

ION DIMA
ION MUNTEANU



**MATERIALE
SI
DISPOZITIVE
SEMICONDUCTOARE**

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

prof. univ. dr. ION DIMA
lect. univ. dr. ION MUNTEANU

**MATERIALE
ȘI
DISPOZITIVE
SEMICONDUCTOARE**



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Referent științific : prof. dr. ing. D. D. Sandu

Redactor : Ileana Negulescu

Tehnoredactor : Sanda Dumitrașcu

Grafician copertă : V. Wegemann

**Nr. plan: 5888. Coli de tipar: 15. Bun
de tipar: 27.06.1980. Ediția 1980.**

**Intreprinderea Poligrafică „Banat”
Timișoara. Calea Aradului nr. 1.
Republica Socialistă România.**

Comanda nr. 7.



PREFAȚĂ

Prezenta lucrare a fost elaborată pe baza cursului Materiale și dispozitive semiconductoare, ținut de autori începînd cu anul 1973, la studenții secției de corp solid a Facultății de fizică din București.

Disciplina Materiale și dispozitive semiconductoare s-a constituit de sine stătătoare în ultimii 20 de ani, pe măsură ce s-au dezvoltat tehnologiile de obținere și metodele de determinare a proprietăților semiconductorilor folosiți în dispozitive cu aplicații în cele mai diverse domenii ale științei și tehnicii.

În lucrare sînt prezentate la început cîteva noțiuni referitoare la legătura chimică specifică substanțelor semiconductoare. Apoi, sînt analizate defectele structurale, oprindu-ne asupra statisticii și cineticii celor punctuale. Difuzia impurităților și defectelor, ca și mecanismele microdifuziei constituie un capitol. Sînt reamintite diagramele de fază necesare controlului tehnologiilor de obținere a materialelor semiconductoare. În continuare, sînt analizate procesele fizice ale creșterii cristalelor, cît și metodele de control în formarea germeilor cristalini din fază gazoasă. Sînt prezentate apoi creșterea cristalelor din topitură și metoda zonală de purificare sau dopare. Obținerea straturilor subțiri policristaline formează obiectul unui capitol. Prima parte a lucrării se încheie cu un capitol în care sînt discutate principalele metode de obținere a materialelor semiconductoare necristaline, cît și unele particularități ale fenomenelor de transport specifice acestor semiconductori.

În partea a doua a lucrării sînt descrise și analizate principalele tehnologii moderne utilizate pentru obținerea dispozitivelor semiconductoare discrete și a circuitelor integrate. O atenție deosebită este acordată metodelor de caracterizare și proceselor fizice care stau la baza tehnologiei planare. Astfel, în capitolul IX sînt clasificate procesele de creștere epitaxială și sînt analizate principalele metode de obținere a straturilor semiconductoare prin creștere epitaxială din fază lichidă, gazoasă sau prin evaporare și condensare în vid. Tot aici, sînt descrise instalațiile utilizate pentru creșterea epitaxială a Ge, Si și GaAs și sînt prezentate metodele de măsură și control a straturilor epitaxiale. Straturile dielectrice joacă un rol important în tehnologia planară și sînt tratate în capitolul X. O atenție sporită este acordată metodelor de obținere a stratului de SiO_2 și a corelării parametrilor tehnologici cu proprietățile fizice ale structurilor de tipul Si— SiO_2 . Mai departe, sînt

analizate și alte tipuri de straturi dielectrice, cât și combinații ale acestora. În capitolul XI se tratează procesele fotolitografice utilizate în tehnologia planară și sînt indicate direcțiile de perfecționare a fotolitografiei. În capitolul XII este analizată metoda difuziei în tehnologia planară și sînt descrise procedeele pentru realizarea structurilor de tipul $n-p$ sau $n-p-n$, cât și difuzia printr-un strat de oxid sau difuzia locală. Tot în acest capitol sînt descrise diferite metode pentru realizarea difuziei și sînt tratate principalele metode de control și caracterizare a straturilor difuzate. În ultimul timp, implantarea ionică este tot mai mult utilizată în tehnologia planară și prezintă avantaje substanțiale față de tehnologiile clasice. Acest subiect este tratat în capitolul XIII, unde sînt analizate principalele procese fizice care stau la baza tehnologiei de implantare ionică și sînt prezentate metodele de caracterizare a straturilor dopate prin implantare cu ioni. Metoda implantării este ilustrată la obținerea diodelor $p-i-n$, a tranzistoarelor bipolare și MOS. În ultimul capitol, cu scopul de a exemplifica metodele utilizate în tehnologia planară, sînt descrise cîteva tipuri de elemente discrete utilizate în circuitele integrate.

În lucrare, nu sînt cuprinse o serie de probleme generale legate de proprietățile fizice ale materialelor semiconductoare (structura cristalină, benzi energetice, concentrațiile purtătorilor de sarcină etc.) și nu sînt analizate procesele electronice într-o gamă exhaustivă de dispozitive semiconductoare. Studenții de la secția de corp solid a Facultății de fizică primesc aceste cunoștințe la cursul general de fizica solidului sau la unele cursuri speciale, profilate fie pe procese electronice în dispozitive semiconductoare, fie pe analiza structurii energetice a materialelor semiconductoare.

Lucrarea este rodul colaborării strînse dintre autori pe durata a mai multor ani; ei au încercat să sintetizeze în această lucrare cunoștințe răspîndite într-un număr mare de comunicări, teze de doctorat, articole de sinteză și monografii, cu privire la principiile fizice care stau la baza tehnologiilor de obținere atît a materialelor, cât și a dispozitivelor semiconductoare și au sentimentul că au reușit să redea numai o parte din problemele importante ale domeniului. De aceea, orice sugestie din partea cititorului care lucrează în acest domeniu va fi binevenită în vederea îmbunătățirii lucrării, la o eventuală reeditare.

În afara studenților de la facultățile de fizică, lucrarea este utilă și studenților de la facultățile de electronică, electrotehnică și metalurgie, precum și cadrelor didactice, cercetătorilor, inginerilor și tehnicienilor care lucrează în domeniul obținerii și folosirii materialelor și dispozitivelor semiconductoare.

Autorii

CUPRINS

Capitolul I. <i>Substanțe semiconductoare. Legătura chimică în semiconductori</i>	9
1.1. Substanțe semiconductoare	9
1.2. Legătura chimică în semiconductori	11
Bibliografie	13
Capitolul II. <i>Defecte structurale. Statistica și chimia defectelor</i>	14
2.1. Defecte structurale	14
2.2. Statistica defectelor punctuale	16
2.3. Chimia defectelor punctuale	18
2.4. Relațiile dintre concentrațiile defectelor, presiunea fazei gazoase și concentrația purtătorilor de sarcină	22
Bibliografie	25
Capitolul III. <i>Procesele micro- și macrodifuziei în corpul solid</i>	26
3.1. Mecanismele microdifuziei	26
3.2. Legile macrodifuziei	27
Bibliografie	31
Capitolul IV. <i>Diagrame de fază</i>	32
4.1. Noțiuni și legi referitoare la faza unui sistem termodinamic	32
4.2. Diagramele de fază	33
4.3. Coeficientul de răspindire	37
Bibliografie	38
Capitolul V. <i>Teoria creșterii cristalelor</i>	39
5.1. Clasificarea metodelor de creștere a cristalelor	39
5.2. Formarea germenului (nucleația)	39
5.2.1. Formarea germenului din faza gazoasă	40
5.2.2. Rata nucleației (de germinare)	41
5.2.3. Nucleația (germinarea) eterogenă	42
5.2.4. Alte caracteristici ale nucleației din faza gazoasă	44
5.2.5. Nucleația (germinarea) în transformarea lichid-solid	44
5.3. Teorema Gibbs-Wulff	45
5.3.1. Habitusul cristalului	45
5.3.2. Teorema Gibbs-Wulff	45
5.4. Teorii ale creșterii cristalelor	46
5.4.1. Structura atomică a feței cristalului	46
5.4.2. Mecanisme de creștere a cristalului prin pasul repetat	46
5.4.3. Nucleație (germinare) bidimensională	47

5.4.4. Clasificarea fețelor cristalului	48
5.4.5. Teoria Barton-Cabrera-Frank a creșterii cristalelor	48
5.4.5.1. Creșterea directă (o singură etapă) a cristalului	49
5.4.5.2. Creșterea cristalului în două etape	50
5.4.5.3. Rata de creștere a cristalului stabilită în teoria Barton-Cabrera-Frank (B.C.F.)	50
Bibliografie	54
Capitolul VI. Metode de control al nucleației și de creștere a cristalelor	55
6.1. Controlul nucleației din faza gazoasă	55
6.1.1. Nucleația pe centrii activi ai incintei	55
6.1.2. Nucleația pe germene introdus în incintă	56
6.1.3. Nucleația pe substanța de origine	57
6.1.4. Nucleația pe germenele așezat la nivelul substanței de origine	57
6.1.5. Nucleația prin inversarea periodică a subrăcirii	58
6.2. Metode de creștere a cristalelor din faza gazoasă	58
6.2.1. Creșterea cristalelor din faza gazoasă în sisteme închise și deschise	58
6.2.2. Transportul de masă în procesul creșterii cristalelor din faza gazoasă ..	59
6.3. Metode de creștere orientată a cristalelor din topitură	60
6.3.1. Obiectivele metodelor de creștere din topitură	60
6.3.2. Metoda tragerii din topitură (Czochralski)	61
6.3.2.1. Distribuția impurităților în monocristal	62
6.3.2.2. Regimul termic al creșterii cristalelor trase din topitură	64
6.3.3. Metodele Stockbarger și Bridgman	66
6.3.4. Topirea zonară	66
6.4. Creșterea cristalelor din soluții	68
Bibliografie	70
Capitolul VII. Obținerea straturilor subțiri	71
7.1. Generalități	71
7.2. Depunerea stratului subțire prin evaporarea substanței	72
7.2.1. Evaporarea și transportul substanței ce conține un singur element chimic	72
7.2.2. Evaporarea substanței ce conține mai multe elemente	74
7.3. Metode de depunere pe cale termică a straturilor subțiri	76
7.4. Metode chimice și electrochimice	77
7.5. Depunerea straturilor subțiri prin pulverizare catodică	77
7.5.1. Pulverizare catodică în instalație de tip diodă	77
7.5.2. Pulverizare catodică în instalație de tip triodă	78
Bibliografie	78
Capitolul VIII. Semiconductorii necristalini	79
8.1. Observații generale	79
8.2. Metode pentru obținerea SNC	81
8.2.1. Obținerea straturilor subțiri amorfe	81
8.2.2. Obținerea semiconductoarelor sticloși	83
8.3. Importanța ordinii locale în cinetica fenomenelor de transport la semiconduc-	
torii necristalini	86
Bibliografie	89
Capitolul IX. Epitaxia	90
9.1. Observații generale	90

9.1.1.	Procese directe de creștere epitaxială	90
9.1.2.	Creșterea epitaxială indirectă	91
9.1.3.	Epitaxia lichidă	91
9.1.4.	Heteroepitaxia	92
9.2.	Epitaxia prin evaporare și condensare în vid	93
9.2.1.	Evaporarea	93
9.2.2.	Transportul între evaporator și condensor	94
9.2.3.	Cinetica condensării	95
9.2.4.	Particularități ale evaporării compușilor semiconductori	97
9.3.	Creșterea epitaxială din fază gazoasă	98
9.3.1.	Epitaxia Ge și Si prin metoda camerei de reacție închise	99
9.3.2.	Epitaxia Ge prin metoda camerei de reacție deschise	100
9.3.3.	Epitaxia Si prin metoda camerei de reacție deschise	101
9.3.4.	Heteroepitaxia Si pe safir	103
9.4.	Creșterea epitaxială din fază lichidă	103
9.4.1.	Generalități	103
9.4.2.	Epitaxia lichidă a Ge	105
9.4.3.	Epitaxia lichidă a Si	107
9.4.4.	Epitaxia lichidă a GaAs	107
9.4.5.	Epitaxia lichidă a compușilor A ^{II} B ^{VI}	109
9.5.	Redistribuirea impurităților în creșterile epitaxiale	110
9.6.	Parametrii straturilor epitaxiale	113
9.6.1.	Determinarea profilului impurităților	113
9.6.2.	Măsurarea rezistivității straturilor epitaxiale	116
9.6.3.	Măsurarea grosimii straturilor epitaxiale	119
9.6.4.	Defecte structurale în straturile epitaxiale	121
	Bibliografie	122
Capitolul X. <i>Straturi dielectrice în tehnologia planară</i>		123
0.1.	Oxidarea	124
10.1.1.	Observații generale	124
10.1.2.	Termodinamica oxidării	124
10.1.3.	Cinetica oxidării Si (modelul Grove-Deal)	126
10.1.4.	Exemplu numeric	130
10.1.5.	Metode pentru creșterea oxidului la suprafața siliciului	131
0.2.	Proprietăți fizice ale sistemului Si—SiO ₂	134
10.2.1.	Potențialul de suprafață	135
10.2.2.	Cauzele formării stratului de inversie	140
0.3.	Alte straturi dielectrice utilizate în tehnologia planară	143
10.3.1.	Combinății de două straturi dielectrice	143
10.3.2.	Nitrura de siliciu	144
	Bibliografie	146
Capitolul XI. <i>Fotolitografia</i>		147
1.1.	Considerații generale	147
1.2.	Fotorezistul	148
11.2.1.	Fotosensibilitatea	150
11.2.2.	Puterea de rezoluție	151
11.2.3.	Stabilitatea la acțiunea agenților chimici	151
1.3.	Obținerea și utilizarea fotomăștilor	152
11.3.1.	Obținerea originalului desenului	153
11.3.2.	Reducerea dimensiunilor desenului original	153

11.4. Fotolitografia în tehnologia planară	156
11.5. Direcții de perfecționare a fotolitografiei	161
Bibliografie	164
Capitolul XII. Metoda difuziei în tehnologia planară	165
12.1. Difuzia din sursă constantă	165
12.2. Difuzia din sursă limitată	166
12.3. Difuzia din volum spre exterior	167
12.4. Difuzia dintr-un strat de grosime finită	168
12.5. Realizarea unei structuri $n-p-n$ prin dublă difuzie	169
12.6. Difuzia impurităților printr-un strat de oxid	171
12.7. Difuzia locală	172
12.8. Metode pentru realizarea difuziei	173
12.8.1. Difuzia din faza gazoasă	173
12.8.2. Difuzia din faza lichidă	174
12.8.3. Difuzia din faza solidă	174
12.9. Analiza straturilor difuzate	177
12.9.1. Metoda joncțiunii $p-n$	178
12.9.2. Metoda îndepărtării succesive a straturilor de la suprafață	181
12.9.3. Metoda capacității stratului de baraj	181
Bibliografie	183
Capitolul XIII. Implantarea ionică	184
13.1. Considerații generale	184
13.2. Distribuția parcursurilor ionilor implantați	185
13.3. Efectul canalizării în implantarea ionică	191
13.4. Defecte structurale la implantarea ionică	195
13.5. Activarea difuziei prin implantare	198
13.6. Implantarea ionică în Si	204
13.7. Caracterizarea straturilor implantate	207
13.8. Implantarea ionică în tehnologia planară	212
13.8.1. Caracteristici generale	212
13.8.2. Diode $p-i-n$	214
13.8.3. Tranzistoare bipolare	215
13.8.4. Tranzistoare MOS	216
Bibliografie	218
Capitolul XIV. Elemente discrete în circuitele integrate	220
14.1. Rezistoare	220
14.1.1. Rezistoare peliculare	220
14.1.2. Rezistoare difuzate	224
14.1.3. Rezistoare pe bază de joncțiuni $p-n$	226
14.2. Condensatoare	226
14.2.1. Condensatoare peliculare	226
14.2.2. Condensatoare monolitice	228
14.3. Structuri RC cu parametri distribuiți	230
14.3.1. Structuri RC peliculare	230
14.3.2. Structuri RC monolitice	233
14.4. Elemente inductive în circuitele integrate	235
14.4.1. Dioda inductivă	236
14.4.2. Tranzistorul inductiv	238
Bibliografie	240

CAPITOLUL I

SUBSTANȚE SEMICONDUCTOARE.
LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

1.1. SUBSTANȚE SEMICONDUCTOARE

Dintre substanțele elementare, un număr de 12, plasate în coloanele III—VII ale tabelului Mendeleev, se consideră că au proprietăți semiconductoare [1].

În tabelul I.1 sînt redată substanțele semiconductoare elementare cu numărul de sarcină și masa medie exprimată în unități atomice : între aceste substanțe, Si și Ge au proprietăți remarcabile ce determină folosirea lor într-o diversitate mare de aplicații.

Combi-națiile semiconductoare cercetate s-au înmulțit continuu ajungînd la cîteva sute. În tabelul I.2 redăm o parte din acestea, de la cele binare pînă la combinațiile cuaternare [2]. Am lăsat la o parte cele mai multe dintre combinațiile elementelor de tranziție, precum și combinațiile organice, ambele categorii cerînd tehnologii specifice de preparare.

Urmărind combinațiile redată în tabelul I.2 remarcăm că prezența metaloidului este o condiție ca să avem de-a face cu o substanță semiconductoare. Prezența structurii cristaline nu este obligatorie ca substanța să fie semiconductoare, întrucît acestea din urmă pot fi uneori și în stare amorfă.

În completare la tabelul I.2 este necesar să subliniem că există un număr însemnat de soluții solide cu proprietăți semiconductoare. De exemplu, Ge-Si, izovalente de substituție InAs-InSb, PbSe-PbTe, sau eterovalente InAs-In₂Te₃, CdTe—In₂Te₃.

În funcție de raportul componentelor, unele soluții pot fi semiconductoare sau conductoare, cum este cazul Sb-Bi.

Abaterea de la stoechiometrie nu anulează întotdeauna caracterul semiconductor al combinației : Bi₂Te₃ poate dizolva pînă la 0,5% Bi sau Te păstrînd caracterul semiconductor.

Caracterul semiconductor al substanțelor redată în tabelul I.2 poate fi mai profund înțeles dacă se analizează natura legăturii chimice.

Tabelul I.1

	III	IV	V	VI	VII
$n=3$	5 B 10,8	6 C 12,0			
$n=4$		14 Si 28,1	15 P 31,0	16 S 32,1	
$n=5$		32 Ge 72,6	33 As 74,9	34 Se 79,0	
$n=6$		50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9

CAPITOLUL I. SUBSTANȚE SEMICONDUCTOARE. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

	Substanța	Rețeaua		Substanța	Rețeaua
IV-IV	β SiC SiGe	c. f. c. c. f. c.	I-VII	AgBr	
II-IV	Mg_2Si , Mg_2Ge Mg_2Sn	c. f. c. c. f. c.	II-VII	CdF_2	c. f. c.
I-V	Na_3Sb Cs_3Sb , Li_3Bi LiAs	hexagonal c. f. c. monoclinic	lanta- nide	LaTe, EuS EuSe, EuTe	c. f. c. c. f. c.
II-V	Zn_3P_2 , Zn_3As_2 Mg_3P_2 , Mg_3As_2 Mg_3Sb_2 Cd_3P_2 , Cd_3As_2 $ZnSb$, $CdSb$ $CdAs_2$	cuart c. v. c. hexagonal ortorombic	actinide	Th_3As_4 USe U_3Se_4	
III-V	GaP, InP, GaAs, InAs AlSb, GaSb, InSb	c. f. c. c. f. c.	I-I-VI	AgTlTe	
I-VI	β Ag_2S , β Ag_2Se , β Ag_2Te α Ag_2Te Cu_2O Cu_2S Cu_2Se Cu_2Te	c. v. c. ortorombic cubic hexagonal c. f. c. hexagonal	I-IV-VI	$CuSi_3P_3$ $CuGe_2P_3$	cuart
II-VI	ZnO, CdS, CdSe, ZnS ZnSe, ZnTe, CdTe, HgSe, HgTe	hexagonal și (sau) c. f. c.	I-III-VI	AgInTe ₂	
III-VI	InTe, TlSe GaSe Ga_2Te_3 , In_2Te_3 , In_2Se_3 Tl_2S	cuart hexagonal c. f. c. rombic	I-V-VI	AgSbTe ₂ , AgBiSe TlAsS ₂ Cu_3AsS_4 , Cu_3AsS_3 , $CuAsS_2$	cubic
IV-VI	SnS, SnSe PbS, PbSe, PbTe SnO ₂	ortorombic c. f. c. cuart	II-IV-V	$CdSnAs_2$, $ZnSnAs_2$ $CdGeAs_2$ $ZnSnAs_2$ $MgGeP_2$	cuart
V-VI	As_2Se_3 As_2Te_3 Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3	amorf ortorombic rombic	II-II-VI	$CdHgTe$ x 1-x	
			II-III-VI	$CdIn_2Te_4$, $HgIn_2Te_4$	cubic
			III-V-VI	In_4SbTe_3	
			IV-IV-VI	$PbSiSe_2$, $PbSnTe$ x 1-x	
			I-IV-V-VI	$CuPbAsS_3$	

c. f. c. = cubic cu fețe centrate
c. v. c. = cubic cu volum central

1.2. LEGĂTURA CHIMICĂ ÎN SEMICONDUCTORI

Proprietățile semiconductorilor sînt nemijlocit determinate de natura atomilor constituenți și legătura chimică dintre aceștia. Pornind de la aceasta au fost elaborate așa-numitele *modele cristalo-chimice* ale legăturii dintre atomii substanței semiconductoare [3]. Pentru semiconductorii elementari (constituiți dintr-un singur tip de atomi sau, cum se mai numesc, monoatomici) s-a considerat că între atomi se stabilește o legătură de tip covalent direcționată în spațiu (fig. I.1) care se supune regulii octetului: $8 - N$, unde N este numărul de

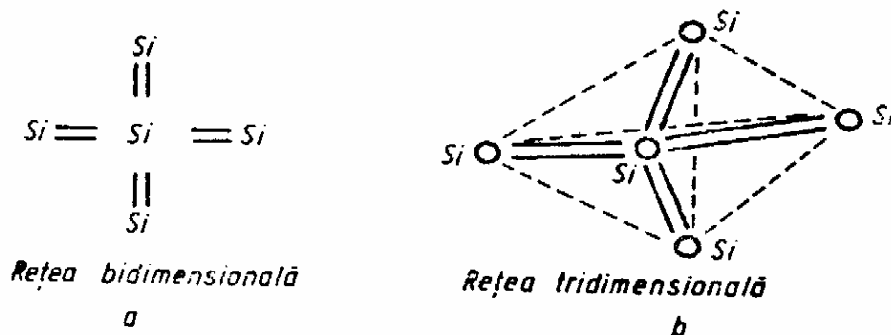


Fig. I.1. Legătura covalentă în semiconductorii monoatomici

electroni de valență ai unui atom. Diferența $8 - N$ dă numărul de legături ale unui atom cu vecinii săi. În cazul Si și Ge, unde $N=4$, rezultă patru legături covalente ale unui atom cu vecinii (fig. I.1). În tabelul I.3 sînt prezentate și alte cazuri ca ilustrare la regula octetului.

În privința combinațiilor, s-a presupus existența unei legături chimice de tip semiconductor pentru care este caracteristică starea excitată *s.p* a elementelor (atomilor) ce intră în legătură (fig. I.2). În cazul InSb, observăm că inițial,

Tabelul I.3

	N	8-N
Si	4	4
Ge	4	4
As	5	3
Se	6	2

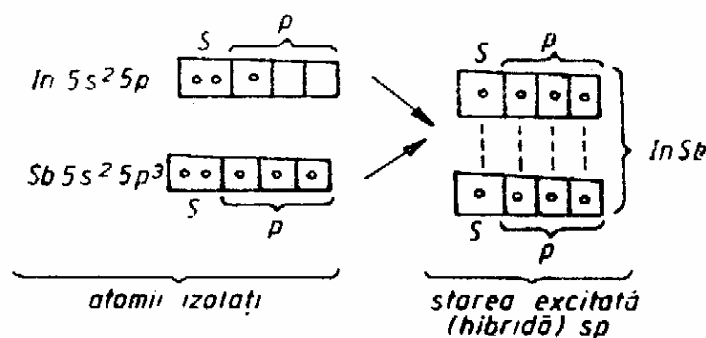


Fig. I.2. Legătura chimică în InSb

în atomii izolați existau stările $5s^2 5p$ în In și $5s^2 5p^3$ în Sb. Cînd se realizează legătura între cei doi atomi, nivelele *p* ale In se completează cu un electron de pe nivelul *s* care-i aparține și cu un electron de pe nivelul *s* ce aparține Sb. În felul acesta, nivelele *sp* sînt la fel completate în cei doi atomi cînd sînt legați în combinația InSb. Legătura realizată prin intermediul stărilor excitate (hibride) *sp* se supune regulii: $\frac{n_e}{n_a} + b = 8$, unde n_e este numărul de electroni de

valență aparținând atomilor ce intră în combinație, n_a , numărul de atomi ce aparțin coloanelor IV—VII din tabelul Mendeleev, iar b , numărul de legături dintre atomii ce aparțin aceleiași coloane.

În tabelul I.4 este ilustrată regula în cazul câtorva substanțe.

Pentru legătura chimică în semiconductori au fost propuse și alte modele [4].

Se știe că legătura ionică poate fi exprimată simbolic cu $M^{n+}X^{n-}$, notînd cu M metalul și cu X metaloidul, iar n^+ fiind numărul de electroni cedați de metal și n^- , numărul de electroni primiți de metaloid. Legătura covalentă se exprimă ca $M^{m-}X^{m+}$, unde m^+ este numărul de electroni „rătăcitori” ce pleacă de la metaloid pentru a fi realizată starea excitată (hibridă) despre care s-a vorbit mai înainte. Dacă se notează cu n numărul electronilor de valență ce aparțin atomului izolat de metal și cu m numărul de electroni ce trebuie să plece de la metaloid pentru formarea stării hibride, atunci se poate scrie: $n+m=c$, unde c este numărul de coordinație egal cu numărul de legături ai unui atom cu vecinii. În cazul InSb, $n=3$, $m=1$ și $c=4$.

În lucrarea [4], legăturii chimice în semiconductori i se cere să se supună regulii: $a+b=2c$, unde a este numărul electronilor de valență aparținînd combinației, b , numărul de legături dintre atomii aparținînd coloanelor IV—VII, iar c , numărul de coordinație.

Tabelul I.4

	n_e	n_a	b	$\frac{n_e}{n_a} + b$
Ge	4	1	4	8
As	5	1	3	8
InSb	8	1	0	8
AgInTe ₂	16	2	0	8

Tabelul I.5

	a	b	c	λ
ZnS	8	0	4	0,77
GaP	8	0	4	0,67
CdSb	7	1	4	—

În tabelul I.5 se aduc cîteva ilustrări la regula imediat mai sus amintită.

Natura legăturii chimice specifice pentru combinațiile semiconductoare se consideră a fi covalent-ionică.

Pentru caracterizarea cantitativă a ionicității legăturii se introduc mărimile:

— grad de ionicitate (sau ionicitate) atomică λ_0 dat de expresia:

$$\lambda_0 = \frac{m}{c} = 1 - \frac{n}{c}; \quad (I.1)$$

— grad de ionicitate (sau ionicitate) cristalină λ dat de expresia:

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{q^*}{c}, \quad (I.2)$$

unde q^* este sarcina efectivă pentru care se folosește expresia [4]:

$$q^* = -n \left[1 - K \left(\frac{Z}{r} + \frac{Z'}{r'} \right) \right] \quad (I.3)$$

unde $K=0,0118$ cm, Z, Z', r, r' fiind numerele de sarcină, respectiv razele celor doi atomi. În rest, notațiile păstrează semnificațiile folosite înainte, iar relația (I.3), scrisă în sistemul CGS ϵ_0 , exprimă q^* în sarcini elementare. În tabelul I.5 sînt date valorile ionicității cristaline pentru ZnS și GaP.

Între ionicitatea legăturii și diferența electronegativităților atomilor ce intră în combinație există o legătură directă, o dependență lineară.

Diferența electronegativităților se definește [5]:

$$\Delta X = \sqrt{E} \quad (I.4)$$

unde

$$E = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}), \quad (I.5)$$

iar

E_{AB} — energia de disociere a moleculei AB ,

E_{AA} — energia de disociere a moleculei AA ,

E_{BB} — energia de disociere a moleculei BB .

În relațiile (I.4) și (I.5), energia se exprimă în eV.

O serie de proprietăți ale semiconductorilor pot fi înțelese calitativ cu ajutorul gradului de ionicitate a legăturii chimice și implicit, cu ajutorul mărimii ΔX . În tabelul I.6 sînt prezentate valorile benzii interzise ΔE_g , ale mobilităților electronilor (μ_n) și golurilor (μ_p), confruntate cu valorile lui ΔX pentru cîteva substanțe semiconductoare. În lucrarea [6] se subliniază faptul că mobilitatea purtătorilor de sarcină crește cu gradul de ionicitate, atinge un maxim și apoi scade.

Modelele legăturii chimice permit înțelegerea calitativă, pentru un număr relativ restrîns de substanțe, a proprietăților semiconductorilor.

Un tablou cantitativ mai complet cu privire la proprietățile semiconductorilor se obține cu mijloacele moderne ale fizicii corpului solid.

Tabelul I.6

	InSb	CdTe	AgI
ΔX	0,2	0,6	0,8
ΔE_g (eV)	0,22	1,5	2,8
$\mu_n \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right)$	65 000	300	30
$\mu_p \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}} \right)$	1 000	100	—

BIBLIOGRAFIE

- [1] C. Fritzsche. *Herstellung von Halbleitern*. Berlin, 1961.
- [2] M. Rodot. *Les matériaux semi-conducteurs*. Paris, 1961.
- [3] E. Mooser, M. B. Pearson. *J. Electronics*, **1**, 1956, p. 629.
- [4] I. Suchet. *Chimie physique des semi-conducteurs*. London, 1964.
- [5] L. Pauling. *The Nature of Chemical Bond*. New York, 1945.
- [6] B. Seraphim. *Zs. f. Naturforsch.* **9a**, 1954, p. 450.

CAPITOLUL II

DEFECTE STRUCTURALE.
STATISTICA ȘI CHIMIA DEFECTELOR

2.1. DEFECTE STRUCTURALE

Într-un cristal real există defecte punctuale, lineare și bidimensionale [1 ÷ 4].

Defectul punctual constă fie în lipsa unui atom, ion sau moleculă dintr-un nod al rețelei, când se spune că avem de-a face cu o *vacanță*, fie în prezența unui atom plasat între noduri și atunci se spune că avem de-a face cu un atom *interstițial*.

După energia de formare, defectele punctuale sînt clasificate în defecte de tip Schottky și defecte de tip Frenkel. După cum rezultă din figura II.1, a crea o vacanță prin transportul atomului la suprafața cristalului (*defect Schottky*) înseamnă a consuma o energie diferită de cea necesară formării vacan-

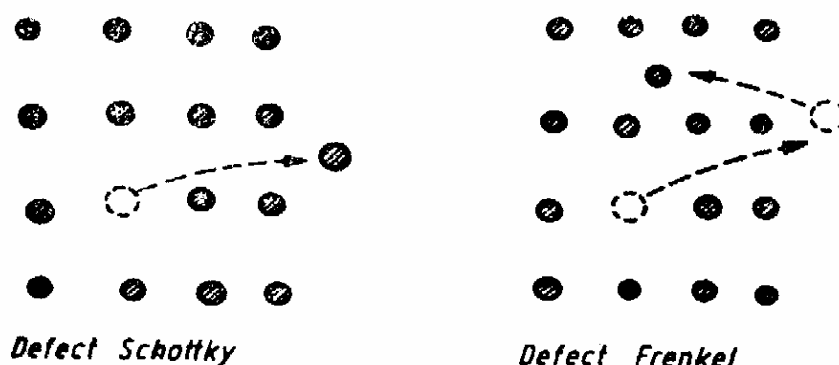


Fig. II. 1. Defecte punctuale

ței prin trecerea atomului într-un interstițiu (*defect Frenkel*). Energia de formare a defectului Frenkel este egală cu energia necesară transportării atomului la suprafața cristalului plus energia pentru transportul aceluiași atom de la suprafață în interstițiu.

Prezența atomilor de altă natură chimică poate conduce la defecte punctuale cum sînt impuritățile interstițiale și impuritățile de *substituție*, în cazul din urmă fiind vorba de substituirea într-un nod al unui atom aparținînd cristalului de bază cu un atom de impuritate.

Prin ridicarea temperaturii cristalului, defectele punctuale de tip Schottky și Frenkel se înmulțesc. În apropierea temperaturii de topire, concentrația defectelor punctuale poate atinge o valoare de echilibru.

Prin răcirea cristalului, oricît ar fi de lentă, nu se ajunge la o concentrație de echilibru, corespunzătoare temperaturii finale, ci întotdeauna mai mare. Tratamentul termic, sau recoacerea, are de scop să mai reducă concentrația defectelor.

Defectele lineare (dislocațiile) se împart în două categorii: *a)* dislocații de margine; *b)* dislocații elicoidale. Aceste defecte apar sub acțiunea unor forțe de deformare a cristalului. În cazul dislocațiilor marginale, forța este perpendiculară pe defectul linear, iar în cazul dislocațiilor elicoidale, forța este paralelă cu defectul linear (fig. II.2).

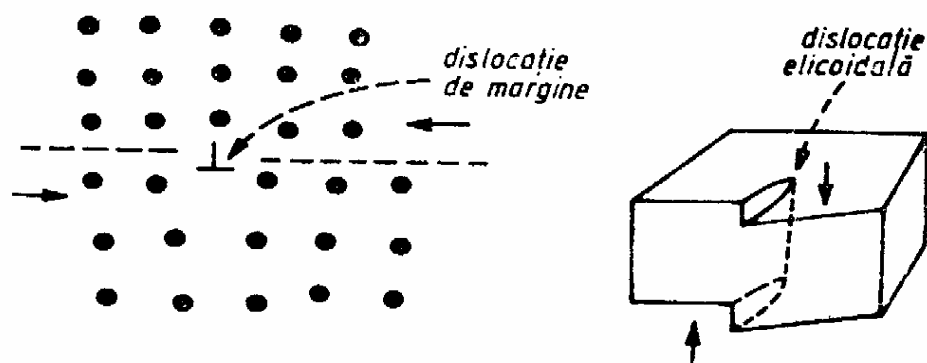


Fig. II.2. Defecte lineare

Rețeaua rămîne nemodificată cu excepția unui domeniu restrîns în apropierea defectului linear (dislocației).

Dislocația de margine se caracterizează prin lipsa unui semiplan al rețelei.

Existența dislocației de margine este strîns legată de aceea a planului de alunecare, desenat punctat în figura II.2. Deplasarea dislocației de-a lungul planului de alunecare poate aduce dislocația la suprafața cristalului unde ia forma unei trepte. Dislocația se poate deplasa fără aplicarea unei forțe exterioare. Așa se explică de ce forța de deformare este mai mică decît forța necesară ruperii tuturor legăturilor dintre atomii ce se află de o parte și de alta a planului de alunecare.

Două dislocații așezate de o parte și de alta a planului de alunecare se consideră de semne opuse. Întîlnirea dislocațiilor de semne opuse duce la anularea lor. Întîlnirea dislocațiilor de același semn duce la însumarea efectului lor.

Dislocația elicoidală are ca efect o treaptă incompletă la suprafața cristalului.

O dislocație elicoidală poate să se anuleze de asemenea cu alta de semn opus sau să-și însumeze efectul cu una de același semn.

Pentru caracterizarea cantitativă a efectelor dislocațiilor se folosește *vectorul Burgers*. În cazul dislocației de margine, cînd lipsește din rețea un semiplan, vectorul Burgers este egal cu unitatea. Aceeași valoare ia acest vector și în cazul dislocației elicoidale cînd treapta incompletă se formează în limitele unei constante de rețea. La ambele tipuri de dislocații, vectorul Burgers poate lua valori mai mari decît unitatea.

Linia dislocațiilor trebuie să se închidă în interiorul cristalului sau să aibă capetele la suprafața cristalului. De-a lungul liniei închise se poate întîlni dislocația elicoidală, cea de margine, precum și dislocația mixtă.

Conform figurii II.3, dacă planul de alunecare este *FIGH* și forța aplicată părții cristalului de deasupra acestui plan este paralelă la plan, atunci linia dislocațiilor conține: *AE* și *BC*, porțiuni ale dislocațiilor de margine, *AB* și *DC* porțiuni ale dislocațiilor elicoidale și *ED*, porțiune mixtă.

Cînd dislocațiile elicoidale ies la suprafață pot juca, așa cum a presupus Frank, un rol esențial în creșterea cristalelor [5]. Ipoteza lui Frank a fost confirmată experimental în lucrarea [6], cu ajutorul microscopiei electronice.

La treapta datorită dislocației se adaugă atomi în timpul creșterii făcând ca fața cristalului să înainteze pe direcția dislocației elicoidale. Ordinea de așezare a atomilor este indicată în figura II.4. Dreapta *AB* reprezintă treapta inițială a dislocației.

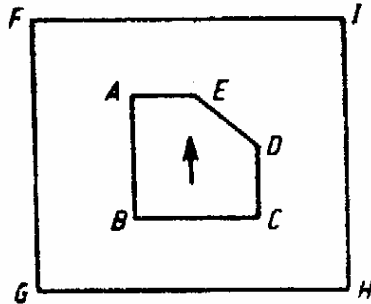


Fig. II.3. Linia dislocațiilor

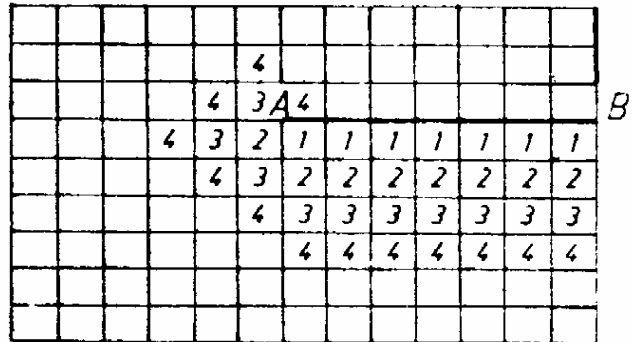


Fig. II.4. Așezarea atomilor pe treapta dislocației elicoidale, ajunsă la suprafață, în timpul creșterii cristalului

Dislocațiile pot fi observate experimental cu ajutorul metodelor microscopiei electronice, microscopiei optice în contrast de fază, interferometriei multifasciculare și a decapării. Prin metoda chimică a decapării sînt puse în evidență gropi care pot constitui ieșiri la suprafață ale dislocațiilor. Densitatea gropilor de decapaj are valoarea situată în jurul a 10^4 cm^{-2} .

Defectele bidimensionale se întîlnesc sub forma unor suprafețe care constituie o discontinuitate în ordinea de așezare a atomilor în rețeaua crista-

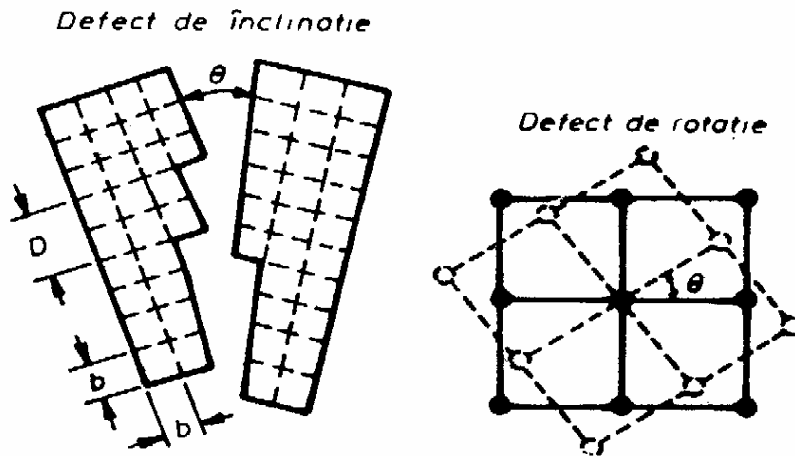


Fig. II.5. Defecte bidimensionale

lină [7]. Defectele bidimensionale se impart în defecte de reorientare prin înclinare și defecte de reorientare prin rotație (fig. II.5). Se observă din figura II.5 că în cazul defectului de înclinare, cînd θ este mic se poate exprima : $D = \frac{b}{\theta}$.

2.2. STATISTICA DEFECTELOR PUNCTUALE

Vom reda, pe scurt, calculul concentrației defectelor punctuale de tip Schottky, precizînd că aceeași metodă de calcul se folosește și în cazul defectelor de tip Frenkel ca și al altor defecte [2].

Calculul se efectuează pentru starea de echilibru termodinamic folosind mijloacele fizicii statistice și termodinamicii.

În starea de echilibru, referindu-ne doar la defectele de tip Schottky, energia liberă a cristalului ia valoarea minimă în raport cu numărul defectelor punctuale.

Energia liberă — prin definiție — se exprimă ca $F=U-TS$, unde U este energia internă, S entropia și T temperatura absolută a cristalului. La $T=\text{const}$ se poate scrie :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{II.1})$$

Dacă, inițial, cristalul este lipsit de defecte, deci este un cristal ideal, se caracterizează prin entropie egală cu zero. Vom calcula ΔF , variația energiei libere a cristalului, presupunând că au apărut n defecte punctuale Schottky în unitatea de volum. Să notăm cu W_e energia necesară creării unui defect Schottky, deci pentru a scoate un atom dintr-un nod la suprafața cristalului.

Pentru a fi create n defecte va fi necesară energia :

$$\Delta U = nW_e \quad (\text{II.2})$$

egală cu variația energiei interne a cristalului.

Pentru calculul variației entropiei, vom apela la relația Boltzmann :

$$S = k \ln P \quad (\text{II.3})$$

unde k este constanta Boltzmann, iar P , probabilitatea termodinamică a unei stări determinate a cristalului. Se poate lua $\Delta S = S$ avînd în vedere că starea inițială a cristalului este caracterizată de entropia zero. P este egal cu numărul de posibilități de a crea n defecte, vacanțe, în cristalul ce conține N noduri, care se exprimă prin combinații de N luate câte n :

$$P = \frac{N!}{(N-n)! n!}. \quad (\text{II.4})$$

Pentru variația entropiei, vom scrie deci :

$$\Delta S = k \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}. \quad (\text{II.5})$$

Variația energiei libere la trecerea de la cristalul ideal la cristalul cu n defecte se va exprima :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nW_e - Tk \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}. \quad (\text{II.6})$$

Folosind formula Stirling, $x \ln x - x = \ln x!$, cînd $x \gg 1$, vom putea scrie :

$$\ln \frac{N!}{(N-n)! n!} = N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n. \quad (\text{II.7})$$

Substituind (II.7) în (II.6) se obține :

$$\Delta F = nW_e - kT [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]. \quad (\text{II.8})$$

Condiția de minim pentru energia liberă se scrie :

$$\left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial n} \right]_T = \frac{\partial (nW_e)}{\partial n} - kT \frac{\partial [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n]}{\partial n} = 0. \quad (\text{II.9})$$

Termenul al doilea din membrul drept capătă forma $kT \ln \frac{N-n}{n}$ și deci :

$$\left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial n} \right]_T = W_e - kT \ln \frac{N-n}{n} = 0. \quad (\text{II.10})$$

De unde se obține pentru concentrația defectelor Schottky :

$$n = N e^{-\frac{W_e}{kT}}. \quad (\text{II.11})$$

La $T = 1\,000\text{ K}$ și $W_e = 1\text{ eV}$, $\frac{n}{N} \sim 10^{-12}$. Relația (II.11) a fost scrisă făcînd aproximația $N - n \cong N$. În cristalele combinații binare MX, cînd vacanțele de metal (M) se găsesc în număr egal cu cele de metaloid (X), concentrația defectelor Schottky capătă expresia :

$$n = N e^{-\frac{W_s}{kT}}, \quad (\text{II.12})$$

unde $W_s = W_{eM} + W_{eX}$, deci energia de formare se referă la dublu defect vacanță de metal plus vacanță de metaloid.

Prin raționamente analoge celui de mai sus se poate stabili expresia concentrației defectelor de tip Frenkel, a impurităților sau a altor defecte.

2.3. CHIMIA DEFECTELOR PUNCTUALE

În acest paragraf, ne vom ocupa de formarea, la echilibru termodinamic, a defectelor punctuale într-o substanță cu un singur tip de atomi și apoi într-o substanță cu două tipuri de atomi, folosind legea acțiunii maselor [8].

Să notăm în cazul substanței formate dintr-un tip de atomi A :

- A_A , atomul așezat în nodul rețelei ;
- A_S , atomul de la suprafața cristalului ;
- A_I , atomul din interstițiu ;
- V_A , vacanța din nodul rețelei ;
- V_I , lipsa atomului din interstițiu ;
- V_S , lipsa atomului de la suprafața cristalului.

Crearea defectului Schottky poate fi descrisă cu ajutorul unei reacții pseudochimice de forma :



iar crearea defectului de tip Frenkel cu ajutorul relației :



Pornind de la cele două reacții, pe baza legii acțiunii maselor se va scrie :

$$\frac{[A_S] \cdot [V_A]}{[V_S] \cdot [A_A]} = K_e = e^{-\frac{W_s}{kT}}, \quad (\text{II.13 a})$$

$$\frac{[V_S] \cdot [A_I]}{[V_I] \cdot [A_S]} = K_i = e^{-\frac{W_f}{kT}}. \quad (\text{II.14 a})$$

Cu paranteze drepte se notează concentrația. În relațiile (II.13 a) și (II.14 a) K_e și K_i sînt constante de reacție ce se exprimă cu ajutorul funcțiilor exponențiale la exponentul cărora intră energiile de activare W_e și W_i , constanta Boltzmann k și temperatura T .

Luînd $[A_s] = [V_s]$, atunci din (II.13 a) se obține concentrația vacanțelor :

$$[V_A] = [A_A] e^{-\frac{W_e}{kT}}, \quad (\text{II.13 } b)$$

iar din (II.14 a), concentrația atomilor din interstiții :

$$[A_I] = [V_I] e^{-\frac{W_i}{kT}}. \quad (\text{II.14 } b)$$

Dar se poate scrie $[V_I] = C_i [A_A]$, unde C_i este o constantă ce depinde de structura cristalină a substanței. Atunci, (II.14 b) devine :

$$[A_I] = C_i [A_A] e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (\text{II.14 } c)$$

Rezultă din relațiile (II.13 b) și (II.14 c) că la o temperatură dată, în condițiile cînd această temperatură se păstrează un timp suficient de lung, concentrațiile vacanțelor $[V_A]$ și ale atomilor din interstiții $[A_I]$ ating valori determinate ce depind de energiile de activare, W_e și W_i .

În cazul substanței compuse din două sorturi de atomi M și X, prin M notînd atomul de metal și prin X atomul de metaloid, folosind aceeași lege a acțiunii maselor se pot exprima concentrațiile defectelor la echilibru termodinamic.

În general, o combinație binară se exprimă $M_\alpha X_\beta$, dar pentru simplificarea calculului, ne putem opri la o combinație binară care are $\alpha = \beta = 1$. În figura II.6 este redată o rețea plană cu defectele care pot apare, în cazul combinației binare MX. Prin 1 s-a notat vacanța de metal, 2 – vacanța de metal cu deplasarea nodurilor vecine de metaloid, 3 – metalul în interstițiu, 4 – metalul în interstițiu cu deplasarea nodului vecin de metal, 5 – defect antistruktural, cu schimbarea locurilor între metal și metaloid, 6 – impuritate în nod sau impuritate de substituție și 7 – impuritate în interstițiu.

Referindu-ne la combinația de bază MX, pentru defectul de tip Schottky se poate scrie reacția pseudochimică :



Legea acțiunii maselor capătă expresia :

$$\frac{[M_s] [V_M] [X_s] [V_X]}{[V_s]^2 [M_M] [X_X]} = K_s. \quad (\text{II.16})$$

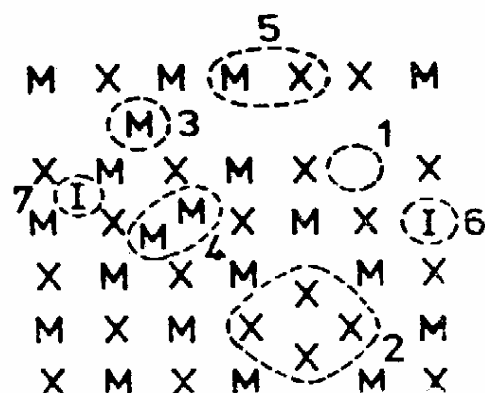


Fig. II.6. Defecte punctuale în corpul solid. Combinație binară

Dacă numărul defectelor este mic în raport cu numărul nodurilor ocupate, produsul $[M_M] [X_X] = \text{const.}$ Pe de altă parte, se poate lua $[V_S]^2 = [M_S] \cdot [X_S]$. Atunci, pornind de la (II.16) se obține :

$$[V_M] \cdot [V_X] = C_S e^{-\frac{W_e}{kT}} \quad (\text{II.17})$$

unde W_e este energia de activare a celor două defecte, V_M și V_X .

Crearea defectului de tip Frenkel poate fi redată prin reacția pseudochimică :



Legea acțiunii maselor se exprimă în acest caz :

$$\frac{[M_I] [V_M]}{[M_M]} = K_F. \quad (\text{II.19})$$

Dar $[M_M]$ poate fi considerat constant cînd concentrația defectelor Frenkel este mică, așa că se poate scrie :

$$[M_I] [V_M] = C_F e^{-\frac{W_e + W_i}{kT}}. \quad (\text{II.20})$$

La energia de activare a defectului Schottky W_e se adaugă energia necesară aducerii atomului de metal de la suprafață în interstițiu. Pe de altă parte, dacă se poate lua $[M_I] = [V_M]$, considerînd că o vacanță implică trecerea atomului din nod în interstițiu, atunci din relația (II.20) se obține :

$$[M_I] = [V_M] = \sqrt{C_F} e^{-\frac{W_e + W_i}{2kT}}. \quad (\text{II.21})$$

Defectul antistructural poate fi abordat în aceeași modalitate. Vom scrie o reacție pseudochimică :



pentru care legea acțiunii maselor ia forma :

$$\frac{[X_M] [M_X]}{[M_M] [X_X]} = K_A. \quad (\text{II.23})$$

Deoarece produsul $[M_M] [X_X]$ poate fi considerat practic constant, relația (II.23) devine :

$$[X_M] \cdot [M_X] = C_A e^{-\frac{W_A}{kT}} \quad (\text{II.24})$$

unde W_A este energia de activare a defectului antistructural.

O tratare a defectelor legate de prezența impurităților poate fi făcută, de asemenea, folosind aceleași mijloace ca în cazul defectelor substanței de bază.

O problemă interesantă determinată de prezența defectelor, cu implicații pentru proprietățile electrice ale cristalului, este aceea a *ionizării defectelor*. De regulă, defectele V_M și X_I sînt acceptoare, iar V_X și M_I sînt donoare.

Pentru ionizarea unui defect cum este, de exemplu, M_I se poate scrie o reacție pseudochimică în forma :



iar legea acțiunii maselor poate fi exprimată :

$$\frac{[M_I^+] \cdot n}{[M_I]} = K_a = C_a e^{-\frac{W_a}{kT}} \quad (II.26)$$

unde n este concentrația electronilor, iar W_a este energia de ionizare a impurităților donoare.

Din (II.26) rezultă că defectele ionizate M_I^+ se caracterizează printr-o anumită concentrație ce se găsește în relație cu concentrația electronilor.

Deplasarea atomilor vecini poate modifica starea de ionizare a defectului. În cazul V_M , când vecinii X se apropie formînd legături între ei, vacanța de metal poate deveni neutră sau chiar donoare.

Și impuritățile chimice trec în stare ionizată. De exemplu, A_S substituie un atom de Ge în cristalul Ge și se comportă ca impuritate donoare, Li intră între nodurile cristalului de Ge și se comportă de asemenea ca un donor, In substituie Ge și se comportă ca o impuritate acceptoare. După cum se știe din lucrările de fizica semiconductorilor, comportarea ca acceptor sau ca donor se poate explica ținînd seamă pe de o parte, de valența impurității, iar pe de altă parte, de tipul de defect creat de impuritate (defect de substituție sau interstițial).

Concentrația defectelor de un tip oarecare, implicînd a unei oarecare impurități chimice, poate să crească pînă la limita de solubilitate.

Dat fiind că defectele trec în parte în stare ionizată în cristal vor exista purtători de sarcină proveniți și din ionizarea defectelor (a impurităților).

Existența defectelor (impurităților) atît donoare cît și acceptoare face ca limita de solubilitate a unui tip de defect să crească. Introducerea impurităților de tip acceptor mărește limita de solubilitate a impurităților de tip donator.

După cum se observă din figura II.7, introducerea impurității de bor (acceptor) mărește limita de solubilitate a impurității de litiu (donor).

Prezența impurităților acceptoare conduce la micșorarea concentrației electronilor care se găseau în echilibru cu o anumită concentrație de impurități donoare ionizate. Concentrația donatorilor deci va putea crește pentru că o parte este necesară compensării acceptorilor. În toate situațiile însă este respectată pentru concentrațiile purtătorilor de sarcină din semiconductorii relația $n p = n_i^2$, unde n este concentrația electronilor, p — a golurilor, iar n_i — concentrația oricărui tip de purtători din semiconductorul intrinsec.

În corpul solid și în particular, în semiconductor, nu avem de-a face numai cu defecte punctuale. Uneori, acestea se grupează în defecte mai mari ajungîndu-se la defecte complexe.

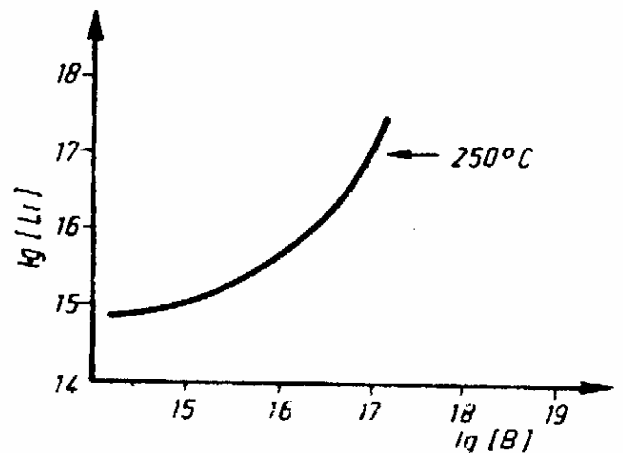


Fig. II.7. Dependenta solubilității impurității donoare (Li) de concentrația impurității acceptoare (B)

Vacanțele vor trece în stare ionizată conform pseudoreacției :



iar concentrația vacanțelor ionizate se va calcula cu ajutorul relației :

$$\frac{[V_A^-] \cdot p}{[V_A]} = K_a \text{ sau } [V_A^-] \cdot p = [V_A] K_a. \quad (\text{II.33})$$

Mai sus, cele trei ecuații conțin patru necunoscute. Se mai poate scrie însă o a patra ecuație folosind condiția de neutralitate a semiconductorului :

$$n + V_A^- = p. \quad (\text{II.34})$$

Astfel sînt patru ecuații cu patru necunoscute.

Cînd semiconductorul poate fi considerat intrinsec, deci cînd $n=p$, atunci $[V_A^-] \ll n$ și $K_g K_a P_A^{-1} \ll K_i$. În locul sistemului de patru ecuații este suficient să folosim următoarele trei ecuații :

$$\left. \begin{aligned} n = p = K_i^{1/2}, \\ [V_A] = K_g P_A^{-1}, \\ [V_A] = K_a K_g P_A^{-1} K_i^{-1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.35})$$

Cînd semiconductorul poate fi considerat de tip p , atunci $p = [V_A^-]$, iar $K_a K_g P_A^{-1} \gg K_i$. În acest caz se pot folosi, de asemenea, numai trei ecuații :

$$\left. \begin{aligned} p = [V_A^-] = [K_a K_g P_A^{-1}]^{1/2}, \\ n = K_i [K_a K_g P_A^{-1}]^{-1/2}, \\ [V_A] = K_g P_A^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.36})$$

În sistemele de ecuații scrise mai sus intervin mărimi care pot fi măsurate direct, cum sînt presiunea și temperatura și mărimi care se determină pe cale experimentală, cum sînt energiile de activare care intră în expresiile constantelor de reacție. Avînd aceste mărimi fizice cunoscute, ecuațiile scrise permit calculul concentrației purtătorilor de sarcină, n și p , ca și al concentrației vacanțelor $[V_A]$ și a vacanțelor ionizate $[V_A^-]$.

Un alt caz important pentru controlul proprietăților electrice ale semiconductorilor este acela al *dopării cu impurități chimice*. Să presupunem că impuritatea I substituie atomul A al substanței de bază. Dacă impuritatea este donoare, vom scrie reacția pseudochimică :



căreia îi vom asocia ecuația :

$$\frac{n [I_A^+]}{[I_A]} = K_a. \quad (\text{II.38})$$

Ecuația de neutralitate se scrie de astă dată :

$$n + [V_A^-] = p + [I_A^+]. \quad (\text{II.39})$$

Dacă impuritatea este nevolatilă atunci :

$$[I_A] + [I_A^+] = [I_A]_s, \quad (II.40)$$

unde $[I_A]_s$ este concentrația sumă a impurității și care poate fi cunoscută din momentul dopajului semiconductorului.

Cînd impuritatea este volatilă dar cunoaștem presiunea ei în afara semiconductorului de bază, atunci :

$$\left. \begin{aligned} I_A &\rightleftharpoons I_G, \\ [I_A]_s &= K_g^{-1} P_G. \end{aligned} \right\} \quad (II.41)$$

În cazul impurității volatile, concentrația ei în substanța de bază poate fi controlată deci prin presiunea fazei gazoase.

Să considerăm și cazul cînd semiconductorul este o combinație binară de tipul $M_\alpha X_\beta$, pentru care $\alpha = \beta = 1$. Semiconductorul se găsește la echilibru cu faza gazoasă, așa că vom scrie :

$$\left. \begin{aligned} MX &\rightleftharpoons M_G + \frac{1}{2} X_{2G}, \\ P_M P_{X_2}^{1/2} &= K_1. \end{aligned} \right\} \quad (II.42)$$

Apoi, vom presupune că în semiconductor apar vacanțe de metal și deci :

$$\left. \begin{aligned} M_M &\rightleftharpoons M_G + V_M, \\ [V_M] &= K_2 P_M^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (II.43)$$

De asemenea, pot apare și vacanțe de metaloid :

$$\left. \begin{aligned} X_X &\rightleftharpoons \frac{1}{2} X_{2G} + V_X, \\ [V_X] &= K_3 P_{X_2}^{-1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (II.44)$$

Vacanțele de metal pot trece, în parte, în starea ionizată :

$$\left. \begin{aligned} V_M &\rightleftharpoons V_M^- + \text{gol}, \\ p \cdot [V_M^-] &= K_4 [V_M]. \end{aligned} \right\} \quad (II.45)$$

ca și vacanțele de metaloid :

$$\left. \begin{aligned} V_X &\rightleftharpoons V_X^+ + \text{electron}, \\ n \cdot [V_X^+] &= K_5 [V_X]. \end{aligned} \right\} \quad (II.46)$$

Impuritățile, care pot fi introduse de la bun început în mod voit, pot trece în stare de ionizare. Dacă impuritățile substituie atomi de metal și sînt donoare, vom avea :

$$\left. \begin{aligned} I_M &\rightleftharpoons I_M^+ + \text{electron}, \\ n \cdot [I_M^+] &= K_6 [I_M]. \end{aligned} \right\} \quad (II.47)$$

Cînd impuritatea este nevolatilă se poate scrie ecuația :

$$[I_M] + [I_M^+] = [I_M]_s. \quad (II.48)$$

La ecuațiile scrise mai sus se poate adăuga ecuația de neutralitate :

$$p + [I_M^+] + [V_X^+] = [V_M^-] + n, \quad (\text{II.49})$$

precum și ecuația valabilă pentru oricare semiconductor

$$n \cdot p = n_i^2. \quad (\text{II.50})$$

S-au obținut astfel nouă ecuații cu nouă necunoscute.

Fixînd pe T și $[I]_s$ se pot căpăta dependențele unui șir de mărimi în funcție de presiunea fazei gazoase (adesea, de P_X). Fixînd pe P_X , și $[I]_s$ se pot căpăta dependențele aceluiași mărimi de T .

BIBLIOGRAFIE

- [1] I. Pop, V. Niculescu. *Structura corpului solid*. Edit. Acad. R.S.R., 1971.
- [2] C. Kittel. *Introducere în fizica corpului solid*. Edit. științifică, 1974.
- [3] C. Constantinescu, Gh. Ciobanu. *Bazele fizicii corpului solid*. Universitatea București, 1976.
- [4] A. I. Nicula. *Fizica semiconductorilor*. E.D.P., 1975.
- [5] Lawson, W. D., Nielsen, S. *Preparation of Single Crystals*. Butterworths, London, 1958.
- [6] F. Frank. În *Cercetări noi de cristalografie și cristalochimie*. U. A., 1950.
- [7] I. M. Dawson. Proc. Roy. Soc. A **214**, 1952, p. 73.
- [8] W. T. Read. Phil. Mag. **46**, 1955, p. 373.
- [9] A. L. G. Rees. *Chemistry of the Defect Solid State*. London, 1954.
- [10] F. A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Amsterdam, 1964.
- [11] C. Wagner, W. Schottky. Z. Phys. Chem. (B), **11**, 1930, p. 163.

CAPITOLUL III

PROCESELE MICRO- ȘI MACRODIFUZIEI
ÎN CORPUL SOLID

Prin *difuzie* se înțelege transportul de substanță (atomi, molecule) determinat de mișcarea termică a atomilor rețelei cristaline a semiconductorului, în direcția descreșterii concentrației difuzantului.

În continuare, vom urmări difuzia din punct de vedere al proceselor microscopice [1, 2, 3].

3.1. MECANISMELE MICRODIFUZIEI

a) Atomii substanței de bază schimbă locurile între ei sau impuritățile de substituție schimbă locurile cu atomii substanței de bază, microdifuzia realizându-se pe nodurile rețelei (fig. III.1).

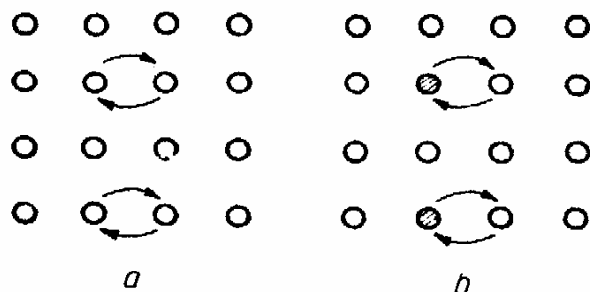


Fig. III.1. Microdifuzie prin schimbarea locurilor între atomii substanței de bază (a) și între aceștia și impurități (b)

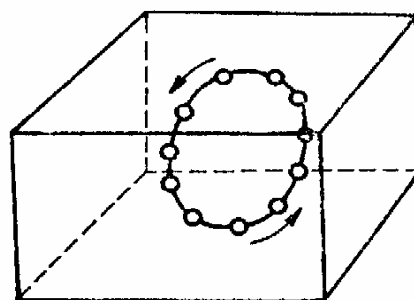


Fig. III.2. Microdifuzie prin mutarea, cu un loc, în poziția vecină a atomilor ce se găsesc pe o curbă închisă

b) Atomii substanței de bază așezați pe o curbă închisă se mută cu un loc într-un singur sens, asigurând mecanismul inelar al microdifuziei (fig. III.2).

c) Vacanțele pot schimba locurile cu atomii substanței de bază sau cu impuritățile (fig. III.3).

d) Atomii de impuritate (sau de bază) pot difuza direct pe interstiții (fig. III.4 a) sau indirect, prin substituirea inițial a unui atom din nod și apoi prin trecerea în interstițiu (fig. III.4 b).

e) O aglomerare locală de atomi poate să se deplaseze în corpul solid (fig. III.5).

f) Difuzia atomilor se poate realiza prin deplasarea unei dislocații lineare de-a lungul planului de alunecare (fig. III.6). În acest fel, un semiplan se deplasează pe o direcție perpendiculară lui.

g) Atomii pot să difuzeze și pe fețe interioare cristalului, care se datoresc defectelor bidimensionale.

h) De asemenea, difuzia atomilor se poate face și pe fețele exterioare ale cristalului.

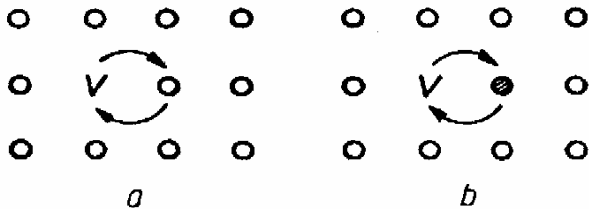


Fig. III.3. Microdifuzie prin schimbarea locului cu o vacanță a unui atom al substanței de bază (a) sau atom de impuritate (b)

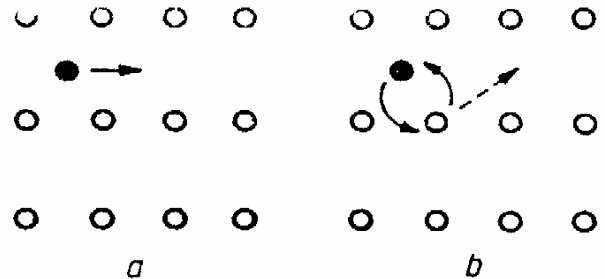


Fig. III.4. Microdifuzie prin trecerea impurității într-un interstițiu vecin : directă (a), indirectă (b)

Dintre mecanismele amintite mai sus, *a*, *c*, *d* sînt importante în procesul de dopaj cu impurități sau de inducere voită a vacanțelor, iar mecanismul *h* este esențial în procesul de creștere a cristalului.

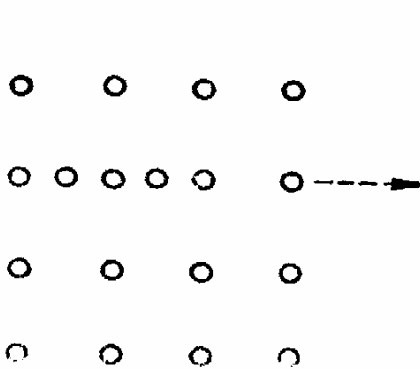


Fig. III.5. Microdifuzie prin deplasarea unei aglomerări de atomi

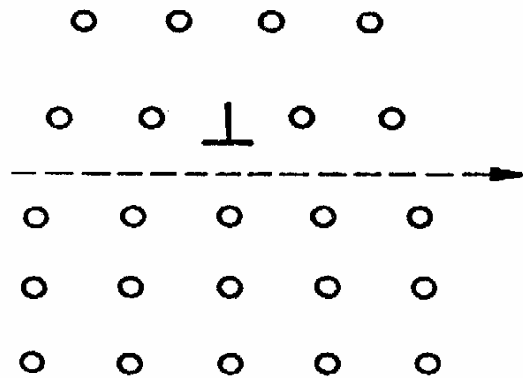


Fig. III.6. Microdifuzie prin deplasarea unei dislocații lineare

3.2. LEGILE MACRODIFUZIEI

Fluxul unitar al particulelor ce difuzează este dat de relația :

$$\vec{J} = -D \text{grad } C \quad (\text{III.1})$$

unde *D* este coeficientul de difuzie, iar *C* concentrația particulelor care difuzează.

Relația (III.1) poartă numele de *legea I a lui Fick*.

Cînd difuzia se face pe direcția axei *X*, într-un sistem cartezian de axe, relația (III.1) devine :

$$J_x = J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.1 a})$$

Când C depinde atât de coordonate cât și de timp se poate arăta că variația lui C în unitatea de timp se exprimă :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (\text{III.2})$$

În ipoteza că difuzia are loc după direcția axei X și că D nu depinde de x .

Relația (III.2) se numește *legea a II-a a lui Fick*.

La relația (III.2) se ajunge acceptând că fluxul unitar J , numărul de particule difuzate ce trec în unitatea de timp, prin unitatea de suprafață, pe o direcție perpendiculară la această suprafață, depinde de variabilele spațiale.

Se poate considera, conform figurii III.7, că J depinde doar de x și că prin fața 1 a elementului de volum reprezentat, J are altă valoare decât prin fața 2. Numărul de particule ce traversează fața 1 în intervalul de timp dt este :

$$dN_1 = J_1 dS dt,$$

iar numărul de particule ce traversează suprafața 2 în intervalul de timp dt este :

$$dN_2 = J_2 dS dt.$$

Dar

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx,$$

așa că

$$dN_2 = \left(J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) dS dt.$$

În același interval de timp dt , numărul particulelor din elementul de volum $dV = dx dS$ variază cu :

$$dN = dN_1 - dN_2.$$

Ținând seama de expresiile de mai sus ale lui dN_1 și dN_2 se va scrie :

$$dN = \left[J_1 - \left(J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx \right) \right] dS dt$$

sau

$$dN = - \frac{\partial J}{\partial x} dx dS dt.$$

Se observă că $\frac{dN}{dx dS dt}$ nu este altceva decât variația în unitatea de timp a numărului de particule din unitatea de volum, care difuzează în direcția axei X . Se poate scrie :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dN}{dx dS dt}$$

și deci

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{dJ}{dx}.$$

Ținând seama de expresia lui J dată de (III.1 a), vom scrie :

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

sau

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

adică relația (III.2), legea a II-a a lui Fick.

Cînd fluxul J urmează o direcție oarecare, atunci :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

sau

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C. \quad (\text{III.2 a})$$

Coeficientul de difuzie D depinde de temperatură și de energia de activare a microdifuziei. Fiecare din mecanismele microdifuziei descrise în paragraful anterior se caracterizează printr-o valoare determinată a energiei de activare. În fiecare act al microdifuziei, atomul care difuzează are de învins o barieră de energie potențială a cărei înălțime este egală cu energia de activare (fig. III.8).

Coeficientul de difuzie se exprimă în funcție de temperatură :

$$D = D_0 e^{-\frac{W_D}{kT}} \quad (\text{III.3})$$

unde :

- W_D este energia de activare a microdifuziei,
- T — temperatura,
- k — constanta Boltzmann,
- D_0 — o mărime a cărei semnificație o vom preciza ulterior.

Urmărind figura III.8, observăm că probabilitatea ca la o izbire de bariera energetică atomul să iasă din interstițiu este egală cu $e^{-\frac{W_D}{kT}}$.

În unitatea de timp însă, atomul se izbește de bariera energetică de un număr de ori egal cu frecvența de oscilație a atomilor legați în rețeaua cristalină. Probabilitatea ca atomul să treacă în unitatea de timp peste bariera de potențial este :

$$f = \nu e^{-\frac{W_D}{kT}} \quad (\text{III.4})$$

unde ν este frecvența de oscilație a atomilor.

Să urmărim ce se întâmplă cu atomii de impuritate care difuzează pe interstiții atunci cînd ne limităm la spații cu dimensiuni comparabile cu constanta rețelei, a (fig. III.9). Să considerăm că într-un plan perpendicular pe X

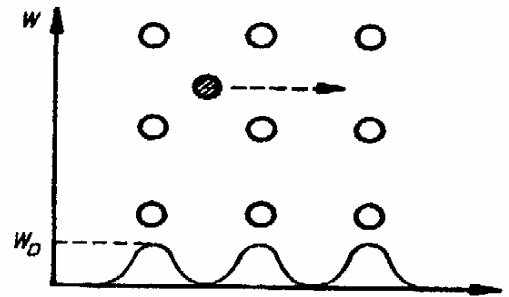


Fig. III.8. Barierele energetice în microdifuzia impurităților pe interstiții

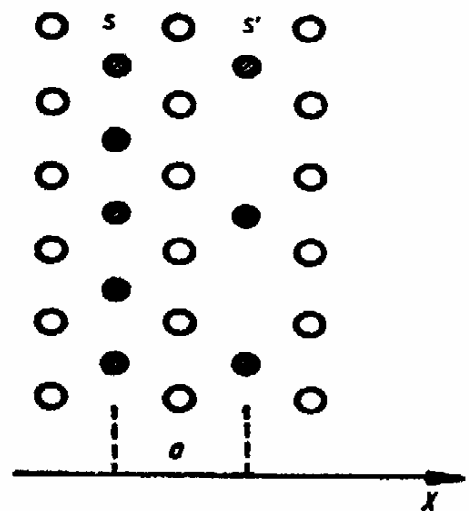


Fig. III.9. Macrodifuzia impurităților pe interstiții

se găsesc atomi de impuritate interstițiali, de densitate superficială s . Procesul de difuzie face ca în planul ce se află la distanța a de primul, densitatea atomilor de impuritate să ia valoarea :

$$s' = s + a \frac{ds}{dx} \quad (III.5)$$

Numărul de particule ce trece prin unitatea de suprafață, în unitatea de timp, în sensul axei X este :

$$J_1 = f \cdot s, \quad (III.6)$$

iar în sensul opus axei X :

$$J_2 = f \left(s + a \frac{ds}{dx} \right) \quad (III.7)$$

În bilanț, în sensul axei X se va avea :

$$J = J_1 - J_2 = -fa \frac{ds}{dx} \quad (III.8)$$

Se observă că :

$$s = a \times \text{unit. de supraf.} \times n$$

unde n este concentrația în volum a impurităților.

Ținând seama de expresia lui s , relația (III.8) capătă forma :

$$J = -fa^2 \frac{dn}{dx}$$

sau ținând seama de expresia lui f :

$$J = -va^2 e^{-\frac{W_D}{kT}} \frac{dn}{dx} \quad (III.9)$$

Confruntând relația (III.9) cu legea I a lui Fick se obține pentru coeficientul de difuzie expresia :

$$D = va^2 e^{-\frac{W_D}{kT}},$$

de unde se capătă pentru D_0 :

$$D_0 = va^2,$$

expresie în care intră mărimi ce caracterizează rețeaua cristalină.

Cunoașterea coeficientului de difuzie D este importantă în tehnologia materialelor și dispozitivelor semiconductoare. Energia de activare W_D poate fi determinată uneori din măsurători de conductivitate ionică ; a , constanta rețelei, se determină cu ajutorul difracției cu raze X ; v se determină cu ajutorul măsurătorilor optice ale spectrelor de absorbție în infraroșu. Având aceste mărimi precum și temperatura cristalului se poate determina D .

Coeficientul D poate fi determinat și direct din măsurători făcute cu ajutorul trasorilor radioactivi. În tabelul III.1 sînt redate valorile lui D pentru o serie de atomi ce se folosesc ca impurități la dopajul unor semiconductori cu aplicații largi în tehnică.

Tabelul III.1

Semiconductorul	Impuritatea	D (cm ² /s)	$E_W D$ (eV)
Si	Li	$2,2 \cdot 10^{-6}$ (800 °C)	0,66
	B	$8 \cdot 10^{-12}$ (1 300 °C)	3,51
	P	$2 \cdot 10^{-11}$ (1 300 °C)	2,52
Ge	Li	$8,6 \cdot 10^{-5}$ (800 °C)	0,5
	Cu		1
	Au	$5 \cdot 10^{-10}$ (800 °C)	2,5
	B	$1 \cdot 10^{-13}$ (800 °C)	4,6
GaAs	P	$6,5 \cdot 10^{-13}$ (800 °C)	2,48
	Cu	$1 \cdot 10^{-5}$ (500 °C)	0,53
InSb	Zn	$1 \cdot 10^{-10}$ (850 °C)	2,8
	Cd		
CdS	Zn	$1,4 \cdot 10^{-16}$ (500 °C)	2,61
	Cd		1,1
PbS	Cu	$4,1 \cdot 10^{-8}$ (500 °C)	0,67
	Cu	$5 \cdot 10^{-5}$ (500 °C)	0,31

BIBLIOGRAFIE

- [1] C. A. Wert, Robb, M. T. *Physics of Solids*. Mc Graw Hill, 1964.
 [2] B. I. Boltakc. *Difuzia i tocecinie defektii v poluprovodnikah*. Moskva, 1972.
 [3] *Atomic Diffusion in Semiconductors*. Edit. D. Shaw, Plenum Press, London—New York, 1973.

CAPITOLUL IV

DIAGrame DE FAZĂ

4.1. NOȚIUNI ȘI LEGI

REFERITOARE LA FAZA UNUI SISTEM TERMODINAMIC

Practic, în toate procesele întâlnite în tehnologia materialelor semiconductoare avem de-a face cu transformări de fază pe care le putem controla cu ajutorul diagramelor de stare (de fază).

Faza este considerată o porțiune dintr-un sistem termodinamic, omogenă sub aspectul proprietăților fizice.

Faza poate conține mai multe componente, prin *component* înțelegând un element chimic sau o combinație chimică.

Studiul fazelor și al transformărilor de fază se face la echilibru termodinamic.

Echilibrul termodinamic al unui sistem format din r faze și n componente satisface următoarele condiții [1]:

$$\begin{aligned} P_1 = P_2 = \dots = P_r, \\ T_1 = T_2 = \dots = T_r, \\ \mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^r, \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mu_n^1 = \mu_n^2 = \dots = \mu_n^r; \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

Regula fazelor lui Gibbs stabilește numărul posibil al fazelor într-un sistem termodinamic.

Numărul gradelor de libertate (a parametrilor independenți) ai unui sistem termodinamic se exprimă:

$$N = n + 2 - r. \quad (\text{IV.2})$$

Întrucît $N \geq 0$ rezultă regula lui Gibbs:

$$r \leq n + 2. \quad (\text{IV.3})$$

Cîteva exemplificări la regula lui Gibbs vor ușura înțelegerea diagramelor de fază ce vor fi prezentate mai departe.

Să considerăm un sistem unicomponent ($n=1$) pentru care $N=3-r$, iar $r \leq 3$.

Dacă $r=1$, rezultă $N=2$ (se are o singură fază, de exemplu, gaz, iar parametrii independenți pot fi presiunea p și temperatura T). Dacă $r=2$, atunci $N=1$ și sînt două faze, de exemplu, lichid-gaz, iar parametrul poate fi luat $p(T)$, presiunea vaporilor saturați fiind funcție de temperatura sistemului. Dacă $r=3$, se obține $N=0$ și cele trei faze solid-lichid-gaz coexistă. Această situație se întâlnește în punctul triplu, cînd p și T iau valori determinate.

Cînd sistemul este format din două componente ($n=2$), atunci $N=4-r$, iar $r \leq 4$. Dacă $r=1$, de exemplu, soluție lichidă, rezultă $N=3$ (parametrii independenți pot fi p , T și C , concentrația soluției). Dacă $r=2$, de exemplu soluție-vapori, în sistemul cu componentele $H_2O-NaCl$, se obține $N=2$ [parametrii independenți pot fi T și C , iar p (T, C)]. Cînd cele două faze sînt soluție-gheață, atunci parametrii independenți pot fi p și C , iar $T_{\text{top}}(p, C)$. Cînd cele două faze sînt soluție-sare de bucătărie, parametrii independenți sînt p și T , în timp ce C (T, p).

4.2. DIAGrameLE DE FAZĂ

Diagramele de fază prezintă transformările de fază la echilibru termodinamic în funcție de compoziția sistemului considerat.

Diagramele de fază se construiesc cu ajutorul metodelor termografice, microscopice, röntgenografice, electronografice și neutronografice.

Vom aminti, pe scurt, metoda termografică [2]. Aceasta constă în stabilirea dependenței temperaturii de timp atunci cînd sistemul trece prin transformări de fază pe seama energiei ce-o schimbă cu exteriorul.

Dacă luăm un sistem unicomponent cristalin (de exemplu, Cu) și-l supunem încălzirii, constatăm creșterea temperaturii lui pînă la o anumită valoare care se păstrează un timp, cînd se petrece transformarea cuprului din solid în lichid. În dependența lui T de timp se constată existența unui palier care semnifică transformarea de fază solid-lichid (fig. IV.1).

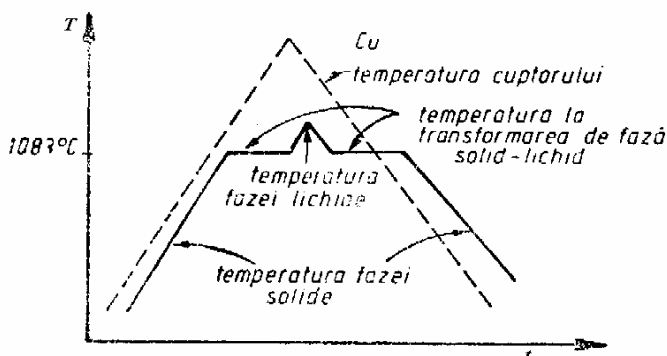


Fig. IV.1. Transformarea de fază solid-lichid

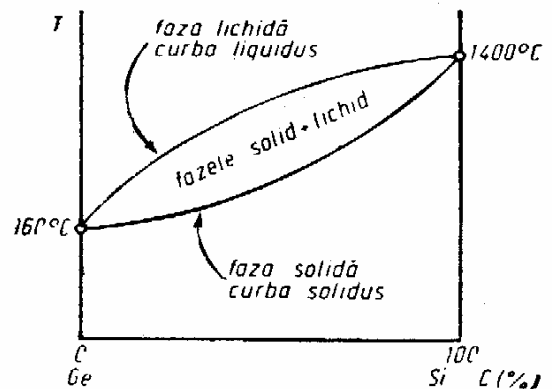


Fig. IV.2. Diagrama de fază a soluțiilor continue

Metoda termografică poate fi folosită și pentru substanțele necristaline, la care transformarea de fază nu mai este marcată printr-un palier, precum și pentru sistemele bicomponente, tricomponente etc.

Diagrama de fază pentru un sistem bicomponent care constituie o soluție continuă (admite orice raport al componentelor) are forma redată în figura IV.2. În afară de sistemul redat în figură, se cunosc de mult ca avînd comportări asemănătoare sistemele Au-Ag, Au-Cu [3] [4]. Din figura IV.2 se înțelege direct că $n=2$, că T (C), iar p este luată egală cu presiunea atmosferică.

Concentrația unui component este dată în % (sau uneori în fracție zecimală).

La transformarea solid-lichid, în dependența T (t) nu va mai interveni un palier. După cum se observă din figura IV.2, transformarea de fază solid-

lichid, în cazul sistemului bicomponent, se petrece într-un interval de temperatură, mai mare sau mai mic în funcție de compoziția sistemului (C).

Raportul maselor fazelor solidă și lichidă la o temperatură determinată cuprinsă între curbele liquidus și solidus se poate calcula pentru soluțiile continue cu ajutorul regulii pîrghiei. După cum se poate vedea din figura IV.3, cînd

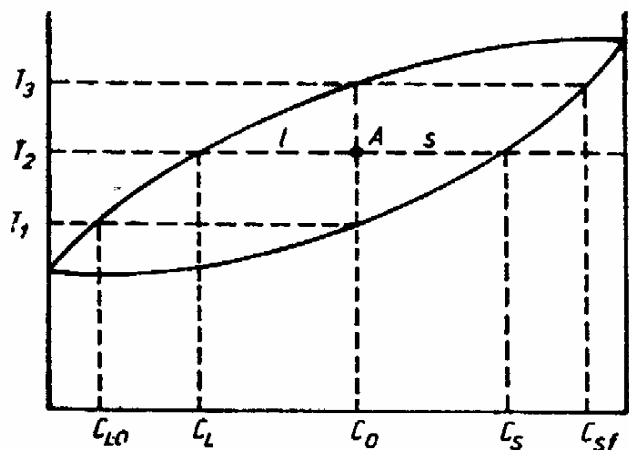


Fig. IV.3. Diagrama de fază a soluțiilor continue (regula pîrghiei)

sistemul atinge temperatura T_1 el se află pe curba solidus, pornind din starea solidă, cu concentrația C_0 . În momentul în care intervine transformarea de fază, partea lichidă se caracterizează prin concentrația C_{L0} . Continuăm să încălzim sistemul și ajungem în punctul A, de temperatură T_2 , unde faza lichidă are concentrația C_L , iar cea solidă C_S . Cînd se atinge curba liquidus, la temperatura T_3 , faza solidă are concentrația C_{Sf} . Mai sus de curba liquidus, acolo unde avem numai fază lichidă, din nou sistemul este caracterizat de o singură concentrație C_0 . Trebuie precizat că în toate cazurile de mai sus ne-am

referit la concentrațiile siliciului în soluție Ge-Si. De asemenea, trebuie precizat că în calculele care urmează, concentrația este exprimată ca fracție zecimală și nu în procente. Pentru punctul A se poate scrie :

$$L \cdot C_L + S \cdot C_S = C_0 (S + L) \quad (\text{IV.4})$$

unde L și S au fost notate masele fazelor lichidă, respectiv solidă.

În membrul stîng al relației (IV.4) se are masa Si răspîndit în cele două faze coexistente, în dreapta masa aceluiași component cînd întreaga masă $S + L$, ce o întîlnim în punctul A, era în stare solidă și cînd concentrația Si era C_0 . Din relația (IV.4) se obține :

$$S (C_S - C_0) = L (C_0 - C_L), \quad (\text{IV.4 a})$$

de unde

$$\frac{S}{L} = \frac{C_0 - C_L}{C_S - C_0} = \frac{l}{s}, \quad (\text{IV.5})$$

l și s fiind lungimi care pot fi obținute pe diagramă ca reprezentînd diferențele $l = C_0 - C_L$ și respectiv, $s = C_S - C_0$.

Relația (IV.5) poartă numele, ușor de înțeles, de *regula pîrghiei*.

Ținînd seama de comportarea sistemului între curbele solidus și liquidus, separînd cele două faze lichidă și solidă, o păstrăm pe aceea care este îmbogățită în elementul care ne interesează.

Soluțiile continue mai prezintă și diagrame de forma celor redată în figura IV.4.

În cele mai multe din cazuri, sistemele bicomponente nu formează soluții continue pentru că în stare solidă, un element se dizolvă puțin în celălalt element sau practic nu se dizolvă.

La sistemele bicomponente se întîlnește tipul *eutectic* de diagramă. În figura IV.5 este reprezentată diagrama de tip eutectic, care are drept proprietate caracteristică o temperatură minimă pe curba liquidus pentru o compo-

ziție determinată a sistemului. În cazul diagramei redată în figura IV.5, practic, elementele sistemului în faza solidă nu formează soluții. Analiza termografică a sistemului, luând o compoziție determinată a acestuia, conduce la dependențele de timp ale temperaturii redată în figura IV.6 a. În [figura IV.6 b sînt

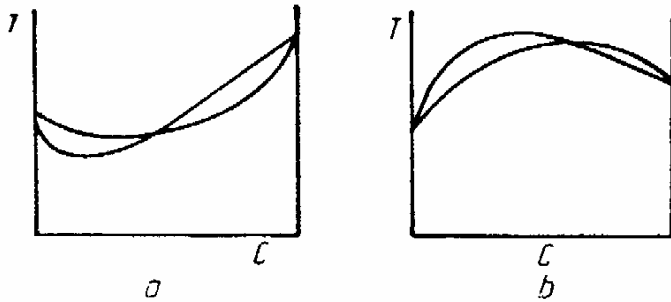


Fig. IV.4. Diagrame de fază a soluțiilor continue

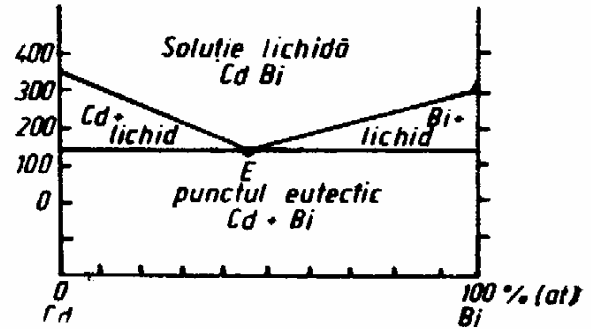


Fig. IV.5. Diagrama eutectică

marcate punctele pe diagramă cărora le corespund fringerile sau palierele din figura IV.6 a. Se observă că atunci cînd un element este pur, temperatura de topire a acestuia prezintă un palier (curba 1). Pentru o compoziție oarecare a sistemului cînd se atinge curba liquidus, dependența $T(t)$ (curba 2) prezintă o frîngere. Pe măsură ce temperatura coboară se formează faza solidă, iar faza lichidă își modifică compoziția pînă ajunge în punctul eutectic E . În acest punct unde curba liquidus atinge curba solidus, dependența $T(t)$ prezintă un palier. Se formează faza solidă cu separarea elementelor sistemului.

Diagrama eutectică se întilnește și în cazul în care un element dizolvă puțin în celălalt (fig. IV.7). Cînd predomină unul din elemente se poate forma o soluție solidă cu celălalt element dizolvat. Pe diagramă sînt reprezentate domeniile unde sînt întilnite fiecare soluție solidă α sau β și unde coexistă cele două soluții solide formînd faza solidă. Între curba liquidus și curba solidus, de o parte a punctului eutectic se va găsi soluția $\alpha + \text{lichid}$ și de cealaltă parte a punctului eutectic, soluția $\beta + \text{lichid}$.

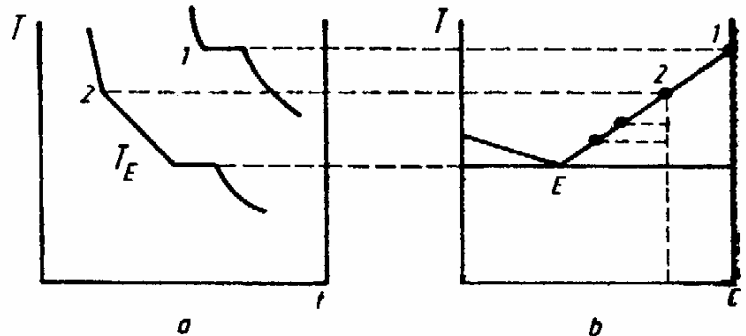


Fig. IV.6. Ridicarea diagramei eutectice

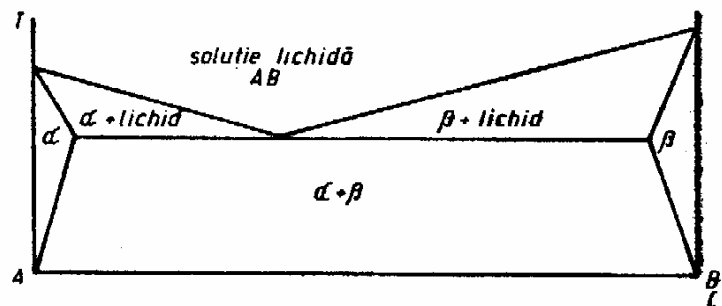


Fig. IV.7. Diagrama eutectică cu formarea soluțiilor solide

Trebuie subliniat faptul că o solubilitate relativ mică a unui element într-un semiconductor poate fi esențială în modificarea proprietăților electrice, optice, fotoelectrice, luminescente ale semiconductorului.

Pentru sistemele bicomponente în care se formează compuși chimici poate să fie proprie diagrama de tip *distectic*, care constă din două diagrame de tip

eutectic (fig. IV.8) în care nu se formează practic soluții solide. Pentru fiecare parte eutectică, lucrurile se judecă așa cum am văzut în cazul diagramei eutectice simple, dar în loc de a avea două elemente chimice se întâlnesc, pe de o parte, un singur element chimic și pe de altă parte, combinația chimică.

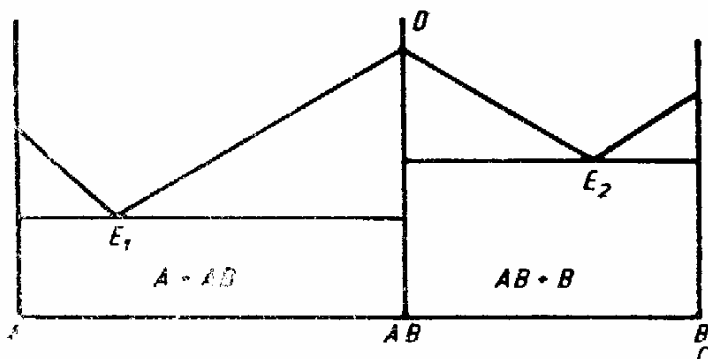


Fig. IV.8. Diagrama distectică

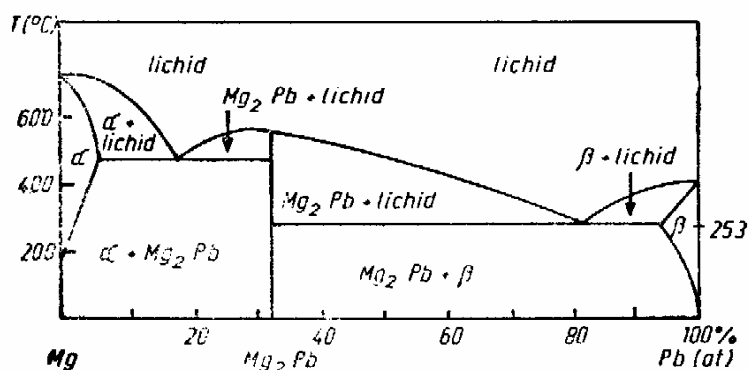


Fig. IV.9. Diagrama distectică cu formarea de soluții solide

torul *triunghiului echilateral al lui Gibbs* (fig. IV.11). Pe înălțimea ridicată pe fațura CB se notează concentrația elementului A, pe înălțimea ridicată pe latura AB se notează concentrația elementului C, iar pe înălțimea ridicată pe latura AC se notează concentrația elementului B.

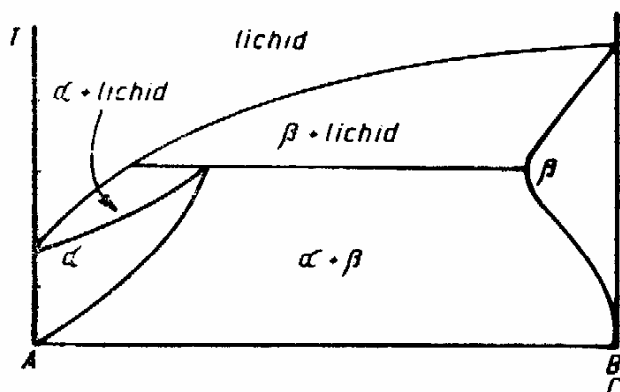


Fig. IV.10. Diagrama peritectică cu formarea de soluții solide

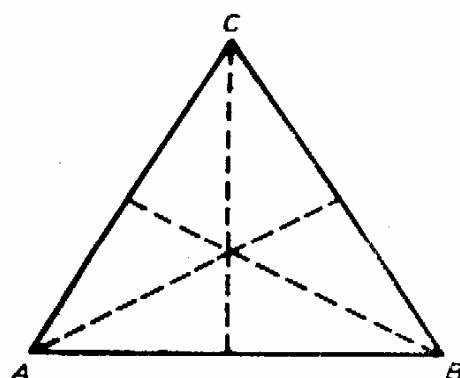


Fig. IV.11. Reprezentarea compoziției soluțiilor ternare (sau sistemele cu trei componente)

Pentru a obține diagrama de fază a unui sistem tricomponent se folosește o reprezentare în spațiu care are ca bază *triunghiul Gibbs*. Pe perpendiculara la triunghi se reprezintă temperatura și pe plane ce conțin axa temperaturii,

curbele liquidus și solidus (fig. IV.12). Se formează curbe eutectice care se pot întâlni într-un punct eutectic pentru care sistemul are o compoziție determinată.

Proiecția curbelor eutectice în planul triunghiului lui Gibbs este redată în figura IV.13 pentru sistemul tricomponent format din Pb, Sn și Bi.

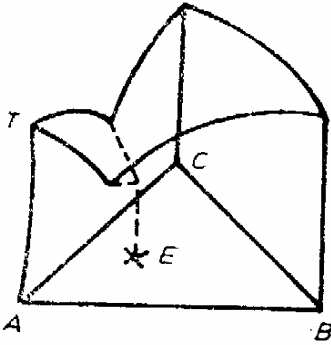


Fig. IV.12. Diagrama de fază în cazul sistemelor cu trei componente

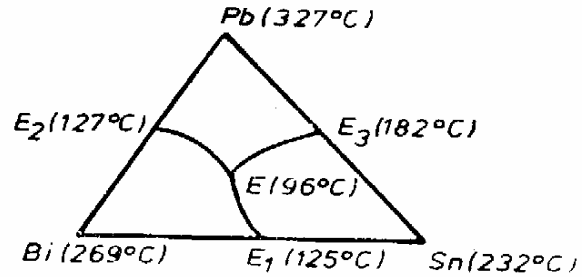


Fig. IV.13. Proiecția în planul concentrațiilor, a diagramei de fază a unui sistem format din trei componente

4.3. COEFICIENTUL DE RĂSPÎNDIRE

În controlul dopajului (impurificării) semiconductorilor, de o importanță deosebită este cunoașterea *coeficientului de răspîndire*. Acest coeficient, notat cu k_0 , caracterizează solubilitatea unui element în alt element sau într-o combinație chimică. Pentru a da expresia cantitativă a coeficientului k_0 , ne folosim de figura IV.14 în care avem reprezentată o parte dintr-o diagramă eutectică, cu formarea de soluții solide de Ge cu Sb. Se cunoaște că stibiul se dizolvă într-un procent mic în Ge.

Pe axa temperaturilor delimităm un interval mic ΔT pornind din punctul în care curba liquidus intersectează această axă. Se duce o paralelă, de la capătul de jos al intervalului ΔT , la axa concentrațiilor, care intersectează curbele solidus și liquidus făcînd cu acestea unghiurile α_1 și α_2 . Pe figură, C_L și C_S sînt concentrații ale Sb în Ge, iar C_M este concentrația maximă a Sb în soluția formată cu Ge. Se observă că :

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{\Delta T}{C_L}, \quad \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{\Delta T}{C_S}. \quad (\text{IV.6})$$

Se definește coeficientul k_0 astfel :

$$k_0 = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_2} = \frac{\frac{\Delta T}{C_L}}{\frac{\Delta T}{C_S}} = \frac{C_S}{C_L}. \quad (\text{IV.7})$$

S-a stabilit că există relația numerică aproximativă :

$$C_M = 0,1 k_0. \quad (\text{IV.8})$$

În figura IV.15 sint prezentate valorile lui C_M pentru o serie de elemente dizolvate în Ge și Si și totodată și valorile lui k_0 .

Se constată și din figura IV.15 că relația (IV.8) este într-adevăr o relație aproximativă.

