e pode ser obtida a partir de um gráfico de x_j/\sqrt{t} versus $1/T$.

C A P Í T U L O I I

II.1- INTRODUÇÃO

O método de difusão por nós utilizado é comumente conhecido pelo nome de difusão em ampola selada. O cristal é previamente preparado e colocado, juntamente com a fonte de difusão, dentro de uma ampola de quartzo. O conjunto é levado a um sistema de vácuo até atingir a pressão desejada quando então, a ampola é selada e introduzida em um forno com temperatura controlada durante um tempo pré-fixado.

Neste capítulo veremos o sistema de difusão e os métodos de medidas por nós utilizados.

II.2- SISTEMA DE DIFUSÃO

II.2.1- Forno de difusão

O forno utilizado para fazer os experimentos é cilíndrico e de cerâmica, revestido externamente com inox. Ele é dividido em três zonas de aquecimento resistivo independentes. Tem 82 centímetros de comprimento, 30 centímetros de diâmetro externo e em seu centro há um vão livre de 6,5 centímetros de diâmetro. No centro deste vão foi colocado um tubo de quartzo de 1,6 centímetros de diâmetro que vai de um lado a outro do forno, estando fixo por dois suportes de cobre com altura ajustável.

É através deste tubo que se introduz a ampola de difusão no interior do forno. Para introduzir a ampola foi construída uma barquinha que é fixa a uma vara, sendo ambas de quartzo. A ampola é colocada dentro da barquinha e empurrada

para o interior do forno. Também foi construído um carrinho sobre o qual o forno está apoiado. O carrinho pode deslizar sobre trilhos, sendo um modo alternativo de introduzir a ampola no forno. Um esquema do forno está mostrado na figura (2.1).

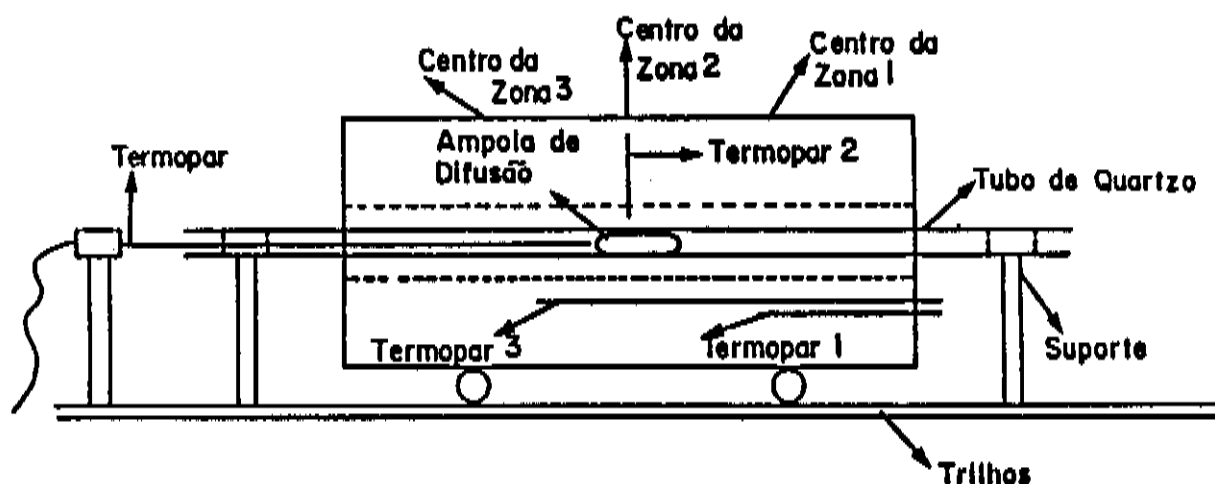


Figura (2.1)- Esquema do forno de difusão.

O controlador de temperatura utilizado é dividido, basicamente, em duas partes. Uma delas, que tem por função/processar os sinais, é composta por três "cabeças" importadas da marca Barber-Colman série 520, sendo uma principal (Master) e duas escravas (Slave). As duas "cabeças" escravas funcionam à temperatura registrada na "cabeça" principal com uma variação ajustável de mais ou menos 5%. A segunda parte é a de potência, que foi projetada pelo engenheiro do grupo e montada por nós. A parte de potência foi montada com componentes inteiramente nacionais. O controlador funciona do seguinte modo: a cada "cabeça" está ligado um termopar que por sua vez está posicionado em uma zona do forno, estando a "cabeça" principal ligada à zona cen-

tral. A cada instante estes termopares lêm a temperatura em suas respectivas zonas e, nas "cabeças", é feita a comparação entre a temperatura lida e a marcada nos diais. Se a temperatura/lida for menor que a desejada, é enviado um sinal à parte de potência do controlador que por sua vez manda mais corrente ao forno.

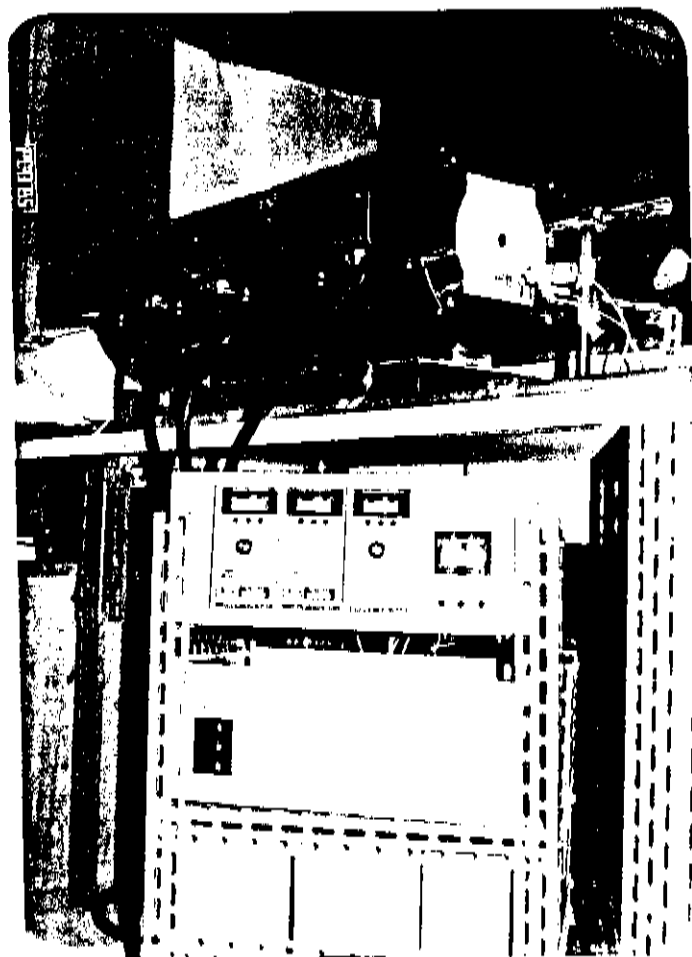


Figura (2.2)- Na figura vemos o forno ligado ao controlador de temperatura.

II.2.2- Calibração do sistema

Após a montagem e ligação do controlador ao forno iniciamos a fase de calibração.

É importante que a temperatura no interior do forno seja a mais estável possível. Para tanto foi necessário estabilizarmos ao máximo a temperatura no interior de cada região independentemente. Fizemos isto ligando uma zona de cada vez, e ao termopar posicionado no centro desta zona conectamos um registrador de temperatura. Através dos controles proporcional, integrativo e derivativo de cada "cabeça", fizemos ajustes até obtermos uma estabilidade de $\pm 0,3$ °C; que em se tratando de um forno de grande massa térmica como este, é um resultado muito bom.

Resolvido o problema da oscilação, preocupamo-nos em obter uma região ao longo do forno com temperatura constante, onde seria colocada a ampola de difusão.

Inicialmente fixamos a temperatura da "cabeça" principal e ajustamos as "cabeças" escravas para funcionarem a 100%. Através de um termopar ligado a um termômetro, medimos a temperatura de um lado ao outro do forno em intervalos de 1 centímetro, sendo que a cada passo do termopar esperava-se 2 minutos até a temperatura estabilizar. Com estes dados levantamos um perfil de temperatura. Sucessivos perfis foram obtidos e para cada um fazíamos um novo ajuste nas porcentagens das "cabeças" escravas. Após cada ajuste esperávamos cerca de 6 horas para que a temperatura estabilizasse. Depois de tirarmos alguns perfis notamos que não seria possível obter uma região plana com os termopares posicionados no centro de cada zona. Então, sem mexer na zona central, fizemos 2 termopares, um para

cada zona lateral, e os colocamos no forno através de um furo (com diâmetro um pouco menor que 1 centímetro) que há na cerâmica logo abaixo do vão livre, e que vai de um lado ao outro do forno. Desta forma, variando a posição dos termopares ao longo do forno, e os ajustes das porcentagens, o perfil foi ficando cada vez mais plano. Após algumas dezenas de tentativas conseguimos um perfil satisfatório. Obtivemos uma região com 9 centímetros de comprimento onde a temperatura varia... 0,8 °C. Este comprimento já é suficiente uma vez que a ampola de difusão mede 7 centímetros. Um perfil para a temperatura de 551 °C está mostrada na figura (2.4).

Convém assinalar que foi despendido muito tempo na fase de montagem e ajuste do sistema; isto porque algumas vezes o controlador apresentou problemas técnicos de difícil solução, além do ajuste do perfil ter sido feito na base de tentativas.

II.2.3- Preparação do cristal

O cristal, antes da difusão, passa por uma limpeza. Pouco antes de ser colocado na ampola ele é enxaguado durante alguns minutos em tricloro, acetona, metanol e isopropanol nesta seqüência. E em seguida secamos com um jato de nitrogênio. No caso do InP, antes do procedimento de limpeza, fazemos um polimento químico com Bromina (2% de Br + 98% metanol). Este polimento tem a finalidade de deixar a superfície do cristal plana.

A ampola de difusão utilizada é um tubo cilíndrico de quartzo com comprimento de aproximadamente 11 centímetros tendo diâmetro interno igual a 10 milímetros. Ela tem um estrangulamento que fica a 2 centímetros da extremidade, formando um compartimento onde fica depositada uma mini-ampola,

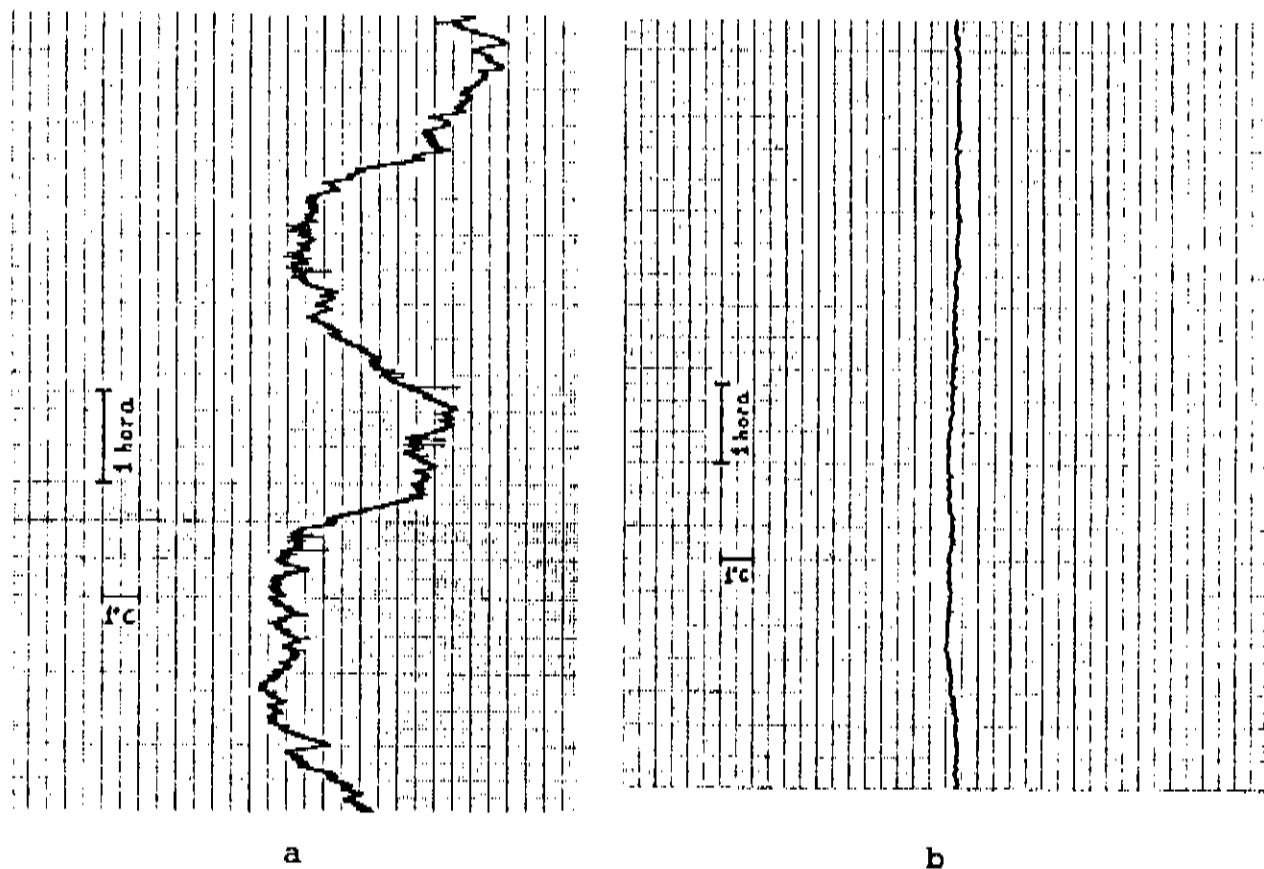


Figura (2.3)- Oscilação da temperatura em um ponto fixo -

a) antes dos ajustes

b) depois dos ajustes, variando $\pm 0,3$ °C.

