

**A BARREIRA SCHOTTKY NA INTERFACE
Al_n-GaAs(100) PREPARADA POR MBE**

Vânia Aguiar Moura

Fevereiro, 1992

Dedico este trabalho ao meu marido, Márcio, ao
meu filho Matheus e aos meus pais.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Curso de Pós-Graduação em Física

A presente tese, intitulada "A Barreira Schottky na Interface Al:nGaAs(100) preparada por MBE", de autoria de Vânia Aguiar Moura submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA em 09 de março de 1992.

Belo Horizonte, 09 de março de 1992

Prof. Wagner Nunes Rodrigues
Orientador da Candidata
Presidente da Comissão
Departamento de Física - UFMG

Prof. Nivaldo Lúcio Speziali
Departamento de Física - UFMG

Prof. Hélio Chacham
Departamento de Física - UFMG

Dr. Gerald Weber
Departamento de Física - UFMG

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo do caráter dos estados responsáveis pela determinação da posição de E_F na interface ("pinning") entre o metal e o semiconductor. Para isso foram preparadas interfaces entre Al e nGaAs (100) crescidas por MBE, sendo a barreira Schottky determinada por medidas elétricas $I(V)$, $C(V)$ para diferentes temperaturas.

Como a barreira Schottky mostra-se dependente das condições da interface foram feitas medidas de difração de raios-x para determinação da orientação do filme de Al.

O caráter dos estados responsáveis pelo "pinning" foi obtido da comparação entre os coeficientes de temperatura de ϕ_B (determinado experimentalmente) e dos máximo e mínimo das bandas de valência e condução, respectivamente. Encontramos que a altura da barreira Schottky é independente da temperatura. Os resultados são discutidos dentro do contexto dos modelos atuais.

ABSTRACT

In order to study the mechanisms of Fermi level pinning we have prepared interfaces between Al and nGaAs(100) by MBE. The Schottky barrier for different sample temperatures is then obtained from I(V) and C(V).

As the Schottky barrier is dependent of interface conditions, we have measured X-ray diffraction of the Al film, in order to determine the Al film orientation.

The character of pinning states has been interpreted in terms of the temperature coefficient of the band structure of semiconductor.

We have observed that the Schottky barrier height is temperature independent and the results are discussed within the context of the current pinning model.

ÍNDICE

CAP. I: INTRODUÇÃO	01
CAP. II: A BARREIRA SCHOTTKY	04
1) INTRODUÇÃO HISTÓRICA	05
2) FORMAÇÃO DA BARREIRA	06
3) MODELOS	
3.1) MODELO SCHOTTKY-MOTT	11
3.2) MODELO DE BARDEEN	15
3.3) DEFEITOS	
3.3.1 MODELO UNIFICADO DE DEFEITOS (UDM)	21
3.4) ESTADOS VIRTUAIS (VIGS)	24
CAP. III: TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DA ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY	30
1) CARACTERÍSTICAS CORRENTE TENSÃO I(V)	31
1.1) MECANISMO DE TRANSPORTE	33
1.1.1 EMISSÃO TERMOIÔNICA	33
1.1.2) EMISSÃO POR TUNELAMENTO	38
1.1.2.1) EMISSÃO POR CAMPO	39
1.1.2.2) EMISSÃO POR CAMPO TERMÔIONICA	39
2) CAPACITÂNCIA DA REGIÃO DE CARGA ESPECIAL	42
CAP. IV: PARTE EXPERIMENTAL	44
1) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	45
1.1) CRESCIMENTO	45
1.2) PROCESSAMENTO	47
1.2.1) PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE	47
1.2.2) LITOGRAFIA	47
1.2.3) CORROSÃO QUÍMICA	48
1.2.4) CONTATOS	49

2) CARACTERIZAÇÃO	50
2.1) DIFRAÇÃO DE RAIO-X	50
2.2) I(V)	51
2.3) G(V)	52
CAP.V: RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
1) MEDIDAS I(V)	54
2) MEDIDAS G(V)	60
3) DIFRAÇÃO DE RAIO-X	61
4) DISCUSSÃO	64
5) CONCLUSÃO	70
CAP. VI: APÊNDICE A	74
CAP. VII: BIBLIOGRAFIA	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A principal característica da interface metal-semicondutor é a natureza da barreira de potencial entre o nível de Fermi no metal e a banda de portadores majoritários do semicondutor. Esta barreira, de potencial, barreira Schottky, é de grande importância na determinação do desempenho do dispositivo semicondutor e está sempre presente nos contatos elétricos do metal-semicondutor.

A questão central da formação da barreira Schottky é descobrir o mecanismo que determina a posição do nível de Fermi do semicondutor na interface ("pinning"). Dentro deste contexto, o conceito de "pinning" do nível de Fermi é de fundamental importância. "Pinning" é uma expressão cuja tradução direta é pregar (ou fixar). Vários modelos tem sido propostos na tentativa de resolver esta questão. Os modelos teóricos têm sido testados sob o ponto de vista da morfologia e propriedades químicas e elétricas da interface, utilizando-se para isto as técnicas de medição I(V) e C(V).

Neste trabalho, procuramos encontrar experimentalmente o valor da altura da barreira Schottky, ϕ_b e de posse desse valor verificar quais os estados responsáveis pelo "pinning" e se eles estariam relacionados com os coeficientes de temperatura dos extremos das bandas. Para isto foram preparadas interfaces entre Al e GaAs (100), crescidas por MBE, sendo a barreira Schottky determinada por medidas elétricas I(V) e C(V), para diferentes temperaturas.

Uma vez que as características da interface influenciam a altura da barreira, foram realizadas medidas de difração de Raio-X, para a determinação da orientação da superfície.

Os capítulos seguintes têm como fim relatar este trabalho e foram organizados da seguinte forma: no capítulo II é feito um estudo introdutório da formação da barreira Schottky e descrição dos modelos. Em seguida, no capítulo III, descrevemos as técnicas de medição da

barreira , e o estudo dos mecanismos de transporte . No capítulo IV, descrevemos o trabalho experimental: desde a preparação das amostras até a caracterização elétrica realizada pelas técnicas de I(V), C(V) e as técnicas de caracterização da interface utilizando Raio-X. As análises dos resultados experimentais e a conclusão são descritas no capítulo V.

CAPÍTULO II

A BARREIRA SCHOTTKY

Apresenta-se neste capítulo além de uma explicação básica sobre a formação da barreira Schottky, uma introdução histórica e um estudo dos modelos existentes para a explicação dos mecanismos de formação da barreira na junção metal-semicondutor.

A idéia central destes estudos teóricos é relacionar a posição do nível de Fermi na interface com algum mecanismo. A explicação mais simples relaciona a posição da barreira com a função-trabalho do metal. Esta explicação é insuficiente para explicar diversas observações feitas. Uma outra explicação acrescenta a influência dos estados de superfície. Uma teoria posterior, veio introduzir o conceito dos estados virtuais, paralelamente à abordagem dos possíveis defeitos criados com a deposição do filme.

1) INTRODUÇÃO HISTÓRICA

Ferdinand Braun , em 1873 [Braun, 1874], descobriu a natureza assimétrica da condução elétrica entre o metal e o semicondutor. Em 1931 Wilson [Wilson, 1936] formulou a teoria de transporte em semicondutores baseando-se na teoria de bandas dos sólidos, teoria esta que foi aplicada para contatos entre metal e semicondutor. Em 1938, Schottky [Schottky, 1938] e independentemente Mott [Mott, 1938] propuseram a teoria de que a barreira de potencial poderia originar-se de uma região estável de cargas no semicondutor. Sem a presença de estados eletrônicos na interface, a altura da barreira resulta simplesmente da diferença entre a função trabalho do metal e a afinidade eletrônica (ou energia de ionização) do semicondutor, dependendo de sua dopagem (tipo p ou n).

Bardeen (1947) [Bardeen, 1947] foi o primeiro a considerar os estados eletrônicos na interface metal-semicondutor. Ele propôs que os estados de superfície blindando o metal do semicondutor seriam responsáveis pela posição da energia de Fermi na banda proibida. Dessa forma a barreira independeria do metal.

Em 1965, Heine [Heine, 1965] propõe um modelo, IDIS -densidade induzida de estados de interface - que, numa aproximação simples, identifica estes estados como o decaimento da função de onda dos elétrons do metal na região da interface entre o topo da banda de valência do semicondutor e o nível de Fermi, onde a banda de condução do metal sobrepõe a banda proibida do semicondutor. Este decaimento "ocupa os estados virtuais" na região proibida (VIGS- Virtual Gap States) da estrutura complexa de banda do semicondutor. Estes estados virtuais são a solução da equação de Schrödinger para os vetores de onda complexos, e propriedade intrínseca da estrutura de banda do material [Maue, 1935], [Godwin, 1935].

Bennett e Duke [Bennett and Duke, 1967] discutiram além do decaimento na banda proibida, as interações dos elétrons na banda de valência do metal e do semicondutor, bem como o decaimento da função de onda na banda de valência do semicondutor com energias abaixo do fundo da banda de condução do metal. Este estudo revelou novamente a importância dos estados virtuais na banda proibida, chamados de MIGS (Metal Induced Gap States).

Segundo o modelo VIGS, a densidade dos estados virtuais na banda proibida é de grande importância na determinação da altura da barreira no contato metal-semicondutor, sendo que estes estados apresentam um caráter diferente de acordo com sua posição na banda proibida, ou seja, os estados próximos à banda de valência possuem caráter doador, os estados próximos à banda de condução, caráter aceitador. A energia onde há a mudança de caráter é chamada de CNL (*Charge Neutrality Level*).

Inicialmente estes modelos, IDIS e MIGS, propunham que a barreira Schottky fosse definida pela ocupação dos estados virtuais com o decaimento da função de onda dos elétrons do metal, ficando a energia de Fermi posicionada no CNL do semicondutor, implicando em uma barreira independente do metal. Posteriormente, Mönch [Mönch, 1986] sugeriu que se levasse em consideração a diferença de eletronegatividade entre o metal e o semicondutor. A posição da energia de Fermi E_F seria determinada pela diferença de eletronegatividade entre o metal e o semicondutor $(\chi_m - \chi_s)$, sendo associada à transferência de cargas entre os dois.

Uma vez que, na tentativa de se compreender o fenômeno da formação da barreira, tem-se uma polêmica em torno da natureza dos estados na interface, o grupo comandado por Spicer [Spicer et al, 1979], em Stanford, propôs que durante a formação do contato metal-semicondutor, são criados, próximo à interface, defeitos no semicondutor. Os níveis

de energia destes defeitos foram usados para determinar a posição do nível de Fermi dentro da banda proibida do semiconductor. No entanto, os defeitos responsáveis pelo "pinning", da ordem de 10^{19} cm^{-2} [Rodrigues, 1987], não foram ainda observados experimentalmente, permanecendo controversa a natureza dos estados que definem a barreira Schottky.

2) FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY

A característica principal da interface metal-semicondutor é a natureza da barreira de potencial entre o nível de Fermi do semicondutor e do metal. Essa característica é responsável por um fenômeno particular na interface, onde o fluxo de elétrons entre o metal e o semicondutor dependerá diretamente da altura da barreira: para uma barreira baixa ou negativa tem-se uma baixa resistência em ambas direções (contato ôhmico); para uma barreira alta tem-se uma pequena resistência numa direção e alta em outra (contato não ôhmico).

As primeiras teorias que surgiram para explicar este fenômeno (Schottky e, independentemente, Mott) buscaram relacionar o fluxo de elétrons com a altura da barreira, assumindo que a forma do potencial é determinada pela região de carga espacial uniforme que surge devido às impurezas ionizadas. Esta teoria conseguiu explicar satisfatoriamente os fenômenos observados fazendo com que esses contatos, no geral, passassem a ser chamados de *barreira Schottky* e, mais especificamente, os contatos que possuem propriedades retificantes intencionais, de *diodos Schottky*. Tais barreiras possuem uma forma padrão do tipo parabólica, conforme mostrado na figura II.1 para um semicondutor tipo-n.

Para este semicondutor tipo-n, as impurezas são superficiais e completamente ionizadas a uma certa temperatura. A região superior que é depletada de elétrons da banda de condução se comporta como se fosse o lado tipo-n de uma junção p-n. Esta região é denominada região de carga espacial ou região de depleção. Num semicondutor do tipo-p, as bandas se curvam para baixo devido à presença de cargas negativas dos aceitadores ionizados. Esta curvatura constitui uma barreira para buracos.

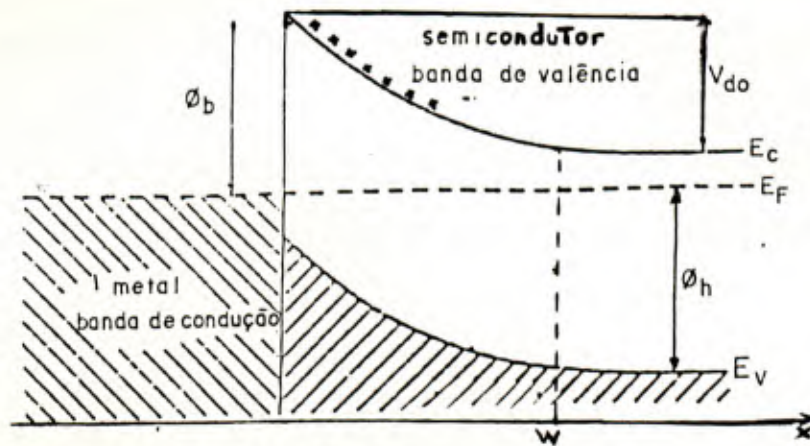


figura II.1. Barreira Schottky, $q\phi_b$ entre um metal e um semicondutor tipo-n, mostrando o potencial parabólico, o potencial de difusão, qV_{d0} e a região de depleção W .

A barreira Schottky surge pelo fato de haver um potencial de contato (diferença das funções-trabalho) entre o metal e o semicondutor.

A função-trabalho $q\phi_m$ de um metal é definida como sendo a energia necessária para levar um elétron do nível de Fermi para um estado fora da superfície do metal (também chamado de nível de vácuo) com energia cinética zero. Da mesma forma que no metal, a função-trabalho $q\phi_s$ de um semicondutor é a diferença de energia entre o nível de Fermi e a energia do elétron, em repouso, fora da superfície. A eletroafinidade do semicondutor, $q\chi_s$ é definida como a diferença de energia entre um elétron no fundo da banda de condução e um elétron em repouso na superfície externa.

De acordo com Mott [Mott, 1938], o "potencial de difusão" ou "curvatura das bandas" (*band bending*) qV_{d0} deve ser igual a diferença entre as funções-trabalho $q(\phi_m - \phi_s)$; a altura da barreira $q\phi_b$ vista

pelo metal deve ser, conseqüentemente, dada pela diferença entre a função-trabalho do metal, $q\phi_m$, e a eletroafinidade do semiconductor, $q\chi_s$.

Se as bandas são planas, então a função-trabalho e a eletroafinidade são relacionadas pela seguinte expressão:

$$q\phi_s = q\chi_s + q\xi \quad (\text{II.1})$$

onde $q\xi$ é a diferença de energia entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução. O potencial Ψ dentro do semiconductor satisfaz a equação de Poisson:

$$\nabla^2\Psi(x) = -4\pi\rho(x)/\epsilon_s \quad (\text{II.2})$$

onde ρ é a densidade de carga líquida no semiconductor, x é o eixo coordenado normal à interface metal-semiconductor e ϵ_s é a constante dielétrica estática do semiconductor. Considerando, numa primeira aproximação que $\rho = qN$, onde q é a carga do elétron e N é a densidade de impurezas ionizadas no semiconductor, para x dentro da região de carga espacial, tem-se:

$$V = q\Psi(x) = \begin{cases} -2\pi Nq(x - W)^2/\epsilon_s + V_0, & 0 < x < W \\ V_0, & x > W, \end{cases} \quad (\text{II.3})$$

e a largura da camada de depleção é dada por

$$W = \left[\frac{\epsilon_s (V - V_0)}{2\pi Nq} \right]^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

3) MODELOS DE FORMAÇÃO DA BARREIRA SCHOTTKY

3.1) MODELO SCHOTTKY-MOTT

Para melhor compreensão de como ocorre a formação da barreira quando um metal é colocado em contato com um semicondutor, consideremos, inicialmente, que ambos sejam eletricamente neutros, e estejam separados por uma distância δ . Consideremos ainda que o semicondutor seja do tipo-n, sua função-trabalho seja menor do que a do metal, que não haja estados de superfície e que o sistema não esteja em equilíbrio (fig II.2a).

Conectando-se os dois materiais por um fio condutor para que haja um fluxo de elétrons do semicondutor para o metal e estabelecendo-se o equilíbrio termodinâmico, o nível de Fermi de ambos irá coincidir (fig II.2.b). As energias dos elétrons nas interfaces dos dois sólidos não são as mesmas, surgindo assim um campo na banda proibida do semicondutor para o metal. Portanto, deverá surgir uma carga negativa na superfície do metal e uma carga positiva na superfície do semicondutor.

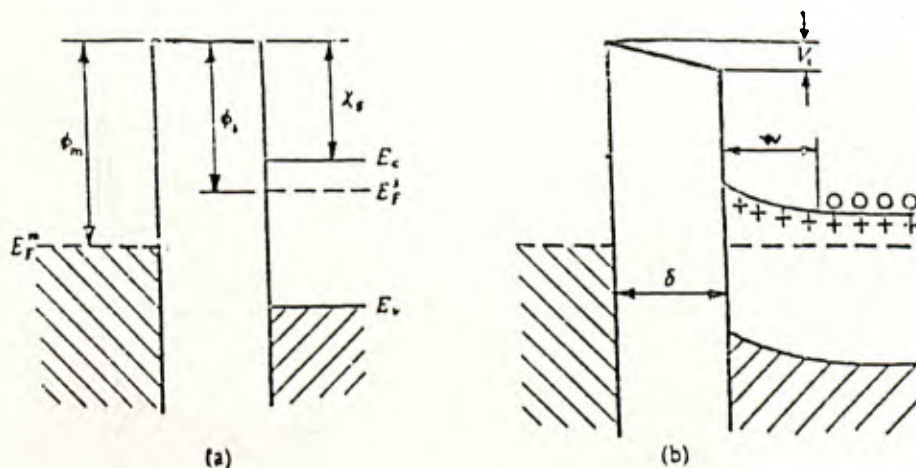


Figura II.2. Formação da barreira Schottky na junção metal-semicondutor
(a) Neutros e isolados (b) conectados por um fio condutor. "o" simboliza elétrons e "+" simbolizam doadores ionizados.