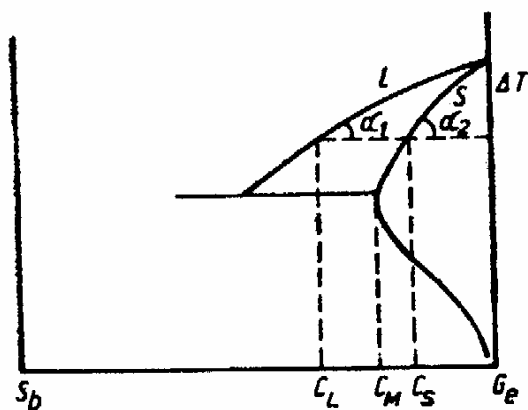


Fig. IV.14. Condițiile de definire a lui k_0

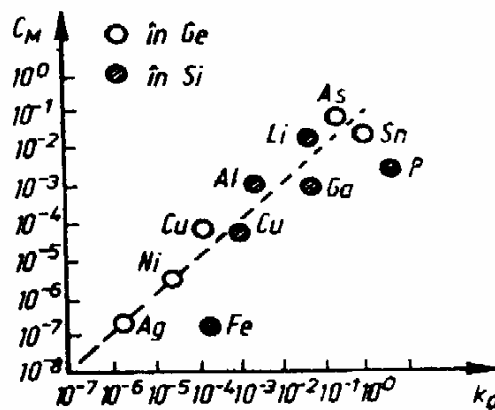


Fig. IV.15. Dependența solubilității maxime de valoarea lui k_0

BIBLIOGRAFIE

- [1] L. P. Landau, E. M. Lifșit. *Statisticeskaia fizika*. Izd. Nauka, Moskva, 1964.
- [2] B. F. Ormont. *Vedenie v fiziceskuiu himiu i kristalohimiu poluprovodnikov*. Izd. Vișșaia șkola, Moskva, 1973.
- [3] C. A. Wert, R. M. Thomson. *Physics of Solids*. New York, 1964.
- [4] A. D. Pelton, W. T. Thomson. *Progress in Solid State Chemistry*. Pergamon Press, V. 10, part. 3, 1975, p. 119.

CAPITOLUL V

TEORIA CREȘTERII CRISTALELOR

5.1. CLASIFICAREA METODELOR DE CREȘTERE
A CRISTALELOR

Clasificarea metodelor de creștere a cristalelor se face pornind de la criterii diferite.

Dacă se are în vedere starea de agregare de origine, metodele se clasifică :
a) din fază gazoasă ; b) din topitură ; c) din soluție.

Clasificarea se poate face după „forța“ determinantă a procesului de creștere :
aceasta fiind a) gradientul de presiune, b) gradientul de temperatură, c) gradientul de concentrație (sau a potențialului chimic).

Sau după natura fizico-chimică a procesului de creștere :

a) din faza gazoasă prin :

- sublimare-condensare,
- reacție chimică în faza gazoasă,
- transport chimic ;

b) din topitură, pe seama :

– gradientului de temperatură care apare între topitură și cristal datorită pierderii căldurii de către cristal,

– gradientului de temperatură datorat răcirii forțate a cristalului (C z o c h r a l s k i, K i r o p o u l o s),

– gradientului de temperatură în lungul creșterii, realizat din exterior prin construcția specială a cuptorului (B r i d g m a n, C h a l m e r s, S t o c k b a r g e r),

– gradientului realizat în partea superioară a cristalului, care crește pe verticală (V e r n e u i l l e),

– topirii zonare, cînd partea topită este încadrată de două părți solide ale cristalului ;

c) din soluție prin :

– subrăcirea cristalului (difuzia moleculelor substanței din soluție către cristal),

– regim hidrodinamic natural (convecție),

– regim hidrodinamic forțat (agitare continuă a soluției).

5.2. FORMAREA GERMENELUI (NUCLEAȚIA)

Procesul de creștere a cristalului conține două etape, aceea a formării germenului (nucleației) și a creșterii propriu-zise a cristalului [1–4].

Formarea germenului (nucleația) are loc în condiții fizice diferite de cele ale creșterii propriu-zise a cristalului.

5.2.1. FORMAREA GERMENELUI DIN FAZA GAZOASĂ

Pentru a se înțelege ușor condițiile fizice necesare formării germenului, vom reaminti cu ajutorul figurii V.1 că la echilibru termodinamic, trecerea moleculelor din faza gazoasă în faza solidă este compensată de trecerea inversă a moleculelor. Același lucru se întâmplă și cu trecerile gaz-lichid și lichid-solid. Pe diagrama $p-T$, tranzițiile de fază la echilibru sînt reprezentate prin linii pline.

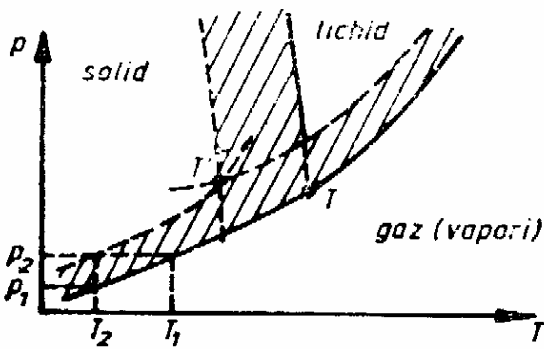


Fig. V.1. Transformările de fază în apropierea punctului triplu

Atunci cînd sistemul este inițial în faza gazoasă poate fi trecut în faza solidă numai dacă faza gazoasă este adusă într-o stare de suprasaturare critică la care se ajunge răcind sistemul de la T_1 la T_2 , păstrînd presiunea constantă (p_2) sau mărind presiunea de la p_1 la p_2 , dar păstrînd temperatura constantă (T_2). Curba de suprasaturare critică este reprezentată punctat.

Raportul $\frac{p_2}{p_1}$ se numește *suprasaturare critică*, iar $\Delta T = T_1 - T_2$ se numește *subrăcire critică*.

Între curbele de echilibru și cele critice se situează domeniul stărilor *meta-stabile* (părțile hașurate).

În procesul de formare a germenului cristalin, prin analogie cu ce se întâmplă la formarea picăturii de lichid din faza gazoasă, intră în joc două forme de energie, una fiind *energia de volum* pe care o exprimăm: $V \frac{kT}{v} \ln \frac{p_r}{p_\infty}$, unde p_∞ este presiunea vaporilor de echilibru cînd lichidul are suprafață plană (sau lichidul formează o sferă cu raza infinită), p_r presiunea vaporilor la echilibru pentru picătura de rază r , v este volumul unei molecule, k este constanta Boltzmann, T — temperatura sistemului, iar V este volumul picăturii de lichid. În forma dată, relația o considerăm valabilă și pentru germenele cristalin. Altă energie este cea *superficială*, considerată de asemenea valabilă pentru germenele cristalin și care are expresia σS , unde σ este tensiunea superficială, iar S este suprafața picăturii de lichid. Cînd germele este înconjurat din toate părțile de gaz, zicem că se petrece *germinarea (nucleația) omogenă*, iar energia lui de formare are expresia :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{om}} = \sigma S - V \frac{kT}{v} \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad (\text{V.1})$$

sau

$$\Delta G = \Delta G_{\text{om}} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3} \frac{kT}{v} \ln \frac{p_r}{p_\infty} \quad (\text{V.2})$$

Se notează adesea :

$$\Delta G_v = \frac{kT}{v} \ln \frac{p_r}{p_\infty}, \quad (\text{V.3})$$

iar relația (V.2) se mai scrie sub forma :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v. \quad (\text{V.4})$$

Dacă se reprezintă ΔG în funcție de r (fig. V.2) se constată o valoare maximă a energiei de formare a germenului. Această valoare o putem calcula dacă mai întâi calculăm raza germenului corespunzător maximumului, din condiția :

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial r} = 0. \quad (\text{V.5})$$

Se obține :

$$r_{\text{critic}} = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}. \quad (\text{V.6})$$

Trecînd de această rază numită *critică* începe creșterea propriu-zisă a cristalului. Folosind raza critică găsim *energia critică* (energia maximă) de formare a germenului :

$$\Delta G_{\text{critic}} = \frac{16\pi\sigma^2}{3(\Delta G_v)^3} \quad (\text{V.7})$$

Introducînd expresia lui ΔG_v , care conține presiunea, în relația (V.6), se obține :

$$\frac{kT}{v} \ln \frac{p r_{\text{crit}}}{p_0} = \frac{2\sigma}{r_{\text{critic}}}, \quad (\text{V.8})$$

numită *relația Gibbs-Thomson*.

După cum rezultă din relația (V.8), cu cît r_{critic} este mai mic, cu atît suprașaturarea critică este mai mare. După formarea germenului critic se continuă creșterea cristalului cu o suprașaturare mai mică decît cea critică [5] [6].

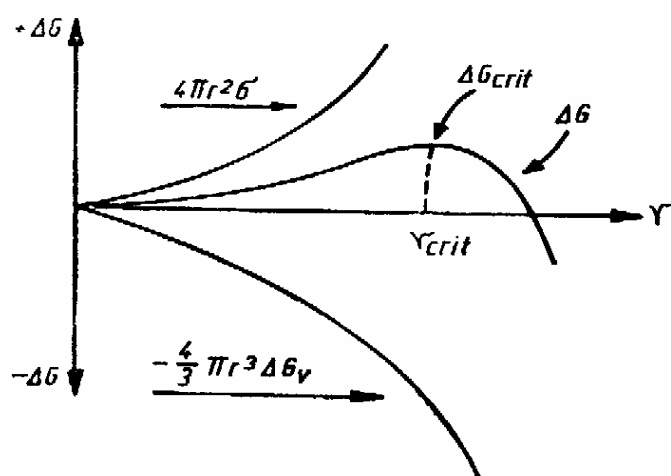


Fig. V.2. Dependenta energiei de formare a germenului în funcție de raza acestuia

5.2.2. RATA NUCLEAȚIEI (DE GERMINARE)

Pentru a calcula rata de nucleație trebuie cunoscută concentrația germenilor.

Pentru aceasta, în lucrarea [6] se face presupunerea că într-o primă etapă a nucleației (germinării) pot exista condiții metastabile care pot fi asimilate cu o stare staționară în care atîți germeni critici cîți se formează, tot atîți se reevaporă (se redizolvă). Astfel, într-o primă aproximație, devine posibilă folosirea statisticii Boltzmann, considerînd că energia de formare a germenului critic este o energie de „activare” care să intre la exponentul funcției de distribuție.

Numărul nucleelor (germenilor) critice din unitatea de volum, în starea staționară menționată, se va exprima :

$$\mathcal{W} = Z' e^{-\frac{\Delta G_{\text{crit}}}{kT}} \quad (\text{V.9})$$

unde Z' este un factor preexponențial a cărui formă explicită este dată în lucrările [1] [2] [7].

Nucleele critice în starea staționară pot fi caracterizate de un *timp mediu de viață*, τ . Atunci, același număr de nucleee din unitatea de volum va fi dat de expresia :

$$\mathcal{W} = J' \tau, \quad (\text{V.10})$$

unde evident J' este rata de formare a nucleelor, adică o mărime egală cu numărul de nuclee critice formate în unitatea de timp și unitatea de volum.

Folosind relațiile (V.9) și (V.10) se obține pentru rata de formare a germe-
nilor critici expresia :

$$J' = Z' \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\Delta G_{\text{orit}}}{kT}} \quad (\text{V.11})$$

unde Z' este o constantă.

Pentru a apropia mai mult imaginea teoretică aproximativă, redată mai sus, de situația reală, cu alte cuvinte pentru a permite sistemului să treacă la etapa de dezvoltare a germenului peste dimensiunile critice, pentru a începe procesul de creștere a cristalului, s-a presupus că jumătate din numărul germe-
nilor stării staționare se reevaporă, iar jumătate continuă să crească. În felul acesta este considerată distrugerea stării staționare care a fost presupusă ca existând, mai înainte.

Rata de nucleație capătă expresia :

$$J = \frac{J'}{2} = \frac{Z'}{2} \frac{1}{\tau} e^{-\frac{\Delta G_{\text{orit}}}{kT}} \quad (\text{V.12})$$

Un alt mod de rezolvare a problemei ratei de nucleație, plecând de la
ideea că pînă la formarea germenului critic are loc un șir de „reacții chimice“,
se întâlnește în lucrarea [8].

Formarea nucleelor bazată pe o teorie
cinetico-moleculară este prezentată în lucra-
rea [9].

Trăsătura caracteristică însă a ratei de
nucleație, indiferent de teoria folosită la
stabilirea ei, este dependența explozivă de
suprasaturare și de valoarea lui σ .

Folosind relația (V.12), dependența ratei
de nucleație de suprasaturare este redată în
figura V.3. Apariția unui număr foarte mare
de germeni complică adesea procesul de creș-
tere a cristalului. Prin ceea ce se numește
controlul nucleației este necesar ca din mul-
țimea de germeni ce pot apare să se creeze
condiții ca doar un singur germene să se dez-
volte și să devină cristal de dimensiunile do-

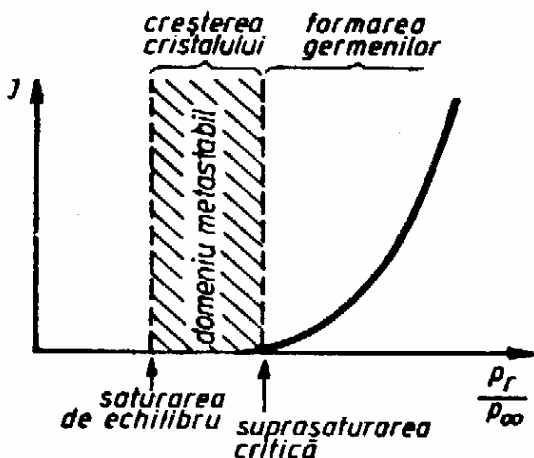


Fig. V.3. Dependenta ratei de
formare a germe-
nilor de
suprasaturare

rite. Metodele experimentale prin care se realizează controlul nucleației vor
fi prezentate ulterior. După ce se trece în stadiul de cristal, deci după ce
s-a depășit stadiul de germene critic, creșterea se face în condițiile conți-
nute de domeniul hașurat în figura V.3.

5.2.3. NUCLEAȚIA (GERMINAREA) ETEROGENĂ

Cînd germenele (nucleul) nu se formează în mediul gazos, ci pe o supra-
față solidă, vorbim de *nucleația eterogenă*. Contactul cu o suprafață solidă
conduce la micșorarea (modificarea) energiei de formare a germenului critic.

Prin analogie cu picătura de lichid, la nucleația eterogenă se întilnesc următoarele situații (fig. V.4) :

- a) unghiul de racord $\theta=180^\circ$, $\Delta G_{et}=\Delta G_{om}$;
- b) unghiul de racord $180^\circ > \theta > 0^\circ$, $\Delta G_{et} < \Delta G_{om}$;
- c) unghiul de racord $\theta=0^\circ$, $\Delta G_{et}=0$.

Desigur că situația b) este proprie cazurilor reale. Situațiile a) și c) sînt idealizate.

Pentru un nucleu critic de forma unei ventuze (situația b), energia de formare poate fi exprimată cu ajutorul energiei de formare a nucleului critic omogen și a unghiului de racord θ [6] :

$$\Delta G_{et} = \Delta G_{om} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (V.13)$$

În relația (V.13) intervine un factor unghiular :

$$\Phi = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (V.14)$$

care ia valorile (fig. V.5) :

- $\Phi = 1$ la $\theta = 180^\circ$;
- $\Phi = 0$ la $\theta = 0^\circ$.

Atunci cînd nucleul (germenele) critic se formează într-o scobitură (adîncitură) a suprafeței solide, energia lui de formare va scădea față de situația cînd el se formează pe o suprafață plană (fig. V.6).

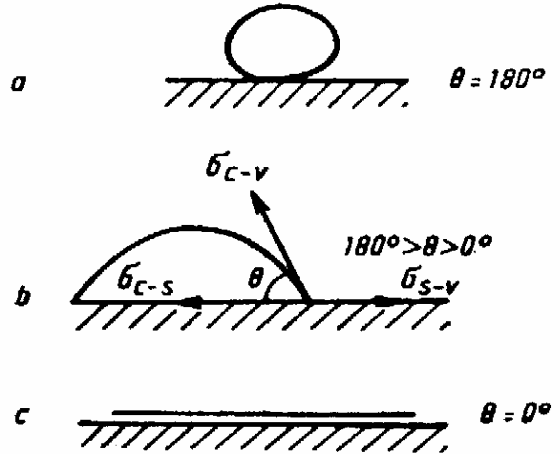


Fig. V.4. Formarea eterogenă a germenilor σ_{s-v} , σ_{c-s} , σ_{c-v} sînt tensiuni superficiale)

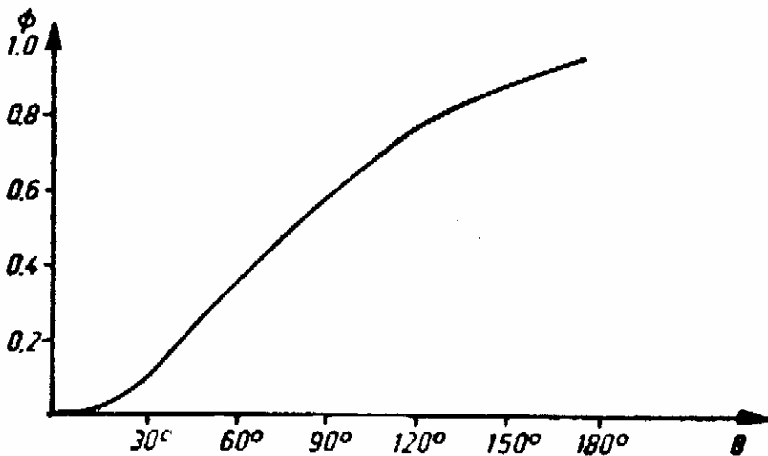


Fig. V.5. Factorul unghiular

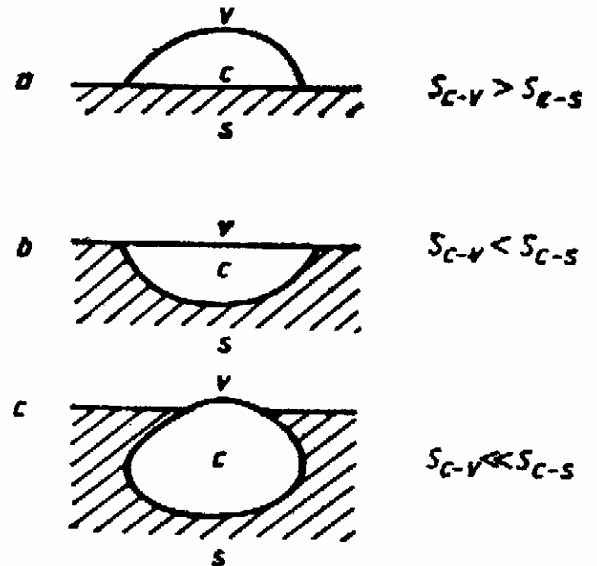


Fig. V.6. Formarea eterogenă a germenilor pe o suprafață cu neregularități (b și c)

Nucleația eterogenă a fost studiată intens urmărindu-se influența asupra ei a [10] :

defectelor punctuale sau de alt tip, considerate centri activi ai nucleației ;

- contaminării suprafeței suport (gazele adsorbite pot determina atât creșterea cât și descreșterea energiei de formare);
- câmpului electric aplicat la suprafața solidă suport.

5.2.4. ALTE CARACTERISTICI ALE NUCLEAȚIEI DIN FAZA GAZOASĂ

a) Se întâlnesc situații când nucleația fazei solide se realizează după ce s-a trecut prin stadiul nucleației fazei lichide. În figura V.1 se observă că la dreapta punctului notat cu T' , suprasaturarea sau subrăcirea pot fi realizate mai ușor pentru formarea germenului lichid din faza gazoasă și apoi se poate forma germenul solid.

b) Dacă energia de formare a germenului amorf este mai mică decât energia de formare a germenului cristalin se dezvoltă faza amorfă.

c) În vid ultraînalt s-a stabilit existența a două etape în formarea germenilor. În prima etapă are loc adsorbția pe suprafața solidă a mai multor straturi atomice (moleculare). La grosimea de $\sim 20 \text{ \AA}$ și la suprasaturația de ~ 2 începe nucleația în stratul multiatomic.

5.2.5. NUCLEAȚIA (GERMINAREA) ÎN TRANSFORMAREA LICHID - SOLID

Rata nucleației în transformarea de fază lichid-solid crește mult mai lent cu creșterea subrăcirii decât în cazul transformării gaz (vapori)-solid [11].

Aceasta permite și un control mai ușor al nucleației.

Rata nucleației atinge un maxim cu creșterea lui ΔT (fig. V.7). Nucleația din topitură este puternic influențată de difuzia moleculelor, ce se petrece într-un mediu vâcos.

Rata nucleației se va exprima [12] :

$$J = n \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G_n - \Delta G_D}{kT}} \quad (\text{V.15})$$

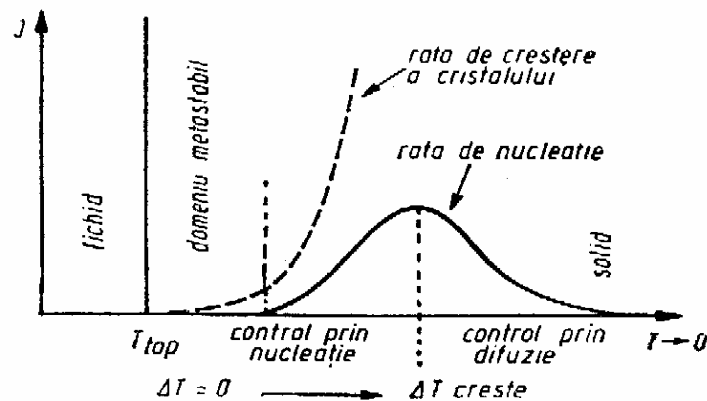


Fig. V.7. Dependenta ratei de formare a germenilor în topitură de subrăcire

- unde : $\Delta G_n \sim \frac{1}{(\Delta T)^2}$ este energia de activare a nucleației,
 ΔG_D — energia de activare a difuziei, practic independentă de temperatură,
 $\frac{kT}{h}$ — frecvența de trecere a frontierei dintre faze,
 n — numărul de molecule din unitatea de volum în topitură.

Cum rezultă din relația (V.15) și din figura V.7, pînă în dreptul maximumului, energia de nucleație controlează procesul, iar după maxim, energia de activare a difuziei controlează procesul de formare a germenilor. Odată cu mărirea subrăcirii, viscozitatea mediului crește, difuzia moleculelor spre fața germenilor se face mai greu, iar rata de formare a germenilor tinde către zero.

Tot din figura V.7 rezultă că la transformarea lichid-solid, condițiile de creștere propriu-zisă a cristalului se plasează în domeniul metastabil și evident, diferă de condițiile de formare a germenilor critici.

5.3. TEOREMA GIBBS-WULFF

5.3.1. HABITUSUL CRISTALULUI

Dintr-un punct din interiorul cristalului ducem normalele la fețele lui (fig. V.8). Notăm ariile fețelor cu S_1, S_2, S_3, S_4, S_5 , iar lungimile perpendicularelor (vectorilor perpendiculari) cu h_1, h_2, h_3, h_4, h_5 . Direcțiile vectorilor perpendiculari la fețele cristalului constituie o caracteristică a cristalului care nu depinde de condițiile de creștere. În schimb, lungimea vectorilor depinde de condițiile de creștere.

Forma cristalului care depinde atât de direcțiile cât și de lungimile vectorilor h poartă numele de *habitus*.

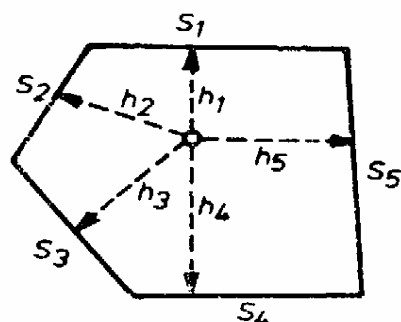


Fig. V.8. Habitusul cristalului

5.3.2. TEOREMA GIBBS-WULFF

Gibbs a arătat că forma cristalului, la echilibru termodinamic, satisface condiția de minim a energiei libere de suprafață. Dacă σ_i este energia superficială, specifică, proprie unei fețe și S_i aria acesteia, atunci condiția matematică pentru forma cristalului la echilibru se scrie :

$$\delta \left(\sum_i \sigma_i S_i \right) = 0. \quad (\text{V.16})$$

În lucrarea [13] se arată că dacă forma cristalului satisface condiția (V.16), atunci :

$$h_i = \lambda \sigma_i, \quad (\text{V.17})$$

unde λ este un parametru constant pentru un tip de cristal.

Teorema Gibbs-Wulff se formulează atunci astfel: *pentru o substanță dată, cristalele vor avea forma asemănătoare, independentă de dimensiuni.* Această teoremă se verifică mai ales în cazul cristalelor de dimensiuni mici.

Pornind de la relația (V.17) se pot ridica diagrame ale energiilor specifice de suprafață ale fețelor în funcție de orientarea acestora.

Trebuie să subliniem faptul că în cele redate mai înainte s-a neglijat energia muchiilor cristalului. Or, în anumite condiții, această energie poate să joace un rol însemnat și deci ea nu poate fi întotdeauna neglijată.

5.4. TEORII ALE CREȘTERII CRISTALELOR

5.4.1. STRUCTURA ATOMICĂ A FEȚEI CRISTALULUI

Cristalul se consideră format din mici cuburi, fiecare cub reprezentând o moleculă (atom) (fig. V.9). La fața cristalului, moleculele (atomii), considerînd legături homeopolare între acestea, nu se așază astfel încît să realizeze o suprafață perfect plană. În diferitele situații în care se poate găsi atomul (molecula), energia lui de legătură ia valoarea (fig. V.9):

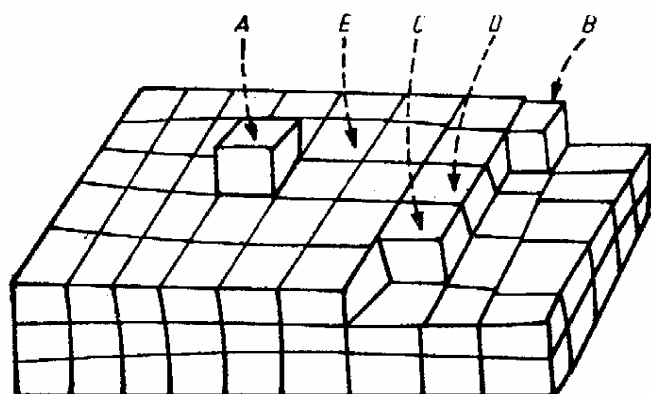


Fig. V.9. Locurile ocupate de molecule pe fața cristalului

în poziția A, egală cu φ , în poziția B, egală cu 2φ , în poziția C, numită și *pasul repetat*, egală cu 3φ , în poziția D, egală cu 4φ , în poziția E, egală cu 5φ , iar în interiorul cristalului, energia de legătură este egală cu 6φ . Dacă ne gândim că putem construi cristalul prin aducerea moleculei (atomului) în pasul repetat, constatăm că în medie, unei molecule îi revine energia de legătură $W=3\varphi$. Înmulțind

această energie cu numărul de molecule ale cristalului, aflăm energia necesară pentru a desface cristalul în molecule componente.

5.4.2. MECANISME DE CREȘTERE A CRISTALULUI PRIN PASUL REPETAT

Primul mecanism referitor la creșterea cristalului, dezvoltat în lucrarea [16], presupunea că atomul (molecula) nimereste din faza gazoasă direct în pasul repetat.

Rata de condensare era considerată proporțională cu presiunea fazei gazoase $J_c \sim p$, iar cea de evaporare se exprimă cu ajutorul unei funcții expo-

nențiale de forma: $v_0 e^{-\frac{W}{kT}}$. Rata de creștere a cristalului, diferită de rata de condensare, se obține cu multe ordine de mărime mai mică decât cea reală. În lucrarea [6] se face presupunerea că la creștere participă și atomii adsorbiți pe fața cristalului și care migrează (difuzează) către pasul repetat, nimerind în acesta din urmă. Viteza de evaporare este exprimată cu ajutorul funcției

exponențiale $v_0 e^{-\frac{w_{ad}}{kT}}$ (fig. V.10), unde w_{ad} este energia de adsorbție a unui atom (sau moleculă).

În figura V.10, pe axa ordonatei este reprezentată energia de legătură, iar pe abscisă distanța pe suprafața cristalului de la punctul în care a fost adsorbită inițial molecula. După adsorbție, pentru a trece într-o nouă poziție de echilibru, molecula trebuie să escaladeze o barieră energetică de înălțime $w_{ad} - w_{ad'}$. Rata de migrare a atomilor se exprimă cu ajutorul funcției exponențiale:

$$v_0 e^{-\frac{w_{ad} - w_{ad'}}{kT}}$$

Raportul dintre rata de migrare și rata de evaporare dă numărul de salturi pe care le face un atom la fața cristalului pînă se reevaporă. Se obține $e^{-\frac{w_{sad}}{kT}}$. În toate expresiile referitoare la creșterea cristalului, redată mai sus nenumerate, ν_0 reprezintă frecvența de vibrație a atomilor din rețeaua cristalină.

Tabelul V.1

Energie	cvc	cfc	hex
W (pas repetat)	5,822	6,915	6,761
w_{ad} } \int fața	3,302	3,759	3,650
w_{sad} } \int (110)	2,844	3,101	3,007
$w_{ad} - w_{sad}$	0,458	0,655	0,643

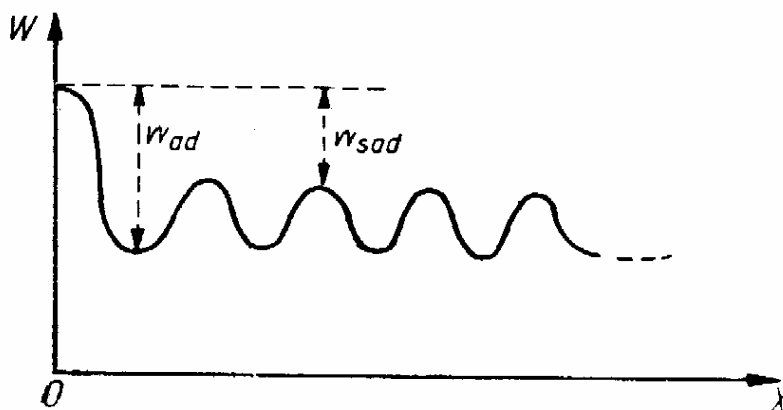


Fig. V.10. Bariera energetică întilnită de molecula ce difuzează pe suprafața cristalului

În tabelul V.1 sînt redată valorile energiilor ce intră în expresiile de mai sus, calculate în unități arbitrare, pentru diferite tipuri de rețea, în lucrarea [6]. Se observă că $w_{sad} \cong 0,4 - 0,5 W$. În cazul cristalului c.v.c. s-a găsit $W = \Lambda = 26 kT$, iar pentru $w_{sad} = 11,7 kT$. Λ este căldura latentă de evaporare per atom. Folosind valorile din tabelul V.1 transpuse în unități kT se găsește pentru numărul de salturi, pe care atomul le efectuează pînă la reevaporare, $\sim 10^5$. În lucrarea [17] s-a determinat în cazul condensării mercurului, valoarea $\sim 10^4$ salturi. Nici una din aceste valori nu dă satisfacție pentru rata reală de creștere a cristalului.

5.4.3. NUCLEAȚIE (GERMINARE) BIDIMENSIONALĂ

După completarea unei fețe prin pasul repetat se pune problema începerii unui nou strat de atomi. Pentru ca noul strat să crească este necesar să se formeze mai întii un germene critic bidimensional. Prin analogie cu ce s-a spus la germenul tridimensional, în acest caz se poate apela la relația Thomson în forma :

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{\eta s}{r} \tag{V.18}$$

unde η este energia de margine (analogul lui σ) a germenului bidimensional, s , suprafața ocupată de o moleculă (atom), r , raza germenului critic. Germenul bidimensional este considerat plan, de formă circulară.

Se observă că pentru rețeaua cubică, $\eta \cong \frac{\varphi}{2a}$, unde a este constanta rețelei, iar $s = a^2$. Energia de formare a germenului critic se exprimă :

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \eta^2 s}{kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}} \tag{V.19}$$

sau

$$\Delta G_{crit} = \frac{\pi \varphi^2}{4 kT \ln \frac{p_r}{p_\infty}} \tag{V.19 a}$$

Rata de germinare va fi proporțională cu $e^{-\frac{\Delta G_{crit}}{kT}}$. Folosindu-se valori acceptabile ($\varphi = 6kT$, $\ln \frac{p_r}{p_{\infty}} = 0,01$) pentru mărimile conținute de funcția exponențială se găsește $e^{-2,800}$, ceea ce conduce la o rată de creștere a cristalului în contradicție netă cu cea reală [20]. Ideea creșterii cristalului prin apariția germenului bidimensional nu dădea satisfacție.

5.4.4. CLASIFICAREA FEȚELOR CRISTALULUI

a) *Singulare* sînt fețe plane la scară atomică.

b) *Vicinale* sînt fețe care constau din platouri largi întrerupte de trepte de dimensiuni atomice. Aceste fețe fac unghiuri mici cu cele singulare.

c) *Nesingulare* sînt fețe care constau din platouri înguste întrerupte de trepte. Aceste fețe fac unghiuri mari cu cele singulare (fig. V.11).

În lucrarea [18] se face remarcă precum că fețele singulare și vicinale cresc prin înaintarea treptelor. În cazul feței singulare, germinarea bidimensională ar da posibilitatea apariției unei trepte care să înainteze pînă la marginea feței. Procesul ar trebui să se repete pentru fiecare strat atomic în parte. La rîndul ei, fiecare treaptă s-ar construi prin pasul repetat.

Fețele nesingulare pot crește pe toată întinderea lor dat fiind că atomii (moleculele) ce condensează pot găsi cu ușurință în orice punct al feței poziția pasului repetat.

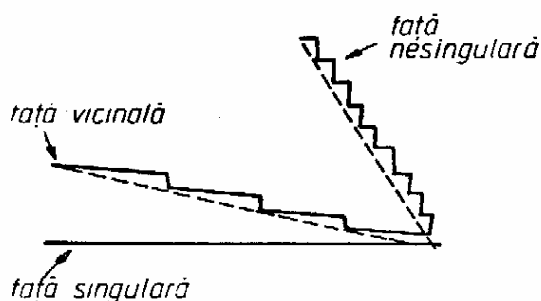


Fig. V.11. Tipurile de fețe ale cristalului

5.4.5. TEORIA BARTON-CABRERA-FRANK A CREȘTERII CRISTALELOR

Păstrînd ceea ce este valoros în lucrările [6] și [8], adică ideile migrației atomilor adsorbiți pe fața cristalului și adăugarea lor prin pasul repetat la treapta stratului ce crește, în lucrările [19], [20], [21] se propune ca rolul esențial în creșterea cristalului să-l joace dislocația elicoidală ajunsă la suprafață. Dis-

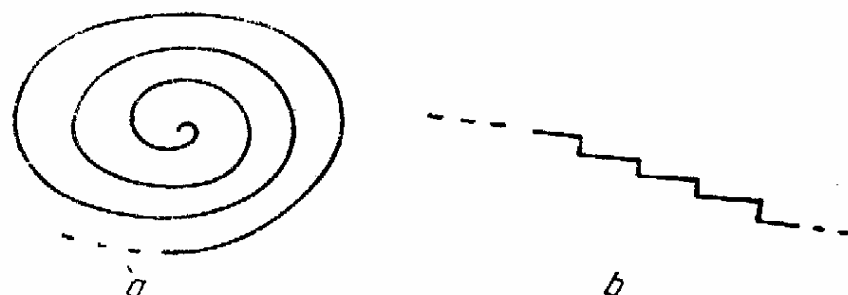


Fig. V.12. Treapta spirală ce are în origine dislocația elicoidală ajunsă la suprafața cristalului în creștere :

a) privită de sus; b) privită din profil.

locația permite dezvoltarea unei spirale asigurînd pe fața în creștere trepte cu o densitate relativ mare, care înaintează simultan (fig. V.12). Atomii adsorbiți găsesc ușor o treaptă și o frîngere a acesteia care să permită așezarea lor în pasul repetat. Mecanismul creșterii cu ajutorul dislocațiilor elicoidale, numit și *mecanismul Barton-Cabrera-Frank* (B.C.F.), confirmat experimental prin

observarea treptelor în spirală la fața cristalului în creștere [22], subsumează mecanismele propuse anterior, preluînd de la acestea ceea ce răspunde cerințelor ratei reale de creștere a cristalului.

Folosind clasificarea fețelor dată în paragraful anterior, putem spune că pentru fețele nesingulare este necesară o singură etapă pentru încorporarea moleculelor în cristal din faza gazoasă, iar pentru fețele singulare și vicinale sînt necesare două etape întrucît după adsorbție, moleculele trebuie să migreze pînă la treapta în creștere [18].

5.4.5.1. CREȘTEREA DIRECTĂ (O SINGURĂ ETAPĂ) A CRISTALULUI

Să considerăm că faza gazoasă (vapori) se comportă ca un gaz ideal. Unitatea de suprafață solidă cufundată în mediu gazos va fi izbită în unitatea de timp de un număr de molecule (atomi) egal cu :

$$\frac{1}{6} n\bar{v} \quad (\text{V.20})$$

unde n este numărul de molecule din unitatea de volum a mediului gazos, iar \bar{v} este viteza medie a moleculelor, care este dată de relația :

$$\bar{v} = 2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}. \quad (\text{V.21})$$

Pe de altă parte, presiunea fazei gazoase este dată de relația :

$$p = nkT. \quad (\text{V.22})$$

Dacă vom considera că toate moleculele ce izbesc fața solidă, asimilată cu fața cristalului, se condensează, atunci cu ajutorul relațiilor (V.20, V.21, V.22) obținem rata de condensare :

$$J_c \sim \frac{p}{\sqrt{\frac{9}{2} \pi m k T}} \quad (\text{V.23})$$

sau

$$J_c \sim \chi p \quad (\text{V.24})$$

care poartă numele de *relația Knudsen*.

În realitate, o parte din molecule se reflectă și în acest sens, se introduce coeficientul β , care reprezintă fracția din molecule ce se condensează. Rata de condensare devine :

$$J_c = \beta \chi p. \quad (\text{V.25})$$

Cînd presiunea fazei gazoase este cea corespunzătoare vaporilor saturați, rata de condensare se scrie :

$$J_c = \beta \chi p_\infty \quad (\text{V.26})$$

care este egală cu rata de evaporare. În expresia (V.26), p_∞ este presiunea vaporilor saturați.

Diferența dintre rata de condensare și cea de evaporare va da rata de creștere a cristalului :

$$J = \beta \chi p - \beta \chi p_\infty = \beta \chi (p - p_\infty) = \beta \chi (\Delta p). \quad (\text{V.27})$$

Dacă $p = p_\infty$, cînd cristalul se află la echilibru cu vaporii saturați, este clar că nu are loc creșterea cristalului.

Dacă $p > p_\infty$, atunci se obține cu adevărat creșterea cristalului, iar dacă $p < p_\infty$ se obține evaporarea cristalului (fig. V.13).

Relația (V.27) sau, în altă formă, tot relația Knudsen este scrisă respectând ipotezele :

- rata de evaporare nu depinde de rata de condensare ;

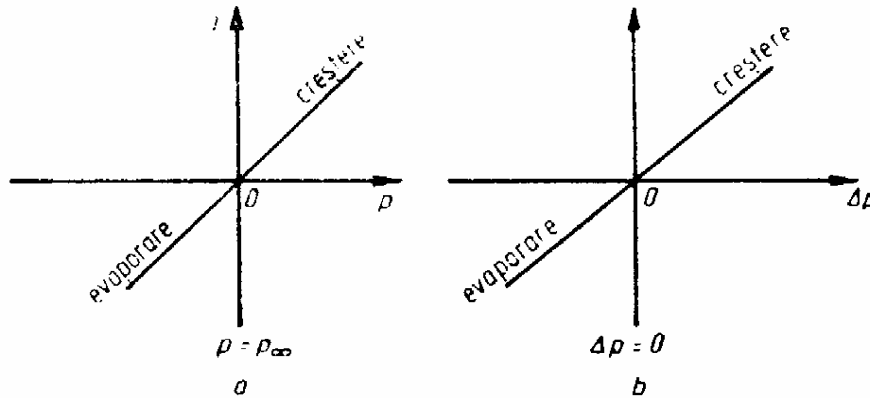


Fig. V.13. Rata de creștere a cristalului în funcție de p și Δp

- β nu depinde de p și nici de rata de condensare ;
- convecția nu intervine în transportul moleculelor către fața cristalului ;
- vitezele moleculelor gazului se supun unei distribuții maxwelliene.

5.4.5.2. CREȘTEREA CRISTALULUI ÎN DOUĂ ETAPE

În prima etapă se va accepta că fracția β din moleculele ce izbesc fața cristalului este doar adsorbită. În a doua etapă, moleculele încep să migreze (să difuzeze) pe fața cristalului, iar în acest proces o parte se reevaporă și cealaltă reușește să se încorporeze în cristal prin pasul repetat. Pentru luarea în seamă în mod global a existenței celor două etape se introduce *coeficientul total de condensare* ce se notează cu α . Rata de creștere a cristalului se va scrie :

$$J = \alpha \chi (p - p_\infty). \quad (\text{V.28})$$

Acum nu se va mai face ipoteza că rata de evaporare este independentă de rata de condensare, iar α poate depinde de p tinzând către 1 pentru Δp mari. Rata de creștere nu va mai depinde liniar de Δp , cel puțin în condiții determinate.

5.4.5.3. RATA DE CREȘTERE A CRISTALULUI

STABILITĂ ÎN TEORIA BARTON-CABRERA-FRANK (B.C.F.)

Pornind de la mecanismul creșterii pe baza dezvoltării treptelor în spirală ce are în origine o dislocație elicoidală, în teoria B.C.F. se stabilește relația între distanța dintre două trepte (înfășurări ale spiralei) vecine și suprasaturare și pe seama acestei relații se calculează rata de creștere a cristalului.

În teoria B.C.F. se consideră că creșterea cristalului are loc în două etape : în prima etapă, moleculele sînt adsorbite la fața cristalului, iar în a doua etapă,

prin procesul de difuzie, o parte din moleculele adsorbite se va încorpora în treapta cea mai apropiată și va participa la creșterea cristalului.

Din spirala de pe fața cristalului în creștere să considerăm două porțiuni aproximative ca drepte ale treptelor vecine (fig. V.14). Din aria cuprinsă între cele două trepte vecine, să luăm o fișie de lățime dz și de lungime unitate.

Pe fișia dz vor fi adsorbite moleculele din faza gazoasă cu rata :

$$\beta\chi p dz. \quad (V.29)$$

De pe fișia dz se vor reevapora molecule cu rata proporțională cu numărul de molecule de pe unitatea de suprafață, \mathcal{N} :

$$v_s \mathcal{N} dz. \quad (V.30)$$

Semnificația lui v_s va fi precizată mai departe.

Pe fișia dz vor pătrunde, prin difuzie, moleculele din regiunile vecine cu o rată dată de legea a II-a a lui Fick :

$$D \frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} dz \quad (V.31)$$

unde D este coeficientul de difuzie la suprafață. În bilanț, în stare staționară, se va avea :

$$D \frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} + \beta\chi p = v_s \mathcal{N}. \quad (V.32)$$

Dacă p este un parametru, se poate scrie :

$$\frac{d^2 \mathcal{N}}{dz^2} = k_1 \mathcal{N} + k_2. \quad (V.33)$$

Pentru a înțelege soluția acestei ecuații este necesar să precizăm că D poate fi exprimat :

$$D = \frac{x_s^2}{2t_s} \quad (V.34)$$

unde x_s este drumul liber mediu al moleculelor adsorbite ce difuzează la suprafața cristalului, iar

$$t_s = \frac{1}{v_s}. \quad (V.35)$$

La echilibrul termodinamic al fazelor solid-gaz (cristal-vapori), numărul moleculelor reevaporate de pe o suprafață dată a cristalului trebuie să fie egal cu numărul moleculelor adsorbite :

$$v_s \mathcal{N}_\infty = \beta\chi p_\infty, \quad (V.36)$$

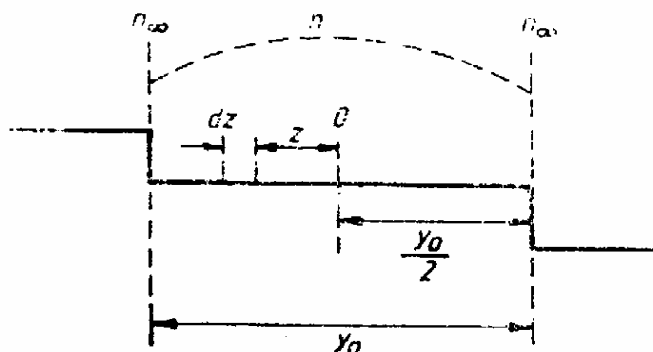


Fig. V.14. Distribuția concentrației moleculelor adsorbite la fața cristalului între două trepte vecine

de unde se obține :

$$v_s = \frac{\beta \chi p_\infty}{\mathcal{R}_\infty} . \quad (\text{V.37})$$

Mărimea v_s poate fi interpretată ca probabilitatea ca în unitatea de timp o moleculă adsorbită să se reevapore.

Mărimile notate cu indice ∞ sînt proprii stării de echilibru. Folosind expresia lui v_s dată de relația (V.37) se obține pentru coeficientul de difuzie :

$$D = \frac{x_s^2 \beta \chi p_\infty}{2 \mathcal{R}_\infty} . \quad (\text{V.38})$$

Soluția ecuației diferențiale (V.33) are forma :

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_\infty \left[\frac{p}{p_\infty} - \frac{p - p_\infty}{p_\infty} \frac{\text{ch} \left(\frac{\sqrt{2}z}{x_s} \right)}{\text{ch} \left(\frac{\sqrt{2}y_0}{2x_s} \right)} \right] \quad (\text{V.39})$$

și satisface condițiile la limită :

a) $\mathcal{R} = \mathcal{R}_\infty$ la $z = \frac{y_0}{2}$;

b) \mathcal{R} este simetric față de $z=0$, întrucît față de același punct este simetrică funcția $\text{ch } z = \frac{1}{2} (e^z + e^{-z})$.

Luăm fluxul particulelor spre treaptă dat de relația (legea I a lui Fick) :

$$J_s = -D \frac{d\mathcal{R}}{dz} . \quad (\text{V.40})$$

În condițiile difuziei la suprafață, J_s este mărimea egală cu numărul de molecule ce traversează unitatea de lungime în unitatea de timp. Folosind soluția (V.39) și derivînd \mathcal{R} în raport cu z în punctul $z = \frac{y_0}{2}$ se obține :

$$\left(\frac{d\mathcal{R}}{dz} \right)_{z = \frac{y_0}{2}} = -\mathcal{R}_\infty \left(\frac{p - p_\infty}{p_\infty} \right) \frac{\sqrt{2}}{x_s} \text{th} \left(\frac{y_0}{\sqrt{2} x_s} \right) . \quad (\text{V.41})$$

Rezultă pentru J_s :

$$J_s = D \mathcal{R}_\infty \left(\frac{p - p_\infty}{p_\infty} \right) \frac{\sqrt{2}}{x_s} \text{th} \left(\frac{y_0}{\sqrt{2} x_s} \right) . \quad (\text{V.42})$$

Dacă notăm cu \mathcal{R}_0 densitatea superficială a moleculelor încorporate în stratul ce crește și cu u viteza de înaintare a treptei, se constată că putem scrie :

$$2J_s = u \mathcal{R}_0 , \quad (\text{V.43})$$

unde 2 semnifică faptul că înspre treaptă, moleculele difuzează din cele două paliere pe care treapta le separă.

Din (V.43) se obține :

$$\frac{u \mathcal{R}_0}{y_0} = \frac{2J_s}{y_0} , \quad (\text{V.44})$$

unde $\frac{u}{y_0}$ reprezintă frecvența de repetare a stratului ce se așază în limitele intervalului spațial y_0 . Se constată că în membrul sting al relației (V.44) nu avem altceva decît *rata de creștere a cristalului*, căci $\frac{u}{y_0}$ mai reprezintă și viteza de înaintare a feței cristalului, exprimată în număr de straturi pe unitatea de timp. Deci :

$$J = \frac{u\mathcal{L}_0}{y_0} \quad (\text{V.45})$$

sau

$$J = \frac{2J_s}{y_0}, \quad (\text{V.45 a})$$

J putînd fi interpretat și ca mărimea egală cu numărul de molecule ce se adaugă pe unitatea de suprafață, în unitatea de timp, pe direcția de creștere, adică pe o direcție perpendiculară la fața ce crește.

Substituind în (V.45 a) expresia lui J_s , dată de (V.42) se obține pentru rata de creștere a feței cristalului :

$$J = 2D\mathcal{L}_\infty \frac{\sqrt{2}}{x_s} \frac{\text{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}x_s}\right)}{y_0} \frac{p-p_\infty}{p_\infty} \quad (\text{V.46}).$$

sau folosind expresia lui D (V.38) :

$$J = \frac{\text{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}x_s}\right)}{\left|\frac{y_0}{\sqrt{2}x_s}\right|} \beta\chi\Delta p. \quad (\text{V.47})$$

Luînd raza critică a germenului plan (V.18) drept raza la centrul spiralei ce se dezvoltă din dislocația ajunsă la suprafață, se ia ca valabilă pentru y_0 expresia :

$$y_0 = \frac{4\pi\eta s}{kT \ln \frac{p}{p_\infty}} \quad (\text{V.48})$$

care este totodată și distanța dintre trepte.

Din (V.48) rezultă că la suprasaturări mari, treptele spiralei se dispun dens și invers, la suprasaturări mici, treptele se dispun rar.

La suprasaturări mici, $\frac{p}{p_\infty} \rightarrow 1$, iar $\ln \frac{p}{p_\infty}$ poate fi scris $\ln \frac{p_\infty + \Delta p}{p_\infty}$ sau $\ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p_\infty}\right)$. Întrucît $\frac{\Delta p}{p_\infty} \ll 1$ prin dezvoltarea în serie a logaritmului se obține ;

$$\ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p_\infty}\right) = \frac{\Delta p}{p_\infty} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta p}{p_\infty}\right)^2 \approx \frac{\Delta p}{p_\infty}.$$

Substituind ultima expresie a logaritmului în (V.48) se obține :

$$y_0 = \frac{4\pi\eta s p_\infty}{kT\Delta p} \quad (\text{V.48 a})$$

Revenind la expresia lui J și ținînd seama de relația (V.47) se constată două situații limită :

a) dacă $y_0 \ll x_s$ (dispunere densă a treptelor), atunci $\text{th}\left(\frac{y_0}{\sqrt{2}x_s}\right) \rightarrow \frac{y_0}{\sqrt{2}x_s}$

iar

$$J = \beta \chi \Delta p \sim \Delta p. \quad (\text{V.49})$$

Relația (V.49) reprezintă legea lineară de creștere a cristalului și este valabilă la suprasaturări mari.

b) dacă $y_0 \gg x_s$ (dispunere rară a treptelor), atunci $\text{th} \left(\frac{y_0}{\sqrt{2} x_s} \right) \rightarrow 1$, iar $y_0 \sim \frac{1}{\Delta p}$ la suprasaturări mici, așa că rezultă :

$$J = \frac{\sqrt{2} x_s k T \beta \chi}{4 \pi \eta s p_\infty} (\Delta p)^2 \sim (\Delta p)^2. \quad (\text{V.50})$$

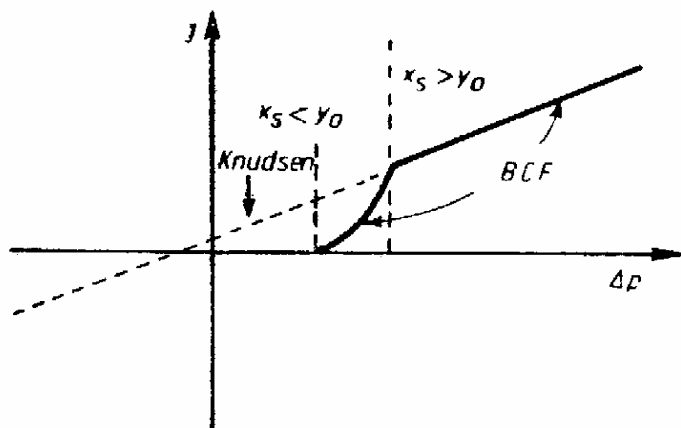


Fig. V.15. Rata de creștere a unei fețe a cristalului în funcție de Δp

Legea creșterii, la suprasaturări mici, este deci neliniară (pătratică). În figura V.15 sînt redată legile de creștere conform teoriei B.C.F., pentru suprasaturări mici și mari și sînt confruntate cu formula Knudsen. Se cunosc și alte teorii care duc la curbe diferite de cele ale teoriei B.C.F. și Knudsen.

BIBLIOGRAFIE

- [1] E. Kaldis. In *Crystal Growth*. London, New York. Edit. Plenum, 1974.
- [2] K. Chopra. *Thin Film Phenomena*. New York, Mc Graw Hill, 1969.
- [3] R. A. Laudise. *The Growth of Single Crystals*. New Jersey, 1970.
- [4] R. L. Parker. *Crystal Growth Mechanisms: Energetics, Kinetics and Transport*. Solid State Physics. V. 25, Academic Press, New York—London, 1970.
- [5] W. Gibbs. *Collected Works. Thermodynamics*. Yale Univ. Press, 1968.
- [6] M. Volmer. *Die Kinetik der Phasen Bildung*. Dresden, 1939.
- [7] J. P. Hirth, G. M. Pound. *Condensation and Evaporation*. Edit. Pergamon, London, 1963.
- [8] R. Becker, W. Döring. *Ann. Phys.* 24 (5), 1935, p. 719.
- [9] G. Zinmeister. *Kristall und Technik*. 5, 1970, p. 107.
- [10] K. Chopra. *J. Appl. Phys.* 37, 1966, p. 2249.
- [11] C. Tamnan. *Die Aggregatzust.* Leipzig, 1922.
- [12] D. Turnbull, J. C. Fischer. *J. Chem. Phys.* 17, 1949, p. 71.
- [13] G. Z. Wulff. *Kristallografie, Kristallogeometrie*. 34, 1901, p. 449.
- [14] W. Kossel. *Akad. Wiss. Göttingen, Math-Physik.* K 1, 1927, p. 135.
- [15] I. N. Strauski. *Z. Phys. Chem.* 136, 1928, p. 260 ; *Z. Phys. Chem.* 11 B, 1931, p. 342 ; *Ber. Chem. Ges. A* 72, 1939, p. 141.
- [16] R. Becker, W. Döring. *Analen der Physik*. 24, 1935, p. 719.
- [17] G. W. Sears. *J. Chem. Phys.* 25, 1956, p. 868.
- [18] J. W. Cahn. *Acta Met.* 8, 1960, p. 554.
- [19] F. C. Frank. *Discuss. Faraday Soc.* 5, 1949, p. 48.
- [20] W. K. Burton, N. Cabrera. *Discuss. Faraday Soc.* 5, 1949, p. 33.
- [21] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank. *Phil. Trans. Royal Soc. A* 243, 1951, p. 299.
- [22] V. Daning. In *Himnia tvordovo sostoiانيا*. Izd. I. I., 1961.

CAPITOLUL VI

METODE DE CONTROL AL NUCLEAȚIEI
ȘI DE CREȘTERE A CRISTALELOR

6.1. CONTROLUL NUCLEAȚIEI DIN FAZA GAZOASĂ

6.1.1. NUCLEAȚIA PE CENTRII ACTIVI AI INCINTEI

În lucrările [1+3] se formulează următoarele reguli în cazul nucleației din faza gazoasă în sisteme închise.

a) Întrucît într-o incintă închisă se găsesc pe pereți centri activi, se poate folosi pentru nucleație o subrăcire subcritică, suficientă numai pentru unii centri activi.

b) Frontul subrăcirii trebuie să înainteze cu viteza frontului cristalizării. Incinta trebuie să fie deplasată în gradientul de temperatură cerut cu viteza frontului cristalizării.

c) Trebuie folosită ca incintă închisă o fiolă conic-cilindrică pentru a se asigura transportul de substanță prin convecție (fig. VI.1)

Referitor la regula a) menționată mai sus este necesar să ne reamintim că în nucleația eterogenă, suprasaturarea critică poate fi mai mică decît în nucleația omogenă, în funcție de natura suportului solid, a perfecțiunii suprafeței și a purității suportului.

Presupunînd că distribuția imperfecțiunilor și impurităților este aceeași în oricare punct al peretelui incintei, atunci nucleația poate deveni selectivă numai dacă se dă o formă conică suprafeței interioare a incintei, în regiunea în care subrăcirea devine critică pentru centri activi.

După cum se observă în figura VI.1, condiția pentru nucleația selectivă se realizează în vîrfurile părții conice a incintei [4, 5, 6]. O mai bună localizare a gradientului de temperatură necesar nucleației selective pe centri activi se obține dacă se lipește de vîrfurile incintei o vergea subțire de cuarț, presupunînd că și incinta este realizată tot din cuarț.

Desigur, înainte de a introduce substanța de origine, pereții interiori ai incintei trebuie supuși unui tratament chimic și termic care să conducă la micșorarea numărului de centri activi ai nucleației. După încărcarea cu substanță, este necesar un gradient de temperatură care să asigure un transport invers de substanță, deoarece la încărcare, particulele ale acesteia puteau să nîmerească în vîrfurile suprafeței conice, adică acolo unde trebuie să aibă loc nucleația selectivă.

Toate măsurile amintite mai sus trebuie să permită nucleația pe un singur centru activ, iar pe germenele astfel apărut să crească monocristalul.

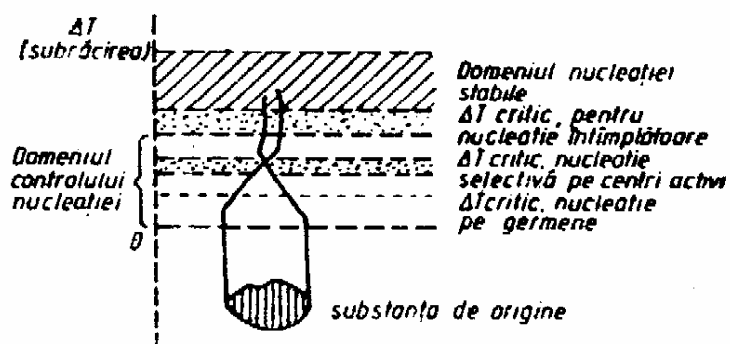


Fig. VI.1. Distribuția subrăcirii în interior și în afara incintei în care se formează germenele

În privința celei de-a doua reguli (regula *b*) trebuie spus că în practică, frontul suprasaturației înaintază în fața frontului de cristalizare cu viteză mai mare decât a acestuia din urmă.

Datorită acestui fapt, distanța dintre cele două fronturi crește în timp și apar condiții pentru formarea a noi germeni decât germenele de bază. Astfel, monocristalul format pe germenele de bază încetează să mai crească și peste el se suprapune un conglomerat policristalin. Important este însă ca acest conglomerat să apară cât mai târziu, să apară numai după ce monocristalul a atins dimensiunile dorite.

Pentru controlul nucleației au fost folosite și alte metode decât cea amintită mai înainte. Așa, de exemplu, a fost folosită o pată răcită

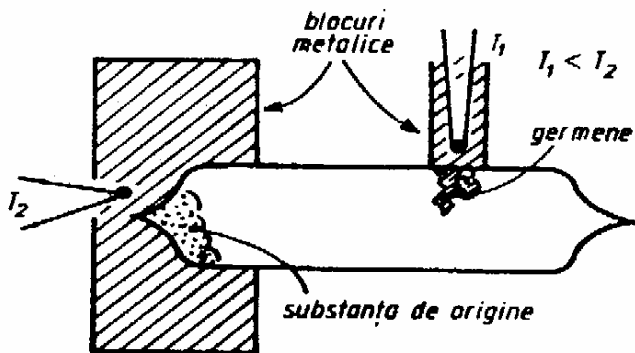


Fig. VI.2. Incintă cu porțiunea din pereți răcită, pe care se formează germenele

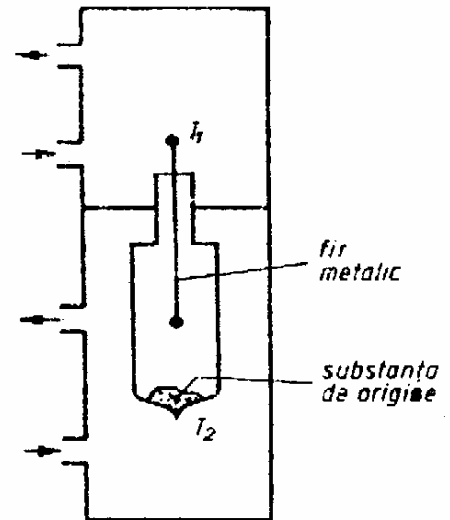


Fig. VI.3. Incintă avînd în interior un vîrf metalic răcit pe care se formează germenele

pe suprafața interioară a incintei, în regiunea unde trebuia să se producă nucleația [7], așa cum se observă în figura VI.2.

De asemenea, s-a folosit un vîrf metalic răcit introdus în incinta în care se găseau vaporii substanței din care urma să se formeze germenele și apoi să crească cristalul [8], așa cum se observă în figura VI.3.

6.1.2. NUCLEAȚIA PE GERMENE INTRODUS ÎN INCINTĂ

În vârful suprafeței conice a incintei se poate introduce de la început un germene cristalin de aceeași natură chimică ca și substanța din care va crește cristalul. Nucleația și apoi cristalul se formează pe germenele introdus [9, 10].

Una din variantele acestei metode, folosită la creșterea cristalului de ZnSe, este redată în figura VI.4. Substanța de bază este transportată chimic pînă în regiunea în care se găsește germenele și unde subrăcirea este suficientă pentru a se produce nucleația. Agentul transportor este iodul. La nivelul substanței de origine, prin reacție chimică ia naștere ZnI_2 , iar la nivelul germeului se reface ZnSe care condensează participînd la nucleație și apoi la creșterea cristalului.

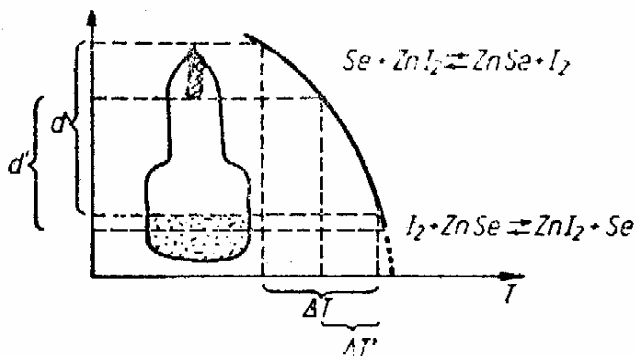


Fig. VI.4. Formarea germeului prin transportul chimic al substanței de bază

Se observă că atunci când are loc nucleația, distanța dintre germene și substanță este d , iar subrăcirea ΔT , dar în timpul creșterii cristalului, distanța dintre acesta și substanță devine $d' < d$, iar subrăcirea $\Delta T' < \Delta T$. Ca să înceapă nucleația este necesară o subrăcire mai mare decât cea care este cerută de creșterea cristalului.

6.1.3. NUCLEAȚIA PE SUBSTAȚIA DE ORIGINE

Se pot crea condiții ca germinarea (nucleația) și apoi creșterea cristalului să aibă loc pe substanța de origine [11]. Pentru aceasta trebuie asigurat un gradient de temperatură în substanța de origine astfel ca evaporarea să se facă din masa ei, iar condensarea să găsească condiții mai bune pe suprafața substanței decât pe centrul activi ai pereților incintei.

În cazul CdS (fig. VI.5), pentru nucleația pe centrul activi de pe pereții incintei este necesară o subrăcire de 15°C . Pentru ca această nucleație să nu se producă între regiunea unde substanța se evaporă și capătul opus al incintei,

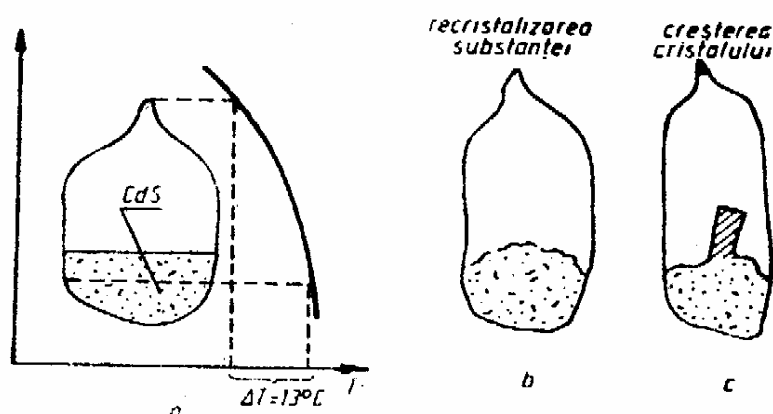


Fig. VI.5. Formarea germenului pe substanța de origine

se menține o diferență de temperatură de 13°C . În aceste condiții, vaporii se condensează pe suprafața substanței care se află la o temperatură mai coborâtă decât regiunile de sub ea. După nucleație (germinare) și mai ales, după ce creșterea cristalului s-a pornit, subrăcirea pentru locurile de condensare crește. Se creează astfel condiții din ce în ce mai favorabile creșterii cristalului.

6.1.4. NUCLEAȚIA PE GERMENELE AȘEZAT LA NIVELUL SUBSTAȚIEI DE ORIGINE

Procesele de nucleație și de creștere a cristalului sînt favorizate dacă la condițiile descrise în paragraful anterior se adaugă germenele răcit în mod controlat și așezat la nivelul suprafeței substanței de origine.

Conform figurii VI.6, în punctul A se află germenele. Între punctele D și B, subrăcirea este subcritică în raport cu centrul activi de pe pereții incintei, iar între punctele A și B, subrăcirea este favorabilă nucleației și apoi creșterii cristalului.

6.1.5. NUCLEAȚIA PRIN INVERSAREA PERIODICĂ A SUBRĂCIRII

O metodă diferită de cele descrise pînă acum, referitoare la nucleație și la creșterea cristalului, a fost propusă în lucrarea [12] și constă în inversarea periodică a subrăcirii cu scopul de a favoriza o singură nucleație (aparitia unui singur germene) și apoi dezvoltarea cristalului din germenele astfel apărut.

Urmărind figura VI.7 trebuie precizat că la început, între regiunea 1 și regiunea 2, unde se găsește substanța, se creează o diferență de temperatură pentru a se asigura în regiunea 1 o suprasaturație supracritică. În regiunea 1

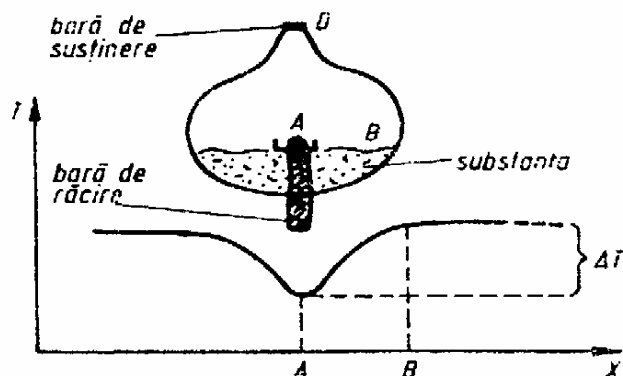


Fig. VI.6. Formarea germenului la nivelul suprafeței substanței de origine pe o porțiune răcită

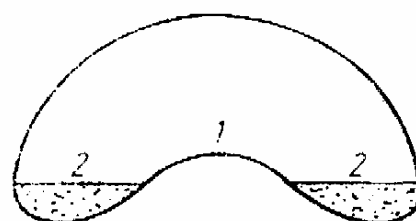


Fig. VI.7. Formarea germenului prin inversarea periodică a subrăcirii

se formează mai mulți germeni ($T_1 < T_2$). Inversînd apoi temperaturile ($T_1 > T_2$) astfel ca germenii să se evapore din regiunea 1, iar condensarea să se facă pe substanța de origine în regiunea 2, se poate alege durata acestei etape astfel ca dintre germeni să nu rămînă decît unul singur.

Procedeul se bazează pe faptul că germenii apăruiți anterior sînt diferiți în privința defectelor de structură și a dimensiunilor. Inversarea subrăcirii determină evaporarea mai întîi a germenilor mici și ai celor cu defecte, rămînînd să se evapore cei mai din urmă germeni mari și cu structură cristalină perfectă. Dintre aceștia din urmă poate fi păstrat unul singur.

Revenind la subrăcirea inițială este stimulată creșterea germenului rămas, dar în același timp apar noi germeni. O nouă inversare a subrăcirii permite înlăturarea tuturor germenilor noi apăruiți. Inversarea periodică a subrăcirii poate fi continuată pînă cînd germenele rămas din prima inversare a devenit un monocristal de dimensiuni dorite.

6.2. METODE DE CREȘTERE A CRISTALELOR DIN FAZA GAZOASĂ

6.2.1. CREȘTEREA CRISTALELOR

DIN FAZA GAZOASĂ ÎN SISTEME ÎNCHISE ȘI DESCHISE

Metodele referitoare la controlul nucleației în sisteme închise, descrise mai sus, sînt folosite implicit și la creșterea cristalelor din faza gazoasă. Aceste metode sînt preferate la creșterea monocristalelor de dimensiuni relativ mari.

Pentru creșterea cristalelor de dimensiuni mici (în particular, creșterea epitaxială pe care o vom descrie mai tîrziu) sînt preferate metodele care folo-

sesc sistemele deschise, unde transportul substanței utile se face în fluxul unui gaz rar sau în fluxul unui gaz cu care substanța reacționează chimic (fig. VI.8).

În sistemele deschise pot fi crescute relativ ușor cristale din substanțe ce disociază la temperatura de evaporare. Subrăcirea necesară germinării sau creșterii se reglează, de obicei, cu ajutorul distanței dintre locul de condensare și substanța de origine [13, 14].

Desigur, oricând poate fi realizată o răcire forțată a germenului, a cristalului în creștere, prin răcirea suportului acestora.

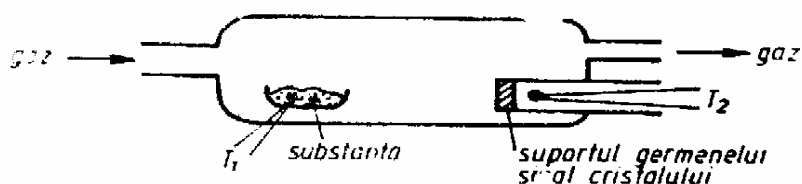


Fig. VI.8. Formarea germenului și creșterea cristalului prin transport în flux de gaze, în sisteme deschise

Creșterea în flux de gaz prezintă și dezavantajul impurificării cristalului, care se intensifică în timp. Acesta este unul din motivele pentru care este indicată creșterea doar a cristalelor mici în flux de gaz.

6.2.2. TRANSPORTUL DE MASĂ

ÎN PROCESUL CREȘTERII CRISTALELOR DIN FAZA GAZOASĂ

Procesul de creștere a cristalului poate fi reglat prin mecanismul de transport al substanței.

Cînd rata de creștere poate depăși rata de transport, controlul procesului de creștere se realizează prin mecanismul de transport.

Transportul substanței poate avea loc prin procesul de difuzie ce se supune legii I a lui Fick :

$$dM = -D \frac{d\rho}{dx} dS dt \quad (\text{VI.1})$$

unde dM este masa transportată prin suprafața dS în timpul dt , $\frac{d\rho}{dx}$ este gradientul densității de masă pe direcția x , după care se presupune că are loc transportul, iar D este coeficientul de difuzie propriu moleculelor substanței utile. Cînd faza gazoasă se poate asemăna cu gazul ideal atunci :

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \quad (\text{VI.2})$$

unde \bar{v} este viteza medie a moleculelor, iar $\bar{\lambda}$ drumul lor mediu.

Folosind (VI.2), relația (VI.1) devine :

$$dM = -\frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} m \frac{dn}{dx} dS dt \quad (\text{VI.3})$$

unde s-a făcut și substituția $\rho = nm$, n fiind concentrația moleculelor, iar m masa unei molecule.

Din teoria cinetico-moleculară a gazului ideal se cunoaște că :

$$p = nkT,$$

de unde se obține :

$$\frac{dp}{dx} = kT \frac{dn}{dx}. \quad (\text{VI.4})$$

De asemenea, se cunoaște că :

$$\bar{v} \sim \sqrt{T},$$

iar

$$\lambda \sim \frac{1}{p}.$$

Dacă difuzia este considerată ca producându-se în lungul unui tub cilindric cu raza r , atunci suprafața prin care are loc transportul de masă este $\sim r^2$.

Folosindu-ne de relațiile și condițiile redată mai sus, găsim pentru rata de transport, care este egală cu masa ce trece în unitatea de timp printr-o secțiune transversală a tubului cilindric, expresia :

$$R_{T \text{ dif}} \sim \frac{1}{p} \frac{dp}{dx} r^2. \quad (\text{VI.5})$$

Cînd în transportul substanței intervine procesul de convecție, rata transportului de masă se află apelînd la legea Poiseuille.

Considerînd că transportul are loc în lungul aceluiași tub cilindric cu raza r , rata capătă expresia :

$$R_{T \text{ conv.}} \sim \frac{1}{\eta} \frac{dp}{dx} r^4 \quad (\text{VI.6})$$

unde η este coeficientul de viscozitate al mediului gazos.

Rezultă clar din relațiile (VI.6) și (VI.5) că rata transportului prin convecție crește mult mai repede cu raza tubului decît cea a transportului prin difuzie.

Desigur, nu întotdeauna este dorită o mărire a ratei de transport. Acest aspect trebuie gîndit în corelație cu rata de creștere a cristalului. Rata de transport depășind rata de creștere poate să determine formarea unui conglomerat policristalin.

În general, relațiile (VI.5) și (VI.6) redau într-o formă simplificată problema transportului de masă. În realitate, pe lîngă procesele fizice luate în seamă de aceste relații, trebuie să se aibă în vedere și procesele chimice ce intervin la interacția gazului transportor cu substanța de origine sau cele ce intervin la suprafața cristalului în creștere pînă în momentul formării moleculei utile.

De înțelegerea completă a proceselor de transport, corelate cu procesele de creștere propriu-zisă, nu dispunem încă [1].

6.3. METODE DE CREȘTERE ORIENTATĂ A CRISTALELOR DIN TOPITURĂ

6.3.1. OBIECTIVELE METODELOR DE CREȘTERE DIN TOPITURĂ

Metodele de creștere din topitură urmăresc două obiective : obținerea unor monocristale cu structura cristalină cît mai perfectă posibil și un grad cît mai înalt de puritate pentru ca ulterioara impurificare să se facă riguros controlat.

Atingerea primului obiectiv implică înțelegerea proceselor de germinare și creștere a cristalului, care se apropie mult, calitativ, de înțelegerea prezentată în cazul creșterii cristalelor din faza gazoasă.

Realizarea celui de-al doilea obiectiv cere să se țină seamă de solubilitatea diferită a impurităților în cele două faze, lichidă și solidă.

Problema se pune diferit pentru diagramele de fază eutectică și peritectică.

În cazul diagramei eutectice (fig. VI.9 a), în apropiere de maximumul concentrației substanței de bază, unde impuritatea se găsește în concentrație mică, se observă că valoarea coeficientului de răspîndire a impurității este $k_0 < 1$. În cazul diagramei de tip peritectic, coeficientul de răspîndire este $k_0 > 1$ (fig. VI.9 b).

Dacă procesului de creștere îi este proprie diagrama eutectică, înlăturarea fazei solide în timpul tranziției de fază conduce la purificarea fazei solide. Dacă procesul de creștere se supune unei diagrame peritectice, înlăturarea porțiunii solide conduce la impurificarea acesteia.

6.3.2. METODA TRAGERII DIN TOPITURĂ (CZOCHRALSKI)

Schema de principiu a instalației folosite pentru creșterea cristalelor prin metoda Czochralski este redată în figura VI.10.

La început, este adus în contact cu topitura un germene și apoi are loc tragerea și rotirea monocristalului care crește pe acest germene din topitură. În tot timpul creșterii, monocristalul este menținut în contact cu faza lichidă.

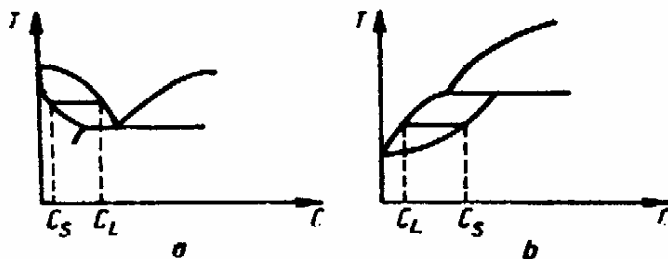


Fig. VI.9. Diagrame de fază de tip eutectic (a) și de tip peritectic (b)

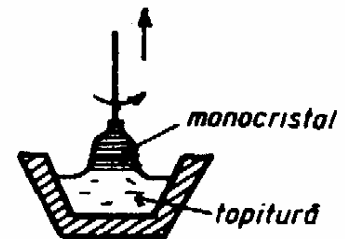


Fig. VI.10. Creșterea cristalului din topitură (Czochralski)

Creșterea monocristalului cu structură cristalină cât mai perfectă se face respectînd cîteva condiții.

a) Presupunînd că se are $k_0 < 1$, atunci lîngă frontul de cristalizare se va mări concentrația impurităților în faza lichidă în timpul creșterii (fig. VI.11).

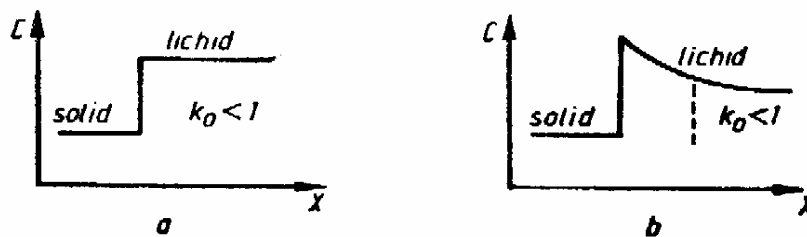


Fig. VI.11. Dependența lui C de distanța pînă la frontul cristalizării, în imediata apropiere de acest front :

a) la echilibrul celor două faze; b) în timpul tragerii monocristalului

Intrucît difuzia și convecția naturală nu sînt suficiente pentru răspîndirea uniformă a impurităților în faza lichidă, este necesară folosirea unei tehnici adecvate pentru omogenizarea acestei faze.

b) Pentru atenuarea difuziei impurităților în faza solidă dinspre frontul de cristalizare, este necesară răcirea forțată a monocristalului.

c) Pentru asigurarea unui regim termic optim de creștere a monocristalului, tragerea lui trebuie să se facă asigurînd o anumite înălțime coloanei de lichid.

6.3.2.1. DISTRIBUȚIA IMPURITĂȚILOR ÎN MONOCRISTAL

Înainte de a începe tragerea monocristalului, impuritățile au în topitură masa egală cu $C_0 m_0$. După ce a început tragerea, masa impurităților în faza lichidă, la un moment dat, este egală cu Cm , iar în faza solidă, cu $C_s m_s$.

La momentul considerat se poate scrie :

$$d(Cm) = -d(C_s m_s), \quad (\text{VI.7})$$

adică masa impurităților dispărute din faza lichidă se regăsește în faza solidă. De la relația (VI.7) se ajunge imediat la relația :

$$m dC + C dm = -m_s dC_s - C_s dm_s. \quad (\text{VI.8})$$

Neglijînd primul termen din membrul drept al relației (VI.8) se obține :

$$m dC = (C_s - C) dm \quad (\text{VI.9})$$

unde s-a luat $dm_s = -dm$, considerînd că este firesc să regăsim în masa de solid pe cea de lichid dispărută.

Relația (VI.9) poate fi adusă ușor la forma :

$$C \left(\frac{C_s}{C} - 1 \right) dm = m dC. \quad (\text{VI.10})$$

Dacă se face aproximația $\frac{C_s}{C} = k_0$, atunci (VI.10) devine :

$$C (k_0 - 1) dm = m dC, \quad (\text{VI.11})$$

de unde, prin separarea variabilelor, se obține :

$$(k_0 - 1) \frac{dm}{m} = \frac{dC}{C}. \quad (\text{VI.12})$$

Sau integrînd între valorile inițiale, cînd se avea doar topitură și valorile de la momentul considerat, vom scrie :

$$(k_0 - 1) \int_{m_0}^m \frac{dm}{m} = \int_{C_0}^C \frac{dC}{C}. \quad (\text{VI.13})$$

Integrînd se obține :

$$(k_0 - 1) \ln \frac{m}{m_0} = \ln \frac{C}{C_0}, \quad (\text{VI.14})$$

de unde rezultă :

$$C = C_0 \left(\frac{m}{m_0} \right)^{k_0 - 1}. \quad (\text{VI.15})$$

După ce se multiplică ambii membri cu k_0 și se fac substituțiile $m = m_0 - m_s$ și $k_0 C = C_s$, relația (VI.15) devine :

$$C_s = k_0 C_0 \left(1 - \frac{m_s}{m_0} \right)^{k_0 - 1} \quad (\text{VI.16})$$

Relația (VI.16) capătă o formă specială când monocristalul crescut prin metodele Stockbarger sau Bridgman păstrează aceeași secțiune transversală ca faza lichidă. Făcînd aproximația că densitățile celor două faze sînt egale, $\rho_s = \rho_L$, atunci putem face corespondențele $m_0 \sim L$, lungimea sistemului și $m_s \sim x$, lungimea fazei solide (fig. VI.12) și (VI.16) se mai poate scrie :

$$C_s = k_0 C_0 \left(1 - \frac{x}{L} \right)^{k_0 - 1} \quad (\text{VI.17})$$

Distribuția concentrației impurităților de-a lungul barei monocristalului (a fazei solide), în cele două cazuri, când $k_0 > 1$ și $k_0 < 1$, este redată în figura VI.13.

Cînd $k_0 < 1$, extragerea părții solide înainte de a se epuiza partea lichidă conduce la îmbogățirea în impuritate a părții lichide și invers, la sărăcirea în impuritate a părții solide extrase, față de topitura inițială (cînd masa întregului sistem era în faza lichidă).

Retopind partea solidă extrasă și repetînd operația de extragere doar a părții solide nou formate înainte ca partea lichidă să se epuizeze duce la o sărăcire în impuritate, și mai accentuată a noii părți solide. Și operațiile pot fi continuate pînă se obține purificarea dorită.

Trebuie însă arătat că această cale de purificare a unei substanțe nu este cea mai recomandată pentru că cere executarea multor operații. Vom vedea mai tîrziu că pentru purificare se folosește o altă cale, numită *metoda zonară*.

Cînd $k_0 > 1$, totul trebuie gîndit invers, adică partea solidă se îmbogățește în impuritate în timp ce partea lichidă sărăcește în impuritate.

Revenind la relațiile (VI.16) și (VI.17) trebuie să subliniem faptul că în practică, pe timpul tragerii monocristalului, nu se poate păstra pentru coeficientul de răspîndire valoarea k_0 , ci valoarea lui depinde de viteza de deplasare a frontului de cristalizare, precum și de alți factori.

În lucrarea [15] este dată pentru k expresia :

$$k = k_0 \frac{1}{k_0 + (1 - k_0) e^{-\frac{\delta v}{D_L} \frac{\rho_s}{\rho_L}}} \quad (\text{VI.18})$$

unde δ este grosimea stratului din vecinătatea frontului de cristalizare îmbogățit (sau sărăcit) în impuritate, v — viteza de deplasare a frontului de cristalizare, D_L — coeficientul de difuzie a impurităților în faza lichidă, iar ρ_s și ρ_L sînt densitățile de masă a fazelor solidă, respectiv lichidă.

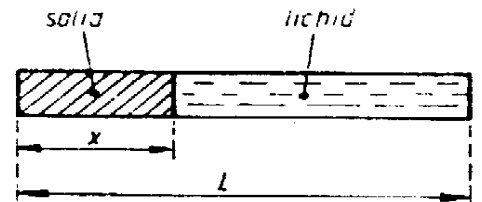


Fig. VI.12. Geometria cristalului în metoda Bridgman

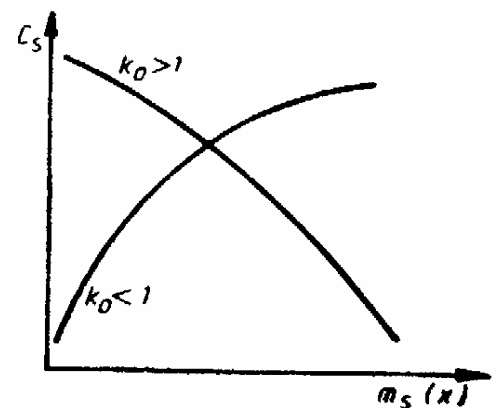


Fig. VI.13. Distribuția concentrației impurităților în cristalul crescut din topitură

Cristalele obținute prin tragere din topitură au o structură cristalină bună. Metoda poate fi folosită, așa cum arătam mai sus, la purificarea cristalului. De asemenea, aceeași metodă poate fi folosită și pentru impurificarea cristalelor, iar în funcție de viteza de tragere se pot obține cristale cu regiuni caracterizate de conductivități de tip diferit : așa se poate realiza și o joncțiune $p-n$.

6.3.2.2. REGIMUL TERMIC

AL CREȘTERII CRISTALELOR TRASE DIN TOPITURĂ

Proprietățile cristalului depind de modul în care se transferă în exterior căldura ce se degajă la frontul de cristalizare datorită, pe de o parte, solidificării, pe de altă parte, transportului dinspre topitură.

Monocristalul cedează exteriorului căldură prin conducție, cu ajutorul barei de susținere și a stratului limită ce se formează în contact cu mediul gazos ce-l înconjoară, precum și prin radiație termică. Transmiterea căldurii cu ajutorul barei de susținere poate fi în general neglijată, pentru că la scurt timp de la începerea tragerii, secțiunea transversală a barei rămâne cu mult mai mică decât a cristalului (figura VI.14). Vom considera cristalul de formă cilindrică de lungime l , de rază r , și de secțiune transversală egală cu secțiunea lichidului din fața frontului de cristalizare, și ambele egale cu secțiunea (aria) frontului de cristalizare, $S_S = S_L = S$.

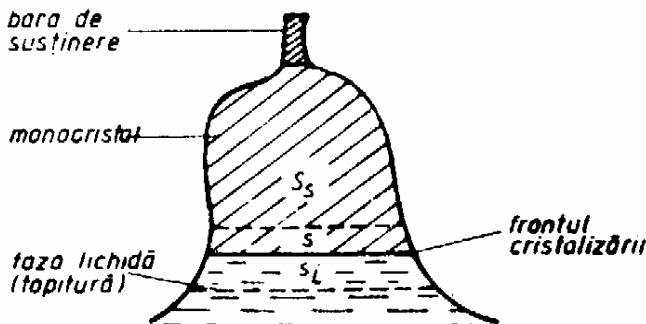


Fig. VI.14. Suprafețele prin care este transportată căldura, din apropierea frontului de cristalizare

Ținând seama de procesele ce au loc la frontul de cristalizare, amintite mai sus, se poate scrie ecuația :

$$L \frac{dm}{dt} + \lambda_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L S = \lambda_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S S. \quad (\text{VI.19})$$

Primul termen din membrul stîng reprezintă căldura degajată la solidificare, $\frac{dm}{dt}$ reprezentînd cantitatea de substanță solidificată în unitatea de timp, iar L , căldura latentă de solidificare. Al doilea termen din membrul stîng reprezintă căldura ce se propagă în lichid spre frontul de cristalizare, iar membrul drept reprezintă căldura ce se propagă în solid dinspre frontul de cristalizare în unitatea de timp. Mărimile λ_L și λ_S sînt conductivitățile termice, iar $\left(\frac{dT}{dx} \right)_L$ și $\left(\frac{dT}{dx} \right)_S$ gradientele de temperatură în cele două faze.

Observăm că putem scrie :

$$\frac{dm}{dt} = R \cdot S \cdot \rho, \quad (\text{VI.20})$$

unde R este viteza de înaintare a frontului de cristalizare, care va fi luată egală cu viteza de tragere a monocristalului și pe care o vom nota cu v , S este aria frontului de cristalizare pe care o exprimăm $S = \pi r^2$, unde r este raza monocristalului, ρ este densitatea de masă a monocristalului.

Primul termen din membrul stîng al relației (VI.19) se mai poate scrie :

$$LR\rho\pi r^2$$

sau

$$Lv\rho\pi r^2, \quad (\text{VI.21})$$

Termenul al doilea din membrul stîng poate fi pus sub forma :

$$\lambda_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L \pi r^2. \quad (\text{VI.22})$$

Căldura transmisă în solid, exprimată de membrul drept al relației (VI.19) este cedată exteriorului.

Neglijînd cantitatea de căldură cedată cu ajutorul barei de susținere, vom scrie pentru căldura transmisă prin stratul limită :

$$\alpha S' \Delta T, \quad (\text{VI.23})$$

unde α este coeficientul de schimb de căldură între solid și gaz, S' — suprafața laterală a monocristalului, care se exprimă $S' = 2\pi rl$, iar ΔT este variația de temperatură în stratul limită.

De asemenea, vom scrie pentru căldura cedată pe calea radiației termice (legea Stefan-Boltzmann) :

$$\varepsilon \sigma T^4 S' \quad (\text{VI.24})$$

unde ε este factorul de înnegrire a monocristalului, σ — constanta Stefan-Boltzmann, T — temperatura monocristalului.

Întrucît în expresia (VI.24) intră temperatura absolută la puterea a patra, ceea ce monocristalul primește de la pereții instalației prin intermediul radiației termice poate fi neglijat. Membrul drept al relației (VI.19) poate fi deci exprimat :

$$\lambda_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S S = \alpha S' \Delta T + \varepsilon \sigma T^4 S'. \quad (\text{VI.25})$$

Ținînd seamă de expresiile (VI.21) ÷ (VI.25), relația (VI.19) devine :

$$Lv\rho\pi r^2 + \lambda_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L \pi r^2 = \alpha 2\pi rl \Delta T + \varepsilon \sigma T^4 2\pi rl. \quad (\text{VI.26})$$

În regim staționar, ceea ce interesează în primul rînd este viteza de tragere. Considerînd că pe un interval de timp suficient de lung, cîmpul de temperatură păstrează în instalație aceeași distribuție, relația (VI.26) poate fi scrisă sub forma :

$$Lv\rho\pi r^2 + \lambda_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L \pi r^2 = k_0 r$$

sau

$$v = \frac{k}{r} + k'. \quad (\text{VI.27})$$

Valorile mărimilor k și k' vor depinde de procesele termice amintite mai înainte.

Relația (VI.27) stabilește că viteza de tragere depinde invers proporțional de raza monocristalului.

Metoda Czochralski permite creșterea monocristalelor cilindrice de diametre diferite, cu structură cristalină bună. Cu ajutorul acestei metode sînt crescute cristale de Si, Ge, InSb ș.a.

6.3.3. METODELE STOCKBARGER ȘI BRIDGMAN

Creșterea orientată din topitură se realizează și prin metodele Stockbarger și Bridgman.

În metoda Stockbarger, substanța se găsește într-o incintă de formă cilindrică și este deplasată pe verticală în jos, din regiunea unde sînt condiții pentru faza lichidă în regiunea unde sînt condiții pentru faza solidă, prin traversarea unui gradient și a unei variații mari de temperatură (fig. VI.15).

În metoda Bridgman se realizează o distribuție a temperaturii astfel ca numai o porțiune din substanță să fie în fază lichidă (fig. VI.16). Dacă, inițial,

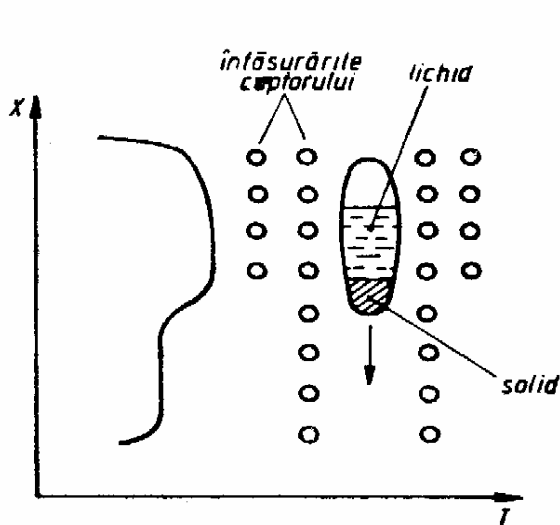


Fig. VI.15. Distribuția temperaturii în cuptor în cazul metodei Stockbarger

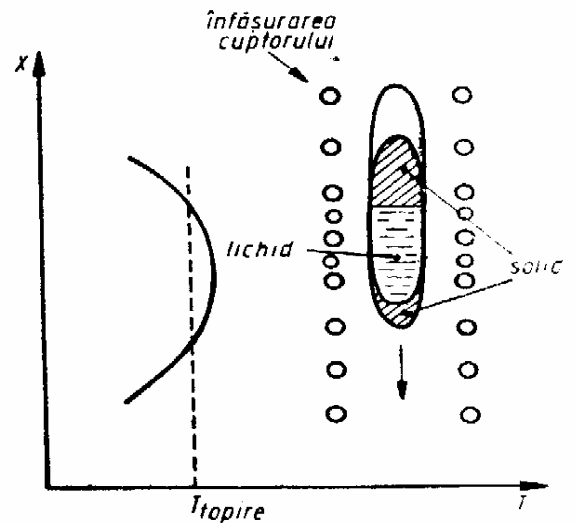


Fig. VI.16. Distribuția temperaturii în cuptor în cazul metodei Bridgman

porțiunea lichidă este la un capăt al substanței, atunci prin deplasarea în jos a incintei, porțiunea lichidă se va plimba prin substanță pînă la celălalt capăt, iar în urma ei substanța va recristaliza.

6.3.4. TOPIREA ZONARĂ

O metodă deosebită de purificare și creștere este descrisă în lucrarea [15] și constă în deplasarea de-a lungul substanței (monocristalului) a unei zone cu temperatura mai ridicată decît temperatura de topire (fig. VI.17).

Vom stabili relația dintre distribuția impurităților în partea recristalizată, în spatele zonei și lungimea acesteia din urmă. Pentru aceasta, facem ipotezele :

- a) $k_0 < 1$;
- b) difuzia impurităților în faza solidă este neglijabilă ;
- c) în zona topită se realizează omogenizarea impurificării ;
- d) $\rho_s \cong \rho_L$.

Dacă zona topită b se deplasează de-a lungul monocristalului (sau policristalului) de origine, într-un sens oarecare, cu dx , are loc topirea substanței pe același interval, iar în spatele zonei are loc recristalizarea pe un interval

egal tot cu dx . În condițiile geometrice redate în figura VI.17 și ținând seama de ipoteza d), se poate considera masa topită ca și masa necristalizată, fiecare în parte, proporțională cu dx .

Astfel, putem scrie :

$$b dC = C_0 dx - C_S dx \tag{VI.28}$$

unde avem expresia variației masei impurităților în zona lichidă b când aceasta se deplasează cu $\bar{u}x$.

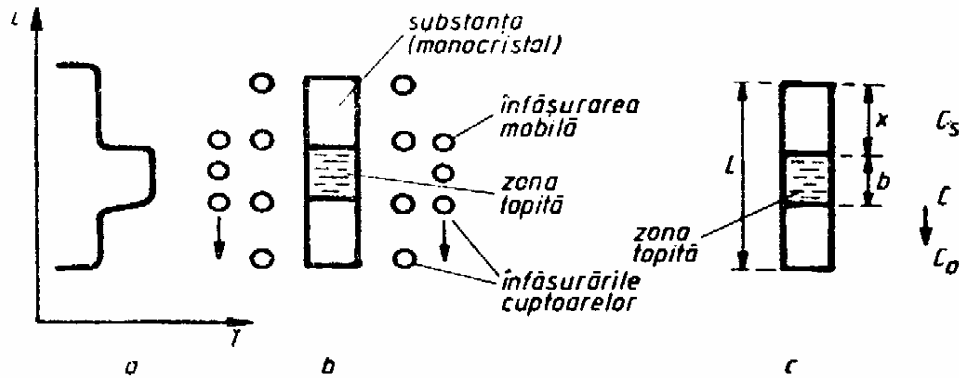


Fig. VI.17. Schema topirii zonare

În relația (VI.28), C_0 este concentrația impurităților în substanța de origine, iar C_S concentrația aceluiași tip de impurități în partea recristalizată. Făcînd substituția $C_S = k_0 C$, relația (VI.28) devine :

$$b dC = dx (C_0 - k_0 C). \tag{VI.29}$$

Facem schimbarea de variabilă $C_0 - k_0 C = y$ și se obține $-k_0 dC = dy$. Atunci putem scrie :

$$\frac{dy}{y} = - \frac{k_0}{b} dx. \tag{VI.30}$$

Efectuînd integrarea între valorile inițiale și cele de la stadiul considerat :

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{y} = - \int_0^x \frac{k_0}{b} dx,$$

se obține :

$$\ln \frac{y}{y_0} = - \frac{k_0}{b} x,$$

de unde, revenind la vechile variabile, rezultă :

$$\ln \frac{y}{y_0} = \ln \frac{C_0 - k_0 C}{C_0 - k_0 C_0} = - \frac{k_0}{b} x. \tag{VI.31}$$

De la relația (VI.31), ținînd seamă de egalitatea $C_S = k_0 C$, se trece imediat la relația :

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0}{b} x} \right] \tag{VI.32}$$

care stabilește dependența între C_S și x . În relația (VI.32), b intră ca un parametru.

Cînd $k_0 \ll 1$, iar $b \leq L$, atunci C_s tinde repede spre C_0 , întrucît $\frac{x}{b}$ devine repede $\gg 1$. Mărind pe b , C_s începe să difere mai mult de C_0 . Desigur, b nu trebuie să ajungă să fie comparabil cu L , căci atunci metoda zonară se transformă într-una din metodele descrise anterior. Zona topită se poate păstra de lungime $b \ll L$, iar metoda rămîne eficientă în privința purificării întrucît operația de retopire prin translarea zonei de-a lungul monocristalului se poate efectua ușor. Repetînd de multe ori deplasarea în același sens a zonei topite, se obține purificarea din ce în ce mai accentuată a monocristalului la unul din capete și impurificarea la celălalt capăt.

Topirea zonară poate fi folosită deci nu numai pentru purificare, ci și pentru impurificare controlată.

Metoda este folosită la obținerea monocristalelor de Si, Ge, InSb, precum și a altor combinații semiconductoare.

6.4. CREȘTEREA CRISTALELOR DIN SOLUȚII

În cazul unor substanțe (în particular, cele cu legătură ionică între atomi, cum sînt halogenurile alcaline) pot fi crescute cristale din soluție, realizată din substanța de bază și un solvent convenabil ales (de exemplu, apa).

În procesul de creștere a cristalului, rolul principal îl joacă gradientul de concentrație a moleculelor substanței de bază.

Procesul de difuzie a moleculelor ca și regimul hidrodinamic al soluției au de asemenea un rol însemnat.

La interfața cristal-soluție se găsește așa-numitul *strat de difuzie*.

