

CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA PARA PREPARAÇÃO DE FILMES DE SEMICONDUTORES DO TIPO III-V

J Humberto Dias da Silva*, Jorge I. Cisneros, Maurício P. Cantão*
e Emilio C. Sittar

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas, 13081, Campinas, SP

Endereços Permanentes:

* - Depto de Física, Unesp, 17033, Bauru, SP

+ - Depto de Física, UEL, CP 6001, 86051, Londrina, PR.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um sistema de evaporação tipo flash construído no IFGW-UNICAMP para a preparação de filmes amorfos e policristalinos de semicondutores do tipo III-V.

O sistema é constituído por uma câmara de vácuo em cujo interior existe um alimentador capaz de fornecer um suprimento contínuo de pó de material semiconductor a um cadinho aquecido.

Como exemplo de aplicação apresentamos os resultados das caracterizações óptica e elétrica de um conjunto de filmes de antimoneto de gálio preparados com diferentes temperaturas de cadinho e substratos a 20°C. Foram observadas variações fortes das propriedades ópticas em função das condições de preparação e a condutividade elétrica das amostras semicondutoras apresentou um aumento abrupto à temperatura de 518K o qual foi associado à cristalização

deposição, tornando-o muito mais barato que os usados em epitaxia. Além disso as propriedades ópticas dos filmes amorfos podem ser mais facilmente estudadas por causa da possibilidade de uso de diferentes substratos obtendo uma diferença grande de índice de refração e de borda de absorção entre filme estudado e o substrato. Esta possibilidade não existe em filmes crescidos epitaxialmente.

Como exemplo de utilização do sistema preparamos um conjunto de amostras de antimoneto de gálio (GaSb) cujos parâmetros de preparação são detalhados na seção 3. Os resultados das caracterizações óptica e elétrica das amostras são apresentados na seção 4, juntamente com a análise da influência dos parâmetros de deposição sobre as propriedades físicas das amostras

2. O SISTEMA DE EVAPORAÇÃO FLASH

O sistema que montamos é constituído por uma câmara de vácuo, figura 1, em cujo interior existe um alimentador (A) capaz de fornecer um suprimento contínuo de pó de material semiconductor a um cadinho aquecido (C). Isto faz com que o feixe molecular emergente do cadinho possua proporções atômicas praticamente idênticas às do material de origem, minimizando o desbalanceamento estequiométrico do filme depositado sobre os substratos (S).

O alimentador é constituído por um reservatório (1) onde é colocado o pó do material semiconductor a ser evaporado. A administração de pó ao cadinho é feita por intermédio da rotação de uma rosca sem fim (2). O movimento rotativo é gerado externamente por um motor elétrico de corrente contínua cuja velocidade pode ser controlada usando diferentes tensões de alimentação. O movimento giratório é introduzido no sistema de vácuo usando um passante rotativo (5) ligado a um cabo de aço (4). Dois elementos mostraram-se indispensáveis ao bom funcionamento do alimentador: o agitador (3) constituído por uma engrenagem que choca seus dentes constantemente contra uma palheta de aço mola e um tubo que serve de guia ao cabo de aço para que este não sofra torção lateral. O obturador (O) foi colocado de maneira a

1. INTRODUÇÃO

O interesse tecnológico recente por filmes finos cristalinos de compostos III-V fez com que muitas pesquisas fossem realizadas e o seu conhecimento cresceu muito principalmente a partir do início da década de 80. Entretanto as propriedades físicas de filmes finos de ligas amorfas do mesmo tipo têm sido pouco estudadas [1,2].

Neste trabalho estamos interessados nas propriedades físicas de filmes de semicondutores amorfos do tipo III-V.