Com os dois níveis de Fermi alinhados, surge uma queda de tensão igual a diferença de potencial de contato entre o metal e o semiconductor - $q\phi_m - q(\chi + V_n)$ - onde $q\phi_m$ é a função-trabalho do metal, $q\chi$ é a eletroafinidade medida a partir do fundo da banda de condução, E_c , até o nível de vácuo, e $q\zeta$ é a diferença entre E_c e o nível de Fermi.

Se a distância δ for diminuída, a carga negativa no metal é aumentada ocasionando o aparecimento de uma carga igual e oposta no semiconductor. Próximo à interface, os elétrons livres são escoados da banda de condução, formando uma camada de depleção de elétrons ("depletion layer") que possui uma grande resistência (figura II.3a).

Sendo o semiconductor do tipo-n, a carga positiva presente é devida às impurezas doadoras ionizadas na região de depleção de elétrons. Como a concentração de doadores é relativamente baixa, esta carga positiva é distribuída sobre a região da barreira próxima à superfície do semiconductor. Devido a esta região de depleção as bandas do semiconductor curvam-se para cima (fig II.3b).

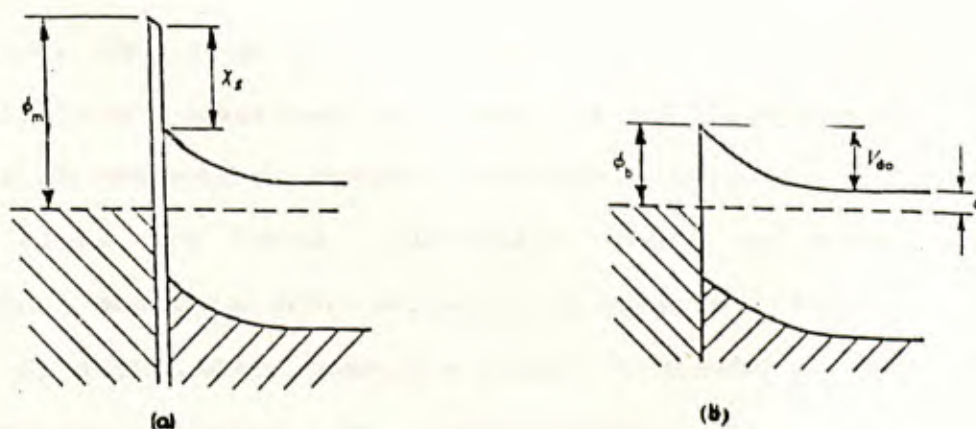


Figura II.3. (a) Metal e semiconductor separados por uma pequena distância, (b) Metal e semiconductor unidos por um contato ideal.

Para um semicondutor do tipo-p as bandas se curvam para baixo, devido à presença de cargas negativas dos aceitadores ionizados. Este tipo de curvatura constitui uma barreira para buracos.

Região de Carga Espacial

Uma vez que a concentração de elétrons no metal é maior que as impurezas ionizadas do semicondutor, os doadores não compensados ocupam uma camada de largura considerável. Esta região, conhecida como região de carga espacial, se estende sobre uma distância W , da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} cm, e é uma barreira de potencial para o fluxo de elétrons entre o semicondutor e o metal.

Podemos estabelecer três situações possíveis para esta região de carga espacial:

a) DEPLEÇÃO: quando a função-trabalho do metal φ_m é muito maior que a função-trabalho do semicondutor, φ_s (fig II.4 a), temos uma concentração baixa de portadores majoritários e minoritários. Conseqüentemente temos uma densidade de carga composta basicamente de doadores ionizados (região de carga espacial positiva).

b) INVERSÃO: a função-trabalho do metal é maior do que a do semicondutor. Se, além disto tivermos uma concentração de portadores minoritários que ocasionem uma barreira suficientemente alta de forma que exista um excesso de buracos próximo a superfície do semicondutor, então o nível de Fermi intrínseco cruza o nível de Fermi do semicondutor, estabelecendo-se, assim a inversão (figura II.4 b).

c) ACUMULAÇÃO: quando a função-trabalho do metal, φ_m é menor que a função-trabalho do semicondutor, φ_s , os elétrons são transferidos do metal para o semicondutor (fig II.4 c). Isto produz uma região de carga espacial negativa no semicondutor e uma região de carga espacial positiva no metal. Devido a esta acumulação de elétrons as

bandas se curvam para baixo.

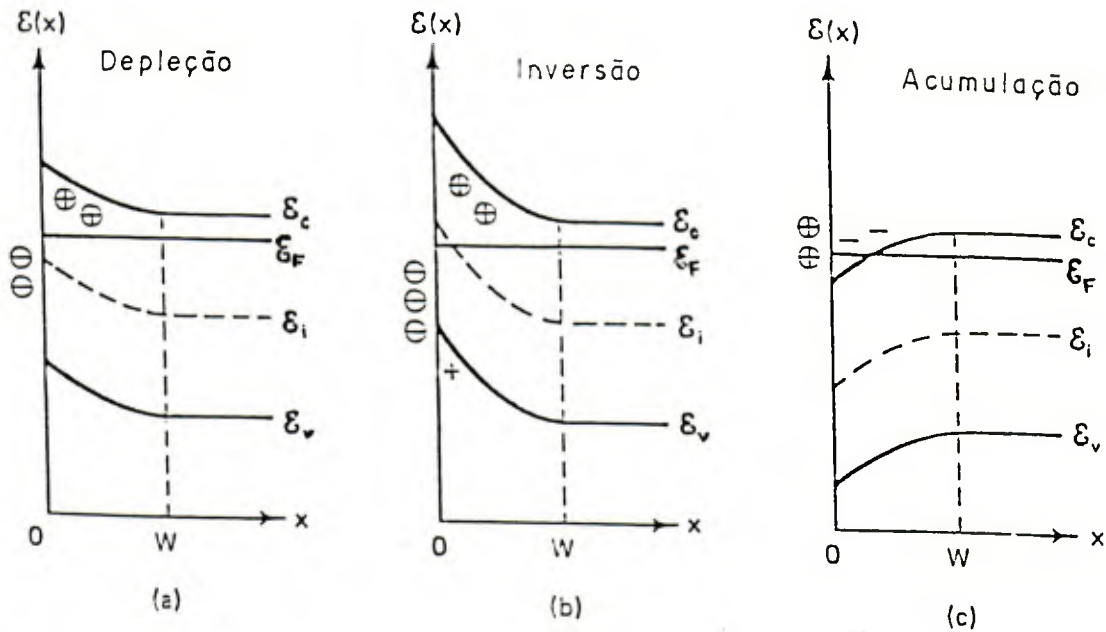


Figura 11.4. Diagrama das bandas de energia de um semiconductor mostrando a região de carga espacial nas situações de: (a) depleção, (b) inversão e (c) acumulação.

Limite Mott

Quando a distância entre o semiconductor e o metal é pequena, ($\delta \rightarrow 0$) obtemos o caso limite para o contato metal-semiconductor. Assim o valor para a altura da barreira $q\phi_{Bn}$ é dado por [Sze, 1981]:

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi_s) \quad (11.5)$$

que é conhecido como limite Mott (figura 11.5).

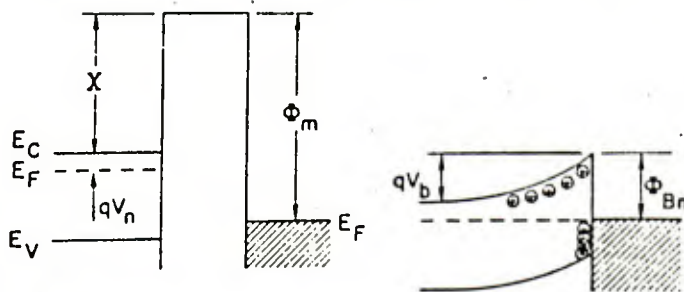


Figura 11.5. Diagrama de energia para a formação da barreira Scottky para um semicond. sem estados de superfície: limite Mott.

Para um contato ideal entre um metal e um semiconductor tipo p, a altura da barreira é dada por

$$q\phi_{bp} = E_g - q(\phi_m - \chi_s) \quad (\text{II.6})$$

onde E_g é a largura da banda proibida medida em elétron-volts (eV).

Para um dado semiconductor, e para qualquer metal, é esperado que a soma da altura da barreira do semiconductor tipo-n com o tipo-p seja igual a energia da banda proibida, assim, de (II.5) e (II.6):

$$q(\phi_{bn} + \phi_{bp}) = E_g \quad (\text{II.7})$$

3.2 MODELO DE BARDEEN

A idéia convencional da formação da Barreira Schottky dada pela equação (II.5) não consegue descrever corretamente o comportamento observado para os contatos metal-semiconductor, pois em muitos casos a altura da barreira apresenta apenas uma dependência fraca com a função-trabalho do metal.

A ineficácia da equação (II.5) foi interpretada primeiramente por Bardeen [Bardeen, 1947], que sugeriu que estados de superfície poderiam acumular cargas na interface e assim acomodar a diferença de potencial de contato entre o metal e o semiconductor. Estados de superfície surgem porque a superfície do cristal interrompe a periodicidade da rede cristalina. Assim, a equação de Schrödinger possuirá soluções que permitem a existência de níveis dentro da região proibida ("gap") e a existência de vetores de onda, k , imaginários que correspondem a uma função de onda evanescente que decai exponencialmente com a distância, similarmente ao efeito de tunelamento. Estas funções, entretanto, são localizadas na direção perpendicular à superfície e, num semiconductor

perfeito só existem na superfície. Estes são os estados de superfície previstos por Tamm e Shockley [Rhoderick, 1978].

Além dos estados devido às soluções da equação de Schrödinger com k imaginário, estados no "gap" também podem ocorrer oriundos da quebra da periodicidade, relativos às ligações químicas não saturadas ("dangling bonds").

Um estudo mais detalhado para o caso tridimensional [Heine, 1965], mostra que estes estados formam uma banda bidimensional com uma faixa contínua de energia que podem se sobrepor as bandas de valência e de condução, embora a influência nos fenômenos de contato é determinada apenas pelos estados que estão dentro do "gap". Estados de superfície desta natureza são frequentemente chamados de "intrínsecos", pois são oriundos do próprio cristal.

Assim, as funções de onda que determinam os estados de superfície são originadas daquelas que seriam as funções de onda da banda de condução e de valência de um cristal infinito, de forma que as densidades de estados nas bandas de condução e valência são reduzidas na proximidade da superfície. Desta forma, o complemento de elétrons necessário para tornar toda a superfície eletricamente neutra só pode ser acomodado se a banda dos estados de superfície for parcialmente cheia. Isto leva à definição do nível neutro, φ_0 , que é o último nível ocupado quando a superfície está eletricamente neutra.

Bardeen propôs que o metal e o semiconductor permanecem separados por um filme fino de um óxido isolante conforme a fig II.6 e que existe uma distribuição constante de estados de superfície caracterizados pelo nível neutro φ_0 na superfície do semiconductor.

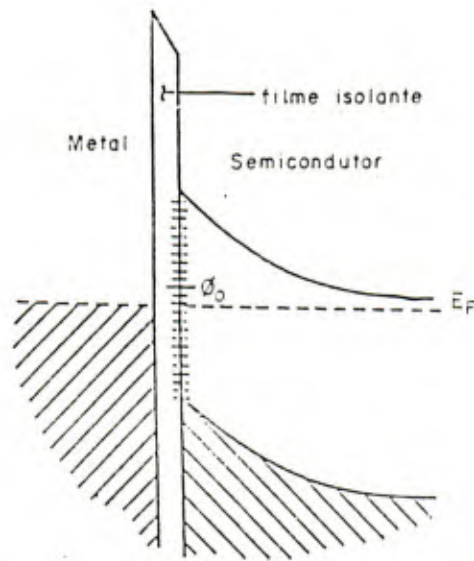


Figura II.6 Contato metal-semicondutor com estados de superfície.

Na ausência destes estados de superfície, devido à condição de neutralidade elétrica, a carga negativa dos elétrons do metal Q_m deve ser igual e oposta à carga dos doadores não compensados Q_d . Na presença destes estados esta condição se torna:

$$Q_m + Q_d + Q_{ss} = 0 \quad (\text{II.8})$$

onde Q_{ss} é a carga dos estados de superfície.

A ocupação dos estados de superfície é determinada pelo nível de Fermi que, é constante por toda a região. Isto, para algumas aplicações é suficiente para garantir a aproximação que se faz para o zero absoluto, onde, tem-se a distribuição ideal na qual os estados de superfície são considerados cheios abaixo do nível de Fermi e vazios acima dele.

Se o nível neutro ϕ_0 ocorre abaixo do nível de Fermi, os estados de superfície contém uma carga líquida negativa. Esta carga é resultante dos elétrons presentes nos estados entre ϕ_0 e o nível de Fermi. Se ϕ_0 ocorre acima do nível de Fermi, conforme a figura II.6, os estados de superfície contém uma carga líquida positiva. Neste caso, o valor de Q_d deve ser menor do que o encontrado quando se considera a

ausência destes estados. Desta forma, a largura W da região de depleção se reduz, reduzindo assim a curvatura das bandas, que é proporcional a W^2 (equação II.4).

A altura da barreira $q\phi_B$ é igual a tensão de difusão ou curvatura das bandas qV_{d0} somada a $q\xi$ (figura II.2b), isto é:

$$q\phi_B = qV_{d0} + q\xi, \quad (\text{II.9})$$

assim, $q\phi_B$ também diminuirá.

A carga espacial positiva, Q_d , tem o efeito de levantar E_F na direção de φ_0 causando uma diminuição da carga positiva dos estados de superfície. Se por outro lado φ_0 estiver abaixo de E_F então Q_d deverá ser maior para compensar Q_{ss} . Assim W e $q\phi_B$ aumentarão e E_F será empurrado na direção de φ_0 .

Se a densidade de estados de superfície se tornar muito grande φ_0 será aproximadamente igual a E_F . Frequentemente, φ_0 é medido a partir do topo da banda de valência, desta forma a altura da barreira será dada por:

$$\phi_B = E_g - \varphi_0 \quad (\text{II.10})$$

Esta condição é conhecida como limite de Bardeen, que faz com que o nível de Fermi fique posicionado nesta alta densidade de estados ("pinned") (figura II.7).

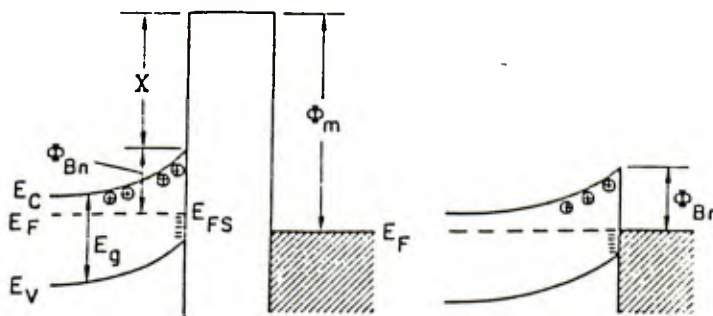


Figura II.7. Limite de Bardeen.

Uma outra consequência da presença dos estados de superfície é a curvatura das bandas do semiconductor na região próxima à superfície mesmo quando ele não está em contato com outro sólido. Dependendo da concentração e do sinal destes estados, a região próxima à superfície poderá estar em depleção, inversão ou acumulação. Uma concentração relativamente baixa de estados de superfície aceitadores, N_s^- (cm^{-2}) captura elétrons de átomos doadores próximos à superfície, produzindo uma região de carga espacial positiva (depleção de elétrons) (figura II.4 a).

Uma alta concentração de estados de superfície aceitadores produz uma barreira suficientemente alta de modo que existirão mais buracos que elétrons próximo a superfície (figura II.4 b).

Os estados de superfície doadores atraem e acumulam excesso de elétrons na superfície (figura II.4 c).

Análise Geral do Modelo de Bardeen

Imaginemos uma situação onde, por exemplo, existam estados de superfície aceitadores vazios com uma energia correspondente à energia do "gap" (fig. II.8) [Willians, 1982].

Neste caso, elétrons de átomos doadores são "aprisionados" nestes estados causando a curvatura das bandas e criando uma região de carga espacial no semiconductor mesmo na ausência do contato com o metal.

Quando fazemos o contato do metal com a superfície, a diferença das funções-trabalho são acomodadas pela transferência de carga entre os estados de superfície e o metal blindando o interior do semiconductor. Esta diferença de cargas entre os dois materiais é responsável pelo aparecimento de um dipolo, $\Delta\chi$, na interface. Esta camada dupla permite o tunelamento dos elétrons independentemente do metal usado para o contato, apesar de haver uma relação direta entre o

tipo do metal e a amplitude do dipolo.

De acordo com o modelo de Bardeen a barreira existente na interface, $q\phi_B$, depende fracamente do metal.

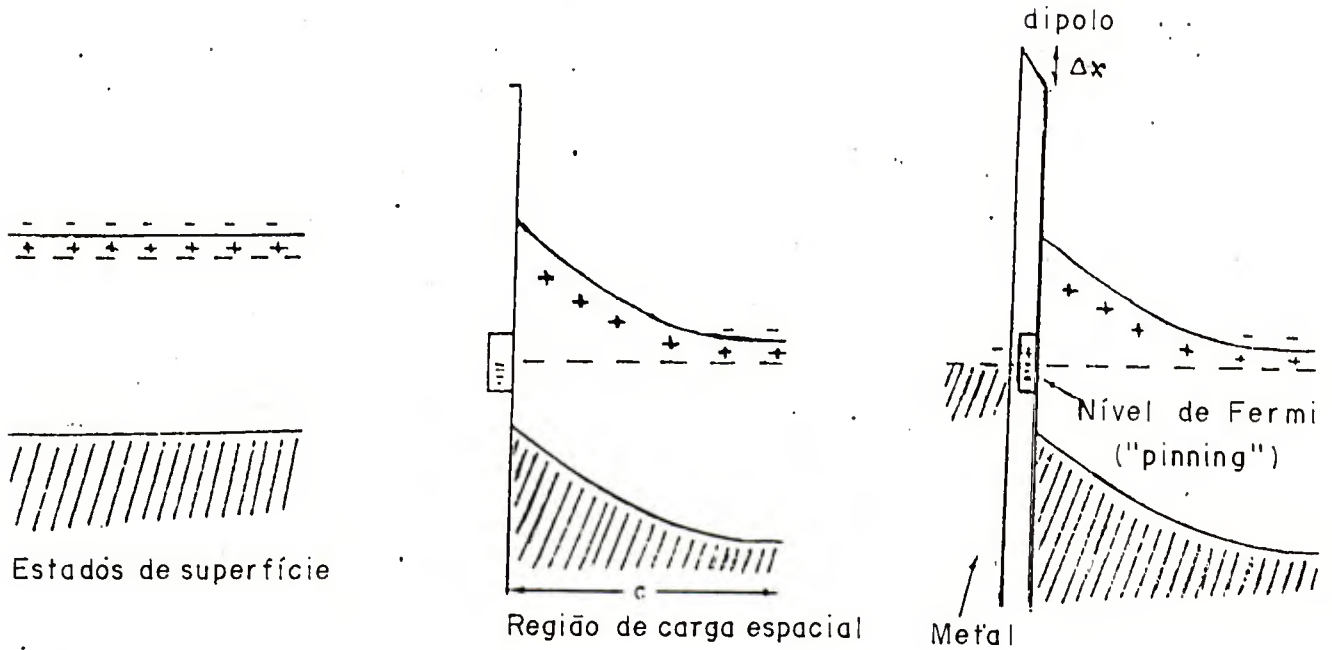


Figura 11.8. (a) Estados de superfície vazios para um semiconductor tipo-n (b) Transferência de elétrons para os estados de superfície causando a curvatura das bandas (c) Contato com o metal envolvendo transferência de carga entre o metal e a superfície.