Presupunînd că soluția este agitată continuu și omogenizată, atunci pentru procesul de creștere a cristalului trebuie să se ia în seamă două etape :

a) transportul de masă prin stratul de difuzie, care se supune relației :

$$J_1 = \beta (C - C_0) = \frac{D}{\delta} S (C - C_0) \quad (\text{VI.33})$$

unde J_1 este mărimea egală cu masa transportată în unitatea de timp printr-o suprafață S , egală cu a cristalului,

D — coeficientul de difuzie a moleculelor solvatului,

δ — grosimea stratului de difuzie,

C — concentrația în masa lichidului a moleculelor solvatului,

C_0 — concentrația pe fața cristalului a acelorași molecule.

b) transportul, pe fața cristalului, al moleculelor pînă la locurile unde se încorporează în cristal, și care se supune relației :

$$J_2 = K_1 S C_0 = K C_0 \quad (\text{VI.34})$$

unde J_2 are semnificație analoagă lui J_1 , iar K_1 este viteza de reacție chimică, la suprafața cristalului, a moleculelor solvatului, considerînd procesul de încorporare în cristal drept o reacție chimică.

Cele două etape nu se desfășoară cu egală intensitate. Etapa care se desfășoară mai lent este aceea care controlează procesul de creștere a cristalului.

Concepția privind procesul în sine de creștere a cristalului din faza gazoasă își păstrează în linii generale valabilitatea și în cazul creșterii din soluție.

Creșterea din soluție se realizează cu ajutorul mai multor metode. Alegerea metodei celei mai adecvate se face cu ajutorul diagramelor :

temperatură (T) — concentrație (C),

presiune (p) – concentrație (C),

presiune (p) – temperatură (T) – concentrație (C).

Foarte frecvent se folosesc diagramele $T-C$. Se întâlnesc patru situații în cazul acestor diagrame și în corelație cu acestea se aleg și metodele adecvate de creștere a cristalelor.

a) Dependența puternică a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.18). Concentrația critică C , la care începe germinarea, se atinge ușor prin răcirea soluției. Traversarea domeniului metastabil notat cu B se face deci mai simplu pe drumul C_0C unde C_0 este concentrația de echilibru. Drumul C_0C' care s-ar realiza prin adăugarea de solvat, sau evaporare, este mai puțin indicat.

b) Dependența slabă a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.19). Drumul cel mai indicat de a trece de pe curba de echilibru pe curba critică este C_0C și se realizează prin evaporare sau adăugare de solvat. Drumul C_0C' , ce ar putea fi realizat prin răcire, nu este indicat.

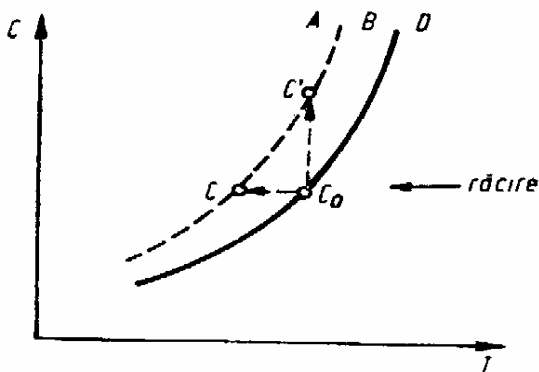


Fig. VI.18. Diagrama $C(T)$ în cazul creșterii prin răcire.

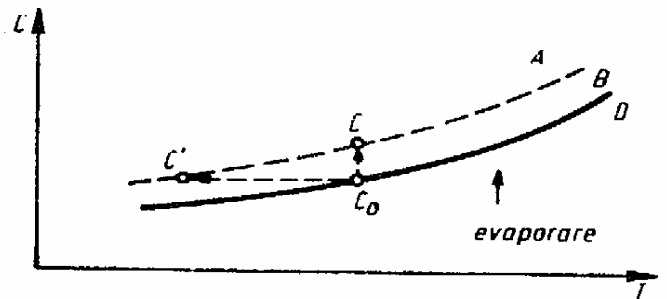


Fig. VI.19. Diagrama $C(T)$ în cazul creșterii prin evaporare

c) Dependența moderată a solubilității (concentrației de echilibru) de temperatură (fig. VI.20). Drumul cel mai indicat de urmat este C_0C care se realizează prin răcire și evaporare (sau adăugarea solvatului), simultan. Drumurile C_0C' și C_0C'' sînt mai puțin indicate.

d) Dependența inversă a solubilității de temperatură decît dependența întilnită în cazurile descrise mai sus (fig. VI.21).

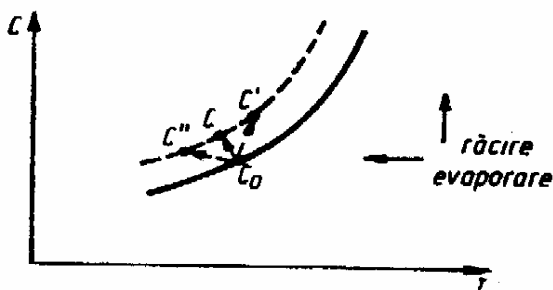


Fig. VI.20. Diagrama $C(T)$ în cazul creșterii prin răcire și evaporare simultane

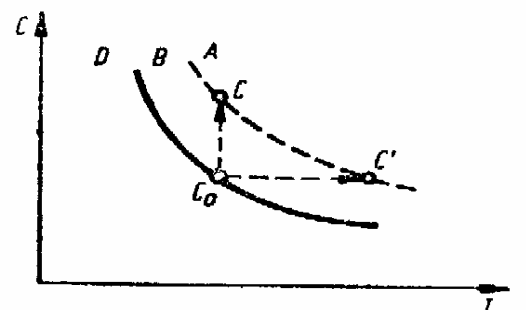


Fig. VI.21. Diagrama $C(T)$: dependența inversă

Aspectele particulare descrise mai înainte se pot repeta și aici, iar alegerea metodei va depinde de viteza de variație a concentrației de echilibru de temperatură.

În general, creșterea din soluție cere un interval mare de timp și un control permanent și riguros al proprietăților soluției.

În ultimul deceniu, metodele creșterii din soluție au fost cu atenție reconsiderate pentru că aceste metode se folosesc la cristalele cu legătură ionică, din ce în ce mai necesare în optoelectronică.

BIBLIOGRAFIE

- [1] E. Kaldis. In *Crystal Growth*. London, New York, Edit. Plenum, 1974.
- [2] E. Kaldis. *J. Phys. Chem. Solids*. **26**, 1965, p. 1701.
- [3] E. Kaldis. *J. Cryst. Growth*. **5**, 1969, p. 276.
- [4] F. Pizzarello. *J. Appl. Phys.* **25**, 1954, p. 804.
- [5] G. W. Sears. *Acta Met.* **3**, 1955, p. 367.
- [6] L. M. Rouse, E. A. D. White. *J. Cryst. Growth*. **17**, 1972, p. 117.
- [7] B. Honigmann. *Z. Elektrochem.* **58**, 1954, p. 322.
- [8] H. Dittmar, K. Neuman. *Z. Elektrochem.* **61**, 1957, p. 70.
- [9] E. Kaldis. *J. Phys. Chem. Solids*. **26**, 1965, p. 1701.
- [10] D. W. G. Ballantyne, L. M. Rouse, E. A. D. White. *J. Cryst. Growth*. **34**, 1976, p. 49.
- [11] E. Kaldis. *J. Cryst. Growth*. **5**, 1969, p. 276.
- [12] H. Scholz. In *Crystal Growth*. Pergamon Press, 1967.
- [13] R. Frederichs. *Naturwissenschaften*. **33**, 1947, p. 387 ;
Phys. Rev. **72**, 1947, p. 894.
- [14] K. F. Nielsen. In *Crystal Growth*. North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [15] W. S. Pfann. *Zone Melting*. New York, 1958.

OBȚINEREA STRATURILOR SUBȚIRI

7.1. GENERALITĂȚI

În acest capitol, ne vom ocupa de obținerea straturilor subțiri de semiconductor, metal, dielectric, prin tehnica depunerii în vid sau în atmosferă inertă, de presiune joasă.

Domeniul de presiuni în care se lucrează se întinde între 10^2 torr și 10^{-13} torr. Performanțele mijloacelor tehnice, ale pompelor folosite la obținerea vidului

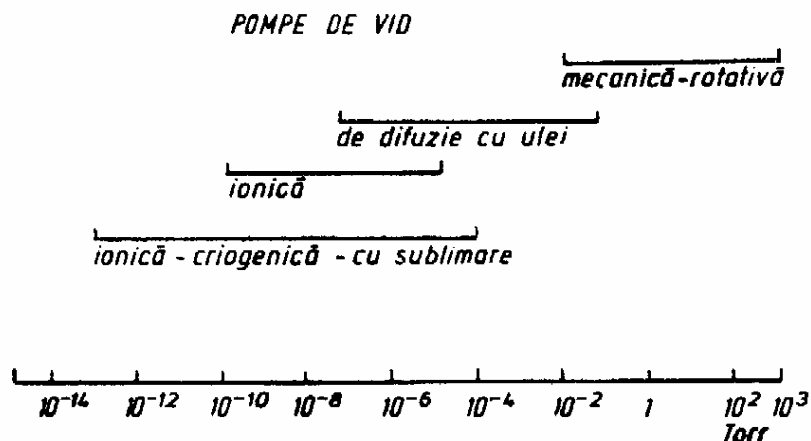


Fig. VII.1. Domeniile de funcționare ale pompelor de vid

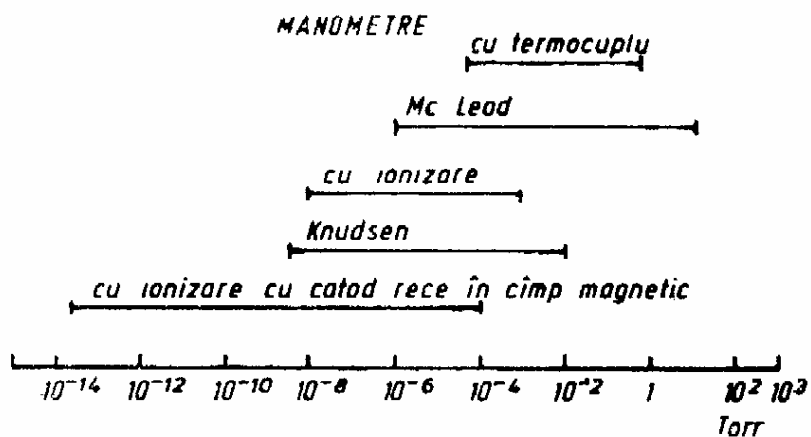


Fig. VII.2. Domeniile de funcționare ale manometrelor

sînt redată în figura VII.1. De asemenea, performanțele aparatelor de măsurare a vidului sînt redată în figura VII.2.

Instalațiile de vid folosite cel mai frecvent constau din :

- o pompă mecanică care asigură o presiune de 10^{-2} — 10^{-3} torr ;
- o pompă de difuzie cu ulei care asigură o presiune de 10^{-6} — 10^{-7} torr, cînd în instalație se găsesc și
- capcane pentru vapori ;

- un manometru (cu termocuplu sau rezistență) care funcționează în domeniul $10^{-1} \div 10^{-4}$ torr;
- un manometru (de ionizare, sau descărcare) care lucrează în domeniul $10^{-3} \div 10^{-8}$ torr;
- incinta de vidat în care se găsesc dispozitivele pentru depunerea straturilor subțiri (fig. VII.3).

În incintă se poate găsi un evaporator sau mai multe, un suport pentru substratul pe care urmează să fie depusă substanța cercetată.

Presiunea din incintă nu depinde numai de performanțele pompelor și ale capcanelor folosite, ci și de viteza de desorbție a gazelor de către suprafețele solide din incintă, în special de către evaporator și de către substanța ce se

evaporă. Pieseile solide de oțel și aluminiu au o viteză mică de desorbție și de aceea, folosirea lor la realizarea dispozitivelor din instalație este recomandabilă.

Ca în procesul de depunere să se asigure vidul necesar, pompele trebuie să aibă o viteză de evacuare mai mare de 200 l/s. De asemenea, este utilă, iar uneori absolut necesară, o încălzire prealabilă a întregii incinte pînă la 400°C .

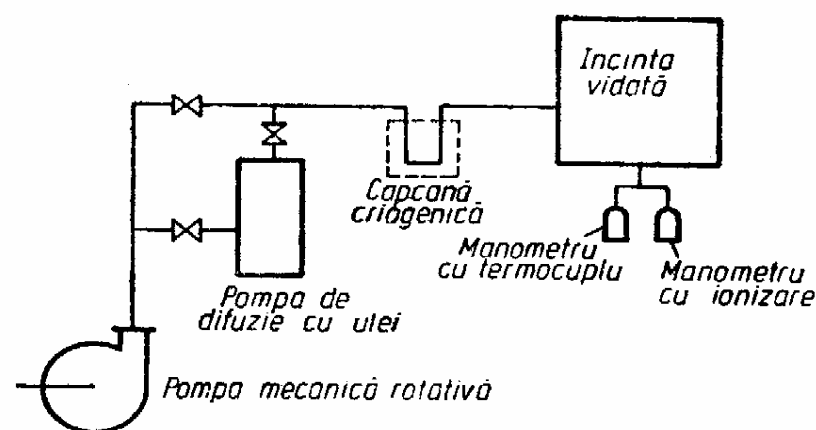


Fig. VII.3. Schema unei instalații de vid

Pentru cele mai multe din scopuri, incinta este bine să fie construită cu pereți metalici pentru că, pe de o parte, la preîncălzire eliberează doar gazele obișnuite ale atmosferei din cameră, pe de altă parte, cu excepția hidrogenului, alte gaze nu pot difuza prin pereți.

De obicei, garniturile, se realizează din elastomeri. Dar pentru vid ultraînalt sînt indicate tot garniturile metalice din cupru, indiu sau aluminiu.

În incintă se află întotdeauna și gaze reziduale care constau din vapori de apă, vapori organici, CO_2 , N_2 , H_2 , O_2 . Cu ajutorul spectrometrului de masă se determină compoziția gazelor reziduale.

Măsurarea presiunii din incintă cere o așezare determinată a manometrelor ținînd seamă de faptul că ele se pot influența reciproc, iar unele, cum sînt manometrele de ionizare, pot — la anumite valori ale presiunii — să acționeze ca pompe de vid.

7.2. DEPUNEREA STRATULUI SUBȚIRE PRIN EVAPORAREA SUBSTANȚEI

7.2.1. EVAPORAREA ȘI TRANSPORTUL SUBSTANȚEI CE CONȚINE UN SINGUR ELEMENT CHIMIC

Cînd temperatura este suficient de ridicată, substanța se evaporă ca apoi, prin răcire, să condenseze pe substrat sub forma stratului subțire [1, 2].

Între evaporator și substrat trebuie asigurată o distanță mai mică decît drumul liber mediu al moleculelor gazului rezidual din incintă (fig. VII.4).

Se cunoaște că la $p = 10^{-4}$ torr, drumul liber mediu al moleculelor din aer este $l = 51$ cm, iar la $p = 10^{-6}$ torr, este $l = 5100$ cm. Când distanța dintre evaporator și suport este $d > 50$ cm, atunci este necesar ca $p < 10^{-5}$ torr pentru a asigura transportul moleculelor, în cea mai mare parte, pînă la substrat. Frația de molecule ale substanței evaporate, împrăștiate pe moleculele gazului rezidual,

este proporțională cu $e^{-\frac{d}{l}}$, unde d este distanța dintre evaporator și substrat, iar l este drumul liber mediu.

Rata de evaporare de pe unitatea de suprafață a substanței curate este dată de expresia lui Langmuir :

$$N_e = C p_e \sqrt{\frac{1}{MT}} \text{ molecule/cm}^2 \cdot \text{s}, \quad (\text{VII.1})$$

unde C este o constantă, $p_e < 10^{-2}$ torr este presiunea de echilibru la temperatura de evaporare a substanței, T — temperatura vaporilor saturați, M — masa moleculei.

La relația Langmuir se ajunge presupunînd că n este concentrația de echilibru a moleculelor substanței ce se evaporă, iar v este viteza medie a moleculelor. Într-o direcție și un sens, statistic, se vor deplasa $\frac{1}{6} \bar{v} n$ molecule, un

număr proporțional cu N_e . Cum $\bar{v} = \sqrt{\frac{3kT}{M}}$, iar $n = \frac{p_e}{kT}$, rezultă pentru N_e expresia VII.1. Dacă înmulțim pe N_e cu M se obține masa evaporată de pe unitatea de suprafață a substanței, în unitatea de timp :

$$m_e = M \cdot N_e = C_1 p_e \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}. \quad (\text{VII.2})$$

Relația (VII.2) redă într-o altă formă rata de evaporare.

Rata de depunere pe substrat va depinde de mai mulți factori : de rata de evaporare, de împrăștierea pe moleculele gazului rezidual, de geometriile evaporatorului (sursei) și a substratului, de poziția relativă a acestora și de coeficientul de condensare.

Uniformitatea stratului depus depinde de distribuția pe suprafața substratului a ratei de depunere.

În lucrarea [3] sînt discutate cazurile cînd substratul este plan, iar evaporatoarele sînt : punctual, suprafață plană mică, plană mare, cilindrică și circulară.

Vom reda, pe scurt, cazul ideal al unei surse (evaporator) punctuale și al unui substrat plan (fig. VII.5). Considerînd că sursa emite izotrop molecule și ținînd seamă de geometriile evaporatorului și suportului, distribuția pe suprafața suportului a ratei de depunere va asculta de legea cosinusoidală a lui Knudsen : $\frac{\cos \theta}{r^2}$.

Grosimea stratului depus va respecta aceeași lege. Dacă D_0 este grosimea stratului depus la intersecția lui d cu substratul, atunci grosimea D la intersecția lui r cu substratul va fi :

$$D = D_0 \frac{\cos \theta}{r^2}$$

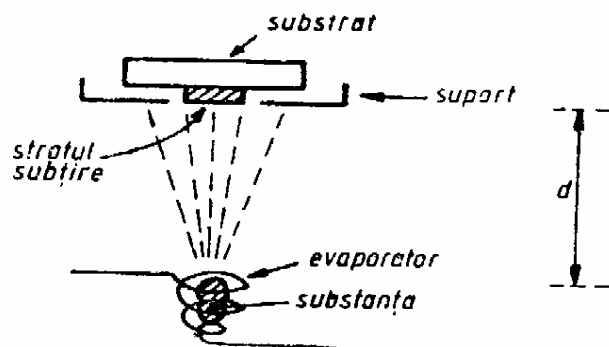


Fig. VII.4. Dispunerea schematică a evaporatorului și a suportului

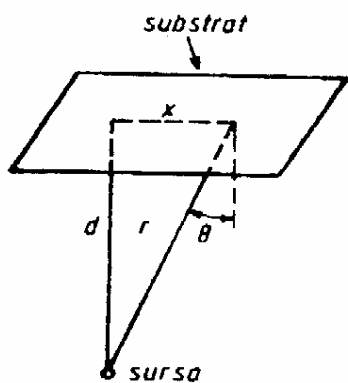


Fig. VII.5. Geometria sistemului sursă de evaporare-suport

sau

$$D = D_0 \frac{d}{r^3} = D_0 \frac{d}{(x^2 + d^2)^{3/2}} = D_0 \frac{1}{d^2 \left[1 + \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right]^{3/2}} \quad (\text{VII.3})$$

Grosimea scade cu $\sim 10\%$ la $x = \frac{d}{4}$.

Calculul de mai sus este făcut în ipoteza că substanța are același coeficient de condensare pe toată suprafața suportului.

Natura stratului depus este influențată de gazele reziduale care izbesc stratul în timpul depunerii substanței. Rezultatul depinde de posibilitatea de fixare în strat a gazelor reziduale.

7.2.2. EVAPORAREA SUBSTANȚEI CE CONȚINE MAI MULTE ELEMENTE

Elementele dintr-un compus disociază sau dintr-un aliaj se vor evaporă cu rate diferite, ceea ce va determina o compoziție a stratului diferită de a substanței de origine.

Presiunile de vapori ale elementelor în cazul unui aliaj binar vor fi diferite pentru una și aceeași temperatură a evaporatorului. Presiunea unui element ce aparține aliajului, conform legii Raoult, este egală cu a elementului în stare pură înmulțit cu fracția lui atomică în aliaj. Pe de altă parte, ținând seama de relația Langmuir, raportul ratelor de evaporare ale elementelor aparținând aliajului binar va fi :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{X_A}{X_B} \frac{p_A}{p_B} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}, \quad (\text{VII.4})$$

unde A și B sînt elementele aliajului, iar X_A și X_B sînt fracțiile lor atomice.

De la relația (VII.4) se constată abateri atît în cazul aliajelor cît, mai ales, al compușilor chimici datorită reacțiilor ce intervin între molecule cînd substanța este în stare de vapori [4].

O abatere însemnată a compoziției straturilor de la stoechiometrie se constată la compușii ce disociază ușor în timpul evaporării, în cazul folosirii unui singur evaporator.

O metodă care a condus la rezultate bune în privința asigurării stoechiometriei stratului, numită *metoda celor trei temperaturi*, a fost elaborată în lucrările [5, 6]. Metoda constă în evaporarea fiecărui element din evaporator separat, compusul formîndu-se pe suport prin reacția elementelor. Prin alegerea adecvată a temperaturilor evaporatoarelor și suportului se asigură compoziția stoechiometrică a stratului sau abaterea dorită de la stoechiometrie. Metoda se aplică și la prepararea aliajelor sub forma stratului subțire. În cele ce urmează, ne vom referi la obținerea compusului format din elementele A și B .

Folosindu-se teoria formării germenilor cristalini (a nucleației) se stabilește existența unui flux critic al moleculelor incidente pentru fiecare temperatură a suportului, cînd germenii apar spontan și invers, se stabilește existența unei temperaturi critice pentru fiecare valoare a fluxului de molecule incidente. După ce are loc formarea spontană a germenilor, fluxul de condensare atinge repede o valoare de saturație.

În figura VII.6 sînt reprezentate fluxurile de condensare F în funcție de temperatura suportului, avînd fluxurile incidente constante: $R_A = \text{const.}$, $R_B = \text{const.}$ Se observă că între temperatura critică de formare a germenilor (nucleației) substanței compuse, $T_{C(AB)}$ și temperatura critică a substanței A , T_{CA} , se formează compusul AB stoechiometric.

Între temperaturile critice ale elementelor separate, deci între T_{CA} și T_{CB} , se formează compusul AB și odată cu el, pe suport se condensează și elementul A . În acest caz, se va obține un strat cu abatere de la stoechiometrie, cu prezența surplusului elementului A .

Sub temperatura critică T_{CB} se formează compusul AB și odată cu el, se condensează pe suport elementele nereacționate A și B . Micșorînd și mai mult temperatura suportului, evident, condițiile nu mai sînt favorabile formării compusului AB , iar pe suport vor condensa în proporție din ce în ce mai mare elementele nereacționate A și B .

Condițiile cele mai bune pentru obținerea compusului AB se întîlnesc în intervalul de temperatură a suportului cuprins între T_{CA} și $T_{C(AB)}$.

În figura VII.7 sînt redat domeniile de formare pe suport a compusului stoechiometric și a compusului nestoechiometric, fie cu surplus din elementul A ,

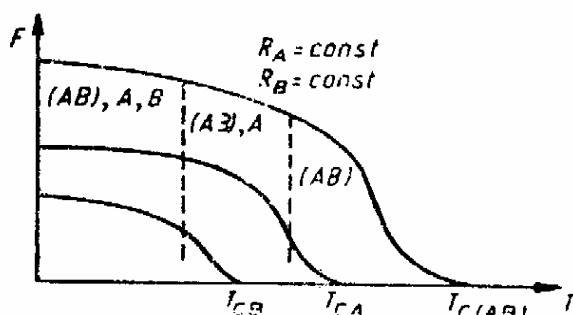


Fig. VII.6. Dependenta fluxurilor de condensare de temperatură

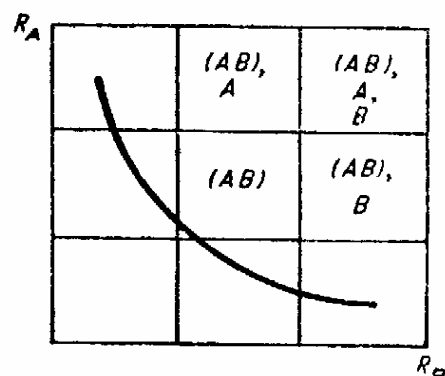


Fig. VII.7. Domeniile de formare a compusului binar stoechiometric și nestoechiometric

fie cu surplus din elementul B , fie cu surplus din ambele elemente, cînd temperatura suportului este menținută constantă, dar variază separat fluxurile incidente ale elementelor A și B . Variația fluxurilor incidente se realizează prin variația temperaturii celor două evaporatoare în care se găsesc separat elementele A și B . Întrucît temperatura evaporatoarelor și a suportului joacă rolul esențial în obținerea compoziției dorite a stratului subțire, metoda se numește a celor trei temperaturi. Curba plină din figura VII.7 reprezintă $R_A \cdot R_B = \text{const}$ și este valoarea peste care începe procesul de formare spontană a germenilor cristalului.

Se observă că în intervale relativ mari de variație a fluxurilor incidente se obține compusul stoechiometric. Mărind mult fluxul incident al elementului B , vom constata o abatere de la stoechiometrie prin îmbogățirea stratului cu elementul B . Mărind mult fluxul incident al elementului A , abaterea de la stoechiometrie va consta în îmbogățirea stratului cu elementul A . Mărind mult ambele fluxuri, vom constata alături de compusul (AB) prezența ambelor elemente nereacționate, A și B .

Metoda celor trei temperaturi permite obținerea straturilor cu compoziție stoechiometrică în intervale mari de variație a temperaturilor suportului și evaporatoarelor celor două elemente.

Metoda este în mod deosebit utilă în cazul compușilor în care unul din elemente este mult mai volatil decât celălalt sau, cu alte cuvinte, la aceeași temperatură, cele două elemente separate au presiuni de vapori mult diferite între ele.

7.3. METODE DE DEPUNERE PE CALE TERMICĂ A STRATURILOR SUBȚIRI

a) *Metoda exploziei firului.* Cea mai veche dintre metodele cunoscute constă în evaporarea substanței sub acțiunea efectului termic al unui curent mare ce trece prin substanța presată în formă de baton cilindric lung (fir). Straturile subțiri obținute conțin multe defecte structurale din cauza particulelor solide improșcate în timpul exploziei firului și a ratei mari de depunere.

b) *Metoda arcului electric.* După cum se știe, mai ales unul din electrozii arcului se evaporă, datorită proceselor de descărcare electrică. Desigur, este vorba de arc electric alimentat în curent continuu, iar metoda se folosește pentru metale greu fuzibile. Evaporarea substanțelor pe această cale și deci și depunerea straturilor sînt greu reproductibile.

c) *Metoda evaporării instantanee.* Făcînd, printr-un procedeu mecanic oarecare, ca substanța să ajungă în mod continuu dar în cantități mici în evaporator, se poate asigura evaporarea instantanee a substanței. Temperatura evaporatorului trebuie menținută relativ ridicată. Este de asemenea o metodă care nu permite controlul compoziției stratului depus.

d) *Metoda evaporării cu ajutorul laserului.* Realizînd o fereastră cu proprietățile necesare se poate asigura pătrunderea pînă la suprafața substanței din evaporator a unei raze laser de putere mare. Se obține astfel o rată mare de evaporare pentru oricare substanță dată, fiindcă temperatura ia valori de ordinul a cîtorva zeci de mii de kelvini.

e) *Metoda evaporării prin bombardare cu electroni.* Substanța poate fi evaporată dacă este bombardată cu electroni de energie mare, de ordinul a cîtorva kiloelectronvolți.

Schema de principiu a instalației, folosită la evaporarea substanțelor prin bombardare cu electroni, este redată în figura VII.8.

Configurația cîmpului electric accelerator permite, pe de o parte, accelerarea electronilor pînă la energiile necesare, iar, pe de altă parte, o formă a traiectoriilor astfel ca electronii să ajungă și să lovească suprafața substanței

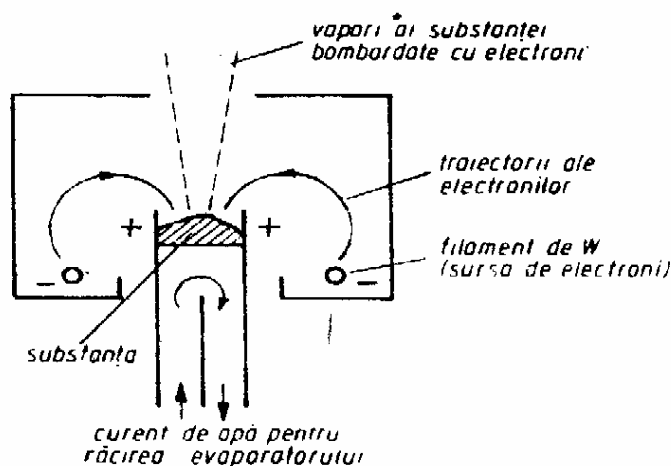


Fig. VII.8. Schema instalației de evaporare a substanței prin bombardament cu electroni

Metoda este folosită la evaporarea metalelor (substanțelor) greu fuzibile.

f) *Metoda evaporării cu ajutorul undelor electromagnetice de înaltă frecvență.* Mijloacele electronicii moderne permit ca substanța să fie supusă încălzirii cu ajutorul undelor electromagnetice de frecvențe înalte. Metoda este de asemenea indicată în cazul substanțelor care au temperatură mare de topire.

7.4. METODELE CHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE

- a) *Metoda depunerii din fază gazoasă.* Această metodă are trei variante :
- substanța evaporată într-o anumite parte a instalației este transportată prin convecție în partea instalației unde se va depune ;
 - substanța evaporată este transportată într-un regim dinamic forțat, cu ajutorul unui gaz rar, pînă în locul unde se află suportul pe care se va depune ;
 - substanța evaporată este transportată cu ajutorul unui gaz cu care reacționează : la suprafața suportului sînt condiții ca substanța să disocieze de gazul transportor și să se depună.

b) *Metoda depunerii prin electroliză.* Se cunoaște de mult timp așa-numita *metodă a galvanizării* care constă în depunerea, în procesul electrolizei, pe suport, a substanței formate dintr-un tip de ioni ai electrolitului.

O variantă modernă, în care nu se folosește cîmpul electric, constă în formarea stratului de compoziție dorită prin reacția ionilor de un tip, ai electrolitului, cu o substanță depusă în prealabil pe suport. Metoda este aplicabilă numai în cazul unui număr restrîns de substanțe care, în interacție cu ionii electrolitului, se combină cu aceștia eliberînd una din componente.

7.5. DEPUNEREA STRATURILOR SUBȚIRI PRIN PULVERIZARE CATODICĂ

Pulverizarea catodică constă în ejecția atomilor (moleculelor) din substanța supusă bombardamentului ionilor pozitivi cu energii de ordinul kiloelectron-volților.

Atomii ejectați se pot condensa sub formă de strat subțire pe substratul ales.

7.5.1. PULVERIZARE CATODICĂ ÎN INSTALAȚIE DE TIP DIODĂ

Una din instalațiile care poate fi folosită la pulverizare catodică este redată schematic în figura VII.9, în varianta diodă.

Substanța care trebuie pulverizată formează catodul, iar substratul este așezat pe anod. În spațiul dintre catod și anod, unde se află un gaz de compoziție controlată, la presiunea de $10^{-1} \div 10^{-2}$ torr, este aplicată o diferență de potențial care poate lua valori de cîțiva kilovolți. Între electrozi ia naștere o plasmă ai cărei ioni pozitivi se orientează, în cîmpul electric, spre catod. Dacă ionii au suficientă energie, vor smulge atomii din catod (substanță). O parte din atomii ejectați vor ajunge la suport și se vor depune pe acesta sub forma stratului subțire.

O mărime care trebuie cunoscută în procesul depunerii stratului este *randamentul de pulverizare*, care se definește ca numărul de atomi ejectați per ion bombardant.

Randamentul de pulverizare crește cu energia ionilor, așa cum rezultă și din figura VII.10. De asemenea, el crește cu unghiul de incidență θ , depinzînd de θ prin $(\cos \theta)^{-1}$. Randamentul depinde de masa ionului bombardant, ca și de natura substanței bombardate. Temperatura țintei va influența valoarea randamentului.

Atomii ejectați manifestă o împrăștiere mai mare a energiilor cinetice decât în cazul evaporării termice. Totodată, maximum distribuției energiilor se află la valori sensibil mai mari decât al distribuției obținute prin evaporare termică.

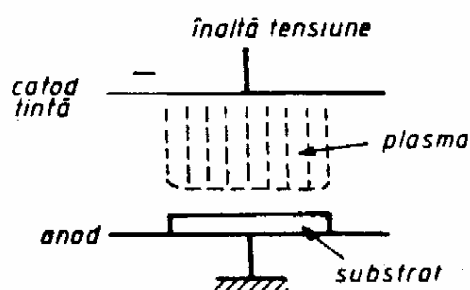


Fig. VII.9. Schema instalației tip diodă de depunere a substanței prin pulverizare catodică

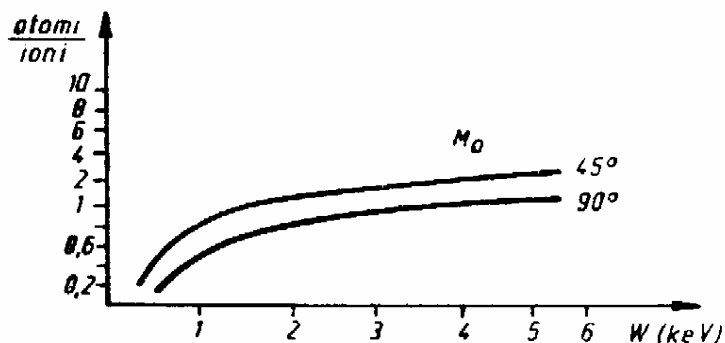


Fig. VII.10. Dependența randamentului de pulverizare de energia ionilor bombardați

7.5.2. PULVERIZARE CATODICĂ ÎN INSTALAȚIE DE TIP TRIODĂ

Pulverizarea catodică se obține într-o instalație tip triodă (fig. VII.11), în care plasma este întreținută de emisia termoelectronică a unui filament încălzit electric. Spre deosebire de tipul diodă, sistemul tip triodă permite pulverizarea la presiuni de 10^{-4} torr, iar plasma se obține pe seama tensiunii (T. A.) dintre filament și anod cu valoarea pînă la 400 V și pulverizarea țintei pe seama tensiunii înalte (Î. T.) dintre filament și țintă: plasma se menține independent de tensiunea de pulverizare [7]. Materialul țintei este pulverizat sub acțiunea ionilor pozitivi accelerați în înalta tensiune ce atinge valori de pînă la 2 kV.

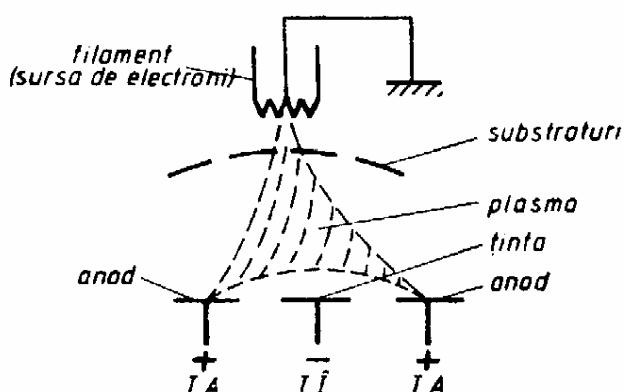


Fig. VII.11. Schema instalației tip triodă de pulverizare catodică

BIBLIOGRAFIE

- [1] K. L. Chopra. *Thin Film Phenomena*. Mc Graw Hill, New York, 1969.
- [2] I. Spinulescu. *Fizica straturilor subțiri*. Editura științifică, 1975.
- [3] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*. New York, 1956.
- [4] G. Zinmeister. *Vakuum Technik*. 8, 1964, p. 223.
- [5] K. G. Günther. *Naturforsch.* 13 a, 1958, p. 1081.
- [6] K. G. Günther. În *The Use of Thin Films in Physical Investigations*. New York, 1966.
- [7] A. M. Manolescu. Teză de doctorat. București, 1978.

CAPITOLUL VIII

SEMICONDUCTORII NECRISTALINI

8.1. OBSERVAȚII GENERALE

În mod obișnuit, noțiunea de semiconductor este asociată cu starea cristalină a solidului. Comportarea purtătorilor de sarcină în câmpul cristalin periodic a fost intens studiată, iar rezultatele obținute permit nu numai explicarea fenomenelor fizice, ci și prezicerea proprietăților unor noi materiale semiconductoare.

Fenomenul de „semiconducție“ este, în general, legat de interacțiunea covalentă între atomi. Dacă, într-adevăr, așa stau lucrurile, atunci fenomenul de „semiconducție“ ar trebui să apară nu numai în cazul materialelor cristaline, ci și în cazul substanțelor care nu au o structură cristalină regulată, dar în care predomină legătura chimică covalentă. Este cunoscut și verificat faptul că în multe substanțe se păstrează ordinea în apropiere și deci și legătura covalentă, atunci când se află în fază necristalină. Aceste materiale, deși nu au structură cristalină periodică, au totuși proprietăți fizice specifice semiconductoarelor. Din aceste motive, unele substanțe care nu au o structură cristalină, dar în care predomină legătura chimică covalentă, pot fi incluse în grupa materialelor semiconductoare.

Noțiunea de *amorf* presupune lipsa oricărei ordini atât în apropiere cât și la distanță. O astfel de situație se poate realiza numai dacă energia de legătură între atomi sau molecule este mai mică decât energia de agitație termică. Această stare caracterizată prin lipsă totală de ordine se poate găsi la gaze și mai puțin, la lichidele moleculare unde predomină legăturile chimice de tip Van der Waals. Din acest punct de vedere, orice metal care se află într-o stare termodinamică stabilă, nu poate fi lipsit de structură în apropiere, deoarece în stare solidă, și cu atât mai mult în stare lichidă, se păstrează legătura chimică metalică, asigurată de electronii delocalizați. Situații similare putem găsi și în cazul solidelor în care predomină legătura chimică covalentă sau ionică.

Dacă condițiile de presiune și temperatură sînt îndeplinite pentru realizarea stării solide, atunci structura internă se modifică pînă cînd energia liberă atinge o valoare minimă, corespunzătoare stării de echilibru termodinamic. Este cunoscut faptul că în general, energia liberă $F = W - TS$ (W — energia internă, T — temperatura absolută, S — entropia) poate avea mai multe minime, în funcție de parametri care determină structura internă. Starea care corespunde minimului absolut al energiei libere se numește *stare stabilă de echilibru*. În cazul solidelor, această stare corespunde stării *cristaline*. Stările care corespund unor minime relative ale energiei libere se numesc *stări metastabile de echilibru* și în cazul solidelor, ele corespund stărilor *amorse*. Pentru realizarea stărilor metastabile trebuie îndeplinite condiții speciale. Prin urmare, stările metastabile se realizează mai greu și durează mai puțin timp, suferind un proces continuu de trecere în starea cristalină stabilă. Există și cazuri în care

viteza de trecere dintr-o stare metastabilă în starea stabilă este atât de mică încît corpul poate fi socotit amorf în decursul unor intervale de timp foarte mari.

O proprietate macroscopică caracteristică a corpurilor amorfe este *izotropia* lor, adică independența proprietăților electrice, optice și mecanice de direcție. Studiile de structură efectuate cu ajutorul razelor X au arătat că această izotropie nu se extinde însă pînă la scară microscopică decît cel mult în cazul gazelor. Atît în cazul lichidelor cît și în cazul solidelor amorfe s-a constatat că mici regiuni de substanță au o structură cristalină, care variază foarte rapid pe distanțe de ordinul a cîtorva constante ale rețelei. Prin urmare, dacă ne fixăm atenția asupra unui anumit atom, vecinii săi apropiați sînt distribuiți în mod regulat pe nodurile unui mic fragment de rețea, în timp ce vecinii ceva mai îndepărtați au o așezare dezordonată [1—4]. În acest caz se spune că există o *ordine locală*, dar nu există și o *ordine la distanță*. Dispariția ordinii la distanță este echivalentă cu apariția defectelor structurale. Formarea stării amorfe se poate ușor înțelege dacă urmărim procesele fizice care au loc într-un cristal supus încălzirii termice. Pe măsura creșterii temperaturii, concentrația defectelor structurale crește și astfel, ordinea la distanță este din ce în ce mai mult perturbată pînă se ajunge la apariția stării lichide. Din acest punct de vedere, defectele structurale pot da o privire de ansamblu asupra întregii game de stări de agregare.

Remarcăm faptul că structura policristalină a solidelor nu trebuie confundată cu starea amorfă, deși se află în stare termodinamică metastabilă și este izotropă din punct de vedere macroscopic. Deosebirea între cele două stări constă în faptul că la amorfii, regiunile cu o structură „cristalină” sînt foarte mici (conțin cam 10—20 atomi), în timp ce la solidele policristaline, sînt mult mai mari (conțin mai mult de 10^3 atomi) și mai stabile. Menținerea un timp îndelungat a stărilor metastabile, specifice corpurilor amorfe, se explică prin faptul că trecerea spre stările cristaline stabile implică rearanjări la scară atomică, care necesită o energie destul de mare. Dacă nu furnizăm această energie din exterior, rearanjările nu se fac decît pe seama energiei de agitație termică și dacă aceasta este insuficientă, ele necesită un timp îndelungat. De multe ori, durata rearanjărilor este de ordinul lunilor sau anilor și practic, pot fi neglijate. Numai în acest fel se poate explica și înțelege persistența stării metastabile specifice structurilor amorfe.

Prin urmare, cu elementele precizate mai sus, putem defini *starea amorfă* ca fiind o formă izotropă a stării condensate, caracterizată prin absența ordinii la distanță și prin prezența ordinii locale care scade rapid pe parcursul a cîtorva constante de rețea (5—10 Å).

O categorie specială a corpurilor amorfe o formează substanțele denumite *sticle*. Așa cum am văzut, în orice substanță amorfă există un oarecare grad de ordine locală, adică un început de rețea cristalină. Starea sticloasă a substanțelor se caracterizează prin aceea că această ordine este mult mai bine scoasă în relief atunci cînd se compară cu aceleași substanțe în stare cristalizată. Starea sticloasă se poate considera ca o stare intermediară între lichid și cristal. De lichid o apropie lipsa ordinii la distanță și așezarea dezordonată a atomilor sau a grupurilor de atomi, iar de cristal o apropie multe proprietăți mecanice specifice corpului solid. Spre deosebire de cristal, sticlele sînt izotrope.

Multe din substanțele amorfe au proprietăți specifice semiconductorilor cristalini. Este dificil de făcut o clasificare a substanțelor amorfe. În literatură, toate substanțele amorfe care au proprietăți specifice semiconductorilor sînt reunite sub denumirea de *semiconductori necristalini* (SNC).

8.2. METODE DE PENTRU OBTINEREA SNC

Numărul semiconductorilor amorfii este practic nelimitat, deoarece structura dezordonată a acestora facilitează existența în starea metastabilă atât a compozițiilor nestoechiometrice cât și a multor combinații care nu au corespondenți cu structură cristalină. În principiu, pentru a obține un SNC este necesar ca starea metastabilă să fie „înghețată” prin modificarea unui parametru termodinamic (temperatura, presiunea etc.) sau prin scoaterea cristallului din starea stabilă prin modificarea energiei interne, ca în cazul amorfizării solidelor prin bombardarea cu particule de energii mari.

Clasificarea metodelor de preparare a SNC este prezentată în tabelul VIII.1 și este făcută în funcție de faza din care provine semiconductorul amorf [5].

Tabelul VIII.1

<p>Vapori → SNC</p> <p><i>Straturi subțiri</i></p>	<p>Evaporare termică</p> <p>Pulverizare catodică</p> <p>Pulverizare în plasmă</p> <p>Depuneri electrochimice</p>
<p>Lichid → SNC</p> <p><i>Sticle</i></p>	<p>Răcire rapidă</p>
<p>Solid → SNC</p> <p><i>Solid amorfizat</i></p>	<p>Bombardare cu particule</p> <p>Oxidare</p> <p>Reacții chimice</p> <p>Tranziții de fază</p>

În continuare, vom examina metodele de obținere a straturilor subțiri amorse și a sticlelor, urmînd ca amorfizarea prin bombardare cu particule de energii mari să fie analizată în capitolul XIII.

8.2.1. OBTINEREA STRATURILOR SUBȚIRI AMORFE

Pentru obținerea straturilor subțiri amorse se utilizează procedeul condensării vaporilor pe suporti suprarăciți. Nu întîmplător, multe substanțe amorse se pot găsi numai sub formă de straturi subțiri. Din această grupă de materiale fac parte o serie de semiconductori din grupa a IV-a, ca Ge și Si și compușii semiconductori de tip A^{III}B^V. Sînt cunoscute și materiale a căror stare amorfă este foarte stabilă, de exemplu AsS₃. Pentru obținerea monocristalelor de AsS₃ este necesar ca viteza de răcire a topiturii să fie foarte mică.

Împărțirea substanțelor amorse în sticle și straturi subțiri este determinată de o serie de particularități specifice unui grup sau altul de materiale. Starea sticloasă se poate obține numai printr-o răcire corespunzătoare a fazei lichide, iar probele masive care se obțin au proprietăți fizico-chimice bine definite. Caracteristic pentru sticle este faptul că pot fi trecute din fază solidă în fază lichidă și invers, fără ca proprietățile fizico-chimice ale fazei solide să se modifice. În cazul straturilor subțiri amorse, o astfel de posibilitate este total

exclusă și din acest motiv, ele trebuie analizate ca o stare deosebită a fazei solide, care are proprietăți fizice ce se deosebesc esențial de cele corespunzătoare fazei cristaline.

Cu toate că suprarăcirea suportilor în procesul de condensare a vaporilor joacă un rol important în obținerea straturilor subțiri amorfe, există și alți factori ca : natura suportului condensor, viteza de evaporare, distanța dintre evaporator și condensor etc., care pot influența considerabil proprietățile fizice ale structurii amorfe.

Pentru obținerea straturilor subțiri cu o structură amorfă este necesar ca viteza de formare a germenilor să fie mare pentru o temperatură a suportului condensor bine definită, astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți la suprafață să fie mică. În multe situații practice, rolul hotărâtor în formarea stratului amorf poate să-l joace fie viteza mare de formare a germenilor, fie suprarăcirea suportului condensor. De aici rezultă că procesul de formare a straturilor subțiri amorfe poate să aibă loc pe două căi.

În primul caz, pe suport condensează germeni deja formați în faza gazoasă, al căror număr este foarte mare. Odată adsorbiți, acești germeni au o mobilitate foarte mică pe suprafața condensoului. Concomitent, are loc și procesul de adsorbție a atomilor care au o mobilitate mare, la suprafața condensoului și în urma unui număr finit de deplasări, pot asigura ordinea locală în structura stratului amorf.

A doua cale de formare a straturilor subțiri amorfe constă în condensarea atomilor direct în punctele unde au ajuns la suprafața suportului condensor. Evident, pentru aceasta este necesar ca viteza de evaporare să nu fie prea mare, iar temperatura suportului trebuie să fie scăzută astfel încât mobilitatea atomilor adsorbiți la suprafață să fie foarte mică. Uneori, pentru a micșora mobilitatea atomilor adsorbiți, condensarea se realizează în atmosferă de gaz rar.

Legătura chimică poate influența considerabil procesul de formare a straturilor subțiri amorfe. De exemplu, pentru cristalele covalente, numărul de coordinație Z (pentru germaniu, $Z=4$) este mai mic decât al metalelor. Prin urmare, atomii condensați la întimplare trebuie să se deplaseze la distanțe mult mai mari pentru a forma o structură cristalină. Coeficientul de împachetare a metalelor cât și numărul de coordinație sînt mai mari (de exemplu, pentru Al, Fe, Ag, Pb etc. avem coeficientul de împachetare egal cu 74,04% iar $Z=12$) și din aceste motive, numărul de vecini de ordinul întâi al fiecărui atom din cristal nu diferă prea mult de numărul vecinilor din faza condensată pe suport. În plus, energiile de adsorbție și desorbție a atomilor de metal sînt mai mici decât în cazul substanțelor covalente. Datorită acestui fapt, atomii metalelor au mobilități mult mai mari pe suprafața suportului condensor și deci cristalizarea va fi mult ușurată.

Condițiile necesare pentru obținerea straturilor subțiri amorfe, așa cum sînt prezentate mai sus, au un caracter cu totul calitativ și nu pot fi precizate cantitativ. Structura amorfă a straturilor subțiri este influențată de mulți parametri fizico-chimici și numai așa se poate explica de ce rezultatele experimentale diferă de la un autor la altul.

Uneori, pentru a stabili un criteriu de formare a structurilor amorfe, se introduce *factorul de suprarăcire*, definit prin relația :

$$S_R = \frac{T_l - T_s}{T_l} \quad (\text{VIII.1})$$

unde T_l este temperatura de topire a substanței, iar T_s este temperatura suportului condensor. De exemplu, carbonul condensează sub formă de straturi

subțiri amorfe dacă $S_R=0,92$, în timp ce pentru metalele cu temperatura de topire $T_t=1500$ K, când factorul de suprarăcire este $S_R \approx 0,8$, straturile care se obțin prin condensare au o structură policristalină. Pentru a obține straturi subțiri amorfe, este necesar ca $S_R \approx 0,9$, lucru care se poate realiza printr-o răcire controlată a suportului condensor.

Prin introducerea noțiunii de stabilitate termică a fazei amorfe, în [6] se încearcă o clasificare a substanțelor. În acest scop, *stabilitatea termică a straturilor subțiri amorfe* este definită prin relația :

$$S_T = \frac{\theta}{T_t} \quad (\text{VIII.2})$$

unde θ este temperatura suportului condensor, mai sus de care nu se pot obține structuri amorfe, iar T_t este temperatura de topire a materialului respectiv. O astfel de clasificare nu este utilă întotdeauna și prezintă o serie de contradicții interne. Stabilitatea fazei amorfe depinde de mulți factori care pot varia de la o substanță la alta și care sînt greu de controlat. De exemplu, din multe observații experimentale s-a constatat că viteza de formare a germenilor la suprafața suportului condensor poate influența considerabil structura straturilor subțiri. Cu cît viteza de evaporare este mai mare, cu atît este mai mare și viteza de formare a germenilor, iar straturile subțiri care se obțin au o structură mai apropiată de starea amorfă.

8.2.2. OBTINEREA SEMICONDUCTORILOR STICLOȘI

Atît natura cît și particularitățile specifice stării sticloase pot fi înțelese dacă urmărim modificarea mărimilor termodinamice în procesul de solidificare a topiturii. În figura VIII.1 este prezentată variația entalpiei în cazul topiturii cu coeficient de viscozitate mic, care cristalizează normal (curba ABCD). Ramura AB a dependenței $H=f(T)$ corespunde fazei lichide, iar CD – fazei solide. Discontinuitatea BC corespunde variației entalpiei ΔH în procesul izotermic de trecere din fază lichidă în fază cristalină.

Variația entalpiei $H=f(T)$ în cazul formării stării sticloase este reprezentată prin curba ABEG. Această dependență, specifică sticlelor, se caracterizează prin absența saltului de entalpie la temperatura de cristalizare, T_s . Solidificarea sticlei are loc în intervalul de temperatură $T_s - T_f$, unde entalpia scade lent odată cu scăderea temperaturii. După atingerea temperaturii de solidificare a sticlei, T_f , panta dreptei $H=f(T)$ se modifică, iar segmentul EG corespunde variației entalpiei la răcirea sticlei. Prin urmare, pentru sistemele sticloase este specifică particularitatea că solidificarea se realizează într-un interval de temperaturi, $(T_s - T_f)$. Această comportare este asemănătoare cu cea care se observă la cristalizarea soluțiilor solide omogene. La temperatura de topire T_s , entalpia sticlei este mai mare cu ΔH (căldura de cristalizare) decît entalpia cristalului și această diferență crește în continuare, deoarece

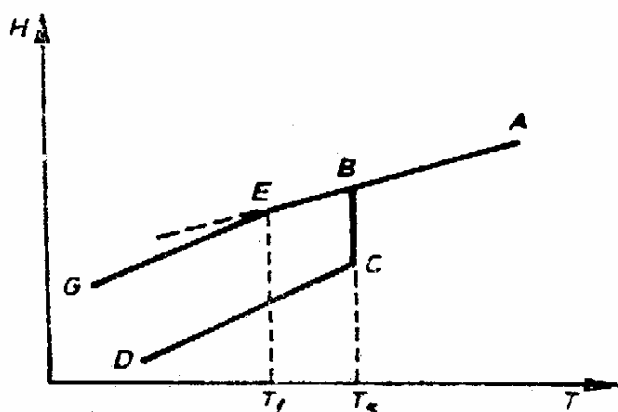


Fig. VIII.1. Dependenta entalpiei de temperatură pentru substanțele cristaline (curba ABCD) și sticloase (curba ABEG)

panta dependenței $H=f(T)$ în fază lichidă este mai mică, decât în fază solidă sau sticloasă. Prin urmare, sticla este un sistem în fază metastabilă pentru care minimul energiei interne nu este caracteristic.

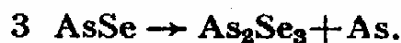
Posibilitatea formării sticlelor în sisteme simple sau complexe se poate corela cu unele particularități ale stării cristaline. Sînt cristale în care predomină două tipuri de legături chimice. În momentul cînd se topesc, se formează lichide vîscoase care împiedică apoi cristalizarea normală. De exemplu, pentru Se s-a găsit experimental că temperatura de topire ($T_f=220^\circ\text{C}$) corespunde ruperii legăturilor chimice de tip Van der Waals dintre lanțurile formate de atomii de seleniu, între care există legături chimice covalente puternice. Un al doilea punct de topire nu se mai observă, iar legăturile covalente între atomii de Se se păstrează și în faza gazoasă prin formarea de complecși moleculari (Se_7 , Se_{12} etc.). Aceste particularități chimico-structurale ale Se sînt caracteristice pentru substanțele care pot forma sisteme sticloase.

Așa cum putem remarca din figura VIII.2, pozițiile elementelor din sistemul periodic care pot forma sticle coincid practic cu cele ale elementelor care au proprietăți semiconductoare. Elementele caracteristice C și N din grupele IV și respectiv V, împreună cu H din grupa I, sînt componentele de bază în polimerii organici, unde legătura chimică între atomi este în principal covalentă. Polimerii organici care nu conțin metale au, de regulă, proprietăți specifice dielectricilor.

Borul, aluminiul, siliciul și fosforul formează sticle în combinație cu oxigenul. În acest caz, avem oxizi tipici ca SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 care formează sticle cu legătură între atomi destul de puternică (≈ 100 kcal/mol), fiind mai mult de 50% covalentă. Este cunoscut faptul că oxizii puri ai metalelor de tranziție sînt izolatori, iar cînd prezintă abateri de la stoechiometrie devin semiconductori; astfel cei bogăți în metal sau oxigen devin semiconductori de tip n și respectiv, p .

Fosforul, siliciul și borul pot forma sticle și cu analogii oxigenului (S, Se, Te). Aceste sticle sînt instabile la umiditatea aerului. Higroscopicitatea lor crește după seria: $\text{P} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{Al}$.

În sistemele binare cu compoziție stoechiometrică, formarea sticlelor este foarte mult îngreunată. Astfel, în sistemul germaniu-seleniu, se pot ușor obține sticle din aliajele cu compozițiile GeSe_4 , GeSe_{10} , GeSe_{20} etc., care sînt bogate în seleniu. Aliajul cu compoziția stoechiometrică GeSe_2 nu se poate obține sub formă de sticlă. Sticlele cu compoziție stoechiometrică au o stabilitate chimică și termică foarte bună. Sistemul sticulos As-Se se poate obține numai prin evaporarea termică în vid a compoziției stoechiometrice As_2Se_3 . Dacă se evaporă AsSe , atunci acest compus se descompune conform ecuației:



S-a constatat că dacă numărul componentelor în aliaj crește, atunci crește și capacitatea acestuia de a forma sticla. Cu cît este mai complicată compoziția aliajului, cu atît este mai variată așezarea spațială a unităților structurale și deci, și formarea fazelor cristaline. De exemplu, în sistemele chalcogenoide

	I	II	III	IV	V	VI
	H					
		Be	B	C	N	O
		Al	Si	P	S	
..... 1		Ga	Ge	As	Se	
--- 2		In	Sn	Sb	Te	
— 3		Tl	Pb	Bi		

Fig. VIII.2. Elementele sistemului periodic care intră în compoziția polimerilor organici (1) și a sticlelor oxidice (2) și chalcogenoide (3)

ternare, există domenii destul de largi în care se pot forma sticle. În acest sens pot fi amintite sistemele: Ge-P-Se; Ge-As-S; Ge-As-Se; As-S-Se; P-As-Se. Legătura chimică între atomii elementelor care formează aceste sticle este practic covalentă. În figura VIII.3 sînt indicate regiunile de formare a stării sticloase în sistemele Ge-P-S, Ge-P-Se- și G-P-Te.

Pentru sinteza compușilor semiconductori sticloși sînt utilizate substanțe elementare cu un înalt grad de puritate. Regimul de sinteză diferă de la un compus la altul și depinde de o serie de factori ca: temperaturile de topire ale componentelor, tensiunile vaporilor etc. Dacă temperatura de sinteză nu este mai mare de 1000°C , atunci sinteza se poate realiza în fiole de cuarț vidate (10^{-9} torr). De exemplu, la aliajele de tipul As-Se, As-S, As-S-Se, As-S-Tl, As-Se-Tl, sinteza se poate realiza la temperatura de 700°C , timp de 5–10 ore. În timpul sintezei, fiola trebuie agitată mecanic pentru a se realiza o bună omogenizare a compusului.

Aliajele sticloase care conțin Ge necesită o temperatură de sinteză mai ridicată ($900-950^{\circ}\text{C}$).

Regimul de răcire a aliajelor sticloase este foarte important și diferă de la un compus la altul. În principiu, se pot obține lingouri sticloase omogene printr-o suprarăcire rapidă a fazei lichide. În acest scop, fiola care se află la o temperatură mai mare decît temperatura T_m de topire a aliajului (fig. VIII.4) se introduce rapid într-un amestec de apă cu gheață. Astfel se procedează pentru obținerea multor semiconductori sticloși [8]. Dacă răcirea aliajului este rapidă, cinetica de cristalizare este foarte lentă și faza solidă care se obține are o structură amorfă. Această comportare se poate ilustra prin diagramele de transformare temperatură-timp ($T-T-T$), prezentate schematic în figura VIII.4. Cele două curbe în formă de C reprezintă locul geometric al punctelor pentru care cristalizarea este abia detectabilă (1% cristal) sau cînd cristalizarea este realizată aproape în întregime (99% cristal).

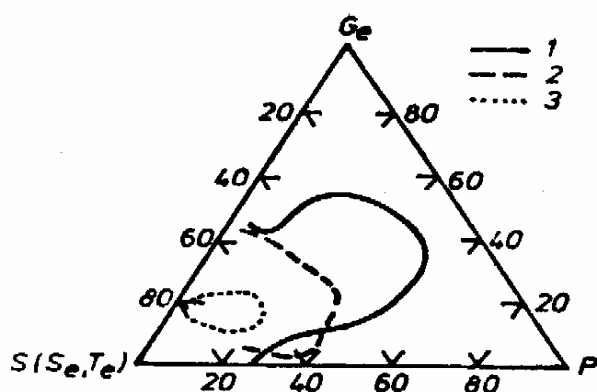


Fig. VIII.3. Regiunile de formare a sticlelor în sistemele P-Ge-S (1) P-Ge-Se (2) și P-Ge-Te (3) [7]

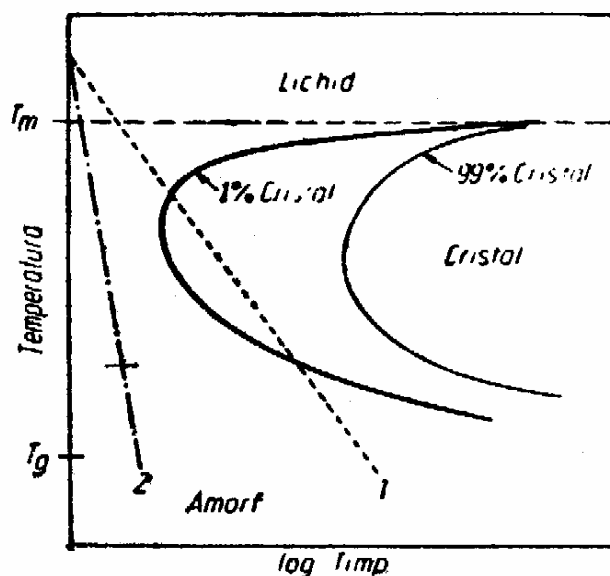


Fig. VIII.4. Reprezentarea schematică a diagramei de transformare timp-temperatură ($T-T-T$) a unui aliaj necristalin. Dacă răcirea este lentă (dreapta 1), atunci faza solidă care se obține este parțial cristalizată, iar cînd răcirea este mai rapidă (reapta 2), faza solidă are o structură amorfă.

8.3. IMPORTANȚA ORDINII LOCALE ÎN CINETICA FENOMENELOR DE TRANSPORT LA SEMICONDUCTORII NECRISTALINI

Structura energetică a semiconductorilor cristalini s-a putut explica cu ajutorul mecanicii cuantice, în ipoteza că atomii (sau grupurile de atomi) care formează starea condensată se află în nodurile unei rețele cristaline. Prin urmare, teoria clasică a solidului este dezvoltată în ipoteza că ordinea la distanță se păstrează. Rezultatele obținute au permis nu numai explicarea unor proprietăți optice și electrice ale solidului, ci sînt utilizate și pentru înțelegerea și construirea multor tipuri de dispozitive electronice. De exemplu, gruparea stărilor energetice ale electronilor în zone energetice despărțite prin intervale energetice interzise este o consecință directă a simetriei cristalinelor.

Ce se întîmplă cu zonele de energie cînd un corp trece din faza cristalină în faza amorfă? Dacă ordinea la distanță joacă un rol esențial în fenomenele de transport, atunci trecerea din faza cristalină în faza amorfă ar trebui să determine modificări drastice ale parametrilor electrice, de exemplu, a conductivității electrice.

În figura VIII.5 este prezentată dependența rezistivității de temperatură pentru diferite materiale (metale sau semiconductori) într-un domeniu mare de temperaturi, iar punctele de trecere din faza cristalină (cu ordine la distanță) în faza lichidă (fără ordine la distanță) sînt marcate prin săgeți. În primul rînd, observăm că rezistivitatea nu se modifică esențial odată cu modificarea ordinii la distanță. În al doilea rînd, remarcăm că energia de activare a conducției la o serie de semiconductori, de exemplu, Se, CdTe, HgTe, rămîne aceeași prin trecerea de la faza cristalină la cea lichidă. Aceste rezultate

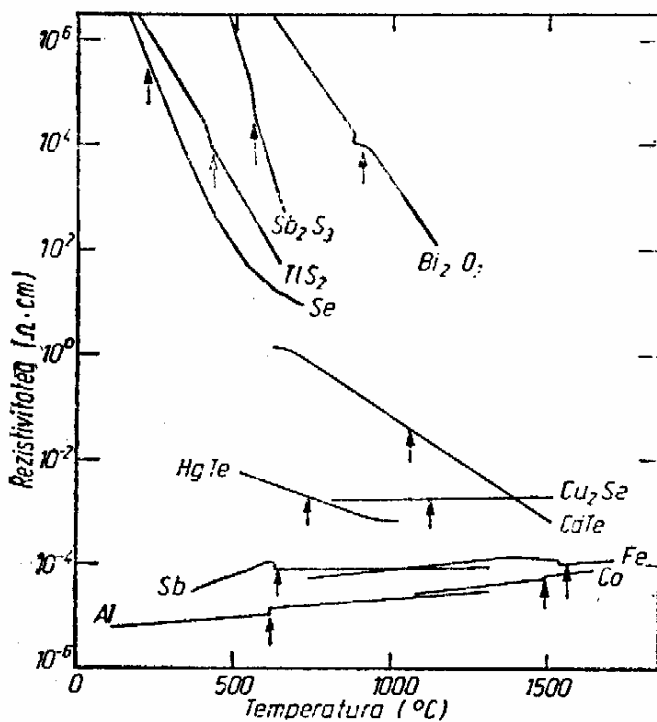


Fig. VIII.5. Dependenta rezistivității de temperatură pentru diferite materiale atît în fază cristalină cît și în fază lichidă. Punctele de topire ale fiecărui material sînt indicate printr-o săgeată.

subliniază faptul că periodicitatea rețelei cristaline, și deci simetria cristalului, nu este esențială în determinarea proprietăților electrice ale materialelor.

Unele materiale semiconductoare cristaline, atunci cînd trec în starea lichidă, au proprietăți specifice metalelor. În această categorie intră, de exemplu, Ge, Si, AlSb, GaSb, InAs și InSb. În figura VIII.6 este prezentată dependența de temperatură a densității, conducției electrice, forței termoelectromotoare și a susceptibilității magnetice pentru Ge. Observăm că la trecerea din faza cristalină în faza lichidă, volumul scade cu cîteva procente, iar parametrii electrice ai Ge se comportă cu creșterea temperaturii, la fel ca în cazul metalelor. Măsurătorile de efect Hall au arătat că mobilitatea electronilor scade cu aproape trei ordine de mărime în punctul de topire, atingînd valoarea

$0,5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, iar concentrația electronilor crește cu aproape patru ordine de mărime, pînă la valoarea $1,2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, adică revin cîte trei electroni la fiecare atom.

Din cele prezentate mai sus rezultă că ordinea locală joacă un rol important în determinarea proprietăților electrice și optice ale solidelor. Încă din 1951, Ioffe [10] a atras atenția asupra faptului că proprietățile de transport

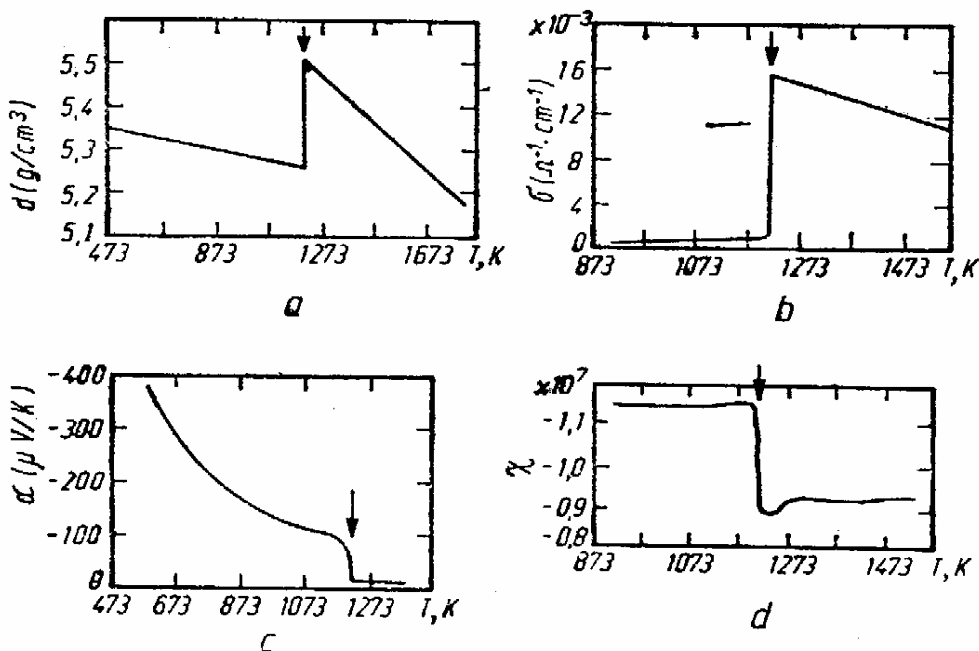


Fig. VIII.6. Influența temperaturii asupra densității (a), conductivității electrice (b), forței termoelectromotoare (c) și a susceptibilității magnetice (d) a Ge în vecinătatea punctului de topire [9]

ale semiconductorilor sînt în principal determinate de caracterul interacțiunii unui atom cu vecinii cei mai apropiați și mai puțin, de natura ordinii la distanță.

Analiza cuantică a fenomenelor de transport în semiconductorii cu mobilitate mică și în special, în semiconductorii necristalini, întîmpină o serie de dificultăți. Noțiunea de electron liber cu masa efectivă m^* , în acest caz, nu mai are sens. De asemenea, o serie de noțiuni, ca viteza medie termică \bar{v} sau cvasiimpulsul purtătorilor de sarcină $p = \hbar k = 2\pi \hbar / \lambda$, nu mai pot fi utilizate pentru descrierea fenomenelor cinetice în semiconductorii necristalini.

Parametrii fizici ai semiconductorilor pot varia între limite destul de largi: conducția electrică variază între 10^4 și $10^{-10} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; concentrația purtătorilor de sarcină variază între 10^{10} pînă la 10^{21} cm^{-3} ; mobilitatea poate varia între 10^{-3} și $10^5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Chiar în cazul semiconductorilor cristalini, numărul acelor care au mobilități mai mari de $100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ este restrîns (în jur de 30), în timp ce numărul acelor care au mobilități mici, de exemplu Se, B, Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 , In_2Se_3 , In_2Te_3 etc. este mult mai mare. În grupa semiconductorilor cu mobilitate mică intră și semiconductorii necristalini. De exemplu, la temperatura camerei, pentru Se amorf, mobilitatea de drift a golurilor este $\mu_p = 0,14 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, iar cea a electronilor, $\mu_n = 0,005 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. În plus, rezultatele experimentale arată că atît la semiconductorii necristalini cît și în cazul

celor cristalini dar cu mobilitate mică, mobilitățile purtătorilor de sarcină depind exponențial de temperatură. De exemplu, pentru Se amorf, mobilitățile sînt descrise de relațiile :

$$\mu_p = \mu_{p0} \exp\left(-\frac{0,14}{kT}\right); \quad \mu_n = \mu_{n0} \exp\left(-\frac{0,28}{kT}\right) \quad (\text{VIII.3})$$

unde energiile de activare ale mobilităților sînt exprimate în eV.

Dacă drumul liber mijlociu \bar{l} al purtătorilor de sarcină se exprimă în cm, iar mobilitatea μ în $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, atunci se poate arăta că la temperatura camerei, avem următoarea relație [10] :

$$\bar{l} \simeq 10^{-8} \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \cdot \mu \quad (\text{VIII.4})$$

unde m^* este masa efectivă a purtătorilor de sarcină, iar m_0 este masa electronului liber. Să comparăm drumul liber mijlociu \bar{l} cu distanțele interatomice a și cu lungimile de undă $\lambda \simeq 7 \cdot 10^{-7}$ cm asociate electronilor și golurilor libere care se mișcă cu viteza medie termică corespunzătoare temperaturii camerei. Dacă presupunem că $(m^*/m_0) = (1/4)$, atunci pentru $\mu < 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ obținem $\bar{l} < \lambda$, iar pentru $\mu < 5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ obținem $\bar{l} < a$. Deoarece electronii sau golurile se mișcă liber numai pe distanța \bar{l} , rezultă că pentru toți semiconductorii cu $\mu < 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, noțiunea de viteză a purtătorilor de sarcină își pierde semnificația.

Existența mobilităților mici ($\mu < 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) în multe materiale semiconductoare (cristaline sau amorfe) conduce la o serie de particularități care pun sub semnul întrebării teoria cuantică a solidului cu structură cristalină :

- în semiconductorii cristalini, sticloși sau amorfi, cu mobilitate mică ($\mu < 10^2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), noțiunea de cvasiimpuls este lipsită de sens ;
- deplasarea purtătorilor de sarcină în zona de conducție nu mai constă din sumarea drumurilor libere mijlocii. În acest caz, purtătorii de sarcină se deplasează prin salturi de la un atom la altul. Probabilitatea de salt este puternic afectată de oscilațiile termice. Care este mecanismul de conducție cînd $\bar{l} < a$? În acest caz, purtătorii de sarcină participă la actul conducției electrice prin salturi elementare de la un atom la altul. Dacă bariera potențială pe care trebuie să o depășească purtătorii de sarcină cînd trec de la un vecin la altul este ΔU , atunci probabilitatea de salt este dată de :

$$P \sim \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right). \quad (\text{VIII.5})$$

Avînd în vedere că mobilitatea este proporțională cu numărul de salturi în unitatea de timp, putem scrie relația :

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right); \quad (\text{VIII.6})$$

– în cinetica fenomenelor de transport a semiconductoarelor cu mobilitate mică, oscilațiile termice joacă un rol important și nu mai pot fi socotite drept perturbații slabe. La acești semiconductori, oscilațiile termice influențează procesele electronice care au loc între doi atomi vecini (saltul electronilor). Din aceste motive, se observă o dependență puternică a mobilității purtătorilor de sarcină de temperatură. Prin urmare, teoria obișnuită a semiconductoarelor cristalini, care consideră oscilațiile termice ca perturbații slabe ale

periodicității rețelei cristaline, iar purtătorii de sarcină ca fiind „liberi” și avînd o masă efectivă m^* , nu mai este aplicabilă la semiconductorii cu mobilitate și în special, la semiconductorii necristalini.

Teoria zonelor energetice cît și a fenomenelor cinetice în semiconductori trebuie să plece de la principii mai generale astfel încît să poată explica procesele fizice nu numai în semiconductorii cu purtători de sarcină „liberi”, ci și în corpurile solide cu structură amorfă unde purtătorii de sarcină nu mai pot fi considerați „liberi”. În înțelegerea proceselor cinetice care au loc în semiconductorii cu mobilitate mică, un rol important îl joacă ordinea locală.

BIBLIOGRAFIE

- [1] *Non-Crystalline Solids*. Editor V.D. Fréchet. New York—London, 1960.
- [2] R. Grigorovici. *Structure of Amorphous Semiconductors*. În: *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Editor J. Tauc, Plenum Press, London—New York, 1974.
- [3] V. P. Zaharov, V. S. Gherasimenko. *Strukturne osobennosti poluprovodnikov v amorfnoy sostoyanii*. Izd. Naukova Dumka, Kiev, 1976.
- [4] D. Weaire. *Contemp. Phys.* **17**, 1976, p. 173.
- [5] R. Roy. *J. Non-Cryst. Solids.* **3**, 1970, p. 33.
- [6] K. H. Behrndt. *J. Vac. Sci. and Technol.* **7**, 1970, p. 385.
- [7] A. R. Hilton, C. E. Jones, M. Brau. *Physics and Chemistry of Glass.* **7**, 1966, p. 105.
- [8] D. D. Thornburg. *Journal of Electronic Materials.* **2**, 1973, p. 495.
- [9] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya, N. N. Glagoleva. *Liquid Semiconductors*. Plenum, New York, 1969.
- [10] A. F. Ioffe, A. R. Regel. *Progr. Semiconductors.* **4**, 1960, p. 239.

EPITAXIA

Prin *epitaxie* se înțelege procesul fizico-chimic de creștere a unui strat monocristalin pe un suport orientat. Termenul de epitaxie provine de la cuvintele grecești $\epsilon\pi\iota$ (epi) care înseamnă *pe* și $\tau\alpha\chi\iota\zeta$ (taxis) care înseamnă *aranjare*. În esență, procesul de epitaxie constă în transportul atomilor dintr-o fază solidă, lichidă sau gazoasă la suprafața unui suport monocristalin și în ocuparea unor poziții ordonate în urma difuziei la suprafață astfel încât stratul monocristalin care crește să continue structura cristalină a substratului.

Utilizarea creșterii epitaxiale a însemnat un pas important în tehnologia planară și în special, în tehnologia circuitelor integrate. Creșterea straturilor epitaxiale de semiconductori a făcut posibilă eliminarea unor procese de difuzie care necesitau un interval de timp mare, iar calitatea straturilor epitaxiale de multe ori este mai bună decât cea a straturilor difuzate. În ultimul timp, tehnologia creșterilor epitaxiale a cunoscut o deosebită dezvoltare, deoarece oferă o serie de posibilități noi atât în electronica discretă cât și în construirea circuitelor integrate.

9.1. OBSERVAȚII GENERALE

În funcție de modul cum se realizează transportul de la sursă la substratul pe care crește stratul semiconductor monocristalin, procesele de creștere epitaxială se împart în *directe* și *indirecte*.

9.1.1. PROCESE DIRECTE DE CREȘTERE EPITAXIALĂ

Procesele *directe* de creștere epitaxială se caracterizează prin aceea că atomii (sau moleculele) materialului semiconductor sînt transportați de la sursă la suportul de cristalizare fără a mai trece prin reacții chimice intermediare. Din această grupă fac parte creșterile epitaxiale prin evaporare termică, pulverizare catodică și sublimare. Prin unul din aceste trei procedee de transport, atomii semiconductorului vin la suprafața suportului monocristalin, unde în urma migrării și în anumite condiții de presiune și temperatură, se pot reuni și forma germeni bidimensionali stabili. Datorită oscilațiilor termice ale atomilor substratului, o parte din atomii semiconductorului vor fi reevaporați. Probabilitatea de formare a germenilor bidimensionali este proporțională cu concentrația N a atomilor de semiconductor în fază gazoasă și este cu atât mai

mare cu cît energia liberă ΔG_g de formare a germeilor stabili este mai mică, adică

$$R_n \simeq N \exp\left(-\frac{\Delta G_g}{kT_s}\right) \quad (\text{IX.1})$$

unde T_s este temperatura substratului, iar k este constanta lui Boltzmann. Dacă R_n este mare, atunci la suprafața suportului se formează mulți germeni bidimensionali, fapt care facilitează obținerea unui strat epitaxial cu o structură cristalină fără defecte structurale. Așa cum se observă din (IX.1), R_n are valori mari cînd concentrația N a atomilor de semiconductor în fază gazoasă este mare sau cînd temperatura substratului este mare. Stratul epitaxial crește în planul substratului. Dacă suportul și stratul epitaxial sînt din același material, atunci vom avea un proces de creștere *izoepitaxială*, iar în caz contrar (materiale diferite), procesul de creștere se numește *heteroepitaxial*.

9.1.2. CREȘTEREA EPITAXIALĂ INDIRECTĂ

Acest proces de creștere epitaxială se caracterizează prin faptul că atomii semiconductorului ajung la suprafața substratului sub formă de compuși chimici care mai apoi se disociază. O creștere epitaxială indirectă poate fi analizată în mai multe etape :

- transportul la suprafața suportului a substanțelor care urmează să intre în reacție chimică ;
- adsorbția la suprafață ;
- reacția sau reacțiile chimice la suprafața suportului ;
- desorbția atomilor sau moleculelor care formează produsele secundare ale reacțiilor ;
- transportul produselor secundare în fluxul general ;
- fixarea atomilor în nodurile sau treptele stratului semiconductor care crește ;
- dispariția căldurii latente de cristalizare și a căldurii rezultate în urma reacțiilor chimice.

9.1.3. EPITAXIA LICHIDĂ

Epitaxia lichidă face parte din grupa proceselor de creștere epitaxială directă și în ultimul timp, a cunoscut o dezvoltare deosebită. Procesele fizice care au loc în creșterea epitaxială din fază lichidă se aseamănă mult cu cele care au loc în cinetica cristalizării din topitură. În epitaxia lichidă, cristalizarea stratului semiconductor se realizează din topituri-soluții, unde materialul semiconductor din care crește stratul este dizolvat într-un metal cu punct de topire coborît.

Această metodă de creștere epitaxială este utilizată cu succes pentru obținerea homo- și heterojoncțiunilor pe baza compușilor semiconductori $A^{III} B^{IV}$. Epitaxia lichidă este mai puțin utilizată în cazul unor semiconductori elementari, ca Ge și Si, deoarece toate metalele cu punct de topire coborît (Ga, In, Pb, Sn etc.) sînt active din punct de vedere electric și nu cresc straturi monocristaline de semiconductor cu concentrații mici de impurități.

9.1.4. HETEROEPITAXIA

În cazul creșterii heteroepitaxiale, foarte importantă este alegerea substratului și a materialului semiconductor ce urmează a fi crescut. Parametrii fizici ai materialelor semiconductoare utilizate pentru realizarea diferitelor tipuri de dispozitive prin creșteri epitaxiale sînt prezentați în tabelul IX.1. Așa cum se poate observa din acest tabel, pentru perechea de materiale Si și Ge, constanta rețelei cristaline a Ge este mai mare decît a Si cu aproximativ 4%.

Tabelul IX.1

Semiconductorul	Constanta rețelei, Å	Zona interzisă E_g (300 K), eV	Constanta dielectrică relativă, ϵ_r	Afinitatea electronică χ , eV	Coefficientul dilatării termice $\alpha_T \cdot 10^{-6}$, °C ⁻¹
Si	5,431	1,11	12,0	4,01	2,33
Ge	5,658	0,66	16,0	4,13	5,75
AlAs	5,661	2,15	10,1	3,5	5,2
AlSb	6,136	1,6	10,3	3,65	3,7
GaP	5,451	2,25	8,4	4,3	5,3
GaAs	5,654	1,43	11,5	4,07	5,8
GaSb	6,095	0,68	14,8	4,06	6,9
InP	5,869	1,27	12,1	4,38	4,5
InAs	6,059	0,36	12,5	4,9	4,5
InSb	6,479	0,17	15,9	4,59	4,9
ZnS	3,814	3,58	8,3	3,9	6,4
ZnSe	5,667	2,67	9,1	4,09	7,0
ZnTe	6,103	2,26	10,1	3,5	8,2
CdS	4,137	2,42	9,5	4,5	4,0
CdSe	4,298	1,7	9,6	4,95	4,8
CdTe	6,477	1,44	9,6	4,28	5,0
SiC	3,082	2,75—3,1	10,2	—	5,7
PbTe	6,52	0,29	17,5	—	—

Din acest motiv, la interfața dintre Ge și Si pot apare defecte structurale sau legături chimice nesatisfăcute, cu o densitate de ordinul a 10^{14} cm⁻². Nivelele energetice create de aceste defecte pot influența considerabil parametrii electrice și optici ai dispozitivelor pe bază de heterojuncțiuni.

Prin urmare, pentru ca stratul semiconductor crescut prin epitaxie să corespundă parametrilor de utilizare a dispozitivelor, este necesar ca cele două cristale să aibă o structură de rețea identică sau cel puțin asemănătoare și valori cât mai apropiate atît ale constantelor de rețea cît și ale coeficienților de dilatare termică. În general, se consideră că dacă constantele de rețea nu diferă mai mult de 1%, iar densitatea de stări la interfața dintre cei doi semiconductori este mai mică sau cel mult egală cu 10^{13} cm⁻², atunci heterojuncțiunea este bună. Fenomenele de injecție care joacă un rol important în funcționarea dispozitivelor nu sînt esențial afectate de stările de interfață. În caz contrar, pot avea loc o serie de fenomene ca recombinarea intensă a purtătorilor de sarcină de neechilibru sau curbarea zonelor energetice în regiunea de interfață a celor doi semiconductori care formează heterojuncțiunea.

Din tabelul IX.1 observăm că multe perechi de materiale semiconductoare au constante de rețea care nu se deosebesc mai mult de 1%. La aceste materiale mai pot fi adăugate heterojuncțiunile realizate pe bază de compuși ternari ca, de exemplu, $Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_xP_{1-x}$ sau $ZnSe_xTe_{1-x}$.

9.2. EPITAXIA PRIN EVAPORARE ȘI CONDENSARE ÎN VID

Această metodă pentru creșterea straturilor epitaxiale poate fi analizată în trei etape distincte, în funcție de procesele fizice care au loc : evaporarea, transportul substanței evaporate pînă la substrat și condensarea [1-7].

9.2.1. EVAPORAREA

Materialul necesar pentru a fi evaporat este încălzit într-un evaporator care se află într-o incintă vidată. Atomii sau moleculele care au energie cinetică suficientă pentru a învinge energia de legătură părăsesc suprafața fazei lichide sau solide (în cazul sublimării). Numărul de molecule care se evaporă în unitatea de timp și de pe unitatea de suprafață poartă denumirea de *viteză de evaporare* și se poate scrie ca fiind dat de :

$$V_e = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (\text{IX.2})$$

unde n este concentrația moleculelor gazului, iar \bar{v} este viteza medie care se poate exprima în funcție de temperatura T și de masa m a moleculei prin relația :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (\text{IX.3})$$

Din formulele (IX.2) și (IX.3) și ținînd seama de legea gazelor perfecte,

$$p = nkT, \quad (\text{IX.4})$$

se obține următoarea formulă pentru viteza de evaporare

$$V_e = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (\text{IX.5})$$

În cazul cînd evaporarea are loc într-un sistem închis, se stabilește un echilibru dinamic între evaporare și condensare cărui a fi corespunde o presiune p de echilibru a vaporilor. Pentru a găsi această presiune, folosim legea lui Clausius-Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{lg}}{T(v_g - v_l)}, \quad (\text{IX.6})$$

unde v_g și v_l sînt volumele molare ale gazului și substanței din evaporator, iar Q_{lg} este cantitatea de căldură necesară pentru a trece un mol din faza lichidă în faza gazoasă. Presupunînd că $v_l \ll v_g$ și că Q_{lg} nu depinde de temperatură și considerînd $v_g - v_l = (RT/p)$, din (IX.6) obținem imediat :

$$p = A \exp\left(-\frac{Q_{lg}}{RT}\right) \quad (\text{IX.7})$$

unde A este o constantă care depinde slab de temperatură. Introducînd (7) în (5), pentru viteza de evaporare obținem :

$$V_e = \frac{A}{(2\pi mkT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{Q_{lg}}{kT}\right) \quad (\text{IX.8})$$

Pentru a exprima viteza de evaporare în unități de masă ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) trebuie înmulțit V_e cu masa unei molecule

$$V_{em} = V_e \cdot m = V_e \cdot \frac{M}{N_A} \quad (\text{IX.9})$$

unde M este masa moleculei exprimată în kmoli, iar $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ molecule/mol.

De obicei, se consideră că evaporarea are loc la o temperatură pentru care se obține o presiune a vaporilor $p = 10^{-2}$ mmHg și deci, din (IX.5) și (IX.9), după înlocuirea constantelor, pentru viteza de evaporare exprimată în ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) se obține :

$$V_{em} = 5,8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \quad (\text{IX.10})$$

unde masa moleculei M este exprimată în kmoli, iar temperatura T în K. În tabelul IX.2 sînt date vitezele de evaporare pentru temperaturile corespunzătoare presiunii vaporilor de 10^{-2} mmHg. Pentru Cd, Mg, Si și Zn sînt date temperaturile de sublimare.

Tabelul IX.2

Substanța	$T, ^\circ\text{C}$	$V_{em} \cdot 10^{-3}, \text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$	Substanța	$T, ^\circ\text{C}$	$V_{em} \cdot 10^{-3}, \text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
Al	996	0,85	Cu	1 273	1,18
B	1 365	4,75	Mo	2 533	1,05
Bi	698	2,7	As	280	2,1
W	3 309	1,45	Ni	1 510	1,06
Ga	1 093	1,32	Sn	1 189	1,65
Ge	1 251	1,27	Pd	1 566	1,4
Fe	1 447	1,02	Pt	2 090	1,68
Au	1 465	1,95	Pb	718	1,65
In	952	1,8	Ag	1 047	1,67
Cd	264	2,65	Sb	678	2,95
Si	1 342	0,77	Ta	3 070	1,35
Mg	443	1,08	Ti	1 546	0,95
Mn	980	1,22	Zn	343	1,9

9.2.2. TRANSPORTUL ÎNTRE EVAPORATOR ȘI CONDENSOR

Moleculele care se evaporă părăsesc suprafața evaporatorului cu viteza medie \bar{v} dată de formula (IX.3). Drumul liber mijlociu $\bar{\lambda}$ se poate exprima ca raportul între viteza medie \bar{v} și numărul de ciocniri ale unei molecule cu celelalte molecule, $Z = \pi \sqrt{2} n \sigma_m^2 \bar{v}$. Prin urmare

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n \sigma_m^2} = \frac{kT}{\pi \sqrt{2} \sigma_m^2 p} \quad (\text{IX.11})$$

unde σ_m este diametrul efectiv al moleculei, iar p este presiunea gazului. Avînd în vedere că pentru aer, $\sigma_m = 3,7 \cdot 10^{-10}$ m, atunci pentru $p = 10^{-4}$ mmHg avem $\bar{\lambda} = 47$ cm, iar pentru $p = 10^{-6}$ mmHg, găsim $\bar{\lambda} = 47$ m. Din aceste eva-

luări numerice simple rezultă că într-o incintă cu un vid relativ bun ($10^{-4} \div 10^{-6}$ mmHg), fasciculul molecular este linear, adică moleculele se mișcă de la evaporator la substrat fără ciocniri. Pentru astfel de fascicule sînt satisfăcute *legile lui Knudsen* :

– intensitatea fasciculului, sub unghiul θ față de normala la suprafața care emite, este proporțională cu $\cos \theta$;

– numărul de atomi care cad în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață a substratului este invers proporțional cu pătratul distanței de la sursă la substrat.

Aceste legi arată că forma evaporatorului și poziția substratului pot influența considerabil distribuția condensatului pe suprafața suportului.

9.2.3. CINETICA CONDENSĂRII

O altă problemă importantă în creșterea straturilor subțiri prin evaporare termică în vid este *cinetica formării stratului pe suport*.

Suprafața oricărui suport se caracterizează printr-un anumit relief potențial. Un atom sau o moleculă care au ajuns pe suprafața suportului, pentru a trece într-o poziție învecinată trebuie să depășească bariera de potențial U_s , iar pentru a părăsi suprafața substratului (fenomenul de reevaporare) trebuie să treacă peste bariera de potențial U_e

(fig. IX.1). Atomii veniți la suprafața suportului vor difuza pe suprafață. Mobilitatea atomilor la suprafață va depinde de energia de activare a difuziei U_s , de temperatura suportului și de natura și gradul de curățenie a suprafeței. Atomii pot primi suficientă energie de la oscilațiile termice ale suportului, fie pentru a suferi fenomenul de reevaporare,

fie pentru a întilni un alt atom cu care formează un complex bidimensional. În primul caz, se poate introduce timpul de viață τ_1 (timpul cît stă atomul adsorbit pe suprafața suportului), iar în al doilea caz — timpul de viață τ_2 (timpul cît coexistă complexul bidimensional). La complexul biatomic se pot alătura și alți atomi, transformîndu-se într-un germene bidimensional cu mulți atomi. Din acest germene, atomii se evaporă mai greu, deoarece pe lîngă forțele de tensiune superficială trebuie să învingă și forțele care asigură legăturile chimice. Dacă dimensiunile complexului atomic cresc, atunci mobilitatea lui la suprafață scade și timpul de viață τ_2 crește.

Procesele fizice descrise mai sus pot fi scrise sub formă compactă astfel :

– condensarea,



– formarea germenilor,



– creșterea și disocierea germenilor,

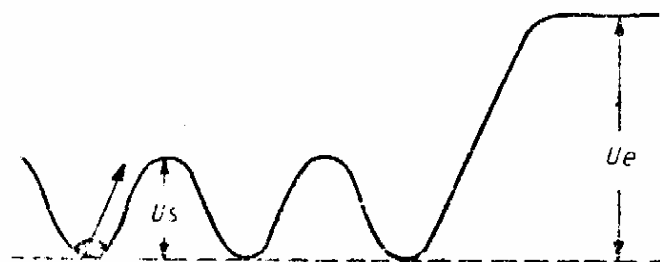
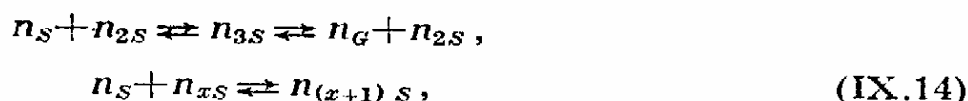


Fig. IX.1. Diagrama energetică pentru difuzia la suprafață cu energia de activare U_s și energia de activare U_e pentru reevaporare

unde indicii G și S se referă la faza gazoasă și respectiv, la faza solidă pe suprafața suportului.

Evident, procesele fizice care au loc la suprafața suportului condensor pot fi mult mai complicate. De exemplu, pot avea loc reuniuni de germeni cu dimensiuni diferite sau poate avea loc creșterea germeilor deja formați prin adăugarea atomilor direct din faza gazoasă. Raționamentele făcute au numai un caracter calitativ.

Pentru simplitate, ne vom limita numai la procesele fizice descrise de relațiile (IX.12) și (IX.13). Viteza de variație a concentrației globale n a atomilor la suprafață se poate scrie astfel :

$$\frac{dn}{dt} = V_e - \frac{n_s}{\tau_1} - \frac{n_{2s}}{\tau_2} \quad (\text{IX.15})$$

unde V_e reprezintă numărul de atomi care vin în unitatea de timp și pe unitatea de suprafață a suportului (IX.8). Neglijînd procesele de tipul (IX.14), putem scrie :

$$n = n_s + n_{2s}. \quad (\text{IX.16})$$

Introducînd n_s din (IX.16) în (IX.15) obținem :

$$\left(\frac{dn}{dt} \right) = V_e + n_{2s} \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) - \frac{n}{\tau_1}. \quad (\text{IX.17})$$

Formarea germenului n_{2s} presupune înțîlnirea lui n_s cu n_s și deci, într-o primă aproximație, am putea presupune :

$$n_{2s} = k_s n_s^2 \quad (\text{IX.18})$$

unde k_s este un coeficient de proporționalitate. Presupunînd că $n_s \gg n_{2s}$, din (IX.16) și (IX.18) deducem :

$$n_{2s} = k_s n^2. \quad (\text{IX.19})$$

Introducînd (IX.19) în (IX.17), putem scrie :

$$\frac{dn}{dt} = V_e - an + bn^2 \quad (\text{IX.20})$$

unde

$$a = \frac{1}{\tau_1} \quad \text{și} \quad b = k_s \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (\text{IX.21})$$

Ecuția (IX.20) se mai poate transcrie astfel :

$$\frac{dn}{dt} = b \left(n - \frac{a}{2b} \right)^2 + \left(V_e - \frac{a^2}{4b} \right). \quad (\text{IX.22})$$

Inițial, cînd $n=0$, viteza de creștere a stratului subțire este dată de :

$$\left(\frac{dn}{dt} \right)_{t=0} = V_e. \quad (\text{IX.23})$$

Cînd n se apropie de valoarea $(a/2b)$, viteza de creștere este dată de :

$$\frac{dn}{dt} = V_e - \frac{a^2}{2b}. \quad (\text{IX.24})$$

Din ultima relație se observă că stratul poate crește numai dacă

$$V_e > (a^2/4b). \quad (\text{IX.25})$$

Deoarece V_e depinde de temperatura sursei de evaporare [formula (IX.8)] rezultă că se pot obține straturi groase pe suport numai începînd cu o anumită temperatură critică a evaporatorului, adică pentru o anumită *viteză critică de evaporare*, dată de

$$V_{ec} = \frac{a^2}{4b} = \frac{1}{4k_s \tau_1} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{\tau_1}{\tau_2}\right)}. \quad (\text{IX.26})$$

Deoarece $\tau_1 < \tau_2$, rezultă

$$V_{ec} = \frac{1}{4k_s \tau_1}. \quad (\text{IX.27})$$

Durata de viață τ_1 în starea de adsorbție la suprafață a atomilor se poate scrie ca fiind dată de (*ipoteza lui Frenkel*):

$$\tau_1 = v_a^{-1} \exp(U_e/kT_s) \quad (\text{IX.28})$$

unde T_s este temperatura suportului condensor, iar v_a este frecvența de oscilație în jurul poziției de echilibru a atomului adsorbit. Din (IX.27) și (IX.28) obținem imediat:

$$V_{ec} = \frac{v_a}{4k_s} \exp(-U_e/kT_s). \quad (\text{IX.29})$$

Comparînd formulele (IX.29) și (IX.8) rezultă că formarea stratului subțire începe numai după ce este îndeplinit un anumit raport între temperatura evaporatorului și temperatura suportului condensor.

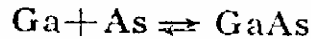
9.2.4. PARTICULARITĂȚI

ALE EVAPORĂRII COMPUȘILOR SEMICONDUCTORI

Evaporarea aliajelor sau a compușilor semiconductori prezintă o serie de particularități. Pentru obținerea straturilor subțiri cu o compoziție stoechiometrică corespunzătoare sau cu o compoziție chimică asemănătoare cu a materialului care se evaporă, de regulă, se utilizează *metoda evaporării forțate* (evaporarea se face la o temperatură mai ridicată și în intervale scurte de timp). În acest caz, componenta mai volatilă părăsește suprafața sursei de evaporare și astfel devine posibilă evaporarea celui de-al doilea component, deoarece difuzia din volum nu reușește să suplinească componenta volatilă de la suprafață. În acest scop, este larg utilizată metoda de evaporare discretă. Printr-un dispozitiv special, substanța care urmează a fi evaporată (de exemplu, CdS, Cu₂S, ZnTe, InSb etc.) este lăsată să scadă în porții egale pe evaporatorul încălzit, de unde se evaporă imediat.

Pentru obținerea straturilor subțiri din compuși semiconductori, mai este folosită fie metoda celor trei temperaturi, fie metoda vitezei constante de evaporare, propusă de Ve k s h y n s k i.

În figura IX.2 este ilustrată *metoda celor trei temperaturi* (T_1 este temperatura suportului, iar T_2 și T_3 sînt temperaturile de evaporare ale celor două componente ale semiconductorului) pentru obținerea straturilor subțiri de GaAs. Temperatura suportului se alege în așa fel încît reacția



să meargă în sensul formării GaAs. Temperaturile celor două evaporatoare se aleg în așa fel încît presiunea vaporilor de As să fie ceva mai mare decît presiunea vaporilor de Ga, adică pe unitatea de suprafață a suportului să vină în unitatea de timp un număr mai mare de atomi de As. Un avantaj al acestei metode constă în aceea că sinteza compusului se realizează odată cu formarea stratului subțire.

Un alt procedeu pentru obținerea straturilor din compuși semiconductori este *metoda vitezei constante de evaporare*. În figura IX.3 este prezentată schema acestei metode. Din două surse A și B, pe substratul 1 cad concomitent două

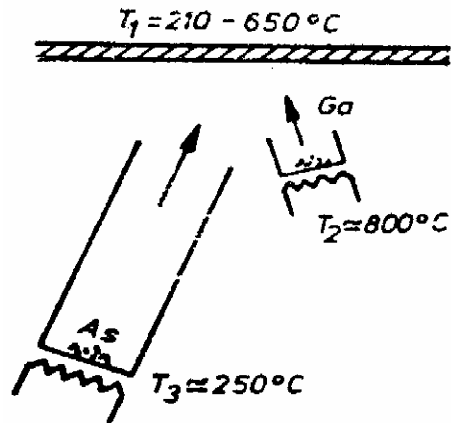


Fig. IX.2. Schema metodei celor trei temperaturi pentru obținerea straturilor subțiri de GaAs

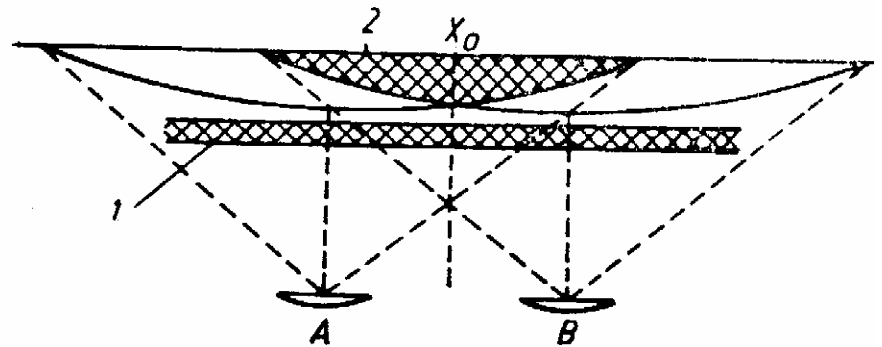


Fig. IX.3. Schema metodei cu viteză constantă de evaporare pentru obținerea straturilor subțiri din compuși semiconductori :
1 -- substratul; 2 -- regiunea sintezei; A, B -- sursele de evaporare

fascicule moleculare. Stoechiometria stratului subțire se realizează pentru un anumit raport al intensității fasciculelor moleculare care, în funcție de natura componentelor A și B, se va obține într-o anumită regiune a substratului. Această metodă este larg utilizată pentru obținerea straturilor subțiri din compuși $A^{II} B^{VI}$ (CdTe, CdSe, ZnTe etc.) sau din compuși $A^{III} B^{V}$ (InSb, AlSb, InAs etc.)