Descrevemos na seção 2 um sistema de evaporação flash construído no IFGW-UNICAMP para a preparação dos filmes de interesse. O primeiro trabalho a relatar o uso da evaporação flash para preparação de semicondutores III-V data de 1971 [3]. Anteriormente usava-se o método de três temperaturas [4], o qual caiu em desuso na preparação de filmes amorfos por causa do alto grau de controle requerido. Mais recentemente a técnica de sputtering também tem sido empregada [5]. A não necessidade da obtenção de filmes monocristalinos reduz enormemente a complexidade do sistema de

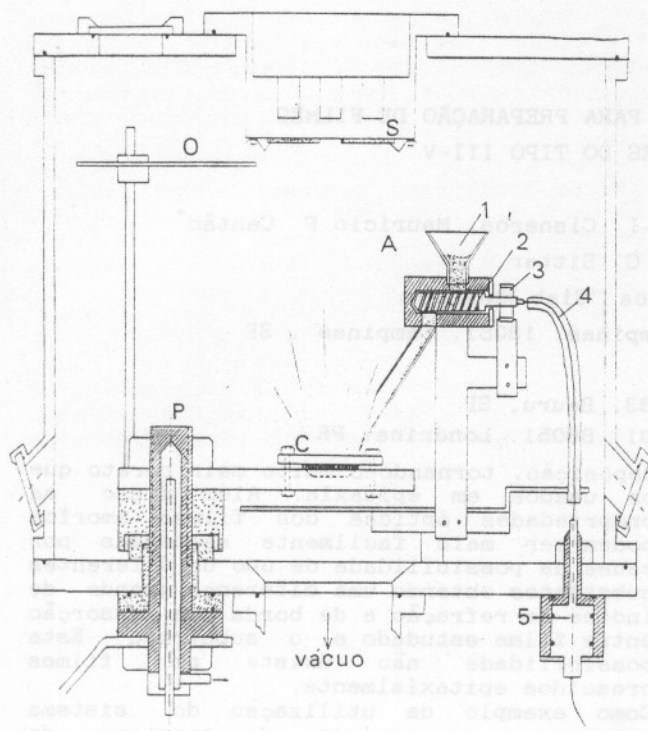


Fig.1 - Câmara para Evaporação Flash.

- A - Alimentador
 1 - Reservatório de pó de semiconductor
 2 - Rosca sem fim
 3 - Agitador
 4 - Cabo de aço.
 5 - Passante giratório
 C - Cadinho
 O - Obturador ("shutter").
 P - Passante de corrente
 S - Substratos

cobrir o porta substratos por partes permitindo a deposição de filmes de diferentes espessuras durante uma mesma evaporação.

O porta substratos pode ser aquecido colocando-se resistências tipo cartucho nos orifícios representados na figura 1 e sua temperatura pode ser controlada ($\pm 5^\circ\text{C}$) usando um controlador comercial.

A corrente no cadinho é provida por dois passantes (P) refrigerados a água e isolados da flange principal do sistema através de duas buchas de teflon centralizadoras. A corrente no passante é ajustada usando um circuito baseado em triac acoplado a um transformador de 4 KVA - 220/10 VAC.

O sistema admite ainda a realização de co-evaporação utilizando-se dois passantes de corrente menores independentes ($I_{\text{máx}} \approx 120 \text{ A}$), não representados na figura.

O sistema de vácuo é constituído por bomba rotativa, bomba difusora e armadilha de nitrogênio líquido ligados em série. A

pressão residual na câmara de deposições em geral é menor que $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GaSb.

Fizemos uma série de deposições usando GaSb cristalino preparado no LPD-UNICAMP. O material de origem é tipo N com uma concentração de portadores de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 25°C . Antes das evaporações o semiconductor é moído usando um pequeno pilão de ágata até que o diâmetro médio das partículas de pó seja de $30 \mu\text{m}$. Aproximadamente 4g de pó são colocadas no reservatório do alimentador (1) antes do fechamento da câmara. A espessura dos filmes variou entre 0,1 e $1,2 \mu\text{m}$ com taxas de deposição entre 1 e 2 nm/s , tabela 1. Usamos um cadinho de tungstênio cuja temperatura foi calibrada usando um pirômetro óptico. Os substratos utilizados foram vidro opticamente plano, silício intrínseco polido, quartzo e vidro comum com contatos de alumínio evaporados previamente.

Observamos que a temperaturas de cadinho superiores a 1200°C ocorrem erupções de partículas de pó as quais podem prejudicar consideravelmente a superfície da amostra. Por outro lado o uso de temperaturas abaixo de 1000°C faz com que as amostras produzidas apresentem caráter metálico indicando que a taxa de evaporação está abaixo da adequada.