3.3) DEFEITOS

3.3.1) MODELO UNIFICADO DE DEFEITOS (UDM)

Este modelo foi proposto para explicar o comportamento de interfaces de compostos semicondutores do grupo III-V, já que estudos feitos mostraram que as superfícies clivadas III-V não tinham estados de superfície na banda proibida ("gap") [Spicer et al, 1979]. Eles concluíram que estados de superfície intrínsecos do semicondutor não poderiam ser responsáveis pela formação da barreira Schottky.

O conceito de Bardeen de que estados localizados na interface definem a altura da barreira Schottky é bem aceito. A natureza desses estados é que é controversa. Spicer [Spicer et al, 1979], e Willians [Willians et al, 1979] propuseram que a posição do nível de Fermi na interface ("pinning") fosse determinado por níveis de defeitos próprios (naturais) da rede, tais como buracos ou antisítios, criados no semicondutor durante a formação da interface.

A essência deste modelo consiste em mostrar que estes defeitos são formados pela liberação de energia quando o átomo é quimicamente adsorvido na superfície e, uma vez que na formação dos defeitos não importa se a disposição dos átomos forma uma camada de metal ou não metal, este modelo se aplica a interfaces de semicondutores-isolantes ou interfaces metal-semicondutor. Daí o nome modelo unificado de defeitos.

O fato de aparecerem um ou mais constituintes do semicondutor no filme metálico após a deposição reforça este modelo. Outro resultado é relacionado à posição do nível de Fermi: ela é a mesma para o metal e oxigênio. Porém, observando-se que existe uma diferença entre a configuração para o oxigênio e os metais (bem como a diferença entre metais que se estendem desde Cs até Au), sugere-se que esta equivalência do nível de Fermi só seria possível se os defeitos fossem

produzidos pela adsorção de oxigênio ou de metais. Estudos de fotoemissão da estrutura da banda de valência na superfície como função da adsorção foram feitos para reforçar esta teoria.

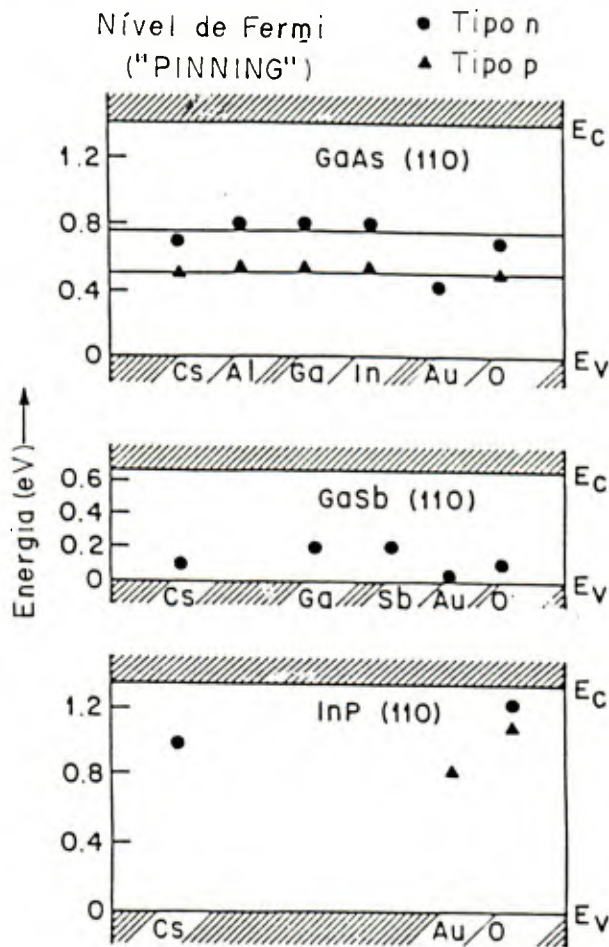


Figura 11.9: Posição do nível de Fermi na superfície para metais e Oxigênio sobre GaAs, GaSb, InP. Note que existe uma pequena dependência com a natureza dos metais e do Oxigênio.

Assim de acordo com este modelo o posicionamento do nível de Fermi na interface entre o adsorbeto e o semiconductor ("pinning") pode ser definido por defeitos criados durante o processo de adsorção.

No entanto, a densidade de estados necessários para definir a

posição de E_F na interface é da ordem de 10^{13}cm^{-2} [Rodrigues, 1987]. Um argumento contrário a este modelo é que tais defeitos não puderam ainda ser detectados experimentalmente.

Na tentativa de particularizar a presente teoria foi proposto um novo modelo: modelo avançado de defeitos (ADMD) [Spicer et al, 1988]. A idéia inicial do modelo avançado de defeitos, para o caso particular do GaAs, é tentar mostrar que os defeitos criados pelos antisítios de As_{Ga} são os responsáveis pela barreira Schottky. Para tanto, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos no sentido de intensificar a ação destes defeitos, tentando-se com isto mostrar a relação dos antisítios com o "pinning" do nível de Fermi.

Se o tratamento térmico resultar em uma acumulação de As próximo à interface, o aumento da predominância de As_{Ga} resulta num aumento de doadores, e o "pinning" aproxima-se do meio da banda proibida. Se o tratamento térmico reduzir o excesso de As próximo à interface, ocorrerá o oposto e o nível de Fermi aproximará da banda de valência.

Contudo, esta teoria ainda é ineficaz para explicar o comportamento da barreira Schottky. O modelo visto a seguir busca explicar este comportamento através dos estados virtuais.

3.4) ESTADOS VIRTUAIS - VIGS

Como demonstrado por Maue [Maue, 1935] e Goodwin [Goodwin, 1935], estados de superfície na banda proibida do semiconductor, decaindo exponencialmente tanto no vácuo como no volume, podem aparecer como soluções da equação de Schrödinger para estados com vetor de onda complexo onde a parte imaginária do vetor de onda é o inverso do comprimento do decaimento da função de onda. Isto pode ser visualizado num modelo unidimensional. Nessa rede linear, o potencial é considerado como:

$$V(z) = V_0 + V_1 \cos \left[\frac{2\pi}{a} z \right] \quad (\text{II.11})$$

Nos limites da primeira zona de Brillouin, $K_1 = \pi/a$, a banda proibida tem largura $2|V_1|$, que é centrada em $V_0 + W_1$.

Dentro desta banda proibida, soluções para a equação de Schrödinger são obtidas com vetor de onda complexo $k = \pi/a - iq$, com q variando através da banda proibida como:

$$\frac{h^2}{2m_0} q^2 = \pm \sqrt{V_1^2 + 4[W(q) - V_0]W_1} - (W(q) - V_0) - W_1 \quad (\text{II.12})$$

onde $W_1 = \frac{h^2}{2m_0} \left[\frac{\pi}{a} \right]^2$

Estes estados com vetor de onda complexo dentro da banda proibida são chamados estados virtuais (VIGS - Virtual Gap States) e são propriedade intrínseca do sólido.

A equação II.12 é ilustrada na figura II.10 que mostra também a densidade de estados virtuais na banda proibida.

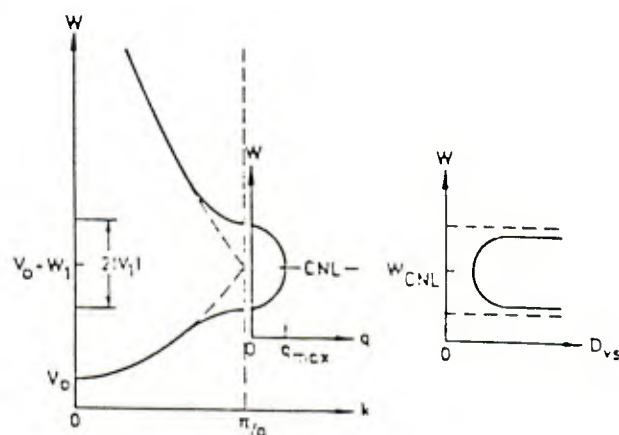


Figura 11.10. Esquemas das bandas mostrando os estados virtuais e suas densidades de estados para um sólido unidimensional.

Os estados virtuais, originando-se das bandas do sólido detêm o caráter dessas bandas, ou seja, próximos à banda de valência são predominantemente doadores e próximos à banda de condução tem caráter aceitador. O ponto da banda proibida onde há mudança desse caráter tem o nome de CNL (Charge Neutrality Level), num conceito semelhante ao introduzido por Bardeen com o nível ϕ_0 (nível neutro).

Recentemente, Tersoff [Tersoff, 1984] calculou a posição do CNL, num modelo tridimensional, para a maioria dos semicondutores III-V e do grupo IV.

Heine [Heine, 1965] propôs que as funções de onda dos elétrons do metal em uma junção metal-semicondutor poderiam decair nos estados virtuais, na região de superposição da banda de condução do metal com a banda proibida do semicondutor (figura II.11a e II.11b).

Este conceito de Heine foi posteriormente utilizado por Yndurain [Yndurain, 1971], Flietner [Flietner, 1972] e Tejedor [Tjedor et al, 1977] e recentemente por Tersoff [Tersoff, 1986].

O decaimento das funções de onda do metal no "gap" do semicondutor foi também discutido por Bennett e Duke [Bennett and Duke, 1986], que consideraram também a região da banda de valência do semicondutor em superposição com a banda de condução do metal. Neste estudo, o conceito

dos estados virtuais também foi utilizado e recebeu a denominação de MIGS (Metal Induced Gap States).

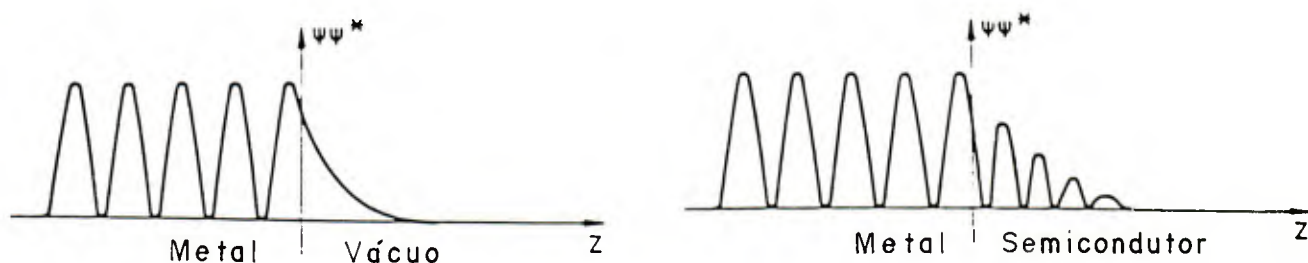


Figura II.11: Decaimento da função de onda do elétron do metal no vácuo e na interface metal-semicondutor.

A idéia de Heine e Tersoff era de que o "pinning" ocorria justamente no CNL do semicondutor, implicando numa barreira independente do metal. No entanto é observada uma dependência com o metal (menor que o previsto com o modelo Schottky-Mott, mas presente) conforme mostrado na figura II.12.

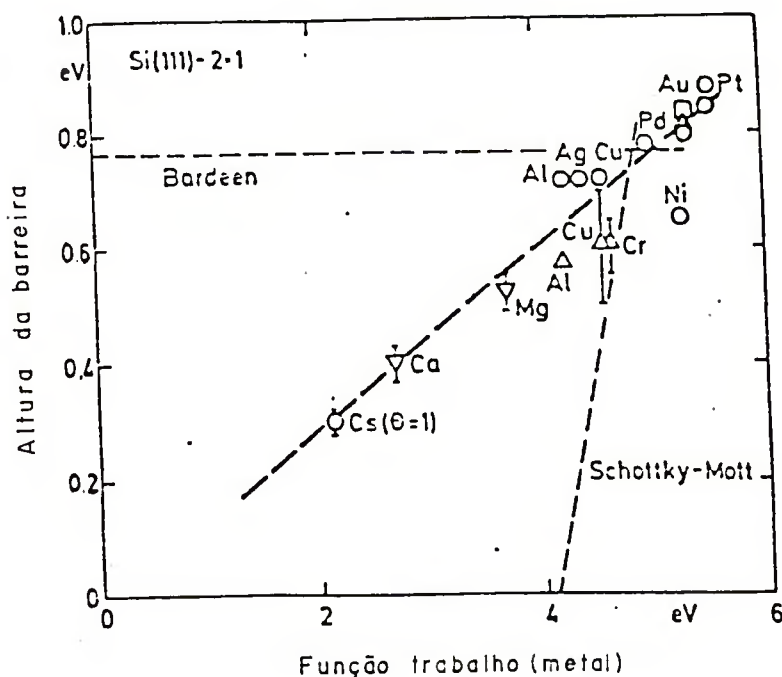


Figura II.12. Altura da barreira medida para um contato metálico preparado por evaporação sobre Si (111) [Mönch, 1986].

Schlüter [Schlüter, 1978] estudou o comportamento de vários semicondutores, demonstrando que a inclinação do gráfico $S = \phi_b \times \Delta\chi$ indica uma influência da eletronegatividade do semiconductor.

Mönch [Mönch, 1991] levou em consideração o dipolo formado na interface pela diferença de eletronegatividade entre o metal e o semiconductor (figura II.13)

Como as cargas Q_m (do metal) e Q_s (cargas induzidas) residem sob a interface, uma camada dupla ocorrerá no contato metal-semiconductor. Assim, o dipolo na interface aumentará ou diminuirá a altura da barreira conforme a direção da carga transferida.

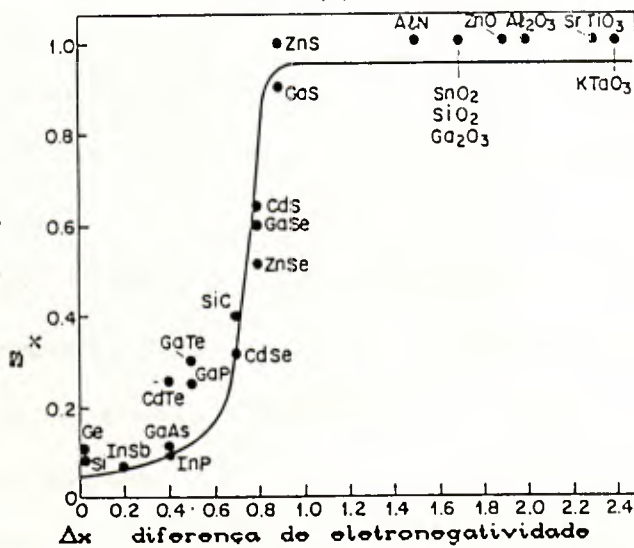


Figura II.13. Inclinação $S_x = d\phi_b/dX_m$ (índice de comportamento da interface) versus $\Delta\chi$ (diferença de eletronegatividade de semicondutores, ânions e cátions). [Schlüter, 1978].

Qualitativamente a posição do nível de Fermi pode ser determinada com respeito ao nível do CNL (W_{CNL}) pela compensação da eletroanegatividade dos materiais [Sze and Cowley, 1965].

Para uma molécula diatômica AB a transferência de carga dada pela diferença de eletronegatividade dos dois átomos é dada por [Pauling, 1960]:

$$\Delta q_1 = \frac{0,16}{eV} |x_a - x_b| + \frac{0,035}{eV^2} |x_a - x_b|^2 \quad (\text{II.13})$$

O conceito de eletronegatividade prediz a transferência de carga do metal para os estados virtuais, isto é, na direção do semiconductor para $x_m - x_s < 0$. Isto coloca o nível de Fermi acima do nível de carga neutra dos VIGS. Para $x_m - x_s = 0$ é esperado não ocorrer transferência de carga e consequentemente o nível de Fermi coincide com o CNL. Finalmente, o nível de Fermi será encontrado abaixo de CNL dos VIGS para $x_m - x_s > 0$.

Basicamente, considerando a diferença de eletronegatividade entre o metal e o semiconductor, a carga é deslocada para os estados virtuais ou destes para o metal, definindo a posição do nível de Fermi como abaixo ou acima de CNL.

Mönch [Mönch, 1987] verificou, no entanto, que para interfaces claramente ricas em defeitos, a posição do nível de Fermi ("pinning") é por eles influenciada, e para interfaces com baixas densidades de defeitos ($< 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), o comportamento previsto pelo modelo dos estados virtuais, descrito anteriormente, é verificado. Este comportamento é mostrado pela linha contínua da figura II.14 para uma junção com GaAs.

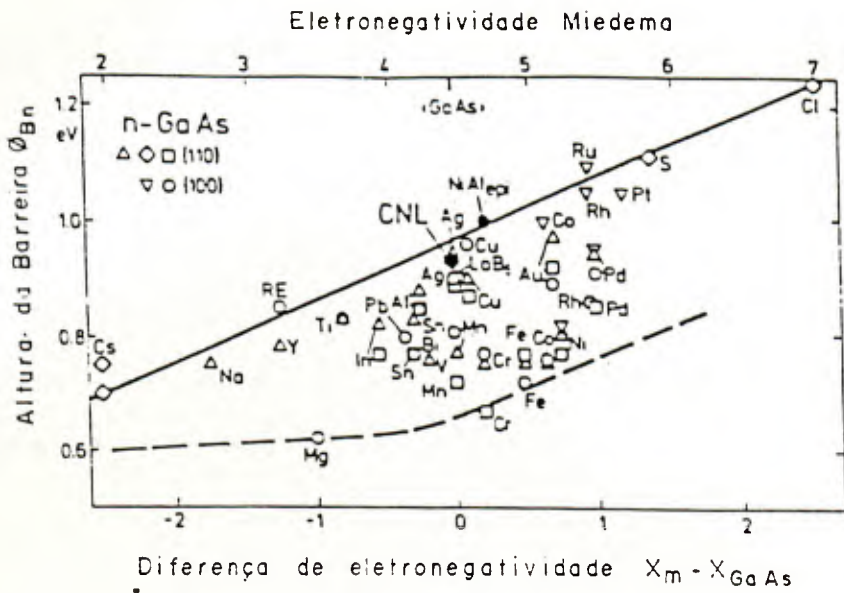


Figura II.14. Altura de ϕ_B para contatos metal-GaAs e para adsorvatos sobre superfície clivada de GaAs vs. diferença de eletroneg. dos átomos adsorvidos e o substrato com $\chi_{GaAs} = 4,45$. A eletronegatividade é tomada a partir de Miedema [Miedema, 1973] e o CNL é dado por Tersoff [Tersoff, 1986]. [Mönch, 1991].