Evaporarea termică în vid este larg utilizată în tehnologia circuitelor integrate pentru obținerea componentelor pasive și active [7, 8]. O tratare mai amplă a problemelor legate de fizica și tehnologia obținerii straturilor prin condensare în vid din faza gazoasă se poate găsi în lucrările [1-6].

9.3. CREȘTEREA EPITAXIALĂ DIN FAZĂ GAZOASĂ

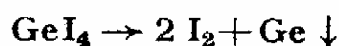
Metodele de creștere epitaxială, după caracteristicile instalațiilor care sînt utilizate, pot fi grupate în două categorii :

- metode în care sînt utilizate camere de reacție închise și,
- metode în care sînt utilizate camere de reacție deschise.

Creșterea epitaxială prin ambele procedee este o creștere epitaxială indirectă deoarece, așa cum vom vedea în continuare, atomii semiconductorului ajung la suprafața substratului sub forma unui compus chimic în fază de vapori în care, după ce au loc reacții chimice (de exemplu, o reacție de disociere), atomii semiconductorului ocupă poziții ordonate în nodurile rețelei cristaline, iar produsele reacțiilor chimice sînt fie îndepărtate (în metoda camerei de reacție deschise), fie utilizate pentru a transporta alți atomi de semiconductor (în cazul camerei de reacție închise). În continuare, vom ilustra aceste metode în câteva cazuri concrete.

9.3.1. EPITAXIA Ge ȘI Si PRIN METODA CAMEREI DE REACȚIE ÎNCHISE

Schema instalației experimentale pentru epitaxia gazoasă a Ge prin metoda incintei închise este arătată în figura IX.4. O fiolă cu sursa 1 de Ge și substratul 2, după ce a fost vidată pînă la 10^{-4} – 10^{-5} mmHg și s-a introdus o mică cantitate de iod, este închisă și introdusă într-un cuptor cu două paliere de temperatură. În fiolă se formează vapori de iod care, interacționînd cu Ge în zona de temperatură înaltă T_1 , formează o atmosferă saturată de vapori de tetraiodură de Ge. În regiunea substratului, nu se formează tetraiodură de Ge, deoarece temperatura T_2 se alege în așa fel încît să nu aibă loc reacția de formare a GeI_4 . Datorită gradientului de temperatură, vaporii GeI_4 ajung în regiunea cu temperatura T_2 , la suprafața substratului, unde se descompun în I_2 și Ge conform reacției :



Creșterea concentrației de iod în regiunea cu temperatura T_2 dă naștere unui gradient de concentrație care asigură transportul de iod în regiunea cu temperatura T_1 , unde se formează din nou GeI_4 . Prin urmare, iodul asigură transportul Ge de la sursă la strat, iar grosimea stratului epitaxial de Ge depinde atît de mărimile temperaturilor T_1 și T_2 , cît și de durata creșterii epitaxiale. Ca substrat se utilizează Ge de tip p , iar ca sursă — Ge de tip n , deoarece coeficientul de transport al donatorilor este mai mare decît al acceptorilor. În felul acesta, se pot realiza joncțiuni $p-n$ pe Ge. Această metodă de creștere epitaxială din faza gazoasă, datorită reacțiilor chimice care au loc, mai este denumită *metoda reacțiilor disproporționale*.

Epitaxia Si în incintă închisă se poate realiza la fel ca și în cazul Ge. Într-un tub de cuarț vidat se introduc vapori de iod eu concentrația 1 kg/m^3 și hidrogen pînă se ajunge la presiunea de 300 mmHg, iar după ce se fixează sursa de Si și substratul, tubul se închide. Schema instalației este asemănătoare cu cea din figura IX.4. În regiunea sursei, la temperatura de aproximativ 1100°C , au loc reacțiile :

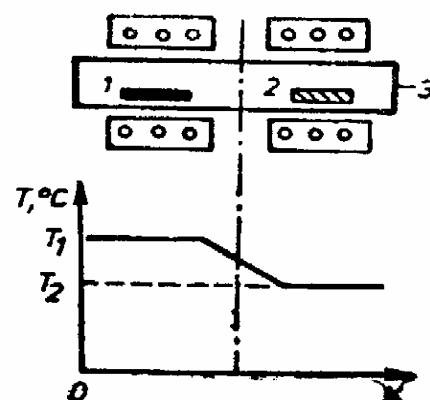
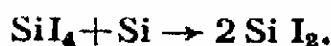
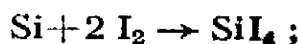
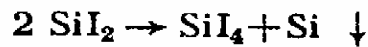


Fig. IX.4. Schema instalației de creștere epitaxială prin metoda incintei închise :

1 — sursa de Ge; 2 — substratul; 3 — fiolă închisă

Datorită gradientului de concentrație, SiI_2 se deplasează în regiunea substratului orientat care se menține la temperatura de 950°C . La această temperatură are loc reacția

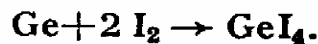


în urma căreia Si eliberat se depune pe suportul orientat. În aceste condiții, viteza de creștere a stratului epitaxial de Si este de $3 \div 5 \text{ nm/s}$ [9].

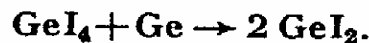
9.3.2. EPITAXIA Ge

PRIN METODA CAMEREI DE REACȚIE DESCHISE

Schema instalației utilizate în acest scop este prezentată în figura IX.5. Argonul purificat intră în zona I, unde temperatura se află între 50 și 80°C . În această regiune, se află creuzetul 1 cu iod unde se formează vapori de iod care sînt transportați de fluxul de argon în zona II care se află la o temperatură cuprinsă între 550 și 700°C . Vaporii de iod reacționează cu Ge din zona II conform reacției



La rîndul său, tetraiodura de germaniu interacționează cu germaniul-sursă după reacția



Biiodura de germaniu este apoi transportată de fluxul de argon în zona III unde la temperatura de $300 \div 400^\circ\text{C}$, are loc reacția de disproporționare,



în urma căreia are loc creșterea epitaxială a Ge pe suporti orientați de Ge .

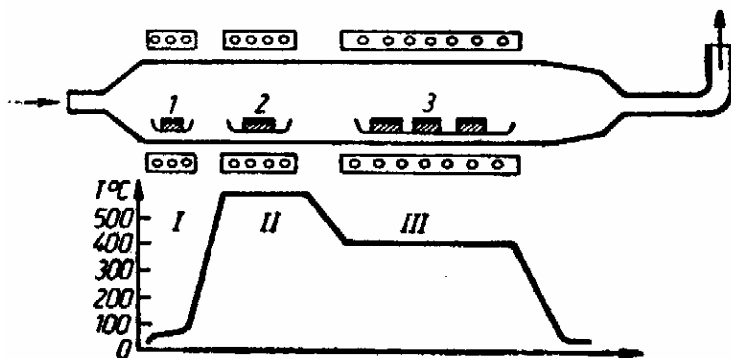


Fig. IX.5. Schema metodei de creștere epitaxială a Ge în tub deschis prin metoda reacției disproporționate :

1 — iod; 2 — sursă de Ge ; 3 — plăchete de Ge

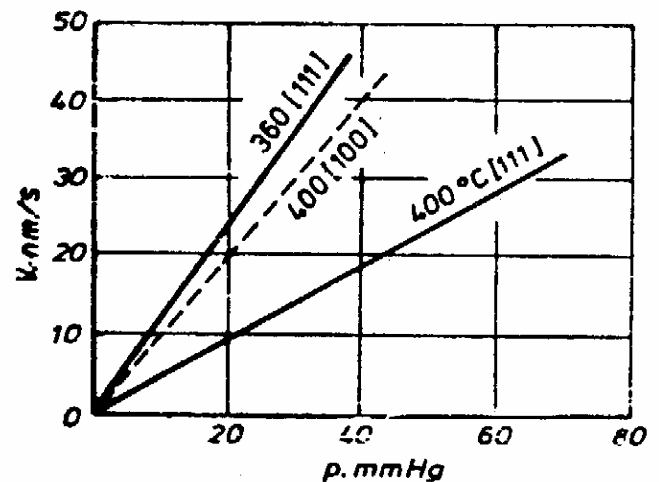


Fig. IX.6. Viteza de creștere epitaxială a Ge pe suporti de Ge cu diferite orientări cristalografice, în funcție de presiunea vaporilor de GeI_2 , la diferite temperaturi

În figura IX.6 este dată viteza de creștere epitaxială a Ge pe suport de Ge cu diferite orientări, în funcție de presiunea vaporilor de GeI_2 și la diferite temperaturi.

Viteza de curgere a argonului prin tubul de reacție este de ordinul a $10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Dacă argonul este înlocuit cu un alt gaz rar, se constată că viteza de creștere epitaxială nu se modifică.

9.3.3. EPITAXIA SI

PRIN METODA CAMEREI DE REACȚIE DESCHISE

Unul din procedeele cele mai răspândite pentru creșterea epitaxială a Si prin metoda camerei de reacție deschise este reducerea tetraciorurii de siliciu [10]. Din punct de vedere constructiv, instalațiile care se utilizează pot fi verticale sau orizontale. Schema unei instalații orizontale este arătată în figura IX.7.

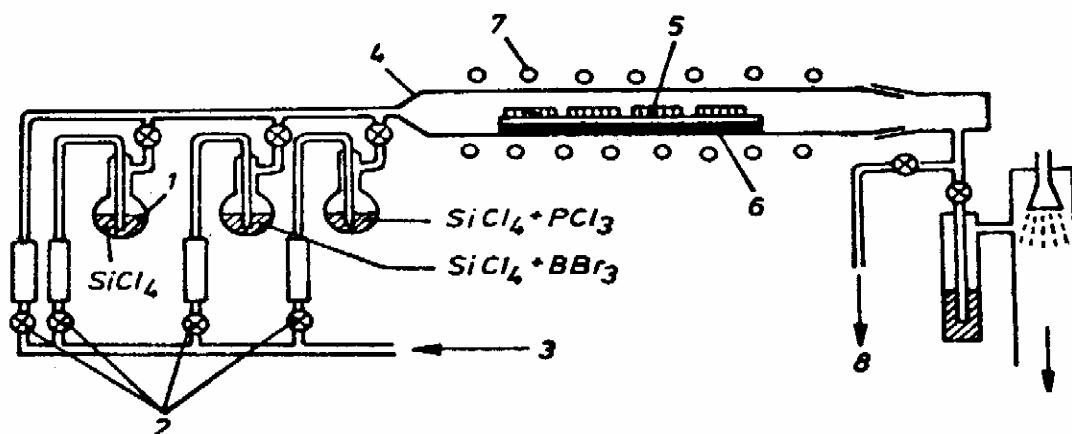


Fig. IX.7. Schema instalației pentru creșterea epitaxială a straturilor de siliciu prin metoda camerei de reacție deschise

Robineții 2 permit trecerea hidrogenului din tubul 3, fie direct în camera de reacție 4, fie prin vasele cu SiCl_4 , $\text{SiCl}_4 + \text{BBr}_3$ sau $\text{SiCl}_4 + \text{PCl}_3$. Plachetele 5 de Si sînt așezate pe suportii de grafit 6, care sînt încălzii prin inductorul 7 cu curenți de înaltă frecvență. Datorită încălzirii locale, depunerea siliciului va avea loc numai pe substratul încălzit. În timpul lucrului cu instalația, vasele care conțin SiCl_4 , $\text{SiCl}_4 + \text{PCl}_3$ sau $\text{SiCl}_4 + \text{BBr}$ sînt menținute la temperaturi constante. Înainte de începerea procesului de creștere epitaxială, suprafața plachetelor de siliciu este curățată în flux de vapori de acid clorhidric, la temperatura de 1200°C , pentru îndepărtarea stratului rezidual de SiO_2 . Hidrogenul îndeplinește atât rolul de agent de transport a tetraciorurii de siliciu, cît și rolul de reducător în camera de reacție. După ce plachetele sînt pregătite pentru depunerea epitaxială, se dă drumul la hidrogen prin vasul cu SiCl_4 și în camera de reacție ajunge H_2 și SiCl_4 , unde are loc reacția :



Viteza de creștere a stratului epitaxial, așa cum se poate observa din figura IX.8, depinde de temperatura la care se află plachetele de siliciu și poate fi descrisă de o formulă empirică de forma

$$V = V_0 \exp(-W_r/kT) \quad (\text{IX.31})$$

unde W_r este energia de activare a reacției de creștere (IX.30), iar V_0 este o constantă a cărei valoare depinde de conținutul molar al SiCl_4 în fluxul de hidrogen. După cum se poate remarca din figura IX.9, pentru o temperatură constantă a substratului, viteza de creștere a stratului epitaxial prezintă un maxim în funcție de conținutul molar al SiCl_4 în fluxul de H_2 , după care începe să scadă și poate deveni chiar negativă, adică poate avea loc procesul de decapare. În acest caz, se presupune [12] că la suprafața plachetelor de siliciu are loc reacția :



În urma căreia se realizează procesul de decapare.

La fel ca și în cazul Ge, se constată că viteza de creștere epitaxială depinde de orientarea plachetelor de Si [13]. Viteza cea mai mică de creștere are loc în planul (111) al substratului, iar cea mai mare în planul (110) (fig. IX.10).

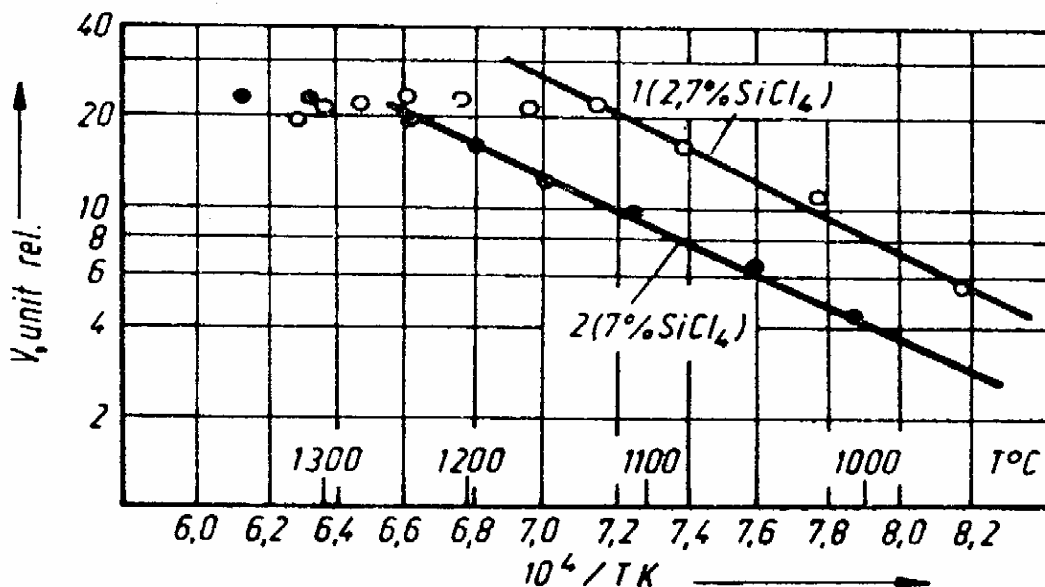


Fig. IX.8. Dependenta de temperatură a vitezei de creștere a stratului epitaxial de Si pentru două valori ale conținutului molar de SiCl₄ în fluxul de H₂ [11]

Cele mai bune straturi epitaxiale de Si se obțin pentru temperaturi cuprinse între 1 150 și 1 300 °C. La aceste temperaturi mari, calitatea straturilor epitaxiale este la concurență cu alte procese, de multe ori nedorite, ca de exemplu,

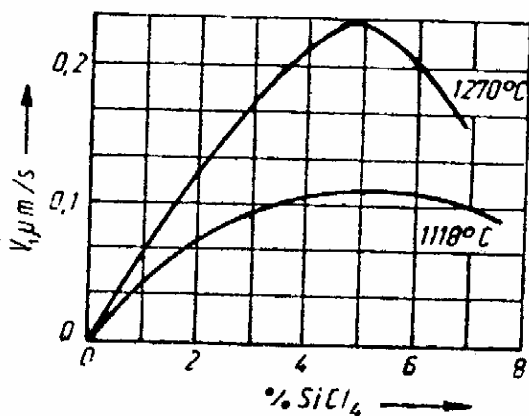


Fig. IX.9. Dependenta vitezei de creștere a grosimii stratului epitaxial de Si în funcție de conținutul molar al SiCl₄ în fluxul de hidrogen, pentru două temperaturi ale suportului [11]

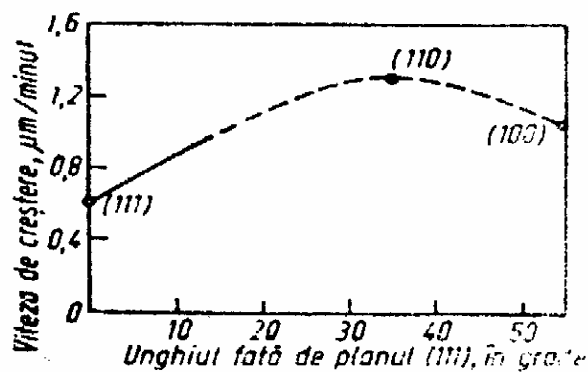


Fig. IX.10. Dependenta vitezei de creștere epitaxială a Si în funcție de orientarea plachetei de Si [13]

difuzia impurităților din substratul puternic dopat în stratul epitaxial care crește. Cu toate acestea, tetraclorura de siliciu este foarte des utilizată în creșterile epitaxiale.

În epitaxia gazoasă a Si sînt utilizate și alte reacții, de exemplu, reducerea SiBr₄ și a SiHCl₃ în hidrogen [14, 15] sau descompunerea pirolitică a SiH₄ [16, 17].

9.3.4. HETEROEPITAXIA ȘI PE SAFIR

Așa cum subliniam la începutul acestui capitol, în creșterea epitaxială, foarte importanți sînt parametrii de structură ai suportului orientat și ai materialului semiconductor ce urmează a fi crescut.

Siliciul are o rețea cubică cu constanta $a=5,42 \text{ \AA}$. Structura safirului (varietate de corindon de culoare albastră, transparentă și care are formula Al_2O_3) este mai complicată, aparținînd clasei romboedrice și avînd constantele de rețea, $a_0=4,75 \text{ \AA}$ și $c_0=12,95 \text{ \AA}$.

Procesele fizico-chimice care au loc la interfața $\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$ sînt puțin cunoscute. Se presupune că stratul de siliciu începe să crească prin înlocuirea atomilor de Al din safir. Datele experimentale arată că planul (111) al siliciului crește pe planul (0001) sau pe planul (1010) al safirului.

La temperatura de $1\ 400-1\ 500^\circ\text{C}$, în atmosfera de HCl are loc decaparea suportului orientat de safir, după care se face o curățire în atmosferă de hidrogen la temperatura de $1\ 200-1\ 300^\circ\text{C}$. Stratul epitaxial de Si poate fi crescut într-o instalație de tipul celei prezentate în figura IX.7. Temperatura substratului de safir în timpul creșterii stratului epitaxial de Si este de ordinul a $1\ 100-1\ 200^\circ\text{C}$.

9.4. CREȘTEREA EPITAXIALĂ DIN FAZĂ LICHIDĂ

Metoda epitaxiei lichide este utilizată atît în laboratoarele de cercetare cît și în producția de serie a unei largi game de dispozitive pe bază de semiconductori. În ultimul timp, epitaxia lichidă stă la baza tehnologiilor de fabricare a dispozitivelor electroluminescente și fotoelectrice pe bază de compuși semiconductori din grupa $A^{III}B^V$ sau compuși ternari. Epitaxia lichidă prezintă unele avantaje față de alte tipuri de epitaxie și de multe ori, este de neînlocuit.

9.4.1. GENERALITĂȚI

În metoda epitaxiei lichide, straturile monocristaline se obțin prin cristalizarea semiconductorului dizolvat într-un metal cu punct de topire coborît. Pentru a urmări calitativ unele aspecte ale epitaxiei lichide, să presupunem că avem o diagramă de stare a unui metal (M) și a unui semiconductor (S). Dacă topitura-soluție (M+S) are compoziția x_1 și temperatura T_1 și dacă este adusă în contact cu placheta de semiconductor S care are aceeași temperatură T_1 , atunci în primele momente, semiconductorul S se va dizolva pînă se formează soluția suprasaturată de compoziție x_2 (fig. IX.11). Dacă sistemul este răcit, atunci are loc cristalizarea semiconductorului S din soluția topită M+S pe substratul semiconductor. În anumite condiții de alegere a metalului solvent M și a materialului substratului, pe suprafața acestuia se formează stratul epitaxial din semiconductorul S. Este cunoscut faptul că majoritatea materialelor semiconductoare sînt foarte puțin solubile în metale la temperaturi joase și de aceea, la o anumită temperatură T_D , numită *temperatură de decantare*, soluția-topitură M+S este îndepărtată de pe suprafața stratului epitaxial care a crescut.

Din această scurtă prezentare a procesului epitaxial rezultă că formarea și calitatea straturilor epitaxiale sînt determinate de procese termodinamice

și cinetice destul de complexe. De exemplu, cinetica creșterii straturilor epitaxiale din fază lichidă este condiționată de coeficienții de difuzie ai atomilor semiconductorului în soluția topită și de energia de activare a proceselor care au loc în interfața dintre semiconductorul solid și soluția M+S lichidă.

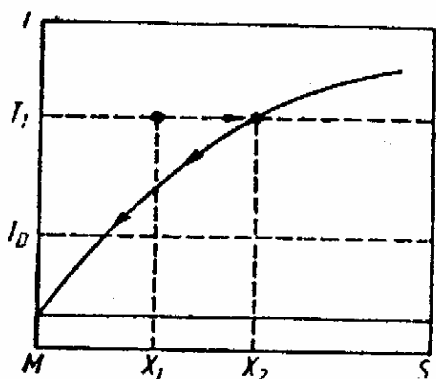


Fig. IX.11. Diagramme de stare metal (M) — semiconductor S :

T_1 — temperatura epitaxiei;
 T_0 — temperatura de decantare a soluției-topitură.
 Prin săgeți sînt indicate modificările de compoziție în timpul procesului epitaxial.

Clasificarea metodelor de creștere epitaxială lichidă are la bază procedeul de realizare a suprasaturării metalului solvent cu semiconductorul din care vrem să creștem stratul epitaxial. Principalele metode de suprasaturare a soluției sînt :

- răcirea soluțiilor ;
- evaporarea solventului ;
- alimentarea soluției cu semiconductor din fază solidă, lichidă sau gazoasă.

În cazul analizat mai înainte (fig. IX.11), observăm că suprasaturarea soluției M+S se realizează prin răcire controlată și deci, în acest caz, creșterea epitaxială are loc în condiții neizotermale.

Multe variante tehnologice de epitaxie lichidă se realizează în condiții de temperatură constantă cînd soluția este alimentată continuu cu materialul semiconductor din care crește stratul epitaxial. Metodele care folosesc acest procedeu sînt denumite *creșteri epitaxiale izotermale*. În figura IX.12 sînt clasificate principalele metode de creștere epitaxială din faza lichidă.

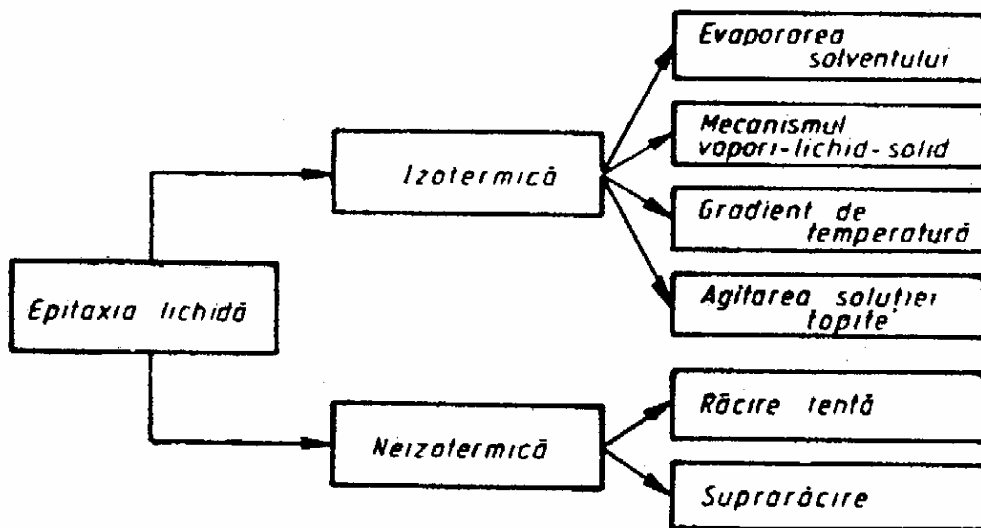


Fig. IX.12. Schema clasificării principalelor metode de creștere epitaxială lichidă

Epitaxia lichidă neizotermică seamănă cu topirea zonală în gradient de temperatură. În acest sens, să considerăm figura IX.13 unde este prezentată diagrama de stare și distribuția temperaturii în lungul creuzetului cu materialul supus topirii zonare. Folosim notațiile : T_1 — temperatura minimă a zonei, T_2 — temperatura maximă a zonei, k_0 — coeficientul de distribuție a componentului B în A. Să presupunem că B coboară temperatura de topire a lui A și să considerăm sistemul în starea din figura IX.13 a. La temperatura T_1 , faza solidă B este în echilibru cu topitura, adică faza lichidă (A+B) este satu-

rată în componentul B . În regiunea de interfață, la temperatura T_2 , topitura nu este saturată în componentul B și aici faza solidă B se va dizolva și difuza în zonă (datorită gradientului de temperatură) pînă atinge concentrația x_2 . La interfața cu componentul A , zona devine suprasaturată cu componentul A care va cristaliza. În felul acesta, zona topită se deplasează spre temperaturi mai mari.

Epitaxia izotermică prin agitarea soluției topite este analogă cu creșterea cristalelor din soluții apoase. Stratul subțire al fazei lichide din regiunea interfeței cu faza solidă este alimentat continuu cu unități de cristalizare prin agitarea mecanică a soluției topite.

Mecanismul vapor-lichid-solid în epitaxia lichidă izotermică constă în suprasaturarea topiturii-soluție prin alimentarea cu unități de cristalizare din fază gazoasă [22].

Metoda suprarăcirii în epitaxia lichidă este utilizată pentru obținerea unor straturi epitaxiale subțiri. Pentru aceasta, în topitura-soluție, saturată la temperatura T_1 , se introduce substratul orientat care are temperatura $T_2 < T_1$

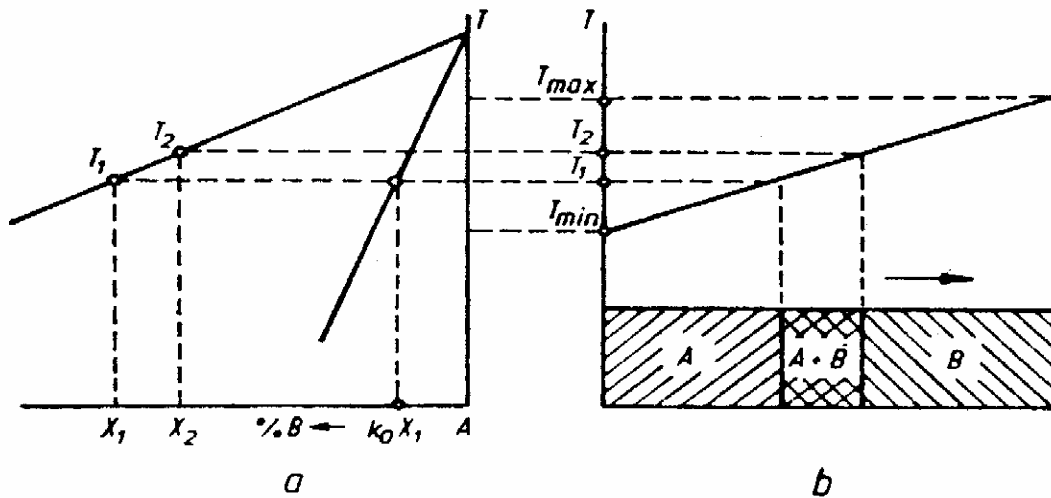


Fig. IX.13. Topirea zonală în gradient de temperatură :
a — diagrama de stare; b — distribuția temperaturii

și deci un strat subțire din faza lichidă, din vecinătatea contactului cu substratul, se va suprasatura datorită suprarăcirii, favorizând procesul de cristalizare. Odată cu uniformizarea temperaturii substratului și topiturii-soluție, procesul de creștere epitaxială încetează. În continuare, vom urmări câteva metode concrete de creștere epitaxială din fază lichidă.

Din punct de vedere al instalațiilor utilizate în epitaxia lichidă, acestea pot fi *închise* sau *deschise*. În sistemele închise, epitaxia se realizează în fiole care sînt fie vidate, fie umplute cu un gaz inert și apoi închise. În instalațiile deschise, epitaxia lichidă are loc în flux de gaz inert sau reducător (de obicei, în flux de hidrogen).

9.4.2. EPITAXIA LICHIDĂ A Ge

Pentru simplitate, să ne referim la cazul creșterii heteroepitaxiale a Ge pe GaAs. Schema instalației este prezentată în figura IX.14 și face parte din sistemul de metode cu cameră de reacție deschisă. Această metodă de creștere epitaxială a fost utilizată în 1963 [18] pentru fabricarea diodelor tunel și laser.

La o extremitate a nacelei de grafit sau cuarț, potrivită în palierul de temperatură uniformă a unui cuptor, sînt fixate plachetele orientate de GaAs pe care urmează a fi crescut stratul epitaxial de Ge. La celălalt capăt al nacelei, se află un amestec de In+Ga. Cuptorul cu tubul de cuarț este înclinat și încălzit pînă la temperatura de 640 °C, cînd o parte din Ge se dizolvă în In+Ga.

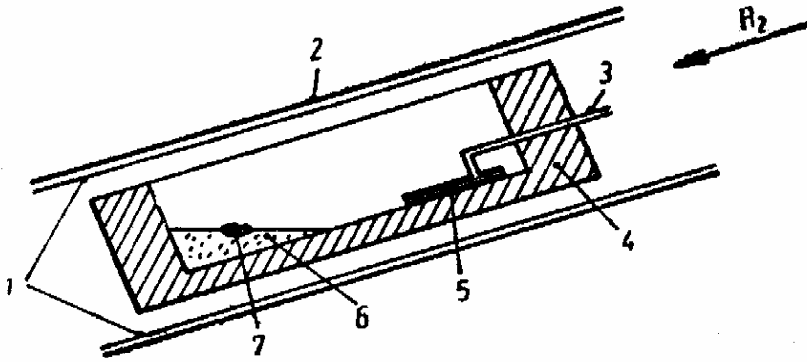


Fig. IX.14. Schema aparatului pentru creșterea epitaxială din fază lichidă în sistemul cu cameră de reacție deschisă :

1 — camera de reacție; 2 — cuptorul; 3 — sistem pentru fixarea substratului; 4 — naceală din grafit sau cuarț; 5 — substratul; 6 — topitura metal+semiconductor; 7 — semiconductorul

Prin tubul de cuarț, în tot timpul experienței, trece un flux de hidrogen uscat și purificat. După ce o anumită cantitate de Ge s-a dizolvat în In+Ga topit, se oprește alimentarea cuptorului și tot sistemul se înclină astfel încît topitura In+Ga-Ge să acopere substratul de GaAs. Pe măsură ce cuptorul se

răcește, Ge dizolvat în In+Ga începe să cristalizeze pe rețeaua cristalină a substratului de GaAs. Cînd temperatura cuptorului se apropie de 400 °C, tot sistemul se rotește din nou pînă revine în poziția inițială.

De remarcat este faptul că această metodă permite obținerea unor viteze de creștere mult mai mari decît prin alte metode (de exemplu, creșterea din fază de vapori), fără a altera calitatea straturilor epitaxiale din punct de vedere structural.

Tipul constructiv de instalație, prezentat în figura IX.14, prezintă unele dezavantaje. De exemplu, topitura metal-semiconductor poate să nu ude complet suprafața suportului și atunci vor apărea defecte structurale macroscopice în stratul epitaxial. Pentru a evita acest neajuns este necesară o cantitate mare de topitură metal-semiconductor.

Cu rezultate foarte bune, se utilizează un tip de instalație cu aranjament vertical al substratului orientat (fig. IX.15). În această variantă constructivă, dopajul stratului epitaxial se poate realiza chiar în timpul creșterii, prin introducerea impurităților în topitură, în orice moment al procesului epitaxial [19].

În epitaxia lichidă a Ge mai sînt utilizate și alte metale în care acesta se dizolvă, de exemplu, Sn, Bi, Pb, Ga sau aliaje ale acestora. Din acest punct de vedere, prezintă interes utilizarea ca solvent a compozițiilor

eutectice de indiu și galiu (1:3), care are temperatura de topire la 17 °C și care permite ca în procesul de creștere epitaxială din fază lichidă, temperatura de decantare să fie redusă substanțial, la aproximativ 300 °C.

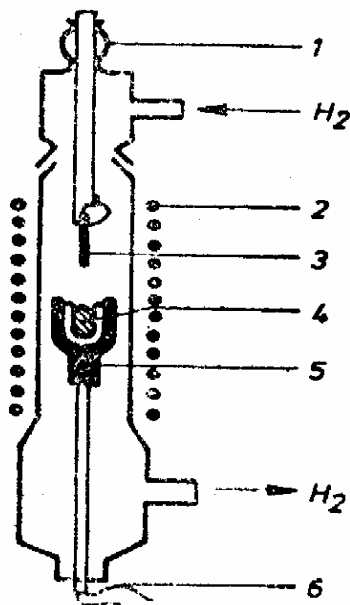


Fig. IX.15. Schema metodei cu aranjament vertical pentru epitaxia lichidă :

1 — trecere; 2 — cuptor; 3 — substrat semiconductor; 4 — topitura metal + semiconductor; 5 — creuzet din grafit sau cuarț; 6 — termocuplu

Remarcăm faptul că epitaxia Ge din fază lichidă se poate realiza nu numai pe GaAs sau Ge, ci și pe suporturi orientați din alte materiale semiconductoare, cu condiția ca acestea să aibă o structură cristalină identică, iar parametrii de rețea să fie apropiați ca valori.

9.4.3. EPITAXIA LICHIDĂ A Si

Acest tip de epitaxie a fost inițial utilizat pentru obținerea unor straturi epitaxiale cu concentrații mari de impurități ($\approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Epitaxia lichidă a Si se realizează în sisteme cu cameră de reacție deschisă. Ca solvenți pentru Si se utilizează Pb, Sn, Ga, Al, Au, In sau aliaje ale acestor metale. În figura IX.16 este dată dependența de temperatură a solubilității siliciului în diferite metale. Când creșterea epitaxială a Si se face, de exemplu, din topitura-soluție In+Si, aceasta trebuie să aibă temperatura între 800 și 900 °C, iar viteza de răcire trebuie să fie între 600 și 200 °C/h. Epitaxia lichidă a Si se poate realiza pe suporturi orientați din siliciu, safir sau din compușii semiconductori $A^{III} B^V$. În [21] au fost crescute straturi epitaxiale de Si pe suporturi de GaP, orientați în planele (111) și (100). Procesul de creștere s-a făcut într-un sistem cu cameră deschisă, în intervalul de temperaturi de la 550 la 200 °C și cu o viteză de răcire a soluției lichide, pe bază de galiu, nu mai mare de 1 °C/minut.

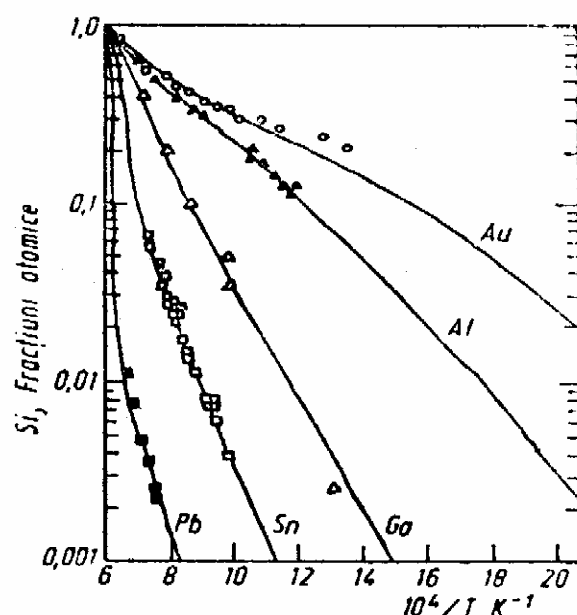
O caracteristică importantă a metodei epitaxiei lichide în cazul unor semiconductori elementari ca Ge și Si constă în aceea că procesul de cristalizare are loc din solvenții unor metale cu puncte de topire mai scăzute și care sînt active din punct de vedere electric. Din aceste motive, prin metoda epitaxiei lichide a Ge și Si se obțin straturi epitaxiale puternic dopate cu atomii metalului din care este constituit solventul. Nu același lucru se întîmplă în cazul unor compuși semiconductori, cînd creșterea epitaxială se poate realiza din solvenți neutri din punct de vedere electric și deci se poate controla cu precizie dopajul stratului epitaxial.

9.4.4. EPITAXIA LICHIDĂ A GaAs

Pentru creșterea epitaxială din fază lichidă a GaAs se utilizează o gamă largă de metode și de tipuri constructive de instalații, fie închise, fie deschise.

Metoda cuptorului rotitor. Această metodă seamănă cu cea descrisă pentru epitaxia lichidă a Ge [18]. Ca substrat se folosesc plachete de GaAs orientate în planul (100). Ca solvent pentru GaAs se poate utiliza Sn, Ga sau alte metale cu punct de topire coborît.

Alegerea solventului de multe ori este condiționată de tipul dispozitivului pe care dorim să-l construim. De exemplu, pentru a realiza diode laser sau



tunel se ia o plachetă de GaAs de tip p și alegînd ca solvent Sn, pe placheta p -GaAs se crește un strat epitaxial n -GaAs, deoarece Sn care rămîne în stratul epitaxial, în urma procesului de cristalizare dă nivele donoare în acest material.

Tipul de conducție cit și gradul de dopare se poate controla și regla adăugînd în topitura-soluție cantitatea necesară de impurități donoare sau acceptoare, de exemplu, Te pentru obținerea unui material de tip n sau Zn pentru obținerea unui material de tip p .

Metoda deplasării zonei de solvent. Această metodă, descrisă în [23], a fost inițial utilizată pentru creșterea epitaxială a straturilor epitaxiale de GaAs pe suporti din GaAs. Mai tîrziu, această metodă a fost utilizată pentru obținerea diferitelor tipuri de heterojoncțiuni pe bază de semiconductori compuși din grupa $A^{III} B^V$. Să vedem în ce constă această metodă.

Pentru aceasta să considerăm reprezentarea schematică a diagramei de fază pentru GaAs (fig. IX.17). Această diagramă este tipică pentru mulți compuși semiconductori. La temperatura T , Ga dizolvă $X\%$ din As, iar la $T+\Delta T$ va dizolva $X+\Delta X\%$ din As. Dacă topitura cu compoziția X este răcită, atunci încep să se formeze cristale de GaAs și compoziția se îmbogățește în Ga. De aceea, este mai util să folosim sistemul Ga-GaAs, notînd cu $Y\%$ cantitatea de GaAs dizolvată în Ga. La temperatura $T+\Delta T$, cantitatea de GaAs dizolvată în Ga va crește cu ΔY .

Să considerăm acum „sandvișul” din figura IX.18 *a*, care constă din două plachete de GaAs, separate printr-un strat subțire de Ga. Acest sistem este încălzit în partea de sus astfel încît la interfața cu Ga, placheta superioară să aibă temperatura $T+\Delta T$, iar cea inferioară, temperatura T . În mod corespunzător, solubilitatea GaAs în Ga va fi $Y+\Delta Y$ și Y . Deoarece solventul nu poate fi saturat la două temperaturi diferite, rezultă că surplusul de GaAs din partea superioară a zonei va difuza spre partea inferioară unde va cristaliza. În felul acesta, zona lichidă se deplasează în sus, spre temperaturi mai mari, pînă ajunge la suprafața plachetei de GaAs (fig. IX.18 *b*). Viteza de

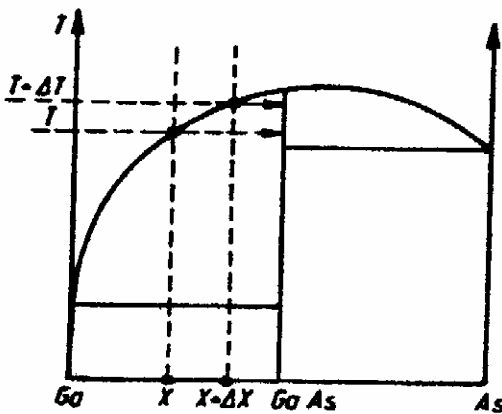


Fig. IX.17. Schema diagramei de fază a GaAs

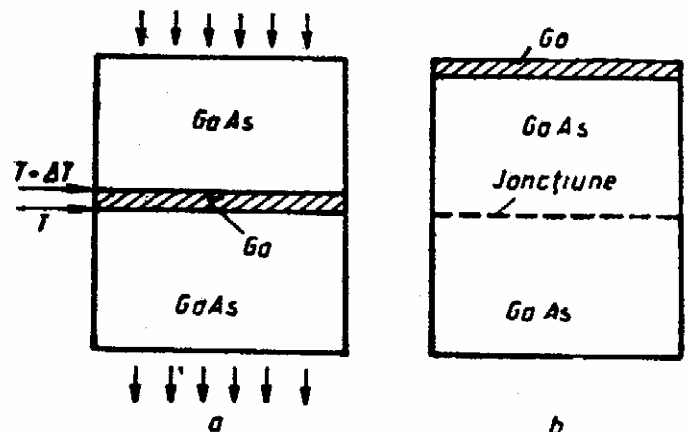


Fig. IX.18. Metoda deplasării zonei de solvent :

a — înainte începerii procesului de creștere epitaxială; *b* — sfîrșitul procesului de creștere epitaxială

deplasare a zonei lichide depinde de $T, \Delta T, Y, \Delta Y$, grosimea zonei de solvent și de coeficientul de difuzie al As în Ga lichid. Dacă placheta inferioară este un monocristal de GaAs orientat, atunci, indiferent de starea structurală a plachetei superioare, stratul epitaxial care crește are o structură monocristalină.

Astfel de creșteri epitaxiale se fac în incinte vidate, iar doparea straturilor epitaxiale se realizează prin introducerea în zona de Ga a impurităților corespunzătoare (Zn, Te, Ge etc.) și în cantitățile necesare.

Metoda alierii la interfață. Această metodă este larg utilizată pentru obținerea heterojoncțiunilor de tipul GaAs—InSb, GaAs—GaSb, GaAs—Ge. Schema acestui procedeu de fabricare a heterojoncțiunilor este prezentată în figura IX.19. Pe un filament de grafit, se așază, una peste alta, două plachete

din materiale semiconductoare care urmează să constituie heterojoncțiunea. Semiconductorul 2 cu punct de topire mai scăzut este fixat deasupra semiconductorului 1 cu punct de topire mai ridicat. Într-un sistem de protecție (vid, gaz inert), filamentul este încălzit pînă cînd partea de jos a semiconductorului 2 începe să se topească și apoi temperatura filamentului este redusă cu o anumită viteză. La un moment dat, topitura din semiconductorul 2 începe să cristalizeze de jos în sus urmînd structura cristalină a semiconductorului 1.

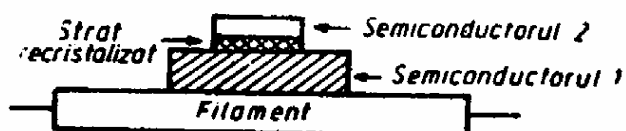


Fig. IX.19. Schema metodei de creștere epitaxială prin aliere la interfață

Un avantaj deosebit al acestei metode constă în simplitatea ei.

Deoarece alierea la interfață se face la temperaturi destul de ridicate, apare posibilitatea ca impuritățile care se găsesc în incinta de lucru să difuzeze în regiunea joncțiunii și să afecteze parametrii electrici sau optici scontăți. De asemenea, se constată că apare întotdeauna o regiune de trecere în care compoziția de o parte și de alta a interfeței nu este constantă.

Noi am prezentat numai câteva din metodele utilizate în epitaxia lichidă a GaAs care, în ultimii zece ani, au cunoscut o largă dezvoltare și aplicare practică în producția de serie a multor tipuri de dispozitive. Cîteva monografii, care au apărut recent [19, 24], sistematizează principalele tehnici și metodologii de creștere a straturilor epitaxiale de GaAs prin metoda epitaxiei lichide.

9.4.5. EPITAXIA LICHIDĂ A COMPUȘILOR $A^{III} B^V$

În comparație cu Ge, Si sau compușii din grupa $A^{III} B^V$, epitaxia lichidă a semiconductorilor din grupa $A^{II} B^{VI}$ este mai puțin dezvoltată, iar numărul de lucrări în acest domeniu este mult mai redus. Aceste materiale sînt larg folosite în electronică și optoelectronică, iar epitaxia lichidă ar aduce contribuții și avantaje importante în diferite tehnologii de fabricare a dispozitivelor care au la bază acești compuși semiconductori.

În tabelul IX.3 sînt dați parametri fizico-chimici pentru cîteva compuși din grupa $A^{II} B^{VI}$ cu structură cristalină de tip sfalerit, unde se observă o potrivire bună a constantelor de rețea în multe cazuri (ZnTe cu HgSe sau CdTe cu HgTe).

Alegerea metalului solvent pentru compușii semiconductori din tabelul IX.3 nu prezintă dificultăți. Solventul poate fi un metal din grupa a doua a sistemului periodic, de exemplu, Pb pentru compusul PbTe. Avînd în vedere că unele metale, ca Zn și Cd, sînt volatile, pentru epitaxia lichidă a multor compuși din grupa $A^{II} B^{VI}$ se preferă utilizarea ca solvent a unor metale mai puțin volatile, de exemplu, In, Sn, Ga, Bi etc. Studiile cu privire la solubilitatea acestor compuși în metale cu punct de topire scăzut și volatilitate redusă [25] au dat rezultate favorabile pentru realizarea epitaxiei lichide.

Compusul	Temperatura de topire, °C	Structura	Lățimea zonei interzise la 300 K, eV	Constanta rețelei, Å
ZnS	1 020	Sfalerit	3,64	5,43
ZnSe	1 515	Sfalerit	2,67	5,6687
ZnTe	1 239	Sfalerit	2,15	6,087
CdTe	1 045	Sfalerit	1,51	6,477
HgTe	670	Sfalerit	0,08	6,429
HgS	1 750	Sfalerit	—	5,84
HgSe	790	Sfalerit	0,12	6,074

Primele creșteri ale compușilor $A^{II} B^{VI}$ prin epitaxie lichidă [26] s-au făcut în fiole închise. La o extremitate a fiolei s-a fixat topitura-soluție, iar în partea opusă a fost montată nacela de grafit cu substratul orientat. La temperatura necesară procesului de creștere epitaxială, tot sistemul a fost înclinat astfel încît topitura-soluție să vină în contact cu suprafața substratului. Ca solvenți au fost utilizate metalele In, Ga, Bi, Sn și Pb [26].

Pentru creșterea epitaxială din fază lichidă a compușilor $A^{II} B^{VI}$ au fost folosite [27] și sisteme de aparatură cu cameră de reacție deschisă, ca cel prezentat în figura IX.2 pentru epitaxia lichidă a Ge. Prin acest sistem de aparatură, în [17] este descrisă procedura de obținere a straturilor epitaxiale de ZnTe pe suporti orientați din ZnSe. Ca solvent s-a folosit Bi, iar epitaxia s-a făcut între 800 și 600 °C și cu o viteză de răcire între 0,5 și 2,5 °C/minut. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru orientarea (111) a suporților de ZnSe și pentru viteza de răcire a cuptorului de 2 °C/minut. Doparea cu impurități a straturilor epitaxiale în procesul de creștere la compușii semiconductori din grupa $A^{II} B^{VI}$ prezintă dificultăți, deoarece, de regulă, una din componentele compusului este mai volatilă decît cealaltă și stratul epitaxial crește cu concentrație mare de defecte ce pot compensa impuritățile introduse.

9.5. REDISTRIBUIREA IMPURITĂȚILOR ÎN CREȘTERILE EPITAXIALE

Majoritatea proceselor epitaxiale au loc la temperaturi destul de mari și deci sînt de așteptat o serie de fenomene (de multe ori, nedorite pentru parametrii de funcționare ai dispozitivelor cu semiconductori) secundare, ca redistribuirea impurităților atît în substrat cît și în stratul epitaxial care crește. Profilul concentrației impurităților în regiunea de interfață substrat-strat epitaxial este determinat de o serie de parametri, ca temperatura procesului epitaxial, natura și concentrația impurităților în substrat, natura și concentrația impurităților cu care este dopat stratul epitaxial, coeficienții de difuzie ai impurităților în substrat și în stratul epitaxial, natura procesului epitaxial etc. Evident, de cele mai multe ori, este de dorit faptul să se reducă, pe cît posibil, redistribuirea impurităților. În acest scop, trebuie luate o serie de măsuri ca :

- alegerea dopanților cu coeficienți de difuzie mici;
- mărirea vitezei de creștere epitaxială.

De multe ori, astfel de măsuri nu pot fi luate și de aceea, se impune studiul și cunoașterea redistribuirii impurităților în procesele epitaxiale.

În figura IX.20 este arătat, calitativ, procesul redistribuirii impurităților la creșterea epitaxială. Remarcăm faptul că în regiunea de interfață, atât impuritățile din substrat C_{sub} , cât și impuritățile din stratul epitaxial suferă fenomenul de difuzie spre exterior. În cazul nostru, lucrurile sînt ceva mai complicate. Difuzia impurităților din substrat are loc în stratul epitaxial a cărui față $x=x_e$ se deplasează spre dreapta cu viteza V_e de creștere a stratului epitaxial, iar difuzia impurităților din stratul epitaxial, care crește în timp (deci se modifică volumul sursei de difuzant), are loc în substrat. Tot din figura IX.20, mai remarcăm faptul că distribuția globală a impurităților, în cazul unui strat epitaxial de aceeași natură cu substratul, este egală cu suma distribuțiilor dacă impuritățile sînt identice. Dacă impuritățile din substrat sînt diferite de cele din stratul epitaxial (dau tipuri de conducție diferite), atunci se va forma o joncțiune $p-n$ la intersecția celor două distribuții ale concentrațiilor $N_1(x, t)$ și $N_2(x, t)$.

Formularea matematică a problemei redistribuirii impurităților în procesele epitaxiale întîmpină unele dificultăți, deoarece difuzia impurităților din substrat spre stratul epitaxial începe odată cu procesul de creștere epitaxială. Dacă viteza de creștere epitaxială nu este prea mare, atunci atomii impurităților din substrat pot difuza spre exterior pe suprafața germenilor din stratul epitaxial.

O formulare a problemei redistribuirii impurităților în creșterea epitaxială este dată în [28]. În formularea condițiilor la limită pentru această problemă trebuie avut în vedere faptul că o parte din impuritățile substratului, care ajung la interfața dintre stratul epitaxial și faza lichidă sau gazoasă din care acesta crește, se vor evapora (în faza gazoasă) sau vor difuza (în faza lichidă). Cantitatea totală de impurități ale substratului, raportată la unitatea de suprafață în momentul t , va fi dată de

$$Q(t) = \int_{-\infty}^{x_e = V_e t} N_1(x, t) dx, \quad (\text{IX.32})$$

iar viteza de descreștere a lui $Q(t)$ este dată de

$$-\frac{dQ}{dt} = - \int_{-\infty}^{x_e} \frac{\partial N_1}{\partial t} dx - V_e N_1(x_e, t) = \gamma_T N_1(x_e, t) \quad (\text{IX.33})$$

unde γ_T este coeficientul de transfer de masă a impurităților din faza solidă în faza gazoasă.

Pe de altă parte, dacă ținem seama de ecuația difuziei, atunci putem scrie:

$$\int_{-\infty}^{x_e} \frac{\partial N_1}{\partial t} dx = D_1 \int_{-\infty}^{x_e} \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2} dx = D_1 \left. \frac{\partial N_1}{\partial x} \right|_{x=-\infty} - D_1 \left. \frac{\partial N_1}{\partial x} \right|_{x=x_e} \quad (\text{IX.34})$$

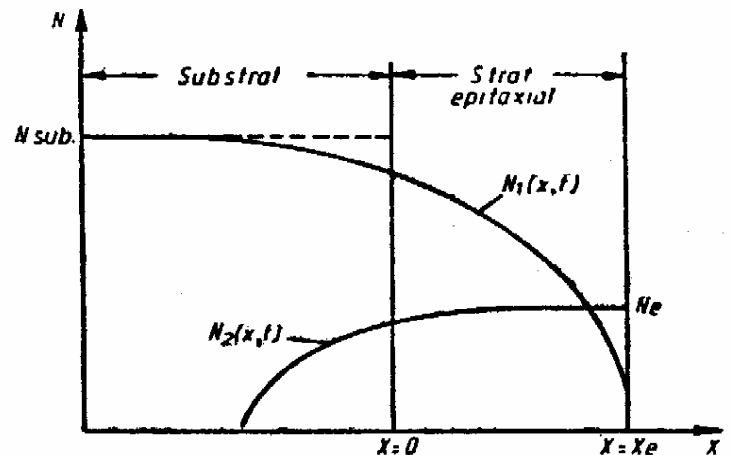


Fig. IX.20. Reprezentarea schematică a distribuției impurităților în procesul de creștere epitaxială

Ultimul termen din (IX.34) este egal cu zero, deoarece pentru $x \rightarrow -\infty$, $N_1 = N_{\text{sub}} = \text{const.}$ Din (IX.33) și (IX.34) obținem imediat următoarea condiție la limită :

$$-D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} = (\gamma_T + V_e) N_1, \text{ pentru } x = x_e = V_e t. \quad (\text{IX.35})$$

Pentru difuzia impurităților din substrat, mai putem scrie condiția la limită :

$$N_1(x, t) = N_{\text{sub}}, \text{ pentru } t > 0 \text{ și } x \rightarrow -\infty \quad (\text{IX.36})$$

și condiția inițială

$$N_1(x, t) = N_{\text{sub}}, \text{ pentru } t = 0 \text{ și } x \neq 0. \quad (\text{IX.36}')$$

Rezolvînd ecuația difuziei cu condițiile la limită (IX.35), (IX.36) și (IX.36') se poate găsi distribuția impurităților atât în substrat cit și în stratul epitaxial [28]. Rezultatul final al calculelor este voluminos și se poate scrie sub forma prescurtată :

$$N_1(x, t) = N_{\text{sub}} f_1 \left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}, \frac{\gamma_T t}{\sqrt{D_1 t}}, \frac{V_e t}{\sqrt{D_1 t}} \right). \quad (\text{IX.37})$$

Introducem noțiunea de *viteză de difuzie a impurităților* prin relația :

$$V_D = \frac{L_t}{t} = \frac{\sqrt{D_1 t}}{t} = \sqrt{\frac{D_1}{t}}. \quad (\text{IX.38})$$

În cazul cînd viteza de creștere a stratului epitaxial V_e este mult mai mare decît viteza de difuzie a impurităților, adică

$$\frac{V_e}{V_D} = \frac{V_e t}{\sqrt{D_1 t}} \gg 1, \quad (\text{IX.39})$$

soluția (IX.37) pentru ecuația difuziei are o formă foarte simplă :

$$N_1(x, t) = \frac{N_{\text{sub}}}{2} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}. \quad (\text{IX.40})$$

Pentru a găsi distribuția impurităților $N_2(x, t)$ cu care este dopat stratul epitaxial, trebuie să rezolvăm ecuația difuziei cu următoarele condiții la limită :

$$N_2 = \begin{cases} 0, & \text{pentru } t > 0 \text{ și } x \rightarrow \infty, \\ N_e, & \text{pentru } t > 0 \text{ și } x = x_e = V_e t \end{cases} \quad (\text{IX.41})$$

și condiția inițială

$$N_2(x, t) = 0, \text{ pentru } t = 0. \quad (\text{IX.42})$$

Soluția acestei probleme poate fi pusă sub forma :

$$N_2(x, t) = N_e f_2 \left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}, \frac{V_e t}{\sqrt{D_2 t}} \right) \quad (\text{IX.43})$$

unde D_2 este coeficientul de difuzie al impurităților cu care este dopat stratul epitaxial. Se poate arăta că dacă

$$(V_e t / \sqrt{D_2 t}) \gg 1$$

și

$$(x/2 \sqrt{D_2 t}) \gg 1,$$

atunci $f_2 \rightarrow 1$ și relația (IX.43) se scrie mult mai simplu :

$$N_2(x, t) = N_e. \quad (\text{IX.44})$$

Distribuția globală a impurităților se obține din (IX.37) și (IX.43) sub forma :

$$N(x, t) = N_{\text{sub}} f_1 \pm N_e f_2 \quad (\text{IX.45})$$

unde semnul plus este luat pentru impurități de același tip, iar semnul minus pentru impurități care dau tipuri diferite de conducție.

Aceste calcule au fost confirmate de rezultatele experimentale obținute în lucrarea [28]. Un exemplu de astfel de măsurători este arătat în figura IX.21, unde este prezentată distribuția impurităților de Sb în stratul epitaxial de Si crescut la temperatura de 1275°C, timp de 20 minute.

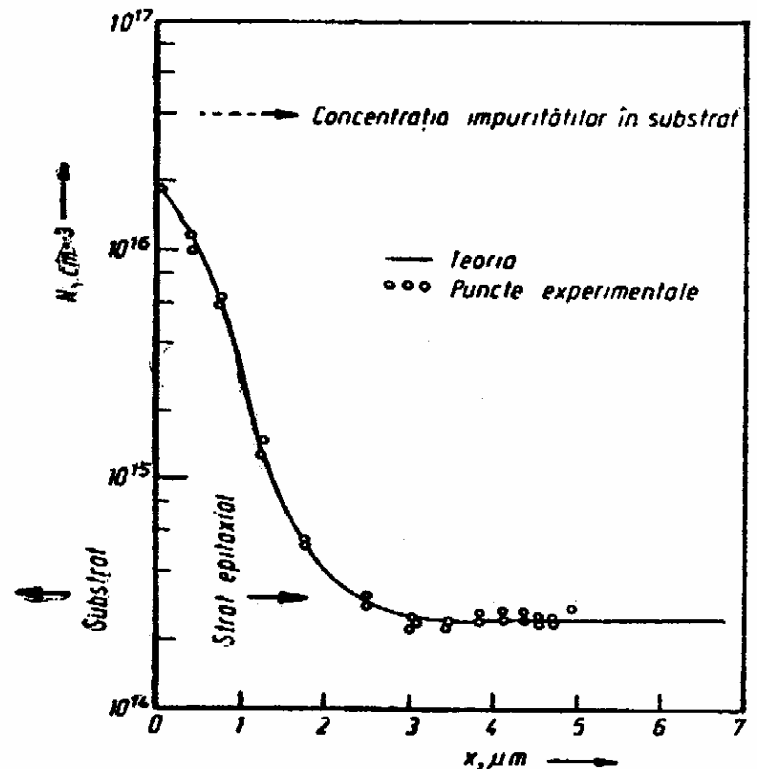


Fig. IX.21. Distribuția impurităților de Sb în stratul epitaxial de Si [28]

9.6. PARAMETRII STRATURILOR EPITAXIALE

Principali parametri pe baza cărora este evaluată calitatea straturilor epitaxiale sînt :

- profilul concentrației impurităților ;
- rezistivitatea ;
- grosimea ;
- defectele structurale.

În continuare, vom analiza principalele metode pentru evaluarea parametrilor straturilor epitaxiale.

9.6.1. DETERMINAREA PROFILULUI IMPURITĂȚILOR

Pentru realizarea unor elemente funcționale cu parametrii dați sînt necesare straturi epitaxiale cu un profil controlat al impurităților. Determinarea experimentală a profilului impurităților este, în general, legată de măsurarea conducției electrice. În acest scop, prin șlefuire fină sau corodare chimică sînt

îndepărtate porțiuni subțiri de la suprafața stratului epitaxial și se măsoară conducția electrică la suprafață.

O altă metodă pentru determinarea profilului concentrațional are la bază dependența lățimii stratului de sărăcire în purtători de sarcină mobili în funcție de concentrația impurităților. Pentru aceasta, este necesar ca la diferite adâncimi în stratul epitaxial să fie create joncțiuni $p-n$.

În fine, o a treia metodă constă în utilizarea izotopilor radioactivi pentru doparea stratului epitaxial și în măsurarea intensității radiației după îndepărtarea succesivă a straturilor superficiale.

În figura IX.22 este prezentat un profil concentrațional tipic pentru o joncțiune $p-n$ abruptă.

Deoarece primele două metode sînt mai generale și sînt foarte des utilizate pentru studierea straturilor epitaxiale, să ne oprim mai în detaliu asupra lor.

Metoda dublei șlefuii. Placheta cu stratul epitaxial este șlefuită sub un unghi mic în raport cu suprafața și apoi se face o difuzie de impurități care dau un tip de conducție opus celui din stratul epitaxial. Concomitent cu această difuzie se face și o difuzie într-o plachetă etalon (fără strat epitaxial) în care se cunoaște concentrația impurităților. Adîncimea de pătrundere a joncțiunii $p-n$

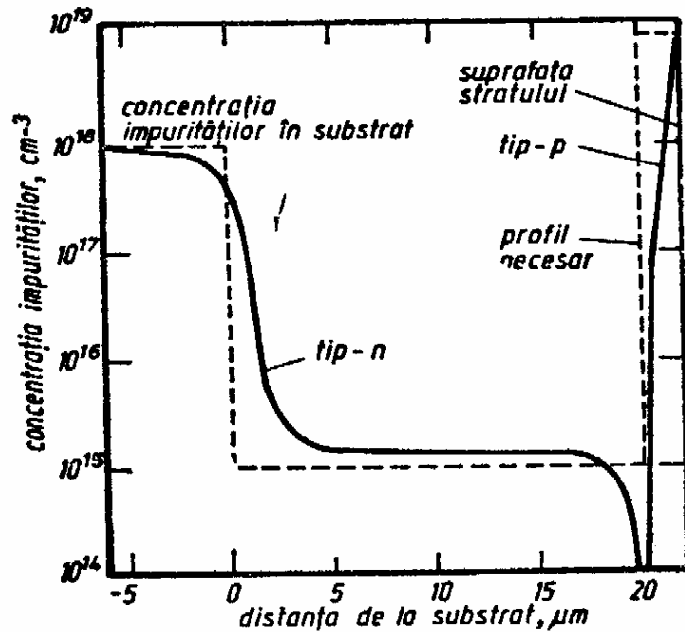


Fig. IX.22. Profilul concentrațional tipic într-o joncțiune $p-n$ abruptă

în placheta etalon se poate determina prin procedeul standard de șlefuire sub unghi mic. Placheta cu stratul epitaxial se șlefuieste încă odată (a doua șlefuire) sub un unghi de 90° față de planul primei șlefuii. Pentru ambele probe (stratul epitaxial și etalonul), concentrația impurităților în volum este dată de formula

$$N = N_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - N_0 \quad (\text{IX.46})$$

unde N_s este concentrația efectivă a impurităților la suprafață, x este distanța de la suprafață spre interiorul probelor, D este coeficientul de difuzie, t este timpul în care se face difuzia, N_0 este concentrația impurităților în volumul probelor și care urmează a fi determinată, iar N este concentrația impurităților necompensate. În planul joncțiunilor $p-n$, avem $N=0$ și deci putem scrie relațiile :

$$N(\text{epitaxial}) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x_j(\text{epitaxial})}{2\sqrt{Dt}}, \quad (\text{IX.47})$$

$$N(\text{etalon}) = N_s \operatorname{erfc} \frac{x_j(\text{etalon})}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{IX.48})$$

Din ultimele două relații obținem imediat :

$$N(\text{epitaxial}) = N(\text{etalon}) \cdot \frac{\operatorname{erfc} [x_j(\text{epitaxial})/2\sqrt{Dt}]}{\operatorname{erfc} [x_j(\text{etalon})/2\sqrt{Dt}]}. \quad (\text{IX.49})$$

În relațiile de mai sus, x_j reprezintă adîncimile de pătrundere a joncțiunilor

Așa cum se poate observa din figura IX.23, prin una din metodele obișnuite se poate determina adâncimea de pătrundere x_j (epitaxial) a joncțiunii în stratul epitaxial la diferite distanțe față de suprafață și utilizând formula (IX.49) cu mărimile N (etalon) și x_j (etalon) cunoscute, se poate calcula distribuția impurităților în stratul epitaxial.

Metoda caracteristicilor C—U. Această metodă constă în realizarea de joncțiuni $p-n$ prin aliere sau prin difuzie la diferite adâncimi față de suprafața stratului epitaxial și în studierea capacității C în funcție de polarizarea inversă U . Pentru simplitate, să presupunem că stratul epitaxial este de tip n și că la diferite distanțe față de suprafață sînt realizate joncțiuni de tipul $p-n$. Dacă S este suprafața unei astfel de joncțiuni, atunci capacitatea stratului de baraj este dată de

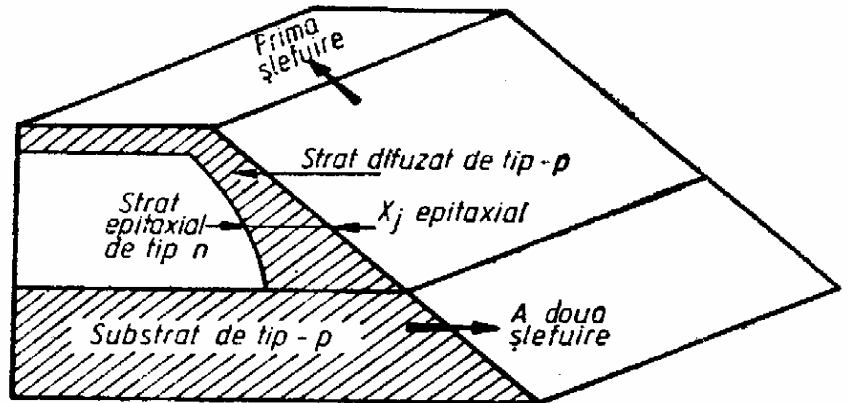


Fig. IX.23. Metoda dublei șlefuiți pentru determinarea profilului concentrațional în straturile epitaxiale

$$C = S \sqrt{\frac{q\epsilon N_a N_d}{2(N_a + N_d)(U_D + U)}} \quad (\text{IX.50})$$

unde q este sarcina electronului, ϵ este constanta dielectrică a semiconductorului, N_a este concentrația nivelelor acceptoare în regiunea p^+ , U_D este potențialul de difuzie, iar N_d este concentrația impurităților donoare în stratul epitaxial. În ipoteza că $N_a \gg N_d$, din (IX.50) se obține :

$$C = S \sqrt{\frac{q\epsilon N_d}{2(U_D + U)}} \quad (\text{IX.51})$$

Cu ajutorul formulei (IX.51), pentru concentrația nivelelor donoare din stratul epitaxial putem scrie :

$$N_d = \frac{C^3}{q\epsilon} \cdot \frac{1}{S^2} \left(-\frac{dC}{dU} \right)^{-1} \quad (\text{IX.52})$$

Dacă stratul epitaxial este de tip p , atunci se obține o relație analogă. Prin urmare, pentru distribuția impurităților în stratul epitaxial putem scrie în general relația :

$$N = \frac{C^3}{q\epsilon} \cdot \frac{1}{S^2} \left(-\frac{dC}{dU} \right)^{-1} \quad (\text{IX.53})$$

Formulele (IX.50) și (IX.51) sînt valabile pentru o distribuție uniformă a impurităților N_d în stratul epitaxial, în timp ce formulele (IX.52) și (IX.53) sînt mult mai generale, rămînînd valabile pentru o distribuție arbitrară a impurităților în stratul epitaxial [29—31].

Cu ajutorul unei punți RLC se măsoară capacitatea C a joncțiunii, iar pentru determinarea diferențialei (dC/dU) se procedează astfel: după ce s-a echilibrat puntea și s-a obținut valoarea C , se dezechilibrează puntea cu $\Delta C = 1\% C$ și apoi se măsoară variația tensiunii de polarizare inversă ΔU pentru care puntea RLC este din nou echilibrată. Prin urmare, putem calcula $(\Delta C/\Delta U) \simeq (dC/dU)$.

Avînd aceste date, cu ajutorul nomogramei din figura IX.24 se poate determina imediat concentrația N a impurităților. De exemplu, dacă supra-

fața joncțiunii este $S=10^{-3} \text{ cm}^2$, capacitatea $C=10^3 \text{ pF/cm}^2$ pentru o polarizare inversă $U=10 \text{ V}$ și $(dC/dU)_{U=10 \text{ V}}=5 \cdot 10^2 \text{ pF/V cm}^2$, atunci unind printr-o dreaptă punctul $(dC/dU)=5 \cdot 10^2$ cu $C=10^4$, aceasta va intersecta axa lățimii stratului de baraj în punctul $W=1 \text{ }\mu\text{m}$, iar axa concentrației în punctul $N=1,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Dacă stratul epitaxial are tipul de conducție n , atunci rezistivitatea lui este $\rho=0,5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$, iar dacă conducția este de tip p , atunci $\rho=1 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$.

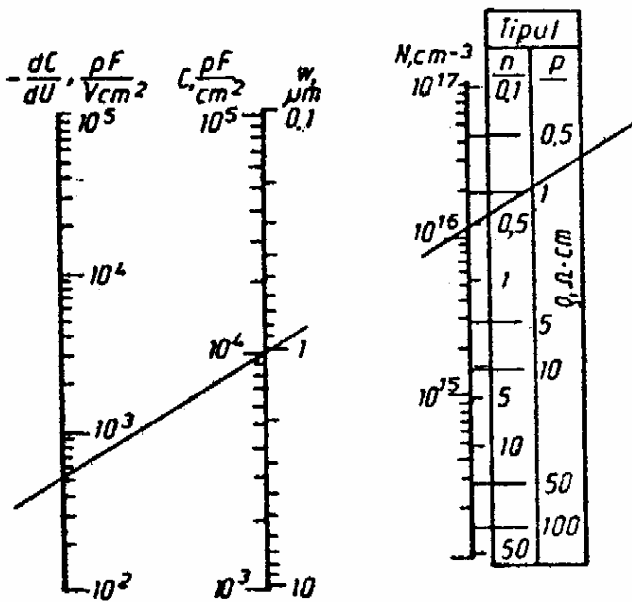


Fig. IX.24. Nomograma pentru determinarea profilului concentrației impurităților în straturile epitaxiale [30]

Această metodă pentru determinarea profilului concentrației impurităților, din cauza factorului (dC/dU) în formula (IX.53), în literatură mai este cunoscută și sub denumirea de *metoda capacității diferențiale*.

9.6.2. MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII STRATURILOR EPITAXIALE

Este ușor de observat că rezultatele obținute în determinarea profilului concentrației impurităților în straturile epitaxiale pot fi utilizate pentru evaluarea rezistivității. Pentru determinarea rezistivității straturilor epitaxiale mai pot fi utilizate și alte metode [32–34], iar alegerea uneia sau alteia

este dictată de tipul de conducție a stratului epitaxial și al suportului sau de precizia necesară în măsurători. Una din metodele foarte des utilizate în acest scop este *metoda celor patru sonde* care, aplicată la straturile epitaxiale, prezintă o serie de particularități.

În acest scop, să analizăm mai întâi o problemă simplă și anume, trecerea curentului I printr-o sondă în contact punctiform cu un semiconductor semi-infinit. Pentru a calcula potențialul $U(r)$ în volumul semiconductorului, având în vedere simetria sferică, putem considera numai partea radială a ecuației lui Laplace,

$$\Delta U(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dU}{dr} \right) = 0.$$

care are soluția

$$U(r) = -\frac{C}{r}, \tag{IX.54}$$

unde constanta C se găsește din condiția la limită ca la o distanță oarecare r_0 (fig. IX.25), intensitatea câmpului electric $E(r_0)$ să fie dată de

$$E(r_0) = -\left. \frac{dU(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = j\rho = \frac{I\rho}{2\pi r_0^2}, \tag{IX.55}$$

unde $j = (I/2\pi r_0^2)$ este intensitatea curentului care trece prin emisfera de rază r_0 . Făcând calculele, obținem :

$$U(r) = \frac{I\rho}{2\pi r}. \tag{IX.56}$$

Dacă distanța între sondele 1 și 2 este s_1 , între 2 și 3 este s_2 , iar între 3 și 4 este s_3 , atunci diferența de potențial între sondele de măsură 2 și 3 va fi

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left[\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} \right) - \left(\frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \right].$$

Din această relație, pentru rezistivitatea ρ găsim :

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} \cdot 2\pi \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_2+s_3} + \frac{1}{s_3} \right)^{-1}. \quad (\text{IX.57})$$

Dacă sondele sînt echidistante ($s_1=s_2=s_3=s$), atunci

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} \cdot 2\pi s. \quad (\text{IX.58})$$

Să considerăm acum un semiconductor mărginit de un plan perpendicular pe o suprafață metalizată, iar sondele situate la distanța l față de suprafața conductoare unde potențialul $U=0$ (fig. IX.26). Mai presupunem că dreapta

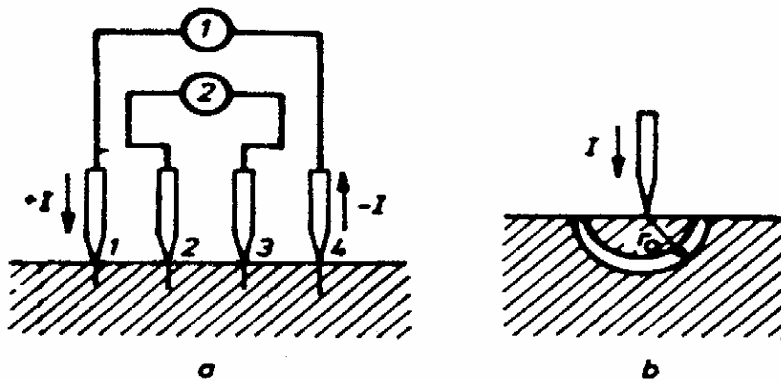


Fig. IX.25. Schema metodei celor patru sonde pentru măsurarea rezistivității (a) și modelul unei sonde (b) :

1 — sursă de curent; 2 — potențiomtru

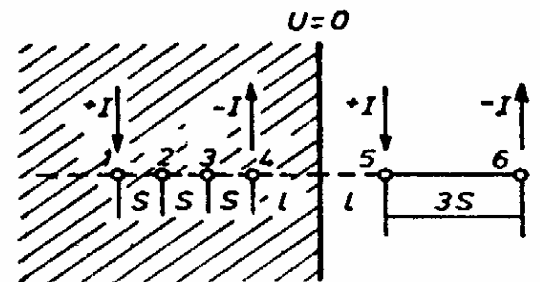


Fig. IX.26. Prezentarea schematică a curenților de imagine în metoda celor patru sonde pentru determinarea rezistivității unui semiconductor cu o suprafață metalizată

care unește sondele este perpendiculară pe suprafața conductoare. Utilizăm metoda imaginilor electrice. Pentru aceasta, la distanțele l și $l+3s$, pe direcția care unește cele patru sonde și față de planul unde $U=0$, considerăm sursele imaginare de curenți $+I$ și $-I$ (în 5 și 6). În acest caz, potențialele sondelor 2 și 3 vor fi date de :

$$U_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{2s} + \frac{1}{2s+2l} - \frac{1}{5s+2l} \right); \quad U_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(-\frac{1}{2s} + \frac{1}{s+2l} - \frac{1}{4s+2l} \right).$$

Prin urmare

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I\rho}{2\pi s} \left[1 + \frac{1}{2+2(l/s)} + \frac{1}{4+2(l/s)} - \frac{1}{2+2(l/s)} - \frac{1}{5+2(l/s)} \right]$$

și deci

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} 2\pi s \varphi_1(l/s), \quad (\text{IX.59})$$

unde funcția de corecție φ_1 este dată de

$$\varphi_1(l/s) = \left[1 + \frac{1}{2+2(l/s)} + \frac{1}{4+2(l/s)} - \frac{1}{2+2(l/s)} - \frac{1}{5+2(l/s)} \right]^{-1}.$$

În cazul cînd $(l/s) \rightarrow \infty$, avem $\varphi_1(l/s) \rightarrow 1$. Grosimea stratului epitaxial, de regulă, este mult mai mică decît distanța dintre sonde ($d \ll s$). Formulele (IX.58) sau (IX.50) nu mai pot fi aplicate, în acest caz, pentru calcularea rezistivității. Pentru a rezolva ecuația lui Laplace, în acest caz, neglijăm căderea de tensiune pe grosimea stratului epitaxial și presupunem o distribuție bidimensională a curentului și tensiunii. Avînd în vedere simetria cilindrică a potențialului unei sonde, ecuația lui Laplace se scrie sub forma :

$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dU}{dr} \right) = 0$$

și are soluția

$$U(r) = C_1 \ln r + C_2. \quad (\text{IX.60})$$

Constanta C_1 se găsește din valoarea cîmpului electric la distanța $r=r_0$. Curentul care trece printr-o suprafață cilindrică de rază r este dat de

$$I = 2\pi r \int_0^d q \mu n(y) E dy = 2\pi r E \cdot \frac{1}{\rho_a}, \quad (\text{IX.61})$$

unde ρ_a este dat de

$$\rho_a = q \left[\int_0^d \mu(y) n(y) dy \right]^{-1}. \quad (\text{IX.62})$$

În relațiile de mai sus, y este coordonata pe direcția normală la suprafața stratului epitaxial. Din (IX.61) găsim :

$$E = \frac{\rho_a I}{2\pi r} \quad (\text{IX.63})$$

și deci

$$C_1 = - \frac{\rho_a I}{2\pi}. \quad (\text{IX.64})$$

Înlocuind (IX.64) în (IX.60) obținem :

$$U(r) = \frac{-I\rho_a}{2\pi} \ln r + C_2. \quad (\text{IX.65})$$

Potențialele sondelor 2 și 3 vor fi date de relațiile :

$$U_2 = - \frac{I\rho_a}{2} \ln s + \frac{I\rho_a}{2} \ln 2s; \quad U_3 = - \frac{I\rho_a}{2} \ln 2s + \frac{I\rho_a}{2} \ln s,$$

iar pentru diferența de potențial obținem :

$$U_{23} = \frac{I\rho_a}{\pi} \ln 2, \quad (\text{IX.66})$$

de unde

$$\rho_a = \frac{U_{23}}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2}. \quad (\text{IX.67})$$

Mărimea ρ_d din relațiile de mai sus poartă denumirea de *rezistență de suprafață* și așa cum se poate observa din (IX.62), conductivitatea medie a stratului epitaxial este dată de relația :

$$\bar{\sigma}_{epitaxial} = \frac{1}{\rho_d \cdot d} = \frac{1}{d} \int_0^d q\mu(y) n(y) dy. \quad (\text{IX.68})$$

Metoda celor patru sonde se aplică cu rezultate bune pentru straturi epitaxiale care formează joncțiuni cu substratul. Rolul joncțiunilor este de a izola stratul epitaxial de substrat.

În situația cînd straturile epitaxiale sînt crescute pe suportți cu același tip de conducție, adică avem structuri de tipul $n^+ - n$ sau $p^+ - p$, atunci în camera de reacție pentru creșterea epitaxială se introduc și suportți cu tip de conducție opus stratului epitaxial. În felul acesta, stratul epitaxial este izolat de substrat și poate fi măsurat.

9.6.3. MĂSURAREA GROSIMII STRATURILOR EPITAXIALE

Problema determinării grosimii straturilor subțiri epitaxiale este foarte importantă. De multe ori, interesează nu numai grosimea finală, ci și controlul ei în procesul de creștere epitaxială. Metodele care sînt utilizate pentru evaluarea grosimii straturilor epitaxiale sînt foarte variate, iar alegerea uneia sau alteia este condiționată de necesitățile practice. În continuare, vom prezenta pe scurt principalele metode pentru determinarea grosimii straturilor obținute prin evaporare termică și apoi ne vom opri la metodele pentru evaluarea grosimii straturilor epitaxiale.

Metoda microcîntării. Se cîntărește substratul înainte și după depunerea stratului subțire și dacă ΔM este diferența de masă, S este suprafața stratului, iar γ_M este densitatea substanței din care s-a obținut stratul subțire, atunci grosimea stratului subțire se calculează cu ajutorul formulei :

$$d = \frac{\Delta M}{\gamma_M S}; \quad (\text{IX.69})$$

Metoda franjelor de interferență. Esența metodei constă în obținerea diferenței de fază a două raze coerente reflectate pe suprafața stratului și respectiv, pe suprafața suportului. Între strat și substrat se realizează o treaptă și cu ajutorul unui microscop interferențial se observă franjele de interferență. Măsurînd distanța între două franje vecine L și deplasarea l între franjele date de strat și cele de substrat (fig. IX.27), putem calcula grosimea stratului subțire cu ajutorul formulei :

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{l}{L} \quad (\text{IX.70})$$

unde λ este lungimea de undă a luminii monocromatice.

Metoda culorilor. Această metodă se aplică pentru straturi subțiri de Cu_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 etc. obținute pe suportți reflectanți. Dacă straturile sînt subțiri ($< 1 \mu\text{m}$) și raza incidentă este aproape normală, atunci distanța între maximele de interferență este atît de mare încît stratul va avea aceeași

culoare. Pe măsura creșterii grosimii stratului subțire, culoarea lui se schimbă și apoi se repetă pentru grosimi care sînt multiplu de $\frac{\lambda}{4}$. Dacă n este indicele de refracție al materialului stratului subțire, iar $k=1, 2, 3, \dots$ ordinea franjelor de interferență, atunci grosimea este dată de formula :

$$d = k \cdot \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{n}. \quad (\text{IX.71})$$

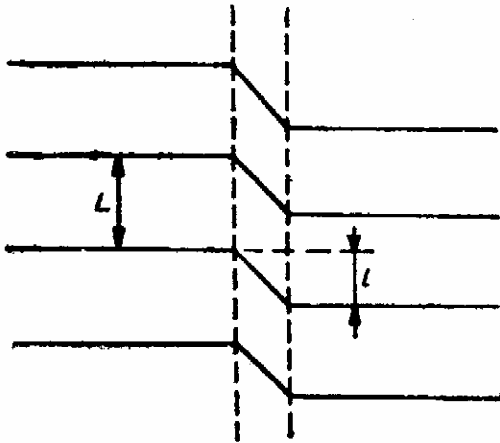


Fig. IX.27. Deplasarea franjelor de interferență

Metoda capacității. Prin această metodă se poate controla grosimea stratului dielectric în cursul depunerii și constă în măsurarea capacității între doi electrozi metalici depuși pe un „martor” etalonat în prealabil. Din variația capacității „martorului” se pot determina grosimi de straturi dielectrice destul de mari ($\approx 40 \mu\text{m}$). Precizia metodei nu este prea mare.

Metoda generatorului de cuarț. Această metodă este mult mai precisă și mai generală. Nu este limitată de natura materialului stratului subțire sau a suportului. Esența metodei constă în aceea că frecvența de oscilație ν a unui cristal de cuarț cu masa M variază linear cu masa stratului depus ΔM , adică

$$\Delta \nu = \frac{\Delta M}{M} \nu.$$

Avînd în vedere că

$$\Delta M = \gamma_M S \cdot d,$$

pentru grosimea stratului subțire obținem .

$$d = \frac{M}{\gamma_M S} \cdot \frac{\Delta \nu}{\nu}. \quad (\text{IX.72})$$

Folosind această metodă se poate controla grosimea stratului subțire în cursul procesului de obținere.

Metoda șlefuirii sub unghi mic. Această metodă este utilizată, în general, pentru determinarea grosimii straturilor epitaxiale de siliciu. Prezintă avantajul că permite determinarea grosimii straturilor care se succed în structuri de tipul $p-n-p-n$. Metoda constă în șlefuirea stratului sub unghi mic ($1^\circ \div 5^\circ$) în raport cu suprafața și apoi în utilizarea unui colorant selectiv după care, cu ajutorul unui microscop calibrat, se determină grosimea stratului. Diferite rețele de coloranți selectivi sînt date în tabelul XII.3.

Metoda interferenței razelor infraroșii. Principiul metodei constă în faptul că reflexia razelor infraroșii cu lungimile de undă cuprinse între 10 și $40 \mu\text{m}$ are loc nu numai la suprafața stratului epitaxial, ci și la interfața strat epitaxial-substrat. Schema metodei este prezentată în figura IX.28, unde se poate observa că diferența de drum a razelor reflectate este dată de

$$\delta = n_e (AB + DC) - AD = 2 n_e \cos \varphi'. \quad (\text{IX.73})$$

Pentru indicele de refracție al aerului s-a considerat $n_a = 1$. Cunoscînd indicele de refracție al stratului epitaxial n_e , unghiul de refracție φ' și măsurînd diferența de drum δ din tabloul interferențial, cu ajutorul formulei (IX.73) se poate găsi grosimea stratului epitaxial.

Această metodă este rapidă, dar prezintă dezavantajul că în stratul epitaxial, concentrația purtătorilor de sarcină nu trebuie să fie prea mare. În caz contrar, razele infraroșii nu mai pătrund prin stratul epitaxial. Se obțin rezultate bune dacă rezistivitatea stratului epitaxial este mai mare de $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$, iar rezistivitatea substratului este mai mică decât $0,015 \Omega \cdot \text{cm}$. Avantajul metodei constă în faptul că nu este distructivă.

Metoda defectelor de împachetare. Această metodă constă în faptul că defectele de împachetare de la suprafața substratului se transmit în stratul epitaxial care crește. În urma corodării chimice cu decapanți selectivi, în stratul epitaxial se observă figuri geometrice regulate și din considerații geometrice se poate găsi grosimea stratului.

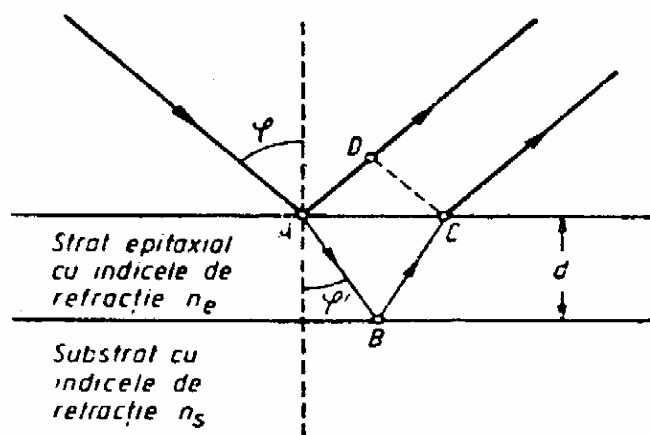


Fig. IX.28. Reflexia razelor infraroșii în metoda determinării grosimii stratului epitaxial

9.6.4. DEFECTE STRUCTURALE ÎN STRATURILE EPITAXIALE

Studiul defectelor structurale în straturile epitaxiale este foarte important, deoarece ele determină în ultimă instanță gradul de utilitate a straturilor pentru diferite tipuri de dispozitive.

În legătură cu defectele structurale în straturile epitaxiale se pun următoarele probleme :

- determinarea tipului de defecte și a cauzelor de apariție ;
- măsurarea concentrației defectelor ;
- punerea la punct a metodologiilor de creștere epitaxială pentru a se reduce la minimum concentrația defectelor în stratul epitaxial.

Pentru studierea defectelor structurale în straturile epitaxiale sînt utilizate metodele obișnuite oferite de microscopia optică și microscopia electronică sau metoda interferenței razelor X.

Principalele tipuri de defecte care se observă în straturile epitaxiale sînt defectele de împachetare. O metodă simplă și ieftină pentru punerea în evidență și studierea defectelor de împachetare constă în corodarea chimică selectivă a stratului epitaxial și în analizarea suprafeței decapate la un microscop optic. Pentru studierea straturilor epitaxiale de Si sînt utilizate următoarele rețete de decapanți chimici :

- | | | |
|---|---|---|
| 1. $40 \text{ cm}^3 \text{ HF}$, | 2. $50 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$, | 3. $110 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$, |
| $20 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$, | $30 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$, | $100 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$, |
| $40 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$, | $30 \text{ cm}^3 \text{ HF}$; | $50 \text{ cm}^3 \text{ HF}$, |
| 20 g AgNO_3 ; | | $0,3 \text{ g I}_2$; |

iar corodarea se face timp de 5–30 secunde.

În cazul straturilor epitaxiale de Si, rezultatele experimentale au pus în evidență faptul că defectele de împachetare se elimină aproape în totalitate dacă înainte de începerea procesului epitaxial, substratul este încălzit în flux de hidrogen și apoi corodat în vapori de HCl. În urma acestor procese fizico-chimice, atât impuritățile cit și defectele structurale de la suprafața substratului, cauzate de prelucrarea mecanică, sînt îndepărtate.

BIBLIOGRAFIE

- [1] I. Spînulescu. *Fizica straturilor subfiri și aplicațiile acestora*. Editura științifică, București, 1975.
- [2] K. L. Chopra. *Thin Film Phenomena*. Mc Graw Hill Book Co., New York, 1969.
- [3] L. Holland. *Vacuum Deposition of Thin Films*. Chapman and Hall, London, 1956.
- [4] A. S. Palatnik, B. K. Sorokin. *Osnov plionocinovo poluprovodnikovovo materialovedeniia*. Energhia, 1973.
- [5] *Physics of Thin Solid Films*. Editori G. Hass și R. E. Thun, vol. 1—7, 1963—1973.
- [6] E. I. Toșcinski. *Kristalizația i termooabotka tonkih plionok*. Izd. Nauka i tehnika, Minsk, 1976.
- [7] V. N. Cerneaev. *Tehnologhiia proizvodstva integralnih mikroshem*. Energhia, 1977.
- [8] Iu. Gotra, E. M. Muskarden, L. M. Smerkio. *Tehnologhiceskie osnovi ghibridnih integralnih shem*. Vișșaiia șkola, Lvov, 1977.
- [9] E. S. Wajda, R. Glang. *Epitaxial Growth of Silicon p—n Layers from the Vapor Phase*. In *Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors*. Vol. 12, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.
- [10] R. C. Sangster, E. F. Maverik, M. L. Crouch. *J. Electrochem. Soc.* **104**, 1957, p. 317.
- [11] W. R. Runyan. *Silicon Semiconductor Technology*. Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1965.
- [12] E. G. Bylander. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1962, p. 1171.
- [13] S. K. Tung. *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1965, p. 436.
- [14] K. J. Miller, M. J. Grieco. *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1963, p. 1252.
- [15] J. M. Charig, B. A. Joyce. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1962, p. 057.
- [16] S. R. Bholia, A. Mayer. *RCA Rev.* **24**, 1963, p. 511.
- [17] S. E. Mayer, D. E. Shea. *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1964, p. 550.
- [18] H. Nelson. *RCA Rev.* **24**, 1963, p. 603.
- [19] V. M. Andreev, L. M. Dolghinov, D. N. Tretiakov. *Jidkostnaia epitaxiia v tehnologhiu poluprovodnikovih priborov*. Moskva, Sovetskoe radio, 1975.
- [20] G. B. Stringfellow, P. E. Green. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1970, p. 1075.
- [21] D. L. Feucht. *Proc. Intern. Conf. Phys. Chem. Semicond. Heterojunctions and Layer Structures*. Budapest, v. 1, 1971, p. 39.
- [22] R. C. Wagner, W. C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.* **4**, 1964, p. 89.
- [23] A. I. Mlavsky, M. Weinstein. *J. Appl. Phys.* **34**, 1963, p. 2885.
- [24] V. N. Cerneaev, L. V. Kositov. *Tehnologhiia epitaxialnih sloev GaAs i pribori na ix osnove*. Moskva, Energhia, 1974.
- [25] P. Wagner, M. R. Lorentz. *J. Phys. Chem. Solids.* **27**, 1966, p. 1749.
- [26] R. Widmer, D. P. Bortfeld, F. P. Kleinknecht. *J. Cryst. Growth.* **6**, 1970, p. 237.
- [27] S. Fujita, K. Itoh, S. Arai. *Japan J. Appl. Phys.* **10**, 1971, p. 516.
- [28] A. S. Grove, A. Roder, C. T. Sah. *J. Appl. Phys.* **36**, 1965, p. 802.
- [29] C. O. Thomas, D. Kahng, R. C. Manz. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1962, p. 1055.
- [30] I. Amron, A. Slide. *Electrochem. Tech.* **2**, 1964, p. 327.
- [31] *Problemi epitaxii poluprovodnikovih plionok*. Redactor L. N. Aleksandrov, Izd. Nauka, 1972.
- [32] R. G. Mazur, D. H. Dickey. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1966, p. 255.
- [33] E. E. Gardner, P. A. Schuman. *Solid-State Electronics*, **8**, 1965, p. 165.
- [34] T. G. Rawlins. *J. Electrochem. Soc.* **111**, 1964, p. 810.

STRATURI DIELECTRICE ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Straturile subțiri dielectrice ocupă un loc important în electronica modernă, începînd cu mascarea în tehnologia planară și terminînd cu pasivarea componentelor microminiaturizate. Mai mult, straturile dielectrice intră atît în componența elementelor active [diode metal-dielectric-metal (MDM), tranzistoare metal-dielectric-semiconductor (MDS), dispozitive cu transfer de sarcină (DTS) etc.], cît și a elementelor pasive (condensatoare, structuri RC etc.). Din acest punct de vedere este interesantă istoria descoperirii tehnologiei planare. În studierea fenomenelor de suprafață la Si s-a constatat că un strat subțire de SiO_2 duce la dispariția stărilor lente de suprafață și la reducerea considerabilă a densității stărilor rapide. Acest fapt a fost folosit imediat în tehnologia dispozitivelor (diode, tranzistoare etc.), pentru stabilizarea parametrilor electrici. Apoi s-a constatat că stratul de SiO_2 împiedică pătrunderea impurităților în Si. Acesta a fost de fapt începutul tehnologiei planare cînd, utilizînd stratul de SiO_2 ca mască, au putut fi realizate difuzii locale direcționate. Nu peste mult timp s-a constatat că o structură de tipul Si-SiO₂ poate fi folosită ca element activ și astfel au fost descoperite tranzistoarele cu efect de cîmp cu poartă izolată, tranzistoarele MOS, dispozitivele cu transfer de sarcină etc.

Cercetările efectuate în ultimul timp au pus în evidență faptul că nu numai structura Si - SiO₂ poate fi utilizată în tehnologia planară, ci și alte tipuri de straturi dielectrice sau materiale semiconductoare pot fi utilizate cu succes, atît pentru producerea dispozitivelor planare discrete, cît și a circuitelor integrate. O serie de structuri de tipul semiconductor-dielectric, ca Ge - SiO₂, Si-Si₃N₄, GaAs-SiO₂, Si-Al₂O₃ etc. sînt deja utilizate pentru producția de serie a dispozitivelor planare discrete sau a circuitelor integrate.

Din cele prezentate mai sus rezultă că o serie de probleme în legătură cu straturile subțiri dielectrice, ca :

- procesele tehnologice de obținere ;
- studiul fenomenelor electrice de la interfața semiconductor-dielectric ;
- influența parametrilor tehnologici și a radiațiilor tari asupra structurii etc., prezintă o deosebită importanță pentru fizica și tehnologia dispozitivelor planare.

Materialul din acest capitol se referă în principal la proprietățile straturilor de SiO₂, deoarece aceste straturi sînt larg utilizate în tehnologia planară, iar structura de tipul Si-SiO₂ este foarte bine studiată și cunoscută din toate punctele de vedere.

10.1. OXIDAREA

10.1.1. OBSERVAȚII GENERALE

Prin *oxidare* se înțelege reacția chimică între un metal sau semiconductor cu un agent oxidant (oxigen, ozon, apă, CO_2 , CO , HNO_3 etc.), care duce la formarea unui oxid al elementului chimic supus procesului de oxidare.

Procesele de oxidare se pot clasifica în :

- oxidare activă ;
- oxidare pasivă.

Prin *oxidare activă* se înțelege procesul de oxidare în care viteza de îndepărtare a oxidului de la interfața de reacție a celor două faze este mai mare decât viteza de formare a oxidului. Acest tip de oxidare este des utilizat în tehnologia dispozitivelor cu semiconductori. De exemplu, oxidarea activă are loc în procesul de decapare chimică cu soluții pe bază de H_2SO_4 , HCl sau HF a plachetelor de Ge și Si. Tot un proces de oxidare activă este utilizat pentru decaparea Ge în 30% H_2O_2 sau a Si în soluții de KOH sau NaOH .

Procesul de *oxidare pasivă* se caracterizează prin aceea că viteza de îndepărtare a oxidului din planul reacției este mai mică (sau mult mai mică) și deci stratul de oxid care se formează împiedică transportul agentului de oxidare spre interfața de reacție. Rezultă că pe măsura creșterii stratului de oxid, scade viteza de oxidare.

Parametrii oxidării pot fi evaluați din considerente termodinamice și cinetice.

10.1.2. TERMODINAMICA OXIDĂRII

Pentru un sistem arbitrar care intră în reacție, energia liberă este dată de

$$G = \sum_i n_i G_i \quad (\text{X.1})$$

unde G_i este energia liberă parțială, iar n_i reprezintă numărul de moli al componentului i . Se poate arăta că :

$$G_i = G_i^0 + RT \ln p_i \quad (\text{X.2})$$

unde G_i^0 este o constantă care nu depinde de temperatură, iar p_i este presiunea parțială a componentului i .