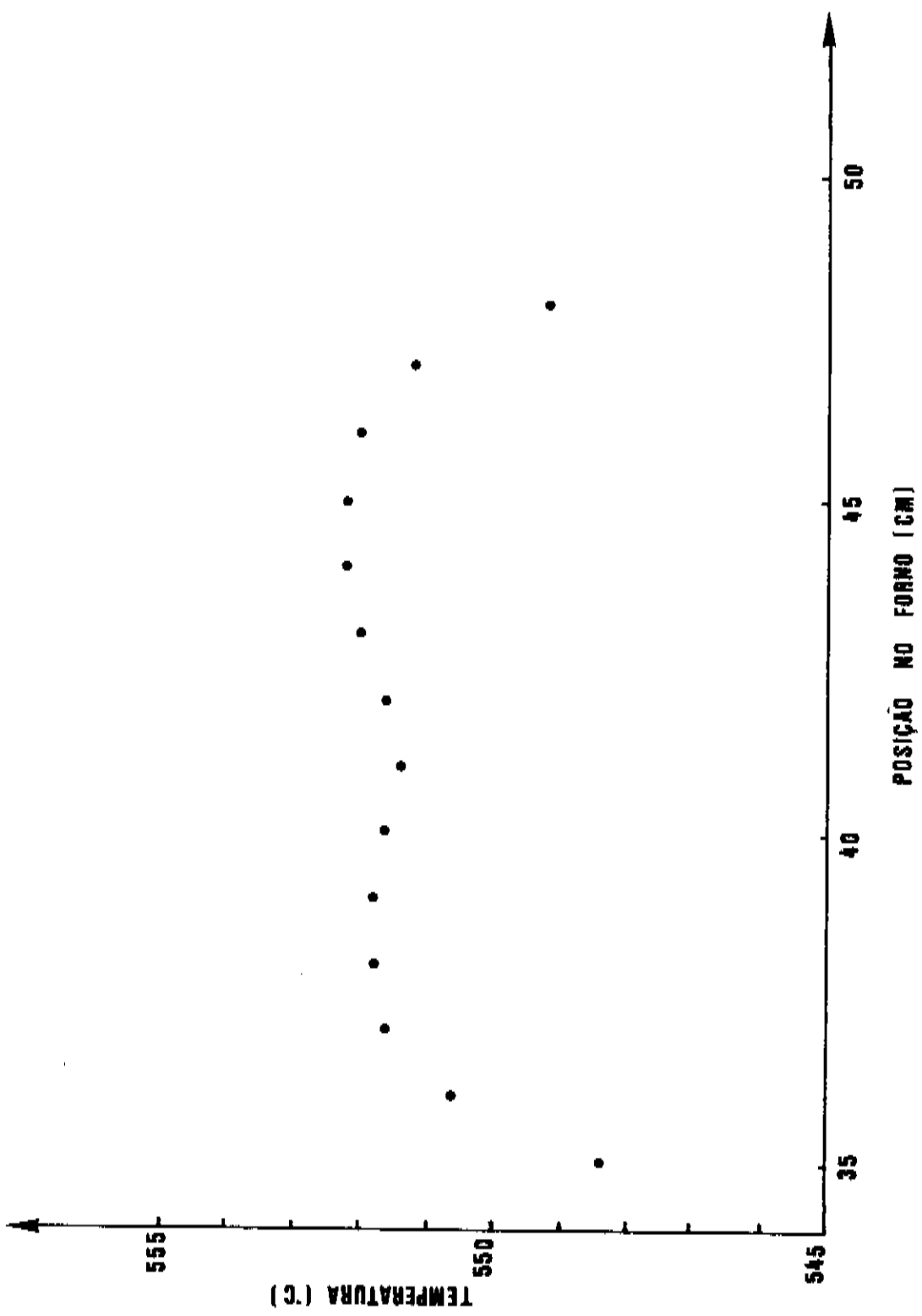


Figura (2.4) - Perfil de temperatura do forno de difusão. A variação da temperatura é de 0,8 °C em 9 cm. A ampola é colocada entre a posição 38 e a 45.

que tem o material que irá difundir-se no cristal. A mini-ampola é de quartzo, tem um comprimento aproximado de 1,5 centímetros e diâmetro interno de 1,8 milímetros. É por meio desta que se introduz a fonte no interior da ampola. A necessidade/ de utilizá-la é para que a fonte de difusão, que é um pó, não se prenda nas paredes da ampola. Esta precaução é tomada porque, devido à alta temperatura necessária para selar a ampola, a fonte de difusão poderia ter uma pré-evaporação, o que não seria conveniente. A fonte é pesada em uma balança eletrônica da marca Mettler modelo H35AR com precisão de 10^{-4} g.

Dentro da ampola também existe um tarugo de quartzo com comprimento aproximado de 2,5 centímetros e um diâmetro um pouco menor que o da ampola, 8 milímetros. Um esquema do conjunto está mostrado na figura (2.5).

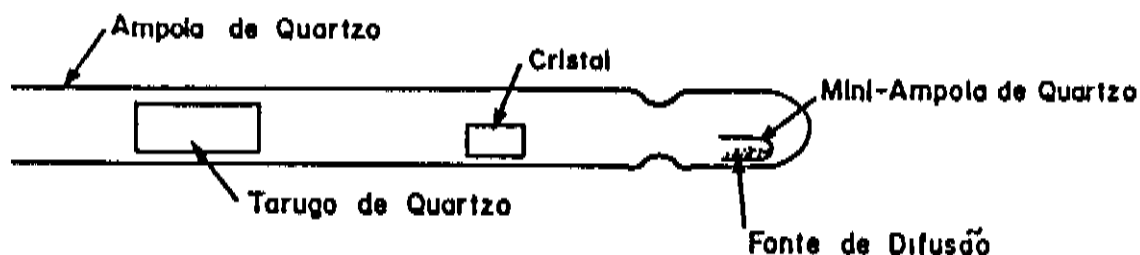


Figura (2.5)- Esquema da ampola de difusão contendo o tarugo, o cristal e a mini-ampola com a fonte de difusão.

A função do tarugo é ajudar na selagem da ampola. Sem ele, haveria o risco da parede ser sugada disformemente, devido ao alto vácuo, podendo originar um vazamento. A ampola, a mini-ampola e o tarugo são lavados 3 a 4 vezes com ácido fluorídrico e enxaguados com água deionizada. Para secar, eles são aquecidos com um maçarico a GLP a 800°C . Em seguida, para proporcionar uma melhor secagem e um melhor degasamento, o conjunto é levado ao sistema de vácuo e é novamente aquecido.

II.2.4- Sistema de vácuo

Depois de todo o procedimento de limpeza, colocamos a fonte, o cristal e o tarugo de quartzo dentro da ampola e levamos ao sistema de vácuo. Um esquema da situação está mostrado na figura (2.6).

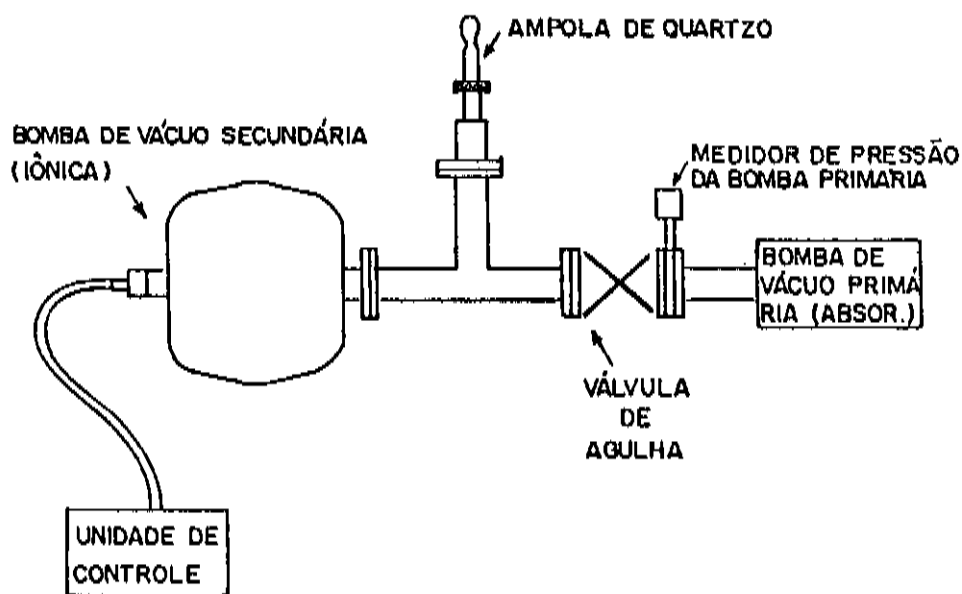


Figura (2.6)- Esquema do sistema de vácuo utilizado na difusão.

O sistema consiste de duas bombas de vácuo sendo uma de adsorção e outra iônica. A bomba de adsorção é basicamente uma garrafa de aço inoxidável contendo uma substância (no nosso caso Molecular Sieve) que à baixa temperatura tem a propriedade de adsorver as partículas de gás existentes à sua volta. O conjunto quando mergulhado em nitrogênio produz um vácuo da ordem de 10^{-4} Torr. Este vácuo é chamado primário e é necessário para a bomba iônica entrar em funcionamento.

A bomba iônica é feita de duas placas de titânio nas quais é aplicada uma diferença de potencial de aproximadamente 3500 Volts. A diferença de potencial faz com que as partículas de titânio sejam arrancadas e aceleradas chocando-se com os gases existentes entre as placas, ionizando-os. Uma vez ionizados, os gases são atraídos pelas placas carregadas/onde ficam presos. A pressão pode chegar a 10^{-8} Torr. Ambas / as bombas são da companhia Varian, a de adsorção é modelo.... 941-651 e a iônica modelo 9210062.

A escolha deste sistema é pelo fato de precisarmos de um vácuo seco ou limpo, sem contaminação de óleo.

Após atingir a pressão de 10^{-6} Torr, selamos a ampola com um maçarico e a levamos ao forno para iniciar a difusão.

Depois da selagem a ampola fica com 7 centímetros de comprimento. É por isto que um perfil de temperatura/plano de 9 centímetros é suficiente.

II.3- MÉTODOS DE MEDIDAS UTILIZADOS

Nesta seção apresentamos os métodos de medidas por nós utilizados.

A técnica de medida por Efeito Hall nos permite conhecer a concentração líquida de portadores, conhecida a espessura do cristal. Esta técnica possibilitou medir a concentração das camadas de InGaAsP que foram crescidas sobre substratos de InP semi-isolantes. Também utilizamos o Efeito Hall para a obtenção do perfil de portadores.

Outra técnica utilizada é a da junção p-n. Aqui, sabemos a concentração do dopante na profundidade da junção. Este método foi usado na obtenção de perfis de difusão e na verificação da dependência da concentração com o tempo de difusão e com a temperatura.

O método de medida através de CV-eletroquímico foi utilizado na obtenção de perfis de difusão. Fizemos uso / desta técnica na fase final do trabalho; quando o CPqD da Telebrás adquiriu um aparelho que possibilita este tipo de medida, e nos permitiu sua utilização.

Finalmente fizemos alguns programas computacionais que permitiram analisar a variação do coeficiente de difusão a partir dos perfis de difusão.

II.3.1- Medida da concentração através de Efeito Hall

Seja um semiconductor como mostrado na figura (2.7), onde existem 4 contatos elétricos. Por dois deles (1,2) passa uma corrente elétrica I e pelos outros dois (3,4) é possível medir uma diferença de potencial. O semiconductor está sob a ação de um campo magnético \vec{B} , uniforme em todo o espaço ocupado pela amostra, e na direção z .

Se todos os portadores têm a mesma velocidade \vec{v} , e carga q , eles serão deslocados na direção $(-y)$ pela força magnética:

$$\vec{F}_m = q (\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1)$$

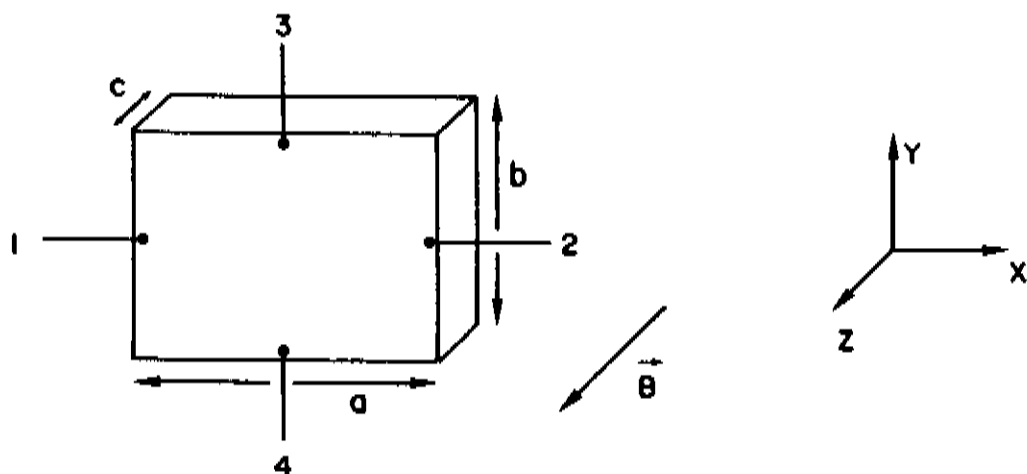


Figura (2.7)- Esquema de um semiconductor, por onde passa uma corrente I , sob a ação de um campo magnético uniforme \vec{B} .

Em regime permanente esses portadores serão sempre desviados para essa direção e um campo elétrico de Hall (E_H) será gerado para contrabalançar essa força, fazendo assim com que a corrente I na direção x flua normalmente.

$$q (\vec{v} \times \vec{B}) = q\vec{E}_H \quad (2.2)$$

Para uma distribuição homogênea de portadores, todos com a mesma velocidade, a densidade de corrente se escreve:

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (2.3)$$

Com isso, o campo de Hall será:

$$\vec{E}_H = \frac{1}{nq} (\vec{J} \times \vec{B}) \quad (2.4)$$

Como:

$$\vec{J} = J_x \vec{e}_x$$

$$\vec{B} = B_z \vec{e}_z$$

$$\vec{E}_H = \left(-\frac{1}{nq} J_x B_z \right) \vec{e}_y = R_H J_x B_z \vec{e}_y \quad (2.5)$$

$$\text{onde: } R_H = -\frac{1}{nq} \quad (2.6)$$

R_H é a constante de Hall que permite deduzir a densidade de portadores, n . O campo de Hall pode ser obtido se medirmos a diferença de potencial (V_H) entre os contatos 3 e 4.

$$E_H = \frac{V_H}{b} = R_H J_x B_z$$

e portanto

$$R_H = \frac{V_H}{bJ_x B_z}$$

Mas:

$$J_x = \frac{I}{bd}$$

Então:

$$R_H = \frac{V_H d}{I B_z} \quad (2.7)$$

Todas as grandezas da relação (2.7) são mensuráveis e, através

de (2.6) podemos saber qual a densidade de portadores da amostra. É importante ressaltar que como esta é uma medida elétrica, o que medimos é diferença entre os portadores majoritários e os minoritários. Na maioria dos casos, a concentração dos / portadores majoritários é praticamente igual à concentração de átomos uma vez que estes, à temperatura ambiente, já estão ionizados.

II.3.2- Método da junção p-n

Esta técnica é conveniente quando uma junção / p-n é formada. O método parte do fato que em uma junção p-n existe uma compensação ou igualdade do número de doadores com o número de aceitadores. Então, após uma difusão, é possível / saber a concentração do dopante na posição da junção se previamente sabemos a concentração do substrato (que pode ser medido através do Efeito Hall, por exemplo).