CAPÍTULO III

TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DA ALTURA DA BARREIRA SCHOTTKY

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho: I-V para medir a altura da barreira Schottky e C-V para caracterizar a interface

1) CARACTERÍSTICA CORRENTE TENSÃO - I(V)

O método mais direto e simples de medir contatos retificantes é a técnica IxV. Da teoria de emissão termoiônica [Bethe, 1942] temos que, na ausência de polarização, a densidade de corrente $J_{s \rightarrow m}$ (do semiconductor para o metal) deve ser igual a $J_{m \rightarrow s}$ (do metal para o semiconductor). Se uma tensão de polarização é aplicada, as bandas do semiconductor tornam-se mais altas do que as bandas do metal e o campo elétrico na barreira diminui. Devido a resistividade do metal ser muito menor do que a da camada de depleção, a redução do campo elétrico ocorre totalmente na região da barreira na interface do semiconductor fazendo com que ela se modifique conforme mostrado na figura abaixo (figura III.1).

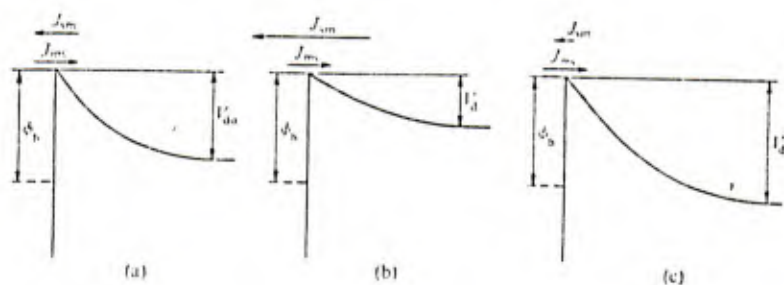


Figura III.1. Barreira Schottky: (a) para uma polarização nula, (b) para uma polarização direta, (c) para uma polarização reversa. Mostrado para as duas componentes da corrente. [Rhoderick, 1978].

O transporte de corrente através de uma junção metal-semiconductor é realizado principalmente pelos portadores majoritários. Os quatro principais processos de transporte em uma polarização direta são (fig III.2):

a) transporte de elétrons por cima da barreira de potencial para o

metal: emissão termoiônica;

b) tunelamento quanto-mecânico de elétrons através da barreira: emissão por campo (FE);

c) recombinação na região de carga espacial: recombinação;

d) injeção de buracos do metal para o semiconductor: recombinação na região neutra.

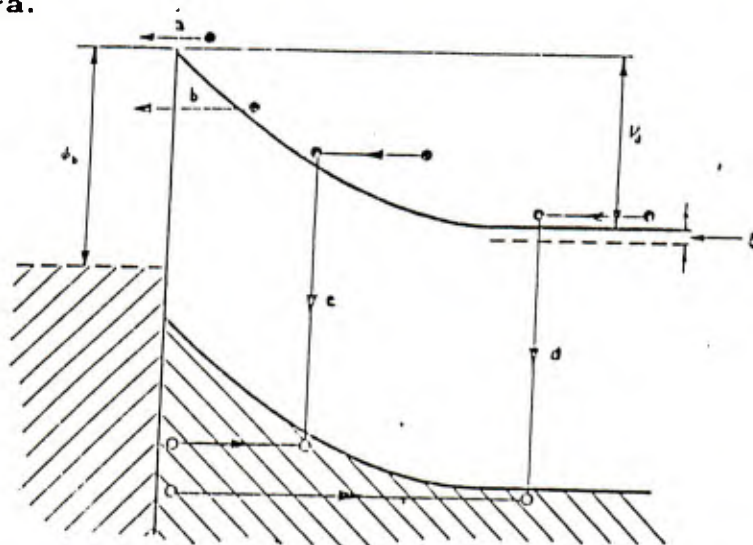


Figura III.2. Mecanismos de transporte para uma polarização direta.

Para baixas temperaturas, alta concentração de impurezas e sob uma tensão de polarização direta o fluxo de corrente é devido, principalmente ao tunelamento de elétrons com energias próximas ao nível de Fermi. Este mecanismo é conhecido como emissão por campo. Se aumentarmos a temperatura, elétrons serão excitados para níveis mais altos passando a "enxergar" uma barreira mais fina e menor, aumentando a probabilidade de tunelamento. Por outro lado, o número de elétrons excitados diminui rapidamente com o aumento da energia, fazendo com que os elétrons com energia próxima à do fundo da banda de condução sejam os que mais contribuem para a corrente. Este mecanismo é conhecido como emissão por campo termoiônica. Se a temperatura for aumentada ainda mais, atingir-se-á um ponto no qual os elétrons terão energia suficiente para saltar o topo da barreira. Neste caso, o tunelamento é

desprezível e tem-se o mecanismo conhecido por emissão termoiônica.

Cada um destes regimes depende da temperatura e da concentração de portadores como mostra a figura III.3

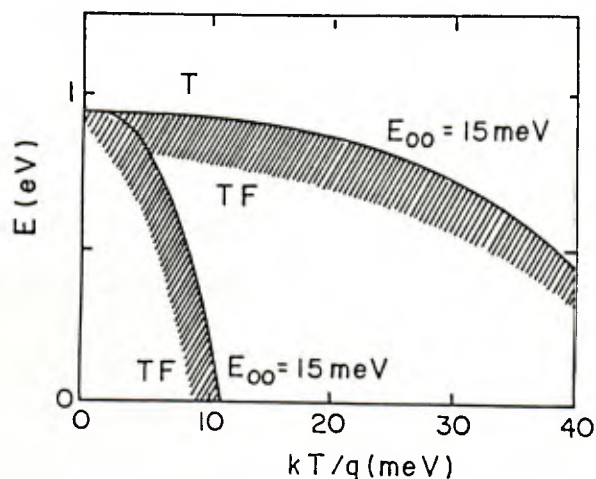


Figura III.3. Faixa de temperatura e concentração para as quais a o GaAs exibe os mecanismos de FE e TFE.

1.1) MECANISMOS DE TRANSPORTE

1.1.1) EMISSÃO TERMOIÔNICA

Antes de serem emitidos sobre a barreira para o metal, os elétrons devem ser transportados do interior do semiconductor para a interface.

Ao atravessar a região de depleção do semiconductor, o movimento é governado pelos mecanismos usuais de difusão e de arraste no campo elétrico da barreira. Quando eles atingem a interface, sua emissão é controlada pelo número de estados de Bloch no metal que podem se sobrepor com estados do semiconductor. Estes dois processos ocorrem em série, e aquele que provoca maior obstáculo para o fluxo de elétrons é o que predomina na determinação da corrente.

Para semicondutores com alta mobilidade, o transporte sobre a

barreira pode ser descrito pela teoria de emissão termoiônica.

Na teoria de Bethe para emissão termoiônica, considera-se que o processo limitante da corrente é a transferência de elétrons através da interface entre o metal e o semiconductor. Para uma polarização reversa o processo é inverso e é análogo à emissão termoiônica do metal no vácuo, porém com uma barreira ϕ_B no lugar da função-trabalho ϕ_m .

A densidade de corrente $J_{s \rightarrow m}$ do semiconductor para o metal é dada pela concentração de elétrons na direção x , perpendicular a interface, e com energia suficiente para saltar sobre a barreira, isto é [Sze, 1981]:

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_F + q\phi_B}^{\infty} qv_x dn \quad (\text{III.1})$$

onde $E_F + q\phi_B$ é a energia mínima necessária para haver emissão termoiônica e v_x é a velocidade do portador na direção do transporte.

Considerando que os elétrons da banda de condução só possuem energia cinética, teremos uma expressão para dE dependendo da massa efetiva e da velocidade. Por outro lado, a densidade de elétrons por intervalo de energia, dE , é dada por

$$dn = N(E)F(E)dE \quad (\text{III.2})$$

Assim, sabendo-se que $N(E)$ é a densidade de estados e $F(E)$ é a função distribuição, a expressão final para a densidade de corrente é dada por [Sze, 1981]:

$$J_{s \rightarrow m} = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} T^2 \exp \left[-\frac{\xi}{kT} \right] \exp \left[\frac{m^* v_{ox}^2}{2kT} \right] \quad (\text{III.3})$$

onde $\xi = E_c - E_F$.

Se v_{ox} é a velocidade mínima exigida para haver transporte de elétrons, então:

$$\frac{1}{2} m^* v_{ox}^2 = q(V_{bi} - V) \quad (\text{III.4})$$

onde V_{bi} é o potencial para polarização nula. Substituindo (III.4) em (III.3) tem-se:

$$J_{s \rightarrow m} = A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\phi_{Bn}}{kT} \right] \exp \left[\frac{qV}{kT} \right] \quad (\text{III.5})$$

onde $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3}$ é constante de Richardson efetiva modificada e ϕ_{Bn} é a altura da barreira ($\phi_{Bn} = V_n - V_{bi}$).

Uma vez que a altura da barreira independe da tensão para elétrons se movendo do metal para o semiconductor, o fluxo de elétrons para dentro do semiconductor não é afetado pela aplicação da tensão. Logo, a expressão da densidade de corrente para fluxo do metal para o semiconductor pode ser dada por (III.5) com $V = 0$:

$$J_{m \rightarrow s} = - A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\phi_{Bn}}{kT} \right] \quad (\text{III.6})$$

A densidade de corrente total é dada pela soma das equações (III.5) e (III.6)

$$j_n = J_{s \rightarrow m} + J_{m \rightarrow s}$$

$$J_n = A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\phi_{Bn}}{kT} \right] \left[\exp \left[\frac{qV}{kT} \right] - 1 \right] \quad (\text{III.7})$$

Para uma polarização acima de $3kT/q$, o último termo da expressão acima é desprezado e a densidade de corrente passa a ser determinada pela expressão:

$$J_n = J_o \left[\exp \left[\frac{qV}{kT} \right] \right] \quad (\text{III.8})$$

onde $j_o = A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\phi_{Bn}}{kT} \right]$ é a corrente de saturação

Entretanto este comportamento é ideal e, na prática a corrente varia com $\exp(qv/nkT)$ onde n (que é uma correção devido às aproximações) é aproximadamente constante, maior que a unidade, e é chamado fator de idealidade. Assim quanto mais próximo o diodo estiver do ideal mais próximo n estará da unidade.

Para uma polarização direta com $V > 2kT/q$, ϕ_{Bn} será o valor da altura da barreira para um campo nulo, ϕ_{Bn0} , menos um termo $\Delta\phi$ devido aos efeitos combinados de um campo elétrico aplicado e da força imagem, como é explicado no apêndice A. Esta redução é denominada efeito Schottky.

A equação (III.7) fornece o valor da densidade de corrente direta (semicondutor para o metal). Considerando-se nesta equação $V = 0$ (isto é, uma polarização direta nula) e traçando-se um gráfico do logaritmo desta densidade pela tensão aplicada (isto é, um gráfico $\ln J \times V$), obteremos uma reta (figura III.V), exceto na região $V < 3kT/q$. A equação da reta é dada por:

$$\ln J = \ln J_o + \frac{q}{nkT} V \quad (\text{III.9})$$

Desse modo, o ponto de interseção da reta com o eixo vertical fornece o valor de J_o

$$J_o = A^* T^2 \exp \left[- \frac{q\phi_{Bn}}{kT} \right] \quad (\text{III.9a})$$

podendo-se, com isto, obter o valor da altura da barreira:

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{A^* T^2}{J_0} \right] \quad \text{(III.10)}$$

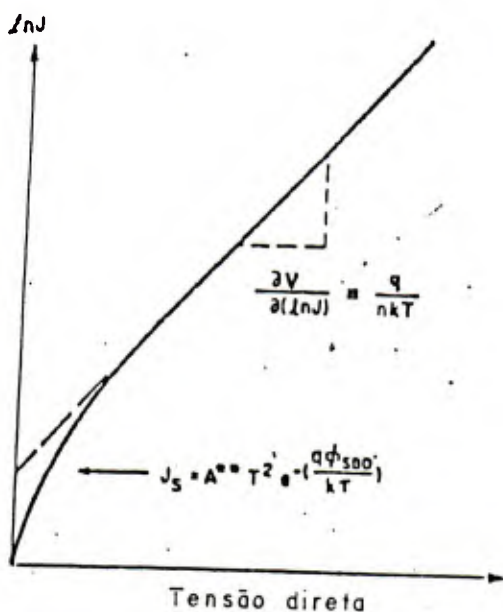


Figura III.5. Densidade de corrente direta, J , pela tensão aplicada no contato metal-semicondutor.

A inclinação desta reta fornece o valor da idealidade do contato, definido por:

$$\frac{\partial(\ln j)}{\partial V} = \left[\frac{q}{nk} \right] \frac{1}{T} \quad \text{(III.11)}$$

Deste modo o gráfico $\partial(\ln J) / \partial V \times 1/T$ nos fornece uma reta passando pela origem.

1.1.2) EMISSÃO POR TUNELAMENTO

A seguir será feito o estudo para mecanismos de transporte devido ao tunelamento de elétrons (figura III.6). O fluxo de elétrons considerado ocorre tanto no sentido direto como no inverso da tensão aplicada. Nos ocuparemos, entretanto, em estudar o efeito apenas para a polarização direta que é a utilizada na realização experimental.

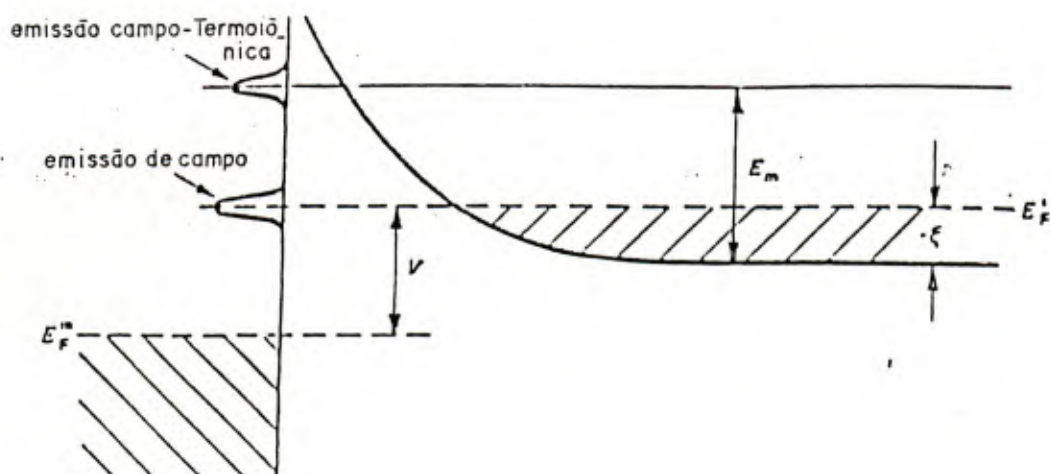


Figura III.6. Diagrama de energia de uma barreira Schottky polarizada diretamente com a distinção entre FE e TFE.

Algumas considerações devem ser feitas com o objetivo de simplificar os cálculos e o entendimento do fenômeno físico em questão:

- a barreira de potencial possui uma forma parabólica;
- considera-se um semiconductor, altamente dopado, com uma concentração N de impurezas que independe da temperatura;
- a contribuição dos elétrons livres para a densidade de carga espacial total é desprezível;

1.1.2.1) EMISSÃO POR CAMPO (FE)

A relação $J \times V$ para a emissão por campo (FE), para uma baixa temperatura, através de uma barreira de potencial arbitrária foi derivada por Padovani [Padovani, 1966] e pode ser expressa como

$$y = A$$

$$J = J_0 \exp(qV/E_{00}) \quad (\text{III.12})$$

onde J_0 é dado por

$$J_0 = \frac{2\pi A^* E_{00} \exp(-q\phi_B/E_{00})}{kT \left\{ \ln \left[2q \left(\frac{\phi_B - V}{\xi} \right) \right] \right\} \operatorname{sen} \left\{ \frac{\pi kT}{2E_{00}} \ln \left[2q \left(\frac{\phi_B - V}{\xi} \right) \right] \right\}} \quad (\text{III.13})$$

$$E_{00} = 2q(N/2\epsilon)\alpha^{1/2} \quad \text{com} \quad \alpha = 2(\epsilon m^*)^{1/2} / h$$

Tomando o logaritmo na equação (III.12), teremos:

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{E_{00}} \quad (\text{III.14})$$

Assim, um gráfico de $\ln J$ pela tensão aplicada, será uma reta com inclinação

$$\frac{\partial \ln J}{\partial V} = \frac{q}{E_{00}} \quad (\text{III.15})$$

que independe da temperatura.

1.1.2.2) EMISSÃO POR CAMPO TERMOIÔNICA

Vamos supor agora que a maior parte dos elétrons tunelam com uma energia E_m muito menor do que a energia E_B do topo da barreira e muito maior do que a energia do nível de Fermi. Para temperaturas intermediárias e para um potencial arbitrário, Stratton encontrou a seguinte expressão para $J(V)$:

$$J = J_0 \exp(qV/E_0) \quad (\text{III.16})$$

onde J_0 é dado por

$$J_0 = \frac{A^* \pi^{1/2} E_{00} [q(\phi_B - V) + \xi]^{1/2}}{kT \cosh(E_{00}/kT)} \exp \left[\frac{\xi}{kT} - \frac{q\phi_B + \xi}{E_0} \right] \quad (\text{III.17})$$

$$e E_0 = E_{00} \cotg(E_{00}/kT) \quad (\text{III.18})$$

Tomando o logaritmo na equação (III.16), teremos:

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{E_0} \quad (\text{III.19})$$

Assim, um gráfico de $\ln J$ pela tensão aplicada, será uma reta com inclinação

$$\frac{\partial \ln J}{\partial V} = \frac{q}{E_0} \quad (\text{III.20})$$

que é uma reta que depende da temperatura pelo termo E_0 .