Para efeito de comparação foram realizadas também algumas evaporações simples, nas quais todo o pó de GaSb a ser evaporado foi colocado diretamente no cadinho. Neste caso observa-se a formação de duas fases distintas no cadinho durante as evaporações. Por causa das erupções de material o limite superior de temperatura do cadinho neste caso é 1040°C e as amostras obtidas apresentam invariavelmente caráter metálico. As duas últimas colunas da tabela 1 mostram a influência do tipo de preparação e da temperatura do cadinho em algumas das amostras preparadas.

Tab. 1 - Dados sobre a preparação das amostras de GaSb.

AM.	Tcad. ($^\circ\text{C}$)	ESPESS. (nm)	TIPO	CARACT.
2	1600	311	flash	semic.
3	1200	300	flash	semic.
4A	1070	513	flash	semic.
4B	1070	972	flash	semic.
4C	1070	97	flash	semic.
5V	990 (1ª fase)		simples	metal.
5J	990 (2ª fase)		simples	metal.
6	990	-	flash	metal.
7	1040	-	simples	metal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Na figura 2 apresentamos as refletâncias de 4 filmes de GaSb e a do disco de GaSb cristalino que posteriormente foi moído para que fossem preparadas as amostras. Esta figura fornece informações qualitativas sobre os filmes depositados as quais trataremos a seguir.

Podemos observar que a amostra GaSb2 apresenta uma correspondência dos seus máximos com os do GaSb cristalino na faixa do UV-VIS. Já a amostra GaSb4A apresenta aí um formato arredondado característico dos materiais amorfos. Percebemos assim uma diferença importante entre estas amostras: a amostra GaSb2 aparentemente apresenta uma estrutura com maior grau de cristalinidade que a amostra GaSb4A.

A partir de 700 nm pode ser observado o início da modulação de interferência da amostra 2, a qual difere da modulação da amostra 4 por causa da diferença entre suas espessuras. Com uma refletância significativamente maior que as anteriores e com transmitância menor que 1% em todo espectro, encontram-se as amostras GaSb5V e GaSb5J. Tais amostras foram preparadas durante uma mesma deposição na qual foi utilizada uma evaporação simples em lugar da flash, isto é, o pó de GaSb foi todo colocado no cadinho antes do início da deposição. A amostra GaSb5J corresponde ao material evaporado na primeira fase da evaporação enquanto a amostra GaSb5V corresponde à última fase da evaporação. Percebe-se portanto que tais amostras apresentam um caráter metálico e possuem entre si refletâncias significativamente

diferentes na região do UV indicando que suas composições são diferentes. Provavelmente a amostra que recebeu a primeira fase da evaporação (GaSb5J) possui uma quantidade maior de antimônio devido ao fato de que a pressão de vapor deste material é significativamente maior que a do Gálio a 990°C, que foi a temperatura usada no cadinho. Consequentemente a amostra GaSb5V (segunda fase) deveria ser mais rica em Gálio. Observamos ainda a existência de pequenas gotas de material líquido no cadinho a temperatura ambiente após a realização de evaporações simples. A composição destas gotas deve ser muito rica em gálio, que é um material de baixo ponto de fusão: 29,8°C contra 631°C do Sb.

Dada esta visão qualitativa dos resultados obtidos fixemo-nos agora numa análise quantitativa dos parâmetros ópticos das amostras pelas quais temos mais interesse que são os filmes de semicondutores amorfos do tipo da amostra GaSb4.

Usando as medidas de transmitância e refletância dessas amostras em todo espectro mensurável, como o apresentado na figura 3, podemos determinar o índice de refração e o coeficiente de absorção, os quais foram graficados nas figuras 4 e 5 respectivamente.

Observa-se que alguns valores do índice de refração apresentam uma grande discrepância em relação à curva tracejada, calculada usando o modelo de Wemple e DiDomenico [6]. Este problema é devido a que no cálculo foi usada a condição de máximo e mínimo para filmes transparentes; condição que na prática fornece resultados apenas aproximados pelo fato de os pontos estarem no início da borda de absorção.