Valendo-se deste fato, é possível traçar um perfil de concentração de portadores se realizamos o seguinte experimento. Uma difusão é feita em uma ampola contendo vários substratos do mesmo material mas com dopagens diferentes e conhecidas. Após o experimento, cada amostra é clivada para revelar a profundidade da junção. Como cada amostra tem uma concentração diferente, em cada uma teremos uma profundidade diferente da junção. Assim, em um papel adequado assinalamos a profundidade da junção com a respectiva concentração, e um perfil é obtido. A posição da junção p-n é revelada através de um ataque químico seletivo. Ou seja, a amostra é colocada em uma solução apropriada (no nosso caso utilizamos a seguinte / solução: $H_2O + K_3[Fe(CN)_6] + KOH$ (6 ml, 1g, 0,5 g respectivamente)) que ataca diferenciadamente o lado p do lado n, for

mando um pequeno degrau na posição da junção. Com o uso de um microscópio de aumento conhecido e uma câmera fotográfica, podemos medir a profundidade da junção.

Convém ressaltar que teremos tantos pontos quantas forem as amostras difundidas, e isto se torna uma vantagem, pois para termos um número razoável de pontos devemos ter um número razoável de amostras com dopagens diferentes, o que muitas vezes não é fácil.

II.3.3- Obtenção do perfil de difusão através do Efeito Hall

O método consiste em utilizar o Efeito Hall para se obter o perfil de portadores através da amostra. Como visto, é possível obtermos a concentração média de portadores de uma camada, conhecida sua espessura. Utilizando-se deste fato, consideremos uma amostra previamente submetida à difusão com profundidade da junção x_j , na qual através de ataque químico controlado podemos variar a espessura da camada difundida. Da superfície para o interior da amostra temos camadas de concentração constante como esquema da figura (2.8)

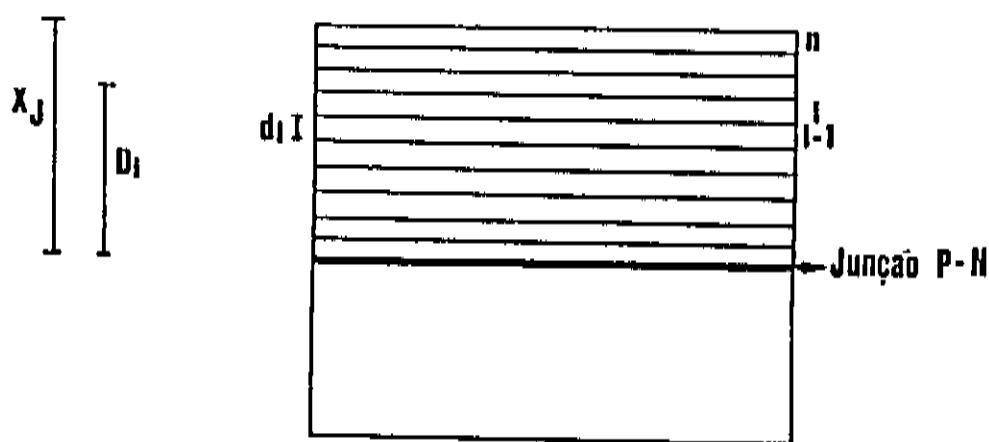


Figura (2.8)- Variação da espessura de um cristal após vários ataques químicos.

O número total de portadores (N) desde a superfície até a junção é:

$$\sum_i C_i V_i = N \quad (2.8)$$

onde: C_i - é a concentração de portadores em cada camada

V_i - é o volume de cada camada

Podemos ainda escrever (2.8) como:

$$\sum_i C_i d_i = \frac{N}{A} \quad (2.9)$$

onde A é a área superficial que é igual para todas as camadas e d_i é a espessura de cada camada.

Seja uma camada com espessura D_i onde medimos uma concentração média C_i' . Em seguida desbastamos uma camada de espessura d_i ficando a amostra com espessura D_{i-1} , onde uma nova medida da concentração é feita, e obtemos C_{i-1}' . O número médio de portadores (n) da camada retirada é a diferença entre as duas medidas, ou seja:

$$n = n_i - n_{i-1}$$

Baseado na relação (2.9) podemos escrever:

$$d_i A C_i = D_i A C_i' - D_{i-1} A C_{i-1}'$$

ou ainda:

$$C_i = \frac{D_i C'_i - D_{i-1} C'_{i-1}}{d_i} \quad (2.10)$$

que é a concentração média da camada retirada. Se várias camadas são retiradas, a concentração média de cada uma pode ser calculada através da relação de recorrência (2.10), e um perfil de portadores pode ser traçado quando consideramos as profundidades como as posições médias de cada camada retirada.

A vantagem deste método é que com apenas um cristal é possível obter um perfil de difusão. Por outro lado é necessário que se tenha uma solução que ataque homogeneamente e de uma forma controlável a amostra, para que possamos retirar uma camada fina e a aproximação de concentração constante seja válida.

II.3.4- CV-Eletroquímico

O método de medida da capacitância versus voltagem (CV) foi utilizado para a obtenção de perfis de difusão. Para tanto, foi utilizado o sistema Polaron PN4200.

Para se medir a concentração líquida de portadores versus a profundidade, coloca-se o cristal em uma célula eletroquímica onde são feitas sucessivas decapagens controladas, alternadas com medidas de concentração de portadores através da capacitância da junção decapante-cristal. O passo do ataque químico pode ser ajustado, podendo variar desde 0,01 até 1,5 μm . A cada medida feita, alguns dados são registrados/pela impressora do sistema que, corretamente interpretados, / dão informações sobre a precisão da medida. Isto é muito útil pois no gráfico fornecido pelo Polaron alguns pontos registrados não são confiáveis; e através da listagem fornecida pela

impressora podemos refazer o gráfico corretamente.

O sistema funciona baseado em dados da capacidade em função da voltagem aplicada na amostra, obtidos de uma barreira Schottky entre o cristal e o eletrólito que o decapa. Há então, uma dissolução eletroquímica a partir da superfície do cristal que permite obter um perfil de concentração de portadores. Através desta técnica é possível obter perfis de concentração com alta resolução. Esta técnica possibilita também saber a forma do perfil muito próximo à superfície. Assim podemos estimar com maior precisão a concentração superficial C_0 . Temos também um perfil quase que contínuo desde a superfície até próximo à junção; enquanto que pelo método da junção p-n tínhamos apenas alguns pontos. Além disso utilizamos aqui apenas uma amostra para obtermos todo o perfil.

II.3.5- Programas computacionais

O cálculo do coeficiente de difusão através do método de Boltzmann-Matano foi derivado no capítulo I (fórmula (1.13)), e se escreve como:

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

onde: t - é o tempo de difusão

$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{C'}$ - é a derivada da curva que interpola os pontos experimentais.

$\int_0^{C'} x dC$ - é a área embaixo da curva projetada no eixo das concentrações.

Para obtermos a relação $D(C)$ confeccionamos alguns programas computacionais que juntos mostram como varia D com C . Um primeiro programa calcula polinômios de vários graus que interpolam os pontos experimentais. Não temos a forma explícita do polinômio, mas temos os coeficientes dos termos do polinômio que estão representados na forma de séries de Chebyshev^(10,11). Um outro programa traça o valor do polinômio / juntamente com os pontos experimentais para todos os graus calculados. Através destes gráficos escolhemos qual dos polinômios melhor interpola os pontos experimentais. Feita esta escolha, pegamos os coeficientes deste polinômio e os colocamos em um terceiro programa, que calcula os coeficientes de outro polinômio que é derivado do primeiro e que também está representado na forma de séries de Chebyshev. No mesmo programa, sobre toda a extensão do perfil de difusão, são calculados valores do polinômio derivado, juntamente com a integral calculada através do método de Simpson. Então, calculando a equação de Boltzmann-Matano, a relação $D(C)$ é obtida e um gráfico é traçado. Através deste gráfico podemos observar qual é a dependência do coeficiente de difusão em relação à concentração.

O computador usado foi o VAX, fazendo-se uso / de suas bibliotecas NAG. A linguagem utilizada foi o FORTRAN. Os programas feitos estão no apêndice 3.

C A P Í T U L O I I I

III.1- INTRODUÇÃO

Fizemos difusões de Cd e Zn em amostras de InP e $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ pelo método da ampola selada.

As amostras de InP foram adquiridas da companhia MCP (inglesa), e as de InGaAsP (com $x=0,03$ e $y=0,08$) foram crescidas sobre substrato de InP semi-isolante pelo método de epitaxia a partir da fase líquida (LPE) convencional. Os crescimentos foram feitos nos laboratórios do LPD-UNICAMP.

Quando Cd e Zn são introduzidos nos materiais supracitados torna-os tipo-p pois, preferencialmente, ocupam a posição dos átomos dos elementos do grupo III.

O processo de difusão para tempos suficientemente longos, pode dopar homogeneamente o cristal. Se o tempo não for suficiente para tanto, teremos um gradiente de átomos e conseqüentemente de portadores no volume do cristal. Neste estudo de difusão nos preocupamos com a distribuição de portadores através da amostra, considerando a orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$.

Realizamos experimentos variando-se o tempo e a temperatura separadamente, a fim de observar o comportamento da difusão. Também fizemos difusões variando a fonte de difusão e mantendo-se constante os outros parâmetros, onde obtivemos variações nos perfis de portadores.

III.2- MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DA JUNÇÃO VERSUS TEMPO

Com o objetivo de verificar a relação entre a profundidade da junção (x_j) e o tempo de difusão, derivada no item (1.4), realizamos alguns experimentos considerando a difusão de Zn e Cd em InP e InGaAsP.

Inicialmente fizemos uma série de difusões/ de Zn em InP. O procedimento de cada experimento é aquele/ descrito no capítulo II. As amostras eram todas previamente dopadas tipo-n com concentração $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Os parâmetros de todas as difusões eram iguais exceto o tempo de cada experimento. Tais parâmetros são: temperatura - $550 \text{ }^\circ\text{C}$, volume da ampola - 7 cm^3 , fonte de difusão - $3,5 \text{ mg Zn}_3\text{P}_2$.

Em seguida realizamos outra série de experimentos nas mesmas condições que a anterior a menos da fonte de difusão. Agora utilizamos como dopante o Cd a partir do composto Cd_3P_2 .

As profundidades das junções foram medidas/ como descrito no capítulo anterior.

Como resultado destas duas séries de experimentos obtivemos o gráfico da figura (3.1). Como vemos, / constatamos uma dependência linear entre a profundidade da junção e a raiz quadrada do tempo de difusão, verificando-se, portanto, a relação (1.24). Isto significa que estas / difusões podem ser consideradas como um processo em equilíbrio com um coeficiente de difusão independente do tempo. Um resultado similar para a difusão de Zn foi obtido por Matsumoto⁽¹²⁾ e Kazmierski⁽⁹⁾.

No que concerne ao Cd, obtivemos um resultado diferente daquele obtido por Matsumoto⁽¹²⁾. Nossos experimentos mostram uma dependência estritamente linear da /

profundidade da junção com a raiz quadrada do tempo, enquanto Matsumoto observou um "joelho" em seu gráfico; ou seja, uma quebra na linearidade. Ele atribuiu este fato a uma possível demarcação entre duas possíveis condições de difusão. Já Ohtsuka⁽¹³⁾, como nós, também observou uma boa linearidade de x_j com a raiz quadrada do tempo.

Da figura (3.1) vemos que o Zn difunde muito mais rapidamente que o Cd. Se definirmos uma taxa de difusão como x_j/\sqrt{t} , este valor para o Cd e o Zn, à temperatura de 550 °C, é $1,4\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ e $4,6\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$, respectivamente. Esta maior difusividade do Zn pode ser entendida se observarmos que o raio atômico do Zn ($1,38\text{ \AA}$) é menor que o do Cd ($1,45\text{ \AA}$). Se pensarmos em raio iônico temos $0,97\text{ \AA}$ para o Cd e $0,74\text{ \AA}$ para o Zn.

Com o mesmo objetivo de verificar a relação/entre x_j e \sqrt{t} , fizemos difusões de Zn e Cd em InGaAsP. Como antes, os parâmetros das difusões em cada série são os mesmos, variando apenas o tempo de cada experimento. As amostras eram previamente dopadas tipo-n com concentração $5 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$. Os parâmetros fixos das difusões são: temperatura - 530 °C, volume da ampola - 7 cm^3 , fonte de difusão - 3,5 mg de Zn_3P_2 ou 3,5 mg de Cd_3P_2 .

Destes experimentos obtivemos o gráfico da figura (3.2). Aqui também observamos uma linearidade entre a profundidade da junção e a raiz quadrada do tempo; indicando um processo em equilíbrio e um coeficiente de difusão independente do tempo. Novamente observamos uma maior difusividade do Zn em relação ao Cd; suas taxas de difusão são: $3,0\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ e $0,3\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$, respectivamente.