În urma reacției chimice, modificarea energiei libere Gibbs este dată de diferența între energia liberă a reactanților G_{react} și energia liberă a produselor reacției, adică

$$\Delta G = G_{\text{prod.}} - G_{\text{react.}}$$

sau

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT \sum_i n_i \ln p_i)_{\text{prod.}} - (RT \sum_i \ln p_i)_{\text{react.}} \quad (\text{X.3})$$

unde

$$\Delta G^0 = (\sum_i n_i G_i^0)_{\text{prod.}} - (\sum_i n_i G_i^0)_{\text{react.}} \quad (\text{X.4})$$

Mărimea ΔG^0 poartă denumirea de *variația standard a energiei libere Gibbs* și este constantă pentru un anumit tip de reacție la orice temperatură, deoarece valorile standard G_i^0 ale componentelor reacției sînt constante.

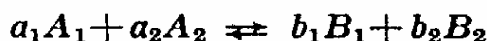
În condiții de echilibru, $\Delta G=0$ și deci din (X.3) se obține :

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_p, \quad (\text{X.5})$$

unde

$$k_p = \left(\prod_i p_i^{n_i} \right)_{prod.} / \left(\prod_i p_i^{n_i} \right)_{react.} \quad (\text{X.6})$$

Dacă avem o reacție chimică simplă de forma



unde $a_{1,2}$, $b_{1,2}$ sînt coeficienții stoechiometrici ai reactanților A_1 și A_2 și respectiv, ai produselor reacției B_1 și B_2 , din (X.5) și (X.6) putem scrie :

$$k_p = \frac{p_{B_1}^{b_1} \cdot p_{B_2}^{b_2}}{p_{A_1}^{a_1} \cdot p_{A_2}^{a_2}} = \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right). \quad (\text{X.7})$$

Mărimea k_p poartă denumirea de *constanta de echilibru a reacției* și depinde numai de temperatură.

Variația energiei libere ΔG^0 este legată de entalpie (ΔH^0) și de entropie (ΔS^0) prin relația

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (\text{X.8})$$

Dacă se neglijează modificarea mărimilor ΔH^0 și ΔS^0 prin încălzirea componentelor care intră în reacție de la 298 K pînă la temperatura reacției atunci

$$\Delta G^0 \simeq \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (\text{X.9})$$

Cunoscînd valorile experimentale ΔH_{298}^0 și ΔS_{298}^0 pentru fiecare component care intră și iese din reacție, cu ajutorul formulei (X.4) se poate găsi ΔG^0 și apoi din (X.7) se poate calcula constanta reacției chimice la diferite temperaturi.

Să exemplificăm cele arătate mai sus prin reacțiile de oxidare ale Si în oxigen uscat, în intervalul de temperaturi cuprins între 800 și 1600 K. Principalele reacții care pot avea loc, cît și valorile constantelor $\ln k_p$ sînt date în tabelul X.1. Valorile pozitive pentru $\ln k_p$ exprimă faptul că sînt condiții favorabile pentru realizarea reacției, în timp ce valorile mult mai mici decît zece arată că reacția se dezvoltă foarte lent. Comparînd cifrele din acest tabel pentru oxidarea uscată rezultă că cel mai probabil produs în urma reacției dintre Si și O_2 este SiO_2 care poate fi sticlos sau cristalin. În tabelul X.1 sînt prezentate și rezultatele calculului termodinamic pentru cazul oxidării hidrotermale a Si. Remarcăm, de asemenea, că probabilitatea de formare a SiO este mică și că principalul produs al reacției este SiO_2 .

Calculul termodinamic asemănător se pot face și pentru reacțiile de oxidare ale Ge sau chiar pentru compușii semiconductori din grupa $A^{III}B^V$ sau $A^{IV}B^{VI}$ [1].

Reacția	In k_p				
	800 K	1 000 K	1 200 K	1 400 K	1 600 K
<i>Oxidare uscată</i>					
$\text{Si} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}$	+10,62	+ 9,440	+8,650	+ 8,060	+ 7,650
$\text{Si} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}_2$	+47,90	+36,36	+28,68	+23,20	+15,12
$\frac{1}{2} \text{Si} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}$	-13,34	- 8,740	- 5,690	-3,540	-1,910
$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	-37,28	-26,92	-20,03	-15,14	-11,47
<i>Oxidare hidrotermală</i>					
$\text{Si} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{H}_2$	- 2,850	- 0,870	+ 0,450	+1,390	+2,080
$\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$	+20,91	+15,73	+12,33	+9,850	+8,010
$\frac{1}{2} \text{Si} + \frac{1}{2} \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO}$	-13,34	- 8,740	- 5,690	- 3,540	- 1,990
$\text{SiO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{H}_2\text{O}$	-23,76	-16,60	-11,88	- 8,460	- 5,930

10.1.3. CINETICA OXIDĂRII SI (MODELUL GROVE-DEAL)

Analiza termodinamică a oxidării poate da informații numai cu privire la un tip sau altul de reacție de oxidare. Aceste informații sînt suficiente în cazul oxidării active utilizate pentru corodarea chimică a semiconductorilor. În cazul tehnologiei planare, cînd la suprafața semiconductorului se urmărește creșterea unui strat de oxid cu anumiți parametri, analiza termodinamică a reacțiilor de oxidare pasivă nu mai este suficientă și trebuie analizată cinetica procesului de oxidare.

Cinetica oxidării pasive este mult mai complicată decît la oxidarea activă. Stratul de oxid care se formează împiedică transportul de substanță spre interfața unde are loc procesul de oxidare. De exemplu, oxidarea cuprului se realizează prin deplasarea spre exterior a ionilor de cupru la interfața agent oxidant-oxid, unde are loc reacția de oxidare.

În mod analog are loc și oxidarea anodică a Si. Oxidarea uscată sau hidrotermală a Si, așa cum s-a dovedit prin diferite procedee experimentale, are loc cu transportul agentului oxidant prin stratul de oxid, spre interfața oxid-siliciu, unde are loc reacția de oxidare. Avînd în vedere acest lucru, un model interesant pentru oxidarea siliciului este propus în [2-4]. În cadrul acestui model sînt analizate trei etape succesive :

- transportul agentului oxidant din volumul gazului la interfața oxid-gaz ;
- difuzia agentului oxidant prin stratul de oxid deja format ;
- reacția chimică de formare a oxidului la interfața oxid-siliciu.

Modelul simplu de oxidare a siliciului este schițat în figura X.1. Celor trei etape ale oxidării, conform legii conservării maselor, le corespund trei fluxuri $\Phi_1, 2, 3$ care, în condiții staționare, trebuie să fie egale ($\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$). Fluxul de oxigen Φ_1 spre interfața gaz-oxid se poate scrie astfel :

$$\Phi_1 = h_G (C_G - C_S), \tag{X.10}$$

unde h_G este coeficientul transferului de masă, C_G este concentrația de oxidant în volumul gazului, iar C_S este concentrația de oxidant în imediata apropiere a oxidului.

În continuare se presupune că este valabilă legea lui Henry, conform căreia la echilibru, concentrația impurităților într-un solid este proporțională cu presiunea aceleiași specii în mediul unde se află solidul. Deci concentrația C_0 la suprafața exterioară a oxidului este proporțională cu presiunea parțială p_S a oxidantului în imediata apropiere a suprafeței oxidului, adică

$$C_0 = H p_S \tag{X.11}$$

unde H este constanta lui Henry.

În continuare, să notăm cu C^* concentrația unităților oxidante din stratul de oxid, care este în echilibru cu presiunea parțială p_G a unităților de oxidare în volumul gazului, adică

$$C^* = H p_G. \tag{X.12}$$

Conform legii gazelor perfecte putem scrie :

$$C_G = \frac{p_G}{kT} = \frac{C^*}{HkT}; \quad C_S = \frac{p_S}{kT} = \frac{C_0}{HkT}. \tag{X.13}$$

Din (X.9) și (X.10) deducem imediat

$$\Phi_1 = h (C^* - C_0) \tag{X.14}$$

unde

$$h = \frac{h_G}{kT}.$$

Fluxul unităților de oxidare prin stratul de oxid, conform primei legi a lui Fick, este dat de

$$\Phi_2 = D \cdot \frac{C_0 - C_1}{x_0}, \tag{X.15}$$

unde D este coeficientul de difuzie a unităților de oxidare în stratul de oxid, C_1 este concentrația de oxidant la interfața oxid-siliciu, iar x_0 este grosimea stratului de oxid.

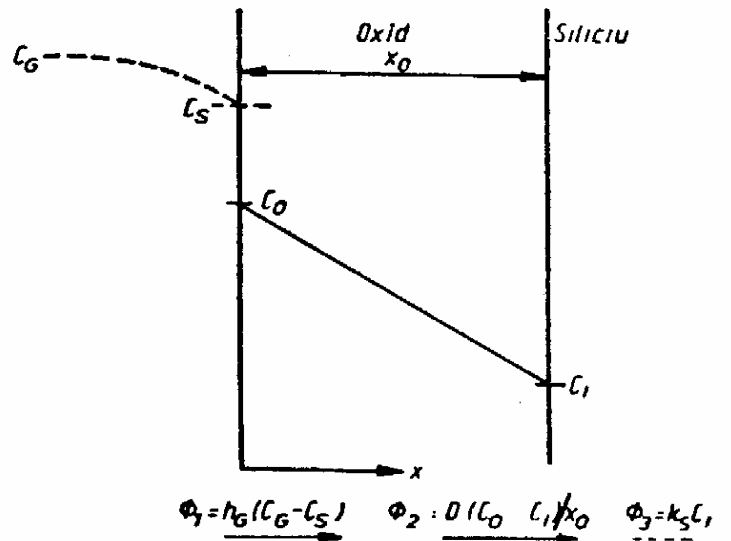


Fig. X.1. Model pentru oxidarea termică a siliciului

Mai departe, se presupune că viteza reacției de oxidare la interfața oxid-siliciu este proporțională cu concentrația de oxidant la această interfață, adică

$$\Phi_3 = k_s C_i \quad (\text{X.16})$$

unde k_s este o constantă.

Utilizînd condiția de regim staționar $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$, se obține :

$$C_0 = \frac{\left(1 + \frac{k_s x_0}{D}\right) C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}} ; \quad (\text{X.17})$$

$$C_i = \frac{C^*}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}} .$$

În legătură cu relațiile (X.17) distingem două cazuri limită în funcție de mărimea coeficientului de difuzie. Dacă $D \rightarrow 0$, atunci $C_0 \rightarrow C^*$, iar $C_i \rightarrow 0$. În caz contrar, cînd $D \rightarrow \infty$, avem

$$C_0 = C_i = \frac{C^*}{1 + (k_s/h)} . \quad (\text{X.18})$$

Aceste două cazuri limită sînt cunoscute sub denumirea de *oxidare controlată prin difuzie* ($D \rightarrow 0$) și respectiv, *oxidare controlată prin reacție* ($D \rightarrow \infty$).

În continuare, să definim mărimea N_1 ca fiind numărul unităților oxidante necesare pentru a se forma o unitate de volum de oxid. În cazul oxidării în O_2 uscat, $N_1 = 2,2 \cdot 10^{22}$ molecule/cm³, deoarece într-un cm³ de SiO_2 sînt $2,2 \cdot 10^{22}$ molecule de O_2 , iar în cazul oxidării în vapori de apă, $N_1 = 2 \cdot 2,2 \cdot 10^{22}$ molecule/cm³.

Prin urmare, dacă

$$\Phi(x_0) = \Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3$$

este numărul unităților oxidante care vin pe unitatea de suprafață și în unitatea de timp la interfața oxid-siliciu, atunci în intervalul de timp Δt , stratul de oxid de siliciu va crește cu

$$\Delta x_0 = \frac{\Phi(x_0)}{N_1} \Delta t .$$

Din ultima relație, pentru viteza de creștere a stratului de oxid obținem :

$$\frac{dx_0}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x_0}{\Delta t} = \frac{k_s C^*}{N_1} \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_s}{h} + \frac{k_s x_0}{D}} . \quad (\text{X.19})$$

Practic, întotdeauna, înainte de începerea procesului de oxidare, la suprafața semiconductorului există un strat subțire de oxid cu grosimea x_i . Prin urmare, rezolvînd ecuația (X.19) cu condiția inițială

$$\lim_{t \rightarrow 0} x_0 = x_i ,$$

se obține

$$x_0^2 + Ax_0 = B(t + t^*) \quad (\text{X.20})$$

unde

$$A = 2D \left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h} \right); \quad B = \frac{2DC^*}{N_1}; \quad t^* = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B}. \quad (X.21)$$

Din (X.20) pentru grosimea stratului de oxid se obține

$$\frac{x_0}{(A/2)} = \sqrt{1 + \frac{t+t^*}{(A^2/4B)}} - 1. \quad (X.22)$$

Formula (X.22) conține două cazuri limită (fig. X.2), interesante din punct de vedere practic. Pentru valori mari ale lui t , când este îndeplinită condiția $t \gg (A^2/4B)$, se obține o dependență parabolică de forma

$$x_0^2 = B(t + t^*). \quad (X.23)$$

Constanta B din formula (X.23) mai poartă denumirea de *constanta creșterii parabolice a stratului de oxid*.

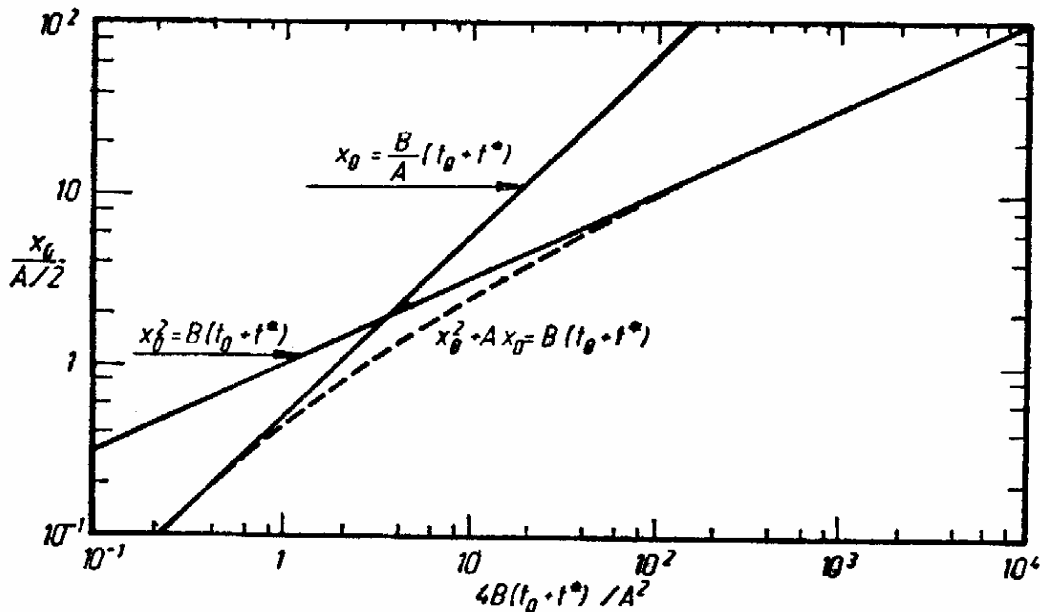


Fig. X.2. Relația generală pentru oxidarea siliciului și cele două cazuri limită [6]

Pentru intervale de timp mici, adică pentru $(t+t^*) \ll (A^2/4B)$, se obține o dependență liniară de forma

$$x_0 = (B/A)(t+t^*) \quad (X.24)$$

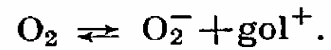
unde (B/A) poartă denumirea de *constanta creșterii lineare a oxidului* și este dată de :

$$\frac{B}{A} = \frac{k_s h}{k_s + h} \cdot \frac{C^*}{N_1}. \quad (X.25)$$

Constantele A și B sînt determinate experimental (fig. X.3). Rezultatele experimentale sînt în bună concordanță cu modelul Deal-Grove pentru oxidarea siliciului. În cazul oxidării Si în oxigen uscat, rezultatele experimentale pot fi puse în concordanță cu acest model numai dacă se presupune existența unui strat inițial de oxid la suprafața Si cu grosimea $x_i \approx 200 \text{ \AA}$. Măsurarea depen-

denței grosimii stratului de oxid în funcție de timpul de oxidare în O_2 uscat și la temperaturi joase a pus în evidență faptul că există o fază inițială rapidă de oxidare. Pentru oxidarea în mediu umed, o astfel de fază rapidă de oxidare nu a fost observată. Existența fazei rapide de oxidare ar putea fi explicată prin rolul sarcinii spațiale în procesul de oxidare. Modelul analizat mai sus presupune că unitatea oxidantă, care difuzează prin stratul de oxid, nu este încărcată electric. Unele experiențe în care s-a studiat influența cîmpului electric asupra vitezei de oxidare au arătat că unitatea oxidantă, în cazul oxidării

în O_2 uscat, este încărcată cu sarcină electrică negativă. Pentru a explica acest lucru, se face ipoteza că molecula de oxigen, intrată în stratul de oxid, se disociază într-o moleculă de oxigen încărcată negativ și un gol pozitiv, conform reacției



În continuare, atât ionul de oxigen cît și golul se vor deplasa spre interfața oxid-siliciu. Golul avînd mobilitatea mai mare va antrena după el ionul de oxigen. În felul acesta, reacția de oxidare este accelerată. Pe măsură ce grosimea stratului de oxid crește, se ajunge la o grosime critică începînd cu care viteza de creștere a oxidului se micșorează. Unele estimări ale grosimii critice conduc la valori de aproximativ 150 Å pentru oxidarea în oxigen uscat și de 5 Å pentru oxidarea în oxigen umed. Evident, ultima valoare practic nu poate fi identificată

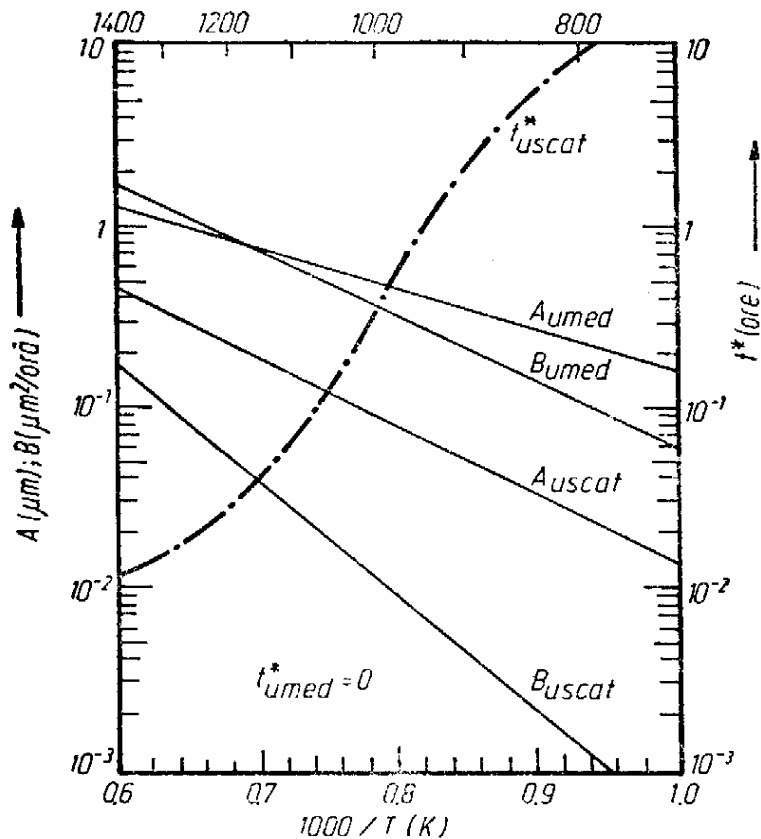


Fig. X.3. Dependenta constantelor de oxidare A și B de temperatură în cazul cînd oxidarea se face în mediu uscat și în mediu umed

experimental. Aceste considerații sînt valabile nu numai pentru siliciu, ci și pentru metale.

10.1.4. EXEMPLU NUMERIC

Ne propunem să găsim ecuația pentru grosimea stratului de oxid în funcție de timpul de oxidare în mediu umed sau uscat la $T = 900$ și $T = 1200$ °C. Din figura X.3 avem :

$$A_{\text{uscat}}(900\text{ }^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m},$$

$$A_{\text{umed}}(900\text{ }^\circ\text{C}) = 3,5 \cdot 10^{-1} \mu\text{m},$$

$$B_{\text{uscat}}(900\text{ }^\circ\text{C}) = 4,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{oră},$$

$$B_{\text{umed}}(900\text{ }^\circ\text{C}) = 2,1 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{oră},$$

$$t_{\text{uscat}}^*(900\text{ }^\circ\text{C}) = 2 \text{ ore};$$

$$A_{\text{uscat}}(1200\text{ }^\circ\text{C}) = 2,2 \cdot 10^{-1} \mu\text{m},$$

$$A_{\text{umed}}(1200\text{ }^\circ\text{C}) = 8 \cdot 10^{-1} \mu\text{m},$$

$$B_{\text{uscat}}(1200\text{ }^\circ\text{C}) = 5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{oră},$$

$$B_{\text{umed}}(1200\text{ }^\circ\text{C}) = 7,8 \cdot 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{oră},$$

$$t_{\text{uscat}}^*(1200\text{ }^\circ\text{C}) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ ore}.$$

Introducând aceste valori în (X. 22) se obține :

$$\left. \begin{aligned} x_0(900^\circ\text{C}) &= \frac{1}{40} [\sqrt{1+6,9(t+2)} - 1], \\ x_0(1200^\circ\text{C}) &= \frac{1}{9,1} [\sqrt{1+4,1(t+0,03)} - 1], \end{aligned} \right\} \text{ în mediu uscat de oxidare ;}$$

$$\left. \begin{aligned} x_0(900^\circ\text{C}) &= \frac{1}{5,7} [\sqrt{1+6,9t} - 1], \\ x_0(1200^\circ\text{C}) &= \frac{1}{2,1} [\sqrt{1+4,2t} - 1], \end{aligned} \right\} \text{ în mediu umed de oxidare.}$$

În relațiile de mai sus, t este exprimat în ore, iar x_0 în μm . Dacă $t=1$ oră, atunci

$$\left. \begin{aligned} x_0(900^\circ\text{C}) &= 0,09 \mu\text{m}, \\ x_0(1200^\circ\text{C}) &= 0,14 \mu\text{m}, \end{aligned} \right\} \text{ în mediu uscat}$$

și

$$\left. \begin{aligned} x_0(900^\circ\text{C}) &= 0,32 \mu\text{m}, \\ x_0(1200^\circ\text{C}) &= 0,58 \mu\text{m}, \end{aligned} \right\} \text{ în mediu umed.}$$

Din aceste rezultate deducem că viteza de oxidare este mai mare în mediu umed decât în mediu uscat.

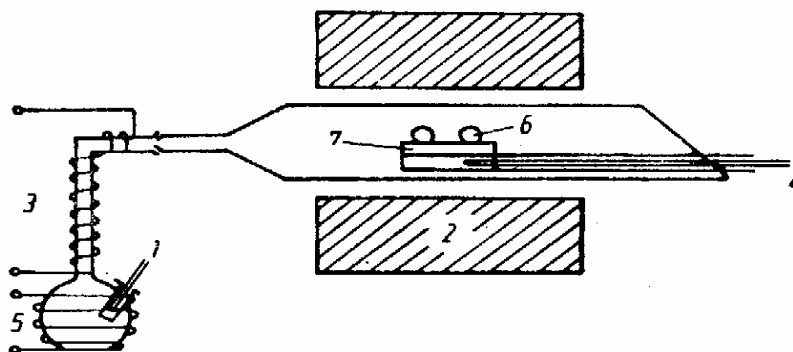
10.1.5. METODE PENTRU CREȘTEREA OXIDULUI LA SUPRAFAȚA SILICIULUI

Din analiza cineticii de oxidare rezultă că pentru obținerea straturilor de SiO_2 la suprafața Si se pot utiliza atât tehnici de oxidare în mediu umed cât și procedee de oxidare în O_2 uscat.

Schema unei instalații simple pentru oxidarea Si în vapori de apă este prezentată în figura X.4. Ca sursă de vapori de apă se folosește un vas în care se găsește apă deionizată și care este încălzită suficient pentru a asigura un flux continuu de vapori care trec prin tubul unde sînt fixate plachetele de Si

Fig. X.4. Schema instalației pentru oxidarea siliciului în vapori de apă :

1 — termocupiu; 2 — cuptor pentru oxidare; 3 — încălzitor pentru tubul de legătură între vasul cu apă și camera de reacție; 4 — termocupiu; 5 — încălzitor pentru vasul cu apă; 6 — plachete de Si; 7 — suport pentru plachetele de Si



supuse procesului de oxidare. Tubul de legătură de la vasul cu apă pînă la camera de reacție este încălzit astfel încît să nu aibă loc condensarea vaporilor de apă. Baia cu apă, în mod uzual, este menținută la temperatura de 102°C . Temperatura apei nu influențează în mod vizibil procesul de oxidare a Si.

În figura X.5 sînt prezentate grosimile stratului de oxid în funcție de timp pentru diferite temperaturi de oxidare. La temperaturi în camera de reacție mai mici de 900 °C se observă o abatere de la legea pătratică de oxidare. De asemenea, pentru intervalul de temperaturi cuprins între 900 °C și 1 100 °C, viteza de creștere a stratului de oxid este mai mare, iar după aproximativ 15 minute, cinetica creșterii oxidului intră în regim parabolic.

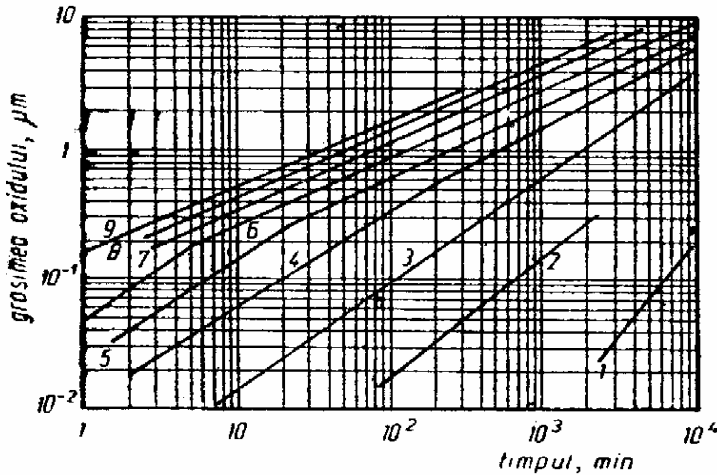


Fig. X.5. Grosimea stratului de oxid în funcție de timp pentru diferite temperaturi de oxidare a siliciului în vapori de apă : .
 1 — 600 °C; 2 — 700 °C; 3 — 800 °C; 4 — 900 °C; 5 — 1 000 °C; 6 — 1 100 °C; 7 — 1 200 °C; 8 — 1 300 °C; 9 — 1 400 °C [5]

Uneori, se utilizează oxidarea siliciului la presiuni înalte [7]. În acest caz, instalația de oxidare constă dintr-o cameră metalică care este acoperită în interior cu un strat de metal inert, de exemplu, Au sau Pt și în care se introduce o anumită cantitate de apă și plachetele de Si pentru oxidare. Aici, cinetica creșterii stratului de SiO₂ urmează legea lineară (fig. X.6), iar viteza de creștere este proporțională cu presiunea vaporilor de apă. La presiuni ale vaporilor de apă mai mari decât 100 atmosfere, se observă o abatere de la legea lineară, determinată de disocierea bioxidului de siliciu. La presiuni mult mai înalte, are loc mai mult un proces de decapare a siliciului decât un proces de formare a stratului de oxid. Viteza de creștere a grosimii stratului de oxid în funcție de temperatură și presiune este descrisă de legea empirică [7],

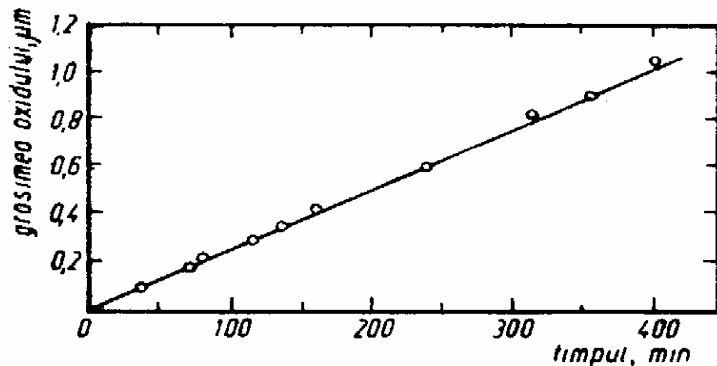


Fig. X.6. Dependența lineară a grosimii stratului de oxid în funcție de timp pentru $p=50$ atmosfere și $T=650$ °C. Viteza de creștere a stratului de oxid este de $(25,7 \pm 0,8)$ Å/minut [7]

$$v = \frac{dx_0}{dt} = 1,9 \cdot 10^8 \frac{p}{T} \exp\left(-\frac{1,03}{kT}\right), \quad (\text{X.26})$$

unde v este viteza de creștere în Å/minut, p este presiunea în atmosfere, T este temperatura absolută în K, iar numărătorul exponențialei este exprimat în eV.

Legea pătratică de oxidare a siliciului în atmosferă de vapori de apă în funcție de temperatură se poate scrie sub forma

$$x_0^2 = 7,26 t \exp\left(-\frac{0,8}{kT}\right) \quad (\text{X.27})$$

unde unitățile sînt aceleași ca în formula (X.26).

Oxidarea siliciului în oxigen uscat prezintă particularitatea că, după toate probabilitățile, unitatea oxidantă care difuzează prin stratul de oxid spre interfața oxid-siliciu este ionul de oxigen și nu molecula de apă, ca în cazul

oxidării în vapori de apă. Acest lucru este pus în evidență de faptul că viteza de creștere a stratului de oxid în cazul oxidării uscate poate fi accelerată, sau micșorată, în funcție de polaritatea cîmpului aplicat (fig. X.7).

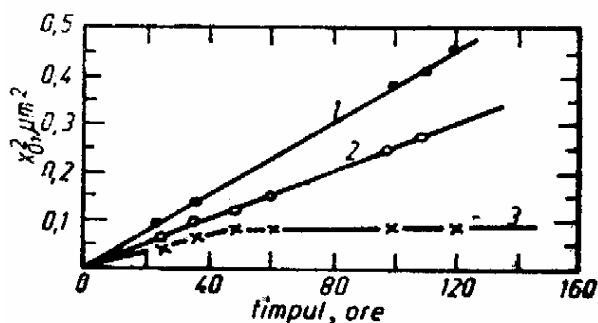


Fig. X.7. Influența cîmpului electric extern asupra creșterii oxidului de siliciu în atmosferă de oxigen uscat la temperatura de 850 °C, cîmpul electric $E=10^4$ V/cm, presiunea oxigenului = 1 atm :

1 — oxidarea în cîmp electric accelerator;
2 — oxidarea în absența cîmpului electric;
3 — oxidarea în prezența cîmpului electric de frînare [8]

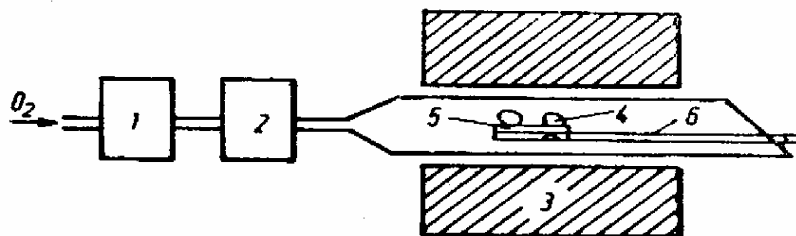


Fig. X.8. Schema instalației pentru oxidare în oxigen uscat :

1 — uscător; 2 — filtru; 3 — cuptor pentru oxidare;
4 — plachete de Si; 5 — suport pentru plachetele de Si; 6 — termocuplu

Schema unei instalații simple pentru oxidarea siliciului în atmosferă uscată de oxigen este arătată în figura X.8. Ca uscător, în schema din această figură, se poate utiliza o capcană răcită cu azot lichid sau un absorbant chimic, iar filtrul este utilizat pentru îndepărtarea particulelor cu dimensiuni mai mari decît 0,5 μm .

Curbele de oxidare sînt prezentate în figura X.9. Rezultatele care se obțin în regiunea temperaturilor înalte sînt descrise bine de formula :

$$x_0^2 = 21,2t \exp\left(-\frac{1,33}{kT}\right) \quad (\text{X.28})$$

Unitățile utilizate sînt aceleași ca în formula (X.26).

În afară de oxidarea termică, pentru obținerea straturilor subțiri de SiO_2 mai sînt utilizate următoarele trei metode :

- piroliza ;
- evaporarea în vid ;
- pulverizarea catodică.

Avantajul major pe care îl oferă aceste metode constă în faptul că stratul de SiO_2 poate fi crescut pe suportți din Ge, GaAs etc. În continuare, ne vom opri asupra metodei reacțiilor pirolitice pentru obținerea SiO_2 .

Metoda pirolizei pentru creșterea straturilor de oxizi constă în descompunerea termică a unor compuși organici în care intră siliciul. Instalațiile care

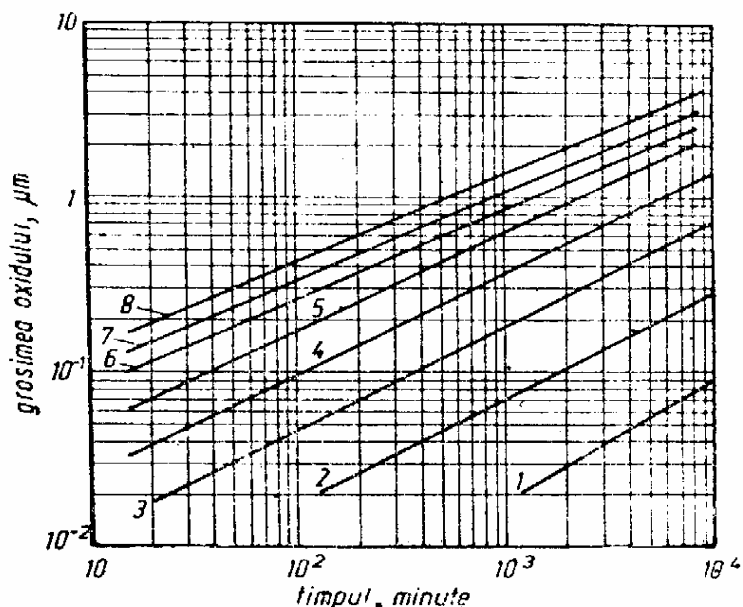


Fig. X.9. Viteza de creștere a oxidului de siliciu în atmosferă de oxigen uscat. Presiunea oxigenului \approx atm. Temperatura de oxidare, °C :

1 — 700; 2 — 800; 3 — 900; 4 — 1000; 5 — 1100;
6 — 1200; 7 — 1300; 8 — 1400 [5]

sînt utilizate pentru creșterea SiO_2 prin metoda pirolizei sînt asemănătoare cu cele utilizate la epitaxia din fază gazoasă. În camera de reacție, unde sînt fixați suportii, se asigură un flux continuu de compus organic al Si și o anumită temperatură pentru descompunerea termică a moleculelor și formarea stratului de SiO_2 . Așa cum se poate observa din tabelul X.2, temperatura de formare a vaporilor de organosilani nu este prea mare ($\leq 200^\circ\text{C}$), iar temperatura de

Tabelul X. 2

Formula chimică	Temperatura de fierbere, $^\circ\text{C}$	Temperatura de descompunere a vaporilor, $^\circ\text{C}$
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	167	728—840
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	161	650—750
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	198	600—740
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	234	610—750
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	111	760—900

descompunere a moleculelor organice și de formare a stratului de SiO_2 este mai mică cu 400 pînă la 600°C decît în cazul oxidării termice. Acest lucru este important în tehnologia planară, deoarece în procesul de creștere a stratului de oxid sînt evitate unele efecte nedorite, ca redistribuirea impurităților sau formarea defectelor structurale.

Una din cele mai simple reacții pirolitice și care este des întîlnită

la tehnologia planară este oxidarea silanului în oxigen :

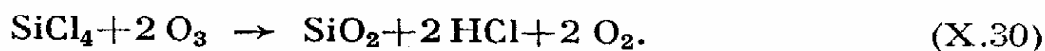


Această reacție prezintă avantajele :

- nu are loc cu formarea unor radicali organici sau cu degajarea carbonului ;
- temperatura substratului pentru creșterea SiO_2 este destul de coborîtă, de aproximativ 300°C .

De multe ori, creșterea stratului de oxid prin metoda reacțiilor pirolitice se face după o schemă modificată. Vaporii compusului organosilanic sînt trecuți mai întîi printr-un cuptor cu temperatură înaltă unde are loc descompunerea moleculelor și apoi vin în camera de reacție unde se află plachetele de semiconductor, care sînt menținute la o temperatură mult mai scăzută, de la 95 la 250°C [9, 10]. Straturile subțiri care se obțin la aceste temperaturi scăzute sînt, de fapt, niște polimeri organici ai siliciului care, la temperaturi mai mari ale substratului, se exfoliază.

Straturile subțiri de SiO_2 se mai pot obține și prin descărcare electrică într-un amestec de gaze din tetraclorură de siliciu și ozon. Sub acțiunea descărcării electrice are loc reacția :



Plachetele de Ge, Si, GaAs etc. se introduc în camera de reacție și se trece mai întîi un flux de oxigen și argon pentru a curăța incinta. După aceasta, se trece argon saturat cu vapori de SiCl_4 și se aplică electrozilor din camera de lucru, tensiunea necesară ($\approx 30 \text{ kV}$) pentru a avea loc descărcarea electrică. Vitezele de creștere ale stratului de SiO_2 sînt de aproximativ $5 \mu\text{m/oră}$.

10.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE SISTEMULUI Si— SiO_2

Parametrii de funcționare ai dispozitivelor care au la bază structura Si— SiO_2 sînt în mare măsură determinați de proprietățile fizice ale stratului de oxid. Utilizarea stratului de SiO_2 în tehnologia planară pentru protejarea joncțiunii-

lor $p - n - p$ și pentru pasivarea suprafețelor, în general — a însemnat un succes important, dar nu a rezolvat în totalitate problema influenței stărilor de suprafață.

Ațiunea stratului de oxid asupra fenomenelor de suprafață este în mare măsură determinată de procedeul tehnologic prin care acesta a fost crescut. De exemplu, oxidarea termică face ca suprafața siliciului să fie de tip n . La începuturile tehnologiei planare, acest lucru nu era cunoscut, dar s-a constatat imediat că la tranzistorii planari de tipul $p - n - p$, curenții inverși sînt mult mai mari decît valorile așteptate, iar la tranzistorii de tipul $n - p - n$ apare efectul de scurtcircuitare între colector și emitor.

Pentru lămurirea proceselor fizice care au loc la interfața $Si - SiO_2$ au fost efectuate numeroase cercetări, deoarece de proprietățile acestei structuri depindeau direct parametrii de funcționare ai dispozitivelor planare.

10.2.1. POTENȚIALUL DE SUPRAFAȚĂ

Așa cum arătam mai sus, stratul de oxid poate influența considerabil proprietățile electrice ale substratului. În cazul Si , se constată că SiO_2 obținut prin oxidare termică modifică în așa fel potențialul de suprafață al semiconductorului, încît suprafața lui se încarcă cu sarcini negative. Modelul suprafeței siliciului în contact cu oxidul termic este arătat în figura X.10 unde se

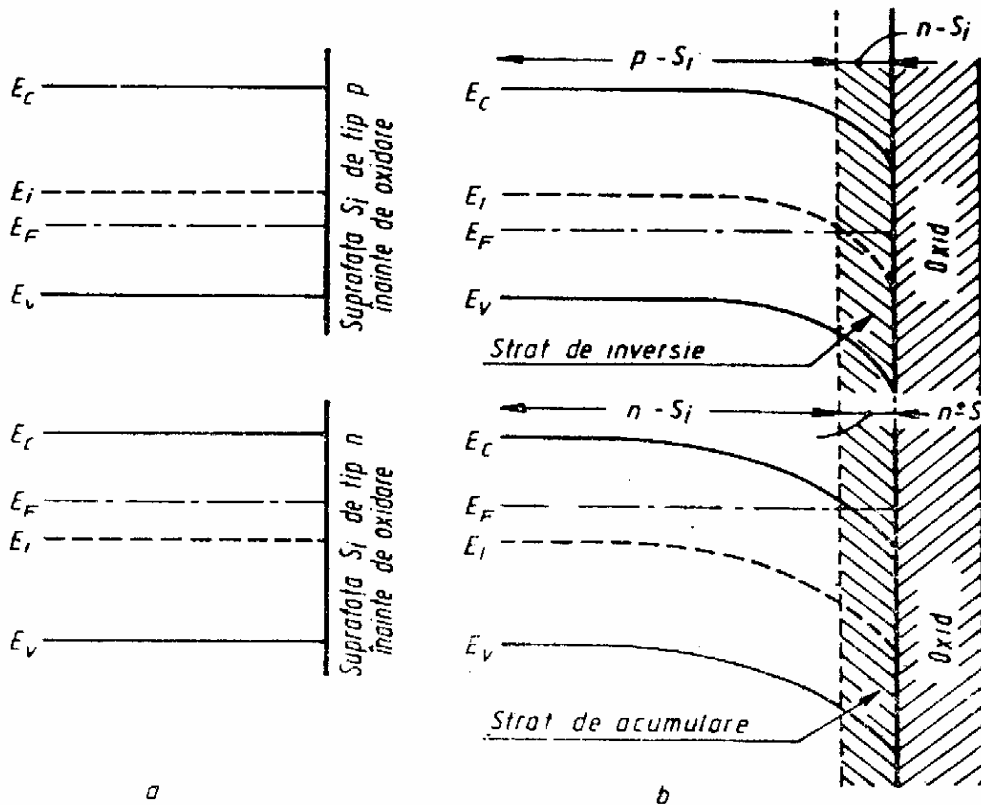


Fig. X.10. Suprafața Si înainte (a) și după procesul de oxidare termică (b)

poate observa că în modelul obișnuit al zonelor energetice, oxidarea termică curbează zonele energetice în jos. Dacă Si este de tip p , la suprafață se formează un strat de inversie de tip n , iar dacă Si este de tip n , atunci la suprafață se formează un strat de acumulare de tip n^+ .

Pentru punerea în evidență a stratului de inversie la siliciul oxidat termic se folosesc următoarele metode :

- efectul fotovoltaic de suprafață ;
- metoda efectului de câmp ;
- studiul caracteristicilor $I-V$ ale joncțiunilor $p-n$;
- metoda caracteristicilor $C-V$ ale structurilor MOS.

Cu ajutorul efectului fotovoltaic de suprafață se poate pune direct în evidență formarea stratului de acumulare sau de inversie la suprafața Si în urma oxidării termice. În acest scop se folosește instalația din figura X.11. Lumina

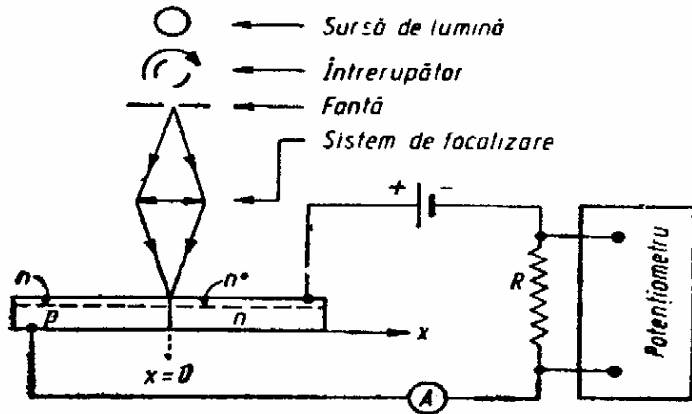


Fig. X.11. Instalație pentru măsurarea efectului fotoelectric de suprafață în cazul joncțiunilor $p-n$ de siliciu cu oxid termic la suprafață

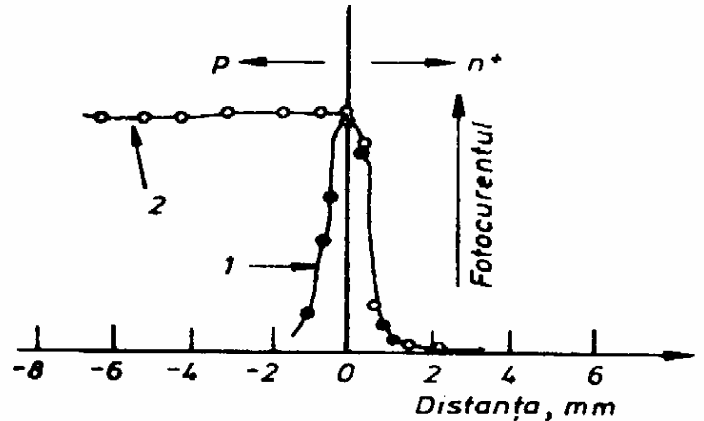


Fig. X.12. Fotocurentul unei joncțiuni $p-n$ de siliciu în absența stratului de oxid (1) și în prezența stratului de oxid termic (2) [11]

este focalizată într-o fișie îngustă pe suprafața probei și se măsoară fotocurentul în funcție de poziția fascicului în raport cu planul joncțiunii $p-n$ alungite. Fotocurentul joncțiunii $p-n$ polarizate invers este maxim când fasciculul de lumină cade în regiunea stratului de baraj și scade când fasciculul de lumină se îndepărtează de planul joncțiunii. Dacă la suprafața siliciului de tip p se creează în urma oxidării termice un strat de inversie de tip n , atunci fotocurentul trebuie să fie mai mare decât în absența oxidului. Aceste raționamente sînt confirmate de rezultatele experimentale din figura X.12. [11].

Experiențele efectuate cu mai multe tipuri de joncțiuni au condus la următoarele concluzii :

- întotdeauna fotocurentul este mai mare în regiunea p a joncțiunii ;
- odată cu creșterea rezistivității siliciului de tip p se observă o creștere a fotocurentului ;
- după îndepărtarea stratului de oxid, fotocurentul suplimentar din regiunea p a joncțiunii dispare.

Aceste rezultate pun în evidență formarea stratului de inversie la suprafața joncțiunilor $p-n$. Se constată că acest strat de inversie se formează numai în cazul când stratul de oxid este crescut prin oxidare termică în atmosferă de oxigen umed, oxigen uscat sau vapori de apă. În cazul creșterii pirolitice a oxidului, formarea stratului este mai puțin pronunțată și dispare integral dacă oxidul se obține prin evaporare termică sau pulverizare catodică.

Curbarea zonelor energetice ale Si la interfața cu SiO_2 poate fi pusă în evidență și prin metoda efectului de câmp [12], care constă în măsurarea conductivității de suprafață în funcție de mărimea și polaritatea tensiunii aplicate electrozilor pentru a crea un câmp electric transversal. Prin această metodă se pot obține informații cu privire la natura stărilor de suprafață, de exemplu,

dacă sînt rapide sau lente. Rezultatele obținute prin această metodă [12] au confirmat formarea stratului de inversie în cazul oxidării termice a siliciului.

O altă metodă pentru punerea în evidență a stratului de inversie constă în măsurarea caracteristicilor $I-V$ ale joncțiunilor $p-n$ polarizate invers [12]. Curentul care trece printr-o joncțiune $p-n$ este format din două componente :

– curentul de difuzie și

– curentul de generare-recombinare în stratul de baraj.

La polarizare inversă, prima componentă nu depinde de tensiune, în timp ce curentul de generare-recombinare, conform teoriei, depinde de tensiune după

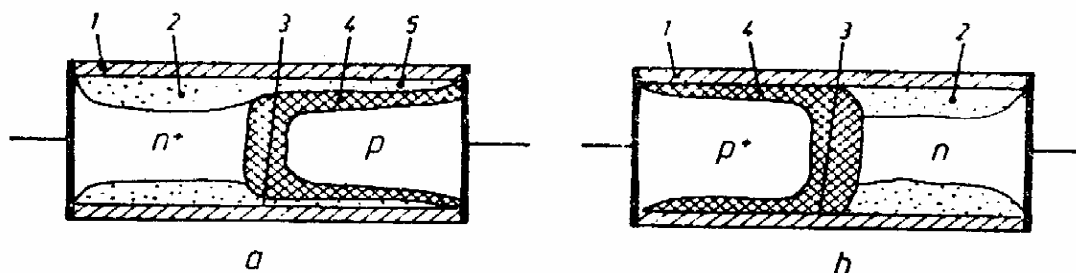


Fig. X.13. Influența stratului de oxid termic asupra joncțiunilor $n^+ - p$ (a) și $p^+ - n$ (b) :

1 — strat de SiO_2 ; 2 — strat de acumulare de tip n ; 3 — planul fizic al joncțiunii $p-n$; 4 — strat de sărăcire; 5 — strat de inversie

o lege de forma $I_{gr} \sim U^{1/3}$. Practic, o astfel de dependență se observă rar. De regulă, în cazul joncțiunilor $n^+ - p$, se observă o dependență $I_{gr} \sim U^\alpha$, unde $\alpha < \left(\frac{1}{3}\right)$, iar în cazul joncțiunilor $p^+ - n$, se obține $\alpha > \left(\frac{1}{3}\right)$. Aceste abateri de la teorie sînt, probabil, cauzate de fenomenele care au loc la suprafața joncțiunilor. Așa cum se poate remarca din figura X.13, la joncțiunile de tip $n^+ - p$, în urma creșterii stratului de oxid termic, la suprafața joncțiunii în regiunea n^+ se va forma un strat de acumulare de tip n , iar în regiunea p , se va forma un strat de inversie tot de tip n . La polarizare inversă, stratul de sărăcire, care se formează între volumul joncțiunii de tip p și stratul de inversie (fig. X.13. a), se va lăți pînă se ajunge la situația cînd stratul de inversie este izolat de regiunea p a joncțiunii. Din acest moment, componenta curentului care trece prin stratul de inversie nu mai depinde de tensiunea aplicată. Cealaltă componentă a curentului, inclusiv curentul care trece prin joncțiunea $p-n$ formată între stratul de inversie și regiunea p a joncțiunii, trebuie să depindă de tensiune după legea $I_{gr} \sim U^{1/3}$. Dacă componenta curentului care trece prin stratul de inversie este mai mare decît I_{gr} , atunci pentru curentul total care trece prin joncțiune se va observa o dependență de forma $I \sim U^\alpha$, unde $\alpha < (1/3)$. În mod analog, se poate explica influența oxidării termice asupra caracteristicilor $I-V$, la joncțiunile de tipul $p^+ - n$ (fig X.13 b).

Cea mai eficientă metodă pentru investigarea fenomenelor fizice care au loc la interfața semiconductor-dielectric este metoda caracteristicilor capacitate-tensiune ($C-V$) ale structurilor de tipul metal-dielectric-semiconductor, propusă prima dată în 1962 [13, 14]. Avantajele acestei metode sînt determinate de faptul că este foarte sensibilă atît la prezența stărilor de suprafață la interfața dintre semiconductor și dielectric, cît și la distribuția spațială a sarcinilor electrice în stratul de dielectric.

Pentru a putea scoate în evidență posibilitățile pe care le oferă această metodă, să analizăm diagrama energetică a unei structuri de tipul metal-oxid-

semiconductor (fig. X.14). Folosind notațiile din figură, pentru tensiunea aplicată între electrodul metallic și semiconductor, putem scrie relația

$$U_G = U_i + U_s + (\psi_M - \psi_S), \quad (\text{X.31})$$

iar sarcina totală din semiconductor, Q_T , este egală cu sarcina aflată pe stările de suprafață, Q_{SS} , plus sarcina din stratul de sărăcire, Q_{SC} , adică

$$Q_T = Q_{SS} + Q_{SC}. \quad (\text{X.32})$$

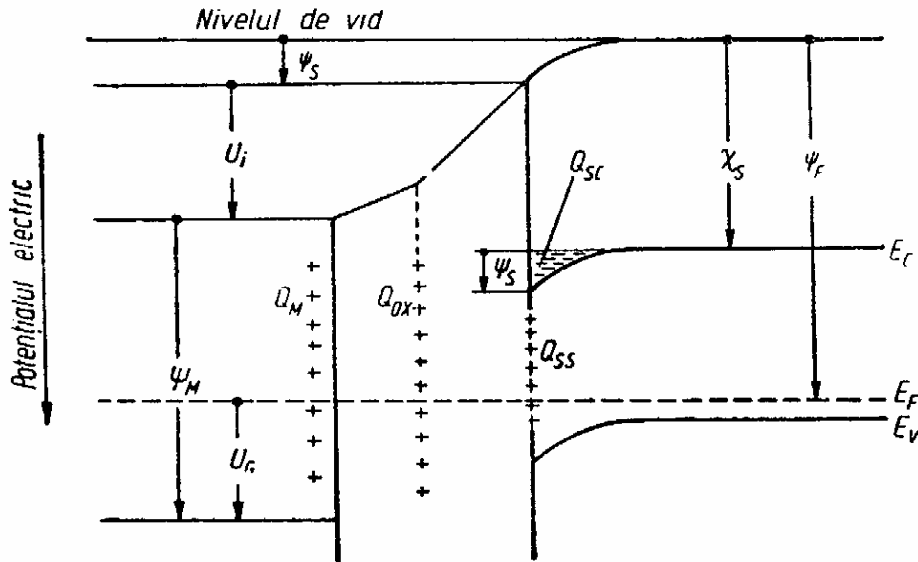


Fig. X.14. Mărimile electrice (sarcină și potențial) la o structură MOS reală :

Q_M — sarcina electrică la electrodul metallic; Q_{ox} — sarcina electrică din stratul de oxid; Q_{SS} — sarcina electrică pe stările de suprafață; Q_{SC} — sarcina electrică din stratul de sărăcire; ψ_S — potențialul de suprafață al semiconductorului; U_i — căderea de potențial pe stratul de oxid; $\psi_M = (\Phi_M/q)$, unde Φ_M este lucrul de extracție al metalului; $\psi_F = (\Phi_S/q)$, unde Φ_S este lucrul de extracție al semiconductorului; $\chi_S = (\Phi_S/q)$ unde Φ_S este afinitatea electronică a semiconductorului; U_G — tensiunea aplicată între metal și semiconductor

Dacă tensiunea aplicată condensatorului MOS se modifică în timp, atunci se pot defini următoarele capacități :

— capacitatea structurii MOS,

$$C_{MOS} = (dQ_T/dU_G); \quad (\text{X.33 a})$$

— capacitatea stratului de oxid,

$$C_{ox} = (dQ_T/dU_i); \quad (\text{X.33 b})$$

— capacitatea semiconductorului,

$$C_S = (dQ_T/d\psi_S); \quad (\text{X.33 c})$$

— capacitatea stărilor de suprafață,

$$C_{SS} = (dQ_{SS}/d\psi_S); \quad (\text{X.33 d})$$

— capacitatea stratului de sărăcire,

$$C_{SC} = (dQ_{SC}/d\psi_S). \quad (\text{X.33 e})$$

Dacă presupunem că în stratul de oxid nu sînt sarcini electrice, iar cîmpul electric E_{0x} este distribuit uniform, atunci, conform legii lui Gauss, avem :

$$Q_x = \varepsilon_0 E_{0x} = \varepsilon_0 \frac{U_t}{x_0} = C_{0x} U_t \quad (\text{X.34})$$

unde x_0 este grosimea stratului de oxid, iar ε_0 este constanta dielectrică a oxidului. Din definițiile (X.33) observăm că

$$C_S = C_{SS} + C_{SC}. \quad (\text{X.35})$$

La o variație mică a tensiunii aplicate structurii MOS avem :

$$dU_G = dU_t + dU_S \quad (\text{X.36})$$

și ținînd seama de (X.33) obținem :

$$C_{\text{MOS}} = \frac{C_{0x} \cdot C_S}{C_{0x} + C_S}. \quad (\text{X.37})$$

Introducînd notațiile

$$U_{SC} = \frac{Q_{SC}}{C_{0x}}, \quad U_{SS} = \frac{Q_{SS}}{C_{0x}} \quad (\text{X.38})$$

pentru capacitatea structurii MOS mai putem deduce relația :

$$C_{\text{MOS}} = C_{0x} \left(1 - \frac{\partial \psi_S}{\partial U_a} \right) = C_{0x} \cdot \frac{\frac{\partial U_{SS}}{\partial \psi_S} + \frac{\partial U_{SC}}{\partial \psi_S}}{1 + \frac{\partial U_{SS}}{\partial \psi_S} + \frac{\partial U_{SC}}{\partial \psi_S}}. \quad (\text{X.39})$$

Formula (X.39) este importantă, deoarece dă o dependență explicită între capacitatea diferențială a structurii MOS și variația potențialului de suprafață a semiconductorului.

În cazul particular, cînd frecvența semnalului de măsură a capacității este așa de mare încît stările de suprafață nu reușesc să urmărească semnalul, atunci $(\partial U_{SS} / \partial \psi_S) \rightarrow 0$ și formula (X.39) se reduce la :

$$C_{\text{MOS}} = C_{0x} \cdot \frac{(\partial U_{SC} / \partial \psi_S)}{1 + (\partial U_{SC} / \partial \psi_S)}. \quad (\text{X.41})$$

Să urmărim dependența capacității C_{MOS} în funcție de tensiunea aplicată U_G , la frecvențe mici ale semnalului de măsură a capacității. Pentru simplitate, să presupunem că avem o structură MOS realizată pe siliciu de tip p . Să presupunem că pe electrodul metalic se aplică o tensiune negativă. Deoarece are loc fenomenul de acumulare a golurilor (purătorilor de sarcină principali) la interfața cu SiO_2 , rezultă că C_S (capacitatea diferențială a semiconductorului) este mare și deci capacitatea structurii MOS este determinată de capacitatea stratului de dielectric [formula (X.37)]. Dacă tensiunea aplicată electrodului metalic crește, la interfața $\text{Si}-\text{SiO}_2$ apare stratul de sărăcire care acționează ca un dielectric în contact cu stratul de SiO_2 și deci capacitatea structurii MOS va scădea. Crescînd în continuare tensiunea electrodului metalic, atunci începînd cu $U_G = U_{\text{inv}}$, la suprafața semiconductorului se formează un strat de inversie de tip n (purători de sarcină minoritari) și capacitatea diferențială a semiconductorului va crește, iar conform relației (X.37), în acest caz, $C_{\text{MOS}} \rightarrow C_{0x}$. Deoarece timpul de relaxare dielectrică al purătorilor de sarcină minoritari ($\approx 10^{-2} \div 1\text{s}$) este mult mai mare decît pentru purătorii de sarcină majoritari ($\approx 10^{-12}\text{s}$), rezultă că în regim de inversie, capacitatea semiconductorului va fi influențată de frecvența semnalului.

Venirea purtătorilor de sarcină necesari pentru variația sarcinii electrice în stratul de inversie este determinată de o serie de procese fizice ca :

- difuzia din volum spre stratul de sărăcire ;
- generarea și recombinarea purtătorilor de sarcină în stratul de sărăcire și pe nivelele de la suprafață ;
- schimbarea de purtători de sarcină între nivelele de la suprafață și volumul semiconductorului, prin stratul de acumulare și sărăcire.

Constantele de timp ale acestor procese depind de mulți parametri și sînt destul de mari. Din aceste motive, la frecvențe înalte, stratul de inversie nu poate urmări semnalul și capacitatea structurii MOS va fi determinată de capacitatea stratului de oxid și de capacitatea stratului de sărăcire corespunzător

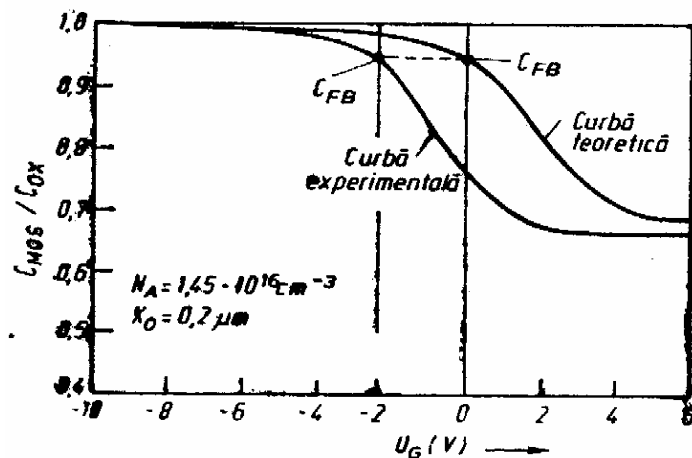


Fig. X.15. Influența sarcinilor din oxid și al diferenței de lucru de extracție metal-semiconductor asupra caracteristicilor capacitate-tensiune [18]

lățimii maxime a acestuia. Astfel, C_{MOS} va atinge o valoare minimă la valoarea tensiunii de poartă $U_G = U_T$ pentru care apare inversia puternică. Prin urmare, la frecvențe înalte, capacitatea structurii MOS este formată din capacitatea stratului de dielectric și capacitatea sarcinii spațiale a semiconductorului. Cele două capacități sînt conectate în serie.

Caracteristicile $C-V$ ale structurilor MOS ideale au fost calculate numeric pentru Si [17]. Dacă în volumul stratului de oxid există o sarcină pozitivă sau negativă, atunci caracteristicile $C-V$ se vor transla în raport cu cele ideale astfel încît pentru a obține

aceeași capacitate (de exemplu, capacitatea corespunzătoare structurii de benzi netede în semiconductor), tensiunea aplicată electrozilor variază cu cantitatea ΔU corespunzătoare sarcinilor spațiale Q_0 din oxid, adică

$$Q_0 = C_{FB} \Delta U. \quad (X.42)$$

Observații experimentale asupra deplasării tensiunii de benzi netede sînt date în figura X.15.

Recent a fost propusă o nouă metodă [19] pentru determinarea sarcinilor electrice din stratul de oxid, care are la bază analiza caracteristicilor fotocurent-tensiune ale structurilor MOS.

10.2.2. CAUZELE FORMĂRII STRATULUI DE INVERSIE

Caracteristicile structurilor MOS reale sînt puternic afectate de stările energetice și de sarcinile electrice de la interfața Si-SiO₂ sau din stratul de dielectric. Datorită numeroaselor studii efectuate, sistemul Si-SiO₂ este unul din cele mai bine cunoscute. Cu toate că o înțelegere de detaliu a multora din proprietățile sale nu este încă realizată, totuși posibilitățile de control ale proprietăților acestui sistem sînt destul de mari. Stările energetice și sarcinile electrice în sistemul Si-SiO₂ pot fi clasificate astfel :

- stări rapide de suprafață, localizate la interfața Si-SiO₂ ;
- sarcini electrice de suprafață, localizate în apropierea suprafeței Si la

o distanță de aproximativ 200 Å și care nu se deplasează sub acțiunea câmpului electric extern ;

– ioni mobili în stratul de SiO_2 , care se pot deplasa sub acțiunea câmpului electric extern ;

– capcane ionizate, care pot apărea sub acțiunea radiațiilor tari.

În figura X.16 este prezentată schematic clasificarea stărilor energetice și a sarcinilor electrice în structura MOS.

Stările de suprafață se împart în stări rapide și stări lente. Stările rapide schimbă purtători de sarcină cu zona de conducție sau de valență într-un interval de timp foarte scurt ($\approx 10^{-3} \div 10^{-7}$ s) și se presupune că sînt localizate la interfața $\text{Si}-\text{SiO}_2$. Stările de suprafață lente se presupune că sînt localizate pe fața exterioară a stratului de SiO_2 , iar constanta lor de timp este mare (minute, ore etc.). Pentru structurile MOS prezintă interes stările localizate la interfața semiconductor-dielectric. Aceste stări de suprafață nu sînt obligatoriu rapide. La temperaturi coborîte, constanta lor de timp poate fi destul de mare.

Stările de suprafață rapide pot fi donoare sau acceptoare. Cauza apariției stărilor energetice de suprafață, așa cum au arătat T a m m și Shockley, constă în întreruperea periodicității rețelei cristaline la suprafața cristallului. Densitatea stărilor este de ordinul densității atomilor la suprafață ($\approx 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). Observațiile experimentale asupra suprafețelor obținute prin clivare în vid înalt confirmă această estimare teoretică. Experiențele inițiale, efectuate pe Si oxidat termic, au pus în evidență o densitate a stărilor de suprafață de ordinul a 10^{12} cm^{-2} , iar în experiențele ulterioare s-au găsit densități de ordinul a 10^{10} cm^{-2} . Valorile mai mici ale densităților stărilor de suprafață — în comparație cu estimările teoretice — sînt, probabil, determinate de stabilirea unor legături structurale între SiO_2 și Si.

Trebuie remarcată dificultatea că definirea stărilor de suprafață ca nivele energetice capabile să modifice sarcina electrică la suprafața siliciului nu dă posibilitatea să deosebim stările de suprafață reale de capcanele distribuite uniform în stratul de SiO_2 amorf și care pot modifica sarcina electrică la suprafața Si prin efect tunel. În situații reale, se măsoară o densitate efectivă a stărilor de suprafață care depinde atît de câmpul electric din SiO_2 cît și de distanța pînă la interfața $\text{Si}-\text{SiO}_2$.

Pentru explicarea stărilor de suprafață sînt propuse următoarele modele :

– formarea stărilor de suprafață atît datorită defectelor structurale din SiO_2 cît și stabilirii incomplete a legăturilor chimice între Si și SiO_2 ;

– apariția stărilor de suprafață donoare sau acceptoare datorită legăturilor de valență nesatisfăcute ca urmare a oxidării incomplete a Si la interfața $\text{Si}-\text{SiO}_2$;

– apariția stărilor de suprafață datorită impurităților ionizate din SiO_2 , care se află în apropierea interfeței $\text{Si}-\text{SiO}_2$.

Demonstrarea experimentală a unui model sau altul este dificilă. Experiențele au arătat că în urma tratamentului termic a structurii $\text{Si}-\text{SiO}_2$ în atmosferă de hidrogen sau de azot umed, la temperatura de $400 \div 500^\circ\text{C}$, densitatea stărilor de suprafață se reduce pînă la 10^{10} cm^{-2} . În felul acesta s-a demonstrat

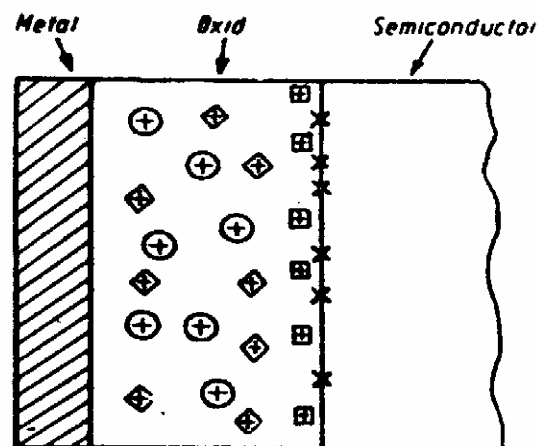


Fig. X.16. Sarcinile și stările asociate sistemului $\text{Si}-\text{SiO}_2$:

- × — stări de suprafață rapide ;
- ⊕ — ioni de impuritate mobili ;
- ◆ — capcane ionizate ;
- ⊕ — sarcini de suprafață

că hidrogenul participă activ la reacția de oxidare, difuzînd pînă la interfața Si—SiO₂ unde formează legături covalente cu legăturile Si nesatisfăcute. Influența vaporilor de apă asupra proprietăților structurii Si—SiO₂ se poate explica prin formarea hidrogenului atomic și astfel se poate înțelege de ce oxidarea în oxigen uscat dă o densitate a stărilor de suprafață mult mai mare decît în cazul oxidării în oxigen umed.

Sarcinile de suprafață sînt formate din capcane ionizate și ioni mobili localizați la interfața Si—SiO₂. Instabilitatea în timp a caracteristicilor structurilor MOS s-a putut explica ținînd seama de conducția ionică. Este cunoscut faptul că ionii metalelor alcaline au o mobilitate destul de mare. De exemplu, ionul Na⁺, la temperatura $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ are mobilitatea $\mu=10^{-12}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ și în cîmp electric se deplasează spre interfața Si—SiO₂ unde modifică potențialul de suprafață. Prin urmare, dacă în stratul de dielectric se găsesc ioni ai metalelor alcaline, atunci sub acțiunea cîmpului electric, aceștia se deplasează prin stratul de SiO₂ modificînd mărimea sarcinilor electrice induse în semiconductor și deci, și caracteristicile electrice ale structurii MOS vor fi instabile în timp. Îmbunătățirea condițiilor tehnologice de creștere a stratului de SiO₂ a făcut posibilă obținerea unor structuri MOS cu caracteristici stabile în timp, dar și în aceste condiții, s-a constatat prezența unei sarcini electrice de suprafață cu o densitate de ordinul a $1,6\cdot 10^{12}$ sarcini elementare/cm².

În ce privește sarcina electrică de suprafață, pot fi formulate următoarele proprietăți generale;

- reprezintă o caracteristică intrinsecă a sistemului Si—SiO₂ și nu este determinată de contaminarea ionică;

- este fixă și nu se modifică pentru variații destul de mari ale potențialului de suprafață (pînă la 0,8 eV);

- este localizată în apropierea suprafeței Si, într-o regiune care se întinde pînă la 200 Å în interiorul stratului de oxid;

- mărimea sarcinii electrice de suprafață depinde de orientarea cristalografică a Si și descrește în ordinea $\langle 111 \rangle \rightarrow \langle 110 \rangle \rightarrow \langle 100 \rangle$.

- mărimea sarcinii este puternic afectată de condițiile de oxidare sau de tratamentele termice ulterioare.

De multe ori, stratul de SiO₂ este utilizat pentru pasivarea dispozitivelor planare pe bază de Si. În acest sens, este interesant de văzut cum acționează radiațiile ionizante asupra proprietăților fizice ale sistemului Si—SiO₂. Numeroase investigații efectuate asupra structurii Si—SiO₂ iradiate cu diferite tipuri de radiații (raze X, raze γ , neutroni, electroni de energie înaltă și joasă etc.) au pus în evidență apariția unei sarcini pozitive în stratul de oxid și crearea de stări de suprafață rapide la interfața Si—SiO₂. Originea sarcinii din stratul de oxid este total diferită de cea care apare prin contaminare ionică. Modelul teoretic pentru explicarea apariției sarcinii pozitive presupune formarea perechilor electron-gol sub acțiunea radiațiilor și interacțiunea lor cu capcanele din stratul de oxid. Se consideră că golurile generate de radiație sînt mai puțin mobile decît electronii și sînt capturate pe capcanele fixe. Electronii sînt scoși din stratul de oxid de cîmpul electric sau se recombina cu golurile. Dacă structura MOS nu este polarizată în timpul iradierii, atunci sarcina pozitivă care se formează în stratul de oxid nu este prea mare. Efectul poate fi mărit dacă pe poartă se aplică o tensiune pozitivă. Într-adevăr, dacă electronii nu pot pătrunde din siliciu în oxid, golurile sînt capturate de capcane lîngă interfața oxid-siliciu, iar electronii generați se duc spre electrodul porții. Sarcina pozitivă din stratul de oxid crește odată cu doza de iradiere și apoi intră într-un palier de saturație care este cu atît mai mare cu cît tensiunea pe poartă este mai mare [20]. Apariția sarcinii pozitive în stratul de oxid, evident, modifică caracteristicile electrice

ale structurii MOS și este un efect nedorit. Experimental s-a constatat că sarcina spațială indusă în oxid de către radiații poate fi eliminată relativ ușor dacă structura MOS este încălzită la $250 \div 300^\circ\text{C}$.

Stările de suprafață care apar la interfața oxid-semiconductor, în urma iradierii, determină modificări ale caracteristicilor capacitate-tensiune. Aceste stări de suprafață sînt mai puțin studiate. Se știe că densitatea lor crește proporțional cu densitatea inițială a stărilor de suprafață de la interfața Si—SiO₂ și că dispar total sau parțial în urma tratamentelor termice la temperaturi mai mici decît 250°C .

În scopul îmbunătățirii stabilității dispozitivelor planare cît și pentru reducerea consumului, în tehnologia planară sînt utilizate și alte straturi dielectrice sau chiar combinații ale acestora, care de multe ori sînt mai avantajoase decît sistemul metal-bioxid de siliciu-siliciu.

10.3. ALTE STRATURI DIELECTRICE UTILIZATE ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

10.3.1. COMBINAȚII DE DOUĂ STRATURI DIELECTRICE

Pentru reducerea instabilității parametrilor dispozitivelor MOS, de multe ori, în tehnologia planară sînt utilizate combinații ale stratului de SiO₂ cu straturi de sticlă de fosfor sau plumb. În acest scop, pe fața exterioară a stratului de SiO₂ se realizează un strat subțire de sticlă de fosfor (SiO₂ bogat în P₂O₅). Îmbunătățirea parametrilor structurilor MOS prin acest procedeu se explică prin faptul că solubilitatea metalelor alcaline este mult mai mare în sticla de fosfor decît în bioxidul de siliciu. Prin urmare, sodiul, care este cel mai des întîlnit în stratul de SiO₂, va segrega în sticla de fosfor și ca urmare, el nu mai este disponibil pentru redistribuire sub acțiunea cîmpului electric din stratul de bioxid de siliciu. Rezultatele experimentale realizate cu trasori radioactivi au arătat că concentrația sodiului în sticla de fosfor este cu trei ordine de mărime mai mare decît în stratul de bioxid de siliciu.

Trebuie remarcat faptul că la sistemele cu două straturi dielectrice, de regulă, apare fenomenul de polarizare dipolară. Se poate arăta că această polarizare impune o schimbare a tensiunii de benzi netede a cărei valoare staționară este dată de relația :

$$U_{FB} = -\alpha_p \left(\frac{x_{st}}{x_{ox}} \right) U_p \quad (\text{X.43})$$

unde α_p — constantă de proporționalitate, x_{st} — grosimea stratului de sticlă, x_{ox} — grosimea stratului de SiO₂, iar U_p — tensiunea de poartă. Din această relație rezultă că modificarea tensiunii de benzi netede poate avea loc în orice sens, în funcție de polaritatea tensiunii de poartă U_p , care se aplică în cursul procesului de polarizare.

Stratul de bioxid de siliciu mai este utilizat în combinație cu un strat de sticlă de plumb. La acest sistem s-au observat efecte de polarizare considerabile determinate de rearanjarea ionilor de plumb. Cînd se aplică o tensiune de polarizare, ionii de plumb, care inițial sînt distribuiți uniform în stratul de sticlă, se pot rearanja. Anionii sînt mult mai puțin mobili și nu se pot rearanja. Astfel, în stratul de sticlă se formează o sarcină spațială, care va induce în siliciu o sarcină și deci, în mod corespunzător, o modificare a potențialului de suprafață

și a tensiunii de benzi netede. Acest tip de polarizare este de asemenea simetric, direcția de deplasare a caracteristicilor capacitate-tensiune va depinde de polaritatea tensiunii de polarizare aplicate structurii MOS [21].

10.3.2. NITRURA DE SILICIU

Un alt dielectric, care este din ce în ce mai mult utilizat atât pentru realizarea unor tipuri de structuri metal-izolator-semiconductor cât și pentru mascare în procesele de difuzie sau pentru izolarea elementelor în circuitele integrate, este *nitrura de siliciu*, Si_3N_4 . Acest dielectric se poate utiliza în combinație cu bioxidul de siliciu și are avantajul că nu poate fi contaminat ușor cu metale alcaline. Dispozitivele metal-izolator-semiconductor construite cu nitrură de siliciu vor fi mult mai stabile decât cele fabricate cu bioxid de siliciu. Nitrura de siliciu prezintă dezavantajul că este mult mai conductivă decât bioxidul de siliciu. Datorită coeficienților de difuzie mici ai impurităților în Si_3N_4 (în comparație cu SiO_2) rezultă și alte avantaje când acest dielectric este utilizat în tehnologia planară, de exemplu, în cursul proceselor de fotolitografie.

Straturile subțiri de Si_3N_4 pot fi obținute la temperaturi mai mici și cu viteze de creștere mai mari decât straturile de SiO_2 . Să urmărim în continuare principalele metode de creștere a straturilor de Si_3N_4 .

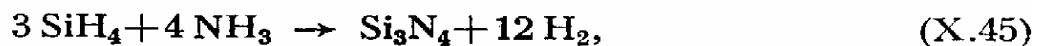
Reacția dintre Si și N_2 are loc la temperaturi cuprinse între 1 100 și 1 300 °C conform formulei :



Azotul din această reacție poate fi înlocuit cu amoniac, care la temperaturi ridicate se disociază și interacționează mai ușor cu siliciul decât azotul molecular.

Datorită temperaturilor ridicate în camera de reacție, această metodă de creștere a straturilor subțiri de Si_3N_4 nu este larg utilizată.

Reacția dintre silan și amoniac este des utilizată pentru creșterea straturilor de Si_3N_4 , deoarece are loc la temperaturi mult mai coborâte, cuprinse între 700 și 1 100 °C. Într-un tub de cuarț prin care curge hidrogen cu debitul de 4 litri/minut se dă drumul la vaporii de silan și amoniac în proporție de 1 : 20. Ca urmare a reacției dintre silan și amoniac după formula :

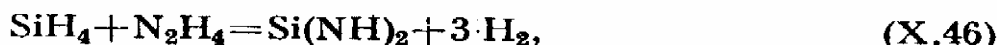


la suprafața plachetelor de Si crește stratul de nitrură de siliciu. Viteza de creștere a stratului de Si_3N_4 este determinată atât de temperatura suportului cât și de debitul vaporilor de silan în camera de reacție.

De regulă, straturile subțiri de Si_3N_4 crescute la suprafața plachetelor de Si au o structură amorfă și numai la temperaturi mai mari de 1 000 °C se obțin straturi cu o structură policristalină.

Reacția dintre silan și hidrazină prezintă unele avantaje față de reacția dintre silan și amoniac, utilizată la creșterea nitrurii de siliciu. Amoniacul nu se descompune la temperaturi mai mici decât 750 °C, în timp ce hidrazina se descompune la temperaturi mai joase, iar temperatura în camera de creștere a Si_3N_4 poate fi coborâtă pînă la 550 °C. Creșterea straturilor subțiri de Si_3N_4 se poate realiza în tuburi de cuarț prin care se trece hidrogen, silan și hidrazină.

Proporția dintre silan și hidrazină se poate varia între limite destul de largi. În camera de creștere au loc reacțiile :



iar debitul amestecului de gaze trebuie să fie cuprins între 0,5 și 1 litru/minut.

În figura X.17 este prezentată viteza de creștere a stratului de Si_3N_4 în funcție de temperatură, pentru câteva concentrații ale hidrazinei și silanului în hidrogen. Așa cum se poate observa din grafic, viteza de creștere a nitrurii de siliciu începând cu temperatura de 750°C rămâne constantă, iar la concentrații mai mari de hidrazină sau la temperaturi mai mari de 1000°C , viteza de creștere se micșorează.

Reacția dintre SiBr_4 și N_2 este uneori utilizată pentru creșterea straturilor de Si_3N_3 . În camera de reacție este necesară temperatura de 960°C , iar debitul amestecului de gaze trebuie să fie în jur de 0,1 litri/minut. Viteza de creștere a straturilor de Si_3N_3 prin această metodă este destul de mare, obținându-se straturi cu grosimi de $10 \mu\text{m/oră}$. Pentru a evita formarea oxizilor de siliciu, azotul trebuie purificat cu atenție înainte de a fi trimis în camera de reacție, astfel încât să nu conțină oxigen sau vapori de apă.

Dacă stratul de Si_3N_4 este utilizat pentru pasivarea joncțiunilor $p-n$ sau pentru mascare în procesele de difuzie, este de preferat să aibă o structură amorfă, deoarece tensiunile mecanice care apar la interfața cu substratul sînt mult reduse în acest caz. Grosimile straturilor de Si_3N_4 utilizate în tehnologia planară sînt mai mici decît ale straturilor de SiO_2 , deoarece coeficienții de difuzie ai impurităților în Si_3N_4 sînt mai mici. Pentru majoritatea proceselor tehnologice sînt suficiente grosimi ale straturilor de Si_3N_4 de $0,2 \mu\text{m}$. În cazul cînd este utilizată pentru pasivare, nitrura de siliciu mai prezintă avantajul că, față de SiO_2 , are o conductibilitate mai mare cu aproape un ordin de mărime.

Ca straturi dielectrice pentru realizarea diferitelor dispozitive pe bază de structuri metal-dielectric-semiconductor prezintă interes oxizii unor metale, de exemplu, Al_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 etc. Acești oxizi prezintă avantajul că protejează mai bine decît SiO_2 sau Si_3N_4 interfața semiconductor-dielectric, de pătrunderea ionilor metalelor alcaline. Prezintă interes faptul că unii oxizi, ca Al_2O_3 sau TiO_2 , se pot obține la temperaturi mai coborîte prin descompunerea pirolitică a unor compuși metaloorganici, ca $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al}$ și $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$. Vaporii acestor compuși sînt introduși în camera de reacție cu ajutorul unui gaz transportor.

Cercetările care se efectuează atît în planul tehnologiilor de obținere a straturilor dielectrice cît și în planul proprietăților fizice sînt importante, deoarece oferă posibilitatea lărgirii gamei dispozitivelor și circuitelor integrate pe bază de structuri MOS și îmbunătățirea calitativă a parametrilor de funcționare.

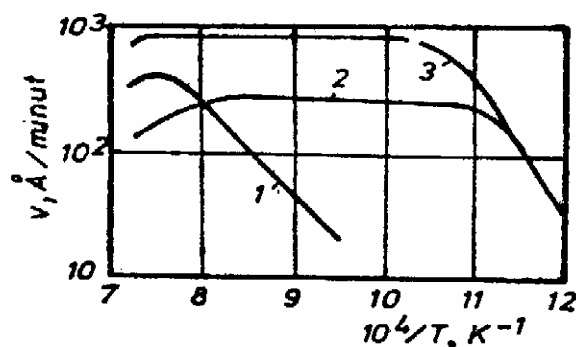


Fig. X.17. Dependenta vitezei de creștere a stratului de Si_3N_4 în funcție de temperatură pentru diferite concentrații ale silanului și hidrazinei.

1 — $\text{SiH}_4=0,05\%$, $\text{N}_2\text{H}_4=1,0\%$;
2 — $\text{SiH}_4=0,08\%$, $\text{N}_2\text{H}_4=0,5\%$;
3 — $\text{SiH}_4=0,1\%$, $\text{N}_2\text{H}_4=0,5\%$

BIBLIOGRAFIE

- [1] N. A. Kolobov, M. M. Samohvolov. *Difuziia i okislenie poluprovodnikov*. Moskva Metalurghia, 1975.
- [2] B. E. Deal. *J. Electrochem. Soc.* **110**, 1963, p. 527.
- [3] B. E. Deal, A. S. Grove. *J. Appl. Phys.* **36**, 1965, p. 3770.
- [4] A. S. Grove *Fizica și tehnologia dispozitivelor semiconductoare*. Editura tehnică, 1973.
- [5] *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*. Vol. 1, *Oxidation, Diffusion and Epitaxy*. New Jersey, 1967.
- [6] H. F. Wolf. *Silicon Semiconductor Data*. Pergamon Press, 1969.
- [7] J. R. Ligenza. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 1962, p. 73.
- [8] P. J. Jorgenson. *J. Chem. Phys.* **37**, 1962, p. 874.
- [9] J. A. Klerer. *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1961, p. 1070.
- [10] J. A. Klerer. *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1965, p. 502.
- [11] H. Edagawa, Y. Morita, S. Maekawa, Y. Inuishi. *J. Phys. Soc. Japan.* **17**, 1962, p. 1190.
- [12] M. M. Atalla, E. Tannenbaum, E. J. Scheibner. *Bell System Tech. J.* **38**, 1959, p. 749.
- [13] L. M. Terman. *Solid-State Electron.* **5**, 1962, p. 285.
- [14] K. Lehovec, A. Slobodskoy. *Phys. Stat. Solidi.* **3**, 1963, p. 447.
- [15] M. Drăgănescu. *Electronica solidului*. Editura tehnică, București, 1972.
- [16] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. New York, Wiley, 1958.
- [17] A. Goetzberger. *Bell Syst. Tech. J.* **45**, 1966, p. 1097.
- [18] A. S. Grove, B. E. Deal, E. H. Snow, C. T. Sah. *Solid-State Electron.* **8**, 1965, p. 147.
- [19] D. I. Di Maria, Z. A. Weinberg, J. M. Aitken, D. R. Young. *Journal of Electronic Materials.* **6**, 1977, p. 207.
- [20] A. S. Grove, E. H. Snow. *Proc. IEEE.* **54**, 1966, p. 894.
- [21] E. H. Snow, M. E. Dumesnil. *J. Appl. Phys.* **37**, 1966, p. 2123.

FOTOLITOGRAFIA

11.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Fotolitografia a cunoscut o largă dezvoltare în tehnologia planară, atât în ce privește automatizarea operațiilor cât și din punct de vedere al rezoluției. Procesele fotolitografice sînt cunoscute de mult timp în industria poligrafică, iar în electronică sînt utilizate pentru :

- realizarea cablajelor imprimare;
- construirea dispozitivelor planare discrete ;

- construirea circuitelor integrate.

În tehnologia planară, *fotolitografia* constă dintr-o serie de procese fizico-chimice care au ca scop formarea la suprafața unei plachete de siliciu a unui strat protector cu o configurație corespunzătoare elementelor discrete sau circuitului integrat. În acest scop, placheta de siliciu oxidată este acoperită cu un material numit *fotorezist*, care în mod normal este solubil, dar cînd este expus la lumină ultravioletă devine insolubil în soluții de acizi și baze. Se așază apoi peste plachetă o foaie de mascare care conține suprafețe opace și transparente, numită *fotomască* sau mai simplu *mască* și se expune apoi pastila la lumină ultravioletă. Acolo unde lumina trece prin suprafețele transparente ale măștii, fotorezistul devine insolubil, iar sub regiunile opace, fotorezistul rămîne solubil și în consecință, poate fi îndepărtat prin dizolvare pentru a lăsa oxidul neacoperit. Acum, dacă se introduce placheta într-o soluție de acid fluorhidric, oxidul de siliciu neacoperit este înlăturat prin coroziune lăsînd expus liber siliciul, restul oxidului fiind protejat de fotorezistul insolubil. Fotorezistul insolubil se îndepărtează printr-un proces special, pentru a obține placheta de siliciu oxidat cu ferestre prin care se realizează difuzia impurităților.

În figura XI.1, sînt prezentate principalele etape ale unui proces fotolitografic. Mai departe, vom urmări în detaliu principalele aspecte legate de procesele fotolitografice utilizate în tehnologia planară.

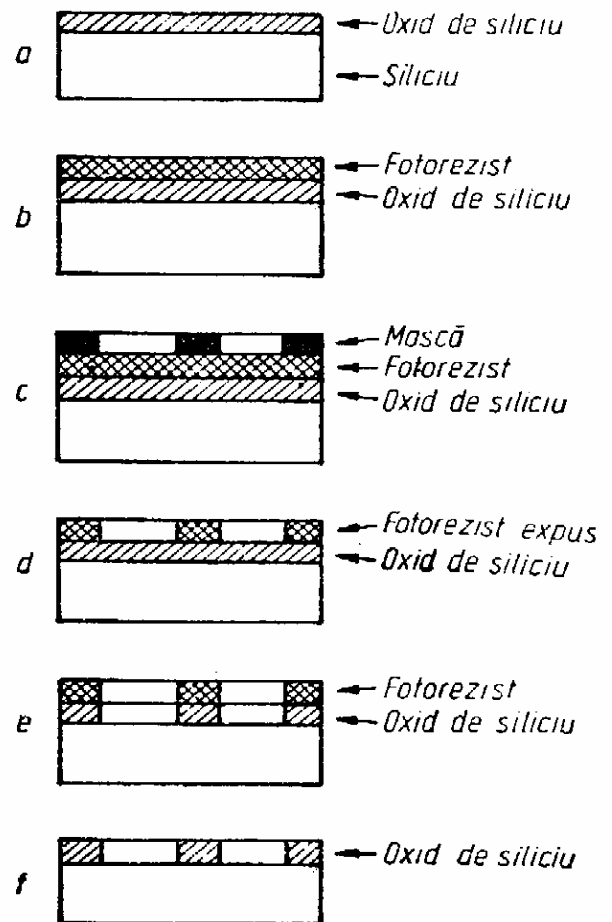


Fig. XI.1. Îndepărtarea selectivă a oxidului de siliciu prin procesul fotolitografic :

a — plachetă de siliciu oxidată; b — aplicarea emulsiei de fotorezist; c — placheta expusă la lumină prin mască; d — îndepărtarea cu solvent a fotorezistului neexpus; e — ferestre în oxidul de siliciu, obținute prin corodare chimică; f — fotorezistul îndepărtat

11.2. FOTOREZISTUL

Prin *fotorezist* se înțelege un material în care, sub acțiunea luminii cu o anumită compoziție spectrală, au loc reacții fotochimice ce determină modificări în proprietățile lui fizice și chimice. În funcție de mecanismul reacțiilor și de particularitățile modificării proprietăților fizico-chimice, fotorezistoarele se împart în pozitive și negative. Dacă solubilitatea regiunii din fotorezist care este expusă la lumină crește, atunci avem un fotorezist pozitiv. În caz contrar, fotorezistul este negativ. În figura XI.2 se arată formarea stratului protector cu o anumită topografie în cazul fotorezistorului negativ și pozitiv.

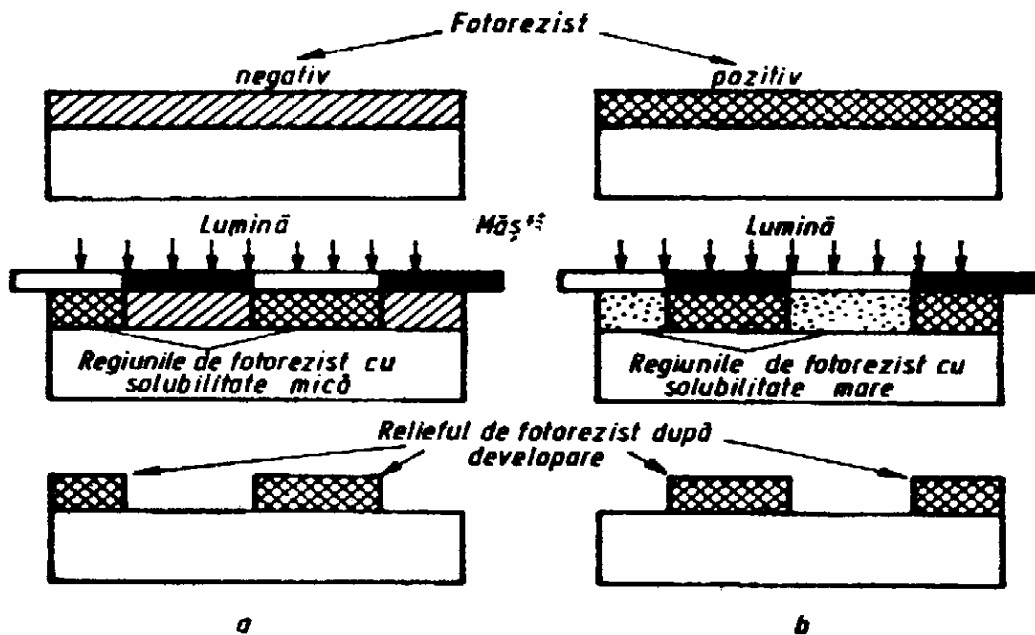


Fig. XI.2. Formarea stratului protector de fotorezist după dezvoltare în cazul fotorezistorului negativ (a) și pozitiv (b)

Procesele fotolitografice au la bază reacțiile fotochimice în diferite sisteme de substanțe organice care, sub acțiunea radiației luminoase, sînt supuse unor procese de activare. Spre deosebire de activarea termică, activarea fonică are un caracter selectiv: cuantele de lumină sensibilizează numai anumite molecule din sistemul organic, lăsînd intacte celelalte molecule. Reacțiile fotochimice se supun următoarelor legi:

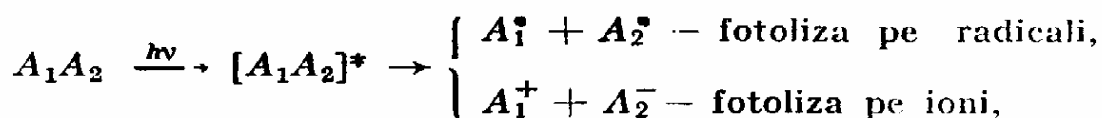
- modificările fotochimice au loc numai sub acțiunea radiației luminoase absorbite;
- o cantă de lumină poate activa numai o singură moleculă;
- la absorbția unei cuante de către o moleculă, există o probabilitate finită de ocupare a celui mai coborît nivel al unei stări multiple;
- în procesele fotochimice care au loc în soluții ale compușilor organici, participă stările multiple cele mai coborîte.

Absorbția luminii în fotorezist are loc conform legilor cunoscute, iar diferite transformări fotochimice ale moleculelor sînt determinate de o serie de factori ca:

- proprietățile mediului în care se află molecula;
- configurația chimică a moleculei;
- condițiile de iradiere.

Principalele tipuri de transformări fotochimice pot fi grupate astfel :

— *fotoliza*, adică excitarea și apoi disocierea moleculei în componentele active după schema :



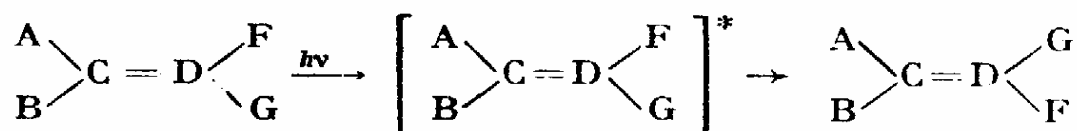
unde A_1A_2 — molecula în starea fundamentală,

$[A_1A_2]^*$ — molecula în starea excitată,

A_1^\bullet, A_2^\bullet — radicalii liberi,

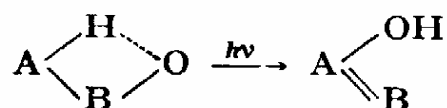
$A_1^+ A_2^-$ — ionii din care este formată molecula ;

— *fotoregruparea* atomilor care formează molecula. Dacă în urma absorbției unui foton are loc rotirea unui grup de atomi în raport cu alt grup de atomi, după schema :



a atunci fotoregruparea poartă denumirea de *fotoizomerizare*.

În cazul când sub acțiunea radiației absorbite are loc deplasarea unor atomi dintr-o parte a scheletului moleculei în altă parte, de exemplu :



atunci procesul fotochimic poartă denumirea de *fototraumatizare* ;

— *fotoreunirea* moleculei excitate cu altă moleculă poate avea loc conform uneia din relațiile :



— *fotosensibilizarea* constă în transmiterea energiei de excitare de la o moleculă la alta sau de la o parte a moleculei la altă parte. De exemplu, fotosensibilizarea cu disociere poate avea loc conform reacției :



unde $\overset{\bullet}{\text{B}}^*$ și $\overset{\bullet}{\text{C}}^*$ sînt radicalii liberi în stare excitată ;

— *fotopolimerizarea* are loc cînd moleculele unui monomer se reunesc în macromolecule, formînd verigile lanțului polimeric ;

— *fotocondensarea* constă în formarea de noi legături în structura moleculei ca urmare a mai multor transformări care au loc sub acțiunea luminii.

De cele mai multe ori, ca urmare a interacțiunii între radiația luminoasă și fotorezist, au loc mai multe tipuri de reacții fotochimice.

Predispoziția moleculelor la transformările fotochimice se poate evalua cu ajutorul unui parametru numit *randament cuantic*, care se definește prin relația :

$$\gamma_c = \frac{\text{numărul de molecule care au interacționat cu lumina}}{\text{numărul de fotoni absorbiți}}$$

Conform legii lui Einstein, fiecare cantă de lumină ($h\nu$) determină exci-tarea unei singure molecule. De aici ar rezulta că randamentul cuantic al unui produs fotochimic este egal cu unitatea. Rezultatele experimentale arată că întotdeauna $\gamma_c \neq 1$. Abaterea parametrului γ_c de la unitate se explică prin aceea că după actul primar al absorbției, au loc reacții secundare care, fie com-pensează actul primar ($\gamma_c < 1$), fie merg în același sens ($\gamma_c > 1$).

Materialele fotorezistive sînt sisteme multicomponente care au la bază un polimer în care se adaugă diferite substanțe în scopul obținerii unor calități necesare procesului fotolitografic. Dintre acestea remarcăm :

- sensibilitate mare într-un anumit domeniu spectral ;
- stabilitate la acțiunea unor agenți chimici ;
- un anumit coeficient de viscozitate și anumite proprietăți de udare a substratului pe care trebuie depus stratul de fotorezist.

Pentru majoritatea fotorezistoarelor, ca material de bază se utilizează : alcoolul polivinilic, poliesterii, poliamidele, fenol-formaldehydele, polivinil-acetații, rășinile epoxidice etc. În literatura de specialitate [1–3] sînt descrise multe compoziții cu proprietăți fotorezistive, care au un randament cuantic destul de ridicat. În scopul caracterizării materialelor fotorezistive sînt utili-zați mai mulți parametri.

11.2.1. FOTOSENSIBILITATEA

Acest parametru se definește ca fiind invers proporțional cu cantitatea de energie luminoasă necesară pentru obținerea în stratul de fotorezist a unui anumit efect fotochimic, care constă în scăderea (fotorezist negativ) sau crește-rea (fotorezist pozitiv) solubilității regiunilor de fotorezist expuse la iradiere. În acest caz, fotosensibilitatea se definește ca fiind dată de relația

$$S_{h=h_s} = \frac{1}{E_{h_s} t_{h_s}} = \frac{1}{H_{h_s}} \quad (\text{XI.1})$$

unde h_s este grosimea stratului de fotorezist în care a avut loc efectul fotochimic necesar, E_{h_s} este iluminarea (măsurată în W/m^2), iar t_{h_s} este timpul de expunere.

Semnificația fizică a acestui criteriu pentru caracterizarea fotorezistului constă în aceea că, cu cît este necesar un timp de expunere mai mic pentru modificarea solubilității stratului de grosime h_s , cu atît este mai fotosensibil fotorezistul.

Majoritatea materialelor fotorezistive sînt fotosensibile în regiunea ultra-violetă a spectrului, în domeniul lungimilor de undă cuprinse între 300 și 500 nm. În domeniul lungimilor de undă mai mici, randamentul cuantic al fotorezistu-lui este mai redus și acest fapt îngreunează procesul de dezvoltare. Din aceste motive, sînt preferate materialele fotorezistive cu pragul de absorbție în dome-niul lungimilor de undă mari, unde randamentul cuantic al proceselor fotochi-mice este mai mare.

11.2.2. PUTEREA DE REZOLUȚIE

Acest parametru caracterizează dimensiunea lineară minimă a elementului, care se obține cu un sistem dat pentru reproducerea imaginii și se exprimă fie în dimensiunea lineară minimă, fie în numărul maxim de linii care se pot trasa perpendicular pe o anumită distanță.

De regulă, se definește o putere de rezoluție a fotorezistului și o putere de rezoluție a procesului fotolitografic. De exemplu, puterea de rezoluție a fotorezistului poate fi de 1 000 linii/milimetru, iar a procesului fotolitografic de numai 500 linii/milimetru. Puterea de rezoluție a fotorezistului este limitată de granulația lui și de operațiile tehnologice, în timp ce puterea de rezoluție a procesului fotolitografic este limitată de o serie de procese fizice, ca difracția, dispersia sau reflexia luminii în sistemul format din substrat, fotorezist și fotomasca.