E_{00} é o potencial característico da barreira Schottky. A razão kT/qE_{00} é a medida da importância relativa da emissão termoiônica e o tunelamento. Como uma aproximação, pode-se esperar a emissão por campo (FE) se $kT \ll qE_{00}$, emissão por campo termoiônica (TFE) se $kT \approx qE_{00}$, emissão termoiônica (TE) se $kT > qE_{00}$. Uma análise mais exata mostra que para a emissão por campo

$$kT < 2qE_{00} \left\{ \ln(-4\phi_B/\xi) + (-2E_{00}/\xi)^{1/2} \right\}^{-1} \quad (\text{III.21})$$

onde ξ é a distância do nível de Fermi acima do fundo da banda de condução no interior do semiconductor e é negativo em um semiconductor degenerado.

Para processos termoiônicos teremos

$$kT < 2qE_{00} \left\{ \ln(-4\phi_B/\xi) \right\}^{-1} \quad (\text{III.22})$$

A maior temperatura onde ocorre a emissão por campo termoiônica é

$$\frac{\cosh^2(qE_{00}/kT)}{\sinh^3(qE_{00}/kT)} < 2V_d/3E_{00} \quad (\text{III.23})$$

onde V_d ($V_d = \phi_B - \xi - V$) é o potencial de difusão.

2) CAPACITÂNCIA DA REGIÃO DE CARGA ESPACIAL

Um outro método para determinar a barreira Schottky é através da técnica de capacitância-tensão. A capacitância da região de depleção pode ser determinada pela superposição de uma tensão AC e uma polarização DC transversal no semiconductor. Isto produz cargas de sinais opostos no metal e no semiconductor além de uma modulação na largura da camada de depleção. Sendo que a região de carga espacial da superfície possui uma impedância efetiva, a capacitância C da região de depleção e a quadratura da condutância $1/R$ do semiconductor podem ser separadas por técnicas sensíveis a fase. Este processo também reduz o ruído de fundo.

A capacitância da região de depleção na interface é $C = \epsilon_s A/w$, onde A é a área de contato e w é largura da região de depleção (equação II.3). Então, tem-se [Sze, 1981]:

$$C = \frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\epsilon_s}{W} = \left[\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V_{bi} - V - kT/q)} \right]^{1/2} \quad (\text{III.24})$$

que é a capacitância por unidade de área.

Esta equação pode ser escrita como:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_{bi} - V - kT/q)}{q\epsilon_s N_D} \quad (\text{III.25})$$

ou,

$$-\frac{d(1/C^2)}{dV} = \frac{2}{q\epsilon_s N_D} \quad (\text{III.26})$$

donde,

$$N_D = \frac{2}{q\epsilon_s} \left[- \frac{1}{d(1/C^2)dv} \right] \quad (\text{III.26a})$$

A curva $1/C^2 \times V$ é uma reta. Assim, extrapolando o gráfico encontrado, obtemos a interseção de $1/C^2$ com o eixo V. A partir do valor encontrado obtemos o valor da barreira que é dada por

$$\phi_B = V_{int} + \frac{\varepsilon}{q} + \frac{kT}{q} - \Delta\phi \quad (\text{III.27})$$

onde V_{int} é a interseção com o eixo V e $\Delta\phi$ é a redução da barreira devido ao efeito Schottky.

A partir da inclinação da reta podemos determinar o perfil da dopagem, N_D .

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo contém a descrição de todo o experimento: desde a preparação da amostra até as técnicas de medidas.

1) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

1.1) CRESCIMENTO

As amostras utilizadas foram crescidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), onde se utilizou um equipamento MBE modelo 2300 (Riber). Este equipamento é composto basicamente de duas câmaras: a de carregamento e a de crescimento.

A câmara de crescimento possui, em linhas gerais, os seguintes elementos:

- células de evaporação;
- interruptores de feixe;
- manipuladores de amostra;
- sistema de ultra vácuo.

Os substratos utilizados para o crescimento das amostras de Al:GaAs foram de GaAs dopados com Si a uma concentração de $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ orientados na direção (100) e crescidos por Schochralsky (da firma Sumitomo).

Antes do crescimento da camada de AsGa, o substrato passa por duas etapas de preparação: tratamento químico e térmico.

1) tratamento químico: consiste na limpeza das impurezas orgânicas, dos óxidos e dos defeitos mecânicos do substrato.

2) tratamento térmico: pode ser dividido em duas partes:

- a baixas temperaturas (300°C) e a altas temperaturas (650°C).

Uma vez terminados os processos de tratamento e degaseificação das células de evaporação, inicia-se o crescimento da camada de nGaAs de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espessura. A temperatura do substrato, da ordem de 630°C , foi mantida constante durante o crescimento e a camada foi dopada com Si com uma concentração da ordem de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

EPITAXIA DO ALUMÍNIO

Terminado o crescimento da camada de nGaAs, a temperatura do substrato foi reduzida para 50°C para se fazer a metalização do alumínio. Cresceu-se (*in situ*) um filme de alumínio a uma taxa de deposição de 300 Å/min.

Após o crescimento do filme de Al (2000Å), a amostra foi removida para a câmara de introdução onde se depositou, por evaporação, um filme de Au com o objetivo de facilitar a manufatura dos contatos.

A figura IV.1 mostra a estrutura da amostra.

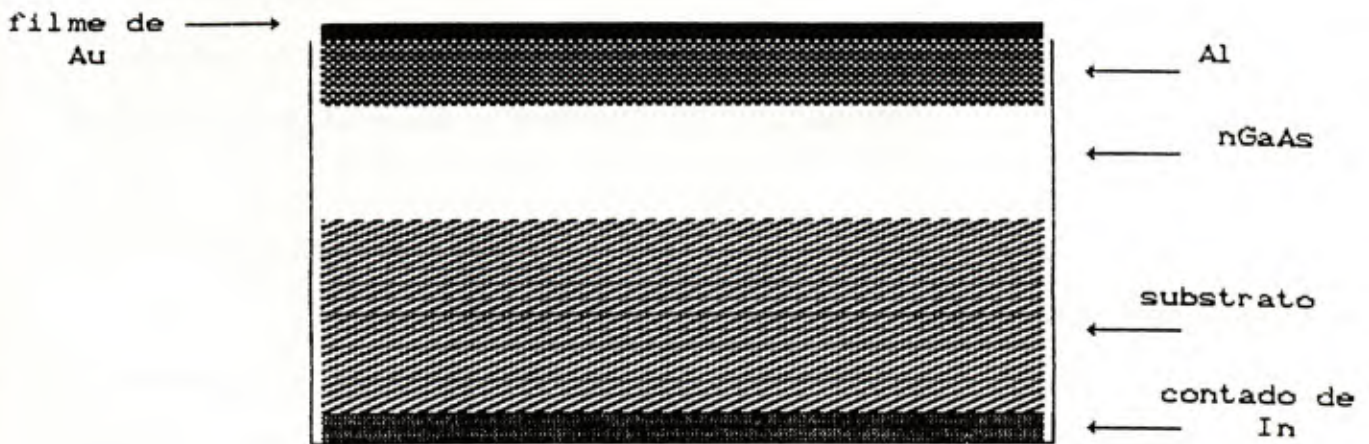


Figura IV.1. Estrutura da Amostra

1.2) PROCESSAMENTO

1.2.1) PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para a fabricação de dispositivos é necessário fazer uma série de medidas para se garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados.

Deve-se fazer um ataque químico para eliminar impurezas de origem orgânica (graxas, gorduras), metais, óxidos e pequenas partículas.

A realização desta limpeza requer um conhecimento das soluções para a obtenção do resultado desejado. No presente caso, realizou-se as seguintes etapas [Geraldo, 1991]:

- 1) imersão em TCE (tetra cloreto de carbono);
- 2) banhos ultra sônicos com água deionizada.

Esta fase de limpeza é seguida da litografia.

1.2.2) LITOGRAFIA

Litografia é o processo de se definir e realizar o padrão superficial que será utilizado na amostra.

Dentre as diferentes possibilidades de utilização desta técnica, optou-se pela litografia com máscara, que é uma técnica de aplicação por contato ou aproximação.

Este sistema é conceitualmente mais simples e um dos mais aplicados ao GaAs.

No processo de litografia foi utilizado um resiste positivo AZ 1350-B (resiste líquido). Para garantir a uniformidade da espessura da camada, foi utilizado um prato rotatório com uma rotação em torno de 500 rpm, durante 40 segundos. Para aplicação da máscara devemos ter o resiste completamente seco. Para isto foi feito um tratamento térmico (*backing*) em estufa a 80°C durante 20 min.

Foram utilizadas máscaras de lâmina de vidro com padrões de óxido

1.2) PROCESSAMENTO

1.2.1) PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE

Para a fabricação de dispositivos é necessário fazer uma série de medidas para se garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados.

Deve-se fazer um ataque químico para eliminar impurezas de origem orgânica (graxas, gorduras), metais, óxidos e pequenas partículas.

A realização desta limpeza requer um conhecimento das soluções para a obtenção do resultado desejado. No presente caso, realizou-se as seguintes etapas [Geraldo, 1991]:

- 1) imersão em TCE (tetra cloreto de carbono);
- 2) banhos ultra sônicos com água deionizada.

Esta fase de limpeza é seguida da litografia.

1.2.2) LITOGRAFIA

Litografia é o processo de se definir e realizar o padrão superficial que será utilizado na amostra.

Dentre as diferentes possibilidades de utilização desta técnica, optou-se pela litografia com máscara, que é uma técnica de aplicação por contato ou aproximação.

Este sistema é conceitualmente mais simples e um dos mais aplicados ao GaAs.

No processo de litografia foi utilizado um resiste positivo AZ 1350-B (resiste líquido). Para garantir a uniformidade da espessura da camada, foi utilizado um prato rotatório com uma rotação em torno de 500 rpm, durante 40 segundos. Para aplicação da máscara devemos ter o resiste completamente seco. Para isto foi feito um tratamento térmico (*backing*) em estufa a 80°C durante 20 min.

Foram utilizadas máscaras de lâmina de vidro com padrões de óxido

1.2.4) CONTATOS

A amostra foi soldada sobre uma placa de cobre através de uma liga metálica com 3,8% de Sn e 96,2% de In. Esta placa de cobre foi montada sobre um suporte para ser possível o seu contato físico com o "dedo-frio" no interior do criostato.

O contato sobre as mesas circulares de Au foram feitos manualmente através do aprisionamento de um fio de ouro fino ($\sim 25\mu\text{m}$ de diâmetro) por meio de uma liga de In-Sn. A outra extremidade do fio era soldada em um dos pinos do suporte.

Para se conhecer com precisão a temperatura da amostra durante a medição, utilizou-se um termopar. A junção do termopar prendeu-se na placa de cobre através de uma liga de In-Ga com 92,1% de In e 7,9% de Ga [Geraldo, 1991].

Abaixo é mostrada a estrutura do dispositivo após concluídas as etapas do processamento.

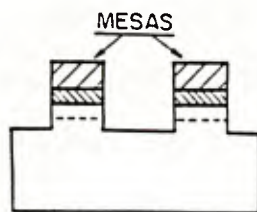


figura IV.3: Aspecto final das amostras após o processamento.

2) CARACTERIZAÇÃO

2.1) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os estudos das superfícies de GaAs nas orientações (001) e (111) e seus compostos preparados por MBE tem despertado um interesse particular nos últimos anos. Estas superfícies polares podem ter um excesso de átomos de gálio ou de arsênio, dependendo das condições de crescimento.

Durante o processo da formação da interface, estuda-se a caracterização com o objetivo de aumentar o conhecimento do processo. Este conhecimento é de extrema importância no estudo da barreira Schottky, pois a orientação da camada epitaxial de alumínio e a reconstrução da superfície do GaAs são fatores importantes na determinação da altura da barreira.

O crescimento epitaxial do alumínio é orientado pelo tipo de superfície que é encontrado durante a deposição. Vários estudos já foram realizados a este respeito, confirmando esta relação epitaxial sobre o GaAs [Ludeke, 1973].

Neste trabalho utilizamos a técnica convencional do espalhamento de Bragg, para o estudo do ordenamento da interface Al:GaAs(100). As intensidades dos picos obtidos pela difração de raios-x foram usadas para a interpretação direta. A amostra foi analisada após ter sido removida do sistema de crescimento. O equipamento de raios-x utilizado foi um difratômetro modelo Rigaku. Para a caracterização foram utilizados dois tipos de tubos de raios-x: tubo de cobalto ($\lambda = 1,7090 \text{ \AA}$) e tubo de molibidênio ($\lambda = 0,716 \text{ \AA}$). A técnica de difração utilizada foi a reflexão geométrica padrão com a varredura completa de 0 a 2θ .

2.2) MEDIDAS I(V)

Conforme dito anteriormente, a proposta experimental deste trabalho é baseada na interpretação das curvas I-V e C-V com temperatura variável. Desta forma, o sistema de medição deve ser dotado de recursos para variar a temperatura da amostra. Para isto utilizou-se um criostato de circuito fechado de Hélio da Leybold-Heraeus.

O sistema completo utilizado para a medição I-V (incluindo as partes de aquisição, tratamento e monitoração dos sinais) é composto pelas seguintes partes (figura IV.4):

- compressor, criostato, controlador de temperatura PD;
- multímetros digitais;
- fonte de tensão programável;
- microcomputador compatível com PC
- interface padrão IEEE-488 (GPIB) para a comunicação.

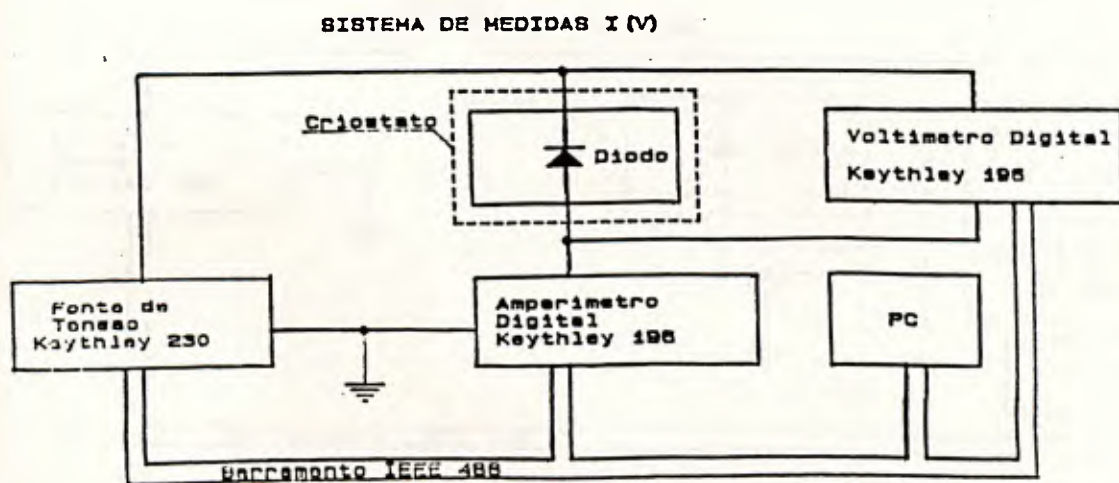


Figura IV.4. Diagrama de blocos do sistema de medidas IxV

2.3) C-V

O sistema de medição de C-V foi desenvolvido por Medeiros-Ribeiro [Medeiros-Ribeiro, 1989]. Esta referência possui uma descrição detalhada de todo o sistema juntamente com o procedimento de medição. Abaixo é mostrado um diagrama de blocos deste sistema completo.

Conforme dito anteriormente, com as medidas C-V é possível se determinar a altura da barreira através da curva $1/C^2 \times V$. A inclinação desta curva nos fornece informações a respeito da concentração de impurezas.

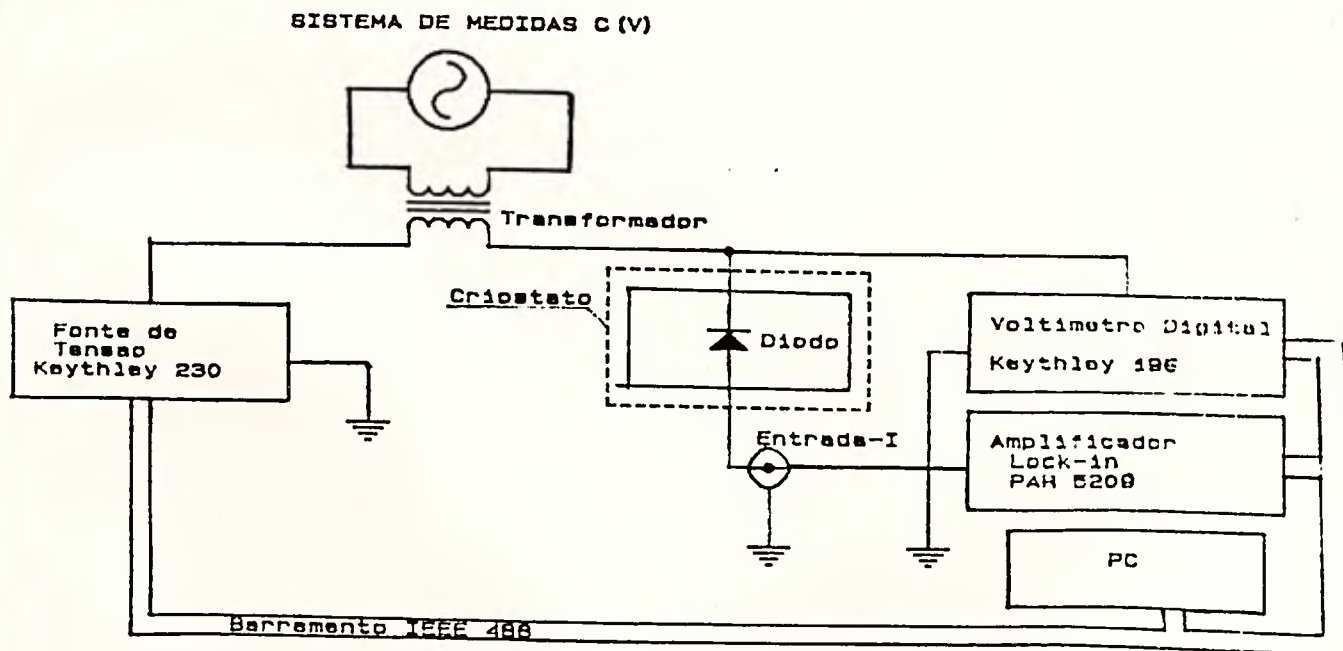


Figura IV.5. Diagrama de blocos do sistema de medição CxV

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Neste capítulo mostramos os resultados obtidos, as análises e conclusões do trabalho experimental.

1.0) MEDIDAS I(V)

Com o objetivo de se obter a variação de ϕ_B com a temperatura, foram efetuadas medidas I(V) com a temperatura da amostra variando entre 38K a 300K.