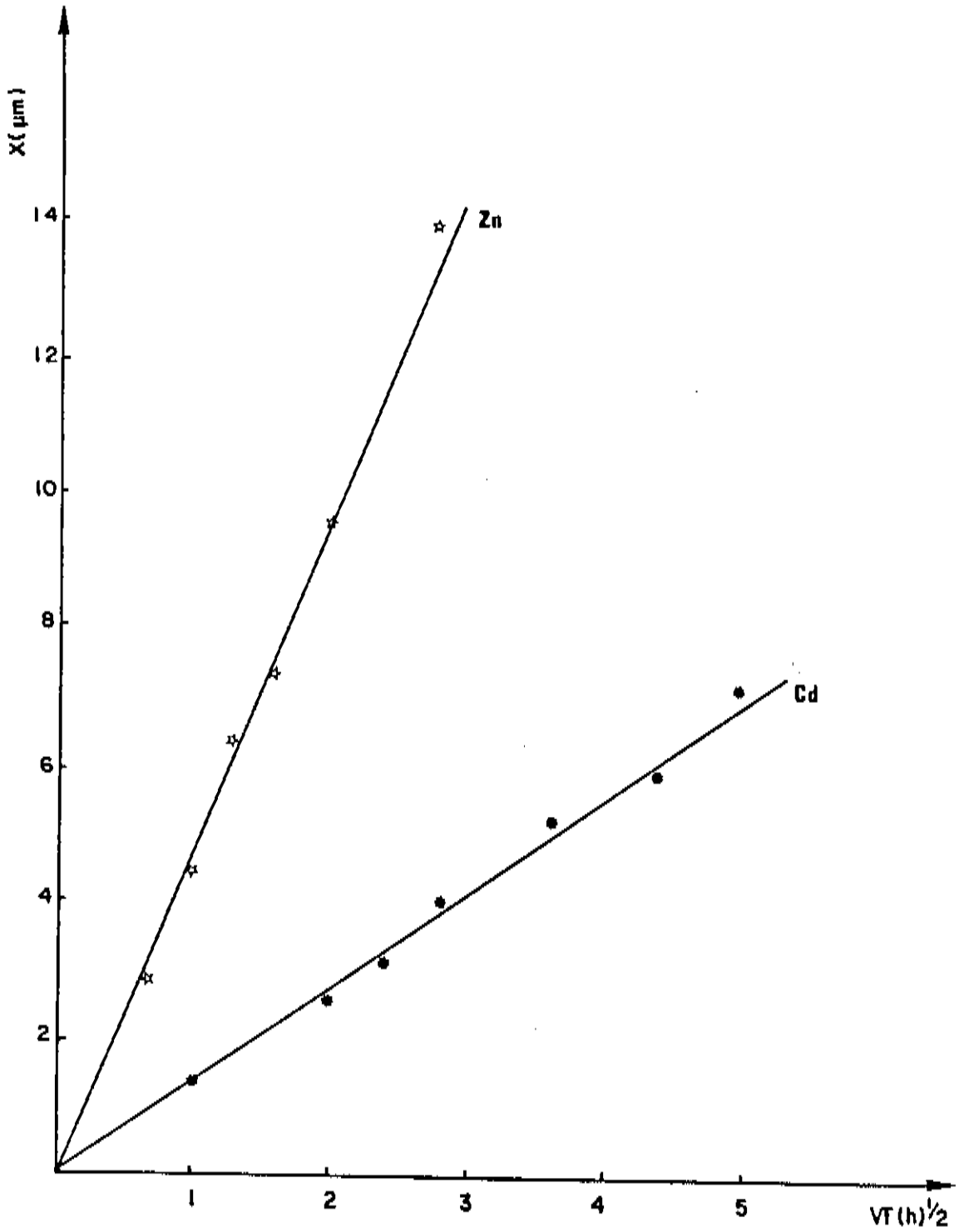


Figura (3.1)- Profundidade da junção versus a raiz quadrada do tempo, para Zn e Cd difundindo-se em InP previamente dopado tipo-n $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Temperatura de difusão: 550°C .

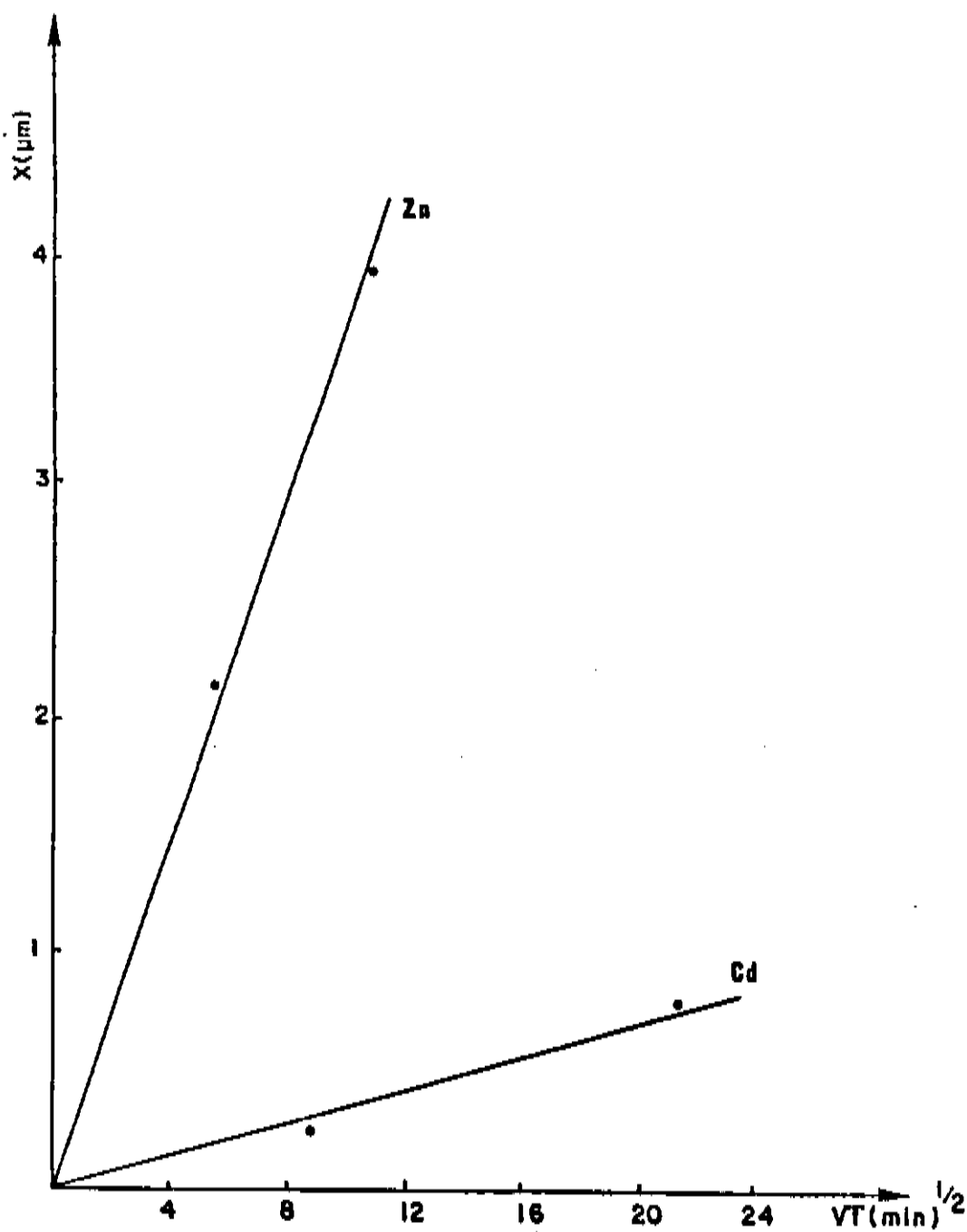


Figura (3.2)- Profundidade da junção versus a raiz quadrada do tempo para o Zn e Cd difundindo-se em $\text{In}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}_{0,08}\text{P}_{0,92}$ homoganeamente dopado tipo-n com concentração $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.
Temperatura: $530 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se compararmos as taxas de difusão no InP e no InGaAsP notamos que no InGaAsP este valor é menor, ou seja, há uma menor difusividade. Isto se deve ao fato de que na maioria dos cristais uma diminuição no "gap" leva a uma diminuição na energia de ligação dos átomos da rede e um aumento na solubilidade de impurezas. E quando se aumenta a solubilidade o coeficiente de difusão diminui. A situação em que estamos é justamente esta, uma vez que o "gap" do InGaAsP (1,26 eV) é menor que o do InP (1,35 eV). A literatura⁽¹²⁾ mostra a nítida dependência entre a taxa de difusão e o "gap", no caso do InGaAsP.

O fato do Cd difundir-se mais lentamente que o Zn tanto no InP quanto no InGaAsP é interessante na medida em que é possível se ter um maior controle no processo de difusão. Nos dispositivos opto-eletrônicos que usam o Cd como dopante esta característica de baixa difusividade é importante/ quando se pensa em degradação de junções e tempo de vida dos dispositivos.

III.3- MEDIDAS DA PROFUNDIDADE DA JUNÇÃO VERSUS TEMPERATURA

Fizemos algumas difusões de Zn e Cd em InP onde variamos a temperatura na faixa de 550 °C a 750 °C e mantivemos constantes as outras variáveis. Aqui também utilizamos substratos tipo-n com concentração $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; os outros parâmetros da difusão são iguais aos dos experimentos anteriores.

Duas séries de experimentos foram feitas, uma para o Zn e outra para o Cd, e como resultados obtivemos o gráfico da figura (3.3); onde temos em um eixo a profundidade da junção ao quadrado dividida pelo tempo de difusão e no outro o inverso da temperatura. Se consideramos a relação (1.28),

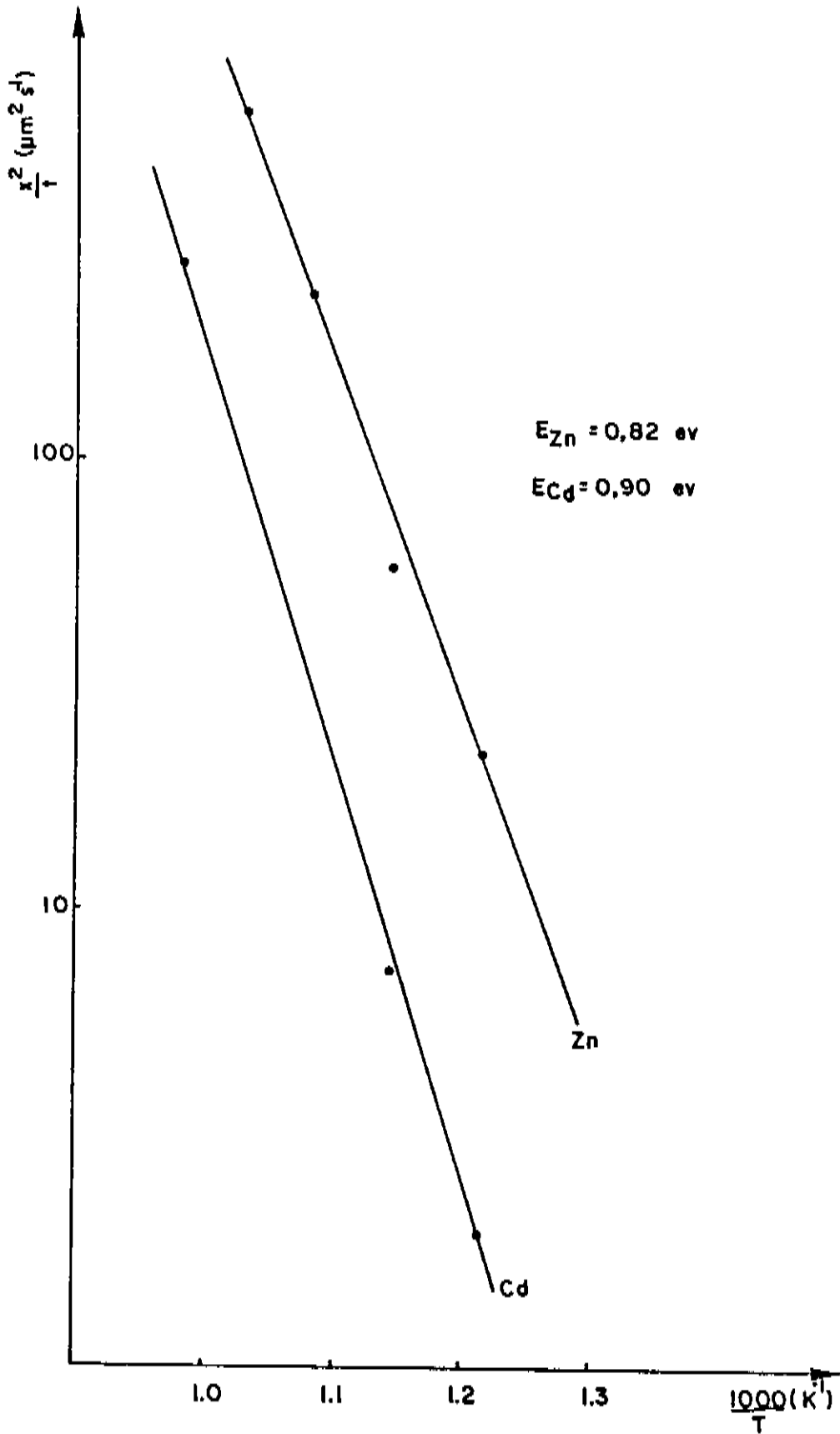


Figura (3.3)- Quadrado da profundidade da junção dividido pelo tempo versus o inverso da temperatura. Difusão de Zn e Cd em InP.

derivada no capítulo I, a inclinação das retas dá a energia de ativação, ou seja, a energia necessária aos átomos difundentes para que vençam a barreira imposta pela rede. Esta energia para o Cd é 0,90 eV e para o Zn é 0,82 eV. Estes valores estão próximos aos encontrados por Matsumoto⁽¹²⁾: 1,06 eV para o Cd e 0,76 para o Zn.

A maior energia de ativação (maior dificuldade de penetração na rede) do Cd verifica a sua menor difusividade.

III.4- PERFIL DE DIFUSÃO DE Cd EM InP E InGaAsP

Dois perfis de difusão de Cd foram obtidos, um para o InP e outro para o $\text{In}_{0,97}\text{Ga}_{0,03}\text{As}_{0,08}\text{P}_{0,92}$. Ambos os substratos tinham concentração residual de aproximadamente... 10^{16} cm^{-3} . Os parâmetros da difusão em ambos os casos são: temperatura - 530 °C, tempo - 30min, fonte de difusão - 3,5mg de Cd_3P_2 , volume da ampola - 7 cm^3 .

O perfil de difusão de Cd em substrato de InP tem a forma mostrada na figura (3.4), onde os pontos experimentais foram obtidos através de medidas de CV-eletroquímico fazendo-se uso do sistema Polaron. A linha cheia que aparece na figura é a forma do polinômio que melhor interpolou os pontos experimentais.

Através deste polinômio os programas computacionais, fazendo-se uso do método de Boltzmann-Matano, traçaram um gráfico do coeficiente de difusão versus a concentração. Tal gráfico está mostrado na figura (3.5).