Așa cum se poate observa pe figura XI.3, datorită iluminării parazite a fotorezistului, la granița dintre regiunea transparentă și opacă a măștii, după dezvoltare, stratul de fotorezist continuă și în regiunea obturată.

Rezoluția procesului de fotolitografiere mai este diminuată și de faptul că materialul substratului este corodat și sub stratul de fotorezist. Acest lucru este ilustrat în figura XI.4. Evident, cu cât este mai gros stratul de fotorezist, cu atât se va întinde mai mult, după dezvoltare, în regiunea obturată de mască și cu atât va fi mai slabă rezoluția procesului fotolitografic.

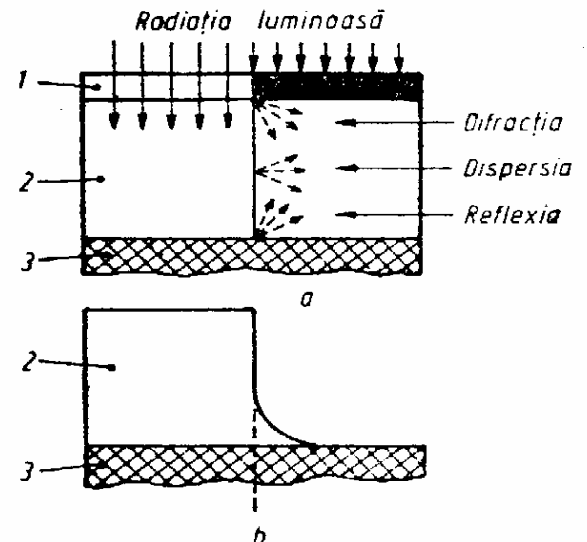


Fig. XI.3. Absorbția luminii în stratul de fotorezist negativ :

a — regiunile unde acționează difracția, dispersia și reflexia; *b* — relieful stratului de fotorezist dezvoltat; 1 — fotomasca; 2 — stratul de fotorezist; 3 — substratul

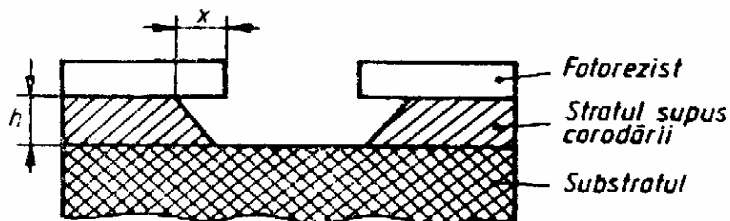


Fig. XI.4. Corodarea sub stratul de fotorezist :

x — adâncimea de pătrundere sub stratul de fotorezist în urma corodării chimice; *h* — grosimea stratului supus procesului de corodare

11.2.3. STABILITATEA LA ACȚIUNEA AGENȚILOR CHIMICI

Fotorezistoarele trebuie să aibă o stabilitate foarte mare la acțiunea acizilor și bazelor, deoarece în procesele de corodare chimică sau de depunere electrochimică, stratul protector de fotorezist se află în contact cu agenți chimici agresivi (HF , HNO_2 , H_2SO_4 , NaOH , KOH etc). Rezistența stratului de fotorezist la acțiunea acizilor sau bazelor este determinată atât de natura polimerului de bază cât și de substanțele care se adaugă. În practică, se constată că se obțin rezultate bune dacă la compoziția fotorezistului se adaugă diferite materiale rezistente la acizi, de exemplu, rășini epoxidice. Foarte rezistente la acțiunea acizilor sînt fotorezistoarele care sînt realizate pe bază de cauciuc. Cu astfel de fotorezistoare se poate realiza o corodare chimică a Si pînă la adîncimea de 100 μm .

Unele materiale fotorezistive, în special fotorezistoarele pozitive, sînt sensibile la acțiunea soluțiilor bazice. Acest lucru se explică prin faptul că aceste fotorezistoare au în compoziția lor rășini fenice, iar în timpul dezvoltării se dizolvă și o parte din stratul de fotorezist care nu a fost expus la lumină.

Stabilitatea fotorezistului la agenții chimici depinde nu numai de compoziția chimică, ci și de grosimea stratului sau de uniformitatea lui. Dacă în pelicula de fotorezist sînt pori, goluri sau firicele de praf, atunci decapantul chimic va pătrunde local spre substratul semiconductor care trebuie protejat. Cu cît stratul de fotorezist este mai gros, cu atît probabilitatea de formare a unor defecte structurale macroscopice este mai mare. Adeziunea stratului de fotorezist la substrat, evident, influențează stabilitatea lui la acțiunea agenților chimici. Adesea, stabilitatea stratului de fotorezist este caracterizată prin *factorul de corodare chimică*, definit prin relația :

$$k_f = \frac{h}{x} \quad (\text{XI.2})$$

unde h — grosimea stratului corodat și x — adîncimea de pătrundere prin corodare sub stratul de fotorezist (fig. XI.4). Cu cît este mai bună adeziunea fotorezistului la substrat, cu atît este mai mic x și deci pentru un h dat, avem o stabilitate mai bună la acțiunea agenților chimici. Adeziunea fotorezistului la substrat depinde de proprietățile lui fizico-chimice, dar și de o serie de operații tehnologice (procedul mecanic de realizare a stratului de fotorezist, uscarea, expunerea, tratamentul termic etc.) în cursul procesului fotolitografic.

Alegerea unui tip sau altul de fotorezist depinde de scopul procesului fotolitografic. Fotorezistoarele pozitive dau o rezoluție mai bună decît ce'e negative, deoarece în cazul lor nu mai apare fenomenul de aureolare, ca în cazul fotorezistoarelor negative (fig. XI.3 a). Avantajele fotorezistoarelor pozitive nu neagă în totalitate necesitatea utilizării fotorezistoarelor negative. Utilizarea ambelor tipuri de fotorezistoare lărgeste gama proceselor fotolitografice și în ultimă instanță, posibilitățile și avantajele tehnologiei planare.

11.3. OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA FOTOMĂȘTILOR

Prin *fotomască* se înțelege o placă de sticlă sau din alt material, pe suprafața căreia sînt imprimate desene cu elementele circuitelor integrate (sau ale dispozitivelor planare discrete) dintr-un material opac la radiația activă care produce modificări în stratul de fotorezist.

Fotomăștile pot fi de două tipuri : pozitive și negative. În cazul fotomăștilor pozitive, elementele circuitelor integrate sînt reprezentate prin regiuni opace la radiația activă pe un fond transparent, în timp ce la fotoșabloanele negative, configurația elementelor de circuit este realizată din regiuni transparente pe un fond opac la radiație activă.

Fotoșabloanele utilizate în tehnologia planară trebuie să satisfacă o serie de cerințe :

- putere de rezoluție mare. Actualmente sînt utilizate fotoșabloane cu dimensiuni minime ale elementelor desenului pînă la $1 \mu\text{m}$ sau $0,1 \mu\text{m}$;
- număr mare de imagini pe suprafața de lucru. În funcție de complexitatea circuitului integrat care se realizează pe suprafața unui fotoșablon, pot fi reprezentate de la 10 pînă la 10^4 elemente identice ;
- precizie mare în reprezentarea dimensiunilor elementelor din desen și a distanțelor dintre ele ;

— precizie mare (fracțiune de micron) în poziționarea succesivă a setului de fotoșabloane necesar pentru realizarea dispozitivelor planare cu mai multe straturi ;

— planeitate bună a feței de lucru a fotoșablonului. Abateră de la planeitate nu trebuie să fie mai mare de $0,5 \mu\text{m}$;

— stabilitate mare în timp a desenului și a dimensiunilor lui.

Operațiile tehnologice necesare pentru realizarea fotomăștilor pot fi grupate în mai multe etape.

11.3.1. OBTINEREA ORIGINALULUI DESENULUI

Tehnologia obținerii fotoșabloanelor este precedată de calcularea elementelor active, pasive și a conexiunilor care intră în componența circuitului integrat. După aceasta, machetele fotoșabloanelor sînt desenate la o scară mult mai mare decît dimensiunile reale ale circuitului. Fiecare machetă a fotoșablonului trebuie să conțină numai acele detalii ale circuitului integrat, care intră într-un singur strat la suprafața plachetei de semiconductor.

Deoarece machetele desenate cu tuș dau un contrast slab, desenele originale mărite de 100—1 000 ori sînt realizate pe sticlă acoperită cu un lac netransparent, cu ajutorul unui coordinatograf. În acest fel, desenele se pot realiza cu o precizie de 0,2 pînă la 0,5 mm, iar după o micșorare a originalului de 500 ori se obține o precizie a desenului pe fotomască de 0,4 pînă la 1μ . Coordinatografele construite în ultimul timp dau o precizie mult mai bună în desena elementelor pe macheta originală.

11.3.2. REDUCEREA DIMENSIUNILOR DESENULUI ORIGINAL

În acest scop sînt utilizate metodele cunoscute din optica geometrică. Micșorarea imaginii desenului original pînă la dimensiunile necesare se realizează în mai multe trepte. În acest scop sînt necesare cel puțin două sisteme de instalații : una pentru obținerea imaginilor relativ mari și cu o rezoluție medie, iar alta pentru obținerea imaginilor mici și cu o putere de rezoluție foarte bună. În afară de acestea, mai este necesară o instalație pentru multiplicarea imaginilor pentru a obține fotoșablonul final sub forma unei matrici.

Schema unui proces de micșorare în două trepte care se utilizează în tehnologia obținerii fotoșabloanelor este arătată în figura XI.5, unde se obține o demultiplicare a originalului de 200 ori. Dacă originalul trebuie micșorat mai mult de 200 ori, atunci înainte de stadiul final al fotomultiplicării mai trebuie interpusă o instalație optică pentru demultiplicare. Pentru obținerea fotoșablonului etalon sub formă de matrice, instalația de demultiplicare este prevăzută cu un sistem optico-mecanic care permite fixarea și deplasarea plăcii fotografice pe două direcții perpendiculare. În urma acestor operații se obține fotoșablonul etalon cu dimensiuni ale suprafeței utile de ordinul a $50 \times 50 \text{ mm}$. În continuare, se fac copii ale fotoșablonului etalon, care apoi sînt multiplicare prin metoda contactului direct utilizată în tehnica fotografică. Cu acest sistem fotomecanic se pot obține fotoșabloane pînă la $3 \mu\text{m}$, cu neregularități ale marginilor cuprinse între 0,5 și $1 \mu\text{m}$, iar precizia în pasul de multiplicare este cuprinsă între limitele 1—3 μm .

O altă variantă tehnologică pentru micșorarea și multiplicarea desenului original este prezentată în figura XI.6. Acest sistem prezintă avantajul că multiplicarea imaginii se realizează automat. Pe un suport transparent sînt fixate lentile mici după o anumită geometrie, iar în focarul acestora este aranjată placa fotografică cu stratul de emulsie fotosensibilă unde se formează imaginile demultiplicate ale originalului. Este ușor de observat că focalizarea

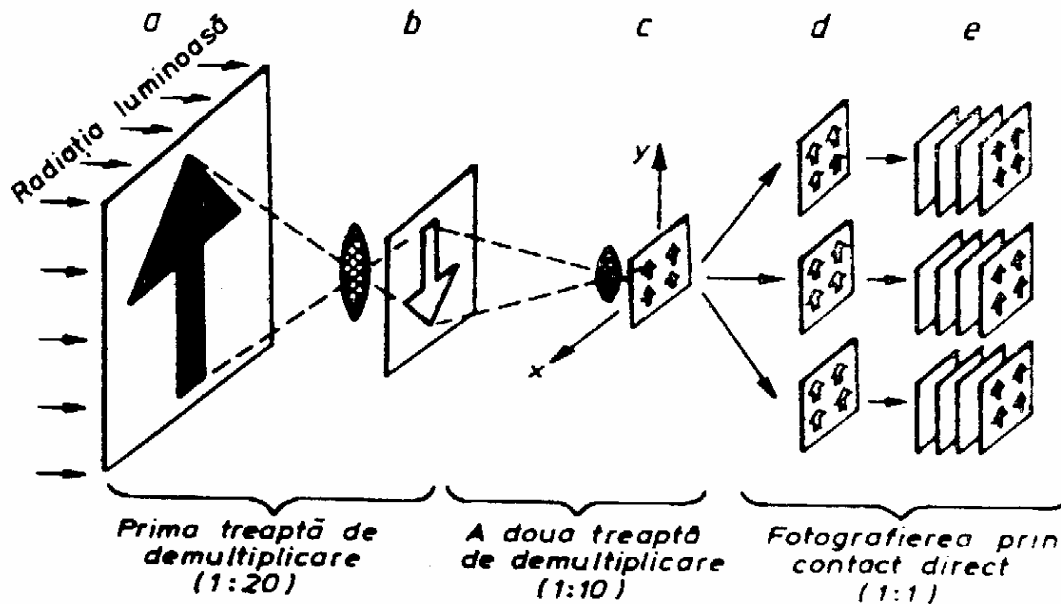


Fig. XI.5. Schema demultiplicării în două trepte, utilizată în tehnologia obținerii fotoșabloanelor :

a — desenul original (200 : 1); *b* — diapozitivul intermediar; *c* — fotoșablonul etalon (1 : 1); *d* — copii ale fotoșablonului etalon; *e* — fotoșabloanele cu care se lucrează.

în acest sistem se realizează automat, deoarece placa fotografică vine în contact direct cu placa pe care sînt fixate lentilele mici. Sistemul cu lentile pentru multiplicare nu este scump și se poate realiza ușor prin turnarea sticlei organice într-o formă din cupru. Celulele în care se obțin lentilele sferice se realizează ușor prin presarea pe suprafața plană a cuprului a unor bile mici din oțel. Puterea de rezoluție a acestor lentile este de 400 linii/milimetru în centrul axei optice și scade pînă la 100 linii/milimetru spre margini. Prin procedeul descris mai sus, s-au construit rețele cu 10^3 lentile. Acesta este și ordinul de multiplicare al desenului original.

Plăcile fotografice utilizate pentru obținerea diapozitivelor intermediare și a fotoșabloanelor trebuie să aibă o putere de rezoluție mare și un contrast bun. Pentru aceasta, granulele de substanță fotosensibilă înglobate în gelatină trebuie să aibă dimensiuni cuprinse între 0,01 și 0,1 μm . Straturile de emulsie trebuie să aibă o grosime de la 5 pînă la 7 μm și sînt depuse pe plăci transparente din sticlă sau din metilmetacrilat. Unul din parametrii importanți pentru plăcile fotografice este *densitatea optică* a regiunilor transparente și netransparente. Acest parametru se definește prin relația :

$$D = \log_{10} (I_0/I_t) \quad (\text{XI.3})$$

unde I_0 este intensitatea radiației luminoase incidente, iar I_t este intensitatea radiației care a trecut prin placa fotografică. Pentru regiunile netransparente ale fotoșablonului, densitatea optică este cuprinsă între 2 și 2,5. Pentru regiunile transparente ale fotoșablonului, în cazul ideal, ar trebui să avem $D=0$,

dar, practic, întotdeauna $D \neq 0$. Calitatea fotoșabloanelor este în mare măsură determinată de alegerea regimului optim de dezvoltare (timpul și temperatura de dezvoltare).

Fotoșabloanele cu emulsii prezintă o serie de inconveniente: sînt sensibile la acțiunile agenților chimici și nu sînt rezistente din punct de vedere mecanic. Pentru a înlătura aceste neajunsuri, s-a pus problema realizării fotoșabloanelor în care desenul, care reprezintă anumite elemente ale circuitului integrat, să fie realizat într-un strat subțire de metal, prin procedeul corodării chimice. În acest scop sînt larg utilizate straturile subțiri de crom obținute prin evaporare termică în vid pe suporturi de sticlă optică. În cazul măștilor cromate, desenele se obțin prin tehnica fotolitografică obișnuită. Fotoșabloanele cromate prezintă următoarele avantaje:

- sînt de 100 de ori mai rezistente la acțiunile mecanice decît fotoșabloanele cu emulsii;
- au o adeziune bună la substratul de sticlă;
- asupra lor nu acționează solvenții organici;
- prin corodare chimică se obțin margini netede;
- au o putere de rezoluție mult mai mare decît măștile cu emulsii.

Apariția fotoșabloanelor cromate a însemnat un pas important în tehnologia fotolitografică, dar s-a constatat că ele prezintă și unele neajunsuri. În acest sens, menționăm reflexia parazită a luminii pe stratul subțire de crom, care duce la micșorarea puterii de rezoluție în timpul expunerii fotorezistului la radiația luminoasă activă. Un alt neajuns, care se manifestă și în cazul fotoșabloanelor cu emulsii, constă în faptul că poziționarea acestora nu poate fi controlată vizual. Evident, pentru a înlătura aceste neajunsuri, trebuie găsite alte materiale care, sub formă de straturi subțiri, să aibă o densitate optică mare în regiunea ultravioletă a spectrului și să fie transparente în vizibil. Rezultatele experimentale au arătat că aceste cerințe pot fi satisfăcute de straturile subțiri din oxidul de fier (Fe_2O_3) [4], care pot fi obținute fie prin metoda evaporării în vid, fie prin metoda descompunerii termice a pentacarbonatului de fier $\text{Fe}(\text{CO})_5$ în atmosferă de oxigen. Din oxidul de fier se pot realiza fotoșabloane cu o dimensiune minimă a desenului de $1 \mu\text{m}$, care au o rezistență mecanică și chimică bună și sînt transparente (30%) în regiunea vizibilă a spectrului. Grosimea stratului de oxid de fier trebuie să fie de ordinul a 250 nm , iar corodarea chimică se recomandă a se face cu acid fosforic la temperatura de 50°C .

Cercetările efectuate cu oxizii altor metale în scopul găsirii unor straturi bune pentru construirea fotoșabloanelor au arătat că una din variantele optime constă în utilizarea unor straturi formate din oxid de fier (10 mol. %) și oxid de vanadiu (V_2O_5) (90 mol. %) [4].

Straturile subțiri de oxizi reflectă cam 10–15% din radiația incidentă în domeniul spectral cuprins între 300 și 400 nm și au densitatea optică $D \approx 2 \div 2,5$. Avantajul mare pe care îl prezintă fotoșabloanele din straturi de oxizi față de cele cromate constă în faptul că poziționarea lor este simplă și precisă.

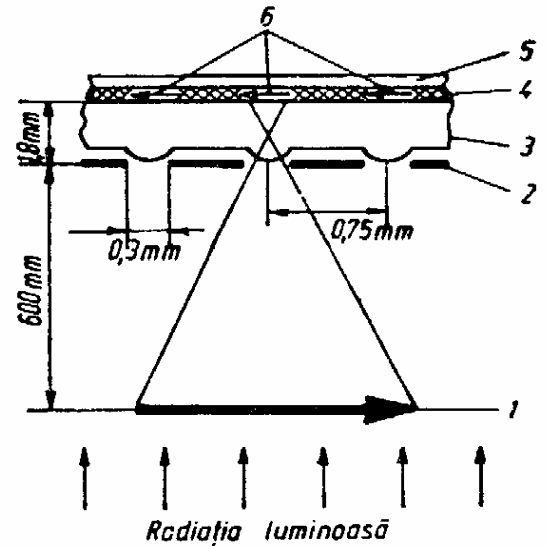


Fig. XI.6. Obținerea imaginii multiple prin metoda camerei multilente:

1 — originalul; 2 — placă cu aperaturi; 3 — placă din sticlă organică cu lentile sferice; 4 — emulsie fotosensibilă; 5 — placă fotografică; 6 — imagine multiplicată

11.4. FOTOLITOGRAFIA ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Utilizarea fotolitografiei în tehnologia dispozitivelor pe bază de semiconductori a dus la rezolvarea unor probleme de ordin constructiv destul de complicate: reproductibilitatea și precizia geometriei joncțiunilor $p-n$; realizarea contactelor ohmice și a conexiunilor la dimensiuni mici; difuzia locală; realizarea circuitelor integrate etc.

Procesul tehnologic al fotolitografiei poate fi analizat în mai multe etape:

- curățarea și degresarea substratului;
- depunerea stratului de fotorezist pe suprafața plăchetei;
- uscarea fotorezistului;
- poziționarea fotoșablonului și expunerea;
- dezvoltarea și argăsirea termică a fotorezistului;
- corodarea chimică a stratului de SiO_2 prin ferestrele făcute în stratul de fotorezist;
- îndepărtarea stratului de fotorezist.

Principalele operații ale unui proces fotolitografic în scopul corodării stratului de SiO_2 în anumite regiuni la suprafața unei plăchete de Si sînt prezentate schematic în figura XI.7.

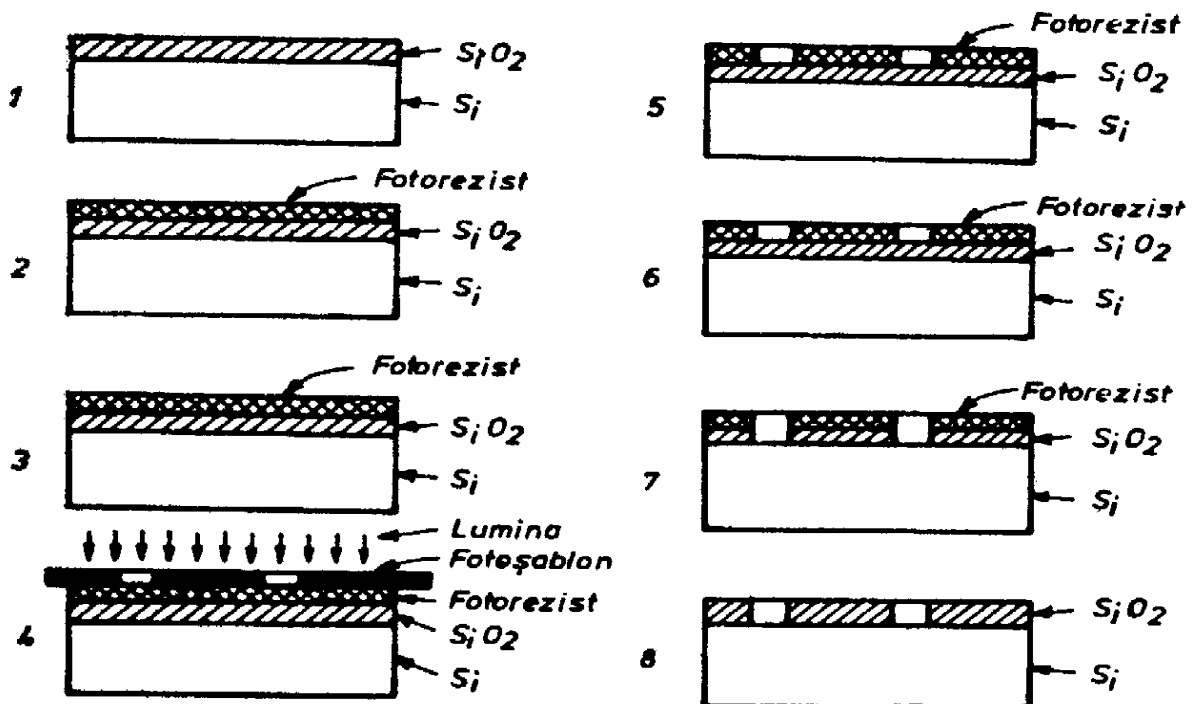


Fig. XI.7. Principalele etape ale unui proces fotolitografic:

- 1 — curățarea și degresarea stratului; 2 — formarea stratului de fotorezist; 3 — uscarea stratului de fotorezist; 4 — poziționarea fotoșablonului și expunerea fotorezistului; 5 — dezvoltarea și argăsirea termică a fotorezistului; 6 — corodarea chimică a stratului de SiO_2 prin ferestrele făcute în stratul de fotorezist; 7 — îndepărtarea stratului de fotorezist; 8 — îndepărtarea stratului de fotorezist

În funcție de necesitățile practice, ca substrat se poate alege fie o folie metalică, fie un dielectric (sticlă, ceramică etc.) pe suprafața căruia este depus un strat din materialul utilizat pentru construirea componentelor electronice active sau pasive. În tehnologia circuitelor integrate, ca substrat se alege un cristal semiconductor în volumul căruia, după o anumită geometrie, trebuie făcute difuzii, corodări chimice și apoi se depun la suprafață, tot după o anumită geometrie, straturi metalice sau dielectrice.

Prelucrarea suprafeței substratului este o etapă importantă în procesul fotolitografic.

Pregătirea substratului pentru depunerea stratului de fotorezist constă în prelucrarea lui fizico-chimică și spălarea de mai multe ori în scopul degresării și al îndepărtării firicelelor de praf. Degresarea se face în solvenți organici (tricloretilenă, tetraclorură de carbon etc.), iar spălarea se face în acetonă, alcool etilic și apoi, în apă deionizată.

Formarea stratului de fotorezist la suprafața substratului joacă un rol important, deoarece determină în ultimă instanță calitatea procesului fotolitografic. O serie de parametri ai stratului de fotorezist, ca grosimea și uniformitatea în grosime, determină în ultimă instanță atât puterea de rezoluție a procesului fotolitografic cât și calitatea dispozitivelor obținute prin tehnologia planară. Pentru depunerea straturilor de fotorezist sînt utilizate următoarele tehnici :

- cufundarea substratului în soluție de fotorezist ;
- centrifugarea ;
- pulverizarea.

Obținerea stratului de fotorezist prin metoda cufundării nu este larg utilizată în tehnica fotolitografică, deoarece prezintă o serie de neajunsuri : neuniformitatea stratului în grosime, acoperirea substratului pe ambele fețe cu fotorezist, imposibilitatea de a controla grosimea stratului de fotorezist etc.

Metoda centrifugării pentru obținerea straturilor subțiri de fotorezist dă rezultate bune și este larg utilizată. În esență, metoda constă în turnarea unei anumite cantități de fotorezist pe suprafața substratului, care este apoi centrifugat. Grosimea stratului de fotorezist h este invers proporțională cu viteza unghiulară ω a centrifugei și distanța R pînă la axa de rotație și direct proporțională cu viscozitatea cinematică γ_f și debitul Q_f de fotorezist care vine pe suprafața substratului. Din egalarea forțelor centrifuge cu forțele de frecare cauzate de viscozitatea fotorezistului se poate arăta că :

$$h = \left(\frac{3}{2\pi} \cdot \frac{Q_f \gamma_f}{R\omega} \right)^{1/3}. \quad (\text{XI.4})$$

Așa cum se poate observa din figura XI.8, pentru aceeași viteză de rotație a centrifugei, stratul este cu atât mai subțire cu cât fotorezistul este mai diluat. Distribuția radială a fotorezistului nu este uniformă. Spre marginea substratului, stratul de fotorezist este mai gros.

Obținerea stratului de fotorezist prin metoda pulverizării înlătură o serie de neajunsuri ale metodei centrifugării. În acest caz, stratul de fotorezist se formează prin reunirea picăturilor mici care sînt pulverizate pe suprafața substratului. Metoda pulverizării, în comparație cu alte metode, prezintă o serie de avantaje : permite controlul precis al grosimii stratului de fotorezist, mărește adeziunea la substrat, reduce la minim defectele și tensiunile mecanice în stratul de fotorezist.

Uscarea este etapa care încheie procesul de formare a stratului de fotorezist și se face în două etape. În prima etapă, stratul de fotorezist este ținut timp de 10 ÷ 15 minute la o temperatură relativ joasă (temperatura camerei)

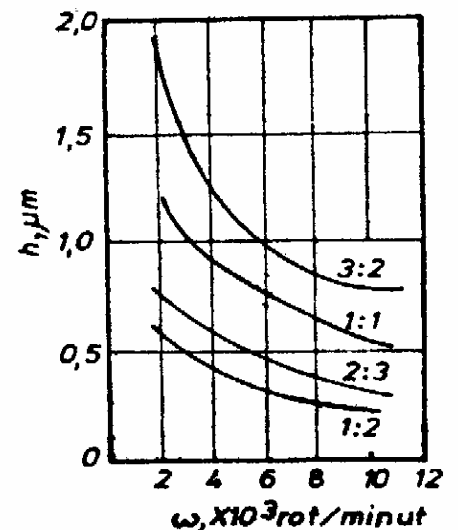


Fig. XI.8. Dependenta grosimii stratului de fotorezist de viteza de rotație, pentru diferite proporții fotorezist-diluant

cînd are loc evaporarea lentă a solventului și împachetarea macromoleculilor polimerului din care este făcut fotorezistul. Etapa a doua de uscarea durează 20 ÷ 60 minute și se face la temperaturi cuprinse între 100 și 150 °C. Acum are loc evaporarea intensă a solventului și trecerea macromoleculilor polimerului în starea corespunzătoare minimului energiei libere. Această trecere fiind un proces de relaxare, uscarea nu trebuie făcută rapid, deoarece pot apărea tensiuni mecanice în stratul de fotorezist. Uneori, uscarea fotorezistului se realizează în infraroșu sau în vid.

Expunerea fotorezistului se face în instalații care conțin : sursa de lumină , dispozitive pentru fixarea substratului și fotoșablonului, dispozitive pentru poziționare, dispozitiv pentru controlul poziționării. Precizia în poziționarea fotoșablonului este determinată de puterea de rezoluție a sistemului optic folosit. Sursele de lumină utilizate trebuie să aibă o intensitate a radiației în regiunea ultravioletă a spectrului suficient de mare pentru a produce reacții fotochimice în stratul de fotorezist.

Imaginea desenului poate fi transpusă pe stratul de fotorezist care acoperă placheta de semiconductor atît prin metoda contactului direct între fotoșablon și fotorezist, cît și prin metoda proiecției optice. Sînt cunoscute trei procedee tehnice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiectării imaginii de pe fotoșablon pe stratul de fotorezist :

- metoda proiecției simultane a tuturor desenelor de pe mască ;
- metoda transpunerii succesive a elementelor care formează desenul de pe mască ;
- metoda desenării imaginii pe stratul de fotorezist cu un fascicul de raze ultraviolete de diametru mic.

Transpunerea imaginii prin metoda proiecției duce la înlăturarea neajunsurilor pe care le prezintă metoda contactului direct între fotoșablon și fotorezist. Dintre avantajele pe care le oferă metoda proiecției menționăm :

- simplifică și mărește precizia poziționării ;
- reduce substanțial uzura fotoșabloanelor ;
- mărește productivitatea procesului fotolitografic.

În figura XI.9 sînt prezentate trei variante ale instalațiilor optice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiecției.

În figura XI.9 *a*, fotoșablonul 4 este iluminat de sursa 1 prin condensatorul 2 și filtrul 3. Imaginea fotoșablonului 4, după ce se reflectă pe oglinda semitransparentă 7, trece prin obiectivul de proiecție 5 și se formează pe placheta de semiconductor 7 acoperită cu stratul de fotorezist. În planul ecranului 10, cu ajutorul microscopului 9 se poate observa structura suprafeței plachetei semiconductoare și imaginea fotoșablonului. În acest moment, se realizează poziționarea. Avantajul acestei instalații constă în faptul că nu trebuie efectuate operații suplimentare prin trecerea de la poziționare la expunere.

La instalațiile de tipul celor arătate în figura XI.9 *b*, poziționarea fotoșablonului se face cu ajutorul microscopului 9 pe oglinda 8.

Este ușor de observat că aceste două tipuri de instalații prezintă unele neajunsuri, atît în precizia de poziționare cît și în ce privește claritatea imaginii fotoșablonului. Aceste insuficiențe sînt parțial înlăturate de instalațiile optice care folosesc principiul reflexiei inverse (fig. XI.9 *c*). Radiația ultravioletă de la sursa 1, prin condensatorul 2 și filtrul 3, vine pe fotoșablonul 4 și apoi trece prin obiectivul 5 și este reflectată de oglinda semitransparentă 7 pe placheta de semiconductor 6. Pentru poziționare, sursa de lumină 1 și conden-

sorul 2 sînt înlocuite cu microscopul 9 și așa cum se poate observa din figura XI.9 c, pentru iluminarea suprafeței plachetei de semiconductor mai este necesară o sursă de lumină și un condensor.

Actul final al formării imaginilor în stratul de fotorezist constă în prelucrarea cu reactivi corespunzători și în îndepărtarea porțiunilor iradiate (pentru fotorezistorul pozitiv) sau neiradiate (pentru fotorezistorul negativ). Procesele fizico-chimice care au loc în cursul dezvoltării fotorezistului negativ diferă de

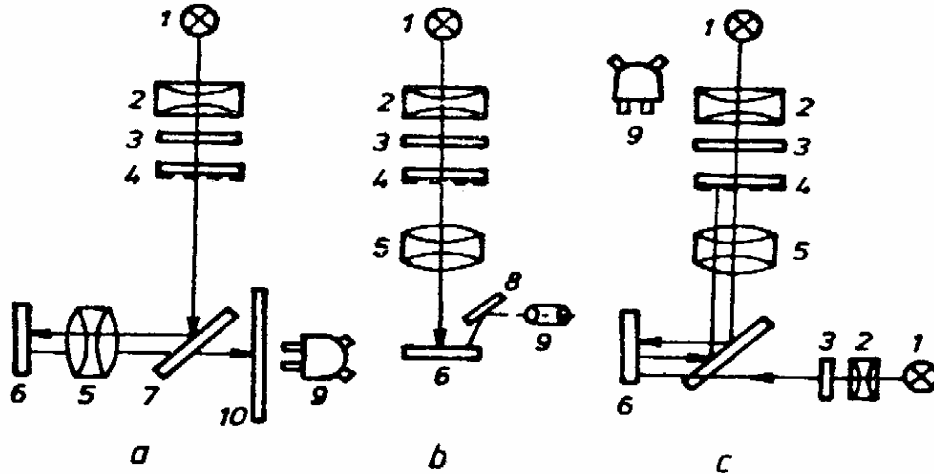


Fig. XI.9. Variante ale instalațiilor optice pentru realizarea fotolitografiei prin metoda proiecției :

a — metoda proiecției și poziționării simultane; b — metoda poziționării în spațiul imaginii; c — metoda reflexiei inverse; 1 — sursa de lumină; 2 — condensor; 3 — filtru; 4 — fotoșablon; 5 — obiectiv; 6 — placheta de semiconductor cu stratul de fotorezist; 7 — oglindă semitransparentă; 8 — oglindă; 9 — microscop; 10 — ecran

cele care au loc în cazul fotorezistului pozitiv. Dezvoltarea fotorezistului negativ este un proces fizico-chimic tipic pentru dizolvarea polimerilor. În cazul fotorezistului pozitiv, procesul dezvoltării este mult mai complicat și constă în interacțiunea chimică a produselor fotolizei și a rășinilor fenolice cu diferite compoziții alcaline și în îndepărtarea fizico-chimică a produselor reacției.

În cursul procesului de dezvoltare, spălare și uscare a fotorezistului negativ au loc următoarele fenomene :

- difuzia moleculelor solventului spre regiunile expuse și neexpuse ale stratului de fotorezist ;
- îngroșarea regiunilor expuse și neexpuse ;
- dizolvarea porțiunilor neexpuse și trecerea moleculelor polimerului din care este realizat fotorezistul în volumul solventului ;
- formarea imaginii elementelor ;
- curățarea regiunilor neexpuse de resturile de fotorezist ;
- evaporarea solventului din stratul de fotorezist expus și revenirea lui la dimensiunile geometrice inițiale.

Dezvoltatorul pentru fotorezistul negativ trebuie să aibă o putere mare de dizolvare pentru regiunile neexpuse și o acțiune minimă asupra regiunilor de fotorezist expuse. Durata de expunere a fotorezistului poate influența considerabil calitatea imaginilor obținute. Dacă fotorezistul nu este expus suficient, atunci regiunile expuse se pot dizolva. Procesul de dezvoltare este destul de dificil cînd, atît dimensiunile elementelor din circuitul integrat, cît și distanțele dintre ele sînt foarte mici, deoarece fotorezistul neexpus se îndepărtează destul de greu în cursul procesului de spălare. Pentru fotorezistul nega-

tiv expus în condiții optime, depășirea timpului de dezvoltare nu este periculoasă, iar procesul de dezvoltare se poate automatiza.

După dezvoltare, placheta de semiconductor pe care se află desenul de fotorezist este supusă unui tratament termic (210–250 °C), în urma căruia are loc uscarea și întărirea polimerului din care este format fotorezistul.

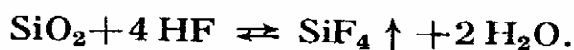
Corodarea (decaparea) chimică joacă un rol important în tehnologia planară. Decapanții utilizați în fotolitografie trebuie să fie selectivi, adică dizolvând un anumit strat de material, ei nu trebuie să acționeze asupra stratului următor. Corodarea selectivă a materialelor trebuie să satisfacă o serie de condiții :

— nu trebuie să deformeze dimensiunile geometrice ale elementelor care formează dispozitivele planare ;

— să asigure îndepărtarea materialului și a produselor reacțiilor din regiunile neprotejate de fotorezist ;

— decapanții chimici trebuie să aibă o selectivitate cât mai bună, pentru a nu interacționa cu materialele sistemului care nu trebuie corodate.

În tehnologia planară a Si, un număr mare de operații fotolitografice sînt efectuate în stratul de SiO₂. Pentru dizolvarea SiO₂ este utilizat acidul fluorhidric și are loc reacția :



Tetrafluorura de siliciu care se degajă în urma reacției sub formă de gaz desprinde stratul de fotorezist de pe suportul de SiO₂. Pentru a înlătura acest neajuns, în HF se adaugă alte substanțe care să conțină ioni de fluor, pentru a forma complexul SiF₆²⁻ care nu acționează asupra fotorezistului. Pentru decapearea SiO₂ se recomandă următoarele rețete :

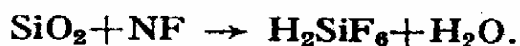
a) 1 ÷ 2 ml HF (48%) + 9 ÷ 7 ml NH₄F (soluție 40%) + 0 ÷ 2 ml H₂O ;

b) 20 g NH₄F + 30 ml H₂O + 5 ml HF ;

c) 15 ml HF (49%) + 10 ml HNO₃ (70%) + 300 ml H₂O.

Corodarea straturilor de Si₃N₄, utilizate des în tehnologia planară, prezintă dificultăți, deoarece sînt inerte din punct de vedere chimic. Decapanul chimic utilizat des este HF (48%) care, în funcție de procedeul utilizat pentru obținerea straturilor de Si₃N₄, poate avea o viteză de corodare cuprinsă între 150 și 1 000 Å/minut. Soluțiile tampon ale HF utilizate pentru corodarea Si₃N₄ au o viteză de corodare mult mai mică, de ordinul a 15 Å/minut. Un alt corodant pentru Si₃N₄ are compoziția 3 ml HF + 10 ml HNO₃ și se utilizează la temperatura de 70 °C. Dificultatea generală a decapanților pentru nitrura de siliciu constă în faptul că ei acționează și asupra stratului de fotorezist pe care îl distruge în timpul corodării stratului de Si₃N₄. Pentru a proteja stratul de fotorezist, acesta este acoperit cu un strat subțire de Mo sau din aliajul Cr+Ag.

Pentru corodarea Si sînt utilizate diferite combinații ale acizilor azotic și fluorhidric. Decaparea siliciului constă din două procese care merg paralel : oxidarea Si în acid azotic și dizolvarea SiO₂ în acid fluorhidric. Odată cu creșterea concentrației HF, viteza de decapare crește, dar scade rezistența stratului de fotorezist. În procesul de decapare a siliciului au loc reacțiile :



Viteza de formare a SiO₂ trebuie să fie mai mică decît viteza de formare a H₂SiF₆ pentru a fi îndepărtat oxidul de la suprafața siliciului. În acest scop, în compoziția corodantului se adaugă acid acetic (CH₃COOH) pentru a micșora

viteza de formare a SiO_2 . Viteza de corodare depinde de proporția componentelor $\text{HNO}_3 : \text{HF} : \text{CH}_3\text{COH}$. În cazul unei corodări lente ($0,1 \mu\text{m}/\text{minut}$), această proporție trebuie să fie $7 : 1 : 3$, iar pentru viteze mari ($4 \div 8 \mu\text{m}/\text{minut}$), trebuie să fie $3 : 1 : 1$. Pentru decaparea Si sînt întrebunțate diferite rețete [5–8], în funcție de particularitățile procesului tehnologic pentru fabricarea dispozitivelor planare.

11.5. DIRECȚII DE PERFEȚIONARE A FOTOLITOGRAFIEI

Principalele direcții de dezvoltare a tehnologiilor utilizate în procesele fotolitografice sînt determinate de o serie de cerințe ca :

- reducerea costului fotoșabloanelor ;
- micșorarea dimensiunilor dispozitivelor planare ;
- creșterea puterii de rezoluție a proceselor fotolitografice ;
- mărirea preciziei și reducerea timpului necesar pentru poziționarea măștilor.

Este ușor de observat că aceste probleme care stau în fața tehnologiilor sînt strîns corelate între ele. De exemplu, creșterea puterii de rezoluție a procesului fotolitografic permite eliminarea unor etape intermediare în tehnologia de fabricare a fotoșabloanelor, iar micșorarea dimensiunilor dispozitivelor planare presupune mărirea preciziei în poziționarea măștilor.

Tendențele actuale de dezvoltare a microelectronicii vizează atît creșterea gradului de integrare cît și reducerea dimensiunilor elementelor care intră în componența circuitelor integrate. Una din căile de perfecționare a fotolitografiei, în scopul creșterii coeficientului de integrare, constă în utilizarea unor tipuri noi de decapanți chimici, în scopul realizării unei corodări anizotrope. În acest scop s-a folosit un fapt cunoscut de mult timp, și anume, că viteza de corodare chimică a materialelor semiconductoare depinde atît de natura decapanțului cît și de orientarea cristalografică. Faptul că viteza de corodare a siliciului în planurile (111) și (100) este diferită, a permis găsirea unui procedeu de izolare a elementelor integrate printr-un strat de aer.

Etapele procesului de izolare anizotropă sînt ilustrate în figura XI.10. Suprafața inferioară a plachetei de Si acoperită cu stratul de oxid 2 și stratul de fotorezist 3 este mai întii prelucrată fotolitografic cu fotoșablonul 4 (fig. XI.10 a) și apoi se îndepărtează oxidul și fotorezistul neexpus și se face o corodare, cu decapanț anizotrop, după care se înlătură fotorezistul și oxidul (fig. XI.10 b). În continuare, monocristalul de Si se acoperă cu un strat de oxid 6 și se umple cu Si policristalin, iar partea de sus a siliciului de tip *n* se șlefuieste pînă la stratul de izolare (fig. XI.10 c). În această tehnologie, pre-

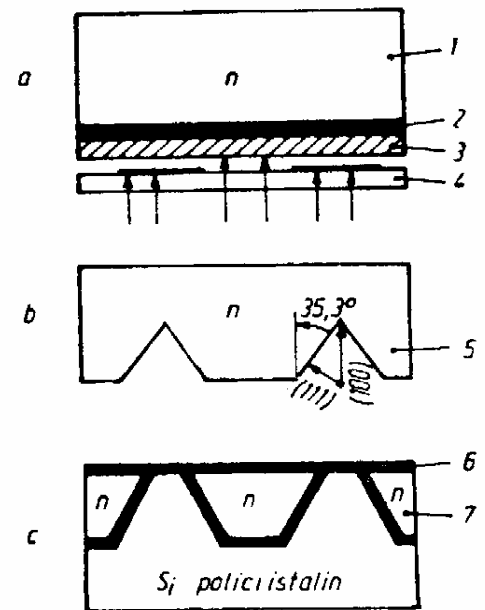


Fig. XI.10. Principalele etape ale tehnologiei de izolare prin metoda decapării anizotrope :

a – prelucrarea fotolitografică a plachetei de semiconductor 1, acoperită cu oxidul 2 și stratul de fotorezist 3 prin fotoșablonul 4; b – îndepărtarea fotorezistului neexpus și a oxidului, corodarea anizotropă și înlăturarea fotorezistului expus și a stratului de SiO_2 rămas; c – acoperirea monocristalului cu SiO_2 , umplerea cu Si policristalin și șlefuirea pînă la linia de izolare

zintă interes acțiunea corodantului anizotrop asupra monocristalului de siliciu. Deoarece viteza de corodare în direcția planului (100) este de 30 de ori mai mare decât în direcția planului (111), așa cum se poate observa din figura XI.10 b, în placheta de siliciu se formează adâncituri în formă de V a căror adâncime depinde de lățimea elementelor de pe fotoșablon. Viteza de corodare în planul (100) este mai mare decât în planul (111), deoarece densitatea atomilor de Si în planul (100) este mai mică decât în planul (111).

Utilizarea acestei tehnologii în fabricarea dispozitivelor planare a permis ridicarea tensiunilor de lucru la 300 V pentru distanțe între diferite elemente ale circuitului integrat de ordinul a 10 μm . Tranzistoarele bipolare de tipul $n-p-n$ sau $p-n-p$ obținute prin această tehnologie de izolare funcționează în domeniul sutelor de MHz și fabricarea lor necesită un număr mai mic de procese de difuzie.

Fotolitografia care utilizează principiile opticii geometrice este limitată din punct de vedere al posibilităților de mărire a puterii de rezoluție. Într-adevăr, dimensiunea minimă a fasciculului de lumină care se poate obține prin mijloacele opticii geometrice se poate evalua cu ajutorul relației :

$$l_{\min} \simeq \frac{\lambda}{A} \quad (\text{XI.4})$$

unde λ — lungimea de undă, iar A — apertura sistemului optic. În cazul sistemelor optice perfecționate, $A=1,66$ și folosind o sursă de radiații ultraviolete cu $\lambda=360$ nm, se poate obține cu ajutorul relației de mai sus pentru puterea de rezoluție, $l_{\min}=225$ nm. În condiții reale, puterea de rezoluție este cu aproape un ordin de mărime mai mare, situându-se între 1 și 2 μm .

În ultimul timp sînt din ce în ce mai mult utilizate, în tehnologia planară, fasciculele de electroni sau ioni. Folosirea radiațiilor cu lungimi de undă mici oferă posibilitatea îmbunătățirii substanțiale a puterii de rezoluție în procesele fotolitografice [9–12]. În funcție de natura radiațiilor utilizate pentru expunerea fotorezistului, ansamblul de procese tehnologice necesare pentru formarea imaginilor circuitelor integrate la suprafața semiconductorului poartă denumirea de electronolitografie, röntgenolitografie, ionolitografie etc. Avînd în vedere că fasciculele de electroni sînt larg utilizate în tehnologia planară [10–20], să ne oprim în continuare asupra cîtorva aspecte generale ale electronolitografiei.

În cazul proceselor electronolitografice, puterea de rezoluție este determinată, ca și în cazul fotolitografiei, de lungimea de undă λ [Å] a electronului accelerat în cîmpul electric cu diferența de potențial U [V] și se poate exprima prin relația :

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}}. \quad (\text{XI.5})$$

Observăm că dacă $U=15 \cdot 10^3$ V, atunci se obține $\lambda=0,1$ Å. De aici rezultă posibilitățile mari de creștere a puterii de rezoluție pe care le oferă electronolitografia.

Schema instalației pentru realizarea electronolitografiei prin metoda fasciculului de electroni comandat este prezentată în figura XI.11. Electronii emiși de catod sînt accelerați de tensiunea anodică cuprinsă între 10 și 250 keV, intră apoi în coloana vidată unde se află un sistem de lentile electromagnetice pentru focalizarea fasciculului și un sistem de lentile pentru deplasarea lui ordonată pe suprafața plachetei de semiconductor. Diametrul minim al fasci-

culului de electroni determină în ultimă instanță puterea de rezoluție și se poate exprima prin relația [13]:

$$D_{\min} = \frac{2B^{1/4}}{\pi^{3/4}} \left(\frac{j}{j_s \frac{qU}{kT}} \right)^{3/8} \quad (\text{XI.6})$$

unde T — temperatura sursei de electroni; j_s — intensitatea curentului de emisie a sursei; U — tensiunea de accelerare a electronilor; j — curentul fascicului; B — coeficientul aberației sferice a lentilei condensoare. În cazul când $U=30$ kV, $T=3\ 000$ K, $B=20$ cm, $j_s=5$ A/cm², diametrul fascicului este $D_{\min}=0,3$ μm pentru $j=10^{-12}$ A. Mărimea curentului în fascicul se alege în funcție de sensibilitatea fotorezistului, iar tensiunea de accelerare este determinată de reflexia electronilor la suprafața plăchetei de semiconductor, deoarece diametrul fascicului reflectat este direct proporțional cu pătratul tensiunii de accelerare.

Puterea de rezoluție reală a electronografiei este în mare măsură limitată de împrăștierea și difuzia electronilor în stratul de fotorezist și la suprafața plăchetei de semiconductor. În procesul electronolitografic, foarte importantă este grosimea stratului de electronerezist; de exemplu, dacă grosimea fotorezistului este de 1 μm, atunci grosimea minimă a liniilor care se obțin este de 1,5 μm. Pentru a obține linii cu grosimea de 0,4–0,5 μm, este necesar ca grosimea fotorezistului să fie cuprinsă între 0,1 și 0,2 μm. Rezistența mecanică a unor astfel de straturi de electronerezist este mult slăbită. Pentru a folosi avantajele pe care le oferă fasciculele electronice în tehnica litografică sînt necesare noi materiale electronerezistive cu sensibilitate și putere de rezoluție mai mari.

Stratul de fotorezist poate fi expus în fasciculul de electroni nefocalizat și printr-o mască metalică. Dificultatea constă în faptul că în masca metalică nu se pot realiza forme inelare.

Pentru a depăși aceste dificultăți, au fost puse la punct procedee de obținere a fasciculelor electronice de la catod, cu configurația necesară pentru realizarea circuitului integrat [10]. Avînd la bază acest principiu, s-au realizat diferite sisteme cunoscute sub denumirea generală de *metoda proiecției electronolitografice*. Schema acestei metode este ilustrată în figura XI.12. Rolul fotoșablonului din tehnica fotolitografică obișnuită, aici, este preluat de un fotocatod cu o construcție specială. Baza fotocatodului este formată dintr-o placă de cuarț I pe care se depune un strat subțire de titan. Prin procedeul fotolitografiei obișnuite, în stratul de titan se realizează desenul necesar la scară de 1:1. Porțiunile de titan rămase sînt oxidate pînă se formează bioxidul de titan care absoarbe bine radiația ultravioletă. În continuare, pe suprafața care conține desenul de TiO₂, se evaporă un strat de paladiu cu grosimea de aproximativ 40 Å. Acest strat joacă rolul de fotocatod. Cînd acest șablon este iradiat cu lumină ultravioletă, porțiunile din stratul de paladiu care nu sînt obturate de stratul de TiO₂ vor emite electroni cu energia de ordinul a 0,1 eV. Între fotocatod și plăcheta de semiconductor se aplică un cîmp electric de 10 kV/cm și un cîmp magnetic de 0,1 T. În urma acțiunii cîmpurilor electrice și magnetice

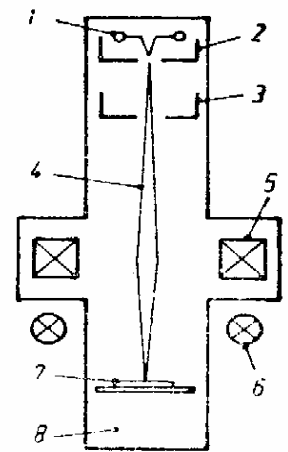


Fig. XI.11. Schema instalației utilizate în tehnica electronolitografică:

- 1 — catod; 2 — electrod de comandă;
- 3 — anod; 4 — fasciculul de electroni;
- 5 — lentila electromagnetică pentru focalizare; 6 — sistem de comandă a fascicului de electroni;
- 7 — plăcheta de semiconductor;
- 8 — cameră vidată

și în funcție de configurația desenului de pe fotocatod, se formează fasciculul de electroni cu energie mare, care vine pe stratul de electronerezist 4 care acoperă placheta de semiconductor 5. Dimensiunea minimă a elementelor care pot fi reproduse prin această metodă este de ordinul unui micron.

Aparatura necesară pentru realizarea proceselor electronolitografice este costisitoare și nu este productivă. Din aceste motive, electronolitografia nu a căpătat o largă răspândire în producția de circuite integrate și este mult mai eficientă în construcția fotoșabloanelor.

În încheiere, remarcăm faptul că electronolitografia nu este singurul procedeu tehnologic care permite obținerea desenelor circuitelor integrate cu dimensiuni minime ale elementelor sub un micron. Cercetările care se fac în diferite laboratoare au pus în evidență faptul că în același scop și cu rezultate bune pot fi utilizate fasciculele de ioni sau de raze X.

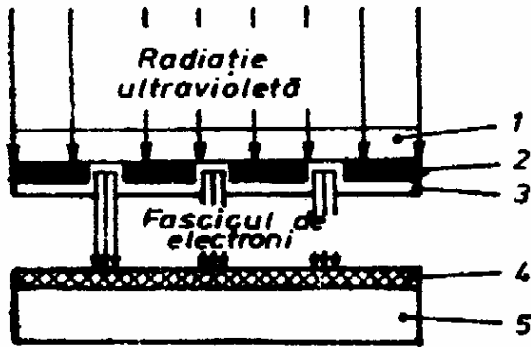


Fig. XI.12. Schema metodei electronolitografice de transpunere integrală a imaginii :

1 — placă de cuarț; 2 — strat subțire de Ti; 3 — strat subțire de Pd; 4 — electronerezist; 5 — placă de semiconductor

BIBLIOGRAFIE

- [1] *Vedenie v fotolitografiiu*. Redactor V. P. Lavrișev, Moskva, Energhia, 1977.
- [2] F. P. Press, *Fotolitografia v proizvodstve poluprovodnikovih priborov*. Moskva, Energhia, 1968.
- [3] *Handbook of Thin Film Technology*. Redactori L. I. Maissel și L. Glang, Mc Graw Hill Book Company, 1970.
- [4] W. R. Sinclair, M. V. Sullnan, R. A. Fastnacht. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1971, p. 341.
- [5] E. Z. Mazel, F. P. Press. *Planarnaia tehnologiia kremnievii priborov*. Moskva, Energhia, 1974.
- [6] W. G. Oldham, R. Holmstram. *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1967, p. 381.
- [7] S. M. Fainștein. *Obrabotka poverhnosti poluprovodnikovii priborov*. Moskva, Energhia, 1970.
- [8] M. J. Themissen. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1970, p. 959.
- [9] D. L. Spears, I. H. Smith. *Solid-State Technology*. **15**, 1972, p. 21.
- [10] W. R. Livesay, R. B. Frith. *IEEE Trans. on ED*. **ED-19**, 1972, p. 647.
- [11] A. M. Broers, S. M. Hatzaki. *Sci. Amer.* **227**, 1972, p. 34.
- [12] G. R. Brewer. *The Application of Electron (Ion) Beam Technology to Microelectronics* *IEEE Spectr.* **8**, 1971, p. 23.
- [13] R. F. M. Thornley. *IEEE Trans. on ED*. **ED-17**, 1970, p. 961.

METODA DIFUZIEI ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

Metoda difuziei în semiconductori este foarte larg utilizată, atât în tehnologia planară, cât și în scopul studierii din punct de vedere energetic a impurităților în materialele semiconductoare. Rezultatele care se obțin în acest domeniu al fizicii corpului solid stau la baza metodelor pentru elaborarea unor noi tipuri de dispozitive cu semiconductori sau pentru îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor clasice. De aici rezultă că cercetările și rezultatele care se obțin în acest domeniu prezintă o deosebită importanță, atât în planul clarificării fizicii mecanismelor de difuzie, cât și în planul elaborării unor noi metode și tehnologii pentru realizarea difuziei controlate.

12.1. DIFUZIA DIN SURSĂ CONSTANTĂ

Să presupunem că semiconductorul este limitat de planul $x=0$, unde în tot timpul difuziei, concentrația difuzantului C_s rămâne constantă. Condițiile la limită, în acest caz, se pot scrie astfel :

$$\begin{aligned} C(x, t) &= 0 \text{ pentru } t=0 \text{ și } x>0, \\ C(0, t) &= C_s \text{ pentru } t>0 \text{ și } x=0. \end{aligned} \quad (\text{XII.1})$$

Rezolvînd ecuația diferențială

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

cu condițiile la limită (XII.1), pentru distribuția concentrației difuzantului în momentul t și la adîncimea x obținem formula :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (\text{XII.3})$$

unde

$$\operatorname{erfc} Z = \int_Z^{\infty} e^{-\theta^2} d\theta = 1 - \operatorname{erf} Z = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^Z \exp(-a^2) da.$$

În formula (XII.3), mărimea

$$L_d(t) = \sqrt{Dt} \quad (\text{XII.4})$$

definește adîncimea de pătrundere a difuzantului în semiconductor.

Funcția de distribuție a concentrației difuzantului se definește prin relația :

$$f(Z) = \frac{C(x,t)}{C_s} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \operatorname{erfc} Z, \quad (\text{XII.5})$$

unde

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{XII.6})$$

Să presupunem că dorim să realizăm o joncțiune $p-n$ prin metoda difuziei. În acest scop, vom lua o plachetă de semiconductor, dopată uniform în procesul de trageră a monocristalului cu acceptori de concentrație N_a . Se realizează apoi o difuzie de donori din sursă constantă, N_{ds} , la suprafața plachetei. Concentrația netă a purtătorilor de sarcină în vecinătatea fiecărui punct x pe direcția difuziei va fi dată de

$$N_x = \left| N_{ds} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - N_a \right|. \quad (\text{XII.7})$$

Dacă concentrația impurităților donoare la suprafață, N_{ds} , este suficient de mare, astfel încît după timpul t să se schimbe tipul conducției electrice în regiunea suprafeței, atunci se va forma o joncțiune $n-p$ a cărei adîncime de pătrundere x_j se poate găsi din condiția $N_x=0$, adică

$$x_j = 2\sqrt{Dt} \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{N_a}{N_{ds}}\right). \quad (\text{XII.8})$$

12.2. DIFUZIA DIN SURSĂ LIMITATĂ

Dacă concentrația inițială a difuzantului la suprafață este Q și dacă în procesul difuziei, suprafața nu mai este alimentată cu atomi de difuzant, atunci rezolvînd ecuația (XII.2) cu condițiile la limită

$$C(x,t) = 0 \text{ pentru } t=0 \text{ și } x>0; \quad \frac{dC}{dx} = 0 \text{ pentru } 0 \leq t \leq \infty; \quad (\text{XII.9})$$

$$C(x,t) = 0 \text{ pentru } t>0 \text{ și } x \rightarrow \infty; \quad \int_0^{\infty} C(x,t) dx = Q \text{ pentru } 0 \leq t \leq \infty,$$

pentru distribuția concentrației difuzantului în volumul semiconductorului se obține :

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (\text{XII.10})$$

Dacă se difuzează donori din sursa limitată, N_{ds} , într-un semiconductor de tip p , atunci, la fel ca în cazul precedent, adîncimea de pătrundere a joncțiunii $n-p$ se poate găsi din ecuația :

$$N_x = \left| \frac{N_{ds}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - N_a \right| = 0 \quad (\text{XII.11})$$

și este dată de

$$x_j = 2\sqrt{Dt} \left(\ln \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \cdot \frac{N_{ds}}{N_a} \right)^{1/2}. \quad (\text{XII.12})$$

Pentru diferite aplicații practice, prezintă interes și difuzia din volumul semiconductorului spre exterior. Acest caz se întâlnește atât în cazul formării prin difuzie a structurilor $n-p$, cât și a structurilor mai complicate, de tipul $p-n-p$.

12.3. DIFUZIA DIN VOLUM SPRE EXTERIOR

Să presupunem că inițial, concentrația impurităților C_0 este distribuită uniform în volumul semiconductorului. Condițiile la limită pentru rezolvarea problemei în acest caz se pot exprima astfel :

$$C(x, t) = \begin{cases} C_0, & \text{pentru } x > 0 \text{ și } t=0, \\ 0 & \text{pentru } x=0 \text{ și } t > 0. \end{cases} \quad (\text{XII.13})$$

Soluția ecuației (XII.2) cu condițiile la limită (XII.13) se poate exprima prin relația :

$$C(x, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{XII.14})$$

Funcțiile de distribuție (XII.10) și (XII.14) sînt reprezentate grafic în figura XII.1 a și respectiv, XII.1 b, pentru două valori ale lungimii de difuzie ($\sqrt{Dt}=1/4$ și $\sqrt{Dt}=3/4$). Dacă difuzia se realizează în diferite intervale de

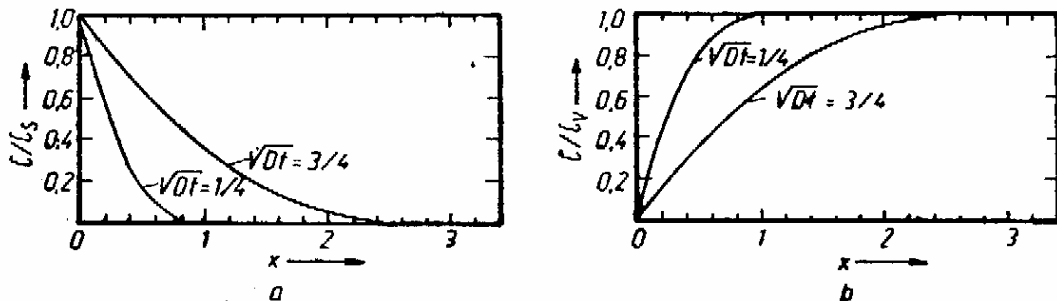


Fig. XII.1. Distribuția impurităților în cazul difuziei din sursă constantă spre interior (a) și în cazul difuziei din interior spre exterior (b)

timp t_1, t_2, \dots și corespunzător, la temperaturile T_1, T_2, \dots , atunci coeficienții de difuzie vor fi D_1, D_2, \dots , iar în cazul difuziei din volum spre exterior, distribuția impurităților va avea forma :

$$C = C_0 \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 + D_2 t_2 + \dots}} \right). \quad (\text{XII.15})$$

În continuare, să presupunem că distribuția inițială a impurităților este descrisă de integrala erorilor, adică sînt satisfăcute următoarele condiții la limită :

$$C(x, t) = \begin{cases} C_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1}} & \text{pentru } x > 0 \text{ și } t=0; \\ 0 & \text{pentru } x=0 \text{ și } t > 0. \end{cases} \quad (\text{XII.16})$$

Așa cum se arată în [3], pentru difuzia spre exterior se obține următoarea distribuție a difuzantului :

$$C = C_s \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_1 t_1 + Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{XII.17})$$

Să analizăm un semiconductor cu o distribuție uniformă în volum a concentrației C_v a impurităților. Dacă spre interior difuzează impuritățile cu concentrația C_s constantă la suprafață, atunci distribuția globală a impurităților este dată de formula :

$$C(x, t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + C_v \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} - C_v \quad (\text{XII.18})$$

unde D_v este coeficientul de difuzie spre exterior a impurităților distribuite inițial uniform în volum. Dacă $C_v = N_a$ sînt impurități acceptoare, iar $C_s = N_{a_s}$ sînt impurități donoare, atunci la adîncimea x_j , dată de soluția ecuației :

$$N_{a_s} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + N_a \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} - 1 \right) = 0, \quad (\text{XII.19})$$

se formează o joncțiune. În cazul cînd $D = D_v$, soluția ecuației (XII.19) se poate exprima sub forma :

$$x_j = 2\sqrt{Dt} \operatorname{erfc}^{-1} \frac{N_a}{N_a + N_{a_s}}. \quad (\text{XII.20})$$

Comparînd formulele (XII.8) și (XII.20), se poate remarca influența difuziei spre exterior a impurităților acceptoare asupra adîncimii de pătrundere a joncțiunii.

12.4. DIFUZIA DINTR-UN STRAT DE GROSIME FINITĂ

În tehnologia planară este larg utilizată difuzia în care condițiile la limită trebuie să exprime impenetrabilitatea impurităților prin suprafața semiconductorului. Fluxul impurităților străine, în acest caz, trebuie să fie nul prin suprafața $x=0$ a semiconductorului, adică

$$\left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0. \quad (\text{XII.21})$$

Pentru a realiza această condiție la limită, difuzantul trebuie introdus în semiconductor înainte de începerea difuziei. Acest lucru se poate realiza practic, de exemplu, în cazul Si, creînd în regiunea suprafeței un strat de grosime h și cu o concentrație C_0 a impurităților distribuită uniform și acoperind apoi semiconductorul cu un strat de SiO_2 pentru a împiedica pătrunderea altor tipuri de impurități. Condițiile la limită se pot scrie sub forma :

$$C(x, 0) = \begin{cases} C_0 & \text{pentru } 0 \leq x < h, \\ 0 & \text{pentru } x > h. \end{cases} \quad (\text{XII.22})$$

Ecuația difuziei (XII.2) cu condițiile la limită (XII.22) și în ipoteza unei suprafețe reflectante (XII.21) are soluția :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left(\operatorname{erfc} \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{XII.23})$$

La suprafața semiconductorului, $x=0$, concentrația impurităților scade în timp după relația :

$$C(0, t) = C_0 \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{h}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{XII.24})$$

Pentru găsirea formulei (XII.24) se utilizează proprietatea :

$$\operatorname{erfc}(-Z) + \operatorname{erfc}(Z) = 2. \quad (\text{XII.25})$$

Forma distribuției concentrației difuzantului pentru $h=1$ și la diferite intervale de timp este ilustrată în figura XII.2.

Dacă $x < (Dt/h)$, atunci membrul drept din (XII.23) se poate descompune în serie Taylor în vecinătatea punctului $(x/2\sqrt{Dt})$, adică :

$$C(x, t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \times \\ \times \left[1 + \frac{1}{3!} \cdot \frac{h^2}{4Dt} H_2\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{5!} \left(\frac{h}{2\sqrt{Dt}}\right)^4 H_4\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) + \dots \right] \quad (\text{XII.26})$$

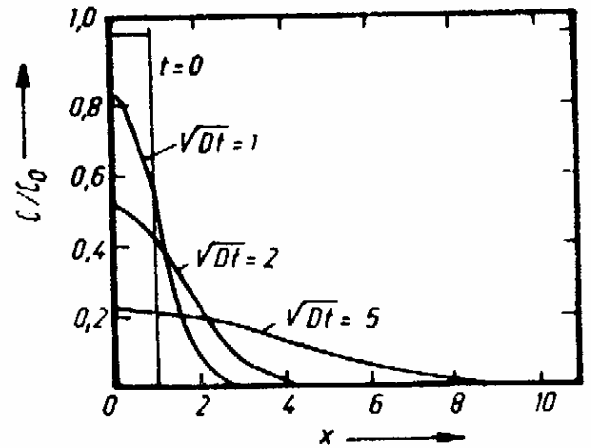


Fig. XII.2. Difuzia din sursă limitată de grosime $h=1$ după diferite intervale de timp.

unde $Q=C_0h$ este cantitatea totală de difuzant în semiconductor în orice moment al difuziei, iar H_n sînt polinoamele Hermite.

Dacă $x < (Dt/h)$ și $t > (h^2/D)$, atunci (XII.26) se poate simplifica mult :

$$C\left(x < \frac{Dt}{h}, t > \frac{h^2}{D}\right) \approx \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (\text{XII.27})$$

Așa cum se poate remarca din (XII.27), în cazul cînd variabilele se află între limitele indicate, distribuția difuzantului în semiconductor este de tip Gauss, iar concentrația impurităților la suprafață scade în timp după legea :

$$C\left(0, t > \frac{h^2}{D}\right) \approx \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} = \frac{C_0h}{\sqrt{\pi Dt}}. \quad (\text{XII.28})$$

12.5. REALIZAREA UNEI STRUCTURI $n-p-n$ PRIN DUBLĂ DIFUZIE

Să presupunem că avem de realizat o structură de tipul $n-p-n$. În acest scop sînt necesare două difuzii. Ordinea operațiilor este prezentată în tabelul XII.1.

Să presupunem că inițial, placheta de semiconductor are o conducție de tip n și conține impuritățile donoare de concentrație N_{d0} , care sînt distribuite uniform. Se face mai întii o difuzie de acceptori în intervalul de timp t_1 , la temperatura T_1 și cu coeficientul de difuzie D_{1a} . Urmează apoi o difuzie de impuri-

Ordinea operațiilor	Impurități în volum, N_{v0}	Acceptori, N_a	Donori, N_d
0	Distribuție uniformă	Nu	Nu
1	Difuzie spre exterior	Difuzie spre interior	Nu
2	Difuzie spre exterior	Difuzie spre exterior	Difuzie spre interior

tăți donoare în intervalul de timp t_2 , la temperatura T_2 și cu coeficientul de difuzie D_{2d} . Atît difuzia de acceptori cît și difuzia de donori vom presupune că au loc în condiții de concentrații constante la suprafață. Concentrația acceptorilor la suprafață o notăm cu N_{as} , iar cea a donorilor cu N_{ds} . Pentru simplitate, considerăm că impuritățile donoare nu interacționează cu cele acceptoare, astfel că procesele de difuzie sînt independente. Aplicînd formula (XII.15), pentru distribuția finală a impurităților N_v din volumul semiconductorului putem scrie :

$$N_v(x) = N_{v0} \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1v}t_1 + D_{2v}t_2}} \right). \quad (\text{XII.29})$$

În mod analog, utilizînd formula (XII.17), pentru distribuția spațială finală a acceptorilor vom avea :

$$N_a(x) = N_{as} \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1a}t_1 + D_{2a}t_2}} - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{2a}t_2}} \right). \quad (\text{XII.30})$$

Impuritățile donoare sînt distribuite spațial conform relației :

$$N_d(x) = N_{ds} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{2d}t_2}}. \quad (\text{XII.31})$$

În figura XII.3 este reprezentat schematic profilul concentrației impurităților donoare și acceptoare într-o structură $n-p-n$ difuzată.

Profilul final al concentrației purtătorilor de sarcină liberi, cum este ușor de văzut, este dat de :

$$N_f = N_v - N_a + N_d$$

sau

$$N_f = N_{v0} \left(1 - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1v}t_1 + D_{2v}t_2}} \right) - N_{as} \left(\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{1a}t_1 + D_{2a}t_2}} - \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{2a}t_2}} \right) + N_{ds} \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_{2d}t_2}}. \quad (\text{XII.32})$$

12.6. DIFUZIA IMPURITĂȚILOR PRINTR-UN STRAT DE OXID

Rezultatele experimentale au pus în evidență faptul că difuzia impurităților în bioxidul de siliciu este foarte lentă, fiind caracterizată printr-un coeficient de difuzie mai mic cu câteva ordine de mărime decât în siliciu. Acest fapt este utilizat în tehnologia planară și stă la baza multor procedee tehnologice pentru realizarea unor componente active și pasive în circuitele integrate.

Dacă Si este acoperit cu un strat de SiO_2 de grosime h_s , atunci impuritățile vor trece prin stratul de oxid și apoi vor difuza în volum. Distribuția concentrației difuzantului, în acest caz, va fi descrisă de două ecuații de difuzie :

$$D_s \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} = \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad \text{pentru } h_s < x < 0, \quad (\text{XII.33})$$

$$D_v \frac{\partial^2 C_v}{\partial x^2} = \frac{\partial C_v}{\partial t} \quad \text{pentru } x > 0, \quad (\text{XII.34})$$

unde indicii s și v se referă la stratul de oxid și respectiv, la volumul semiconductorului.

În cazul difuziei din sursă nelimitată și când concentrația difuzantului este continuă la interfața oxid-semiconductor, atunci soluțiile ecuațiilor (XII.33) și (XII.34) au următoarea formă [3] :

$$C_s(x, t) = C_0 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1-\xi}{1+\xi} \right)^n \left[\operatorname{erfc} \frac{h_s(2n+1) + x}{L_s} - \frac{1-\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s(2n+1) - x}{L_s} \right]; \quad (\text{XII.35})$$

$$C_v(x, t) = \frac{2\xi C_0}{1+\xi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1-\xi}{1+\xi} \right)^n \operatorname{erfc} \left[\frac{h_s(2n+1)}{L_s} + \frac{x}{L_v} \right], \quad (\text{XII.36})$$

unde

$$\xi = (D_s/D_v); \quad L_s = 2\sqrt{D_s t}; \quad L_v = 2\sqrt{D_v t}.$$

În cazul când $(h_s/L_s) \geq 1$, atunci formulele (XII.35) și (XII.36) se simplifică astfel :

$$C_s \simeq C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{h_s + x}{L_s} - \frac{1-\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s - x}{L_s} \right), \quad (\text{XII.37})$$

$$C_v \simeq C_0 \frac{2\xi}{1+\xi} \operatorname{erfc} \left(\frac{h_s}{L_s} + \frac{x}{L_v} \right). \quad (\text{XII.38})$$

Dacă la interfața oxid-semiconductor, concentrația difuzantului este discontinuă datorită fenomenului de segregare caracterizat prin coeficientul k_0 , atunci :

$$C_v(0, t) = k_s C_s(0, t), \quad (\text{XII.39})$$

iar în cazul când $h_s > L_s$, soluțiile ecuațiilor (XII.35) și (XII.36) se pot scrie sub forma :

$$C_s \simeq C_0 \left(\operatorname{erfc} \frac{h_s + x}{L_s} - \frac{k_s - \xi}{k_s + \xi} \operatorname{erfc} \frac{h_s - x}{L_s} \right), \quad (\text{XII.40})$$

$$C_v \simeq \frac{2k_s \xi}{k_s + \xi} C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{h_s}{L_s} + \frac{x}{L_v} \right). \quad (\text{XII.41})$$

După datele din literatură, pentru P, coeficientul de răspindire este $k_s = 0,1$, iar pentru B, $k_s = 0,017$. În figura XII.4 sînt ilustrate cele două tipuri de difuzie, cînd concentrația difuzantului la interfața oxid-semiconductor este continuă și respectiv, discontinuă. Foarte des, în tehnologia planară este utilizată difuzia locală.

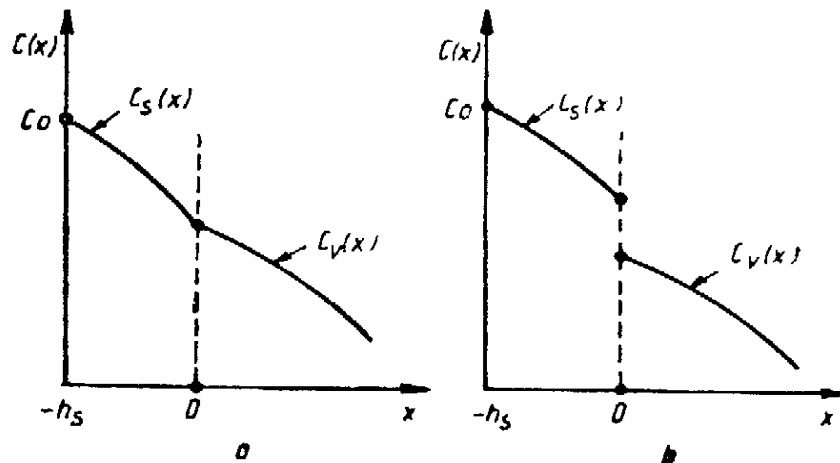


Fig. XII.4. Difuzia impurităților printr-un strat de oxid cînd concentrația difuzantului la interfața semiconductor-oxid este continuă (a) și cînd este discontinuă (b).

12.7. DIFUZIA LOCALĂ

Pentru a realiza diferite componente electronice active sau pasive, în tehnologia planară este utilizată *mascarea* (protejarea) suprafeței Si printr-un strat de SiO_2 astfel încît difuzia impurităților să se facă numai prin anumite ferestre în placheta de Si (fig. XII.5). Cunoscînd coeficientul de difuzie a impurităților în SiO_2 , grosimea stratului de protecție se alege în așa fel încît difuzantul să nu ajungă la interfața Si– SiO_2 . Difuzia prin masca de SiO_2 este însoțită de apariția efectelor de margine cînd o parte din difuzant intră sub mască. Mărimea efectului de margine x_i (fig. XII.5) poate fi evaluată numeric și trebuie luată în considerație atunci cînd se proiectează o anumită geometrie a stratului difuzant.

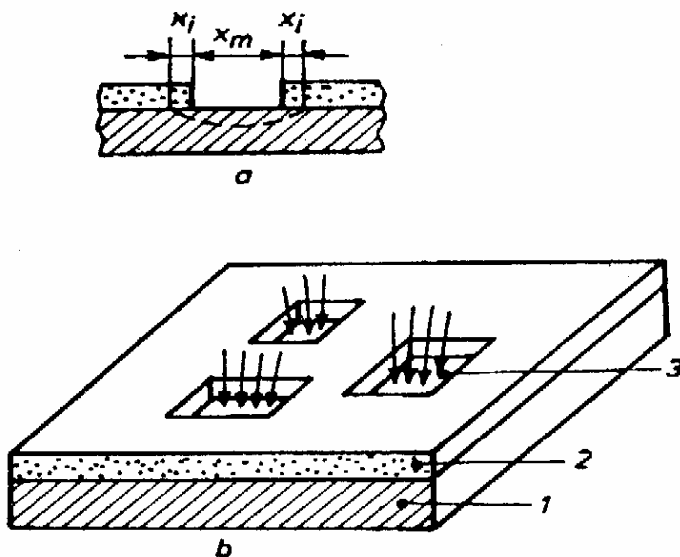


Fig. XII.5. Efectele de margine (a) și masca (b) pentru difuzia locală:
1 — substratul de Si; 2 — stratul de SiO_2 ; 3 — fereastră în stratul de SiO_2

De regulă, stratul de SiO_2 pentru mascarea suprafeței Si se obține prin oxidare termică. În acest caz, datorită solubilității diferite a impurităților în SiO_2 și în Si, la interfața Si– SiO_2 apar discontinuități în distribuția impurităților. Așa cum se poate observa din figura

XII.6, solubilitatea P în Si este mai mare decât în SiO_2 , în timp ce solubilitatea Al este mai mică decât în SiO_2 .

În regiunea suprafeței Si de la interfața Si— SiO_2 pot apărea astfel regiuni de acumulare sau de sărăcire în purtători de sarcină. Aceste efecte trebuie luate în considerație, deoarece pot afecta parametrii de funcționare ai dispozitivelor. Dacă stratul pentru mască este obținut prin evaporare termică sau prin alte procedee, atunci efectul de acumulare sau de sărăcire în impurități din Si la interfața Si— SiO_2 este mult diminuat și poate fi neglijat. Din aceste motive, în ultimul timp există tendința de înlocuire a tehnologiei de creștere a stratului de SiO_2 prin oxidare termică cu realizarea unor măști la temperaturi mai joase de 800°C prin alte tehnologii, astfel încât distribuția impurităților în substrat să fie cât mai puțin perturbată.

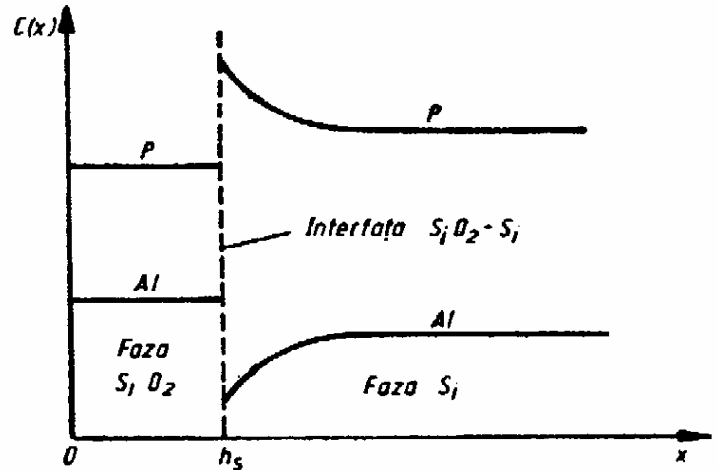


Fig. XII.6. Influența oxidării termice asupra distribuției impurităților în regiunea interfeței Si— SiO_2

12.8. METODE PENTRU REALIZAREA DIFUZIEI

Clasificarea metodelor pentru realizarea difuziei în semiconductori se face fie în funcție de faza în care se află difuzantul în momentul începerii difuziei, fie în funcție de sistemul utilizat (închis sau deschis). În funcție de primul criteriu de clasificare distingem trei tehnici de difuzie.

12.8.1. DIFUZIA DIN FAZA GAZOASĂ

Într-o incintă închisă se introduce placheta de Si și substanța care urmează să fie difuzată. Temperatura la care are loc difuzia în Si este, de regulă, cuprinsă între 1000°C și 1300°C . La temperaturi mai joase, coeficientul de difuzie a impurităților este foarte mic, iar la temperaturi mai mari se formează defecte structurale în Si și calitatea straturilor difuzate se înrăutățește.

Cînd se atinge temperatura de difuzie, difuzantul sublimează sau se evaporă și în incinta închisă se creează o presiune parțială a vaporilor care, pentru un interval de temperaturi relativ mici, este descrisă de relația :

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Q_e}{RT}\right) \quad (\text{XII.42})$$

unde Q_e este căldura latentă de evaporare, R este constanta gazelor ideale, iar p_0 este o constantă care caracterizează sistemul în care are loc difuzia.

Moleculele de vapori ale difuzantului vin la suprafața plachetei de Si unde sînt adsorbite și apoi vor difuza în materialul semiconductor. Dacă la suprafața Si se ajunge la echilibru într-un interval de timp mult mai mic decât durata difuziei, atunci se poate considera că la suprafața semiconductorului concentrația difuzantului \bar{C}_s este constantă. Prin urmare, în acest caz, distribuția impurităților pe direcția de difuzie este descrisă de formula (XII.3)

12.8.2. DIFUZIA DIN FAZA LICHIDĂ

Dacă presiunea parțială a difuzantului în sistemele închise este suficient de mare, atunci la suprafața semiconductorului se poate forma faza lichidă (dacă diagrama fazelor permite acest lucru), din care impuritățile difuzează apoi în placheta de semiconductor. Difuzantul interacționează la suprafață cu semiconductorul, formînd un aliaj sau un compus chimic. O serie de elemente ca In, Al, Ga etc. pot fi depuse pe suprafața Si prin evaporare termică în vid. Cînd se atinge temperatura de difuzie, la suprafața Si se formează un aliaj lichid.

Concentrația impurităților la suprafață este determinată de solubilitatea difuzantului în semiconductor la temperatura la care are loc difuzia și poate fi considerată constantă. Prin urmare, și în acest caz avem o difuzie în semiconductor din sursă constantă descrisă de relația (XII.3).

12.8.3. DIFUZIA DIN FAZA SOLIDĂ

Acest tip de difuzie este foarte larg întîlnit în cazul straturilor semiconductorilor crescute epitaxial. Dacă o anumită regiune a semiconductorului conține impurități, atunci la o temperatură suficient de mare, impuritățile vor difuza în regiunea apropiată unde, inițial, nu erau impurități.

În analiza difuziei din faza solidă distingem două cazuri, în funcție de grosimea stratului puternic dopat din care are loc difuzia. Dacă grosimea stratului puternic dopat este suficient de mare, atunci avem cazul difuziei dintr-un strat de grosime finită, iar distribuția spațială a concentrației difuzantului este descrisă de formula (XII.23). Acest tip de difuzie are loc în cazul creșterilor epitaxiale pe substrat de semiconductor puternic dopat.

În caz contrar, cînd grosimea stratului de semiconductor puternic dopat este mică în comparație cu alți parametri geometrici, atunci ne situăm în cazul difuziei din sursă finită, iar distribuția impurităților în semiconductor este descrisă de formula (XII.10). Tehnicile legate de acest tip de difuzie s-au dezvoltat odată cu tehnicile de dopare controlată a semiconductorilor prin implantări de ioni.

Așa cum arătam mai sus, difuzia se poate realiza fie în sisteme închise, fie în sisteme deschise. În primul caz (fig. XII.7), plachetele de semiconductor 1 și difuzantul 2 se introduc într-o fiolă de cuarț 3 care, după ce este vidată, se fixează în palierul cuptorului 4. Acest sistem pentru difuzia impurităților în semiconductor, în prezent, este mai puțin utilizat, deoarece prezintă o serie de neajunsuri :

- nu se pot realiza difuzii la temperaturi prea înalte, deoarece fiola de cuarț se înmoaie ;
- are loc fenomenul de evaporare în vid a impurităților care sînt în placheta de semiconductor ;
- în fiola de cuarț se poate introduce un număr limitat de plachete pentru difuzie ;
- procesul de difuzie este costisitor, deoarece se consumă mult cuarț. Această metodă de difuzie actualmente este utilizată numai în cazuri excepționale.

În tehnologia planară foarte des sînt utilizate diferite variante ale metodei de difuzie cu incintă deschisă. Cea mai simplă variantă a acestei metode este prezentată în figura XII.8. Plachetele de siliciu 1 sînt fixate în interiorul

tubului de difuzie, iar cuptorul 4 asigură temperatura de difuzie. Prin orificiul 2 al tubului de difuzie intră, sub presiune controlată, un gaz care asigură transportul difuzantului spre plachetele de semiconductor și apoi iese prin orificiul 3. Sursa de impurități poate fi solidă, lichidă sau gazoasă.

Pentru a difuza P în Si, foarte des este utilizat pentaoxidul de fosfor (P_2O_5) care este fixat în bărețuța de cuarț 2 și menținut la temperatura necesară de cuptorul 3 (fig. XII.9 a). Cu cât temperatura dată de cuptorul 3 este mai mare cu atât și concentrația P care ajunge la suprafața plachetelor de Si este mai mare. Pentru obținerea unei concentrații maxime de molecule de P_2O_5 la suprafața plachetelor de Si, temperatura cuptorului 3 trebuie menținută între 200 și 300 °C [4]. Dacă temperatura sursei este mai mare, atunci P_2O_5 se evaporă rapid și nu se poate alimenta cu difuzant suprafața Si pe parcursul intervalului de timp necesar difuziei. La temperaturi mai joase, concentrația difuzantului este mică și greu de controlat. Este cunoscut faptul că P_2O_5 este o substanță higroscopică, iar prezența vaporilor de apă în camera de difuzie duce la o serie de efecte nedorite (încetinirea difuziei, nereproductibilitate etc.). În acest sens, trebuie luate măsuri speciale de păstrare a P_2O_5 și de încărcare a bărețuței pentru difuzie. Gazul care intră prin tubul 6 (fig. XII.9 a) îndeplinește funcția de a transporta moleculele de P_2O_5 de la sursă în zona unde are loc difuzia. Alegerea gazului transportor nu este esențială. S-a constatat că atunci când se utilizează azot, la suprafața plachetelor de siliciu se asigură o concentrație mai mare de fosfor decât în cazul când se folosește oxigen. Debitul gazului transportor este un parametru important al procesului de difuzie. Dacă este prea mare, atunci nu se asigură o concentrație suficientă de fosfor la suprafața siliciului. Practica a arătat că pentru un tub de difuzie cu diametrul de 40–60 mm și o suprafață a sursei de P_2O_5 de 4 cm² la temperatura de 225 °C, debitul gazului transportor trebuie să fie de 500–1 500 cm³/minut. Moleculele de P_2O_5 ajunse la suprafață interacționează cu Si și formându-se SiO_2 , se eliberează P care difuzează în placheta de siliciu. Stratul amorf de SiO_2 care se formează la suprafața plachetei o protejează împotriva difuziei altor atomi de metale care se pot găsi în camera de difuzie [5]. Pentru a asigura o bună reproductibilitate a rezultatelor, la fiecare ciclu de difuzie, încărcătura sursei de P_2O_5 este schimbată. Ca surse solide pentru difuzia P în Si se mai utilizează nitrura de fosfor P_3N_5 , monofosfatul de amoniu $NH_4H_2PO_4$ sau bifosfatul de amoniu $(NH_4)_2HPO_4$. Aceste substanțe sînt mai puțin sensibile la umiditate, dar prezintă dezavantajul că necesită o temperatură mai ridicată, pînă la 900 °C, în regiunea sursei.

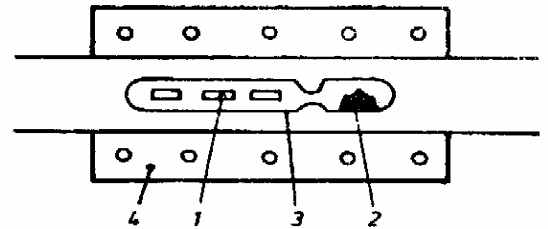


Fig. XII.7. Schema instalației pentru realizarea difuziei în fiolă de cuarț

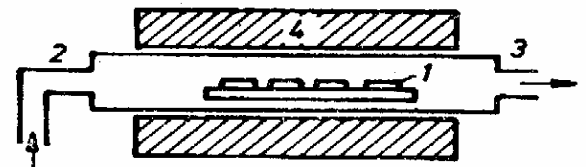


Fig. XII.8. Schema instalației pentru realizarea difuziei în tub de cuarț deschis

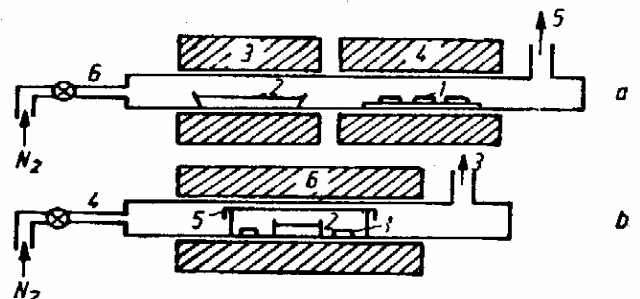


Fig. XII.9. Schema instalațiilor pentru difuzia P în Si (a) și a B în Si (b)

Foarte des în tehnologia planară pe bază de Si este utilizată difuzia B. Ca sursă solidă de difuzant, în acest caz, se întrebuițează oxidul de bor, B_2O_3 .

Instalația care se utilizează pentru difuzia B este asemănătoare cu cea descrisă pentru difuzia P, cu deosebirea că în regiunea sursei este necesară o temperatură mult mai ridicată, de ordinul a $800-900^\circ C$. Uneori, pentru difuzia B se utilizează o instalație cu un singur cuptor (fig. XII.9 b). În tubul de difuzie se fixează containerul semiînchis 5, în care se află plachetele 1 de Si și o bărcuță 2 cu B_2O_3 . Utilizarea sursei solide B_2O_3 asigură obținerea unor concentrații de difuzant la suprafață într-un diapazon de valori destul de mare, dar rezultatele care se obțin nu întotdeauna sînt reproductibile.

Întrebuițarea instalațiilor cu sursă de difuzie în faza lichidă, de multe ori, prezintă avantaje. Schema unei astfel de instalații este prezentată în figura XII.10. Gazul transportor, în acest caz, azotul, prin tuburile 1 și 2 intră fie

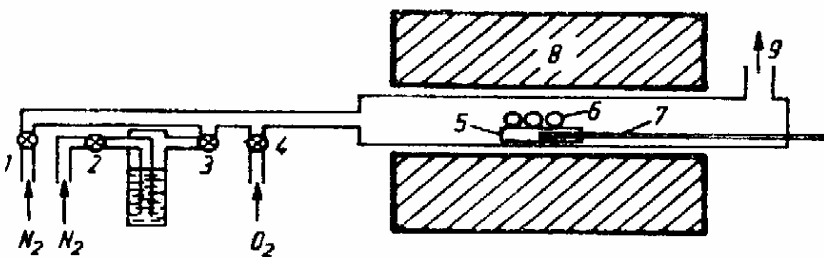


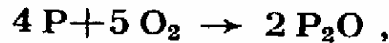
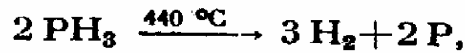
Fig. XII.10. Instalația de difuzie în flux de gaz cu sursă de difuzant în faza lichidă

direct în camera de difuzie, fie în vasul cu sursă lichidă, de unde vaporii de difuzant sînt antrenati spre plachetele de siliciu 6 fixate pe suportul 5. Temperatura de difuzie se asigură cu un singur cuptor 8 și este controlată de termocuplul 7. Gazele reziduale sînt eliminate prin orificiul 9. Fluxul azotului prin tubul 1 este de aproximativ $10^3 \text{ cm}^3/\text{min}$, iar prin tubul 2 care duce la sursa lichidă, de aproximativ $10 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pentru difuzia P în Si, ca sursă lichidă se utilizează compusul $POCl_3$. Vasul în care se găsește sursa lichidă de difuzant este termostatat la o temperatură apropiată de cea a camerei. Pentru a ușura obținerea din $POCl_3$ a oxidului P_2O_5 care este ușor de difuzat, prin tubul 4 se introduce o cantitate mică de oxigen ($\approx 10 \text{ cm}^3/\text{min}$). În continuare, difuzia are loc ca și în cazul utilizării sursei solide de difuzant, P_2O_5 . Acest sistem de difuzie prezintă două avantaje majore. În primul rînd, permite efectuarea unor difuzii pe o durată de timp mare, iar în al doilea rînd, concentrația difuzantului la suprafața plachetelor de siliciu poate fi controlată mult mai precis prin reglarea debitului de azot ce curge prin tubul 2.

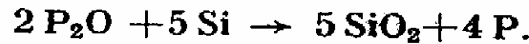
Ca surse lichide de difuzant mai sînt utilizate și alte substanțe, ca de exemplu, triclorura de fosfor PCl_3 sau tribromura de fosfor PBr_3 . Instalațiile care se utilizează sînt asemănătoare cu cea din figura XII.10, cu deosebirea că parametrii de lucru sînt alții. În cazul cînd este utilizat PBr_3 , temperatura sursei lichide se alege de aproximativ $170^\circ C$. Acest lucru se poate realiza, de exemplu, prin cufundarea vasului cu PBr_3 într-o baie cu ulei siliconic încălzit. În această metodă de difuzie, prin tubul 4 nu se mai introduce oxigen în camera de reacție și deci difuzia are loc în atmosferă neoxidantă. De aici rezultă un avantaj în plus al acestei metode și anume, stratul de oxid crescut la suprafața siliciului rămîne constant în grosimea pe parcursul difuziei.

Instalațiile de difuzie cu sursă de difuzant în faza gazoasă nu diferă prea mult de cele descrise anterior. De exemplu, pentru difuzia P din sursă gazoasă se utilizează fosfin gazos PH_3 , păstrat în baloane și amestecat cu un gaz inert. Una din compozițiile des utilizate este $98,7\% \text{ Ar} + 1,2\% \text{ PH}_3$. În tubul de difu-

zie, odată cu acest compus gazos, se introduce și o mică cantitate de oxigen. Se presupune că în tubul de oxidare au loc următoarele reacții :



iar la suprafața siliciului are loc reacția



Deoarece sursa locală de difuzant este P_2O_5 , rezultă că la suprafața siliciului se va forma o sticlă fosfatică, ca și în cazul utilizării sursei solide P_2C_5 de difuzant. Avantajele metodei de difuzie din sursă în faza gazoasă constau în simplitatea instalației și în posibilitatea de a regla cu precizie parametrii de difuzie. Unele date mai complete cu privire la tehnologia difuziei pot fi găsite în lucrările [4, 6–8]. Odată obținute straturile difuzate, trebuie analizate din punct de vedere al parametrilor fizico-chimici.

12.9. ANALIZA STRATURILOR DIFUZATE

În studiul straturilor difuzate, prezintă interes următoarele caracteristici :

- concentrația impurităților la suprafață ;
- distribuția spațială a difuzantului pe direcția de difuzie ;
- adâncimea de pătrundere a joncțiunilor $p-n$;
- valoarea gradientului concentrației impurităților în regiunea joncțiunii $p-n$.

Înainte de a prezenta principalele metode pentru evaluarea parametrilor straturilor difuzate, să vedem care sînt parametrii difuziei.

Așa cum observăm mai sus, rezultatele experimentale arată o dependență exponențială a coeficientului de difuzie în funcție de temperatură, descrisă de formula

$$D = D_0 \exp\left(\frac{W_D}{kT}\right) \quad (\text{XII.43})$$

care conține și parametrii principali ai difuziei : factorul preexponențial D_0 și energia de activare a difuziei, W_D . Logaritmînd formula (XII.43) obținem :

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{W_D}{kT}. \quad (\text{XII.44})$$

Experimental, prin una din metodele descrise mai jos, se determină coeficientul de difuzie la diferite temperaturi și se construiește graficul $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Așa cum se poate observa din figura XII.11, din panta dreptei (XII.44) se determină energia de activare a difuziei,

$$W_D = k \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial (1/T)} = k \operatorname{tg} \theta, \quad (\text{XII.45})$$

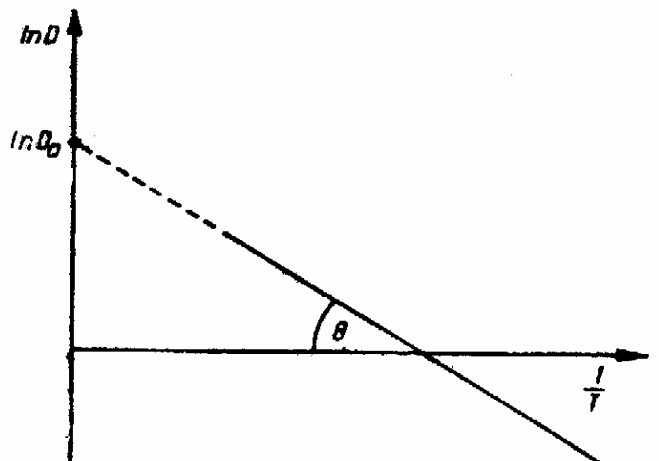


Fig. XII.11. Determinarea grafică a parametrilor difuziei W_D și D_0

iar valoarea factorului D_0 se găsește extrapolând dreapta difuziei pînă intersectează axa ordonatelor. În tabelul XII.2 sînt date valorile parametrilor de difuzie a impurităților în Si. În ultima coloană din tabel sînt indicate intervalele de temperatură în care s-au determinat parametrii difuziei.

Tabelul XII.2

Difuzantul	$D_0, \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	W_D, eV	$T, ^\circ\text{C}$
H	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,48	967—1 207
Li	$4,4 \cdot 10^{-3}$	0,78	450—1 000
Cu	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,70	420—800
Cu	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,43	400—70
Ag	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,59	1 100—1 350
Au	$1,1 \cdot 10^{-3}$	1,11	800—1 200
Na	$1,65 \cdot 10^{-3}$	0,72	520—830
K	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,75	530—790
Zn	0,1	1,4	980—1 270
B	2,5	3,51	1 050—1 250
Al	4,8	3,34	1 100—1 400
Ga	3,6	3,49	1 105—1 360
In	16,5	3,89	1 109—1 360
Te	16,5	3,88	1 105—1 360
P	10,5	3,69	950—1 235
Fe	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,87	1 100—1 260
C	0,33	2,92	1 070—1 400
S	0,92	2,2	1 050—1 370
Bi	1 030	4,64	1 220—1 380
Cr	0,01	1,0	900—1 250

Pentru studierea difuziei în semiconductori se cunoaște o largă varietate de metode care au la bază măsurarea distribuției spațiale a concentrației difuzantului în funcție de durata și temperatura la care are loc difuzia. Concentrația difuzantului în diferite regiuni ale semiconductorului se determină fie direct, prin metode chimice, spectroscopice, radioactive etc. fie prin metode indirecte, din studiul conducției electrice, al forței termoelectromotoare sau al efectelor fotovoltaice. În continuare, vom prezenta, pe scurt, metodele principale pentru evaluarea parametrilor straturilor difuzate.