Na figura V.1 são mostradas curvas $\ln I \times V$ para algumas temperaturas. A apresentação na forma semi-logarítima da corrente versus a tensão aplicada é conveniente tendo em vista as expressões apresentadas no capítulo II para os mecanismos de transporte de carga através da junção. Nesta apresentação a curva é do tipo

$$\ln I = \ln I_0 + AV, \quad (V.1)$$

para $V > -3kT/q$, onde I_0 é a corrente de saturação e a constante A tem significados diferentes para os diversos mecanismos de transporte dominantes.

Para valores de tensão direta mais altos a curva se afasta do comportamento linear, uma vez que a resistência da região de depleção fica da mesma ordem ou menor que a resistência do volume da amostra.

Para se obter os parâmetros da região linear foi feita uma regressão linear. Os valores obtidos para as diferentes inclinações, $\frac{\partial (\ln I)}{\partial V}$, são mostrados para diversas temperaturas no gráfico da figura V.2.

Conforme demonstrado no estudo teórico (equações III.11, III.15 e III.19), a análise da declividade desta curva nos fornece a informação do mecanismo de transporte associado a cada faixa de temperatura.

Nos valores de temperatura para os quais a curva $\frac{\partial (\ln I)}{\partial V}$, é uma reta passando pela origem tem-se o mecanismo da emissão termoiônica. Nos valores de temperatura onde a inclinação se aproxima de zero o mecanismo predominante é o emissão por campo. Nos valores intermediários, o regime é o de emissão por campo termoiônica.

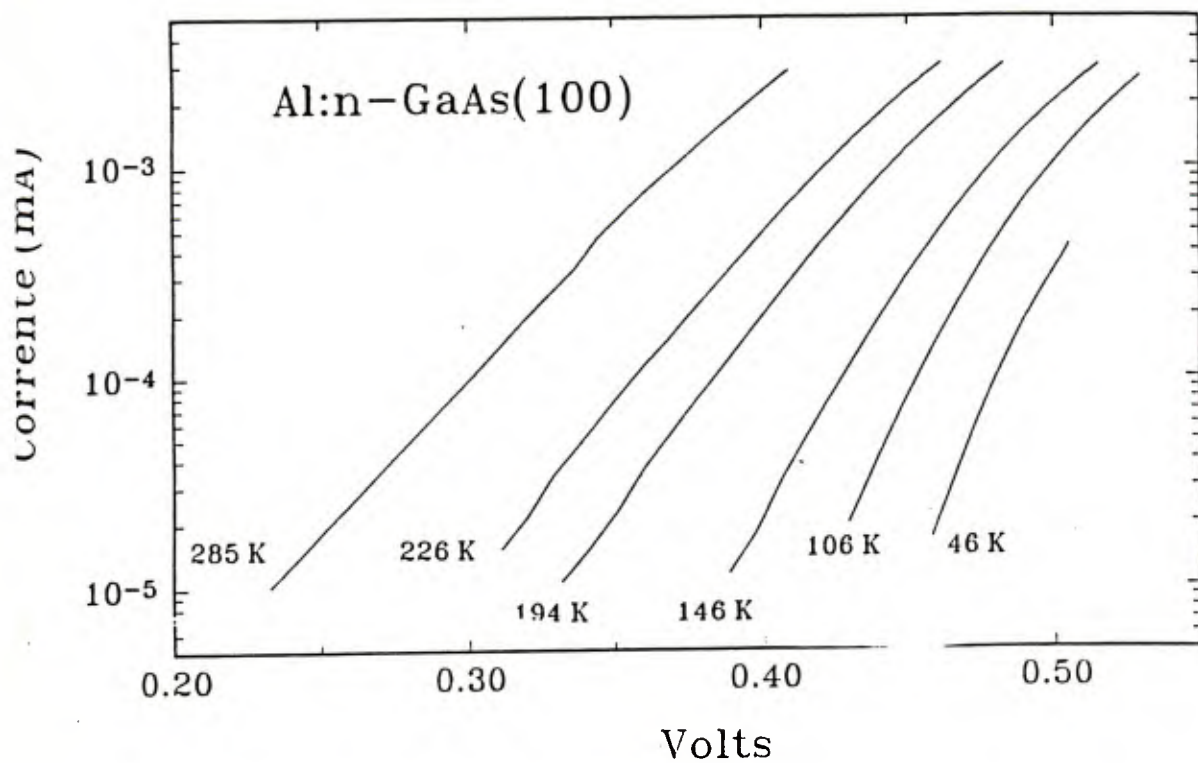


Figura V.1. Curva IxV característica para diversas temperaturas.

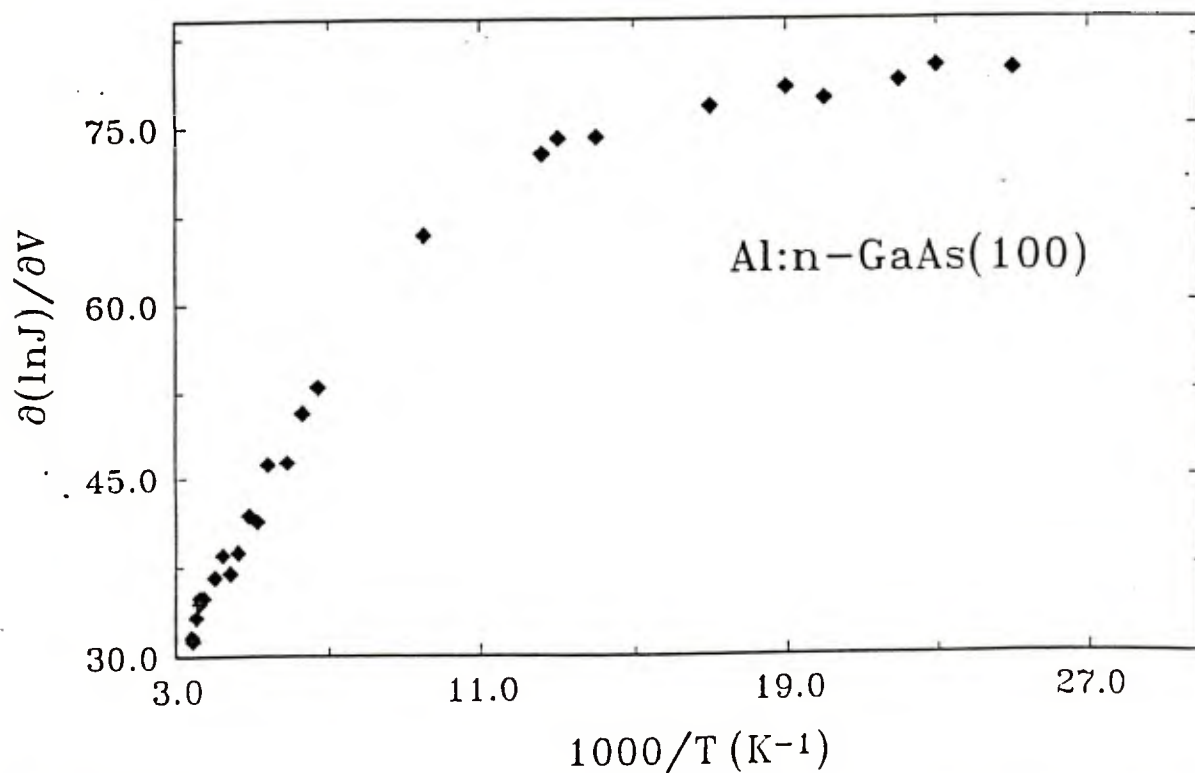


Figura V.2 Curva $\partial \ln J / \partial V \times 1000 / T$ mostrando a faixa de temperatura para cada mecanismo de transporte.

Para calcular o valor da altura da barreira Schottky, ϕ_B , utilizou-se as equações referentes a cada mecanismo dadas no capítulo III.

No regime termoiônico o valor de ϕ_B é obtido da equação III.10 onde o valor de J_0 ($= I_0/A$, sendo A a área das mesas) é dado pela interseção da curva com o eixo y ($V = 0$).

No regime de emissão por campo ϕ_B é obtido das equações de Padovani e Stratton (III.12 e III.13):

$$J = J_0 \exp(qV/E_{00})$$

com J_0 dado por

$$J_0 = \frac{2\pi A^* E_{00} \exp(-q\phi_B/E_{00})}{kT \left\{ \ln \left[2q \left(\frac{\phi_B - V}{\xi} \right) \right] \right\} \operatorname{sen} \left\{ \frac{2\pi kT}{2E_{00}} \ln \left[2q \left(\frac{\phi_B - V}{\xi} \right) \right] \right\}}$$

Para a utilização desta segunda equação, foi feito um programa onde o valor de ϕ_B foi obtido pelo método de Newton:

$$\frac{\partial J}{\partial \phi_B} \cong \frac{J_0(\phi_B^0) - J_0(\phi_B^0 + \Delta)}{\Delta \phi_B}$$

$$\Delta J = J_0^{\text{med}} - J_0(\phi_B^0)$$

$$\phi_B^1 = \phi_B^0 + \Delta J / (\partial J / \partial \phi_B)$$

$$\phi_B^0 \leftarrow \phi_B^1$$

← até convergir ($\Delta J = 0$)

Assim, a partir de um valor inicial, ϕ_B^0 , o programa calcula valores de ϕ_B para diferentes temperaturas e um determinado par IxV (obtidos da região linear do gráfico da figura V.1) referente à temperatura. Além disto, para se utilizar a equação III.13 é necessário fornecer o valor de E_{oo} e de ξ .

O valor de ξ , que é a energia do nível de Fermi do semiconductor medida com respeito ao fundo da banda de condução, foi calculado por um programa utilizando-se o método de interpolação [Blakemore, 1987], lembrando-se que para baixas temperaturas o valor da massa efetiva da banda de condução foi corrigido [Blakemore, 1981].

O valor de saturação de $\langle \partial \ln I \rangle / \partial V$, na região onde a curva se aproxima de uma reta de inclinação nula, fornece o valor de E_{oo} . No presente caso, o valor encontrado foi:

$$E_{oo} = 13 \text{ meV}$$

Com este valor de E_{oo} calculou-se a concentração de impurezas, N_D , pela equação

$$E_{oo} = \frac{2q(N_D/2\epsilon)^{1/2}}{\alpha} \quad (V.1)$$

$$\text{onde } \alpha = 2(2m^*)^{1/2} / \hbar$$

Com as medidas realizadas encontramos o seguinte valor para N_D

$$N_D = 4.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$

Este valor não é consistente com o valor dado pela dopagem previsto no crescimento que foi da ordem de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Esta discrepância é explicada pela possível presença de estados de superfície que favorecem o tunelamento.

Na faixa de temperaturas intermediárias, o regime de transporte predominante é o emissão por campo-termoiônica onde o tunelamento ocorre para elétrons com energia acima da banda de condução. As

equações para o cálculo de ϕ_B foram dadas no capítulo III (III.16, III.17, III.18):

$$J = J_0 \exp(qV/E_0)$$

onde J_0 é dado por

$$J_0 = \frac{A^* \pi^{1/2} E_{00} [q(\phi_B - V) + \xi]^{1/2}}{kT \cosh(E_{00}/kT)} \exp \left[\frac{\xi}{kT} - \frac{q\phi_B + \xi}{E_0} \right]$$

Para o cálculo de ϕ_0 utilizamos o programa anterior. Entretanto o valor da energia característica, E_0 passa a depender de T e é relacionada com E_{00} por :

$$E_0 = E_{00} \cotg(E_{00}/kT)$$

Os valores calculados de ϕ_B em função de T são mostrados no gráfico da figura V.III

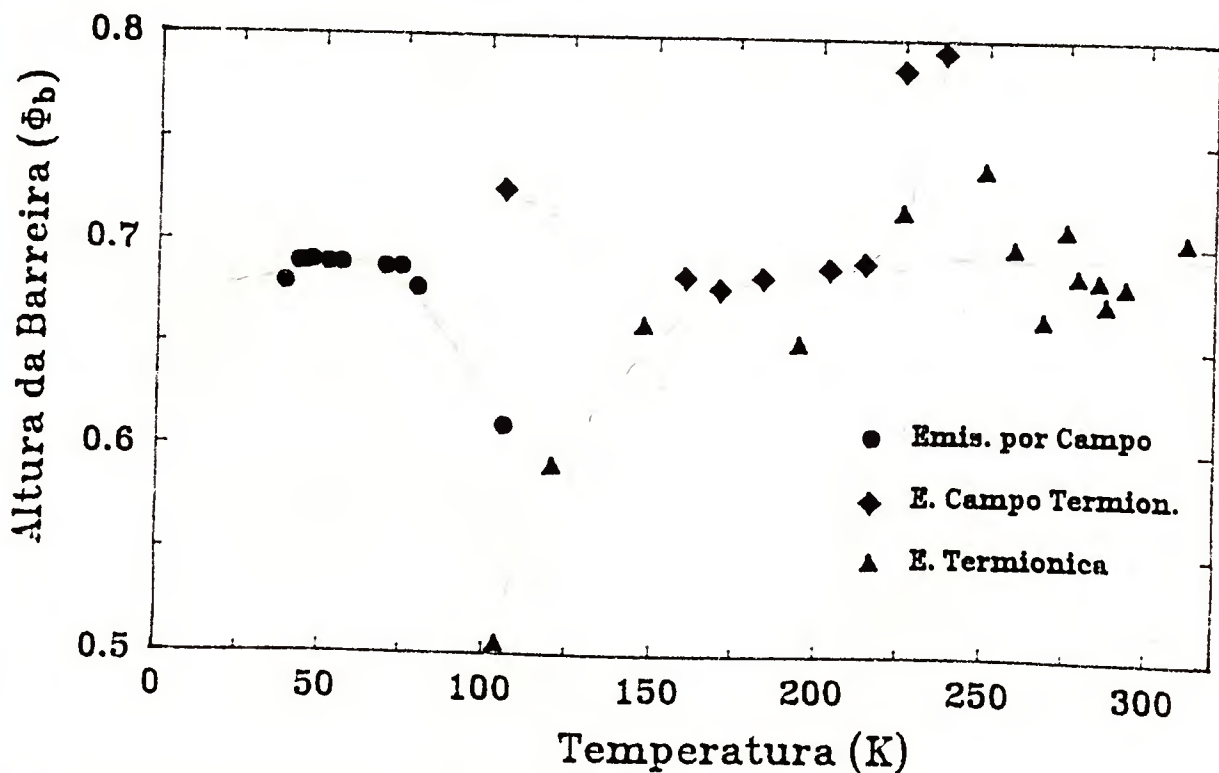


Figura V.III. Gráfico ϕ_B em função de T

Como pode ser visto no gráfico, as medidas obtidas podem ser divididas em três regiões de concentração, cada uma relacionada com um determinado mecanismo.

Outro fenômeno observado das medidas I(V) foi a presença de um excesso de corrente observado para pequenos valores de tensão, conforme é mostrado na figura V.4. Supõe-se que estas correntes são devidas a imperfeições da interface e serão objetos de estudos futuros

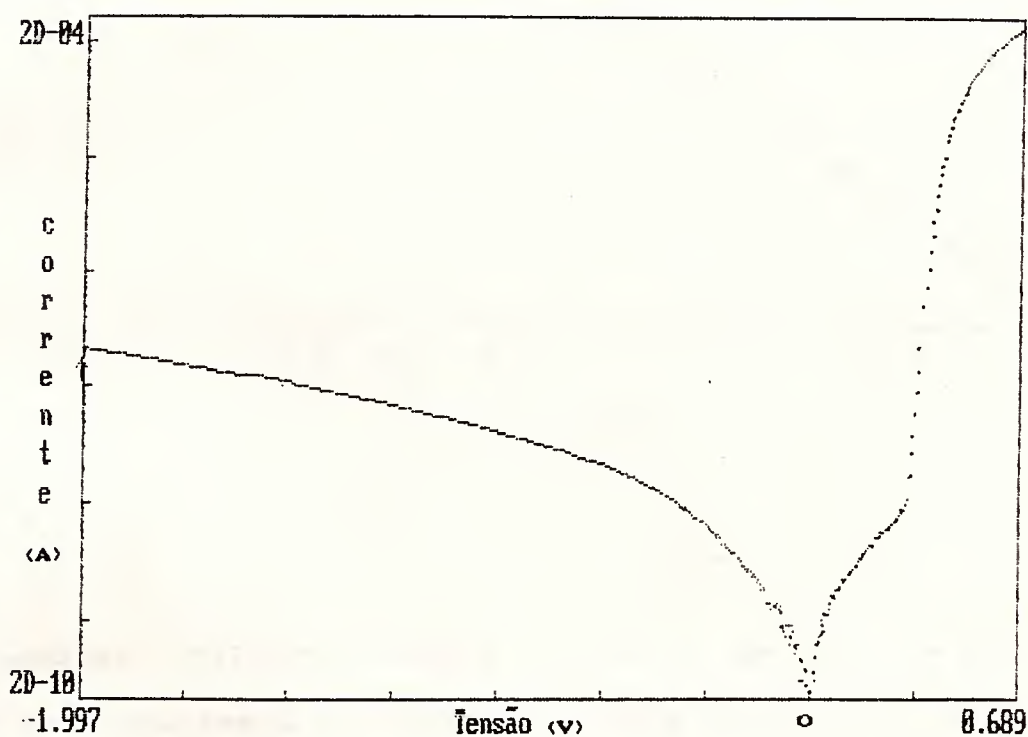


Figura V.4. Gráfico I x V.

2) MEDIDAS CCV

As medidas de CxV foram realizadas para uma frequência de 10KHz e para temperaturas no intervalo de 90K a 300K.

A partir dos valores medidos de CCV obtivemos a curva $1/C^2$ mostrada na figura V.5.