Os valores de índice de refração em comprimentos de onda onde a transmitância de uma amostra é desprezível e a refletância não apresenta apresenta mais modulação de interferência podem ser calculados de maneira simples usando a

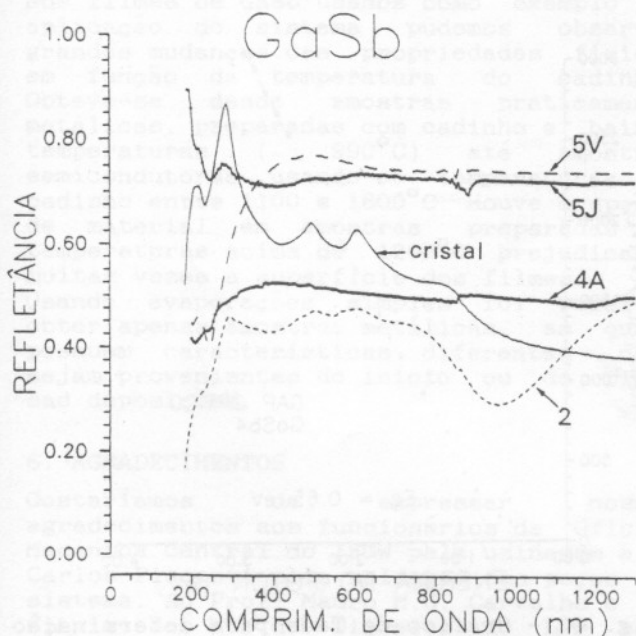


Fig. 2. - Refletância vs. Comprimento de Onda para uma série de amostras de GaSb.

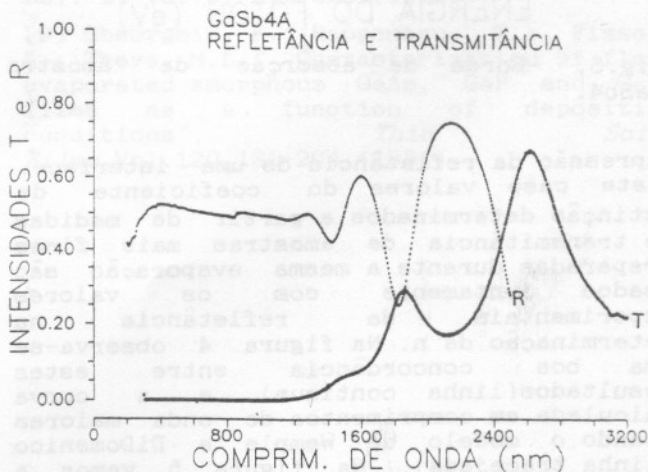


Fig. 3. - Espectros de transmitância e refletância da amostra GaSb4A.

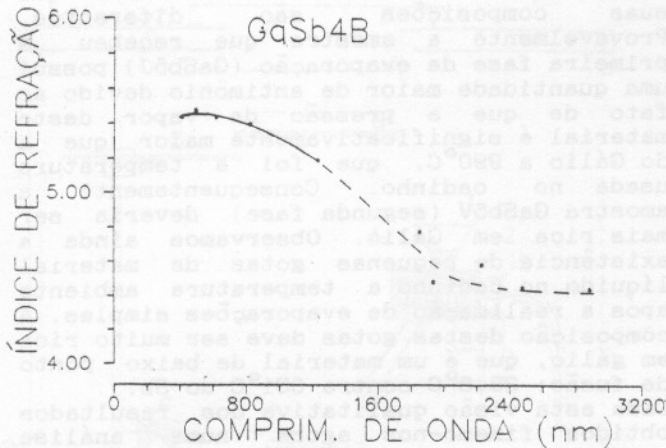


Fig. 4. - Índice de refração em função do comprimento de onda.

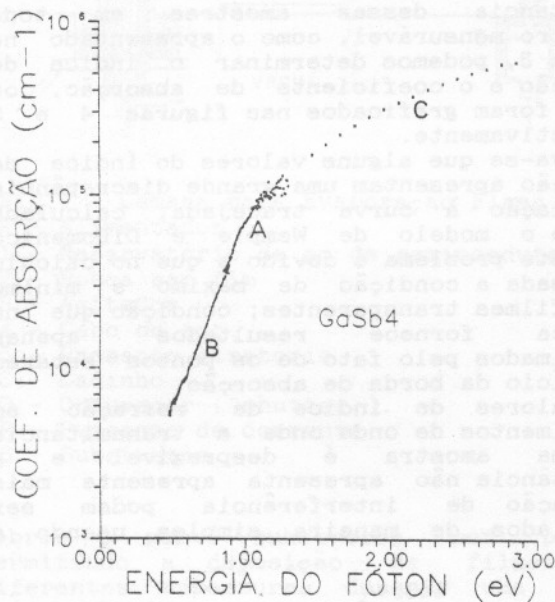


Fig. 5. - Borda de absorção da amostra GaSb4.