12.9.1. METODA JONCȚIUNII $p-n$

Această metodă este una din cele mai răspândite metode pentru determinarea coeficientului de difuzie în semiconductori și constă în alegerea difuzantului în așa fel încît stratul difuzat să fie de conducție opusă substratului adică la o adîncime oarecare x_j să se formeze o joncțiune $p-n$ (fig. XII.12). Adîncimea de pătrundere a joncțiunii se determină prin una din metodele descrise mai jos.

Dacă difuzia are loc din sursă constantă la suprafață, în intervalul de timp t și la o temperatură cunoscută, atunci concentrația difuzantului la adîncimea x_j , conform relației (XII.3), va fi dată de :

$$C(x_j) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{XII.46})$$

Mărimea $C(x_j)$ este egală cu concentrația impurităților în substrat, iar C_s se presupune cunoscut sau se determină din alte experiențe. Cunoscînd celelalte mărimi din (XII.46) se poate calcula coeficientul de difuzie D .

În cazul cînd C_s nu este cunoscut, atunci se utilizează metoda propusă de Fuller [7]. Această metodă constă în a face o difuzie în două probe cu concentrații diferite de impurități. Deoarece condițiile de difuzie sînt aceleași și cunoscînd adîncimile de pătrundere ale joncțiunilor x_1 și x_2 și concentrațiile impurităților în probele utilizate, din relația:

$$\frac{C(x_1)}{C(x_2)} = \frac{1 - \operatorname{erf}(x_1/2\sqrt{Dt})}{1 - \operatorname{erf}(x_2/2\sqrt{Dt})} \quad (\text{XII.47})$$

se poate calcula coeficientul de difuzie.

În cazul cînd difuzia are loc din sursă limitată, atunci utilizînd formula (XII.10) se poate exprima coeficientul de difuzie astfel:

$$D = \frac{1}{4t} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{\ln [C(x_1)/C(x_2)]} \quad (\text{XII.48})$$

Pentru evaluarea adîncimii de pătrundere a joncțiunilor sînt utilizate cîteva metode.

Metoda colorării selective constă în șlefuirea sub unghi mic, $\alpha \approx 1 - 5^\circ$, față de planul joncțiunii formate de stratul difuzat cu substratul și apoi, în acțiunea chimică a unui colorant. Primul colorant a fost HF concentrat în care se adaugă 0,1–0,5% HNO_3 , iar mai tîrziu acidul azotic a fost înlocuit de acidul fosforic sau de alți compusi chimici. Prin acțiunea colorantului, regiunea p a joncțiunii capătă o culoare închisă, iar regiunea n rămîne neschimbată la culoare. Cu ajutorul unui microscop se poate citi distanța l de la suprafață pînă la planul șlefuirii (fig. XII.13) și cunoscînd unghiul α se poate determina adîncimea stratului difuzat cu ajutorul relației:

$$x_j = l \operatorname{tg} \alpha. \quad (\text{XII.49})$$

Reacțiile care au loc la suprafață nu sînt în totalitate clarificate. Se presupune că la suprafața regiunii p a Si se formează un strat amorf de SiO_2 .

Metoda depunerii electrochimice constă în cufundarea joncțiunii $p-n$ șlefuite sub unghiul α într-o soluție a uneia din sărurile CuSO_4 , AgNO_3 sau AuCl_3 cu acid fluorhidric sau cu o soluție bazică încălzită și în observarea joncțiunii pînă în momentul delimitării clare a regiunii n de regiunea p . Procesele fizico-chimice care au loc la interfața electrolit-semiconductor sînt cauzate de faptul că regiunile n și p ale siliciului au potențiale de contact diferite cu soluția acidă sau cu cea bazică. De obicei, mai întîi regiunea n a joncțiunii este acoperită cu metal. Siliciul din rețea este înlocuit cu ionii unor metale, ca Ag, Cu și Au, deoarece potențialul electrochimic al siliciului este mai mare decît cel al ionilor

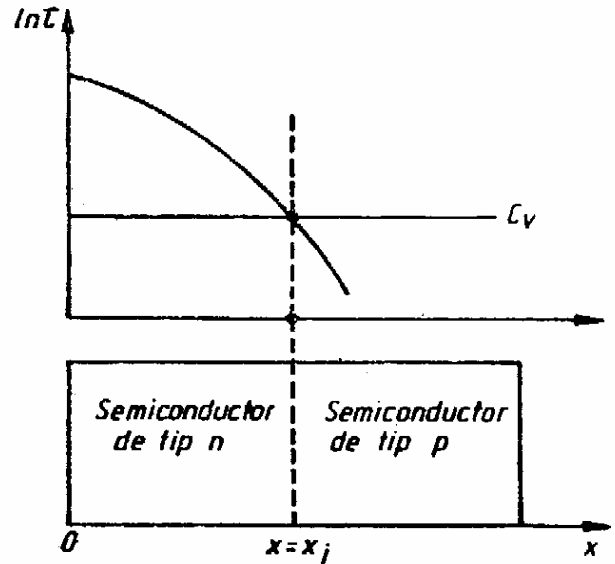


Fig. XII.12. Formarea unei joncțiuni $p-n$ a stratului difuzat cu substratul

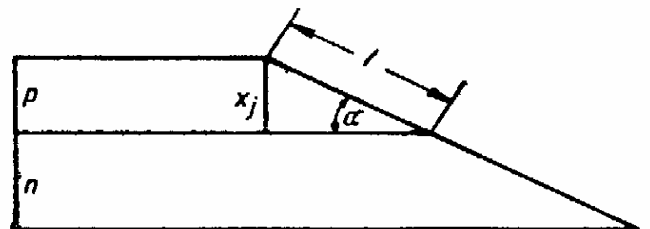


Fig. XII.13. Șlefuirea sub unghi în metoda colorării selective

de metale. Depunerea metalului este însoțită de disocierea siliciului la anod, care are loc prin formarea unui oxid. Rolul HCl sau al bazelor încălzite este tocmai de a dizolva stratul de oxid.

În tabelul XII.3, după Turner [10], sînt date cîteva rețete de soluții utilizate pentru depunerea electrochimică a metalelor Sb, Cu, Ag, Pb și Au, în vederea determinării adîncimii de pătrundere a joncțiunilor $p-n$ la Si.

Tabelul XII.3

Metalul care se depune	Sarea	Cantitatea g/l	HF (48%) cm ³ /l
Sb	SbF ₃	400	500
Cu	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	200	10
Ag	AgHO ₃	40	4
Pb	N ₂ PbCl ₂ · 6 H ₂ O	3	2
Au	AuCl ₃	10	0,3

Acidul fluorhidric din compoziția soluțiilor are rolul de a interacționa cu SiO₂ conform reacției



și de a forma complexul H₂SiF₆ care se dizolvă în apă. În felul acesta, reacția anodică se dezvoltă în continuare, pînă în momentul cînd regiunea n este delimitată clar de regiunea p a joncțiunii.

Metoda tensiunii fotovoltaice, perfecționată relativ recent [9], dă rezultate mult mai bune decît metodele descrise anterior, permițînd determinarea adîncimilor joncțiunilor începînd cu 0,5 pînă la 10 μm și cu o precizie de ± 2% din valoarea medie a adîncimii joncțiunii.

În acest scop, joncțiunea cu stratul difuzat se șlefuește sub un unghi $\alpha = 1^\circ$, iar regiunile n și p ale joncțiunii sînt conectate la un preamplificator de bandă largă, iar apoi la un nanovoltmetru selectiv sincronizat pe frecvența pulsurilor de lumină (figura XII.14). Dimensiunea fascicului de lumină se reglează între 10,5 și 2,5 μm. Cu ajutorul unui șurub micrometric se deplasează joncțiunea $p-n$ astfel încît fasciculul de lumină să măture toată suprafața șlefuită începînd de la marginea superioară a regiunii p pînă se ajunge în regiunea n . Semnalul pe nanovoltmetru la început crește, trece printr-o regiune plată și apoi scade rapid. Așa cum arată evaluările teoretice [9], adîncimea de pătrundere a joncțiunii corespunde poziției pe micrometru cînd semnalul începe să scadă. Fixînd această poziție și cunoscînd unghiul α se poate determina imediat mărimea x_j . Suprafața șlefuită rămîne perpendiculară pe fasciculul de lumină în tot timpul deplasării.

Mai remarcăm faptul că metoda tensiunii fotovoltaice este mai generală decît metodele fizico-chimice descrise mai sus, putînd fi aplicată la joncțiuni din alte materiale semiconductoare decît Si.

Mai remarcăm faptul că metoda tensiunii fotovoltaice este mai generală decît metodele fizico-chimice descrise mai sus, putînd fi aplicată la joncțiuni din alte materiale semiconductoare decît Si.

**12.9.2. METODA INDEPĂRTĂRII SUCCESIVE
A STRATURILOR DE LA SUPRAFAȚĂ**

În această metodă se presupune că stratul difuzat este format din straturi elementare consecutive, cu grosimile $\Delta l_i = l_{i+1} - l_i$ ($i = 1, 2, \dots$), în care concentrația difuzantului este constantă. Rezistivitatea semiconductorului pe direcția de difuzie este egală cu suma rezistivităților straturilor elementare. Prin această metodă se poate studia difuzia donozilor într-un semiconductor de tip p sau a acceptorilor într-un semiconductor de tip n . Joncțiunea care se formează între stratul difuzat și substrat acționează ca un strat izolator.

Schema măsurării conducerii straturilor elementare Δl_i și distribuția difuzantului sînt arătate în figura XII.15. Măsurătorile electrice se fac prin metoda celor patru sonde. Prin sondele 1 și 4 se trece curentul I , iar căderea de tensiune U se măsoară între sondele 2 și 3. Cu ajutorul valorilor curentului și tensiunii se poate calcula rezistivitatea la suprafața stratului i folosind formula [10],

$$\rho_{is} = \frac{U_i}{I_i} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4,5324 \cdot \frac{U_i}{I_i} \quad (\text{XII.50})$$

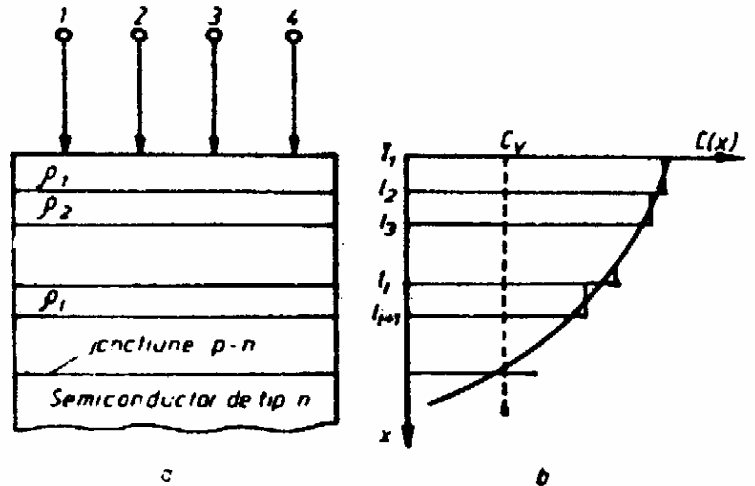


Fig. XII.15. Schema măsurării conducerii electrice a straturilor elementare (a) și distribuția concentrației impurităților (b)

Dacă I_i, I_{i+1}, U_i și U_{i+1} sînt curenții și respectiv, tensiunile măsurate la suprafața stratului i și apoi la suprafața stratului $i+1$, atunci folosind formula (XII.50) se poate arăta că concentrația medie a impurităților în stratul i este dată de relația:

$$C_i(x) = C_0 + \frac{\ln 2}{2\pi q \mu_{pi} \Delta l_i} \left(\frac{I_{i+1}}{U_{i+1}} + \frac{I_i}{U_i} \right) \quad (\text{XII.51})$$

unde q este sarcina electronului, iar μ_{pi} este mobilitatea medie a golurilor în stratul elementar i . Cunoscînd legea empirică de variație a mobilității cu concentrația impurităților și valoarea concentrației donozilor C_0 în volum, din formula (XII.51) se poate calcula distribuția concentrației acceptorilor.

Formula (XII.51) este adevărată cînd distanța dintre sonde este mult mai mare decît grosimea stratului elementar Δl_i sau decît distanța pînă la marginea cea mai apropiată a stratului difuzat.

12.9.3. METODA CAPACITĂȚII STRATULUI DE BARAJ

Capacitatea stratului de baraj la joncțiunile $p-n$ este determinată de caracterul distribuției concentrației donozilor $N_d(x)$ și al acceptorilor $N_a(x)$.

Să analizăm o diodă (fig. XII.16) cu o distribuție lineară a impurităților de forma:

$$N_a - N_d = ax, \quad (\text{XII.52})$$

unde a este gradientul total al impurităților. Capacitatea unei joncțiuni cu o distribuție lineară a impurităților în regiunea stratului de baraj este dată de formula [6]:

$$C = \left[\frac{qa\epsilon^3}{12(U_{bi} + U)} \right]^{1/3} \quad (\text{XII.53})$$

unde U_{bi} este potențialul intern al joncțiunii, iar U este căderea de tensiune pe stratul de baraj. Construind graficul:

$$\frac{1}{C^3} = f(U)$$

se obține o dreaptă cu panta:

$$m = \frac{12}{qa\epsilon^2}. \quad (\text{XII.54})$$

Cunoscând constanta dielectrică ϵ a semiconductorului din formula (XII.54), putem determina gradientul concentrației impurităților.

Pentru simplitate, să presupunem, în continuare, că impuritățile donoare N_d sînt distribuite uniform, iar impuritățile acceptoare N_a difuzate sînt distribuite după legea:

$$N_a(x, t) = N_{as} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (\text{XII.55})$$

Dacă x_j este adîncimea joncțiunii, atunci din (XII.55) găsim relația:

$$\operatorname{erf} \frac{x_j}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \frac{N_d}{N_{as}}. \quad (\text{XII.56})$$

Cunoscând concentrațiile N_d și N_{as} , putem calcula mărimea:

$$Z = \frac{x_j}{2\sqrt{Dt}}. \quad (\text{XII.57})$$

Fig. XII.16. Polarizarea inversă a joncțiunii $p-n$ (a) și distribuția impurităților (b) în metoda capacității stratului de baraj pentru studierea coeficientului de difuzie

Gradientul concentrației impurităților acceptoare a se poate determina din variația capacității cu tensiunea de polarizare a joncțiunii și este legat de coeficientul de difuzie prin relația:

$$a = \frac{\partial}{\partial x} (N_d - N_a) \Big|_{x=x_j} = N_{as} \frac{\partial}{\partial x} \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \Big|_{x=x_j}. \quad (\text{XII.58})$$

Folosind formula:

$$\frac{\partial}{\partial y} \operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-y^2), \quad (\text{XII.59})$$

din (XII.58) obținem:

$$a = \frac{N_{as}}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x_j^2}{4Dt}\right). \quad (\text{XII.60})$$

Din (XII.57) și (XII.60), pentru coeficientul de difuzie obținem :

$$D = \frac{N_{as}^2}{\pi t a^3} \exp(-2Z^2). \quad (\text{XII.61})$$

Metoda capacitivă pentru studierea difuziei este aplicabilă numai în cazul când în regiunea stratului de baraj nu există nivele adânci. În cazul când concentrația nivelelor adânci este mare, capacitatea stratului de baraj depinde de frecvența semnalului de sondaj în măsurarea capacității. În relațiile deduse mai sus, s-a presupus că semiconductorul în care se studiază difuzia nu conține nivele adânci. Cu toate acestea, metoda capacității stratului de baraj este larg utilizată pentru studiul difuziei impurităților care dau nivele puțin adânci în semiconductori și în special, a impurităților care au coeficient de difuzie mic.

BIBLIOGRAFIE

- [1] *Fundamentals of Silicon Integrated Device Technology*. Vol. I, *Oxidation, Diffusion and Epitaxy*. Editori R. M. Burger și R. P. Donovan, New Jersey, 1967.
- [2] A. Goetzberger, W. Shockley. *J. Appl. Phys.* **31**, 1960, p. 1821.
- [3] C. T. Sah, H. Sello, D. A. Tremmer. *J. Phys. Chem. Solids.* **11**, 1959, p. 288.
- [4] S. Maekawa, T. Oshida. *J. Phys. Soc. Japan.* **19**, 1964, p. 253.
- [5] S. Hariuchi, J. Yamaguchi. *Jap. J. Appl. Phys.* **1**, 1962, p. 314.
- [6] A. S. Grove. *Fizica și tehnologia dispozitivelor semiconductoare*. Editura tehnică, București, 1973.
- [7] C. S. Fuller. *Phys. Rev.* **86**, 1952, p. 136.
- [8] R. D. Turner. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 1959, p. 701.
- [9] A. H. Tong, P. A. Schumann, A. Dupnok. *Semiconductor Silicon*. Editori R. R. Haberecht, E. L. Kern, The Electrochem. Soc., 1969.
- [10] F. M. Smits. *Bell System Tech. J.* **37**, 1958, p. 711.
- [11] R. B. Allen. H. Bernstein, A. D. Kurtz. *J. Appl. Phys.* **31**, 1960, p. 334

IMPLANTAREA IONICĂ

13.1. CONSIDERAȚII GENERALE

Inițial, fasciculele de ioni erau utilizate în tehnologia dispozitivelor cu semiconductori numai pentru curățarea suprafețelor. Probabil de la experiențele de acest gen a plecat și ideea de a utiliza fasciculele de ioni pentru a modifica proprietățile electrice în regiunea suprafeței semiconductoare. Primele experiențe în acest sens au fost efectuate între anii 1950 și 1960. Abia în anul 1962 au fost realizate primele dispozitive pe bază de semiconductori, cu caracteristici electrice bune, prin metoda implantării de ioni. Din acest moment începe un studiu sistematic al proceselor fizice și tehnologice legate de implantarea ionică în materialele semiconductoare. Rezultatele obținute au dovedit că metoda dopării prin implantare de ioni prezintă un deosebit interes pentru electronica semiconductoare, iar în anumite cazuri este de neînlocuit în comparație cu metodele clasice de formare a joncțiunilor (difuzia, doparea din topitură, alierea sau doparea în timpul creșterii epitaxiale). Este ușor de remarcat faptul că metodele clasice de dopare a semiconductoarelor presupun temperaturi înalte, care de multe ori duc la efecte secundare nedorite în procesele tehnologice.

Doparea semiconductoarelor prin implantarea ionilor nu este un proces termic și de aici decurg o serie de avantaje. Tratamentele termice care se fac în cursul implantărilor de ioni sînt mult mai coborîte decît temperaturile la care se fac dopările prin difuzie. În felul acesta pot fi evitate o serie de efecte ca micșorarea timpului de viață al purtătorilor de sarcină sau deformarea frontului de dopare.

O particularitate importantă a dopării semiconductoarelor prin metoda implantării de ioni constă în aceea că introducerea unei anumite concentrații de impurități nu depinde de proprietățile substratului, ci de sistemul extern (natura și energia ionilor incidenți). Concentrația impurităților introduse prin metoda implantării nu depinde de solubilitatea acestora în semiconductoarele care trebuie dopate. Ilustrativ, în acest sens este următorul exemplu. Prin metodele obișnuite de creștere, CdS se obține numai cu conducție electronică și prin procedeele clasice nu s-a putut converti în CdS cu conducție de goluri. Cercetările efectuate recent au arătat că prin metoda implantării se pot realiza homojoncțiuni pe CdS.

Principalii factori care determină, în ultimă instanță, eficiența utilizării practice a metodei implantării de ioni se pot formula astfel :

- distribuția parcurșurilor atomilor implantați;
- gradul și caracterul perturbării ordinii în rețeaua cristalină;
- localizarea atomilor introduși în rețeaua cristalină;
- caracteristicile electrice ale cristalului după implantarea ionică și tratamentul termic.

În acest capitol, pe lângă problemele enunțate mai sus, ne vom opri și asupra aplicațiilor în tehnologia planară a metodei implantării de ioni.

13.2. DISTRIBUȚIA PARCURSURILOR IONILOR IMPLANTAȚI

Prin *implantarea ionică* se înțelege introducerea de atomi în stratul de suprafață al plachetei de semiconductor sau de alt material solid, prin bombardarea lui cu un fascicul de ioni a căror energie poate fi de la câțiva keV pînă la sute de keV.

Procesul implantării ionice este ilustrat schematic în figura XIII.1. Echipamentul pentru implantare (fig. XIII.1 a) constă dintr-o sursă de ioni care sînt accelerați spre un separator magnetic de unde, printr-un sistem de corecție

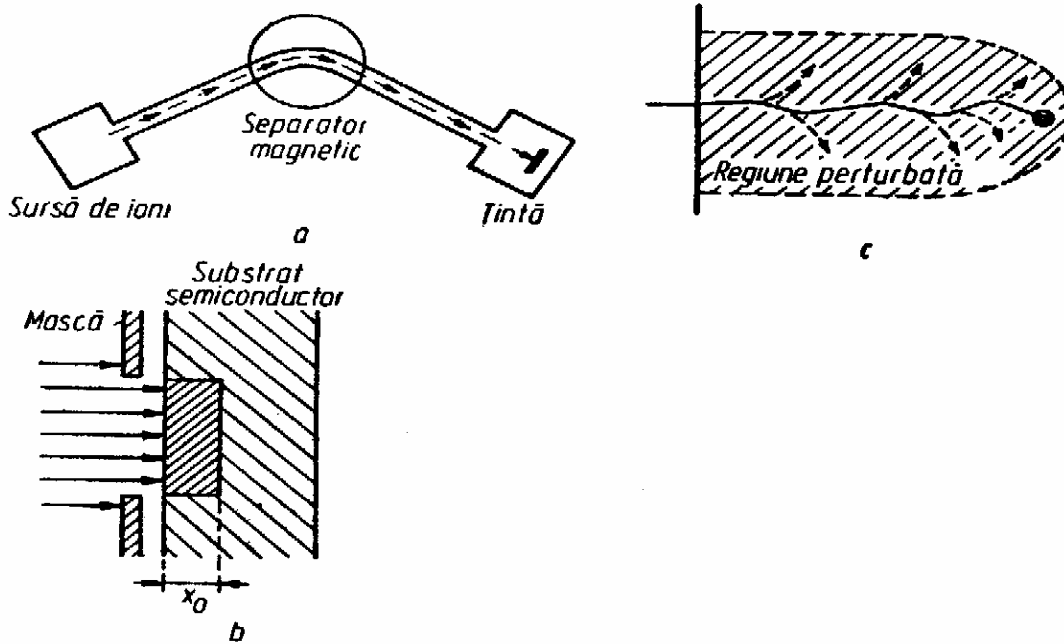


Fig. XIII.1. Reprezentarea schematică a procesului de implantare ionică :

a — echipamentul de implantare; b — controlul geometriei stratului implantat cu ajutorul unei măști metalice; c — regiune perturbată în cristal în urma ciocnirii ionului incident cu atomii din nodurile rețelei

și deflexie, vin la suprafața țintei. Valorile tipice ale curentului de ioni pentru implantare sînt cuprinse între 1 și 10 μA , iar valorile tensiunilor de accelerare, în mod obișnuit, sînt între 20 și 500 keV. Geometria stratului implantat este determinată de mască de metal utilizată (fig. XIII.1 b) sau de stratul de oxid care trebuie să fie suficient de gros pentru a opri ionii. În momentul pătrunderii ionilor în rețeaua cristalină a țintei se vor ciocni cu nodurile rețelei producînd defecte structurale și perturbînd simetria cristalului în vecinătatea traiectoriei (fig. XIII.1 c). Între două ciocniri, ionii interacționează cu electronii, cedîndu-le o parte din energia lor, dar nu-și vor schimba traiectoria. Traiectoria ionilor se modifică în urma ciocnirii cu nucleeele din nodurile rețelei cristaline. Distanța parcursă de ion în țintă, de la locul de incidență pînă la locul unde este frinat, poartă denumirea de *parcurs*. Parcursul total este format din mai multe porțiuni lineare. Vectorul care unește punctul de incidență cu punctul unde se oprește ionul poartă denumirea de *vector de parcurs* și, așa cum se poate observa din figura XIII.2, este dat de

$$\vec{R} = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 + \dots + \vec{r}_n. \quad (\text{XIII.1})$$

Proiecția vectorului de parcurs pe direcția fascicului incident de ioni poartă denumirea de *vectorul parcursului normal* și se notează cu \vec{R}_p . Distribuția spațială a atomilor implantați poartă denumirea de *profil de frinare* sau *profil de implantare*.

Procesul de formare al profilurilor de frinare are loc în mai multe stadii și este determinat de influența rețelei cristaline asupra mișcării ionilor în cristal. Primii ioni care vin produc o serie de defecte structurale în rețea și deci următorii ioni nu se vor mai mișca în aceleași condiții. Prin urmare, profilul final al implantării nu este altceva decât o superpoziție de profiluri elementare.

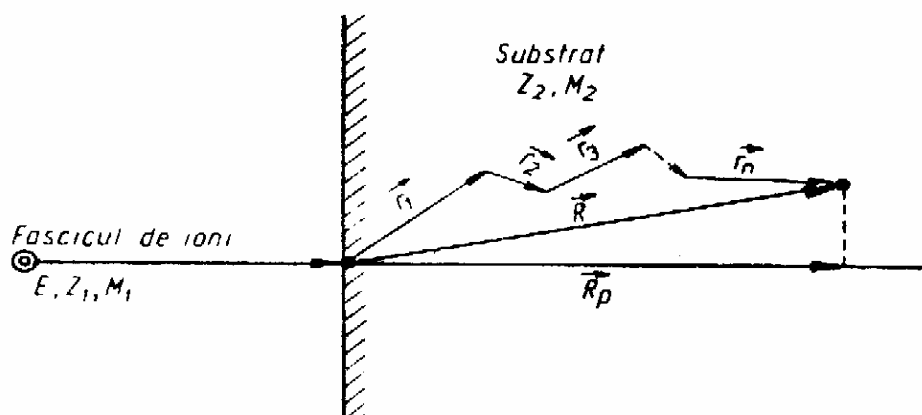


Fig. XIII.2. Parcursul ionilor în țintă

Din punct de vedere teoretic, este mult mai simplu să analizăm procesul de frinare a ionilor în substanțe amorphe. Rezultatele care se obțin, în multe cazuri importante din punct de vedere practic, au aceeași formă și dau informații utile și pentru semiconductorii monocristalini.

Teoria parcurșurilor și distribuția spațială a ionilor în corpurile amorphe a fost analizată în [2, 3] și este cunoscută în literatură [1, 4] sub denumirea de teoria LSS (L i n d h a r d-S c h a r f f-S c h i o t t). Scopul teoriei este de a găsi o expresie matematică care să descrie dependența distribuției spațiale a parcurșurilor în funcție de energia ionilor incidenti. În acest scop se face ipoteza că energia ionilor este cedată țintei prin două mecanisme:

- interacțiunea ionilor cu atomii corpului amorf;
- interacțiunea electronilor ionului în mișcare cu electronii legați sau liberi ai solidului care formează ținta.

Aceste două mecanisme mai sînt denumite *frinare nucleară* și respectiv, *frinare electronică*. Principiile teoretice pentru descrierea acestor mecanisme au fost formulate de B o h r, cu mult timp înainte de apariția teoriei LSS. În urma ciocnirilor cu atomii, ionul este deviat sub un unghi care depinde de parametrul de ciocnire și de masele particulelor care se ciocnesc. Traiectoriile ionilor sînt curbe destul de complicate și au un caracter statistic.

Dacă $M_1 \gg M_2$, unde M_1 — masa ionului, M_2 — masa atomului țintei, atunci deviațiile sînt mici și ionul se deplasează aproape pe direcția de incidență și deci parcursul total se va deosebi cu puțin de parcursul normal.

În cazul cînd $M_1 \lesssim M_2$, iar energia ionului nu este prea mare, traiectoria parcursului este complicată și $R_p \ll R$.

Datorită caracterului statistic al mișcării ionilor, mărimile R_p și R nu au o valoare fixă și vor oscila în jurul valorilor medii, \bar{R}_p și \bar{R} (fig. XIII.3). În cazul cînd fasciculul incident de ioni este normal pe țintă, evident, \bar{R}_p reprezintă *adîncimea medie de pătrundere a ionului*. Prin definiție,

$$\bar{R}_p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} xN(x) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(x) dx} \quad (\text{XIII.2})$$

unde x este coordonata socotită de la suprafața țintei, iar $N(x)$ este funcția care descrie profilul de frinare. Remarcăm faptul că în teoria LSS, ținta se consideră infinită, în timp ce în situații reale avem un mediu amorf semiinfinit.

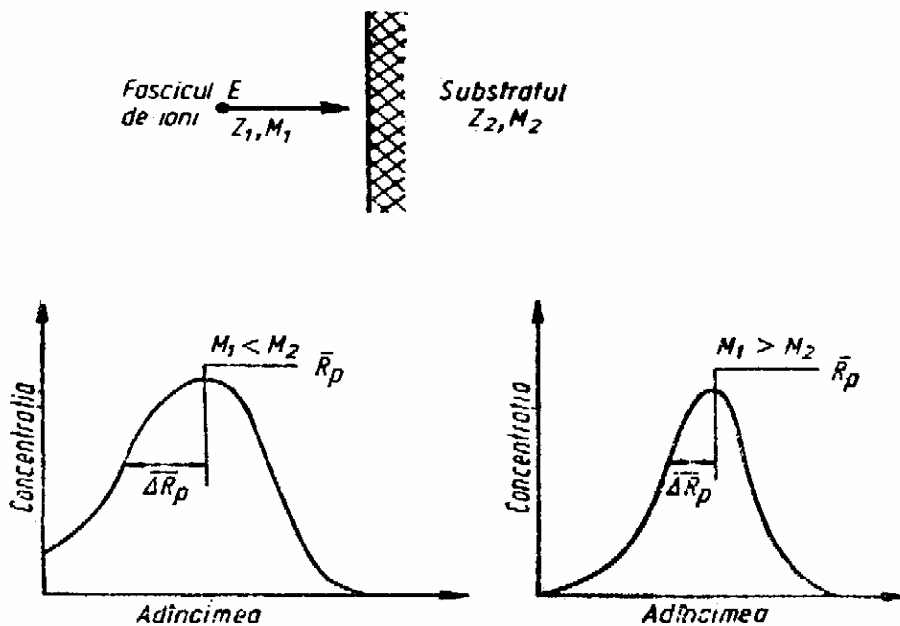


Fig. XIII.3. Distribuțiile ionilor implantați în substratul amorf cînd masa ionului implantat M_1 este mai mică sau mai mare decît masa M_2 a atomului din țintă

O altă caracteristică a profilului este *abaterea medie pătratică a parcurșului normal*, definită prin relația :

$$\overline{\Delta R_p} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{R}_p)^2 N(x) dx / \int_{-\infty}^{+\infty} N(x) dx \right]^{1/2}. \quad (\text{XIII.3})$$

În multe cazuri se consideră că profilul are o formă gaussiană :

$$N(x) \sim \exp \left[- \frac{(x-b)^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (\text{XIII.4})$$

Forma profilului de frinare nu se deosebește mult de (XIII.4) și, pentru evaluări aproximative, se poate considera că maximum distribuției are loc în $x = \bar{R}_p$, iar punctele unde concentrația scade de două sau de zece ori față de concentrația maximă a atomilor implantați se află la distanțele $1, 2 \overline{\Delta R_p}$ și respectiv, $2 \overline{\Delta R_p}$.

Problema importantă a implantării ionice constă în calcularea sau determinarea experimentală a parametrilor \bar{R}_p și $\Delta\bar{R}_p$. În teoria LSS, acești parametri se calculează după următoarea schemă. Energia pe care o pierde ionul pe unitatea de distanță străbătută se poate scrie sub forma :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (\text{XIII.5})$$

unde indicii n și e denotă frînarea nucleară și respectiv, electronică. În continuare, se introduc mărimile adimensionale ε și ρ pentru energie și parcursul \bar{R} , definite prin relațiile [1, 2] :

$$\varepsilon = E \cdot \frac{0,885 a_0 M_2}{q^2 Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2} (M_1 + M_2)}, \quad (\text{XIII.6})$$

$$\rho = \bar{R} \cdot \frac{4\pi (0,885)^2 a_0^2 N_0 N_1 N_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}) (M_1 + M_2)^2}, \quad (\text{XIII.7})$$

unde a_0 — raza primei orbite Bohr a atomului de hidrogen ; q — sarcina electronului ; Z_1 și Z_2 — numerele atomice ale ionului și respectiv, ale atomului țintei ; N_0 — numărul atomilor într-un cm^3 din țintă. Cu aceste notații, formula (XIII.5) se transcrie astfel :

$$\frac{d\varepsilon}{d\rho} = \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_n + \left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e. \quad (\text{XIII.8})$$

Pentru $(d\varepsilon/d\rho)_e$, în teoria LSS se obține expresia :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e = k \varepsilon^{1/2}, \quad (\text{XIII.9})$$

unde

$$k = \frac{0,0793 Z_1^{1/2} Z_2^{1/2} (M_1 + M_2)^{3/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4} M_1^{3/2} M_2^{3/2}}. \quad (\text{XIII.10})$$

Valorile numerice pentru k sînt cuprinse între 0,1 și 0,5 [3].

Utilizînd o secțiune diferențială de împrăștiere dedusă cu ajutorul unui potențial de interacțiune între atomi de forma potențialului Thomas-Fermi, se poate arăta că frînarea nucleară $(d\varepsilon/d\rho)_n$ se poate exprima numai în funcție de ε .

În figura XIII.4 este prezentată dependența teoretică a frînării nucleare (curba 1) și electronice (curba 2) în funcție de $\varepsilon^{1/2}$.

La energii mari ale ionilor, așa cum se poate observa din figura XIII.4, frînarea electronică joacă un rol important în determinarea lui ρ . În acest caz, considerînd :

$$S_n = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n = S_n^0 = \text{const.}; \quad (\text{XIII.11})$$

$$S_e = \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = S_e = k' E^{1/2} \quad (\text{XIII.12})$$

și presupunînd că energia ionului incident este E_0 , valoarea medie a parcursului se poate aproxima prin relația

$$\bar{R} = \frac{1}{N_0} \int_0^{E_0} \frac{dE}{S_n^0 + S_e}. \quad (\text{XIII.13})$$

Efectuând integrarea în (XIII.13), obținem :

$$\bar{R} = \frac{2}{N_0 k'^2} \left[S_e^0 - S_n^0 \ln \left(1 + \frac{S_e^0}{S_n^0} \right) \right], \quad (\text{XIII.14})$$

unde

$$S_e^0 = k' E_0^{1/2}. \quad (\text{XIII.15})$$

În figura XIII.5 este prezentată dependența teoretică a parcursului redus ρ în funcție de energia ε , când frînarea electronică este neglijată (curba Th-F) și când este luată în considerație frînarea electronică ($k=0,4$). Prin linie întreruptă este prezentată dependența $\rho=3,06\varepsilon$ dedusă din secțiunea nucleară de frînare S_n^0 din figura XIII.4. Observăm că pentru $\varepsilon \leq 0,05$, aproximația $\rho=3,06\varepsilon$ nu este utilă, deoarece este supraestimată frînarea nucleară, iar pentru $\varepsilon \geq 0,5$, influența frînării electronice nu se poate neglija.

Prin urmare, componenta nucleară de frînare joacă un rol important pentru energii mici ale ionilor și este maximă pentru $\varepsilon=0,35$ (punctul ε_1 din figura XIII.4). Frînarea electronică este proporțională cu viteza ionilor din fascicul ($S_e=k\varepsilon^{1/2}$) și devine dominantă pentru $\varepsilon > \varepsilon_2$ (punctul ε_2 din figura XIII.4). Pentru valori ale energiei ionilor și mai mari, mărimea $(d\varepsilon/d\rho)_e$ trece printr-un maxim în punctul ε_3 și apoi scade după legea ε^{-1} . În domeniul energiilor mari ale ionilor, când viteza lor depășește viteza electronilor de pe orbite, se utilizează formula lui Bethe. Acest domeniu de energii este studiat intens în fizica nucleară și nu prezintă interes pentru tehnologia dopării semiconductorilor prin implantare ionică.

În tabelul XIII.1 sînt prezentate valorile energiei E_3 corespunzătoare maximului expresiei $(d\varepsilon/d\rho)_e$, cît și valorilor energiilor E_1 și E_2 corespunzătoare maximului expresiei $(d\varepsilon/d\rho)_n$ și respectiv, egalității $(d\varepsilon/d\rho)_e = (d\varepsilon/d\rho)_n$.

Parcursul calculat în cadrul teoriei LSS reprezintă distanța totală parcursă de ion pînă în momentul opririi. În cazurile practice ale implantării

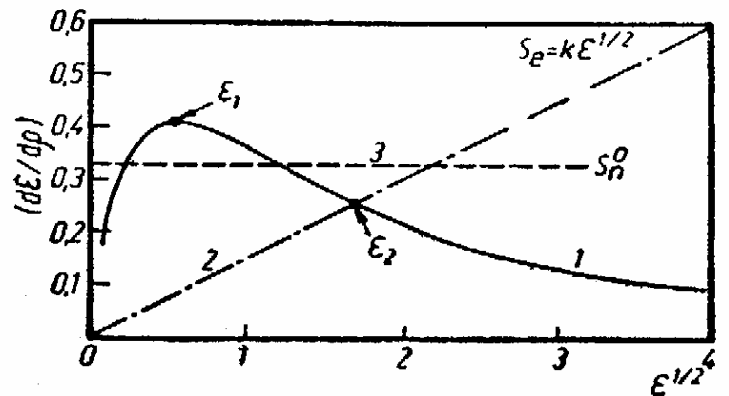


Fig. XIII.4. Dependenta teoretică a frînării nucleare (curba 1) și electronice (curba 2) în funcție de $\varepsilon^{1/2}$ ($\varepsilon^{1/2}$ este proporțional cu viteza ionilor). Curba orizontală 3 reprezintă o secțiune de frînare constantă, similară cu cea utilizată de Bohr [3].

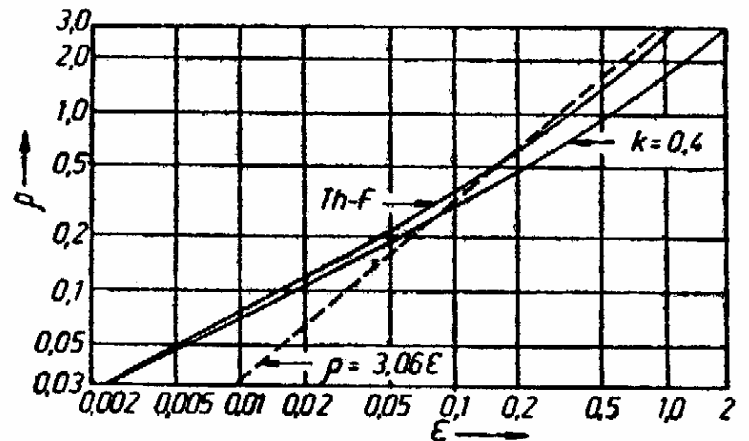


Fig. XIII.5. Dependenta teoretică a parcursului de energie pentru $\varepsilon < 2$. Curba Th-F este pentru $k=0$ (neglijarea frînării electronice), iar curba $\rho=3,06\varepsilon$ este dedusă pentru secțiunea de frînare S_n^0 din figura XIII.4 [3].

Tipul ionilor	E_1 , keV			E_2 , keV			E_3 , keV
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	
B	3	7	12	17	13	10	$3 \cdot 10^3$
P	17	29	45	140	140	130	$3 \cdot 10^4$
As	73	103	140	800	800	800	$2 \cdot 10^5$
Sb	180	230	290	2 000	2 000	2 000	$6 \cdot 10^5$
Bi	530	600	700	6 000	6 000	6 000	$2 \cdot 10^6$

ionice prezintă interes parcursul normal \bar{R}_p (fig. XIII.2). Pentru determinarea parcursului normal \bar{R}_p , în [5] a fost propus un coeficient de corecție dat de relația

$$\frac{\bar{R}}{\bar{R}_p} = \frac{\rho}{\rho_p} = \left(1 + b \frac{M_2}{M_1} \right), \quad (\text{XIII.16})$$

unde b este o funcție care variază lent cu energia E și parcursul \bar{R} . În regiunea energiilor unde predomină frînarea nucleară și în cazul cînd $M_1 > M_2$, cu bună aproximație, este satisfăcută egalitatea :

$$\frac{\bar{R}}{\bar{R}_p} = 1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{M_2}{M_1}. \quad (\text{XIII.17})$$

Odată cu creșterea energiei ionilor, cînd mecanismul de frînare electronică începe să acționeze, valoarea lui b scade. Unele dificultăți în calcularea parcursului apar în cazul cînd ținta este formată din atomii a două sau mai multe elemente. Dacă numărul de ordine al atomilor care formează compusul binar nu diferă prea mult, atunci se poate considera că ținta este formată din același tip de atomi și parcursul ionilor se calculează în mod obișnuit după teoria LSS. Chiar și în cazul cînd numărul de ordine al atomilor care formează compusul binar se deosebește esențial, ca în cazul Ta_2O_5 , Al_2O_3 sau GaP , se pot găsi formule simple pentru calcularea parcursului, dacă se presupune că pentru ambele elemente care formează compusul, predomină același mecanism de frînare a ionilor. Asta înseamnă că rapoartele (e/E) au valori apropiate (formula XIII.6 și deci curbele care descriu dependența $(d\rho/de) = f(e^{1/2})$ au aproximativ aceeași pantă. În aceste condiții, pentru parcursul ionilor în ținta formată din elementele A și B , cu concentrațiile atomice X_A și X_B , se poate scrie formula :

$$\frac{1}{\bar{R}} = \frac{X_A}{\bar{R}_A} + \frac{X_B}{\bar{R}_B}, \quad (\text{XIII.18})$$

unde \bar{R}_A și \bar{R}_B sînt parcursurile ionilor în substanțele pure formate din elementele A și respectiv, B .

În implantarea ionică prezintă interes nu numai parcursul ionilor, ci și distribuția parcursurilor, adică abaterea parcursurilor de la valoarea medie. Dacă nu există forțe care să dirijeze ionii în anumite direcții preferențiale, atunci se poate presupune o distribuție gaussiană a parcursurilor, iar pentru a caracteriza dispersia valorilor lor se utilizează abaterea medie pătratică $\Delta\bar{R}_p$, definită de formula (XIII.3). În acest caz, distribuția gaussiană (XIII.4) are forma :

$$N(x) = \frac{N_0}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta\bar{R}_p} \exp \left[-\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2\Delta\bar{R}_p^2} \right]. \quad (\text{XIII.19})$$

Estimarea valorii lui $\Delta \bar{R}_p$ pentru implantarea ionică în semiconductori, în cazul cînd $\varepsilon < 10$, se face cu ajutorul relației [6]:

$$\Delta \bar{R}_p = 0,4 \bar{R}_p \cdot \frac{2(M_1 M_2)^{1/2}}{M_1 + M_2}. \quad (\text{XIII.20})$$

Odată cu creșterea energiei ionilor se constată că $(\Delta \bar{R}_p / \bar{R}_p)$ scade cînd începe să predomine mecanismul electronic de frînare.

În multe aplicații practice prezintă interes calcularea concentrației medii \bar{n} a atomilor implantați la adîncimea \bar{R}_p . Dacă considerăm adevărată distribuția Gauss, atunci:

$$\bar{n} = \frac{N_d}{\Delta \bar{R}_p} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \approx \frac{0,4 N_d}{\Delta \bar{R}_p} \quad (\text{XIII.21})$$

unde N_d reprezintă numărul de ioni implantați în unitatea de suprafață. Dacă Φ (C/cm^2) reprezintă doza de iradiere, iar q_i sarcina unui ion, atunci:

$$N_d = \frac{\Phi}{q_i}, \quad (\text{XIII.22})$$

iar profilul concentrației impurităților implantate în funcție de adîncimea x va fi dat de expresia:

$$N(x) = \bar{n} \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta \bar{R}_p} \right)^2 \right]. \quad (\text{XIII.23})$$

La adîncimea $x = \bar{R}_p \pm 2 \Delta \bar{R}_p$, concentrația impurităților scade pînă la $\bar{n}/10$, iar la adîncimea $x = \bar{R}_p \pm 3 \Delta \bar{R}_p$ scade pînă la $\bar{n}/100$.

Rezultatele prezentate mai sus sînt adevărate numai în cazul implantării ionice în ținte amorfe, unde efectul canalizării nu se manifestă. Implantarea ionică în cristale prezintă o serie de particularități cauzate tocmai de simetria și structura lor.

13.3. EFECTUL CANALIZĂRII ÎN IMPLANTAREA IONICĂ

Pînă în anul 1963, în studiile teoretice și experimentale referitoare la implantarea ionică nu se lua în considerație dispunerea ordonată a atomilor în rețelele cristaline. Mai tîrziu, s-a dovedit că structura cristalină a țintei joacă un rol important în distribuția ionilor implantați. Dacă ionul se deplasează pe o direcție cristalografică cu indici mici, atunci viteza de pierdere a energiei este mai mică și pătrunde la o adîncime mai mare decît un ion care se mișcă într-o direcție cu indici cristalografici mari. Acesta este, de fapt, *efectul de canalizare* a ionilor implantați. De exemplu, în Si, ionii canalizați de As pătrund la o adîncime de 50 de ori mai mare decît ionii necanalizați.

Distribuția spațială a ionilor canalizați depinde de mulți parametri care de multe ori sînt greu de controlat:

- starea suprafeței țintei;
- temperatura țintei;
- doza de iradiere;
- orientarea fasciculului de ioni în raport cu cristalul.

În cazul efectului de canalizare, pe curba distribuției spațiale a impurităților distingem câteva regiuni distincte (fig. XIII.6). Porțiunea A corespunde ionilor necanalizați din fascicul. În această regiune se află nu mai puțin de 20% din concentrația atomilor pentru dopare. Regiunea B+C a profilului, care se află în domeniul adâncimilor mari de pătrundere, corespunde ionilor canalizați. Pe această porțiune a curbei de distribuție, concentrația scade rapid (de multe ori, exponențial) pînă la $x=R_{max}$.

Mărimea R_{max} reprezintă parcursul ionilor canalizați pe toată distanța străbătută și poate depăși cu mult valoarea lui R_p pentru ionii necanalizați.

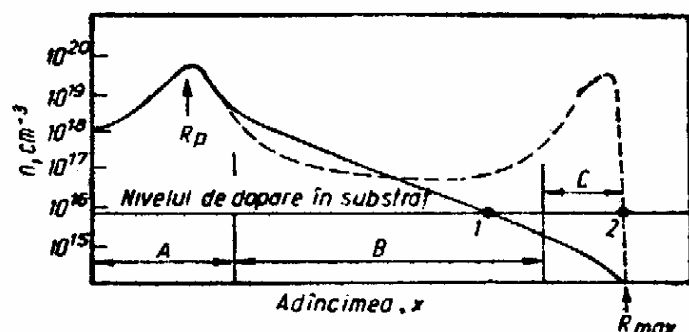


Fig. XIII.6. Profilul concentrației impurităților cînd are loc efectul de canalizare. Curba formată din linii întrerupte corespunde cazului ideal cînd decanalizarea este minimă, iar curba plină corespunde situației cînd decanalizarea este puternică și numai o fracțiune infimă din atomii implantați ajunge la adîncimea maximă R_{max} . Punctele 1 și 2 corespund poziției joncțiunii p-n în cele două cazuri

De exemplu, pentru ionii de fosfor cu energia $E=40$ keV implantați în Si amorf avem $\bar{R}_p=500$ Å, în timp ce pentru aceiași ioni canalizați pe direcția $\langle 110 \rangle$ în Si monocristalin, se obține $R_{max}=9\ 000$ Å. Porțiunea din curba de distribuție dintre \bar{R}_p și R_{max} caracterizează efectul decanalizării ionilor, adică ieșirea ionilor din canal în urma proceselor de cedare a energiei. Pentru multe tipuri de cristale, efectul decanalizării este puternic și numai o fracțiune infimă din fasciculul ionic ajunge la adîncimea maximă R_{max} . Așa cum se poate observa din figura XIII.6, adîncimea joncțiunii p-n este mai mică decît R_{max} . În unele cristale, decanalizarea poate fi redusă mult și atunci, în regiunea C a distribuției apare un maxim pronunțat care, așa cum se arată în

figura XIII.6, se taie pentru $x=R_{max}$. Profile de concentrații cu două maxime clare, cauzate unul de ionii decanalizați, iar celălalt de ionii canalizați, s-au observat în multe materiale semiconductoare sau metale.

Explicarea efectului de canalizare în implantarea ionică în monocristale constă în faptul că dacă un ion incident face un unghi mic cu un lanț de atomi din rețea, atunci el este ghidat prin ciocniri succesive sub unghi mic cu mulți atomi. Particula canalizată nu vine prea aproape de atomii din rețea. Cînd acest lucru se întîmplă, împrăștierea se face sub unghi mare și are loc decanali-

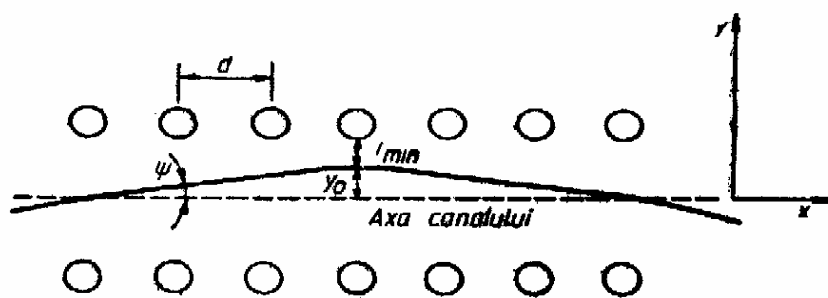


Fig. XIII.7. Reprezentarea schematică a traiectoriei particulei canalizate

zarea. Prin urmare, în cazul ionilor canalizați, energia se pierde prin interacțiunea cu electronii. Deoarece ionul se află un timp îndelungat între șirurile de atomi care formează rețeaua cristalină (în „canal”) (fig. XIII.7), unde densi-

tatea electronilor este relativ mică, rezultă că frînarea electronică este mai redusă în comparație cu particulele necanalizate pentru care frînarea este mai pronunțată.

Dacă ionul intră în canal sub unghiul ψ față de axa canalului, atunci energia transversală se poate scrie sub forma :

$$E_1 = \frac{M_1 v^2 \sin^2 \psi}{2} = E \sin^2 \psi. \quad (\text{XIII.24})$$

În momentul cînd ionul traversează canalul, are energia cinetică transversală maximă egală cu $E \sin^2 \psi$ și pe măsură ce se apropie de lanțul atomic se transformă în energie potențială, $U(y)$. Dacă punctul y_0 reprezintă amplitudinea maximă a traiectoriei ionului în canal, atunci

$$E \sin^2 \psi = U(y_0)$$

sau

$$\psi = \sqrt{\frac{U(y_0)}{E}}, \quad (\text{XIII.25})$$

deoarece $\sin \psi \simeq \psi$.

În modelul elaborat de Lindhard [7] se consideră că interacțiunea este continuă între ionul canalizat și lanțul atomilor din rețea. Acest lucru se poate lua în considerare presupunînd că în regiunea distanțelor r_{\min} , cînd ionul se apropie de lanțul atomic al rețelei, la actul împrăstierii contribuie un număr mare de atomi. Este ușor de văzut că în aceste condiții trebuie să fie satisfăcută inegalitatea :

$$\frac{r_{\min}}{\psi} > d. \quad (\text{XIII.26})$$

Potențialul transversal de interacțiune se poate scrie sub forma :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 q^2}{d} \xi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{XIII.27})$$

unde a este raza de ecranare Thomas-Fermi dată de relația :

$$a = a_0 \cdot 0,8853 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2},$$

iar funcția $\xi\left(\frac{r}{a}\right)$ se poate exprima prin relații analitice simple în cîteva cazuri particulare. Astfel, pentru energii mari ale ionilor incidenti, cînd predomină frînarea electronică, se consideră $\xi(r/a) \simeq 2$ și potențialul transversal maxim este dat de

$$U_{\max} = \frac{2 Z_1 Z_2 q^2}{d}. \quad (\text{XIII.28})$$

Remarcăm din (XIII.28) că acest potențial nu depinde de energia particulei incidente și de raza de ecranare a . Introduscînd (XIII.28) în (XIII.25) găsim că pentru a avea loc fenomenul de canalizare, unghiul de incidență ψ trebuie să satisfacă condiția

$$\psi < \psi_1 = \left(\frac{2 Z_1 Z_2 q^2}{Ed}\right)^{1/2}. \quad (\text{XIII.29})$$

La energii mai joase ale ionilor, potențialul $U(r)$ depinde de raza de ecranare și în acest caz, funcția $\xi(r/a)$ se poate aproxima prin formula

$$\xi(r/a) = \left(\frac{a\sqrt{3}}{r}\right)^2. \quad (\text{XIII.30})$$

Introducînd (XIII.30) în (XIII.27) și utilizînd apoi formulele (XIII.25) și (XIII.27), pentru condiția de canalizare obținem :

$$\psi < \psi_2 = \left(\psi_1 \frac{a}{d} \cdot \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \right)^{1/2} \approx \left(\psi_1 \cdot \frac{a}{d} \right)^{1/2} \quad (\text{XIII.31})$$

Pentru cîteva impurități în Si, valorile unghiului critic de canalizare sînt :

		<i>Direcția canalului</i>	
		$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
Bor	3,7°	3,2°
Fosfor	4,5°	3,8°
Arsen	5,2°	4,4°

Fenomenul de canalizare poate avea loc atît pe direcții axiale cît și planare. Unghiul critic în cazul canalizării planare este cu aproximativ 1/3 sau 1/4 mai mic decît pentru canalizarea axială.

În cazurile reale de implantare ionică în semiconductori, chiar cînd direcția fascicului de ioni coincide cu axa canalului, numai o mică fracțiune din numărul total de ioni se va deplasa în cristal, în regim de canalizare, pînă la oprirea lor. Datorită împrăstierii pe oscilațiile termice ale rețelei, pe defectele structurale sau impurități, ionii vor fi deviați cu un unghi mai mare decît ψ_2 și ca urmare vor ieși din canal, adică vor fi decanalizați. Cel mai puternic factor de decanalizare în cristalele semiconductoare covalente îl constituie defectele care apar în procesul implantării. Așa cum vom vedea în continuare, pentru doze de iradiere mari, are loc procesul de amorfizare și numărul ionilor canalizați scade rapid. Chiar și în acest caz, o mică fracțiune din fluxul incident de ioni va trece prin stratul amorf de la suprafață, a cărui grosime, întotdeauna, este mai mică decît parcursul total al ionilor.

Calcularea teoretică a profilului de frînare a ionilor în monocristale este o problemă complicată și care, deocamdată, nu a fost rezolvată în totalitate. Profilul de implantare poate fi împărțit în trei regiuni :

- prima regiune, situată în apropierea suprafeței țintei, cuprinde particulele care nu simt structura rețelei cristaline și au o distribuție asemănătoare cu cea din materialele amorfe ;
- urmează apoi o regiune care conține particule decanalizate ;
- a treia regiune conține particule decanalizate pînă în momentul frînării totale.

Adîncimea maximă de pătrundere a particulelor canalizate R_{\max} este dată de relația [7] :

$$R_{\max} = \alpha_R \sqrt{E} \quad (\text{XIII.32})$$

unde α_R este o constantă care depinde de natura ionilor implantați și de starea fizico-chimică a țintei. Dacă procesele de difuzie nu afectează profilul de implantare, atunci formula (XIII.32) este verificată de rezultatele experimentale și mărimea R_{\max} determină adîncimea de pătrundere a joncțiunilor x , formate prin implantare ionică. Cunoscînd mărimea x , pentru o anumită energie E și utilizînd formula (XIII.32), se poate determina adîncimea de pătrundere a joncțiunii și pentru alte energii.

13.4. DEFECTE STRUCTURALE LA IMPLANTAREA IONICĂ

Procesul de frinare în cristal constă dintr-un număr mare de ciocniri ale ionului cu atomii din rețea. În urma unor astfel de ciocniri, ionul poate transmite atomilor suficientă energie pentru a-i scoate din nodurile rețelei. Atomii deplasați din nodurile rețelei, la rândul lor, pot avea energie suficientă pentru a scoate alți atomi din nodurile rețelei. Astfel, în regiunea din vecinătatea traiectoriei ionului se declanșează, în cascadă, o serie de ciocniri atomice care au ca rezultat formarea defectelor structurale (vacanțe, interstițiali etc). Dacă crește numărul ionilor cu energie mare care vin pe suprafața cristalului, atunci regiunile cu defecte grupate pe traiectoria ionilor se pot suprapune și pot duce la formarea unui strat amorf.

Așa cum arătam mai sus, frinarea ionilor în cristal conține o componentă nucleară și una electronică. Dintre acestea, numai componenta nucleară determină dezordonarea rețelei cristaline pe direcția traiectoriei ionului. Prin urmare, un moment important în analizarea defectelor produse în rețea îl constituie delimitarea energiei pierdute de ion în procesul de frinare electronică, de energia pierdută în urma ciocnirilor cu atomii din nodurile rețelei cristaline.

Structura cristalină influențează nu numai distribuția spațială a parcurșurilor, ci și mărimea energiei pierdute de ioni în urma ciocnirilor nucleare. De exemplu, o particulă canalizată bine cedează energia în principal interacționând cu electronii și deci va produce un număr de defecte mai mic decât în cazul când s-ar deplasa sub un unghi mare față de direcțiile cristalografice cu indici mici. Lucrările teoretice efectuate pînă în prezent [8–11] sînt în măsură să evalueze numărul atomilor dislocați din nodurile rețelei. Pentru doze nu prea înalte, acest număr este egal cu ΦN_D , unde Φ — doza de iradiere (numărul de ioni incidenti/cm²) și N_D — numărul mediu de atomi deplasați de un singur ion. Pentru evaluarea lui N_D se poate utiliza o relație simplă:

$$N_D = \frac{E}{2E_D}, \quad E \gg E_D \quad (\text{XIII.33})$$

unde E — energia ionului; E_D — energia minimă necesară pentru a disloca un atom din nodul rețelei cristaline. Valoarea lui E_D depinde de natura fizico-chimică a țintei. În cazul Si, de exemplu, avem $E_D = 22$ eV [9].

Pentru deducerea formulei (XIII.33) se fac o serie de ipoteze simplificatoare:

- în procesul ciocnirii, atomii se comportă ca niște sfere elastice;
- toate ciocnirile sînt elastice și deci nu se cheltuiește energie pentru excitarea electronilor.

În cazul unor condiții mai puțin restrictive, pentru numărul de atomi dislocați se obține relația [9]:

$$N_D = \xi_p \cdot \frac{v(E)}{2E_D} \quad \text{pentru } E \gg E_D \quad (\text{XIII.34})$$

unde $v(E) = E - \eta(E)$ este energia totală cheltuită de ion pentru ciocnirile elastice cu atomii, $\eta(E)$ este energia totală pierdută de ion pentru excitarea electronilor, iar ξ_p este un factor care depinde de forma potențialului de interacțiune și care poate fi considerat $\simeq 0,8$. Dependența energiei totale $\eta(\epsilon)$, transmisă de ion electronilor cu care interacționează, în funcție de energia ϵ

a ionilor incidenți este prezentată în figura XIII.8, pentru cazul când $M_1 = M_2$. Dacă masele M_1 și M_2 sînt diferite, atunci sînt necesare calcule numerice. În tabelul XIII.2 sînt date valorile energiilor totale pierdute în urma ciocnirilor nucleare de către ionii rapizi din grupa a IV-a, în țintele din Si și Ge.

Numărul maxim al atomilor dislocați de ioni este calculat în [12] unde, utilizînd un potențial de tipul Thomas-Fermi, se obține :

$$N_D(E) = \frac{6}{\pi^2} \cdot \frac{E}{U} \ln \left(1 + \frac{U}{E_D} \right) \quad (\text{XIII.35})$$

unde U este energia de legătură pe care o pierde atomul în urma părăsirii poziției din nodul rețelei cristaline. Dacă $U = E_D$, atunci se obține relația :

$$N_D(E) = \frac{0,42 E}{E_D} \quad (\text{XIII.36})$$

care, de fapt, coincide cu (XIII.33). Toate teoriile dezvoltate în legătură cu formarea defectelor în urma bombardării cristalelor cu ioni grei conduc la un rezultat comun și anume, că numărul atomilor dislocați din nodurile rețelei

este proporțional cu energia din fasciculul incident. Evident, acest rezultat este valabil numai în domeniul valorilor energiilor unde frînarea electronică se poate neglija. Evaluarea teoretică a numărului de dislocări dă, în general, valori mai mari decît cele care au loc în cazurile reale. Acest lucru este cauzat de faptul că :

— energia de deplasare E_D depinde de direcția pe care este dislocat atomul. Mărimea acestui efect este greu de evaluat numeric ;

Tabelul XIII.2

Tipul ionilor	Energia inițială a ionilor, keV						
	1	3	10	30	100	300	1 000
În siliciu							
C	0,80	2,2	5,9	14	27	41	54
Si	0,83	2,4	7,3	19	51	100	170
Ge	0,84	2,5	7,7	21	63	160	370
Sn	0,85	2,5	7,9	22	68	180	460
Ph	0,86	2,5	8,0	23	70	190	530
În germaniu							
C	0,74	2,0	5,8	14	30	48	65
Si	0,80	2,3	7,2	20	54	110	200
Ge	0,85	2,5	7,9	23	69	175	440
Sn	0,86	2,5	8,1	24	72	195	530
Pb	0,87	2,6	8,2	24	74	210	580

— în procesul de implantare ionică poate avea loc fenomenul de recombinare a interstițialilor cu vacanțele. Mărimea acestui efect depinde de temperatura țintei în timpul bombardării cu ioni.

Măsurătorile experimentale efectuate pe Si și Ge la temperatura camerei și cu energii ale ionilor de 40 keV au arătat că numărul atomilor dislocați (dezordinea rețelei) crește linear cu doza, așa cum se poate observa din figura XIII.9

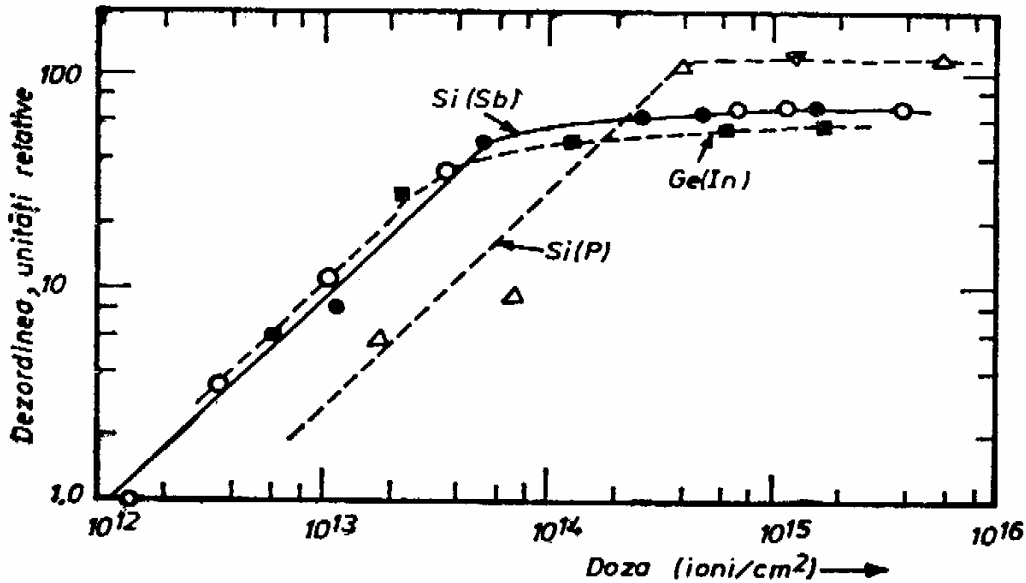


Fig. XIII.9. Dependenta dezordinii din rețea în funcție de doza de implantare a ionilor cu energia de 40 keV :

Δ — ioni de P implantați pe direcția $\langle 111 \rangle$; ▲ — ioni de P implantați sub unghiul de 8° față de direcția $\langle 111 \rangle$ în Si; ● — ioni de Sb implantați în Ge; ■ — ioni de In implantați în Ge sub unghiul de 3° cu direcția $\langle 111 \rangle$ [12]

și apoi intră în regim de saturație pentru doze $\Phi \geq 10^{14}$ ioni/cm². Acest lucru pune în evidență faptul că la doze mai mari, regiunile dezordonate care înconjoară traiectoriile individuale ale ionilor se suprapun și că se formează la suprafață un strat amorf.

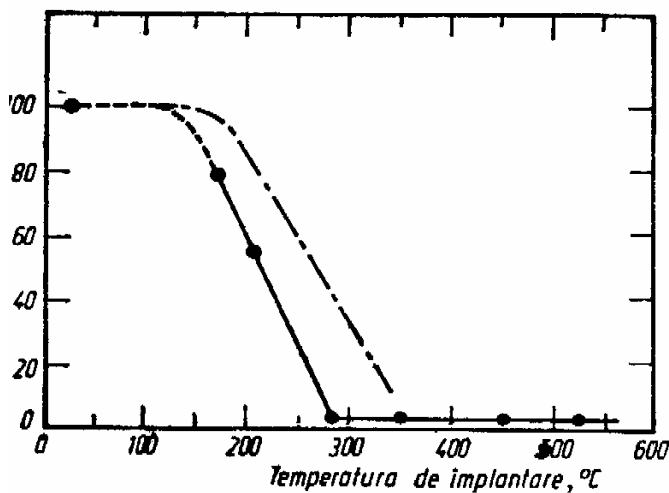


Fig. XIII.10. Dezordinea rețelei în funcție de temperatura de implantare a ionilor de Sb și Si. Doza de implantare: $\Phi \approx 2 \cdot 10^{14}$ ioni/cm². Linia punctată reprezintă dependența dezordinii în urma călirii probei după ce a fost iradiată la temperatura camerei cu o doză slabă de ioni [13]

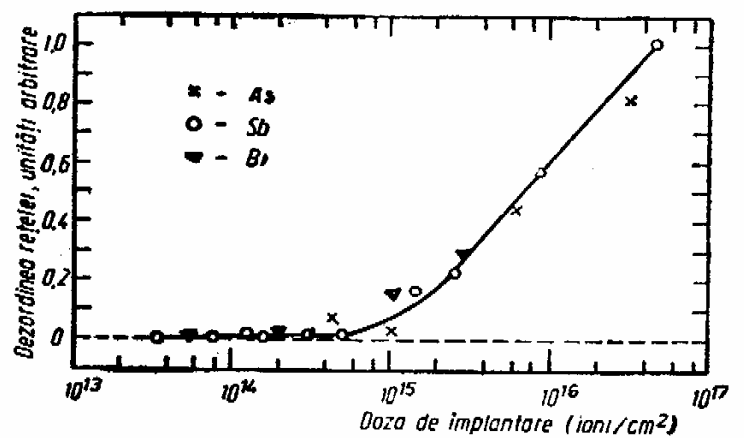


Fig. XIII.11. Dezordinea rețelei în funcție de doza ionilor de As, Sb și Bi cu energia de 40 keV, implantați în Si la temperatura de 450°C [13]

Distribuția spațială a defectelor nu coincide cu distribuția spațială a impurităților implantate. O caracteristică importantă a implantării constă în aceea că centrul de greutate al curbelor care reprezintă distribuția spațială a defectelor este deplasat spre adâncimi mai mici în comparație cu cel al curbelor corespunzătoare impurităților.

Concentrația maximă a defectelor, pentru aceeași energie a ionilor incidenți, crește odată cu masa ionilor.

Un parametru important care afectează atât distribuția cât și concentrația defectelor este temperatura țintei. Influența temperaturii țintei asupra dezordinii în rețeaua cristalină este ilustrată de rezultatele experimentale prezentate în figura XIII.10. În aceeași figură, prin linie punctată este prezentată dezordinea rețelei în funcție de temperatura de călire a țintei după ce a fost implantată cu ioni la temperatura camerei. Din această figură remarcăm că dacă temperatura de implantare crește peste 150°C , atunci concentrația defectelor scade rapid, devenind indetectabile la temperatura de $300-350^{\circ}\text{C}$.

Pentru o anumită temperatură a țintei, gradul de dezordine a rețelei depinde de doza de iradiere. Măsurătorile efectuate pe Si implantat la temperatura de 450°C cu ioni de As, Sb și Bi cu energia de 40 keV au arătat că dezordinea rețelei crește rapid începând cu doze de iradiere mai mari decât 10^{15} ioni/cm² (fig. XIII.11). La doza totală de 10^{16} ioni/cm², numărul atomilor dislocați la temperatura țintei de 450°C este echivalent cu numărul atomilor dislocați la temperatura camerei, dar pentru o doză de aproximativ 10^{14} ioni/cm².

13.5. ACTIVAREA DIFUZIEI PRIN IMPLANTARE

Procesul de implantare ionică poate determina o accelerare a difuziei impurităților cu care este dopat semiconductorul, deoarece acestea interacționează cu defectele structurale care apar în cristal în cursul iradierii. Evident, efectul activării difuziei va influența forma profilului concentrației dopantului și de aici rezultă că nu poate fi neglijat, atât în tehnologia dispozitivelor planare cât și în cercetarea de laborator.

Activarea difuziei determinată de implantarea ionică se poate realiza în mai multe variante :

1. Inițial, la suprafața plachetei de semiconductor, prin difuzie sau implantare se realizează un strat subțire dopat puternic și apoi, la temperatura necesară, placheta este supusă procesului de iradiere cu ioni de H^+ , He^+ sau Ar^+ .

2. Placheta încălzită pînă la temperatura necesară este supusă procesului de dopare prin implantare ionică.

3. La suprafața plachetei, prin implantare ionică se realizează un strat subțire dopat și apoi se realizează, la temperatura necesară, o difuzie obișnuită. Ultimul caz de activare a difuziei are loc atunci cînd, după procesul de dopare prin implantare ionică, se fac tratamente termice pentru a reduce concentrația defectelor structurale și se deosebește de primele două situații prin faptul că în timpul difuziei, nu se realizează un flux continuu de defecte.

Pentru a înțelege mecanismul procesului de activare a difuziei să analizăm un model fizic simplu. Dacă ionii care pătrund în cristal vor avea energie suficientă, atunci în urma ciocnirilor vor disloca atomi din nodurile rețelei, rezultînd defecte structurale de tipul atomilor interstițiali și al vacanțelor. În anumite condiții, vacanțele pot migra în cristal schimbînd locurile cu atomii vecini ai cristalului sau ai impurităților aflate în nodurile rețelei, pot ajunge

la suprafața cristalului sau în regiunea dislocațiilor, pot de asemenea recombina cu atomii interstițiali, sau se pot asocia formând divacanțe sau clusteri, ori se pot asocia cu impuritățile din semiconductor pentru a forma un complex de tipul vacanță-impuritate. Mișcarea dezordonată a atomilor din nodurile rețelei cristaline, care are loc prin schimbul de locuri cu vacanțele apărute în urma bombardării semiconductorului cu ioni, nu este altceva decât un proces simplu de difuzie, similar cu cel care are loc când defectele structurale generate termic migrează în cristal. Este ușor de remarcat că în acest mecanism, factorul care limitează viteza difuziei este concentrația vacanțelor și nu viteza lor de deplasare în cristal. De aici rezultă că generarea defectelor prin bombardare cu ioni sau prin alt mecanism netermic determină o creștere a coeficientului de difuzie a impurităților, proporțională cu concentrația locală a defectelor. Viteza de formare a defectelor prin bombardare cu ioni depinde de adâncimea de pătrundere, adică de parcursul ionilor R_p . La adâncimi mai mari decât R_p , această viteză va tinde la zero, iar coeficientul de difuzie va tinde spre valoarea pe care o are în cazul difuziei termice. La temperaturi ale rețelei mai coborâte, concentrația defectelor structurale formate prin iradiere cu ioni va fi mai mare și deci coeficientul de difuzie trebuie să crească. În cazul temperaturilor ridicate, concentrația defectelor este mai mică și deci iradierea va afecta mai puțin coeficientul de difuzie și în ultimă instanță, profilul concentrațional al impurităților.

Mecanismul difuziei activate este analizat teoretic în [14]. În acest sens, pentru concentrația defectelor create prin iradiere, $n_d^*(x, t)$, se scrie ecuația de continuitate :

$$\frac{\partial n_d^*}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 n_d^*}{\partial x^2} + G(x) - \frac{n_d^*}{\tau_d} \quad (\text{XIII.37})$$

unde D_a — coeficientul de difuzie a defectelor ; $G(x)$ — rata de generare a defectelor ; τ_d — timpul de viață al defectelor. Rata de generare a defectelor se poate exprima în funcție de densitatea j a curentului în fasciculul de ioni și de randamentul $R(x)$ de producere a defectelor la iradierea cu ioni, conform relației :

$$G(x) = \frac{jR(x)}{qN_R} \quad (\text{XIII.38})$$

unde q este sarcina ionului, iar N_R reprezintă densitatea atomilor în cristalul bombardat cu ioni. Dacă timpul de viață al defectelor este mai mic decât timpul de iradiere cu ioni, atunci putem rezolva ecuația (XIII.37) în condiții staționare $[(\partial n_d^* / \partial t) = 0]$. În ipoteza că $G(x) = \delta(x - \eta)$, funcția Green a ecuației (XIII.37), în condiții staționare, se poate scrie astfel :

$$H(x, \eta) = \begin{cases} \frac{L_a}{D_a} \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right) \text{sh}\left(\frac{\eta}{L_a}\right), & \text{pentru } 0 < \eta < x < \infty ; \\ \frac{L_a}{D_a} \exp\left(-\frac{\eta}{L_a}\right) \text{sh}\left(\frac{x}{L_a}\right), & \text{pentru } 0 < x < \eta < 0 ; \end{cases} \quad (\text{XIII.39})$$

unde $L_a = \sqrt{D_a \tau_d}$ reprezintă lungimea de difuzie a defectelor cauzate de iradierea cu ioni.

Pentru obținerea relației (XIII.39) s-au utilizat condițiile la limită $H(0, \eta) = 0$ (suprafața cristalului nu reflectă ionii din fascicul) și $H(\infty, \eta) = 0$

(condiția ca soluția ecuației să fie finită). Soluția n_d^* a ecuației (XIII.37) în cazul staționar, pentru un $G(x)$ arbitrar, se poate scrie sub forma :

$$n_d^*(x) = \int_0^{\infty} H(x, \eta) G(\eta) d\eta. \quad (\text{XIII.40})$$

Distribuția spațială a defectelor o putem găsi din această formulă dacă cunoaștem distribuția spațială a ratei de generare a defectelor, $R(x)$. Alegerea funcției $R(x)$ este o problemă destul de dificilă. În [14] se consideră că

$$[R(x) = \frac{Y_1}{2\bar{R}_p} \operatorname{erfc} \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p} \right) + \frac{Y_2}{\Delta\bar{R}_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta\bar{R}_p} \right)^2 \right]] \quad (\text{XIII.41})$$

unde primul termen descrie rata generării defectelor pentru energii mici ale ionilor, iar al doilea, pentru energii mai mari. În ecuația (XIII.41), Y_1 și Y_2 reprezintă numărul de defecte create de un ion cu energie mică, respectiv mare. Din formulele (XIII.38)–(XIII.41), pentru distribuția spațială a defectelor se obține :

$$n_d^*(x) = \frac{jL_d^2}{4qN_R D_d} \left[\frac{Y_1}{\bar{R}_p} F_1(x, L_d, \bar{R}_p, \Delta\bar{R}_p) + \frac{Y_2}{L_d} F_2(x, L_d, \bar{R}_p, \Delta\bar{R}_p) \right] \quad (\text{XIII.42})$$

unde F_1 și F_2 sînt funcții care descriu distribuția spațială a defectelor.

În ipoteza că difuzia are loc prin mecanismul deplasării vacanțelor, putem scrie următoarea relație :

$$\frac{D(x)}{D_T} = \frac{D_A(x)}{D_{AT}} \quad (\text{XIII.43})$$

unde $D(x)$ și D_T sînt coeficienții de difuzie în condiții de iradiere și respectiv, în condiții de echilibru, iar $D_A(x)$ și D_{AT} sînt coeficienții corespunzători ai autodifuziei. Presupunînd că defectele structurale cauzate de iradiere sînt identice cu cele termice, pentru coeficienții de difuzie putem scrie relațiile [15] :

$$D_A(x) = [n_d^*(x) + n_T] D_v, \quad (\text{XIII.44})$$

$$D_{AT} = n_T D_v, \quad (\text{XIII.45})$$

unde D_v este coeficientul de difuzie a vacanțelor. Din formulele (XIII.43) – (XIII.45) rezultă :

$$D(x) = D_T + N n_d^*(x) \cdot \left(\frac{D_T}{D_{AT}} \right) \cdot D_v. \quad (\text{XIII.46})$$

Efectul activării difuziei asupra concentrației impurităților se poate descrie cu ajutorul ecuației :

$$\frac{\partial N_t}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla N_t)$$

care, avînd în vedere că D depinde de coordonata x , în cazul unidimensional, se poate scrie astfel :

$$\frac{\partial N_t}{\partial t} = D(x) \frac{\partial^2 N_t}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \cdot \frac{\partial N_t}{\partial x}. \quad (\text{XIII.47})$$

În cazul cînd $L_p \gg \bar{R}_p$, se poate arăta din ecuația (XIII.42) că $n_d^*(x)$ și deci și $D(x)$ depinde linear de coordonata x , pentru $0 < x < R_p$. Acest caz corespunde generării defectelor în regiunea de suprafață a cristalului. Neglijînd difuzia termică putem scrie:

$$D(x) = cx \quad (\text{XIII.48})$$

unde c este o constantă. Se poate verifica prin substituție că dacă avem inițial o distribuție a impurităților la suprafața de forma

$$N_i(x, 0) = \Phi \delta(x), \quad (\text{XIII.49})$$

atunci la momentul t , distribuția impurităților va fi dată de:

$$N_i(x, t) = \frac{\Phi}{ct} \exp\left(-\frac{x}{ct}\right) \quad (\text{XIII.50})$$

unde Φ — doza de iradiere; $\delta(x)$ — funcția delta. Din punct de vedere fizic, formula (XIII.50) arată că dacă inițial avem la suprafața plachetei de semiconductor un strat subțire cu grosimea $d \ll \bar{R}_p; L_a$, atunci în urma unei difuzii accelerate se pot realiza profiluri de impurități cu o distribuție exponențială spre interiorul cristalului.

Un caz particular interesant al difuziei accelerate se obține pentru adîncimi $x > \bar{R}_p$, unde rata de generare a defectelor este $G(x) = 0$. Rezolvînd ecuația (XIII.37), obținem $n_d^* \approx \exp(-x/L_a)$ și deci:

$$D(x) = D_0 \exp(-x/L_a) \quad (\text{XIII.51})$$

unde D_0 este coeficientul de difuzie cînd $x \rightarrow 0$. Soluția staționară a ecuației (XIII.47) dă următoarea expresie pentru distribuția impurităților:

$$\begin{aligned} N_i(x, t) &= \\ &= N_0(0, t) \exp(-L_a^2/D_0 t) \exp(x/L_a). \end{aligned} \quad (\text{XIII.52})$$

Din această relație rezultă că pentru $x < L_a \ln(D_0 t/L_a^2)$, concentrația impurităților este aproximativ constantă, în timp ce pentru $x > L_a \times \ln(D_0 t/L_a^2)$, scade rapid. Această distribuție, aproximativ „dreptunghiulară”, este interesantă pentru aplicațiile în fabricarea dispozitivelor planare și nu se obține în cazul difuziei termice.

Teoria difuziei accelerate prin iradiere a fost verificată experimental în [15]. În figura XIII.12 este prezentat profilul concentrației impurităților în Ge iradiat cu protoni cu energia de 70 keV. Dacă concentrația impurităților de tip opus în plachetă este N_s , atunci din condiția $N_i = N_s$, pentru adîncimea joncțiunii x_j , se obține:

$$x_j = L_a \ln \left[\ln \left(\frac{N_0}{N_s} \right) \left(\frac{D_0 t}{L_a^2} \right) \right], \quad (\text{XIII.53})$$

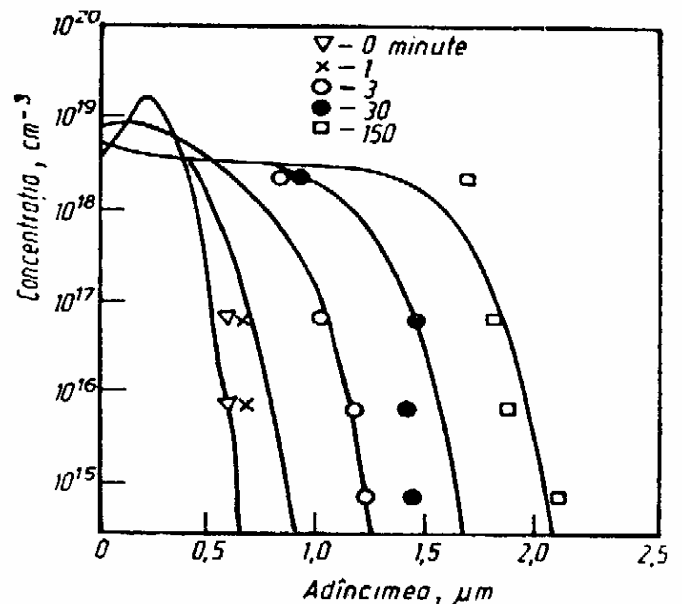


Fig. XIII.12. Modificarea distribuției fosforului în Ge iradiat cu H^+ , după diferite intervale de timp (curentul fascicului de iradiere $j = 40 \text{ nA/cm}^2$, temperatura țintei $T = 580^\circ\text{C}$, iar energia ionilor $E = 70 \text{ keV}$) [15]

de unde rezultă imediat că :

$$\frac{\partial x_j}{\partial (\ln t)} = L_d. \tag{XIII.54}$$

Avînd în vedere că D_0 este proporțional cu j , din (XIII.53) mai rezultă că :

$$\frac{\partial x_j}{\partial (\ln j)} = L_d. \tag{XIII.55}$$

Din ultimele două ecuații rezultă că derivata adîncimii de pătrundere a joncțiunii în funcție de $\ln t$ sau de $\ln j$ este egală cu lungimea de difuzie L_d a defectelor de iradiere.

Determinarea lungimii de difuzie a defectelor în cazul activării difuziei P în Ge, prin iradiere cu protoni, este ilustrată în fig. XIII.13, unde pentru lungimea de difuzie a vacanțelor se obține $L_d = 0,24 \mu\text{m}$.

În cazul Si, rezultatele experimentale sînt diferite de cele pentru Ge. Adîncimea de pătrundere a joncțiunii, inițial crește linear cu $\ln j$ și apoi intră în

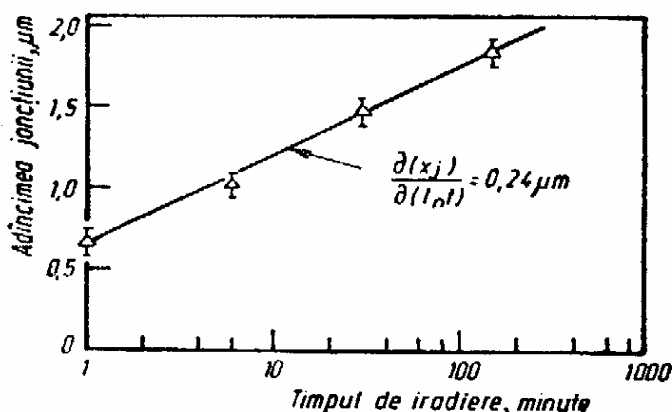


Fig. XIII.13. Dependenta adîncimii de pătrundere a joncțiunii în cazul Ge iradiat cu protoni ($j=40 \text{ nA}$, $E=70 \text{ keV}$, $T=580 \text{ }^\circ\text{C}$) [15]

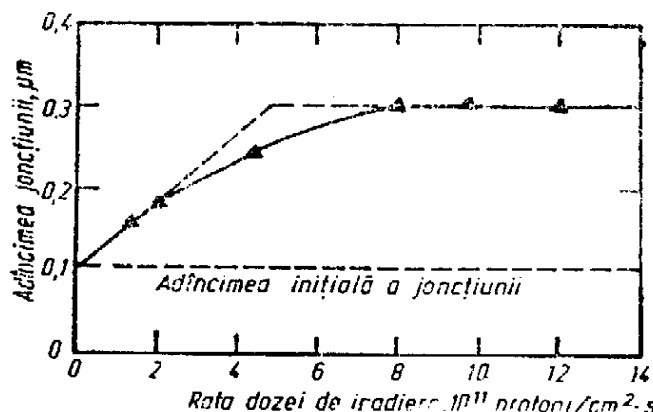


Fig. XIII.14. Adîncimea de pătrundere a joncțiunii în funcție de rata dozei de iradiere a Si cu protoni (energia protonilor $E=15 \text{ keV}$, temperatura țintei $T=600 \text{ }^\circ\text{C}$, timpul de expunere la iradiere = 1 oră) [15]

regim de saturație (fig. XIII.14) pentru lungimi de difuzie ale defectelor de ordinul $0,27 - 0,3 \mu\text{m}$. De aici rezultă că la început, coeficientul de difuzie crește odată cu j și apoi, rămîne constant. Efectul deplasării planului joncțiunii, în

cazul iradierii cu protoni, este ilustrat în figura XIII.15. Dacă energia protonilor este mai mare, atunci efectul de saturație a adîncimii de pătrundere a joncțiunii se observă la rate mai mici ale dozei de iradiere.

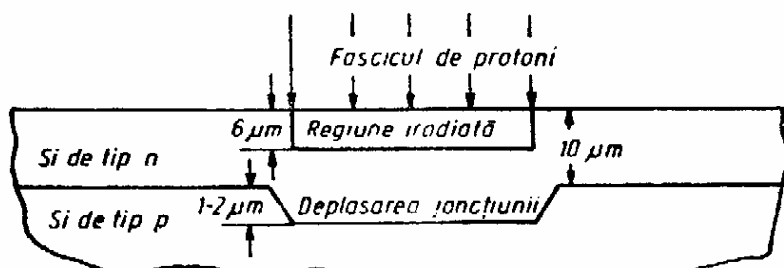


Fig. XIII.15. Schema deplasării planului joncțiunii p-n în cazul Si iradiat cu protoni

Din aceste rezultate se poate trage concluzia că mecanismul de recombinare a defectelor se schimbă odată cu creșterea concentrației lor.

Începînd cu o anumită concentrație critică a defectelor, procesul de difuzie este limitat de procesul de recombinare.

Activarea difuziei prin implantarea cu protoni sau cu ioni de He^+ și Ar^+ este utilizată, așa cum vom vedea în continuare, la fabricarea dispozitivelor

planare. Mai departe, vom urmări particularitățile difuziei stimulate în varianțele 2 și 3, prezentate la începutul acestui paragraf.

Teoria difuziei stimulate, în acest caz, este dezvoltată în [16] unde pentru descrierea distribuției spațiale a impurităților se utilizează ecuația:

$$\frac{\partial N_i(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N_i(x, t)}{\partial x^2} + g(x, t). \quad (\text{XIII.56})$$

În această ecuație, $g(x, t)$ reprezintă viteza de implantare a ionilor (numărul de atomi introduși în unitatea de volum și în unitatea de timp), iar procesul de difuzie se presupune că este descris de un coeficient de difuzie efectiv care nu depinde de coordonata x . Această ipoteză, cu oarecare aproximație, este adevărată pentru $\bar{R}_p < x < L_d$. Dacă implantarea se face cu o densitate a curentului j în fasciculul de ioni constantă și presupunând că imediat după frinare, ionii au o distribuție gaussiană, atunci avem:

$$g(x) = \frac{j}{q \Delta \bar{R}_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta \bar{R}_p} \right)^2 \right]. \quad (\text{XIII.57})$$

Introducînd (XIII.57) în (XIII.56) și utilizînd condiția inițială $N_i(x, 0) = 0$ și condiția la limită $N_i(\infty, t) = 0$, obținem:

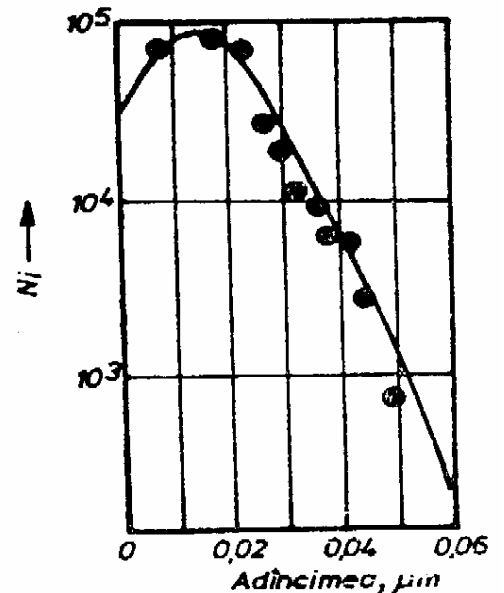
$$\begin{aligned} N_i(x, t) = & \frac{j}{q} \sqrt{\frac{2Dt + \Delta \bar{R}_p^2}{2\pi D^2}} \exp \left[\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{4Dt + 2\Delta \bar{R}_p^2} \right] - \\ & - \frac{j}{q} \sqrt{\frac{\Delta \bar{R}_p^2}{2\pi D^2}} \exp \left[-\frac{(x - \bar{R}_p)^2}{2\Delta \bar{R}_p^2} \right] - \frac{j(x - \bar{R}_p)}{2D} \left[\operatorname{erfc} \frac{x - \bar{R}_p}{\sqrt{4Dt + 2\Delta \bar{R}_p^2}} - \right. \\ & \left. - \operatorname{erfc} \frac{x - \bar{R}_p}{\sqrt{2\Delta \bar{R}_p^2}} \right]. \quad (\text{XIII.58}) \end{aligned}$$

În figura XIII.16 este prezentat profilul concentrațional al ionilor de Sb cu energia de 20 keV, implantați în Si la temperatura de 600 °C timp de 20 minute. Din această figură se remarcă o concordanță bună între rezultatele experimentale și calculele efectuate cu ajutorul formulei (XIII.58).

Dacă difuzia impurităților are loc dintr-un strat dopat prin implantare ionică, atunci în ecuația (XIII.56) avem $g(x, t) = 0$ și distribuția inițială a impurităților se poate aproxima prin:

$$N_i(x) = \frac{\Phi}{\Delta \bar{R}_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{R}_p}{\Delta \bar{R}_p} \right)^2 \right]. \quad (\text{XIII.59})$$

Fig. XIII.16. Distribuția Sb în urma implantării ionice în Si la temperatura $T = 600$ °C. Curba plină este calculată după formula (XIII.58), iar punctele sînt experimentale.



În urma unui tratament efectuat în timpul t , distribuția impurităților va avea forma :

$$N_t(x, t) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi(2Dt + \Delta\bar{R}_p^2)}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \bar{R}_p)^2}{\Delta\bar{R}_p^2 + 2Dt}\right]. \quad (\text{XIII.60})$$

Pentru deducerea ecuației (XIII. 60) s-a presupus că difuzia are loc într-un corp cu dimensiuni infinite, adică nu sînt luate în considerație efecte induse de suprafață. Această aproximație este adevărată numai cînd,

$$(2Dt + \Delta\bar{R}_p^2)^{1/2} < \bar{R}_p. \quad (\text{XIII.61})$$

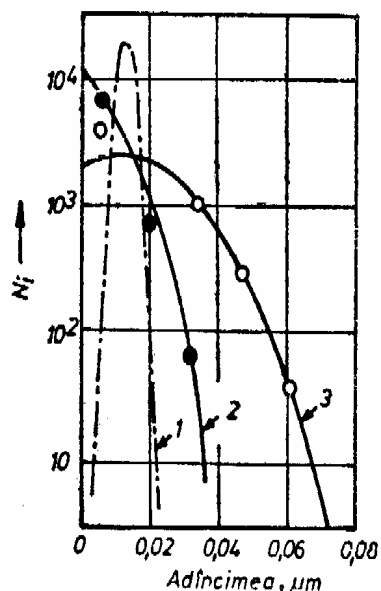


Fig. XIII.17. Profilul impurităților de Sb implantat la temperatura $T=25^\circ\text{C}$ (curba 2) și după tratamentul termic la temperatura $T=700^\circ\text{C}$ în timpul $t=20$ minute (curba 3). Punctele reprezintă rezultatele experimentale, iar curba plină — calculele efectuate cu ajutorul formulei (XIII.60). Curba punctată exprimă profilul inițial calculat prin teoria LSS

Așa cum se poate remarca din figura XIII.17, profilul impurităților, calculat cu ajutorul formulei (XIII.60), este în bună concordanță cu rezultatele experimentale. În placheta de Si s-au implantat ioni de Sb cu energia de 20 keV la temperatura camerei, după care se efectuează un tratament termic timp de 20 minute la temperatura $T=700^\circ\text{C}$.

Cu toate că între rezultatele teoretice și experimentale se observă o bună concordanță, trebuie subliniat faptul că în general, coeficientul efectiv de difuzie D nu este constant. El trebuie să depindă de adîncimea în placheta de semiconductor, deoarece el este determinat de concentrația defectelor induse prin iradiere, care nu au o distribuție uniformă de la suprafață spre interior.

Fenomenele de difuzie în cazul implantării pot fi puternic afectate de interacțiunea impurităților cu o serie de defecte macroscopice, ca dislocațiile sau incluziunile. Procesele fizice care au loc în astfel de situații nu sînt încă clarificate.

13.6. IMPLANTAREA IONICĂ ÎN Si

Implantarea ionică în Si a fost intens studiată datorită interesului pe care îl prezintă în tehnologia planară. Pentru aplicațiile practice ale implantării în Si sau în alte materiale semiconductoare, prezintă interes o serie de parametri ca :

- profilul impurităților ;
- influența canalizării asupra distribuției impurităților ;
- dependența parcursului \bar{R}_p și a abaterii standard $\Delta\bar{R}_p$ de energia ionilor implantați ;
- influența tratamentelor termice asupra profilului concentrației ionilor implantați.

Unul din factorii care determină proprietățile electrice ale straturilor dopate prin implantare este poziția impurităților în rețeaua cristalină. În cazul introducerii impurităților în semiconductori prin metodele clasice (difuzie, aliere sau din topitură), poziția lor este determinată de condiția de echilibru termodinamic. Implantarea ionică, dimpotrivă, este un proces de neechilibru și deci nu vom mai avea aceleași proporții între atomii aflați în nodurile rețelei, în interstiții sau care intră în incluziunile care formează o altă fază. De exemplu, în cazul implantării ionilor de Sb^+ și Bi^+ în Si, pentru doze nu prea mari (10^{14} – 10^{15} ioni/cm²) și la temperaturi ale țintei cuprinse între 350 și 450 °C, cam 90% din atomii impurităților ocupă nodurile rețelei cristaline. Dacă sînt implantați atomi de As în Si, aproximativ 60% se vor localiza în nodurile rețelei. Pentru doze de implantare relativ mari și la temperaturi coborîte, atomii implantați vor ocupa în rețea poziții întâmplătoare. Dacă se face un tratament termic la temperaturi din ce în ce mai ridicate, atunci gradul de ocupare de către impurități a nodurilor rețelei crește.

Profilul impurităților implantate în Si cît și adîncimea de pătrundere sînt puternic afectate de unghiul pe care îl face fasciculul incident de ioni cu direcțiile cristalografice. Pentru a diminua efectul de canalizare, fasciculul incident de ioni trebuie să facă un unghi mare cu direcțiile cristalografice pe care efectul canalizării este puternic. În figura XIII.18 sînt prezentate profilurile concentrațiilor atomilor de bor și fosfor implantați în Si sub unghiul $\theta=7^\circ$ față de axa cristalografică $\langle 111 \rangle$ și la temperatura $T=-190^\circ\text{C}$, după efectuarea unui tratament termic la $T=650^\circ\text{C}$. Rezultatele au arătat că în general se obține o concordanță bună între valorile parcursurilor experimentale și cele calculate prin teoria LSS. Cozile distribuțiilor care se observă în cazul implantării fosforului sînt atribuite difuziei stimulate a fosforului [7].

Cel mai eficient procedeu de micșorare a efectului canalizării constă în amortizarea suprafeței țintei înainte de implantarea ionică. Grosimea stratului amorf trebuie să fie de cel puțin două ori mai mare decît \bar{R}_p . Amorfizarea se face prin bombardarea suprafeței țintei cu ioni unor impurități care sînt inactive din punct de vedere electric în Si. Influența stratului amorf de la

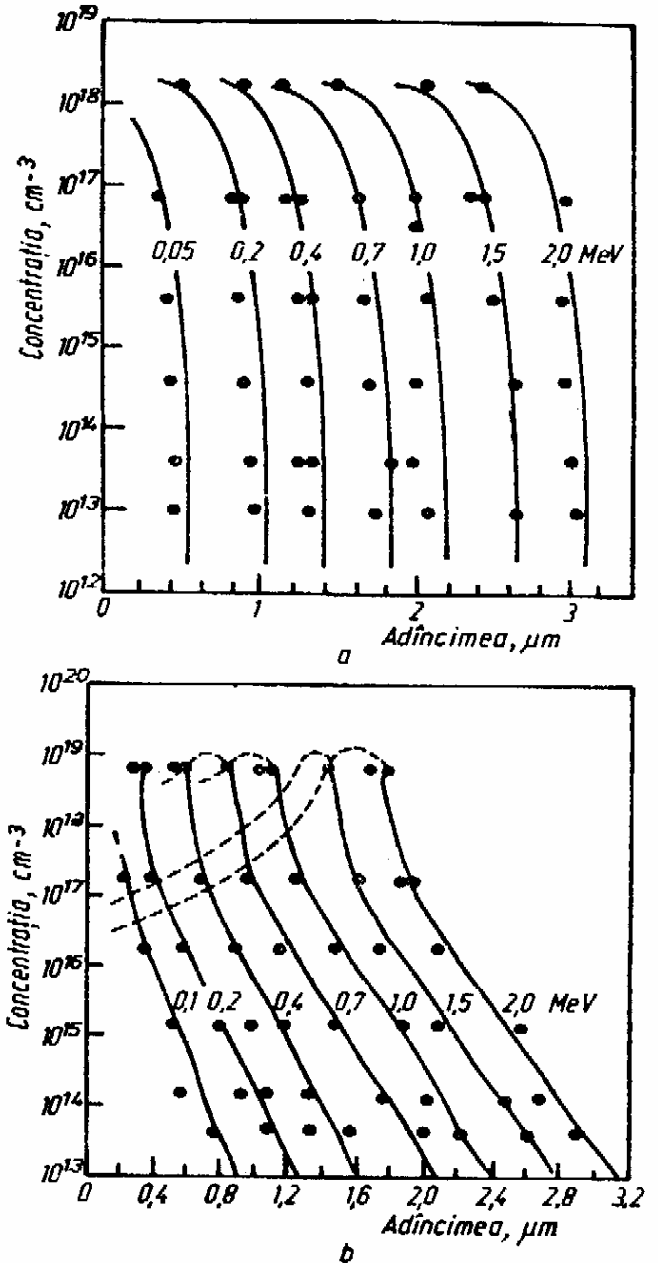


Fig. XIII.18. Profilul concentrației atomilor de bor (a) și fosfor (b) implantați în Si la diferite energii ale ionilor după un tratament termic la temperatura $T=650^\circ\text{C}$ (temperatura țintei $T=-190^\circ\text{C}$, fluxul ionilor $\Phi=10^{15}$ ioni/cm², unghiul între fascicul și axa cristalografică $\langle 111 \rangle$ $\theta=7^\circ$) [17]

suprafața țintei asupra profilului concentrației atomilor de bor în Si este ilustrată în figura XIII.19. Distribuția concentrației impurităților în vecinătatea lui R_p este de tip Gauss, iar la distanțe ceva mai mari se obțin cozi ale distribuției. Prezența stratului amorf la suprafața țintei, așa cum se poate observa din figura XIII.19, diminuează foarte mult cozile distribuției care, în situații practice de utilizare a implantării, pot înrăutății parametrii electrice ai dispozitivelor.