O perfil de difusão de Cd em InGaAsP está mostrado na figura (3.6). Os pontos experimentais foram obtidos/

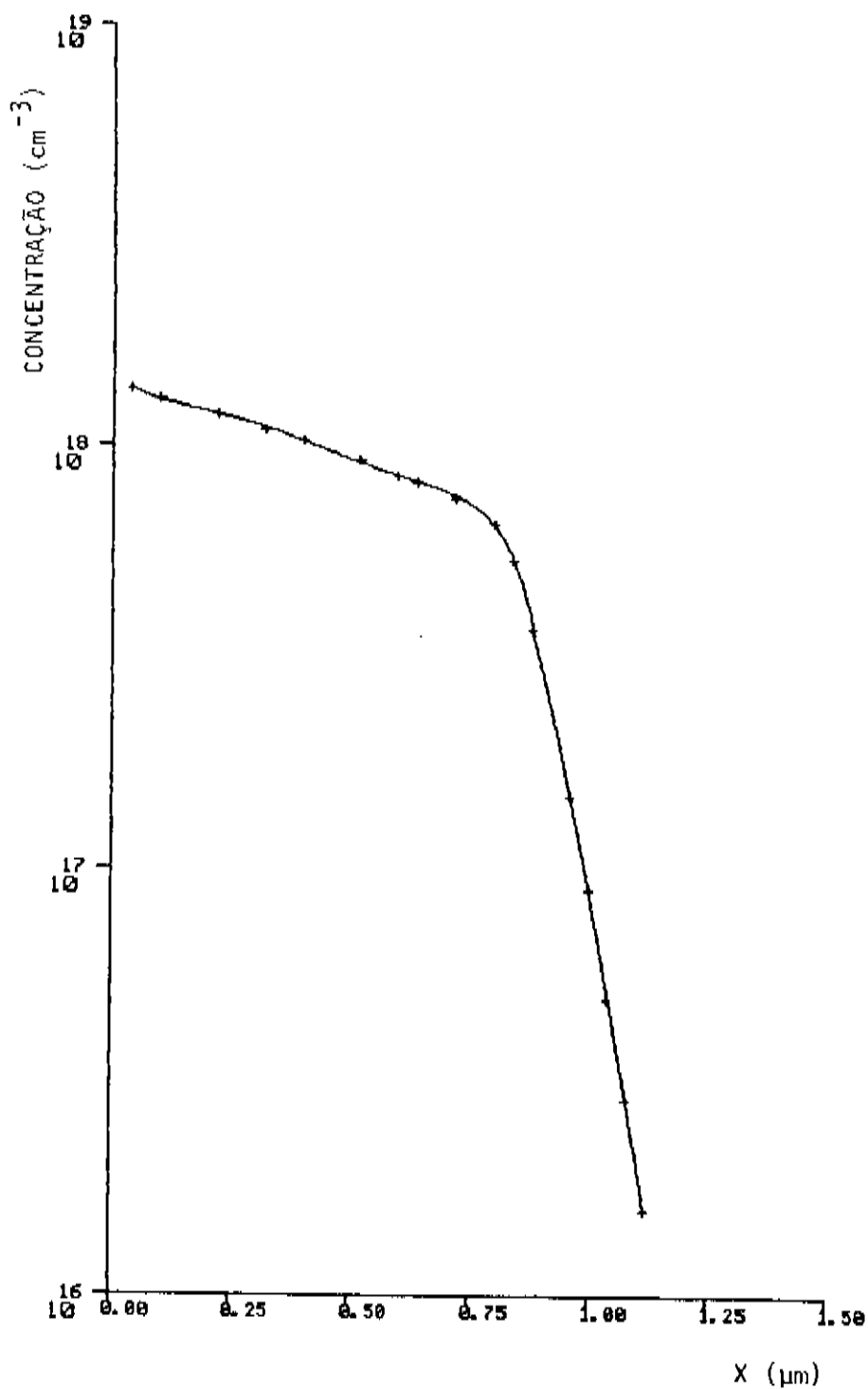


Figura (3.4)- Perfil de difusão de Cd em InP. Os pontos experimentais foram obtidos por medida de CV-eletroquímico. A linha cheia é a forma do polinômio interpolador.

Temperatura: 530 °C; tempo: 30min.

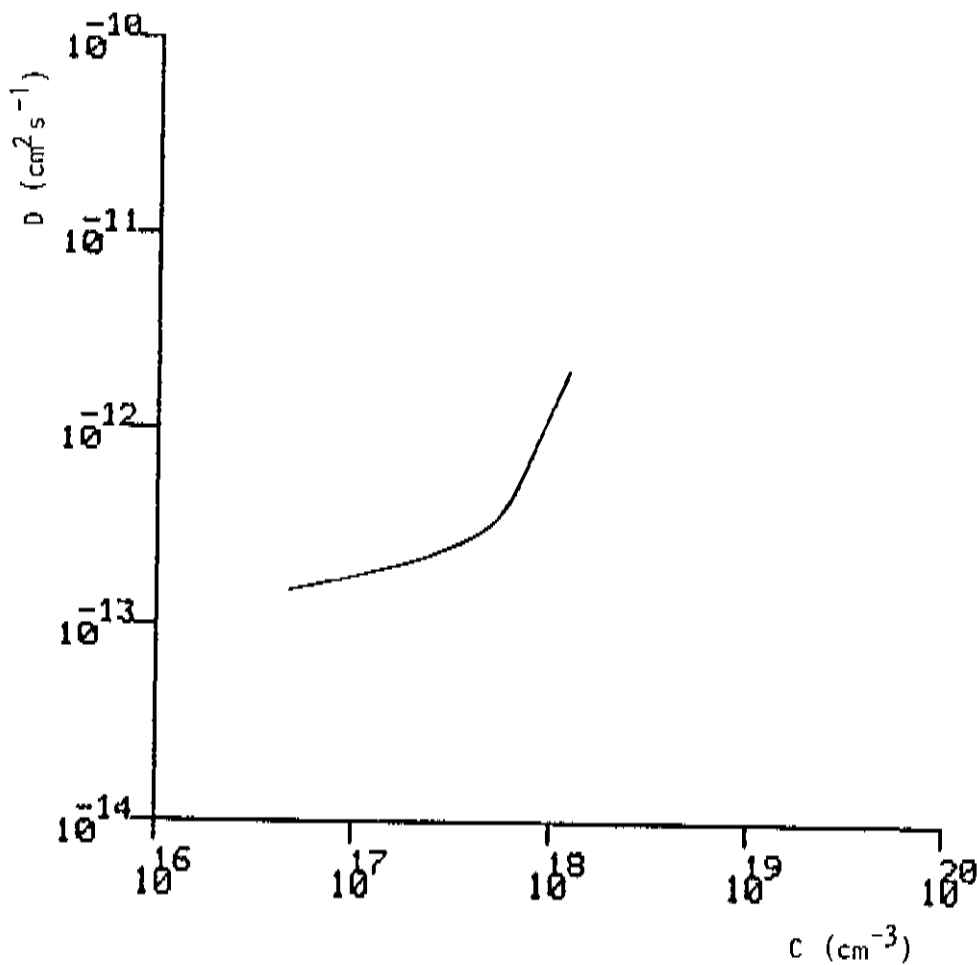


Figura (3.5)- Gráfico do coeficiente de difusão versus a concentração, obtido a partir do polinômio interpolador da figura (3.4) utilizando-se o método de Boltzmann-Matano.

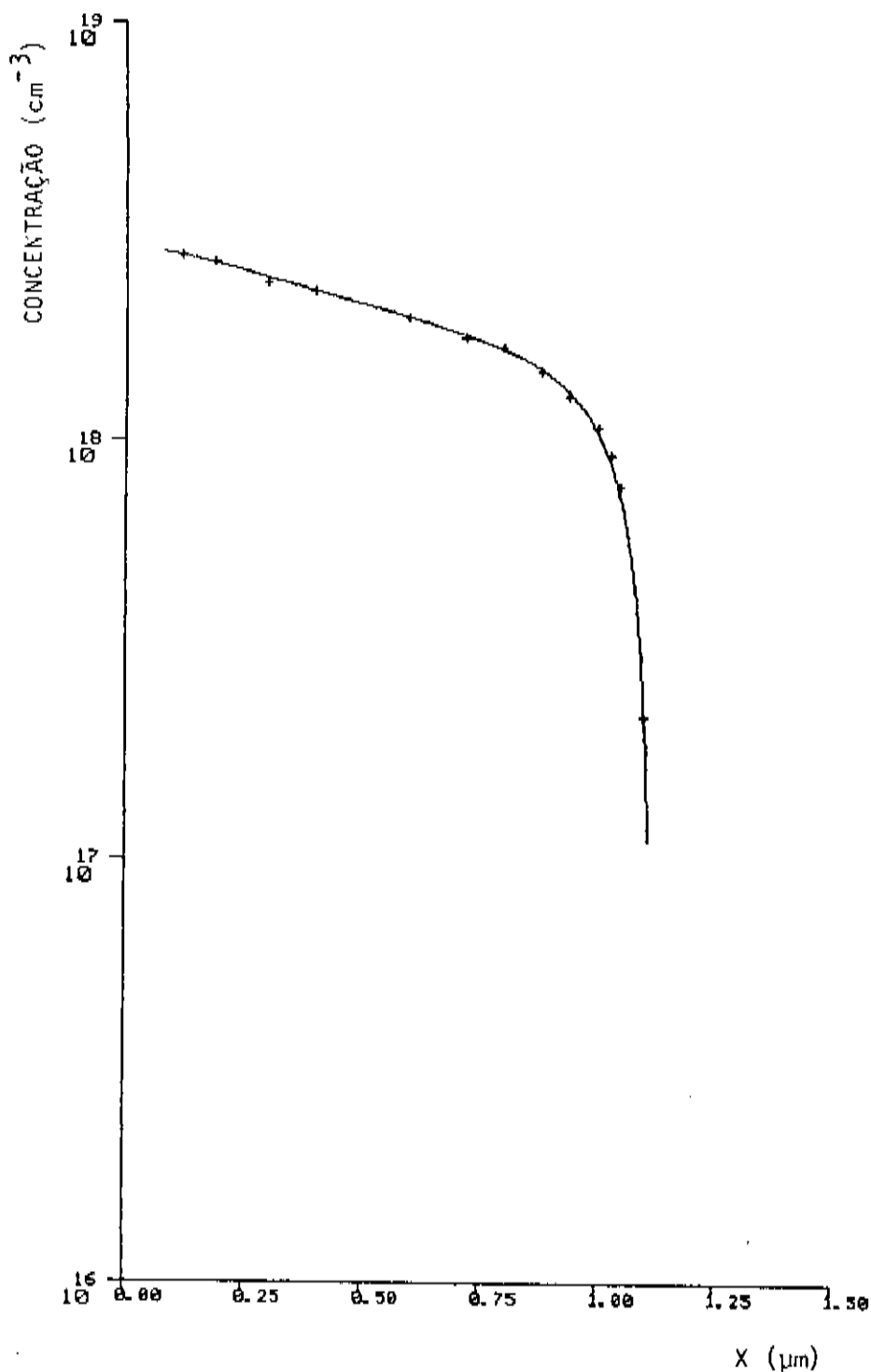


Figura (3.6)- Perfil de difusão de Cd em InGaAsP. Os pontos experimentais foram obtidos através de medidas por CV-eletroquímico. A linha cheia é a forma do polinômio interpolador.

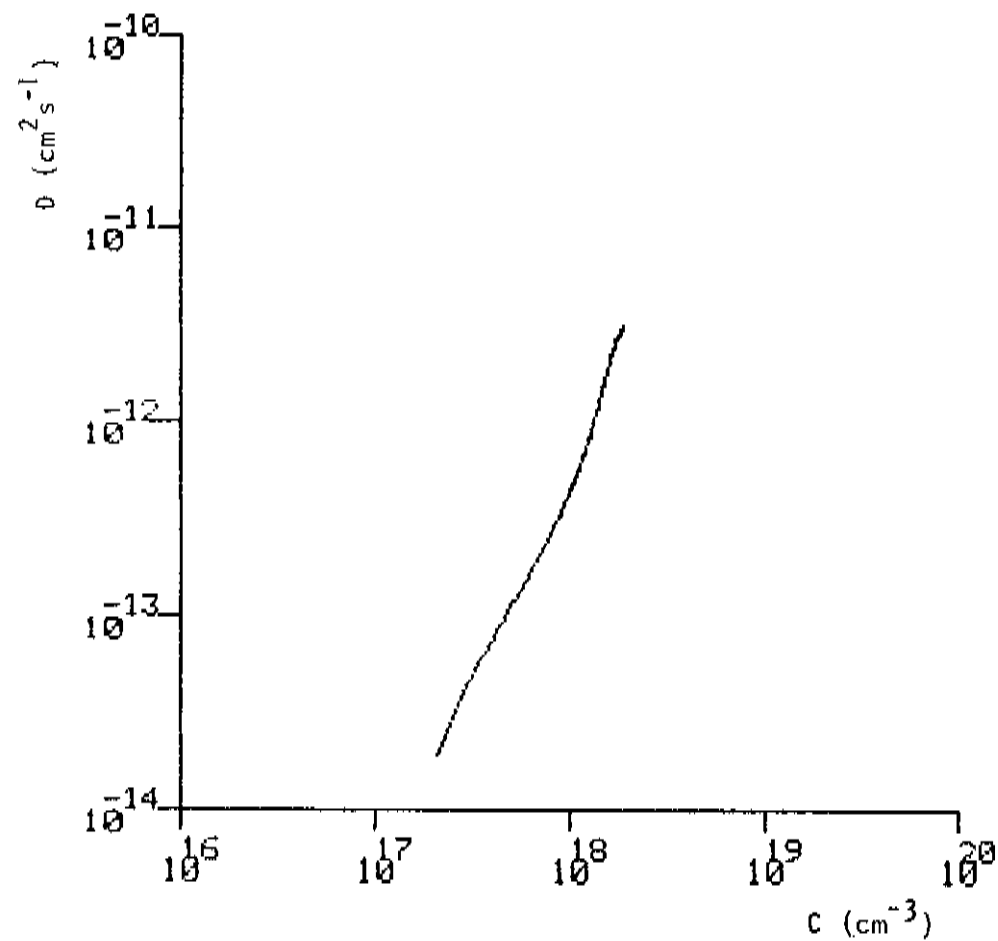


Figura (3.7)- Gráfico do coeficiente de difusão versus a concentração obtido a partir da figura.... (3.6), utilizando-se o método de Boltzmann Matano.

através de medidas de CV-eletroquímico. A linha cheia corresponde à curva do polinômio interpolador. Como vemos, o polinômio interpola bem todos os pontos experimentais, de forma que o cálculo do coeficiente de difusão deve estar correto por toda a extensão do perfil, exceto para baixas concentrações devido às limitações do método. O gráfico do coeficiente de difusão versus a concentração está mostrado na figura (3.7). Se aproximarmos esta curva por uma reta temos uma dependência aproximadamente quadrática de D com C ($D \propto C^2$).

Mostraremos agora uma possível maneira de se entender o processo de difusão de Cd nestes compostos.