expressão da refletância de uma interface. Neste caso valores do coeficiente de extinção determinados a partir de medidas de transmitância de amostras mais finas preparadas durante a mesma evaporação são usados juntamente com os valores experimentais da refletância na determinação de n . Na figura 4 observa-se uma boa concordância entre estes resultados (linha contínua) e a curva calculada em comprimentos de onda maiores usando o modelo de Wemple e DiDomenico (linha tracejada). Na figura 5 vemos a borda de absorção da amostra GaSb4. A larga faixa de variação do coeficiente de absorção calculado deve-se ao uso de três

amostras gêmeas de espessuras diferentes. Usando-se os dados de índice de refração e coeficiente de absorção apresentados acima foi possível determinar o gap óptico das amostras por intermédio do método de Tauc [7], figura 6. O valor do gap óptico assim obtido é de 0.65 eV enquanto o gap do GaSb cristalino é 0.67 eV. Discrepâncias deste tipo são comuns entre as bordas de absorção de materiais amorfos e cristalinos [veja por exemplo a ref. 8].

Passamos agora a analisar a variação da condutividade elétrica com a temperatura nas amostras de GaSb, figura 7. A evolução temporal das medidas é indicada pelas setas. A temperatura da amostra é aumentada gradativamente. A 518K ocorre um aumento rápido da condutividade o qual pode ser associado à cristalização do material. Posteriormente quando a temperatura é baixada à mesma taxa o valor da condutividade permanece acima do registrado na etapa 1-2, caracterizando a irreversibilidade do processo.

O espectro de difração de raios-X da amostra depois de submetida a este ciclo apresenta picos de difração, reforçando a hipótese anterior. Processos semelhantes a este já foram reportados por outros autores [9].

Outro detalhe importante da variação da condutividade observado na figura 7 é que seu comportamento não é linear mesmo depois da amostra ser cristalizada. Um possível motivo seria a existência de uma alta densidade de defeitos no material a qual daria origem a uma significativa parcela de condução via estados localizados mesmo a

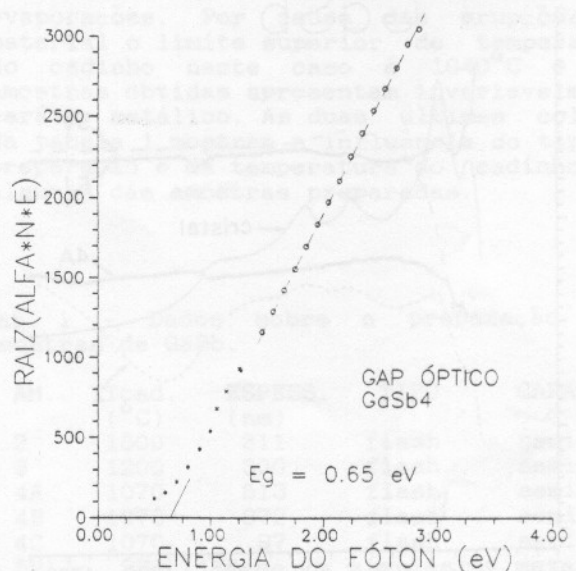


Fig. 6. - Gráfico de Tauc para determinação do gap óptico: raiz quadrada do produto do coeficiente de absorção (cm^{-1}) pelo índice de refração pela energia do fóton (eV) em função da energia do fóton.