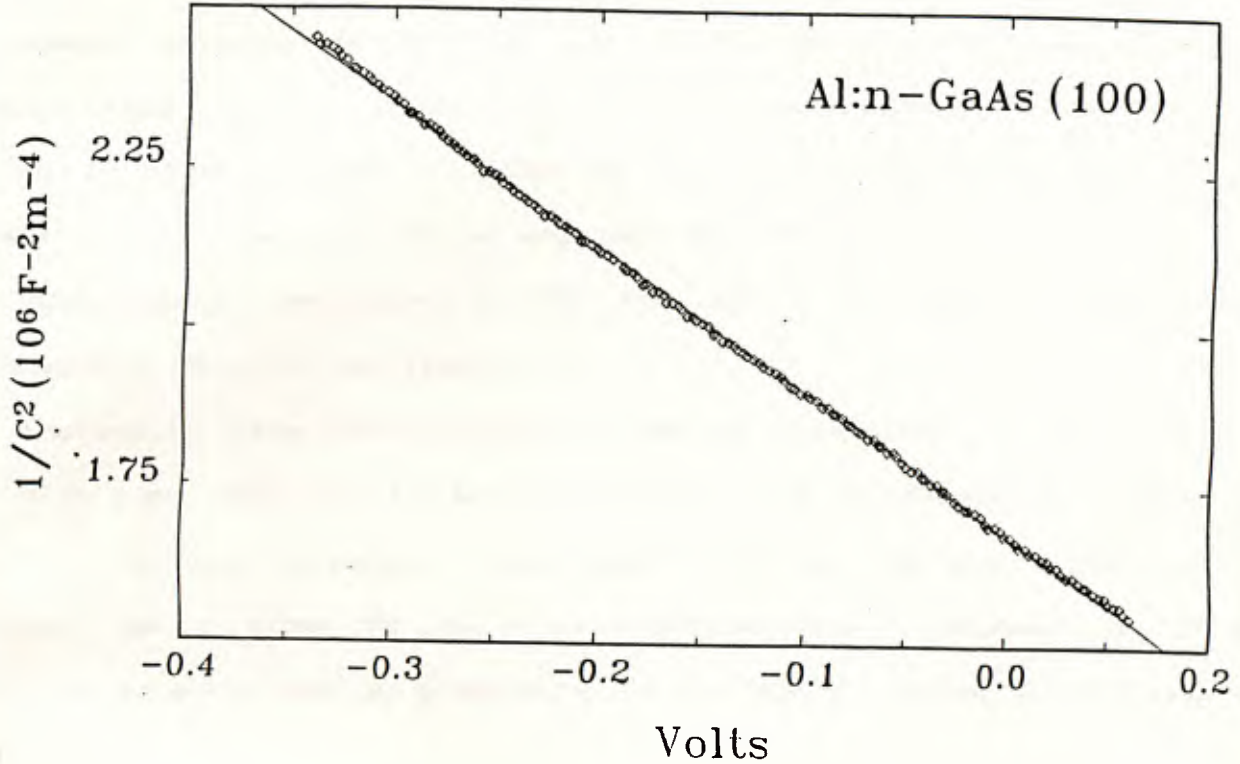


Figura V.5. Gráfico $1/C^2 \times V$

A equação (III.32) fornece o valor de N_D . Para os valores experimentais obtivemos um valor de N_D dado por:

$$N_D = 5,49 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

Sendo esta uma técnica de medida para análise das características da região de carga espacial, este resultado pode ser considerado, pois concorda com o valor nominal de dopagem citado anteriormente. Entretanto a possível presença de estados desuperfície afetam os valores da altura da barreira obtidos por esta técnica.

3>DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Os filmes de Alumínio crescido por MBE sobre GaAs, objeto de estudos nos últimos anos, tem-se mostrado como epitaxiais. A caracterização da cristalinidade destes filmes tem sido feita basicamente através de difração de Raio-x, difração de elétrons por reflexão (REED), e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

No presente estudo, O filme de Al foi caracterizado por difração de Raio-x (conforme descrito no capítulo III, seção 3.1).

Utilizando-se um tubo de Mo $K\alpha$ com $\lambda = 0,71069\text{\AA}$ obtivemos o difratograma mostrado na figura V.6.

Analisando este difratograma, podemos identificar o pico (400) do GaAs e o pico (220) do Al. Entretanto não foi verificada a presença de nenhum pico de difração relacionado com a direção (100) do Al, indicando que o filme de Al é preferencialmente orientado na direção (110). A comparação com a literatura do resultado obtido é resumida na tabela V.I.

Para descrição da reconstrução da superfície é utilizada a nomenclatura convencional $c(m \times n)$ [Wood,1964], que significa que a superfície do GaAs é orientada com a direção normal ao plano (hkl) e onde os "vetores primitivos" da célula unitária da superfície são centrados e paralelos àqueles do plano (hkl) da rede volumétrica mas são m e n vezes maiores que estes na direção x e y respectivamente. As superfícies reconstruídas dos filmes de GaAs sendo estáveis e tendo um excesso de átomos de As ou Ga são denominadas como estabilizadas em As ou estabilizada em Ga, respectivamente.

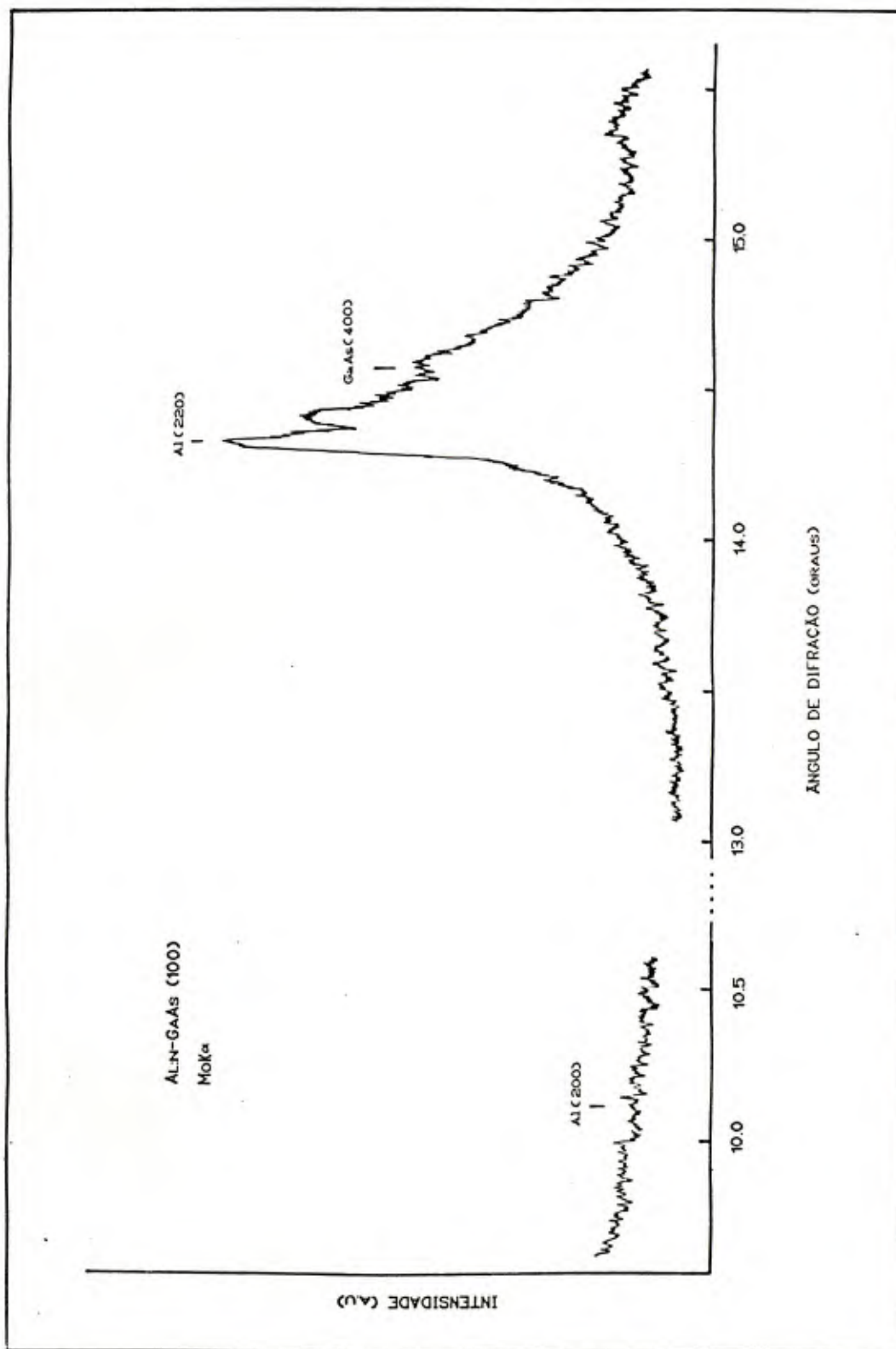


Figura V.6 Difratoograma 1

TABELA V.1

Referencia	Rico em As c(4 x 4)		Estabilizado em As c(2 x 8)		Estabilizado em Ga c(4 x 6)Al		Método de Determinação da Orientação			
	Orientação do Al	ϕ_{iv}	ϕ_{cu}	Orientação do Al	ϕ_{iv}	ϕ_{cu}		Orientação do Al	ϕ_{iv}	ϕ_{cu}
Cho e ernier (1978)	-	-	-	(100)	0.76	0.74	(100)	-	0.80	RHEED
Landgren e udeke (1981)	100/110	0.74	0.66	(110)	0.76	0.69	(100)	0.75	0.67	RHEED, TEM
Massies e Linh (1982)	110/100	0.80	-	(100)/(100)	0.77-0.83	-	(100)	0.76-0.81	-	LEED
Yang (1993)	-	0.74	-	-	0.76	-	-	0.80	-	-
Missous e oderick (1985)	100/110	0.74-0.78	0.76-0.78	(100)	0.76-0.78	0.76-0.78	(100)	0.78	0.76-0.78	RHEED
Petroff et al (1981)	100/110	-	-	(110)/(100)	-	-	(100)	-	-	TEM
este trabalho (1991)	-	-	-	(110)	0.68	-	-	-	-	Raio-X

Tab.1: Arranjo epitaxial e altura da barreira Schottky para diferentes reações de superfícies de GaAs
Kiely e D. Cherns

4) DISCUSSÃO

Os resultados da difração de Raio-x reforçam a consistência do valor da altura da barreira Schottky obtido com os valores fornecidos por outros grupos, para uma superfície $c(2 \times 8)$ $\phi_B \cong 0.66$ [Cho and Dernier, 1978].

Os últimos resultados obtidos por Kiely e Cherns [Kiely, 1989] sobre GaAs revelam que para a reconstrução $c(2 \times 8)$ da superfície do semiconductor, antes da epitaxia do Al, seria obtido um filme com orientação predominante na direção (110). A tabela V.II resume os resultados de Kiely e Cherns obtidos por TEM e revela que o filme preparado neste trabalho, apesar de ter sido crescido epitaxialmente sobre uma superfície também preparada por MBE, se comporta como um filme evaporado de maneira convencional sobre um superfície não epitaxial. Isto ocorreu, possivelmente, devido ao fato de que após o crescimento de GaAs ter havido uma interrupção no processo e a deposição do filme de Al ter sido feita 12 horas depois. Para evitar a oxidação da superfície cresceu-se uma camada de As sobre a amostra e o filme de Al foi depositado após a evaporação desta camada. Esse procedimento pode ter deixado algum tipo de defeito que comprometeu a relação epitaxial do filme de Al. Isto é comprovado pela análise por Raios-x de outros filmes epitaxiais preparados pelo grupo onde não houve essa interrupção, como mostra o difratograma da figura V.7 de uma estrutura Al:n-GaAs (100)δ(Si) [Geraldo,1991], onde a presença do pico de difração relativo à orientação (100) é predominante sobre a orientação (110) (este resultado é comparado com o da tabela V.II). No entanto isto não compromete a análise da variação de $\phi_B(T)$. A figura V.8 mostra a variação da altura da barreira Schottky em função da temperatura. Também são mostrados os valores de ϕ_B para uma interface Cu:n-GaAs(100) preparada *in-situ* em UHV sobre superfície clivada do

GaAs por Newman et al [Newman et al, 1986] e a variação da largura da banda proibida, E_g , com a temperatura.

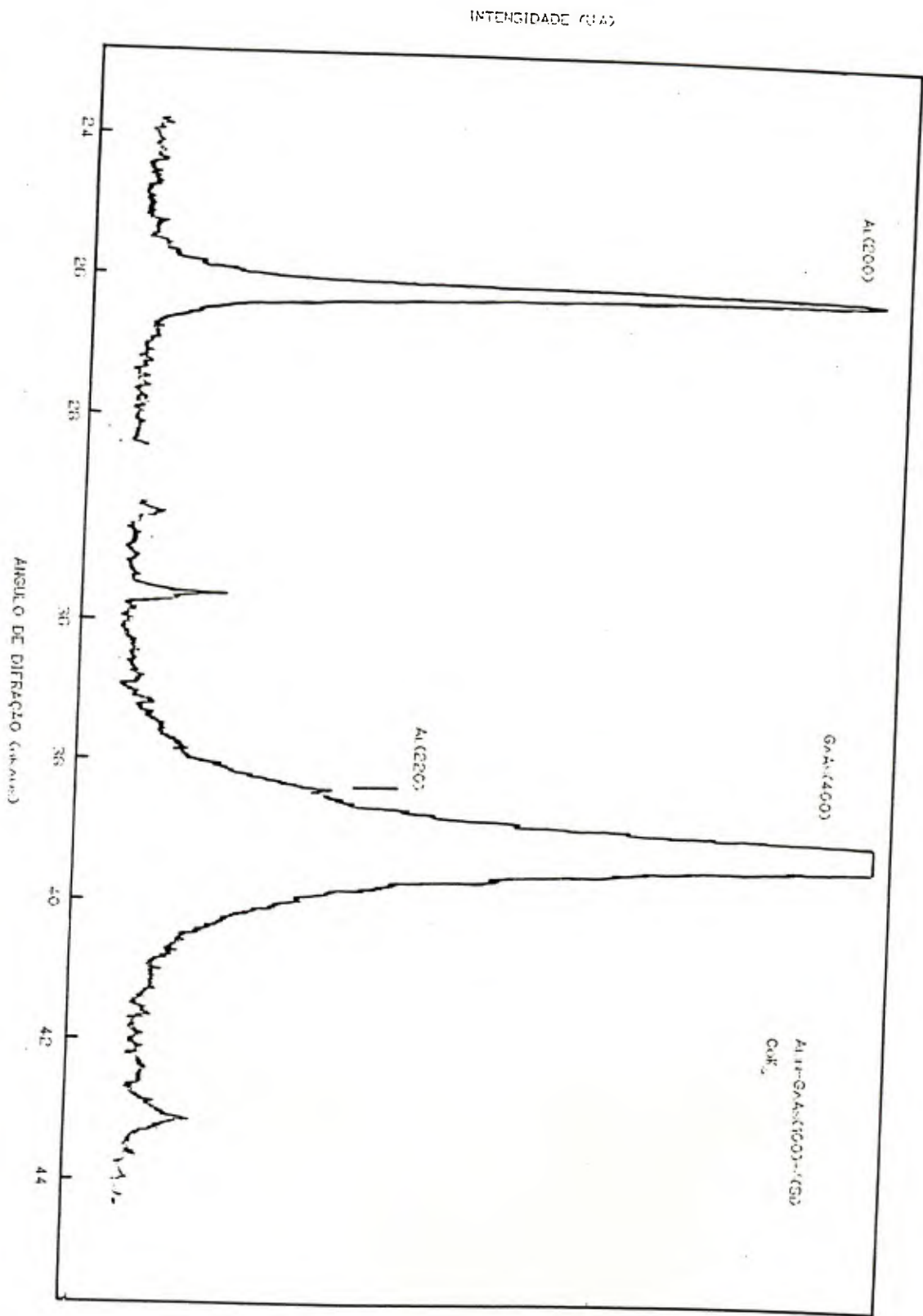


Figura V.7 Difratoograma 2

TABELA V.II

Reconstrução da Superfície	Espessura da camada de Al (Å)	Al(100)			Al(110)R			Al(110)	
		Cobertura (%)	Tamanho de Grãos (Å)	Tamanho de Grãos (domínios)	Cobertura (%)	Tamanho de Grãos (Å)	Tamanho de Grãos (domínios)	Cobertura (%)	Tamanho de Grãos (Å)
c(4 x 4) MBE	500	≈ 80	Matrix Contínua	Matrix Contínua	≈ 15	500-3000 (domínios)	≈ 5	300-2000 (domínios)	
c(4 x 4) MBE	200	≈ 50	1000-2000 (ilhas)	1000-2000 (ilhas)	≈ 35	500-1500 (ilhas)	≈ 15 (ilhas)	300-1000	
c(2 x 8) MBE	500	100	Contínuo	Contínuo	0	-	0	-	
c(4 X 6) MBE	500	100	Contínuo	Contínuo	0	-	0	-	
c(2 x 8) Evaporação convencional em UHV	230	25	75-1500 (domínios)	75-1500 (domínios)	≈ 65	Matrix Contínua	≈ 10	500-1500 (domínios)	

Análise de Kiely e Chers [Kiely and Chers, 1989] por TEM; de filmes epitaxiais de Al sobre GaAs(100) a evaporação convencional refere-se a limpeza do substrato de GaAs(100) por bombeamento de íons e tratamento térmico sob ultra vácuo, com a deposição do Al *in situ*

Pode-se observar claramente que os valores para a interface Al:n-GaAs(100) praticamente independem da temperatura e os valores para Cu:n-GaAs(110) seguem a variação de E_g .

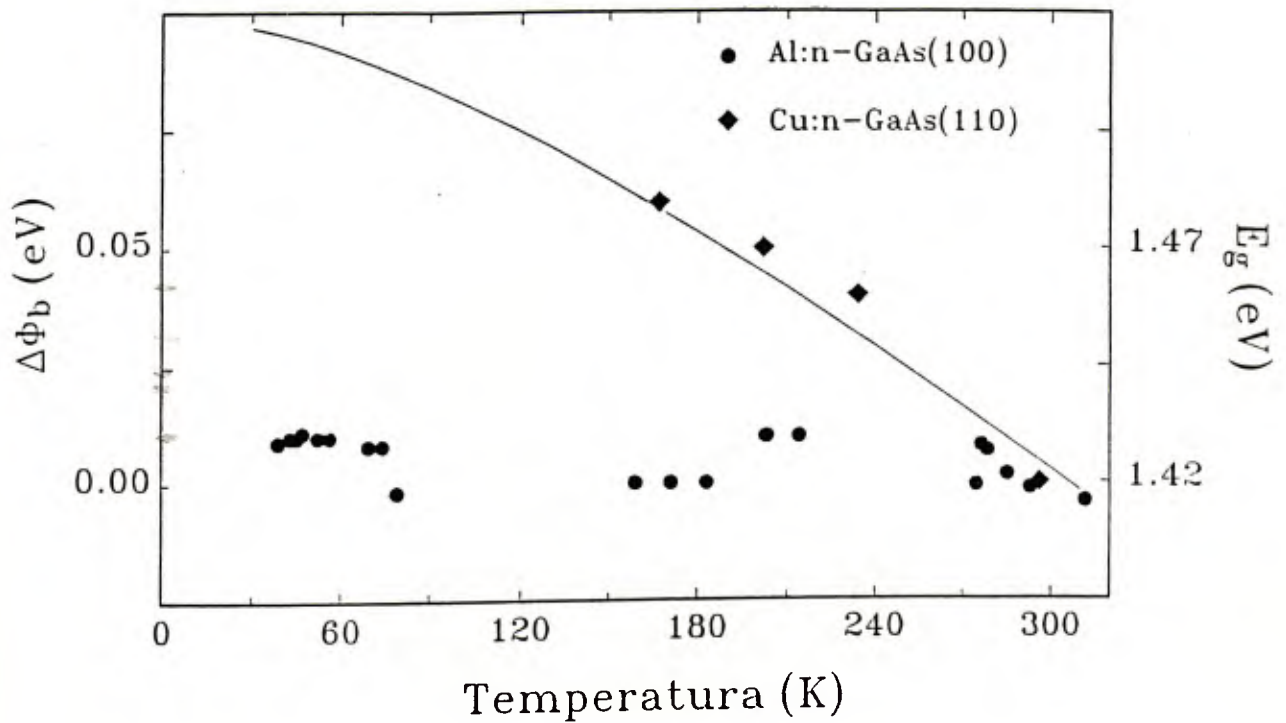


Figura V.8 Curva de $\Delta\phi_B$ ($\phi_B(300) - \phi_B(T)$) $\times T$. Mostrando também dependência da energia do "gap" com temperatura.