Consideremos que o modo de difusão do Cd nestes compostos obedece o modelo intersticial-substitucional⁽⁵⁾. Quando em uma posição substitucional, o Cd ocupa o lugar de um átomo de In e/ou Ga, tornando-o tipo-p. A maioria dos átomos difundentes estão em uma posição substitucional com concentração C_S , e uma pequena parte permanece em posições intersticiais, com concentração C_I . A concentração total dos átomos de Cd é:

$$C = C_I + C_S \approx C_S \quad (3.1)$$

Como a maioria dos átomos estão ionizados, $C_S \approx C^-$. A equação de difusão para as duas espécies é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} + D_S \frac{\partial C_S}{\partial x} \right\} \quad (3.2)$$

Sendo D_I e D_S os coeficientes de difusão intersticial e subs-

titucional respectivamente. Se fizermos uma mudança de variável:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial C_i}{\partial C} \quad ; \quad \frac{\partial C_s}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial x} \frac{\partial C_s}{\partial C}$$

e levarmos em (3.2), chegamos a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} + D_s \frac{\partial C_s}{\partial C} \right] \frac{\partial C}{\partial x} \right\}$$

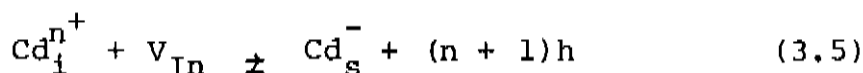
Onde definimos um coeficiente de difusão efetivo dado por:

$$D = D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} + D_s \frac{\partial C_s}{\partial C} \quad (3.3)$$

Como $C_s \approx C$, então $\frac{\partial C_s}{\partial C} \approx 1$ e a relação (3.3) fica:

$$D = D_s + D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} \quad (3.4)$$

Seja agora, a reação de equilíbrio dos átomos intersticiais e substitucionais em que o Cd é n vezes ionizado quando intersticial.



$(n + 1)h$ é o número de buracos necessários para manter a neutralidade da reação. No caso do InGaAsP deveríamos considerar as vacâncias de Ga, mas como estas são em número muito menor

que as de In, por motivo de simplificação, foram desprezadas. Aplicando a Lei de Ação das Massas em (3.5) obtemos:

$$C_i C_v = K C_s p^{n+1} \quad (3.6)$$

onde p é a concentração de buracos, K é a constante de equilíbrio e C_v a concentração de vacâncias. Uma vez que a maioria / dos átomos substitucionais estão ionizados, $C_s \approx p \approx C$, e então temos:

$$C_i = \frac{K}{C_v} C_s^{n+2} \quad (3.7)$$

ou ainda:

$$C_i = \frac{K}{C_v} C^{n+2} \quad (3.8)$$

Derivando C_i em relação a C e colocando o resultado na equação (3.4) temos:

$$D = D_s + D_i \frac{K_1}{C_v} C^{n+1} \quad (3.9)$$

Por outro lado, o coeficiente de difusão substitucional é uma função linear da concentração de vacâncias⁽¹⁴⁾.

$$D_s = A C_v \quad (3.10)$$

Onde a relação (3.9) fica:

$$D = AC_V + D_1 \frac{K_1}{C_V} C^{n+1} \quad (3.11)$$

Analizemos então, a relação (3.11) obtida para o coeficiente de difusão. Primeiramente consideremos a relação (3.11) em termos de um gráfico do coeficiente de difusão versus concentração de vacâncias, como na figura (3.8-a). Para um valor fixo da concentração substitucional e considerando uma baixa concentração de vacâncias envolvida no processo, o primeiro termo do lado / direito da equação (3.11) seria pequeno e o segundo termo domi naria a relação de D; estaríamos então na região 1 da figura.. (3.8-a). Por outro lado, se a concentração de vacâncias for su ficientemente grande, o segundo termo do lado direito da equação (3.11) seria pequeno e D ficaria proporcional a uma potên- cia de C_V , correspondendo à região 3 do gráfico. Entretanto , podemos estar na região 2 onde os dois termos são comparáveis. Neste caso, o valor da concentração de impurezas será importan- te. Medidas feitas por Rupprecht et al⁽¹⁵⁾ para difusão de Zn em GaAs mostraram uma dependência do coeficiente de difusão com a concentração como na figura (3.8-b). Esta dependência mostra três regiões distintas. A primeira, para baixas concentrações, caracteriza-se por uma tendência de D ficar constante. Ou seja, em termos da equação (3.11) o primeiro termo do lado direito / seria predominante. A segunda região seria a de transição en- tre um coeficiente de difusão constante e um dependente da con- centração. A terceira região seria caracterizada por um coefi- ciente dependente da concentração, o que corresponderia à pre- dominância do segundo termo do lado direito da equação (3.11). Comparando com os nossos resultados, a figura (3.5) deve estar na região de transição entre um D constante e um dependente da

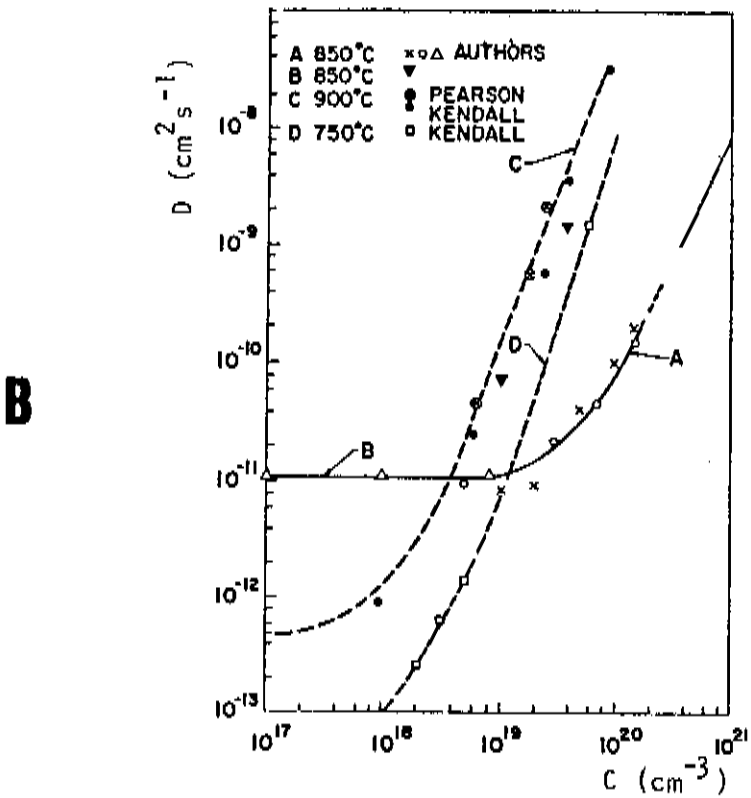
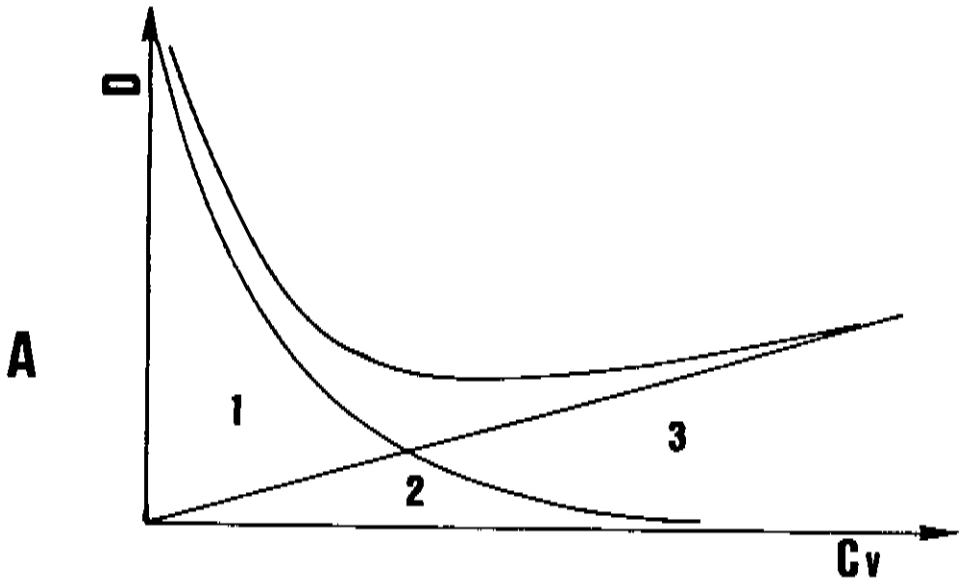


Figura (3.8)- a) Variação do coeficiente de difusão versus a concentração de vacâncias. b) Curvas de $D \times C$ medidas por Rupprecht et al⁽¹⁵⁾ para difusão de Zn em GaAs.

concentração. Já a figura (3.7) corresponde à região em que o termo dependente da concentração é dominante, ou seja, em regiões de concentração maior; o que corresponde à realidade, uma vez que o perfil de difusão de Cd em InGaAsP está em uma faixa de concentração maior que no InP.

Da relação (3.11) temos que a dependência exponencial de D com C está relacionada com o grau de ionização do átomo intersticial difundente. Da figura (3.7) temos que $D \propto C^2$, onde podemos concluir que o Cd, quando intersticial é um doador simplesmente ionizado.

III.5- PERFIL DE DIFUSÃO DE Zn EM InGaAsP

Os perfis de difusão de Zn em InGaAsP foram obtidos através do método da junção p-n. Três séries de difusões foram feitas onde, em cada uma, mudamos a fonte de difusão e mantivemos constantes os outros parâmetros. Os parâmetros / fixos são: temperatura -530 °C, tempo - 30min, volume da ampola - 7 cm³. Na primeira série usamos como fonte 3,5mg de Zn₃P₂, na segunda série 3,5mg de Zn₃P₂ + 1,5mg de InP(pô) e na terceira série 3,5mg de Zn₃P₂ + 5mg de InP(pô). Como resultado destes experimentos obtivemos os gráficos da figura (3.9). O fato do perfil se tornar mais raso conforme adicionamos InP moído à fonte de difusão pode ser entendido da seguinte maneira.

Suponhamos que a difusão de Zn em InGaAsP possa ser entendida de uma maneira similar à do Cd.

Consideremos a relação (3.3) derivada para o coeficiente de difusão efetivo:

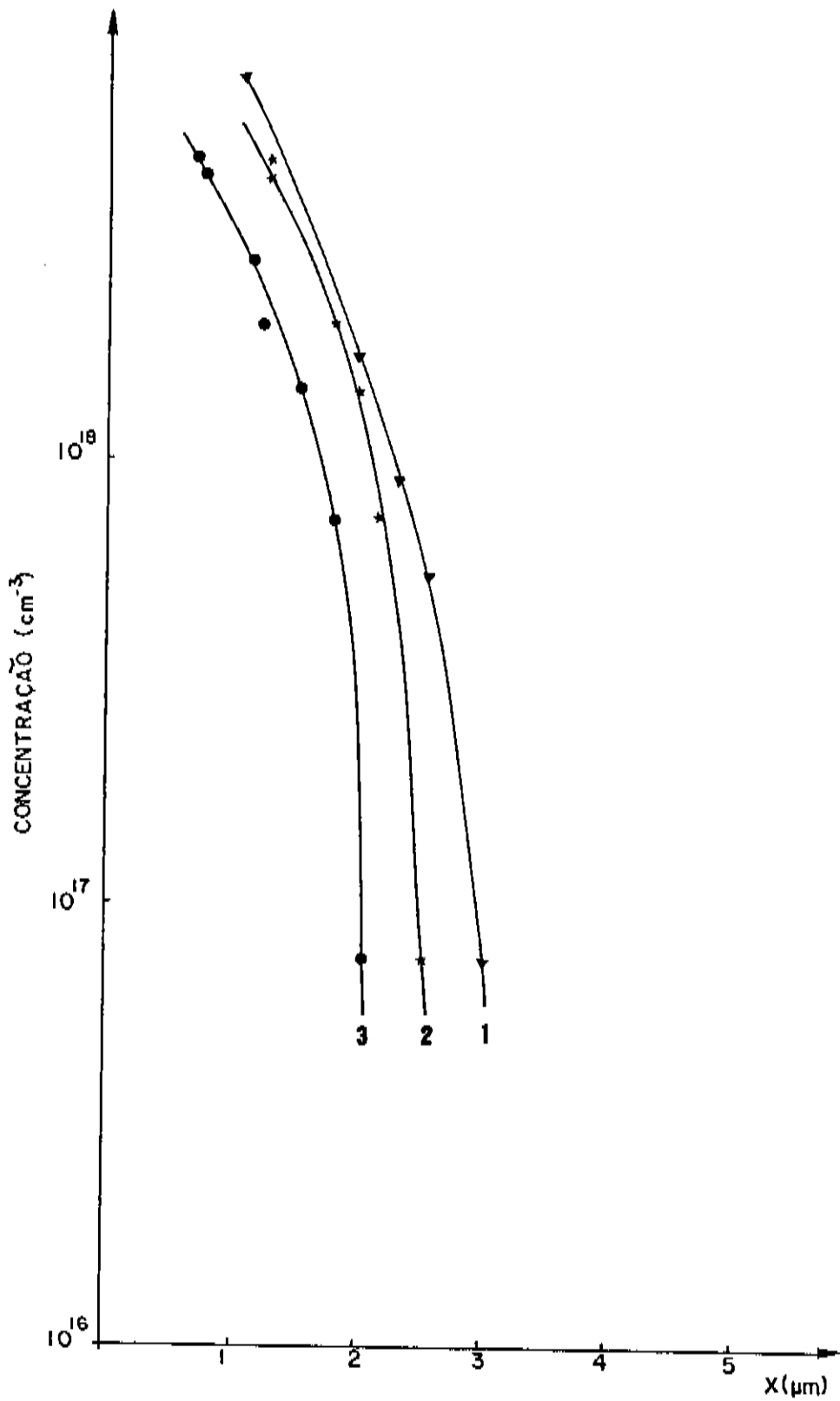


Figura (3.9)- Perfis de difusão de Zn em InGaAsP obtidos pelo método da junção p-n. A mudança de posição do perfil é devido à fonte de difusão. Temperatura- 530 °C; tempo- 30 min.

Fonte:1- 3,5mg Zn_3P_2

2- 3,5mg Zn_3P_2 + 1,5mg InP (põ)

3- 3,5mg Zn_3P_2 + 5mg InP (põ)

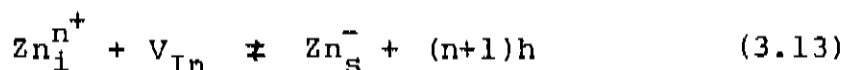
$$D = D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} + D_s \frac{\partial C_s}{\partial C}$$

Uma vez que a difusividade intersticial é muito maior que a substitucional, temos que $D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} \gg D_s \frac{\partial C_s}{\partial C}$, onde obtemos a relação:

$$D = D_i \frac{\partial C_i}{\partial C} \quad (3.12)$$

Isto pode ser feito porque as concentrações de Zn são maiores que as do Cd.

A reação de equilíbrio de um átomo de Zn intersticial, com grau de ionização n , passando a ocupar uma / vacância de In tornando-se um átomo substitucional é:



onde novamente desprezamos as vacâncias de Ga. Aplicando a Lei de Ação das Massas em (3.13) temos:

$$C_i C_v \rightleftharpoons K_2 C_s P^{n+1}$$

Uma vez que a maioria do Zn está ionizado em posições substitucionais,

$$C = C_i + C_s \approx C_s$$

Então,

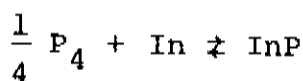
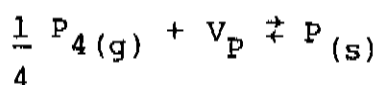
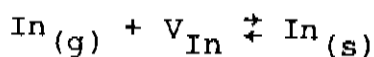
$$C_i = \frac{K_2}{C_v} C^{n+2}$$

Derivando C_i em relação a C e colocando o resultado em (3.12) obtemos:

$$D = D_i \frac{K_3}{C_v} C^{n+1} \quad (3.14)$$

Assim, obtemos um coeficiente de difusão efetivo que depende inversamente da concentração de vacâncias.