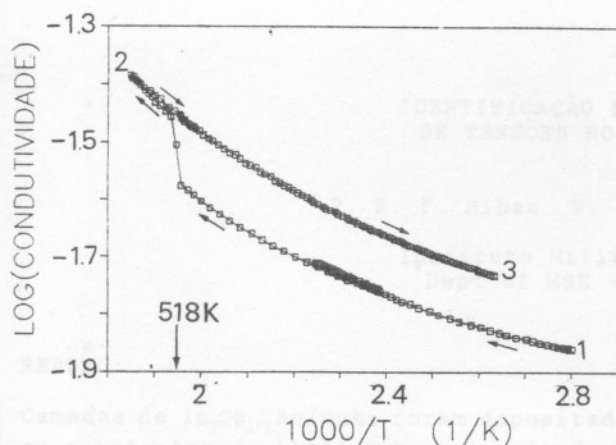


Fig. 7. - Logarítmo da condutividade elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ em função do inverso da temperatura (1/K) na amostra GaSb₃.

altas temperaturas. Contribui com este argumento o fato de que testes de ponta quente mostram que os filmes depositados até o momento são tipo p, apesar de que o material de origem é tipo n.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho uma câmara para evaporação flash foi construída e testada. A existência de um agitador que colabora para a homogeneidade do fluxo de material suprido ao cadinho e os cuidados com relação ao cabo transmissor da rotação do alimentador constituíram-se em detalhes importantes de projeto. Nos filmes de GaSb usados como exemplo de aplicação do sistema pudemos observar grandes mudanças das propriedades físicas em função da temperatura do cadinho. Obteve-se desde amostras praticamente metálicas, preparadas com cadinho a baixas temperaturas (~ 990°C) até amostras semicondutoras usando-se temperaturas de cadinho entre 1100 e 1600°C. Houve erupções de material em amostras preparadas a temperaturas acima de 1200°C prejudicando muitas vezes a superfície dos filmes. Usando evaporações simples foi possível obter apenas amostras metálicas, as quais possuem características diferentes caso sejam provenientes do início ou do final das deposições.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de expressar nossos agradecimentos aos funcionários da Oficina Mecânica Central do IFGW pela usinagem e ao Carlos Piacenti pela soldagem das peças do sistema. Ao Prof. Mauro M.G. Carvalho e ao Clovis E. M. de Oliveira do LPD pelo fornecimento dos semicondutores e ao Tadashi Shiosawa pelas medidas de tensão mecânica dos filmes. Este trabalho contou com investimentos

realizados por FAPESP, CNPq, FINEP e FAEP-UNICAMP.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Gheorghiu, A.; Theye M.L.; "Disorder effects and the optical properties of amorphous GaAs and GaP", *Philos. Mag. B*, Vol. 44(2), 285-306, (1981).
- [2] Onuki, M.; Tsubusaki, K.; Kubota, H.; "Ac photoconductivity of amorphous GaP diodes made by reactive sputtering under implantation of hydrogen ions", *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 97/98, 1347-1352, (1987).
- [3] Eckenbach, W.; Fuhs, W.; Stuke, J.; "Preparation and electrical properties of amorphous InSb", *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 5, 264-275, (1971).
- [4] Davey, J.E.; Pankey, T.; "Structural and optical evaluation of vacuum deposited GaP films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 40(1), 212-219, (1969).
- [5] Paul, D.K.; Blake, J.; Ogus, S.; Paul, W.; "Vibrational properties of hydrogenated GaAs", *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 35/36, 501-506, (1980).
- [6] Hargreaves, M.; Thomson, M.J.; Turner, D.; "Conduction in sputtered hydrogenated III-V compounds", *J. Non-Cryst. Sol.*, Vol. 35/36, 403-408, (1980).
- [7] Wemple, S.H.; DiDomenico, M.Jr.; "Optical dispersion and the structure of solids", *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 23(20), 1156-1160, (1969).
- [8] Tauc, J.; "Optical properties of non-crystalline solids", In: "Optical properties of solids", editor: Abèles, F., Amsterdam, North-Holland Pub. Co., Cap. 5, 279-313, (1972).
- [9] Pierce, D.T.; Spicer, W.E.; "Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies", *Phys. Rev. B*, Vol. 5, 317-325, (1972).
- [10] Gheorghiu, A.; Rappeneau, T.; Fisson, S.; Theye, M.L.; "Characterization of flash evaporated amorphous GaAs, GaP and GaSb films as a function of deposition conditions", *Thin Solid Films*, Vol. 120, 191-204, (1984).