A barreira Schottky numa junção com semiconductor do tipo-n é relativa ao fundo da banda de condução. Logo, o fato da barreira não variar com a temperatura, apesar da variação do "gap", indica que a posição do "pinning" e a do fundo da banda de condução tiveram o mesmo comportamento com a temperatura. No caso da variação da barreira Schottky acompanhar a variação do "gap" indica que a posição do "pinning" não varia.

Resultados experimentais do coeficiente de temperatura do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência obtidos por Mönch

[Mönch, 1984], indicam que para GaAs a banda de valência não varia e a banda de condução acomoda toda a variação do "gap".

Isto nos leva a concluir que para a interface Al:n-GaAs(100) os estados responsáveis pelo "pinning" acompanham o mínimo da banda de condução, e para a interface Cu:n-GaAs(110) esses estados permanecem à mesma distância do máximo da banda de valência.

É conveniente, ainda, observar a situação das duas interfaces em relação à posição do nível de Fermi relativa ao CNL na junção, como mostrado na figura V.9. No caso do Al, a posição do "pinning" está acima do CNL, numa região com caráter da banda de condução, segundo o modelo dos estados virtuais. No caso do Cu, o "pinning" ocorre abaixo do CNL, numa região com caráter da banda de valência. Esta posição do CNL foi calculada por Tersoff [Tersoff, 1986].

Na figura V.9, foi escolhido o valor do CNL ajustado com a direção L-X do GaAs (posição relativa à banda de condução igual a 0,86 eV). Outro valor obtido por Tersoff com ajuste no ponto Γ (posição relativa igual a 0,72 eV) não altera a nossa análise. Escolheu-se o primeiro valor levando-se em conta as considerações do próprio autor.

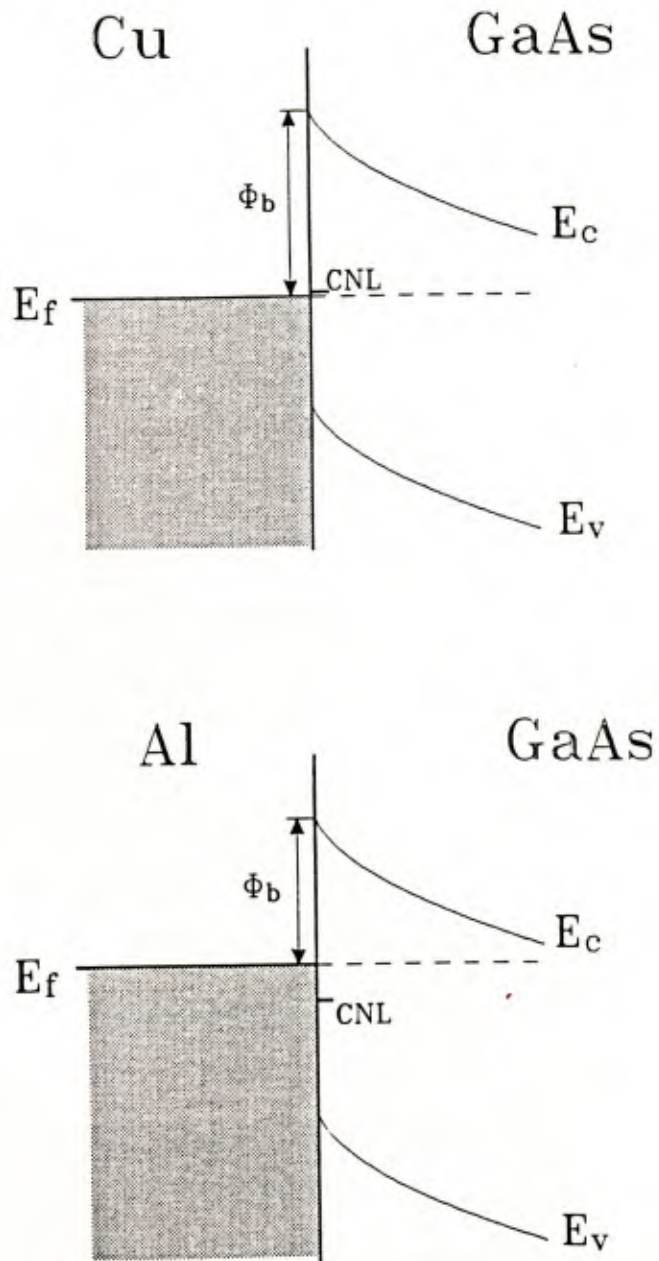


Figura V.9. Diagrama de energia das bandas para as junções metal-semicondutor Cu:nGaAs(110) e Al:nGaAs(100) mostrando a posição do CNL.

5) CONCLUSÃO

Tendo em vista o objeto de nosso estudo, a barreira Schottky, podemos enumerar alguns pontos referentes às técnicas de medidas, aos resultados obtidos e às respectivas conclusões.

Em relação ao crescimento da amostra é importante considerar que as características particulares do crescimento levaram a uma epitaxia do filme de alumínio em uma direção diferente da usual numa reconstrução do tipo $c(2 \times 8)$ para uma amostra crescida por MBE com deposição do filme de Al *in situ*. Como a orientação do filme de Al influencia na altura da barreira, utilizamos a técnica de difração de raio-x para a determinação da direção do filme de alumínio. Da análise dos difratogramas observamos que na amostra o filme de alumínio se orientou na direção (110).

O sistema de medidas elétricas utilizado, que consiste num sistema automatizado de aquisição e análise de dados, permitiu a obtenção das curvas I(V) (figura V.1) e C(V) (figura V.5). Este procedimento constitui numa técnica bastante eficiente para a medição da altura da barreira em dispositivos semicondutores. A sua eficiência é devida principalmente à facilidade de montagem e operação do aparato experimental.

Da análise das curvas $(\partial \ln J) / \partial V \times 1/T$ obtivemos o valor da dopagem nominal da amostra, $4,49 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$. Comparando-se este resultado com a medida obtida por C(V) (que é uma técnica específica para o tratamento do "bulk"), da ordem de $5,0 \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$, podemos supor que existem estados de superfície na interface mediando o tunelamento.

Para o estudo da barreira Schottky podemos citar algumas conclusões referentes ao valor da altura da barreira e a sua relação com os possíveis modelos existentes para a explicação dos mecanismos

responsáveis pelo "pinning" do nível de Fermi.

O valor da altura da barreira, ϕ_B , foi calculado a partir das equações referentes a cada mecanismo de transporte de corrente que, para as faixas de temperaturas utilizadas são basicamente de dois tipos: emissão por cima da barreira, para altas temperaturas (entre 150K e 300K, emissão termoiônica) e emissão por tunelamento, para baixas temperaturas (entre 30K e 150K, emissão por campo e emissão por campo termoiônica). Na faixa de temperatura medida o valor de ϕ_B ficou em torno de 0.68 eV, com uma variação de ± 0.02 eV.

Em relação da variação da energia do *gap*, E_g , o valor de ϕ_B ficou praticamente constante, o que nos levou a conclusão de que os estados responsáveis pela posição do nível de Fermi na interface tem o caráter da banda de condução, já que os resultados experimentais do coeficiente de temperatura do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência indicam que para o GaAs a banda de condução acomoda toda a variação do *gap* [Mönch, 1984].

Do ponto de vista do modelo dos estados virtuais, os resultados obtidos implicam que tomando o valor do CNL acima 0.70 eV, os estados virtuais teriam o caráter da banda de condução do metal.

Uma outra hipótese que poderia explicar o caráter dos estados responsáveis pelo "pinning" é o modelo unificado de defeitos, onde os defeitos do Al tem o caráter do mínimo da banda de condução e podem, portanto, criar níveis de energia na banda proibida acima do nível de Fermi.

Conseguimos, portanto, descobrir o caráter dos estados responsáveis pelo "pinning" sem entretanto identificar precisamente o modelo mais adequado.

Uma continuação natural para este trabalho no sentido de identificar o melhor modelo seria o estudo de amostras de GaAS tipo-p e também com diferentes tipos de metais.

CAPÍTULO VI
APÊNDICE A
O EFEITO SHOTTKY E A FORÇA IMAGEM

O efeito Schottky é definido como sendo a redução da barreira Schottky devido a influência de dois efeitos combinados: um campo elétrico externo e o potencial imagem induzido. Este potencial imagem induzido surge do fato de haver uma força imagem quando aproximamos um elétron da superfície do metal. Considere, por exemplo, um metal colocado no vácuo. A definição da força imagem é dada a seguir.

A presença de um elétron a uma distância x de um metal, é responsável pelo aparecimento de uma carga positiva induzida na sua superfície. A força de atração entre o elétron e esta carga positiva induzida é equivalente a força que existiria entre o elétron e esta mesma carga positiva localizada na posição $-x$. Esta carga positiva induzida é dita ser a carga imagem. A força de atração, chamada força imagem, é dada por [Sze, 1981]:

$$F = \frac{-q^2}{4\pi(2x)^2\epsilon_0} = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_0 x^2} \quad (\text{A.1})$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O trabalho feito por um elétron quando se desloca do infinito até o ponto x é dado por

$$E(x) = \int_{\infty}^x F dx = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (\text{A.2})$$

A energia dada pela equação acima corresponde a energia potencial de um elétron a uma distância x da superfície do metal, como mostrado na figura A.1, e é medida na direção decrescente do eixo x .

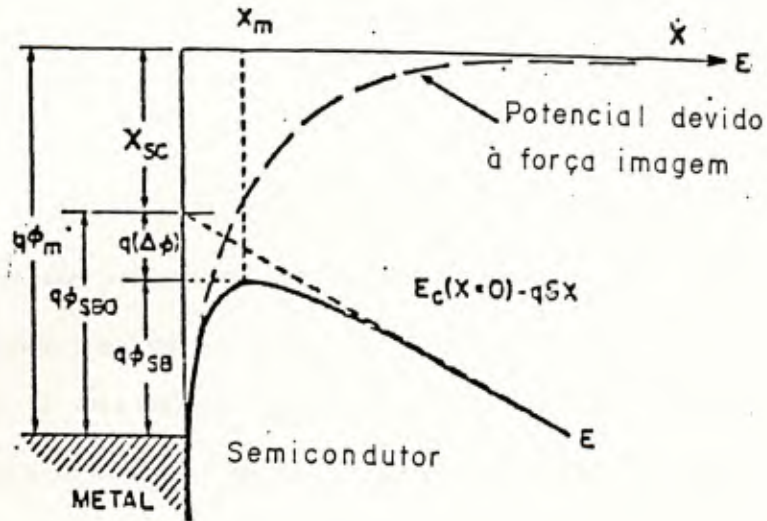


Figura A.1. Diagrama esquemático da energia das bandas de uma junção metal semicondutor incluindo o efeito Schottky.

Quando um campo externo E é aplicado, a energia potencial total TE , em função da distância (medida na direção decrescente do eixo x) será dada por:

$$TE(x) = \frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} + qEx \quad [\text{eV}] \quad (\text{A.3})$$

Conforme dito anteriormente, o efeito Schottky (também chamado redução pela força imagem) é definido como sendo a redução da barreira Schottky devido ao efeito combinado do campo elétrico externo aplicado e o potencial imagem. Assim, a redução da barreira $\Delta\phi$, e a localização do ponto de máximo, x_m (como mostrado na figura A.1) são dados pela condição de máximo, $d[TE(x)]/dx = 0$, ou

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16\pi\epsilon_0 E}} \quad \text{cm} \quad (\text{A.4})$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0}} = 2Ex_m \quad \text{V} \quad (\text{A.5})$$

Das equações (A.4) e (A.5) tem-se, por exemplo, para um campo $E = 10^5$ V/cm os valores $\Delta\phi = 0,12$ V e $x_m = 60\text{\AA}$ e para $E = 10^7$ V/cm tem-se os valores $\Delta\phi = 1,2$ V e $x_m = 10\text{\AA}$. Assim, para campos elétricos maiores, a barreira Schottky é consideravelmente menor, e a função-trabalho efetiva do metal para emissão termoiônica ($q\phi_B$) é reduzida. Estes resultados encontrados para um metal no vácuo podem ser aplicados ao sistema metal-semicondutor. Para isto basta fazer o raciocínio análogo com algumas alterações: o campo deve ser trocado por uma campo máximo na interface e a permissividade do vácuo, ϵ_0 deve ser trocada por uma permissividade apropriada à característica do meio semicondutor, ϵ_s , de tal forma que se tenha a seguinte expressão para a redução da barreira,

$$\Delta\phi = \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_s}} \quad (\text{A.6})$$

O valor ϵ_s será diferente da permissividade estática do semicondutor. Se durante o processo de emissão, o tempo que o elétron gasta para ir da interface do metal-semicondutor até o máximo da barreira for menor do que o tempo de relaxação do dielétrico, o meio semicondutor não terá tempo para ser polarizado, e é esperado que se tenha uma permissividade menor do que a permissividade estática do semicondutor.

Com esta correção $\Delta\phi$ a altura da barreira será dada por:

$$\phi_{Bn} = \phi_{Bn0} - \Delta\phi = \phi_{Bn0} - (q^2 E / 4\pi\epsilon_0)^{1/2} \quad (A.7)$$

onde E é o campo aplicado e $\Delta\phi$ é a redução efetiva da barreira dada por

$$\Delta\phi = 2qEx_m \quad (A.8)$$

com $x_m = (q/16\pi\epsilon_0)^{1/2}$.

A figura A.1 mostra a superposição da energia potencial devido à força imagem com um gradiente de potencial. É mostrado também a definição do valor x_m e a redução efetiva da altura da barreira para um semicondutor do tipo-n em contato com um metal com um campo elétrico E aplicado.

Embora a correção $\Delta\phi$ tenha valores tipicamente pequenos (por exemplo, $\Delta\phi = 0.03$ eV para o Ge, onde $\epsilon_0 = 16\epsilon_0$ e para $E = 10^5$ V/cm) ela afeta a curva característica para valores do potencial muito maiores do que $V = 0$.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFIA

- Bardeen, J. (1947), Phys. Rev. 71.
- Bennet, A.J. and Duke, C.B, (1967), Phys Rev. 162, 578.
- Bethe, H. A. (1942), MIT Radiat. Lab. Rep. 43-12.
- Blakemore, J.S. (1982), J. Appl. Phys. 53 (10) R123.
- Blakemore, J.S. (1987), Semicond. Statistics, Dover Publications, INC. New York.
- Brown, F. (1874), Poog. Ann 153, 556.
- Brillson, L.J. (1982), Surf. Sc. Reports 2, 133, 126.
- Cowley, A.M and Sze, S.M. (1965), J. Appl. Phys. 36, 3112.
- Flietner, H. (1972), Phys. Stat. Sol. (b) 54, 201.
- Geraldo, J.M (1991), Tese de Mestrado, UFMG, MG, Brasil.
- Goodwin, E.T. (1935), Proc Camb. Phil. Soc. 717(1935).
- Heine, V. (1965), Phy. Rev. A,138,1689.
- Kiely, C.J and Cherns, D (1989), Phil. Mag. A,59,1,1-29.
- Ludeke, R et al (1973), Appl. Phys. Lett. 23, 201.
- Maue, A.W (1935), Z. Physik 94, 717.
- Medeiros-Ribeiro, G (1989), Rel anual de Ini. Tec., UFMG, MG, Brasil.
- Medeiros-Ribeiro, G (1992), Tese de mestrado a ser apresentada na UFMG, Brasil.
- Miedema, R.A. et al (1973), J. Phys. F: Metal Phys. 3, 1558.
- Mönch, W., et al (1984), Springer Series in Chemical Physycs 35.
- Mönch, W, (1984), "On the Surface Physics of III-V Compounds", in: Festkörperprobleme (Advances in Solid State Physics) 24, 229 (P: Grosse, ed. Vieweg, Braunschweig, 1984).

- Mönch, W., (1986), Festkörperprobleme XXVI.
- Mönch, W. (1987), Phy. Rev. Letter 58,12.1260-1263.
- Mönch, W (1991), Proc. of 5th. Brazilian Schol on Semic., SP, Brasil.
- Mott, N. F. (1938), Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 568.
- Moura et al (1991), Proceedings of the 5th Brazilian Scholl on Semiconductors Physics. Águas de Lindóia, Brasil.
- Newman, M et al (1986), Phy. Rewiew B 33,2,1146.
- Padovani, F.A. and Sratton, R. (1966), Solid State Elec. Perg. Press. vol 9 pp. 695-707.
- Pauling, L., (1960), The Nature of Cemical Bound (Cornel University, Ithaca, N.Y.).
- Rhoderick, E.H (1978), Metal-Semic. Contats, Clarendon Press, Oxford, Eng.
- Rodrigues, W.N. (1987), Tese de Doutorado, Univ. Deusburg, Deusburg - Alemanha.
- Schlüter, M. (1978), Phys. Rev. B17, 5044.
- Schottky, W (1938), Naturwissenschaften, 26, 843.
- Spicer, W. E et al (1979), J. Vac. Tech., 16(5) 1422.
- Spicer, W.E. et al (1988), App. Surf. Sci. 33134-1009-1029 - North - Holland, Amsterdam.
- Sze, S.M. (1981), Physics of Semicondutors Devices - 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Tejedor, C. et al (1977), J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 2163
- Tersoff, J. (1984), Phy. Rew. Letters 52, 465.
- Tersoff, J. (1986), Surf. Sci. 1688, 275-284.
- Willians, R.H. et al (1979), J. Vac. Sci. Technol. 19, 1418.
- Willians, R.H. (1982), Contemp. Phys. 23,4(329-351).
- Wilson, A.H. (1936), Proc. Royal Soc. A 133 (1936), 458 and

134,27 (1931).

- Wood, E.A. (1964), J. Appl. Phys., 35(4), 1306.

- Yndurain, F. (1971), J Phys. C: Solid State Phys. 4, 2849.