Consideremos agora, as seguintes reações de formação:



Onde os símbolos (s) e (g) significam o estado sólido ou gasoso do elemento. Utilizando a Lei de Ação das Massas nestas reações temos:

$$P_{\text{In}} [V_{\text{In}}] = K_4 \quad (3.15)$$

$$P_{\text{P}_4}^{1/4} [V_{\text{P}}] = K_5 \quad (3.16)$$

$$P_{\text{P}_4}^{1/4} P_{\text{In}} = K_6 \quad (3.17)$$

onde K_4 , K_5 e K_6 são dependentes da temperatura. Aqui os símbolos P e $[]$ representam respectivamente a pressão e a concentração. Manipulando estas relações chegamos a:

$$[v_p] [v_{In}] = K_7 \quad (3.18)$$

com K_7 dependendo apenas da temperatura.

Um modo de entender porque o perfil de difusão ficou mais raso quando colocamos InP junto à fonte é o seguinte. Da relação (3.16) temos que, ao aumentarmos a pressão de vapor do fósforo diminuimos sua concentração de vacâncias. Observando a relação (3.18), uma diminuição na concentração de vacâncias de fósforo acarreta um aumento na concentração de vacâncias de índio. Da equação (3.14), um aumento na concentração de In leva a uma diminuição do coeficiente de difusão. Nos experimentos da figura (3.9), o que aconteceu ao introduzirmos InP à fonte de difusão foi aumentarmos a pressão de vapor de P e conseqüentemente diminuir o coeficiente de difusão, levando a um perfil mais raso. Ao colocarmos InP à fonte, também mudamos a pressão de vapor de In. Mas, sabemos da literatura que esta pressão é muito menor que a pressão de P, tendo uma influência desprezível.

A variação do coeficiente de difusão está mostrada na figura (3.10), onde as curvas 1, 2 e 3 foram obtidas a partir dos perfis da figura (3.9), mantendo-se a correspondência dos números. Como vemos, o aumento na pressão de vapor do P realmente diminuiu a difusividade do Zn. Podemos notar / também que na região central as três curvas têm uma mesma inclinação, dando uma dependência linear do coeficiente de difusão com a concentração ($D \sim C$). A partir de um certo valor da concentração o valor de D fica constante. Isto pode ser entendido da seguinte maneira.

Em altas concentrações de átomos de Zn, quan-

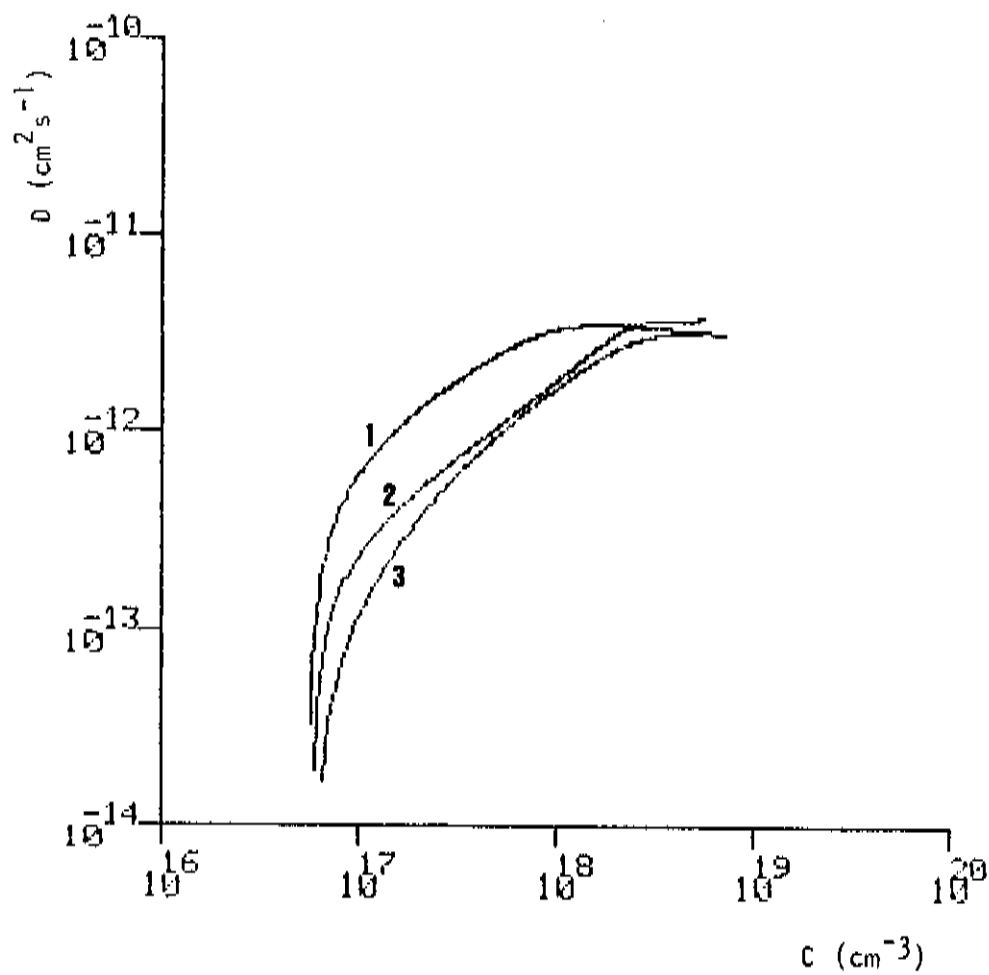


Figura (3.10)- Curvas do coeficiente de difusão versus a concentração. Os números 1, 2 e 3 correspondem aos perfis da figura (3.9).

do este dopa amostras de InP, aparece um comportamento anômalo: a concentração de buracos (átomos de Zn eletricamente ativos) satura em um nível próximo a 10^{18} cm^{-3} , enquanto a concentração de átomos de Zn pode alcançar valores de até 10^{21} cm^{-3} . De acordo com Tuck e Hooper⁽³⁾ e Yamada et al⁽¹⁶⁾, ocorre a formação de complexos neutros, na forma de átomos de Zn em posições de vacâncias de In associados a vacâncias de P. Já Wong e Bube⁽¹⁷⁾ sugeriram que parte dos átomos de Zn atuam como doadores intersticiais, onde haveria então uma compensação. Na figura (3.11) temos um gráfico obtido por Tuck e Zahari⁽¹⁸⁾ onde eles mostram que uma grande variação da concentração de átomos de Zn, na faixa $10^{18} - 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, apresenta uma pequena variação na concentração de átomos de Zn eletricamente ativos (C_s), $4-8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; estando então, a maior parte/dos átomos neutros, com concentração C_n . Assim, pode-se esperar que para altas concentrações, próximo à superfície, C_n seja maior que C_s e abaixo da superfície C_n caia rapidamente, tornando C_s mais importante.

Assumindo que algo semelhante ocorra no InGaAsP, consideremos a equação de difusão juntamente com a / concentração de átomos neutros.

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (3.19)$$

Usando as relações:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = \frac{\partial C_n}{\partial C_s} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial C_i}{\partial C_s} \frac{\partial C_s}{\partial x}$$

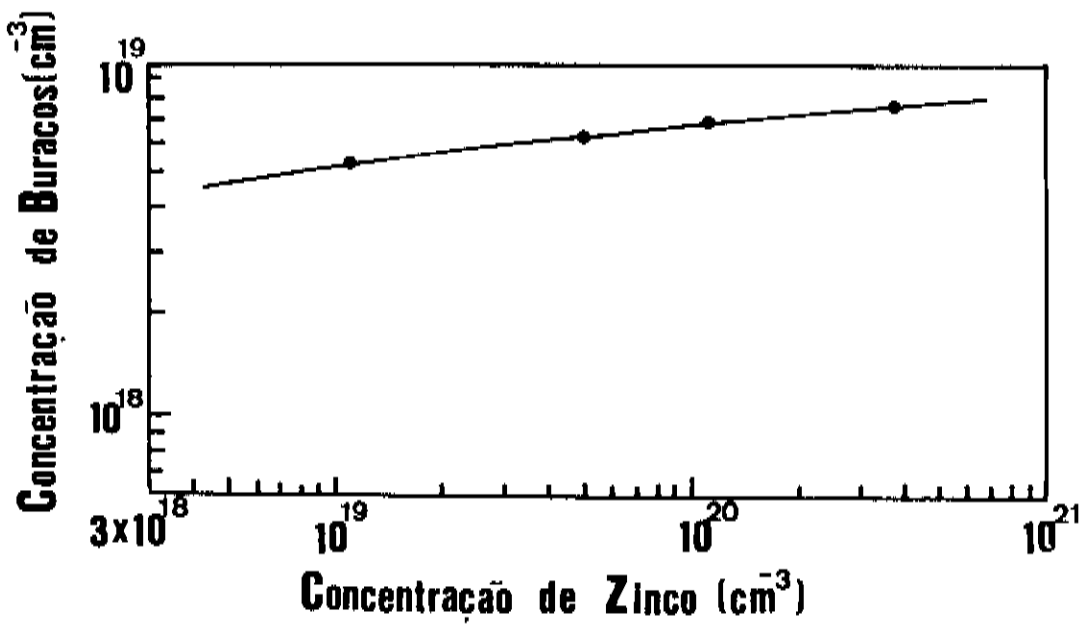


Figura (3.11)- Concentração de buracos versus concentração de átomos de zinco numa amostra de InP. Medidas feitas por Tuck e Zahari⁽¹⁸⁾.

e o valor de $\partial C_i / \partial C_s$ utilizado na equação (3.14), através de simples manipulações algébricas, chegamos à seguinte equação de difusão:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \left(1 + \frac{\partial C_n}{\partial C_s} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{K_3}{C_v} D_i C_s^{n+1} \frac{\partial C_s}{\partial x} \right) \quad (3.20)$$

Nesta equação os fatores $\left(1 + \frac{\partial C_n}{\partial C_s} \right)^{-1}$ e $\frac{K_3}{C_v} D_i C_s^{n+1}$ controlam a velocidade da difusão. O primeiro fator é pequeno na superfície onde $C_n \gg C_s$ e $\partial C_n / \partial C_s$ é muito grande, tornando a velocidade de difusão pequena, uma vez que apenas uma pequena fração dos átomos intersticiais tornam-se aceitadores. Por outro lado, este fator tende à unidade no interior do cristal onde $C_n < C_s$. E neste caso a equação (3.20) se reduz a forma usada no modelo intersticial-substitucional. A diminuição da velocidade de difusão próximo à superfície, devido a formação de complexos neutros pode explicar a diminuição da taxa de crescimento de D. Gráficos muito parecidos com os da figura (3.10) foram obtidos por Kazmierski⁽⁹⁾ para a difusão de Zn em InP, confirmando a formação dos complexos. Observando ainda a relação (3.14) notamos que a dependência do coeficiente de difusão com a concentração, envolve o expoente $(n + 1)$ onde n é o grau de ionização do átomo de Zn intersticial. Como visto, a dependência de D com C é aproximadamente 1, o que sugere que o Zn se difunde neutro no.... InGaAsP.

C A P Í T U L O I V

CONCLUSÃO

Mais resultados poderiam ter sido analisados, como perfis de Zn em InP e perfis variando a temperatura e utilizando outras fontes de difusão.

Várias tentativas de obter perfis de Zn em InP e InGaAsP através de medidas de CV-eletroquímico foram feitas, entretanto, sem sucesso. Acreditamos que o problema esteja no eletrólito utilizado no sistema Polaron e na alta / concentração superficial do Zn, devida à alta solubilidade / sólida deste no InP e InGaAsP.

Tentativas em obter perfis através de medidas por Efeito Hall foram feitas, mas sem obtermos um resultado / satisfatório. Existe uma grande dificuldade em obter uma so- / lução química que ataque homogeneamente e de forma controla- / da as amostras dopadas.

Também tivemos problemas no crescimento de cristais de InGaAsP, o que limitou em muito o número de amos- / tras disponíveis.

Apesar disto, acreditamos que com as medidas e a análise feita sobre elas, foi possível entender um pouco mais o mecanismo de difusão de Cádmió e Zinco nos importantes compostos InP e InGaAsP.

Dominamos todos os passos do processo de difu

são através do método de ampola selada. Notamos que esta técnica permite uma alta reprodutibilidade na dopagem de Zn e Cd nos compostos estudados. Principalmente no que concerne ao Cd, o qual observamos através dos experimentos, ter uma menor difusividade, o que permite um maior controle sobre o processo de difusão. Esta conclusão é importante quando se pensa em degradação de junções e tempo de vida de dispositivos eletrônicos e opto-eletrônicos.

Este estudo é importante porque os modernos dispositivos feitos pelo grupo utilizam estes materiais, dopados com estes elementos. Os resultados obtidos vão se somar à pouca literatura existente, principalmente no caso do InGaAsP, que é uma liga que só recentemente começou a ser estudada. Conhecer propriedades desta liga é interessante uma vez que ela vem sendo muito usada, pois Lasers deste material têm alta performance quando utilizado em fibras óticas.

Além dos resultados obtidos, o forno de difusão por nós montado é um sistema operacional e está a disposição do grupo.

A P Ê N D I C E 1

Potencial Químico

A difusão está relacionada com a existência de um gradiente no potencial químico. Definiremos o potencial químico (μ) como a taxa de variação da energia livre de Gibbs com relação ao número de moles por volume de um determinado sistema à temperatura e pressão constantes:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P}$$

onde G é a energia livre de Gibbs dada por

$$dG = Vdp - SdT$$

sendo: P a pressão, S a entropia, V o volume, T a temperatura e n o número de moles do sistema. Suponhamos que o sistema não tenha o número de moles distribuído uniformemente em todo o volume. Então, duas regiões diferentes A e B teriam potenciais químicos μ^A e μ^B diferentes. Se mantivermos T e P constantes e transferirmos dn moles da região A para a região B , a variação de G nas duas regiões é:

$$dG^A = \mu^A(-dn) \quad ; \quad dG^B = \mu^B dn$$

A variação de G no sistema é

$$dG = dG^A + dG^B = (\mu^B - \mu^A) dn$$

Se μ^B for menor que μ^A , então dG é negativo e a transferên-

cia de matéria diminui a energia livre do sistema fazendo / com que a transferência ocorra espontaneamente. Vemos então que se não houver homogeneidade na distribuição das partículas num sistema haverá uma passagem espontânea das mesmas / da região de maior concentração para a região de menor con-
centração . Assim é possível associar ao gradiente de con-
centração molar do sistema um fluxo de partículas.

A P Ê N D I C E 2

Variação de K com a temperatura

Considere uma reação química geral, à pressão e temperatura constantes



onde A, B, C e D são os símbolos dos elementos e a, b, c e d são os respectivos números de moles. A mudança da energia livre de Gibbs ΔG da reação é simplesmente a energia livre dos produtos / menos a dos reagentes

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B \quad (2)$$

Agora, se todas substâncias da reação estão em seu estado padrão* a equação (2) fica:

$$\Delta G^{\circ} = cG_C^{\circ} + dG_D^{\circ} - aG_A^{\circ} - bG_B^{\circ} \quad (3)$$

Sendo G_X° a energia livre de um mol do componente X em seu estado padrão. Subtraindo a relação (3) da (2) temos:

$$\Delta G - \Delta G^{\circ} = c(G_C - G_C^{\circ}) + d(G_D - G_D^{\circ}) - a(G_A - G_A^{\circ}) - b(G_B - G_B^{\circ}) \quad (4)$$

Da termodinâmica sabemos que

$$\Delta G_X - \Delta G_X^{\circ} = RT \ln a_X \quad (5)$$

* Estado padrão é definido como uma substância pura a 25°C.

onde a_X é a atividade da substância X definida por $a_X = P_X/P_X^0$; P_X^0 é a pressão de vapor de X quando em seu estado padrão. Se usarmos a relação (5) em (4) temos:

$$\Delta G - \Delta G^0 = cRT \ln a_C + dRT \ln a_D - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B \quad (6)$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (7)$$

Agora, tomemos a situação na qual os componentes da reação estejam em equilíbrio. ΔG é então zero e a equação (7) fica:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K \quad (8)$$

$$\text{onde: } K(T) = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (9)$$

Uma vez que ΔG^0 é uma função da temperatura, K também é uma função da temperatura.

$$K(T) = \ln \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right) \quad (10)$$

K é chamado constante de equilíbrio. A equação (9) é conhecida / como Lei de Ação das Massas.

A P Ê N D I C E 3

Programas computacionais

CCCCCCCC
 NOME : COEF.FOR

ESTE PROGRAMA CALCULA OS COEFICIENTES DOS POLINOMIOS
 QUE INTERPOLAM OS PONTOS EXPERIMENTAIS.
 OS POLINOMIOS SAO DADOS NA FORMA DE SERIES DE CHEBYSHEV.

M = NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS
 K = GRAU MAXIMO DO POLINOMIO

```

DIMENSION X(200),Y(200),W(200),A(200,200),
* S(200),AA(200),WORK1(3,200),WORK2(2,200)
INTEGER R
NROWS=200
READ(5,*) M,K
KPLUS1=K+1
WRITE(6,*) M,K,KPLUS1
DO 100 R=1,M
READ(5,*) X(R),Y(R)
WRITE(6,*) X(R),Y(R)
W(R)=1.0
100 CONTINUE
IFAIL=0
CALL E02ADP(M,KPLUS1,NROWS,X,Y,W,WORK1,WORK2,
* A,S,IFAIL)
DO 200 I=0,K
WRITE(6,70) I,S(I+1)
70 FORMAT(/,X,'GRAU =',I2,5X,'DESVIO =',1PE15.8,/,X,
1'COEFICIENTES ',/)
DO 71 J=1,I+1
71 WRITE(6,72) A(I+1,J)
72 FORMAT(X,1PE15.8)
200 CONTINUE
STOP
END

```

FAZ O GRAFICO DO POLINOMIO COM OS PONTOS EXPERIMENTAIS

N= GRAU DO POLINOMIO
 XMAX,XMIN= FAIXA DO EIXO QUE SERA CALCULADO O POLINOMIO
 NPP= NUMERO DE PONTOS DO POLINOMIO
 DN= NUMERO DA DIFUSAO
 M= NUMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS

```

DIMENSION C(20),F(500),XP(500),YP(500),XE(50),YE(50),X(50),Y(50),
1 XX(500),YNUM(4)
CHARACTER*20 TITLE1,TITLE2
DATA YNUM/10.,17.,18.,19./
READ(2,*) N,XMAX,XMIN,NPP,M,DN
GRAU=N
IFAIL=0
NPLUS1=N+1
READ(2,*) (C(I),I=1,NPLUS1)
XD=(XMAX-XMIN)/199.
XFAT=3./10.7
DO 20 L=1,NPP
XX(L)=XMIN+(L-1)*XD
XP(L)=XX(L)/1.
XL=XX(L)
XCAP=((XL-XMIN)-(XMAX-XL))/(XMAX-XMIN)
CALL E02AEF(NPLUS1,C,XCAP,P,IFAIL)
TYPE *,XL,P
IF(P)20,20,5
F(L)=P
YP(L)=ALOG10(F(L))
CONTINUE
DO 199 I=1,M
READ(3,*) X(I),Y(I)
XE(I)=X(I)/1.
YE(I)=ALOG10(Y(I))
TITLE1='CONCENTRACAO (CM**3)'
TITLE2='          PROFUND.(MICRON)'
IFSI=M+1
IDEL=M+2
XE(IFST)=0.
XE(IDEL)=.25E=4
YE(IFST)=16.
YE(IDEL)=XFAT
XP(NPP+1)=0.
XP(NPP+2)=.25E=4
YP(NPP+1)=16.
YP(NPP+2)=YE(IDEL)
CALL PLOTS(10.5,13.,7)
CALL RECT(0.,0.,13.,10.,0.,2)
CALL PLOT(0.75,0.5,-3)
CALL PLOT(0.,10.7,2)
CALL PLOT(0.,0.,3)
CALL SYMBOL(1.5,12.,0.2,'GRAU DO POL. ',0.,15)
CALL SYMBOL(1.5,11.,2,'VARIACAO C/ PRESSAO P',0.,21)
CALL SYMBOL(1.5,11.5,0.2,'NUMERO DA DIF.',0.,15)
CALL SYMBOL(0.6,3.5,2,TITLE1,00.,20)
CALL NUMBER(4.5,11.5,0.2,DN,0.,-1)
CALL NUMBER(4.5,12.,0.2,GRAU,0.,-1)

```

```
YEXP=10
YESC=0.
DO 10 I=1,4
CALL PLOT(0.,YESC,3)
CALL PLOT(=0.1,YESC,2)
CALL NUMBER(=.38,YESC,0.1,YNUM(1),0.,=1)
CALL NUMBER(=.45,YESC+0.15,.13,YEXP,0.,=1)
YESC=YESC+(1./XFAT)
CONTINUE
CALL AXIS(0.,0.,TITLE2,-21,6.,0.,0.,1.)
CALL LINE(XE,YE,M,1,=1,43)
CALL LINE(XP,YP,NPP,1,0,0)
CALL PLOT(0.,0.,999)
STOP
END.
```

10

```

C      CALCULA A DERIVADA E A INTEGRAL PARA VARIOS VALORES DE C.
C      EPTAU USANDO A RELACAO DE BOLTZMANN-MATANO O PROGRAMA
C      CALCULA D(C).
C
C-----
C      CALCULA A DERIVADA , INTEGRAL E D(C) E GUARDA EM SINTETICAL.1
C
DOUBLE PRECISION XCAP,XB(1500),C(13),ADIF(13),DERIVA(1500),
1  XPI(N,XMAX,PATM),YP(1500),S(1500),DC(1500),XL,XD,P
REAL*4 CC(1500),XNUM(5),YNUM(5),D(1500)
READ(14,*) N,PATM,XMAX,XMIN,NPP,T,DI
DATA YNUM/=-14.,-13.,-12.,-11.,-10./
DATA XNUM/16.,17.,18.,19.,20.,21./
TYPE *,N,PATM,XMAX,XMIN,NPP,T,DI
NPI=N+1
LA=NPI
READ(10,1) (C(I),I=1,NPI)
FORMAT(616,8)
IFAIL=0
CALL FM2AIF(NPI,XMIN,XMAX,C,1,LA,PATM,ADIF,1,LA,IFAIL)
XU=(XMAX-XMIN)/FLUAT(NPP)
XL=XMIN-XD
DO 10 L=1,NPP
XL=XL+XD
XP(L)=XL
CALL FM2AKF(NPI,XMIN,XMAX,ADIF,1,13,XL,DERIVA(L),IFAIL)
XCAP=((XL-XMIN)+(XMAX-XL))/(XMAX-XMIN)
CALL FM2AIF(NPI,C,XCAP,P,IFAIL)
TYPE *,P,L
IF(P)10,10,15
15  YP(L)=P
CC(L)=LOG10(P)
10  CONTINUE
C
C      CALCULA A INTEGRAL E D(C).
C
S(1)=0.
DO 30 L=2,NPP
30  S(L)=(YP(L-1)+YP(L))+((XP(L-1)+XP(L))/2.)*S(L-1)
DO 50 L=1,NPP-1
DC(L)=(-1./((2+1*DERIVA(L))))*(S(NPP)-S(L))
TYPE *,DC(L),L
IF(DC(L))50,50,45
45  D(L)=LOG10(DC(L))
50  CONTINUE
IFSI=NPP+1
IDEL=NPP+2
CC(1FSI)=16.
CC(1DEL)=.
D(1FSI)=10.
D(1DEL)=1.
D(NPP)=D(NPP+1)
CC(NPP)=CC(NPP+1)
DO 80 L=1,NPP
80  WRITE(15,*) D(L),CC(L)
YEXP=10
YESC=.
XESP=10
XESC=.

```



```

CALL PLOTS(10,5,13,,20)
CALL PLOT(2,,2,,3)
CALL PLOT(5,,0,,2)
CALL PLOT(0,,0,,3)
CALL PLOT(0,,0,,2)
CALL PLOT(0,,0,,3)
DO 60 I=1,5
CALL PLOT(0,,YESC,3)
CALL PLOT(0,1,YESC,2)
CALL NUMBER(0.45,YESC=0.06,,11,YESP,0,,=1)
60 CALL NUMBER(0.35,YESC+0.06,,1,YNUM(I),0,,=1)
YESC=YESC+1
CALL SYMBOL(0.6,1.9,,17,'D(C) (CM**=3)^(,90,,16)
C CALL SYMBOL(1.5,,17,'INGAASP = 1,0,,8)
CALL SYMBOL(1.5,5,,17,'VARIACAO DA PRESSAO DE P1,0,,24)
CALL NUMBER(2.8,5,,17,0N,0,,=1)
CALL PLOT(0,,0,,3)
CALL SYMBOL(3.5,0.6,,17,'C (CM**=3)^(,0,,10)
DO 70 J=1,5
CALL PLOT(XESC,1,,3)
CALL PLOT(XESC=0.1,2)
CALL NUMBER(XESC=0.05,0.30,,11,XESP,0,,=1)
70 CALL NUMBER(XESC+0.05,0.19,,1,XNUM(J),0,,=1)
XESC=XESC+1
CALL LINE(CC,0,NPP,1,0,0)
CALL PLOT(0,,0,,999)
STOP
END

```

REFERÊNCIAS

- 1 - CRANK, J. The mathematics of diffusion. N.J., Oxford University Press, 1975.
- 2 - TUCK, B. Introduction to diffusion in semiconductors. England, Peter Peregrinus LTD, 1974.
- 3 - TUCK, B. and HOOPER, A. Diffusion profiles of zinc in indium phosphide. J. Phys. D: Appl. Phys. 8, 1806-1821, 1975.
- 4 - CHANG, L.L. The junction depth of concentration - dependent diffusion zinc in III-V compounds. Solid State Electron, 7, 853-859, 1964.
- 5 - FRANK, F.C. and TURNBULL, D. Mechanism os diffusion of cooper in germanium. Phys. Rev. 104(3) 617-618, 1956.
- 6 - LONGINI, R.L. Rapid zinc diffusion in galium arsenide. Solid-State Electr. 5, 127-130, 1962.
- 7 - SHAW, D. and SHOWAN, S.R. The diffusion of Zn in the III-V semiconducting compounds. Phys. Stat. Sol. 32, 109-118, 1969.
- 8 - CHANG, L.L. and PEARSON, G.L. Diffusion mechanism of Zn in GaAs and GaP based on isoconcentration diffusion experiments. J. Appl. Phys. 35(6) 1960-1965, 1964.
- 9 - KAZMIERSKI, K. et al. The temperature - dependent diffusion mechanism of Zn in InP using semiclosed diffusion method. Jap. J. Appl. Phys. 23(5) 628-633, 1984.

- 10 - Encyclopaedic Dictionary of Mathematics for Engineers and Applied Scientists (1976).
- 11 - CLEUSHAW, C.W. Curve fitting with a digital computer. Computer J. 2, 170, 1960.
- 12 - MATSUMOTO, Y. Diffusion of Cd and Zn into InP and InGaAsP ($E_g=0,95 - 1.35\text{eV}$). Jap. J. Appl. Phys. 22(11) 1699-1704, 1983.
- 13 - OHTSUKA, Ken-ichi et al. Photoluminescence measurements for Cd - diffused InP p-n junction. Jap. J. Appl. Phys. 20(6) 1113-1116, 1981.
- 14 - SHEWMAN, P.G. Diffusion in solids. McGraw-Hill, 1963.
- 15 - RUPPECHT, H. and LeMay, C.Z. Diffusion of Zn into GaAs under the presence of excess arsenic vapor. J. Appl. Phys. 35(6) 1970-1973, 1964.
- 16 - YAMADA, M. et al. Double zinc diffusion fronts in InP - Theory and experiment. Appl. Phys. Lett. 43(6) 594-596, 1983.
- 17 - Wong, C.C.D. and BUBE, R. Bulk and surface effects of heat treatment of p-type InP crystals. J. Appl. Phys. 55(10) 3804-3812, 1984.
- 18 - TUCK, B. and ZAHARI, M.D. Electrical measurements on homogeneous diffused p-type InP. J. Phys. D: Appl. Phys. 10, 2473-2479, 1977.
- 19 - SZE, S.M. Physics of semiconductor devices. 2ed. John Wiley, 1981.

- 20 - KRESSEL, Henry et al. Laser diodes and LEDs for optical communication. In: KRESSEL, H. Semiconductor Devices for optical communication. Alemanha, Springer-Verlag, 1980. (Topics in Applied Physics v. 39) cap.2, p.9-62.
- 21 - SCHINKE, R.G. et al Photodetectors. In: KRESSEL, H. Semiconductor devices for optical communication. Alemanha, Springer-Verlag, 1980. (Topics in Applied Physics v.39) cap.3, p.63-88.