Influența canalizării asupra profilului concentrației fosforului implantat în Si la temperatura camerei și pentru energii ale ionilor $E=40$ keV este ilustrată în figura XIII.20 a. Se poate observa că distribuția atomilor de fosfor nu prezintă un maxim datorită efectului de canalizare, dar este puternic afectată de acest efect. Chiar în cazul unei decanalizări puternice, când unghiul

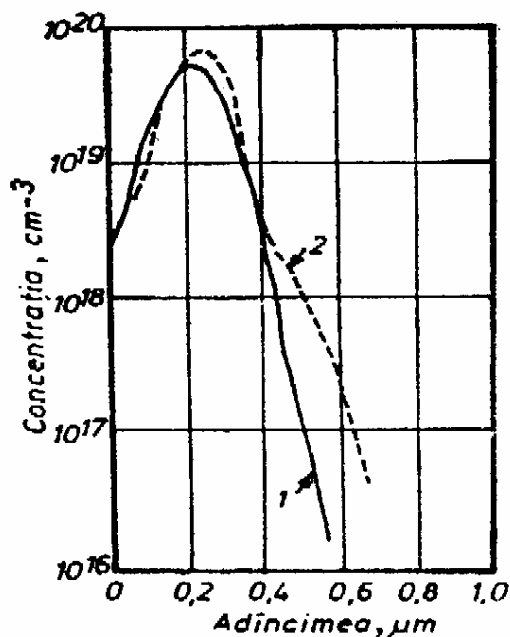


Fig. XIII.19. Distribuția borului în Si pentru $E=65$ keV și $\Phi = 1 \cdot 10^{15}$ ioni/cm², în cazul amorfizării suprafeței țintei cu ioni de S_i^+ (curba 1) și fără amorfizare (curba 2). Unghiul între fasciculul de ioni și direcția cristalografică $\langle 111 \rangle$ este de 7°

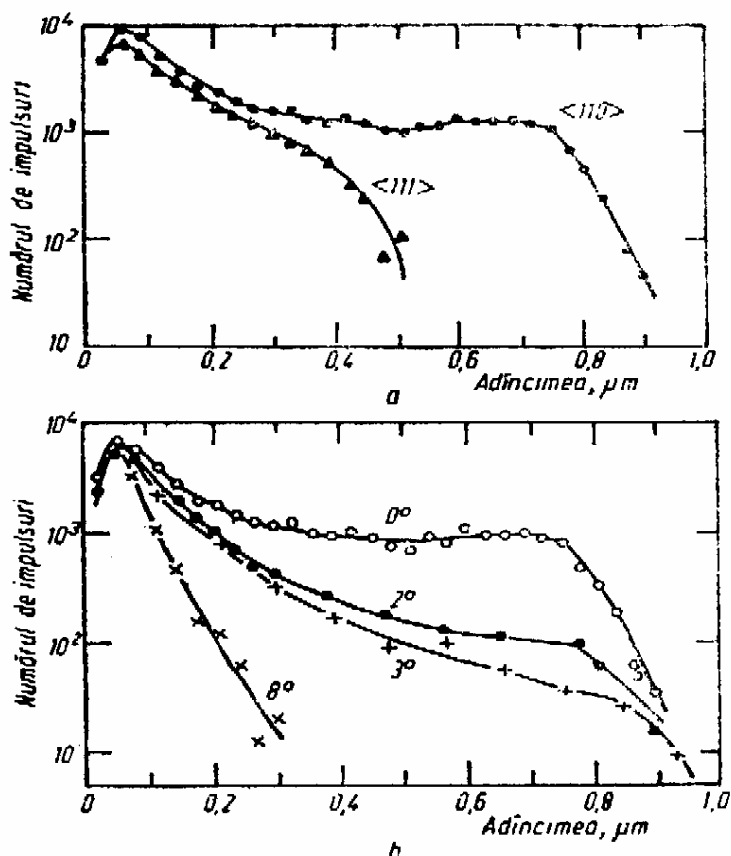


Fig. XIII.20. Profilul concentrației P implantat în Si la temperatura camerei pentru o doză $\Phi \leq 10^{18}$ ioni/cm² și la energia $E=40$ keV .

a — distribuția atomilor în cazul implantării pe direcțiile $\langle 111 \rangle$ și $\langle 110 \rangle$; b — distribuția implantării pentru diferite unghiuri între fascicul și direcția cristalografică $\langle 110 \rangle$ [18]

între fasciculul de ioni și axa cristalografică este mare ($\theta=8^\circ$), efectul canalizării se simte în distribuția atomilor implantați (fig. XIII.20 b), deoarece datorită împrăstierilor, o mică fracțiune din doza incidentă de ioni reușește să pătrundă în canal.

În ce privește efectul canalizării în cazul implantării ionilor în Si, numeroase rezultate experimentale au scos în evidență următoarele aspecte :

— cu cât doza de implantare este mai mică, cu atât efectul canalizării este mai puternic ;

— la temperaturi mai înalte ale țintei, decanalizarea este mai pronunțată. Atât parcursul normal \bar{R}_p cât și abaterea standard $\Delta\bar{R}_p$ depind atât de natura ionilor cât și de energia de implantare. În figura XIII.21 este dată dependența parcursului normal și a abaterii standard în funcție de energia de implantare a ionilor de B, P și As în Si.

În figura XIII.22 sînt prezentate rezultatele experimentale cu privire la dependența parcursului maxim în funcție de energia ionilor canalizați în Si.

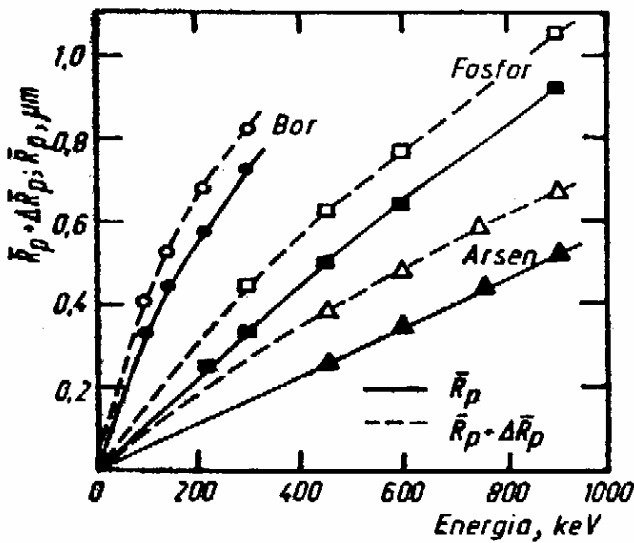


Fig. XIII.21. Parcursul normal și abaterea standard în funcție de energia ionilor de B, P și As implantați în Si [20]

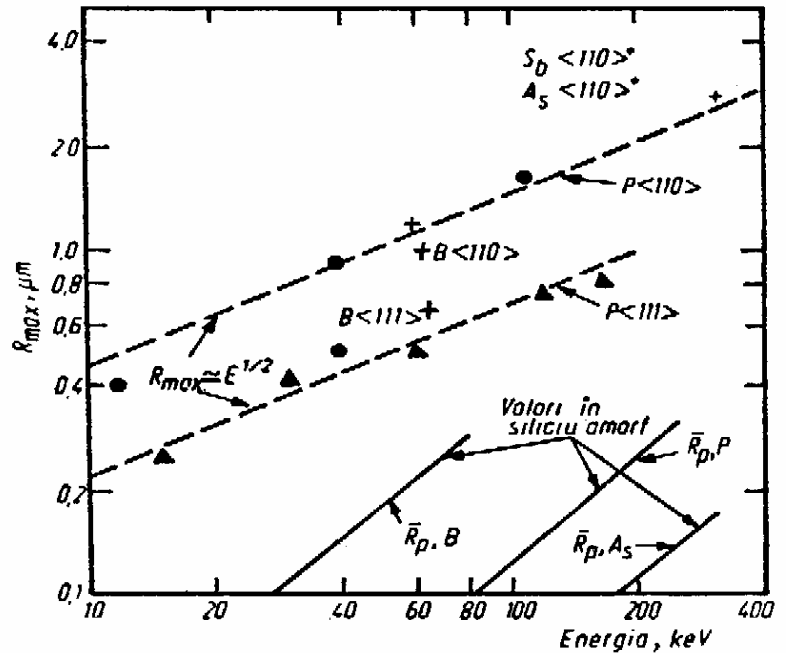


Fig. XIII.22. Dependența parcursului maxim în funcție de energia ionilor canalizați în Si. Parcursul normal în Si amorf al ionilor de B, P și As în funcție de energie este figurat prin linii pline [1]

Pe același grafic mai este dată și dependența parcursului normal în Si amorf al ionilor de B, P și As în funcție de energie.

Analizînd aceste rezultate, se poate observa că :

- pentru aceeași energie a ionilor incidenti, parcursul normal este cu atât mai mare cu cât ionii implantați sînt mai ușori ;
- la același parcurs normal \bar{R}_p , abaterea standard $\Delta\bar{R}_p$ este mai mare în cazul ionilor grei.

Din figura XIII.21 mai remarcăm faptul că în cazul P și As, pînă la energii ale ionilor de 1 MeV, valorile parcursurilor normale sînt mai mici de un micron.

13.7. CARACTERIZAREA STRATURILOR IMPLANTATE

Proprietățile electrofizice ale straturilor implantate sînt caracterizate cu ajutorul următorilor parametri :

- conducția de suprafață σ_s ;
- concentrația purtătorilor de sarcină N_s la suprafață ;
- mobilitatea efectivă a purtătorilor de sarcină μ_{ef} ;
- distribuția concentrației purtătorilor de sarcină n și a mobilității μ în adîncimea stratului implantat.

Determinarea acestor parametri cît și interpretarea rezultatelor experimentale prezintă o serie de dificultăți. Pentru a vedea complicațiile care apar, să comparăm măsurătorile electrice care se fac în cazul straturilor implantate cu cele pentru straturile difuzate sau crescute epitaxial. De exemplu, în cazul straturilor difuzate, concentrația impurităților la suprafață și coeficientul de difuzie sînt determinate de temperatură. Profilul impurităților este simplu, iar coeficientul de difuzie se poate determina ușor. În straturile difuzate, de regulă, se presupune că mobilitățile purtătorilor de sarcină sînt constante și egale cu cele din volumul materialului semiconductor.

Măsurarea rezistivității, în cazul straturilor implantate, nu este suficientă pentru determinarea profilului concentrației purtătorilor de sarcină, deoarece mobilitățile pot avea valori care se deosebesc mult de cele pentru materialul dopat uniform. Din aceste motive, pentru determinarea mobilității și a concentrației purtătorilor de sarcină este necesară utilizarea metodei de măsură a efectului Hall. Chiar și în acest caz, interpretarea datelor care se obțin nu este simplă, deoarece concentrația și mobilitățile purtătorilor de sarcină pot varia foarte mult în adîncimea stratului implantat. De exemplu, concentrația purtătorilor de sarcină, determinată prin măsurarea efectului Hall, poate să aibă valori diferite față de cea reală.

Tehnica de măsurare a profilului concentrațional și a mobilității în straturile implantate cît și interpretarea rezultatelor este descrisă în [21, 22]. Implantarea se face cu ioni care dau conducție de tip opus, astfel încît între stratul implantat și substrat să se formeze o joncțiune $p-n$ care izolează stratul ce urmează a fi studiat. Studiarea straturilor se mai poate face și în cazul dopării siliciului cu rezistivitate mare ($\rho \approx 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). Pentru măsurarea efectului Hall și a rezistivității de suprafață se recomandă o geometrie a contactelor de tip Van der Pauw (fig. XIII.23). Coeficientul Hall R_s al stratului de suprafață, așa cum se poate remarca din figura XIII.23, se găsește măsurînd tensiunea U_{13} între contac-

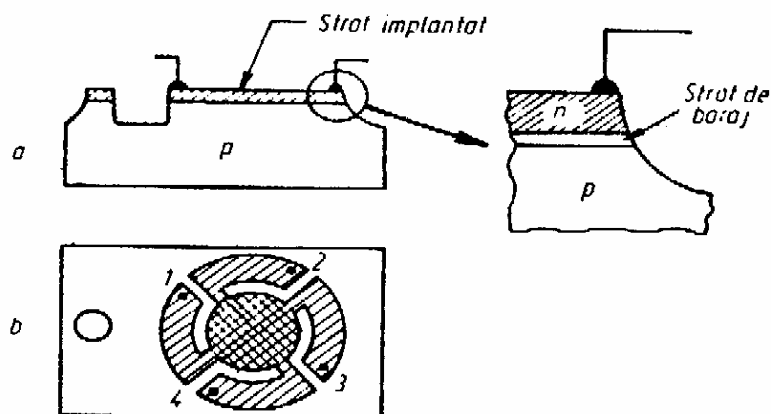


Fig. XIII.23. Reprezentarea schematică a secțiunii transversale (a) și a vederii de sus (b), în cazul unui substrat de tip p implantat cu ioni care dau conducție de tip n . Izolarea electrică a stratului implantat de substrat este asigurată de stratul de baraj al joncțiunii $p-n$. Prin corodare chimică s-a separat din stratul implantat, pentru măsurători, o joncțiune circulară și o formă corespunzătoare metodei Van der Pauw de măsurare a rezistivității și efectului Hall [21]

tele 1 și 3 și curentul I_{24} între contactele 2 și 4, cînd inducția magnetică este perpendiculară pe planul probei. Coeficientul Hall se calculează cu ajutorul relației :

$$R_s = 10^{12} \frac{\Delta U_{13}}{BI_{24}} \quad (\text{XIII.61})$$

unde ΔU_{13} , I_{24} și B se exprimă în volți, amperi și respectiv, în tesla. Rezistivitatea stratului de suprafață ρ_s , în cazul contactelor simetrice, se determină măsurînd diferența de potențial, U_{34} între două contacte vecine, pentru un curent I_{12} între celelalte două contacte și se calculează cu ajutorul formulei :

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (\text{XIII.62})$$

Dacă contactele nu sînt simetrice, atunci ρ_s se calculează cu ajutorul relației [23] :

$$\rho_s = \frac{\pi}{2 \ln 2} \left(\frac{U_{34}}{I_{12}} + \frac{U_{41}}{I_{23}} \right) f \quad (\text{XIII.63})$$

unde f este un factor de corecție.

Prin metoda descrisă se poate determina concentrația N_s (cm^{-2}) a purtătorilor ce sarcină în stratul de suprafață și mobilitatea Hall, μ_H . În cazul unui strat de grosime d , dopat uniform, putem scrie :

$$N_s = nd = \frac{r}{R_s q} \quad (\text{XIII.64})$$

unde q este sarcina electronului, iar $r = (\mu_H / \mu)$ reprezintă raportul între mobilitatea Hall $\mu_H = (R_s / \rho_s)$ și mobilitatea de drift $\mu = (1 / q N_s \rho_s)$. Mărimea r depinde de concentrația impurităților și de mecanismul de împrăștiere. Rezultatele experimentale dau : $r \simeq 1,2 \div 1,3$ pentru electroni și $r \simeq 0,7 \div 0,8$ pentru goli. Calculele teoretice dau valori ceva mai mari. Pentru a găsi N_s și μ_H , în ipoteza că $r = 1$, trebuie măsurate independent mărimile R_s și ρ_s . Interpretarea rezultatelor prezintă dificultăți, deoarece atât concentrația n cât și mobilitatea μ depind de adîncimea x de la suprafață spre interiorul stratului implantat. Dacă se presupune că $\mu_H = \mu$, atunci măsurătorile dau valori mediate :

$$R_s = \frac{\int_0^d n(x) \mu^2(x) dx}{q \left[\int_0^d n(x) \mu(x) dx \right]^2}, \quad (\text{XIII.65})$$

$$\sigma_s = \frac{1}{\rho_s} = q \int_0^d n(x) \mu(x) dx \quad (\text{XIII.66})$$

și deci mobilitatea efectivă a purtătorilor de sarcină este dată de expresia:

$$\mu_{ef} = R_s \cdot \sigma_s = \frac{\int_0^d n(x) \mu^3(x) dx}{\int_0^d n(x) \mu(x) dx}. \quad (\text{XIII.67})$$

Prin analogie cu efectul Hall pentru două tipuri de purtători de sarcină, se poate vedea ușor care este influența distribuțiilor $n(x)$ și $\mu(x)$ asupra mărimilor măsurate [21]. În acest scop, să presupunem că avem o structură formată din două straturi cu concentrațiile de purtători N_1 și N_2 și cu mobilitățile μ_1 și μ_2 . În ipoteza că $r = 1$, putem scrie expresiile :

$$N_s = \frac{(N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2)^2}{N_1 \mu_1^2 + N_2 \mu_2^2}, \quad (\text{XIII.68})$$

$$\mu_{ef} = \frac{N_1 \mu_1^2 + N_2 \mu_2^2}{N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2}. \quad (\text{XIII.69})$$

Această structură este echivalentă cu o plachetă în care stratul de la suprafață conține N_1 atomi/cm² implantați, iar stratul următor, N_2 atomi/cm². În cazul când $N_2 \ll N_1$, pot fi identificate trei situații :

– $(\mu_1/\mu_2) > (N_2/N_1)^{1/2}$. În aceste condiții, din formula (XIII.68) deducem că proprietățile stratului implantat sînt dominate de regiunea 1, deoarece

$$\mu_{ef} \simeq \mu_1, (N_s)_{ef} \simeq N_1;$$

– $(N_2/N_1) < (\mu_1/\mu_2) < (N_2/N_1)^{1/2}$. În cazul acesta, avem o regiune de tranziție când mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină au valori intermediare ;

– $(\mu_1/\mu_2) < (N_2/N_1)$. Proprietățile stratului implantat sînt dominate de regiunea 2, deoarece

$$\mu_{ef} \simeq \mu_2; (N_s)_{ef} \simeq N_2.$$

Pentru determinarea practică a profilului mobilității și concentrației se procedează în felul următor. Din (XIII.65) și (XIII.66) observăm că :

$$qn(x) \mu(x) = d\sigma_s/dx \quad (\text{XIII.70})$$

și

$$qn(x) \mu^2(x) = d(R_s \sigma_s^2)/dx. \quad (\text{XIII.71})$$

Din aceste relații, pentru mobilitatea și concentrația purtătorilor de sarcină obținem :

$$\mu(x) = \frac{d(R_s \sigma_s^2)}{dx} \bigg/ \left(\frac{d\sigma_s}{dx} \right) \quad (\text{XIII.72})$$

și

$$n(x) = \frac{1}{q} \cdot \left(\frac{d\sigma_s}{dx} \right)^2 \bigg/ \left[\frac{d(R_s \sigma_s^2)}{dx} \right]. \quad (\text{XIII.73})$$

Experimental, distribuția mobilității și a concentrației se determină măsurînd R_s și σ_s și apoi, după ce se îndepărtează un strat subțire de grosime Δx_i se repetă din nou măsurătorile, iar derivatele din (XIII.72) și (XIII.73) se aproximează prin relațiile :

$$\frac{d\sigma_s}{dx} = \frac{\Delta(\sigma_s)_i}{\Delta x_i} \quad (\text{XIII.74})$$

și

$$\frac{d(R_s \sigma_s^2)}{dx} = \frac{\Delta(R_s \sigma_s^2)_i}{\Delta x_i} \quad (\text{XIII.74})$$

unde Δx_i este grosimea stratului i îndepărtat, iar $\Delta(\sigma_s)_i$ și $\Delta(R_s \sigma_s^2)_i$ reprezintă variațiile mărimilor σ_s și $R_s \sigma_s^2$ cauzate de înlăturarea stratului i .

Valoarea lui N_s determinată experimental este întotdeauna mai mică decît numărul total al purtătorilor de sarcină în stratul implantat, deoarece, așa cum se poate observa chiar din modelul simplu exprimat prin relațiile (XIII.68) și (XIII.69), pentru $N_1 > N_2$ și $N_1 \mu_1^2 < N_2 \mu_2^2$, mărimea lui N_s este mai mică decît suma $N_1 + N_2$. Acest lucru este determinat de faptul că în regiunile mai slab dopate, mobilitatea purtătorilor de sarcină este mai mare decît în regiunea unde se află maximul concentrației purtătorilor de sarcină.

În figura XIII.24 sînt ilustrate distribuțiile concentrațiilor purtătorilor de sarcină și a mobilităților, în cazul siliciului implantat cu ioni de Bi la doza de $2 \cdot 10^{14}$ ioni/cm². După implantare, siliciul a fost tratat termic la $T=700^\circ\text{C}$ timp de 10 minute, iar măsurătorile și interpretarea rezultatelor au fost făcute după metoda descrisă mai sus. Maximul concentrației purtătorilor de sarcină este $n_{\text{max}} \simeq 2 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-3}$ și este aproximativ cu un ordin de mărime mai mare decît solubilitatea ionilor de Bi în Si la temperatura $T=100^\circ\text{C}$. În figură este de asemenea reprezentat numărul purtătorilor de sarcină N raportat la unitatea de suprafață, după îndepărtarea fiecărui strat de grosime Δx ($N=n\Delta x$). Concentrația efectivă N_s a purtătorilor de sarcină la suprafață, măsurată înaintea îndepărtării primului strat, este mai mică decît N , deoarece μ_{ef} este mediat pe valori mai mari ale mobilității din regiunea cu concentrație mai mică a purtătorilor de sarcină.

Tratamentul termic care se aplică după implantare influențează considerabil parametrii electrice ai straturilor dopate prin implantare. Dacă trata-

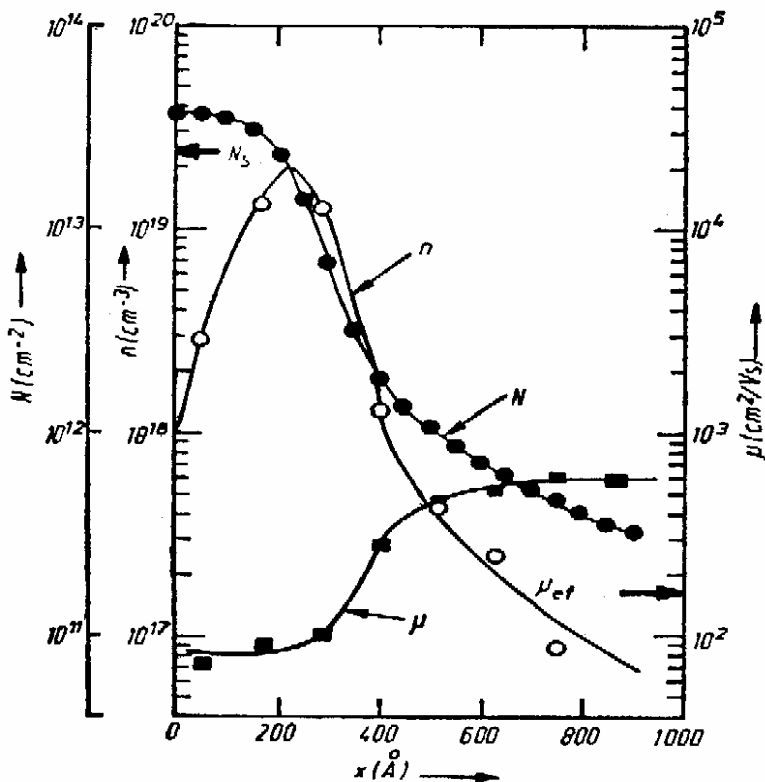


Fig. XIII. 24. Profilul concentrațiilor N și n și a mobilităților μ în Si implantat cu un flux $\Phi = 2 \cdot 10^{14}$ ioni de Bi/cm² cu energia $E = 40$ keV și la temperatura țintei $T = 23^\circ\text{C}$, după efectuarea unui tratament termic timp de 10 minute la $T = 700^\circ\text{C}$ [24]

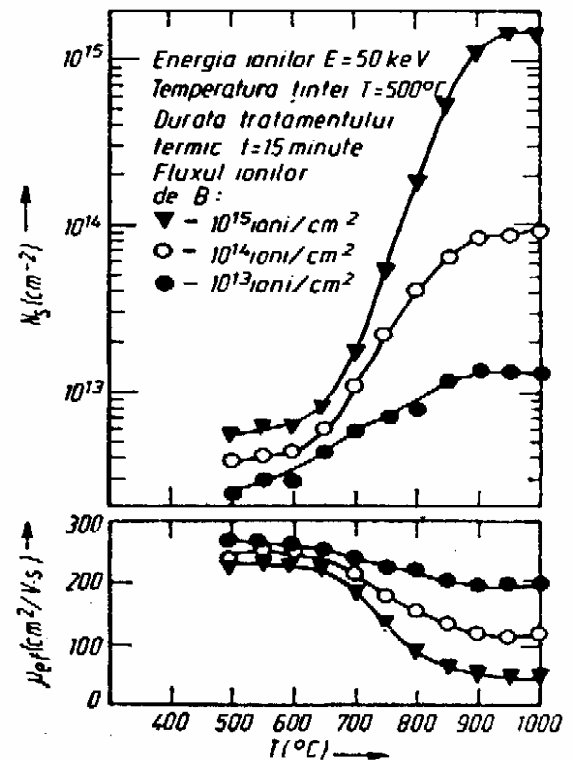


Fig. XIII.25. Comportarea concentrației de suprafață N_s și a mobilității efective μ_f în funcție de temperatura tratamentului termic în cazul ionilor de B implantați în Si

mentul termic nu este efectuat în așa fel încît concentrația defectelor structurale să fie redusă la minim, atunci acestea vor afecta profilul parametrilor electrice (n și μ) ai straturilor dopate prin implantare. În general, contribuția relativă a fiecărui strat elementar la mărimea N_s măsurată se va modifica pe parcursul tratamentului termic, deoarece se modifică și raportul între concentrația centrilor activi din punct de vedere electric și concentrația defectelor structurale (fig. XIII.25).

13.8. IMPLANTAREA IONICĂ ÎN TEHNOLOGIA PLANARĂ

13.8.1. CARACTERISTICI GENERALE

Deși cunoscută de mai mult timp, implantarea ionică este o tehnologie relativ nouă în fabricarea dispozitivelor planare și a circuitelor integrate. Acest procedeu de dopare a semiconductorilor prezintă o serie de avantaje :

- controlul concentrației dopantului pe o gamă de șase ordine de mărime ;
- posibilitatea alegerii dopanților și a substraturilor ;
- efectuarea dopării la temperaturi relativ joase ;
- posibilitatea dopării unei regiuni foarte restrinse din substrat etc.

Doparea semiconductorilor prin implantare este o tehnologie scumpă și complexă. Din aceste motive, ea nu va înlocui total procedeele clasice de dopare, ci va completa posibilitățile tehnologice pe care le oferă difuzia sau alierea.

Din punct de vedere al electronicii dispozitivelor pe bază de semiconductori, principalele caracteristici ale straturilor implantate sînt :

- rezistivitatea de suprafață ρ_s ;
- adîncimea de pătrundere a impurităților ;
- concentrația impurităților ;
- timpul de viață al purtătorilor de sarcină ;
- concentrația defectelor.

Acești parametri pot fi influențați de o largă gamă de factori (materialul țintei, orientarea țintei în raport cu fasciculul de ioni, temperatura de implantare, natura ionilor implantați, doza de iradiere, energia ionilor, tratamentul termic după implantare) și, din aceste motive, este dificil de dat nomograme universale, tabele sau expresii analitice care să stabilească o legătură directă între regimul de implantare și proprietățile electrice ale straturilor dopate prin acest procedeu.

Concentrația maximă a impurităților introduse prin implantare, în cazul profilurilor Gauss, se poate evalua cu ajutorul relației :

$$N_{\max} = 0,4 \frac{\Phi}{\Delta \bar{R}_p}, \text{ cm}^{-3}. \quad (\text{XIII.75})$$

Rezistivitatea de suprafață ρ_s depinde de fluxul de implantare Φ . În cazul profilurilor de tip Gauss, curbele dependenței rezistivității de suprafață de fluxul ionilor pentru diferite valori ale abaterii standard $\Delta \bar{R}_p$ sînt calculate în [25].

Conductibilitatea electrică medie a straturilor implantate se poate evalua aproximativ prin una din relațiile :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2\rho_s \Delta \bar{R}_p}, \quad (\text{XIII.76})$$

în cazul cînd parcursul normal este mult mai mare decît abaterea standard ($\bar{R}_p \gg \Delta \bar{R}_p$), de exemplu, pentru ionii B^+ cu energia $E=200$ keV implantați în Si ;

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2\rho_s \bar{R}_p}, \quad (\text{XIII.77})$$

cînd $\Delta \bar{R}_p$ este mic în comparație cu \bar{R}_p și

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\rho_s x_j}, \quad (\text{XIII.78})$$

dacă ne interesează conductibilitatea medie a stratului de inversie (x_j este adîncimea de pătrundere a joncțiunii).

În cazul Si, utilizînd valoarea medie a conductibilității electrice σ se poate calcula concentrația medie a purtătorilor de sarcină \bar{n} , folosind graficele lui Irvin [26]. Eroarea care se face constă în faptul că se presupune că mobilitatea purtătorilor de sarcină în straturile implantate este aceeași cu cea din volumul siliciului dopat din topitură, pînă la aceleași concentrații ale impurităților. De regulă, mobilitățile purtătorilor de sarcină în straturile implantate sînt ceva mai mici.

Adîncimea de pătrundere a joncțiunilor $p-n$, obținute prin implantare ionică, este afectată de mulți factori și în mod special, de efectul de canale sau efectul difuziei anormale. Cu toate acestea, în anumite situații particulare, această mărime se poate evalua cu o precizie suficientă pentru scopurile practice.

Dacă se plantează ioni B^+ și P^+ pe direcția $\langle 111 \rangle$ în Si, atunci pentru $\Phi = 10^{14} \div 10^{16}$ ioni/cm² și o concentrație a impurităților în substrat $N_0 \leq \leq 10^{15} \cdot \text{cm}^{-3}$, adîncimea de pătrundere a joncțiunii x_j este apropiată de adîncimea maximă R_{\max} de pătrundere a ionilor canalizați și poate fi calculată cu ajutorul relației:

$$x_j, \mu\text{m} = 0,075 \sqrt{E, \text{keV}}. \quad (\text{XIII.79})$$

Această formulă este adevărată cînd, după implantare, se face un tratament termic la $T = 700 \div 800^\circ\text{C}$, timp de o oră.

Mărimea x_j se poate evalua și în cazul cînd concentrația impurităților în Si este mare ($N_0 \geq 10^{17}$). În acest caz, dacă se plantează P^+ în Si, atunci profilul concentrației este gaussian și din condiția

$$N_0 = N_{\max} \exp \left[- \frac{(x_j - \bar{R}_p)^2}{2\Delta \bar{R}_p^2} \right] \quad (\text{XIII.80})$$

obținem formula:

$$x_j = R_p + \sqrt{2} \Delta \bar{R}_p \sqrt{\ln \frac{0,4 \Phi}{N_0 \Delta \bar{R}_p}}. \quad (\text{XIII.81})$$

În deducerea relației (XIII.81), am folosit formula (XIII.75).

Pentru realizarea structurilor de tipul $p-n-p$, $n-p-n$, n^+-n-p etc. se fac implantări succesive de ioni la fluxuri și energii corespunzătoare.

În tehnologia planară, implantarea ionică se poate utiliza fie pentru introducerea unei cantități controlate de impurități în semiconductor, fie pentru a realiza un profil concentrațional dat.

În primul caz, implantarea este o operație preliminară după care are loc difuzia la o temperatură ridicată pentru a obține profilul concentrațional dorit.

În al doilea caz, profilul necesar al concentrației impurităților se obține în procesul implantării. Dacă este necesar să se păstreze profilul care se obține prin implantare, atunci, în acest caz, pasivarea nu se mai poate realiza prin creșterea oxidului termic. Prin urmare, procedeele de pasivare ale straturilor implantate se deosebesc de cele care sînt utilizate în cazul dopării prin difuzie. Una din căile pentru rezolvarea acestei probleme constă în creșterea unui strat de oxid termic la suprafața siliciului și apoi se face implantarea. În acest caz, ionii cu care se face implantarea trebuie să aibă energie suficientă astfel încît parcursul mediu să depășească cu mult grosimea stratului de pasivare. Pentru

a asigura o pasivare bună a joncțiunilor $p-n$, grosimea stratului de dielectric nu trebuie să fie mai mică de 1 000 Å. Rezultate bune, pentru astfel de grosimi, dau straturile dielectrice sandwich de tipul $\text{SiO}_2-\text{Si}_3\text{N}_4$.

În tehnologia planară modernă, implantarea ionică este folosită pentru construirea unei game largi de dispozitive (diode $p-i-n$, varactoare, rezistoare, tranzistoare MOS, tranzistoare bipolare, diode cu avalanșă și timp de tranzit, dispozitive cu cuplaj de sarcină spațială etc.). Mai departe, vom da câteva exemple de utilizare a implantării ionice.

13.8.2. DIODE $p-i-n$

Eficiența diodelor $p-i-n$ în domeniul microundelor depinde esențial de forma profilurilor concentraționale în cele trei regiuni ale structurii. Pentru realizarea diodelor $p-i-n$ eficiente se procedează astfel [27]. Pe un suport cu rezistivitate mică de tip n^+ se crește epitaxial un strat cu rezistivitate mare de tip n^- . Implantarea ionică este utilizată pentru a realiza la suprafața stratului n^- un strat de tip p^+ cu concentrație mare a purtătorilor de sarcină.

Profilul concentrației purtătorilor de sarcină în diodele $p-i-n$ este arătat în figura XIII.26. Implantarea ionilor de B se face prin ferestre deschise

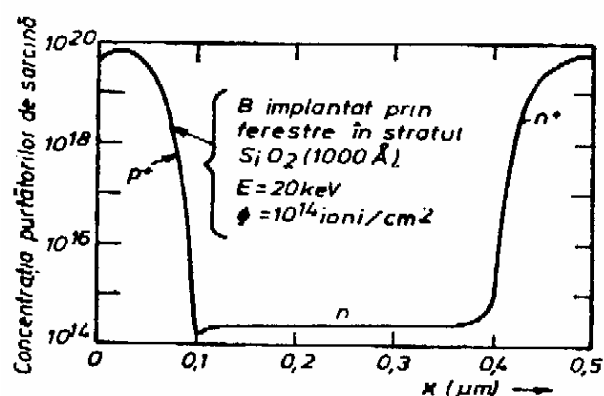


Fig. XIII.26. Profilul de dopare în straturile $p-i-n$ [27]

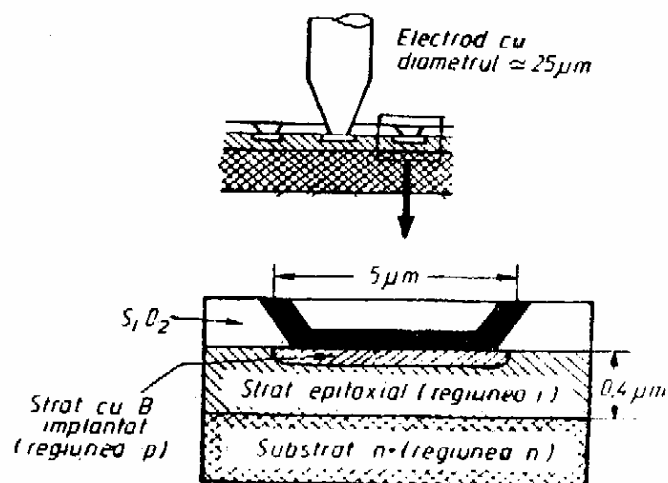


Fig. XIII.27. Geometria diodelor $p-i-n$ obținute prin implantare

în stratul de SiO_2 . După implantare se deschid ferestre în SiO_2 pentru realizarea contactelor electrice. Pentru a reduce capacitățile parazite, metalul de pe stratul de oxid se îndepărtează. Geometria și dimensiunile geometrice ale diodelor $p-i-n$ sînt arătate în figura XIII.27.

Implantarea ionică este utilizată cu succes pentru fabricarea joncțiunilor $p-n$ obișnuite. Măsurătorile de capacitate-tensiune au arătat că joncțiunile formate prin implantare sînt abrupte, iar caracteristicile curent-tensiune sînt în bună concordanță cu teoria. Studiile efectuate au arătat că timpul de viață al purtătorilor de sarcină este mai mare dacă tratamentul termic după implantare se face la temperaturi mai ridicate. De exemplu, timpul de viață al purtătorilor minoritari, în diodele obținute prin implantarea Si cu B, crește de la 0,22 μs în cazul unui tratament efectuat la 300°C , pînă la 1,0 μs

după un tratament efectuat la 700°C . În diode similare, obținute prin tehnica difuziei, timpul de viață este mai mic decât $0,2 \mu\text{s}$. Acest rezultat poate fi atribuit faptului că pentru efectuarea difuziei sînt necesare temperaturi mult mai mari.

Un alt avantaj pe care îl oferă implantarea ionică în fabricarea joncțiunilor $p-n$ constă în faptul că alegînd o mască cu dimensiuni geometrice convenabile se poate realiza inversarea tipului de conducție la suprafața plachetei de semiconductor. În figura XIII.28 se arată cum tăierea sub unghi a măștii poate influența poziția regiunii de tip p care iese la suprafață, cît și adîncimea de formare a joncțiunii în cazul măștilor subțiri.

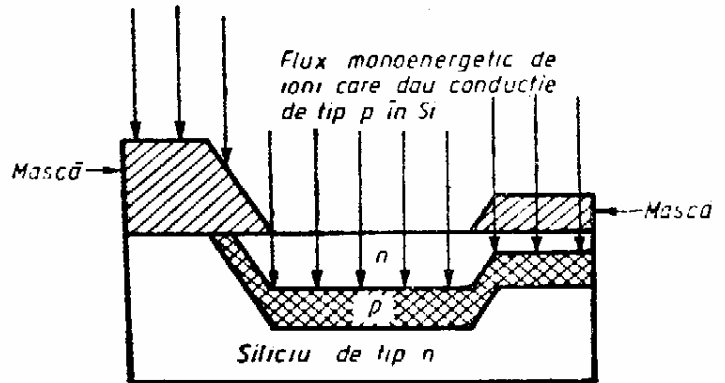


Fig. XIII.28. Influența parametrilor geometrici ai măștii asupra poziției regiunii de tip p obținute prin implantare ionică

13.8.3. TRANZISTOARE BIPOLARE

Implantarea ionică în combinație cu metoda difuziei prezintă avantaje substanțiale în fabricarea tranzistoarelor bipolare, atît în ce privește reproductibilitatea și îmbunătățirea parametrilor electrice, cît și în ce privește productivitatea operațiilor tehnologice. În [20, 29] sînt descrise tehnologiile de fabricare a tranzistoarelor $n-p-n$ și $p-n-p$ din Si prin metoda implantării ionice.

Secțiunea transversală într-un tranzistor $n-p-n$ obținut prin metoda dublei implantări este prezentată în figura XIII.29. Regiunea p^+ a bazei inactive se realizează prin difuzie pentru a putea scoate contactul electric al bazei. Emitorul se obține prin implantarea ionilor de As cu energia $E=100 \text{ keV}$, după care urmează un tratament termic la $T=1000^{\circ}\text{C}$, timp de 15–30 minute. Adîncimea de pătrundere a emitorului este aproximativ egală cu $0,3 \mu\text{m}$. Regiunea activă a bazei se obține prin implantarea B cu energia ionilor $E=200 \text{ keV}$, după care urmează un tratament termic la $T=850^{\circ}\text{C}$, timp de 20 minute. Parcursul normal la această energie este $R_p \approx 0,55 \mu\text{m}$, astfel că aproape tot borul implantat se află sub emitor și contribuie la doparea bazei.

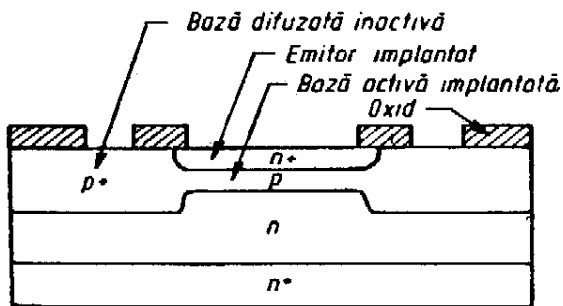


Fig. XIII.29. Secțiunea transversală într-un tranzistor $n-p-n$, obținut prin dublă implantare

for impurităților. La frecvența de 4 GHz , coeficientul de amplificare al acestui tranzistor este de 8 dB pentru un nivel al zgomotului de 4 dB .

Din cele arătate mai sus rezultă că metoda implantării ionice dă rezultate foarte bune în fabricarea tranzistoarelor de înaltă frecvență, deoarece permite doparea unor straturi subțiri ($\approx 0,1 \mu\text{m}$), necesare pentru realizarea

bazelor. În acest scop, mai întâi se formează emitorul, de exemplu, prin difuzia sau implantarea As și apoi baza, prin implantarea ionilor de B (în cazul tranzistorului din Si).

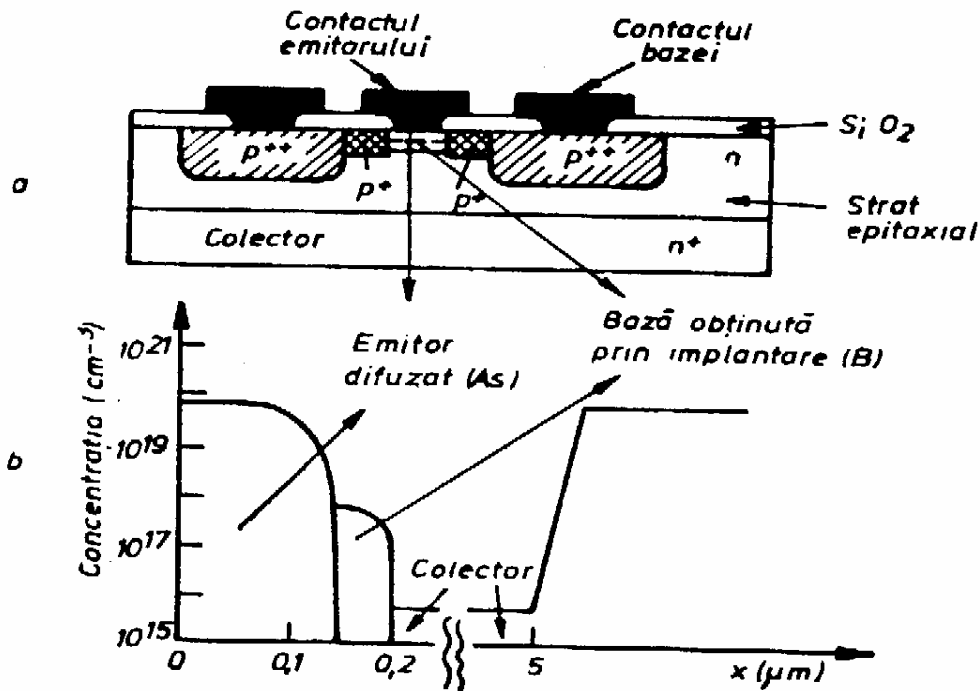


Fig. XIII.30. Secțiunea transversală (a) și distribuția impurităților active electric (b) într-un tranzistor n-p-n cu emitorul difuzat și baza subțire obținută prin implantare ionică

13.8.4. TRANZISTOARE MOS

În cazul ideal, poarta tranzistoarelor MOS trebuie să acopere numai regiunea canalului. Dacă pentru obținerea tranzistoarelor MOS se utilizează tehnologia difuziei, atunci datorită erorilor de poziționare cât și fenomenului ca atare, poarta acoperă o parte din sursă și drenă (fig. XIII.31 a). Această acoperire dă naștere unor capacități parazite care, în unele cazuri, pot depăși

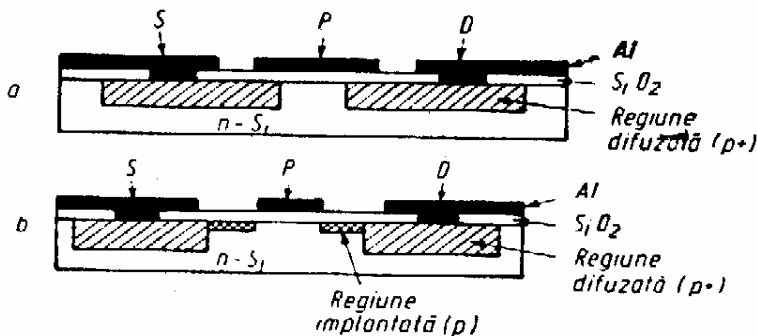


Fig. XIII.31. Secțiunea transversală în tranzistorul MOS obținut prin tehnologia difuziei (a) și prin metoda implantării (b)

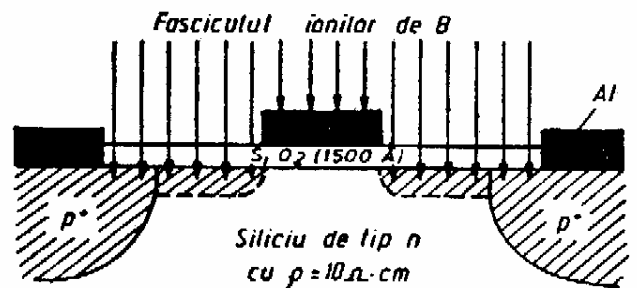


Fig. XIII.32. Autopoziționarea în procesul de obținere a tranzistoarelor MOS prin metoda implantării

capacitatea porții. Utilizarea implantării ionice înlătură aceste neajunsuri (fig. XIII.31 b).

Tehnologia de fabricare a tranzistoarelor MOS prin metoda implantării ionice este descrisă în [31]. Avantajul deosebit pe care îl prezintă doparea prin implantare este ilustrat în figura XIII.32, unde se poate observa că pozițio-

narea electrodului porții se realizează cu o precizie foarte mare chiar în procesul de dopare. Electrocul porții trebuie să fie suficient de gros pentru a opri ionii de B. Pentru a obține rezultate bune, așa cum se arată în [31], grosimea electrodului porții trebuie să fie de aproximativ 4000 Å când implantarea B se face la energia $E=100$ keV și la temperatura țintei $T=475^{\circ}\text{C}$. Sursa și drena se obțin prin difuzie (regiunile p^+ în figura XIII.32), după care peste stratul de oxid cu o grosime de aproximativ 1500 Å se depune electrodul porții din Al. În continuare, urmează procesul de implantare a ionilor de B prin stratul de SiO_2 , când se realizează autopozitionarea electrodului porții.

Tranzistoarele MOS, obținute prin implantare, au capacitățile parazite mai mici cu aproape două ordine de mărime decât la tranzistoarele similare, fabricate prin tehnologia difuziei. Mai prezintă avantajul că funcționează la frecvențe mai înalte și au curenții de scurgere de cinci ori mai mici. Zgomotul la tranzistoarele MOS implantate este mai mare decât la cele difuzate. Acest lucru se poate datora defectelor structurale care se formează în timpul implantării. Electrozii de Al nu permit tratamente termice la temperaturi mai mari de 550°C . Pentru a putea ridica temperatura de tratament termic pentru realizarea electrozilor ar trebui alese metale cu puncte de topire în domeniul temperaturilor mai mari.

Implantarea ionică este utilizată pentru realizarea tranzistoarelor MOS în diferite tipuri de circuite integrate și a dispozitivelor cu transfer de sarcină spațială. Controlul riguros al dopării prin implantare permite realizarea tranzistoarelor MOS complementare [27], care intră în componența circuitelor integrate utilizate în calculatoare sau în ceasurile electronice.

Realizarea dispozitivelor prin metoda implantării în materiale semiconductoare binare este încă la început, iar rezultatele obținute pînă în prezent sînt promițătoare. De exemplu, în [33] este descrisă obținerea tranzistoarelor cu efect de cîmp pe bază de GaAs. Acest tip de tranzistoare, avînd ca poartă o barieră de tip Schottky, înainte se obțineau prin creșterea epitaxială a unui strat de rezistivitate mică pe substrat de GaAs izolator. Această tehnologie prezenta dezavantajele că straturile epitaxiale nu erau omogene în grosime, iar reproductibilitatea nivelului de dopare era slabă. Aceste dificultăți majore sînt înlăturate în cazul dopării prin implantare de ioni.

În figura XIII.33 a este prezentată construcția unui astfel de tranzistor obținut prin tehnologia implantării. Canalul de tip n se realizează prin implantarea ionilor S^+ cu $\Phi=10^{12}$ ioni/ cm^2 și $E=150$ keV și apoi cu $\Phi=5 \cdot 10^{12}$ ioni/ cm^2 și $E=30$ keV în ținta de GaAs sub unghiul $\theta=7^{\circ}$ față de direcția cristalografică $\langle 111 \rangle$. După un tratament termic la $T=800^{\circ}\text{C}$, timp de 20

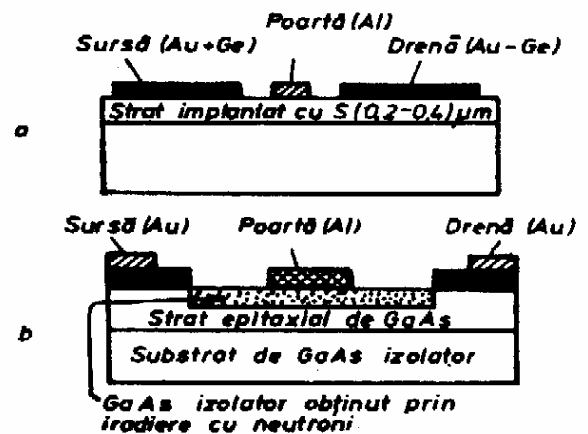


Fig. XIII.33. Construcția tranzistoarelor cu efect de câmp pe bază de GaAs, în cazul când poarta este o barieră Schottky (a) și în cazul când stratul de dielectric al porții se obține prin bombardarea cu neutroni (b)

minute, se formează un strat conductor cu grosimea de $0,25 \mu\text{m}$ și o concentrație a purtătorilor de sarcină egală cu 10^{17}cm^{-3} . Contactele pentru sursă și drenă sînt realizate prin evaporarea aliajului $\text{Au}+\text{Ge}$, iar electrodul porții — prin evaporarea Al. Lățimea electrodului porții se poate varia în procesul tehnologic între 2 și $63 \mu\text{m}$.

Tranzistoarele fabricate prin această tehnologie funcționează în domeniul zecilor de GHz, avind parametri mult superiori tranzistoarelor similare, obținute prin metoda creșterii epitaxiale.

Prin acțiunea neutronilor asupra stratului epitaxial crescut la suprafața substratului de GaAs izolator se poate realiza un strat subțire cu rezistivitate mare, care se poate utiliza ca strat de dielectric pentru fabricarea tranzistoarelor cu efect de câmp (fig. XIII.33 *b*). Grosimea canalului se poate controla modificând energia neutronilor în fasciculul de iradiere.

Utilizarea implantării ionice în tehnologia planară deschide largi perspective, atât pentru îmbunătățirea parametrilor dispozitivelor clasice, cât și pentru realizarea unor noi dispozitive.

BIBLIOGRAFIE

- [1] J. W. Mayer, L. Eriksson, J. A. Davis. *Ion Implantation in Semiconductors*. Academic Press, New York—London, 1970.
- [2] J. Lindhard, M. Scharff. *Phys. Rev.* **124**, 1961, p. 128.
- [3] L. Lindhard, M. Scharff, H. Schiott. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33**, nr. 14, 1963.
- [4] E. I. Zorin, P. V. Pavlov, D. I. Tetelbaum. *Ionnoe leghirovanie poluprovodnikov*. Moskva, Energhia, 1975.
- [5] H. E. Schiott. *Can. J. Phys.* **46**, 1968, p. 449.
- [6] D. Powers, W. K. Chu, P. D. Bourland. *Phys. Rev.* **165**, 1968, p. 376.
- [7] J. Lindhard. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **34**, No. 14, 1965.
- [8] P. L. Hemment, P. R. Stevens. *J. Appl. Phys.* **40**, 1969, p. 4893.
- [9] P. Sigmund. *Appl. Phys. Letters.* **14**, 1969, p. 114.
- [10] P. Sigmund, M. T. Matthies, D. L. Phillips. *Rad. Effects.* **11**, 1971, p. 39.
- [11] B. L. Crowder, R. S. Title. *Rad. Effects.* **6**, 1970, p. 63.
- [12] J. W. Mayer, L. Eriksson, S. T. Picraux, J. A. Davis. *Can. J. Phys.* **46**, 1968, p. 663.
- [13] L. Eriksson, S. A. Davis, N. Johansson, J. W. Mayer. *J. Appl. Phys.* **40**, 1969, p. 842.
- [14] R. L. Minear, D. G. Nelson, J. F. Gibbons, *J. Appl. Phys.* **43**, 1972, p. 3468.
- [15] B. I. Boltaks. *Difuziia v poluprovodnikah*. Izd. Fiz. Mat., Moskva, 1961.
- [16] S. Namba, K. Masuda, K. Gamo, A. Doi, S. Ishihara, I. Kimura. *Rad. Effects.* **6**, 1970, p. 115.
- [17] D. E. Davies. *Solid-State Electron.* **13**, 1970, p. 229.
- [18] G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, M. A. Wilkins. *Can. J. Phys.* **46**, 1968, p. 587.
- [19] G. Schwarz, M. Trapp, R. Schimko, G. Butzke, K. Rogge. *Phys. Stat. Sol. (1)*. **17**, 1973, p. 653.
- [20] V. G. K. Reddi, A. Y. C. Yu. *Solid-State Technology.* **15**, 1972, p. 35.
- [21] R. Baron, G. A. Shifrin, O. J. Marsh. *J. Appl. Phys.* **40**, 1969, p. 3702.
- [22] R. L. Petritz. *Phys. Rev.* **110**, 1958, p. 1254.
- [23] L. J. van der Pauw. *Philips Res. Rept.* **13**, 1958, p. 1.
- [24] O. S. Marsh, R. Baron, G. A. Shifrin, J. W. Mayer. *Appl. Phys. Letters.* **13**, 1968, p. 199.
- [25] B. J. Smith, J. Stephen. *Rad. Effects.* **14**, 1972, p. 181.
- [26] J. C. Irvin. *Bell System Technic. J.* **41**, 1962, p. 387.

- [27] H. G. Dill, R. M. Finnila, A. M. Leupp, T. N. Toombs. *Solid-State Technology*. **15**, 1972, p. 27.
- [28] *Applications of Ion Beams to Semiconductor Technology*. Editor P. Glotin, Editions Ophrys Paris, 1967.
- [29] P. V. Pavlov, V. K. Vasiliev, V. G. Volodko. *Izvestiia Vuzov-Radioelektronika*, **14**, 1971, p. 1353.
- [30] T. Abe, K. Fujinuma, T. Sakamoto. *Toshiba Rev.* Nr. **47**, 1970, p. 22.
- [31] R. W. Bower, H. G. Dill, K. G. Aubuchon. *IEEE Trans. Electron Devices*. **ED-15**, 1968, p. 757.
- [32] R. G. Hunsperger, N. Hirsch. *Electronics Letters*. **9**, 1973, p. 577.
- [33] B. P. Pruniaux, S. C. North, C. L. Miller. *Compensation of n-Type GaAs by Proton Bombardment*. În culegerea *Ion Implantation in Semiconductors*. Berlin—Heidelberg—New York, Springer Verlag, 1971, p. 212.

CAPITOLUL XIV

ELEMENTE DISCRETE
ÎN CIRCUITELE INTEGRATE

Elementele discrete din circuitele integrate se împart în active (diode, tranzistoare, diode tunel, tiristoare etc.) și pasive (linii de conexiune, rezistoare, condensatoare, bobine etc.). Modul în care sînt construite și conectate atât elementele active cît și cele pasive determină în ultimă instanță tipul de circuite integrate. Delimitarea în elemente active și pasive este evidentă în cazul circuitelor integrate hibride, unde elementele pasive și conexiunile se realizează pe baza straturilor subțiri evaporate în vid, iar ca elemente active se folosesc dispozitivele discrete cu semiconductori. În cazul circuitelor integrate construite la suprafața semiconductorului și în volum, clasificarea elementelor în active și pasive are un caracter convențional. De multe ori, în aceste circuite integrate, funcțiile elementelor pasive sînt îndeplinite de elemente active și invers.

În continuare, vom analiza principiile de funcționare și particularitățile constructive ale elementelor pasive și active în circuitele integrate.

14.1. REZISTOARE

În funcție de procedeul constructiv cît și al materialelor utilizate, rezistoarele se împart în mai multe categorii : rezistoare peliculare, rezistoare difuzate și rezistoare pe bază de joncțiuni $p-n$.

14.1.1. REZISTOARE PELICULARE

Principalul parametru cu ajutorul căruia sînt caracterizate proprietățile conductive ale rezistoarelor peliculare poartă denumirea de *rezistență specifică de suprafață a stratului* și este definită ca fiind rezistența unei suprafețe pătrate de strat, cu conexiuni electrice la două laturi opuse ale pătratului. Dacă folosim noțiunea de *rezistență specifică de volum* ρ_v , atunci rezistența unei pelicule de formă dreptunghiulară cu laturile l și d și grosimea a e te dată de :

$$R = \rho_v \frac{l}{da} \quad (\text{XIV.1})$$

Aceeași rezistență poate fi exprimată în funcție de rezistența specifică a stratului :

$$R = \rho_s \frac{l}{d} \quad (\text{XIV.2})$$

unde $\rho_s = \rho_v/a$;

Rezistența specifică de volum se măsoară în $\Omega \cdot \text{cm}$, iar rezistența specifică de suprafață a stratului în Ω . Pentru a deosebi rezistența R de rezistența specifică de suprafață a stratului ρ_s , dimensiunile acestui parametru se scriu de obicei Ω/\square sau mai pe scurt Ω/\square . Cuvîntul pătrat subliniază faptul că rezistența nu depinde de dimensiunile pătratului.

Două tipuri constructive de rezistoare sînt arătate în figura XIV.1. Proprietățile rezistoarelor depind atît de factorii geometrice cît și de condițiile tehnologice de realizare sau de natura materialelor alese pentru suport și stratul

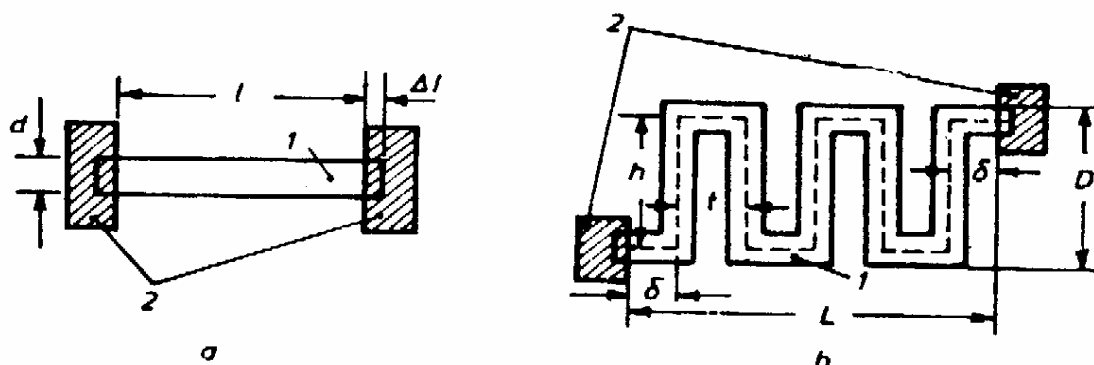


Fig. XIV.1. Tipuri constructive de rezistoare peliculare :
1 — straturi rezistive; 2 — contacte metalice

rezistor. Rezistivitatea specifică și stabilitatea în timp sînt doi parametri care interesează în mod deosebit în tehnologia rezistoarelor peliculare. Materialul utilizat pentru realizarea peliculelor rezistive trebuie să asigure obținerea unor rezistoare stabile în timp și cu o stabilitate termică bună, adică coeficientul termic al rezistenței (CTR) trebuie să fie mic. În tabelul XIV.1 sînt date caracteristicile cîtorva materiale utilizate pentru construirea rezistoarelor peliculare.

Tabelul XIV.1

Materialul	Gama rezistențelor specifice de suprafață, Ω/\square	Coeficientul termic al rezistenței, $10^3 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Aur	5—10	3 000
Platină	15—20	3 000
Titan	50—100	700
Nitrura de tantal	50—100	100
20 % Cr + 80 % Ni	10—400	50—500
Carbon	$10-10^7$	—
Wolfraam	10^2-10^4	100
SnO ₂	$10-10^3$	250

Coeficientul termic al rezistorului se definește prin relația :

$$\alpha_R = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\rho_s} \cdot \frac{d\rho_s}{dT} \quad (\text{XIV.3})$$

Pentru o variație lineară a rezistenței cu temperatura, formula (XIV.3) se poate scrie astfel :

$$\alpha_R = \frac{1}{R_1} \cdot \frac{R_2 - R_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{XIV.4})$$

unde $R_{1,2}$ reprezintă valorile rezistenței la temperaturile T_1 și respectiv, T_2 .

Pentru rezistoare se mai definesc o serie de coeficienți pentru caracterizarea acțiunii umidității, tensiunii aplicate, îmbătrînirii etc. Acești coeficienți au expresii de forma

$$K = \frac{R_2 - R_1}{R_1} = \frac{\Delta R}{R_1} \cdot 100\% \quad (\text{XIV.5})$$

unde R_1 este valoarea inițială a rezistenței, iar R_2 este valoarea rezistenței la sfârșitul încercării la care a fost supus rezistorul.

Rezistoarele peliculare constau dintr-o peliculă rezistivă, de grosimi cuprinse între 10^{-3} și $10^2 \mu\text{m}$, depusă pe un substrat izolator. Aceste mărimi au un caracter orientativ, deoarece parametrii rezistoarelor sînt determinați în mare măsură de procedeul obținerii peliculelor rezistive și de tehnologia prelucrărilor termice. Valorile nominale ale rezistoarelor depind atît de structura stratului și de natura materialului din care sînt realizați, cît și de condițiile de prelucrare termică. Parametrii tehnologici determină structura rezistorului care, în ultimă instanță, dictează mecanismul de conducție.

Rezistoarele peliculare din metale trebuie să aibă o structură monocristalină. Straturile subțiri cu o grosime mai mică de $10 \mu\text{m}$, de regulă, au o structură granulară, fiind formate din microcristalite. Rezistoarele construite din astfel de straturi au un coeficient de stabilitate termică ridicat și nu sînt stabile în timp. În practică, grosimea stratului subțire metalic trebuie să fie mai mare de $50 \mu\text{m}$; chiar în aceste condiții, trebuie luate măsuri de precauție pentru obținerea unor straturi cît mai curate și cu o structură cristalină cît mai bună.

Pentru construirea rezistoarelor peliculare se utilizează pe scară largă cromul, nichelul, titanul, wolframul, diferite aliaje (de exemplu, crom+nichel) sau oxizii diferitelor metale. Foarte des, pentru realizarea rezistoarelor peliculare se utilizează aliajul crom+nichel sau tantalul. Aceste rezistoare au o bună stabilitate în timp și o variație slabă cu temperatura. Rezistoarele peliculare din Cr+Ni se obțin prin evaporarea aliajului la temperatura de $1\ 600^\circ\text{C}$. Mai întii, se evaporă Cr care asigură o adeziune mecanică bună cu suportul condensor. Pentru stabilizarea valorii rezistoarelor, acestea sînt încălzite la temperatura de 350°C , în vid, timp de $30 \div 60$ minute. Straturile subțiri din Cr+Ni pot avea rezistența specifică cuprinsă între 50 și $300 \Omega/\square$. Valorile maxime ale rezistoarelor din Cr+Ni pot atinge $50 \text{ k}\Omega$. Coeficientul termic α_R al acestor rezistoare, în funcție de structură și de compoziția în procente a Cr și Ni, poate fi atît pozitiv cît și negativ.

Rezistoarele din tantal se obțin prin metoda pulverizării catodice în atmosferă de gaz rar. Stratul subțire astfel obținut este supus unui proces de oxidare anodică, în urma căruia metalul se acoperă cu un strat subțire de Ta_2O_5 care este un bun izolator și protejează metalul de umiditate sau de alți factori externi. Oxidarea anodică reduce din grosimea stratului de metal și în felul acesta se poate realiza un control mai precis al valorii rezistoarelor. Rezistoarele din Ta se caracterizează printr-o mare stabilitate în timp și au un coeficient de instabilitate termică redus ($\approx 10^{-4}, ^\circ\text{C}^{-1}$).

Pentru realizarea rezistoarelor peliculare în circuitele integrate, prezintă un deosebit interes oxizii unor metale, de exemplu, SnO_2 . În stare pură, bioxidul de staniu este un izolator cu energia de activare de ordinul a $3,6 \text{ V}$ și cu rezistivitatea cuprinsă între 10^{10} și $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Straturile subțiri de SnO_2 se obțin pe suprafața suportilor dielectrice prin reacții chimice din vapori de biclorură de staniu (SnCl_2) încălziți pînă la 450°C sau din tetraclorură de staniu (SnCl_4) pulverizată sub formă de soluție pe suportî încălziți pînă la 600°C . Rezistoarele din bioxid de staniu se mai pot realiza prin evaporare în

vid sau prin pulverizare catodică reactivă a Sn în atmosferă de oxigen. În aceste condiții se obține bioxid de staniu cu vacanțe de oxigen care dau o conducție de tip n . Pentru controlul conducției electronice a straturilor subțiri de SnO_2 , acestea se dopează cu impurități donoare (de exemplu, Sb) sau acceptoare (de exemplu, In). În funcție de condițiile tehnologice, se pot obține straturi subțiri din SnO_2 care au o rezistență specifică de suprafață ρ_s , cuprinsă între 10 și $10^3 \Omega/\square$ și un coeficient de stabilitate termică α_R cuprins între $2 \cdot 10^{-4}$ și $10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Este interesant de remarcat faptul că straturile de SnO_2 sînt ușor de prelucrat prin tehnica fotolitografică și că au o bună aderență la substraturi dielectrice sau metalice.

Proiectarea rezistoarelor pentru circuitele integrate începe cu analiza valorilor nominale, a stabilității necesare în timp, a coeficienților de stabilitate termică α_R etc., cu scopul construirii tuturor rezistoarelor într-un singur ciclu tehnologic și din același material. Dacă acest lucru nu este posibil, atunci rezistoarele se împart în diferite grupe care se pot construi în câteva etape. Pentru rezistoarele din fiecare grupă, se determină rezistența specifică, de suprafață ρ_s , și puterea de disipare raportată la unitatea de suprafață. Suprafața rezistorului se găsește din condiția :

$$\{ S_R = ld \geq \frac{P}{P_0} \quad (\text{XIV.6})$$

unde P este puterea disipată pe rezistor în regim de lucru. Luînd semnul egal în (XIV.6) și utilizînd relația (XIV.2), pentru lățimea și respectiv, lungimea rezistorului găsim formulele :

$$d = \sqrt{\frac{\rho_s P}{R P_0}}; \quad l = \sqrt{\frac{P R}{P_0 \rho_s}}. \quad (\text{XIV.7})$$

Dacă în urma calculelor, pentru lățimea rezistorului se obține $d < d_{\min} = 100 \mu\text{m}$, ceea ce nu se poate realiza tehnologic, atunci se ia $d = d_{\min} = 100 \mu\text{m}$ și se determină lungimea rezistorului din formula :

$$l = \frac{P}{P_0 d_{\min}}. \quad (\text{XIV.8})$$

Dacă lungimea l a rezistorului depășește dimensiunile lineare ale substratului, atunci se alege o configurație mai complicată, de exemplu, în formă de zigzag, ca în figura XIV.1.

Folosind notațiile din figura XIV.1 b și notînd cu n numărul de coturi ale liniei în formă de zigzag, putem calcula suprafața rezistorului. Înainte de calcul se dă lungimea l , lățimea d a stratului și numărul n , iar elementele δ , t și h se aleg din condițiile : $\delta \geq 5d$, $t \geq 3d$, $h = (l - 2d - nt) / (n + 1)$. Lungimea L și lățimea D a suprafeței ocupate de rezistor se pot exprima prin :

$$L = 2\delta + nt, \quad D = h + d, \quad (\text{XIV.9})$$

iar aria suprafeței prin :

$$S_R = LD = \frac{[l - (2\delta + nt) + d(n + 1)](2\delta + nt)}{(n + 1)}. \quad (\text{XIV.10})$$

Să calculăm, de exemplu, configurația rezistorului cu datele inițiale $R=100 \text{ k}\Omega$, $P=0,1 \text{ W}$, $\rho_s=100 \Omega$, $P_0=1 \text{ W/cm}^2$. Utilizând relațiile (XIV.1—XIV.7) obținem :

$$d = \sqrt{\frac{100 \cdot 0,1}{100 \cdot 10^3 \cdot 1}} = 0,01 \text{ cm}; \quad l = \sqrt{\frac{0,1 \cdot 100 \cdot 10^3}{1 \cdot 100}} = 10 \text{ cm}.$$

Dacă alegem : $\delta=5d=0,05 \text{ cm}$; $l=3d=0,03 \text{ cm}$; $n=9$, atunci $h=0,963$; $L=0,37 \text{ cm}$; $D=1,063 \text{ cm}$; $S_R=L \times D=0,393 \text{ cm}^2$.

14.1.2. REZISTOARE DIFUZATE

În circuitele integrate realizate pe substrat semiconductor, rezistoarele se construiesc într-un strat subțire din regiunea suprafeței, utilizând metoda difuziei locale prin fereastra unei măști de formă dreptunghiulară sau de altă formă (zigzag). Lungimea deschiderii în mască este de ordinul a câtorva zecimi de mm, iar lățimea ei este de ordinul a câtorva zeci de μm .

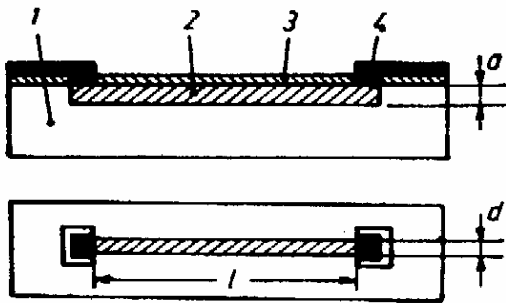


Fig. XIV.2. Representarea schematică a rezistorului difuzat :

- 1 — substrat semiconductor de tip n ;
- 2 — stratul rezistiv de semiconductor;
- 3 — peliculă de SiO_2 pentru protecția rezistorului;
- 4 — contacte electrice pentru conectarea rezistorului cu alte elemente ale circuitului.

Reprezentarea schematică a unui rezistor difuzat este arătată în figura XIV.2. Dacă substratul semiconductor este de tip n , atunci prin difuzie se creează în regiunea suprafeței o regiune de tip p . Joncțiunea $p-n$ astfel formată izolează rezistorul (ce urmează a fi construit în regiunea suprafeței semiconductorului). Stratul rezistiv de semiconductor este protejat printr-o peliculă subțire de SiO_2 obținută prin oxidarea Si . În această peliculă se fac apoi ferește pentru scoaterea contactelor electrice de la rezistor sau pentru conectarea lui la alte elemente ale circuitului integrat. Grosimea stratului rezistiv, de obicei, nu depășește $1,5 - 2 \mu\text{m}$.

Din aceste motive, este utilă în calcule utilizarea rezistenței specifice de suprafață a stratului ρ_s , măsurată în Ω/\square . Impuritățile difuzate, de regulă, au o distribuție neuniformă în adâncimea stratului rezistiv și ca urmare, se introduce rezistența mediată a stratului rezistiv, definită prin relația :

$$\bar{\rho}_s = \frac{\bar{\rho}_v}{a} \tag{XIV.11}$$

unde a este grosimea stratului rezistiv, iar $\bar{\rho}_v$ este rezistivitatea stratului, mediată pe volumul acestuia.

Întotdeauna, procesul de formare a straturilor rezistive în circuitele integrate are loc concomitent cu formarea altor elemente, de exemplu, a emitorului sau a bazei tranzistoarelor bipolare. Din aceste motive, există unele limitări în ce privește valoarea lui ρ_s , iar pentru obținerea unei valori necesare R a rezistorului se modifică numai raportul dintre lungimea și lățimea stratului rezistiv, conform relației:

$$R = \bar{\rho}_s \cdot \frac{l}{d} \tag{XIV.12}$$

Lățimea minimă a stratului rezistor este limitată de rezoluția aparatelor optice utilizate pentru obținerea circuitelor integrate și este de ordinul a

10–12 μm . Pentru exemplificare, să calculăm dimensiunile geometrice pentru rezistorul $R=8\text{ k}\Omega$, când $\rho_s=200\ \Omega$. Dacă se consideră $d=20\ \mu\text{m}$, atunci lungimea rezistorului este :

$$l = d \cdot \frac{R}{\rho_s} = 20 \cdot 10^3 \cdot \frac{8 \cdot 10^2}{200} = 0,8\ \text{mm}.$$

În circuitele integrate pe bază de tranzistoare bipolare, rezistoarele sînt realizate în stratul epitaxial. O secțiune transversală într-un astfel de rezistor este arătată în figura XIV.3 a. Pe substratul 1 de Si cu conducție de tip p se crește epitaxial un strat de Si de tip n puternic dopat. După aceasta, se realizează o difuzie în stratul epitaxial printr-o mască care are forma rezistorului. Apoi se oxidează suprafața plachetei și se fac ferestre în stratul de SiO_2 pentru scoaterea contactelor electrice ale rezistorului.

Un astfel de rezistor reprezintă un sistem destul de complicat al cărui circuit echivalent este prezentat în figura XIV.3 b. În afară de rezistența

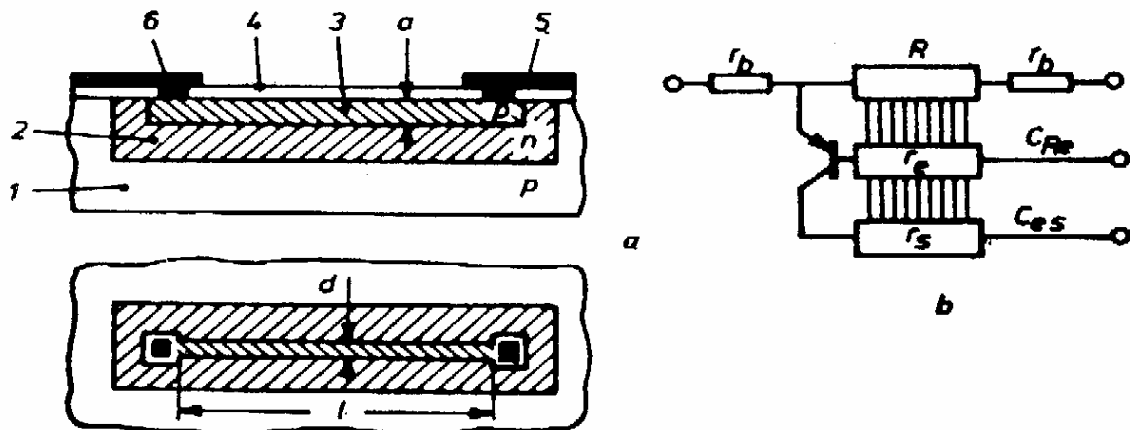


Fig. XIV.3. Schema rezistorului pe bază de structuri bipolare (a) și circuitul echivalent (b) :

1 — substratul; 2 — strat epitaxial; 3 — stratul rezistiv; 4, 5 — peliculă de SiO_2 ; 6 — contactele metalice ale rezistorului

serie R , sistemul mai conține două rezistențe serie r_b care reprezintă rezistențele contactelor ohmice ale stratului rezistiv cu straturile metalice și încă două rezistențe r_e și r_s care reprezintă rezistența distribuită a stratului epitaxial și a substratului semiconductor.

Conducția semiconductorului pe porțiunea dintre stratul rezistiv 3 și substratul 1 (fig. XIV.3 a) schimbă de polaritate, și sistemul de straturi cu tipuri de conducție care se succed formează un tranzistor $p-n-p$. Rezistențele R , r_e și r_s , împreună cu capacitățile joncțiunilor $p-n$, (C_{Re} și C_{es}), formează un sistem RC distribuit pe grosimea plachetei de semiconductor. Ordinul de mărime al parametrilor din circuitul echivalent (fig. XIV.3 b) este următorul : $r_b \approx 1 \div 5\ \Omega$; $r_e \approx 40 \div 100\ \Omega$; $r_s \approx 4 - 10\ \Omega$; $C_{Re} \approx 3 \div 15\ \text{pF}$; $C_{es} \approx 10 \div 20\ \text{pF}$, iar coeficientul de amplificare în curent al tranzistorului parazit este $\beta \approx 0,5 \div 6$. Capacitățile distribuite C_{Re} și C_{es} șuntează rezistoarele și ca urmare, valorile efective ale rezistoarelor difuzate scad odată cu creșterea frecvenței de lucru. Frecvența limită de lucru depinde de mulți factori printre care și de potențialul la care se află stratul epitaxial. Tehnologiile actuale permit realizarea rezistoarelor pentru circuite integrate cu semiconductori care funcționează normal la câteva zeci de MHz.

Substratul circuitului integrat se află la potențialul zero, iar potențialul rezistorului, în funcție de situația concretă, poate fi pozitiv sau negativ. În

primul caz, curentul de scurgere de la stratul rezistiv spre stratul epitaxial poate crește rapid odată cu potențialul. Pentru a reduce acest curent la minim, stratul epitaxial trebuie pus la un potențial pozitiv mai mare decât cel al rezistorului, iar pentru acest scop, stratul epitaxial este prevăzut cu un electrod special.

Pe calea difuziei impurităților acceptoare în Si de tip n se pot realiza structuri rezistive cu $\bar{\rho}_s$ de la 10 la 600 Ω/\square . În cazul difuziei impurităților donoare, limita inferioară poate fi coborâtă pînă la 2÷3 Ω/\square . Valorile nominale ale rezistoarelor care se realizează actualmente în circuitele integrate sînt cuprinse între 2 și 400 k Ω . Acest domeniu de rezistoare acoperă necesitățile pentru realizarea circuitelor integrate cu funcționalități prestabilite. Elementele rezistive în circuitele integrate cu semiconductori ocupă cam 25–40% din suprafața totală a substratului.

14.1.3. REZISTOARE PE BAZĂ DE JONCȚIUNI $p-n$

Elementele active în circuitele integrate se pot realiza cu o mare densitate pe unitatea de suprafață (pînă la 100/mm²). În schimb, realizarea elementelor pasive întîmpină unele dificultăți care, în multe situații, pot fi depășite prin utilizarea elementelor active pe bază de structuri $p-n$.

Toate cazurile de utilizare a elementelor active ca elemente pasive pot fi grupate în două categorii. Prima categorie cuprinde elementele active care îndeplinesc rolul de condensatoare sau de rezistoare nereglabile. De exemplu, o structură $p-n-p$ sau $n-p-n$ poate prelua funcția unui rezistor de sarcină, iar o joncțiune $p-n$ polarizată invers poate avea rolul de capacitate într-un circuit. Calitativ, caracteristicile unor astfel de „elemente pasive” sînt sub nivelul elementelor pasive, dar dacă în circuit nu este necesară o stabilitate foarte mare a parametrilor, aceste structuri sînt foarte avantajoase din punct de vedere tehnologic.

În a doua categorie de elemente active utilizate ca elemente pasive în circuite intră elementele cu parametri nominali de funcționare reglabili. Parametrii de calitate, în acest caz, de multe ori pot depăși pe cei ai elementelor pasive. De exemplu, un tranzistor MOS utilizat ca rezistor variabil, în multe situații depășește, din punct de vedere calitativ, parametrii de stabilitate ai unui rezistor difuzat sau pelicular.

Foarte des, în circuitele integrate se utilizează dependența capacității unei joncțiuni $p-n$ de tensiunea aplicată. Limitele între care poate varia capacitatea joncțiunii cu tensiunea de polarizare depind atât de tipul joncțiunii cît și de materialul semiconductor din care aceasta este realizată (de obicei, între limitele 5÷10 pînă la 30÷40 pf). Neajunsul major al utilizării elementelor active în calitate de elemente pasive constă în dependența nelineară a valorilor lui R și C de tensiunea de polarizare.

14.2. CONDENSATOARE

14.2.1. CONDENSATOARE PELICULARE

Din punct de vedere constructiv, condensatoarele peliculare sînt ușor de realizat în circuitele integrate. Problema importantă constă în alegerea materialului dielectric cu proprietăți corespunzătoare. Principalii parametri ai

dielectricilor care interesează în construcția condensatoarelor peliculare sînt : constanta dielectrică, pierderile dielectrice, coeficientul termic al capacității (CTC), cîmpul electric critic la care are loc străpungerea dielectricului (E_D) și nelinearitatea capacității. Cîteva caracteristici ale dielectricilor utilizați pentru construirea condensatoarelor peliculare sînt prezentate în tabelul XIV.2.

Tabelul XIV.2

Materialul	ϵ	Capacitatea specifică $C_0, \mu\text{F}/\text{cm}^2$	CTC $\cdot 10^6,$ K^{-1}	$\text{tg } \delta$	$E_D, \text{kV}/\text{mm}$
SiO_2	4—6	0,003—0,05	100	0,01—0,02	10—100
TiO_2	40—60	0,1	300	0,02—0,05	—
Ta_2O_5	25	0,603—0,4	250	0,005—0,009	30—40
Al_2O_3	6—9	0,01—0,4	—	—	10—80
Sb_2S_3	18—21	0,1	—	—	2—10

Pentru ca condensatoarele să ocupe o suprafață cît mai mică, constanta dielectrică ϵ a materialului trebuie să fie cît mai mare, iar pierderile cît mai mici în domeniul frecvențelor de lucru. Valorile tipice ale tangentei unghiului de pierderi se află între limitele 0,01—0,08.

Un condensator pelicular constă din două pelicule conductoare (metalice) separate printr-un strat de dielectric (fig. XIV.4). Alegerea materialului dielectric, pe lîngă parametrii fizici, mai este determinată și de particularitățile proceselor tehnologice și în special, de natura materialului din care se realizează plăcile condensatorului. De exemplu, la condensatoarele din Ta_2O_5 , ambele plăci se realizează din straturi subțiri de Ta obținute prin pulverizare catodică. Pe substratul de ceramică se depune stratul de Ta pe care se crește un strat de Ta_2O_5 prin metoda oxidării anodice. Deoarece în procesul oxidării, grosimea stratului de Ta scade și rezistivitatea ρ_s poate crește, acesta se alege suficient de gros ($> 500 \text{ nm}$). Printr-un al doilea proces de pulverizare catodică se depune peste stratul de Ta_2O_5 , a doua placă a condensatorului. Deoarece constanta dielectrică a Ta_2O_5 este destul de mare (≈ 25), se pot obține astfel condensatoare cu capacitatea specifică $C_0 = 4000 \text{ pF}/\text{mm}^2$ și cu un coeficient de temperatură al capacității $\approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Tensiunea de lucru a acestor capacități, de regulă, nu depășește $10 \div 12 \text{ V}$. De multe ori, ca plăci pentru condensatoarele peliculare se utilizează straturile subțiri de Al, iar stratul de dielectric în acest caz este Al_2O_3 crescut pe pelicula de Al prin metoda oxidării anodice. Condensatoarele cu dielectric din Al_2O_3 funcționează la tensiuni destul de mari (de ordinul a 60 V), dar capacitatea lor specifică este ceva mai mică ($500 - 800 \text{ pF}/\text{mm}^2$).

După alegerea materialului pentru construcția condensatorului pelicular se pune problema determinării dimensiunilor lineare și a grosimii stratului de

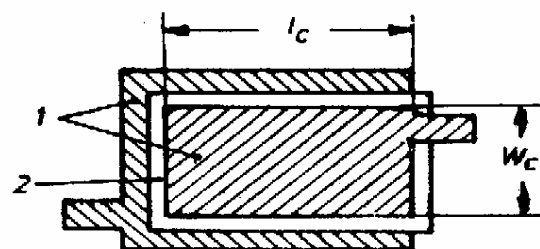


Fig. XIV.4. Condensator pelicular :

1 — plăcile condensatorului; 2 — stratul de dielectric

dielectric. Dacă S_c este suprafața activă a condensatorului, iar d_e este grosimea stratului de dielectric, atunci formula obișnuită pentru capacitate,

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{S_c}{d_e}, \quad (\text{XIV.13})$$

rămîne valabilă cînd

$$l_c \gg d_e; w_c \gg d_e.$$

În aceste condiții, efectele de margine se pot neglija, iar capacitatea specifică a condensatorului se poate exprima astfel :

$$C_0 = \frac{C}{S_c} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}{d_e}. \quad (\text{XIV.14})$$

Grosimea necesară a stratului de dielectric se alege cunoscînd tensiunea de lucru a condensatorului și cîmpul electric de străpungere E_D a dielectricului, care se poate exprima în funcție de tensiunea de străpungere U_c a condensatorului, conform relației :

$$E_D = (U_c/d_e). \quad (\text{XIV.15})$$

Condensatoarele peliculare se proiectează în așa fel încît tensiunea U_f pentru condensator în regim de funcționare să fie de $2 \div 3$ ori mai mică decît tensiunea de străpungere $U_c = d_e \cdot E_D$, adică :

$$U_f = \frac{U_c}{\delta_c}. \quad (\text{XIV.16})$$

unde $\delta_c = (2 \div 3)$. Din (XIV.15) și (XIV.16) obținem :

$$d_e = \delta_c \cdot \frac{U_f}{E_D}. \quad (\text{XIV.17})$$

Suprafața activă a condensatorului se obține din (XIV.13) și (XIV.14) :

$$S_c = \frac{C}{C_0} = l_c \cdot w_c.$$

Suprafața totală ocupată de condensator este ceva mai mare (fig. XIV.4).

Limitele superioare și inferioare ale valorilor capacităților condensatoarelor peliculare sînt determinate de natura materialelor utilizate și de procesele tehnologice utilizate pentru fabricarea lor și de regulă, sînt cuprinse între 0 pF și 0,25 μ F.

14.2.2. CONDENSATOARE MONOLITICE

În construcția circuitelor integrate monolitice, foarte des sînt utilizate condensatoarele cu o structură de tipul metal-dielectric-semiconductor (MOS) (fig. XIV.5). Pe substratul semiconductor de tip p se crește epitaxial stratul 1 de tip n și prin metoda difuziei locale se formează o regiune 2 de tip n^+ , care reprezintă placa inferioară a condensatorului. În procesul difuziei se crește și un strat 3, subțire, de SiO_2 la suprafață, peste care se depune o peliculă subțire 4 de Al și care constituie a doua placă a condensatorului. În stratul de SiO_2 se face o fereastră pentru scoaterea conexiunii metalice 5 de la placa n^+ a condensatorului. Grosimea minimă a stratului de SiO_2 cu o structură stabilă este

în jur de 50 nm. Valorile aproximative ale capacităților specifice ale condensatoarelor MOS sînt cuprinse între 500 și 800 pF/mm², iar coeficientul stabilității termice a capacității este cuprins în intervalul $(0,5 - 3) \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

În funcție de polaritatea tensiunii aplicate condensatorului MOS, concentrația purtătorilor de sarcină din regiunea suprafeței semiconductorului în contact cu SiO₂ poate crește sau scădea. În cazul formării unui strat semiconductor îmbogățit în purtători de sarcină, capacitatea condensatorului nu

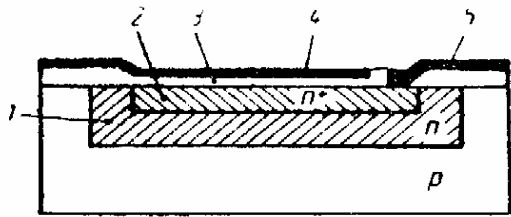


Fig. XIV.5. Condensator cu structură metal-dielectric-semiconductor :

1 — strat epitaxial; 2 — placa condensatorului de tip n^+ ; 3 — strat de dielectric (SiO₂); 4 — strat subțire de aluminiu; 5 — contact metalic pentru placa n^+ a condensatorului

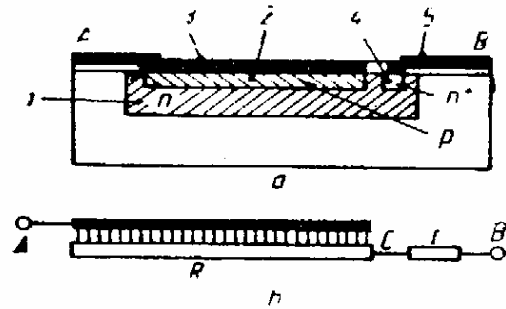


Fig. XIV.6. Construcția (a) și schema echivalentă (b) a condensatorului pe bază de joncțiune $p-n$:

1 — strat epitaxial; 2 — strat de tip p puternic dopat; 3 — electrod metalic; 4 — regiune puternic dopată de tip n^+ ; 5 — contact electric

se modifică odată cu modificarea tensiunii aplicate. Dacă se formează un strat de sărăcire, atunci, odată cu creșterea tensiunii aplicate, capacitatea condensatorului va scădea.

Foarte des în circuitele integrate sînt utilizate capacitățile date de joncțiunile $p-n$ formate între stratul epitaxial 1 și stratul difuzat local 2. O variantă posibilă de construcție a acestor capacități este arătată în figura XIV.6, unde este prezentat și circuitul echivalent al unui astfel de condensator. Stratul semiconductor de tip p puternic dopat și cu un strat metalic depus pe el formează placa de sus a condensatorului, iar stratul epitaxial de tip n formează placa rezistivă a condensatorului. Între aceste plăci se formează capacitatea C distribuită. Rezistența r (fig. XIV.6 b) este echivalentă cu rezistența contactului ohmic între stratul epitaxial 1 și stratul metalic 5 care conectează condensatorul la alte elemente ale circuitului. Dacă se neglijează influența substratului, atunci rezistența totală între terminalele condensatorului, 3 și 5, este dată de

$$Z = \sqrt{\frac{R}{i\omega C}} \operatorname{cth} \sqrt{i\omega C + r} \quad (\text{XIV.18})$$

unde R este rezistența distribuită a stratului epitaxial. Descompunînd $\operatorname{cth} \sqrt{i\omega C}$ în serie și reținînd numai primii doi termeni, obținem :

$$Z \simeq \frac{R}{3} + \frac{1}{i\omega C} + r. \quad (\text{XIV.19})$$

Din (XIV.19) rezultă că în serie cu capacitatea C este inclusă o rezistență, $[(R/3) + r]$, care alterează frecvența maximă de lucru a condensatorului.

Capacitatea condensatorului depinde de mărimea și polaritatea tensiunii aplicate joncțiunii $p-n$. Pentru micșorarea capacității parazite dintre stratul epitaxial și substratul semiconductor care formează o joncțiune $p-n$, este necesar ca aceasta să fie polarizată invers.

14.3. STRUCTURI RC CU PARAMETRI DISTRIBUIȚI

14.3.1. STRUCTURI RC PELICULARE

Folosind diferite combinații de straturi metalice și dielectrice se pot realiza multe tipuri de structuri RC cu parametri distribuiți. Din punct de vedere constructiv, structurile RC se deosebesc de condensatoarele peliculare prin faptul că una din plăcile condensatorului este prevăzută cu două terminale

electrice și este realizată dintr-un material cu rezistivitate mare. În figura XIV.7 sînt prezentate trei tipuri constructive de structuri RC cu parametri distribuiți. Ne vom opri mai în amănunt asupra structurii RC de formă dreptunghiulară din figura XIV.7 a.

Caracteristicile structurilor RC cu parametri distribuiți se deosebesc de cele ale circuitelor RC obișnuite. Acest lucru se poate observa din analiza funcționării lor în curent variabil, de frecvență ω . Analiza circuitelor RC cu parametri distribuiți se face prin analogie cu liniile de transmisie. Dacă R și C sînt rezistența stratului și respectiv, capacitatea

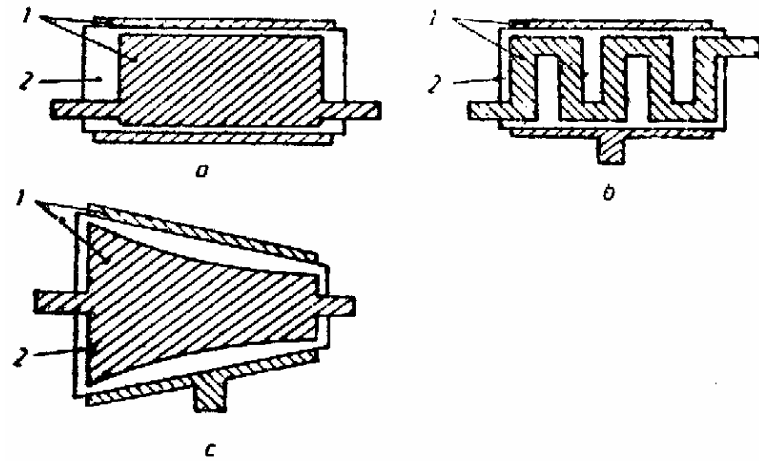


Fig. XIV.7. Diferite tipuri constructive de structuri RC cu parametri distribuiți :
 a — structură RC de formă dreptunghiulară;
 b — structură RC în formă de zigzag; c — structură RC cu peliculă rezistivă exponențială
 (1 — strat metalic; 2 — strat de dielectric)

raportată la unitatea de lungime, atunci tensiunea U și curentul j în vecinătatea oricărui punct al structurii RC sînt date de ecuațiile :

$$\frac{du}{dx} = -Rj; \quad \frac{dj}{dx} = i\omega CU. \tag{XIV.20}$$

Din aceste ecuații obținem imediat :

$$\frac{d^2u}{dx^2} = i\omega RC U = \alpha^2 U, \tag{XIV.21}$$

unde

$$\alpha^2 = i\omega RC. \tag{XIV.22}$$

Rezolvînd ecuația (XIV.21), se obține :

$$U = A \exp(\alpha x) + B \exp(-\alpha x), \tag{XIV.23}$$

$$j = \frac{1}{Z_0} [-A \exp(\alpha x) + B \exp(-\alpha x)],$$

unde

$$Z_0 = \sqrt{\frac{R}{i\omega C}}. \quad (\text{XIV.24})$$

Așa cum se observă din figura XIV.8 au loc următoarele relații :

$$\begin{aligned} i(0) &= I_1; & i(l) &= -I_2; \\ U(0) &= U_1; & U(l) &= U_2. \end{aligned} \quad (\text{XIV.25})$$

Prin urmare :

$$\begin{aligned} U_1 &= A + B; & I_1 &= \frac{1}{Z_0} (-A + B); \\ U_2 &= A \exp(\alpha l) + B \exp(-\alpha l); \\ I_2 &= \frac{-1}{Z_0} [-A \exp(\alpha l) + B \exp(-\alpha l)]. \end{aligned} \quad (\text{XIV.26})$$

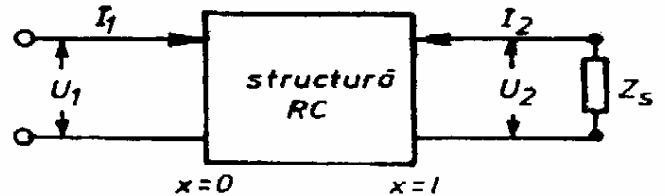


Fig. XIV.8. Reprezentarea unei structuri RC cu parametri distribuiți ca un cvadripol.

Din (XIV.26), după o serie de operații algebrice obținem :

$$U_1 = Z_0 \left(\text{cth } \alpha l \cdot I_1 + \frac{1}{\text{sh } \alpha l} \cdot I_2 \right); \quad I_1 = \frac{1}{Z_0} \left(\text{cth } \alpha l \cdot U_1 - \frac{1}{\text{sh } \alpha l} \cdot U_2 \right) \quad (\text{XIV.27})$$

$$U_2 = Z_0 \left(\frac{1}{\text{sh } \alpha l} \cdot I_1 + \text{cth } \alpha l \cdot I_2 \right); \quad I_2 = \frac{1}{Z_0} \left(-\frac{1}{\text{sh } \alpha l} \cdot U_1 + \text{cth } \alpha l \cdot U_2 \right).$$

Dacă la ieșirea cvadripolului format de structura RC avem sarcina Z_s , atunci :

$$U_2 = -Z_s I_2 \quad (\text{XIV.28})$$

și deci, din (XIV.27) obținem :

$$\begin{aligned} I_2 &= \frac{-I_1}{\text{ch } \alpha l + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R} \text{sh } \alpha l}; \\ U_s &= \frac{Z_s}{\text{sh } \alpha l} \cdot \frac{I_1}{\text{cth } \alpha l + \frac{\alpha}{R} \cdot Z_s}; \quad U_1 = \frac{R}{\alpha} \cdot \frac{1 + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R} \text{cth } \alpha l}{\text{cth } \alpha l + Z_s \cdot \frac{\alpha}{R}}. \end{aligned} \quad (\text{XIV.29})$$

Un parametru important al structurii RC este *coeficientul de transmisie al tensiunii*, care se definește prin relația :

$$k = \frac{U_2}{U_1} = \frac{1}{\text{ch } \alpha l + \frac{R}{Z_s} \cdot \frac{\text{sh } \alpha l}{\alpha}}. \quad (\text{XIV.30})$$

Dacă $Z_s \gg R$, atunci :

$$k \simeq \frac{1}{\text{ch } \alpha l} = \frac{1}{\text{ch } \theta}, \quad (\text{XIV.31})$$

unde $\theta = \alpha l$ și $\theta = \alpha$, pentru $l=1$.

Modulul coeficientului de transmisie descrește monoton de la $k=1$ la $k=0$. Prin urmare, structura RC analizată are o caracteristică în frecvență

specifică unui filtru de joasă frecvență. Dacă $l=1$, atunci $\alpha=\theta$ și relațiile (XIV.27) se pot scrie mai condensat :

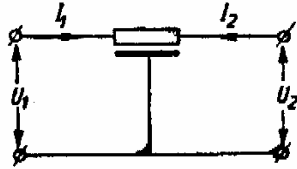
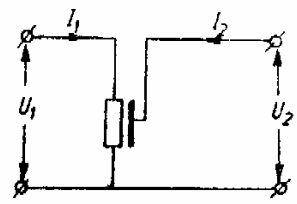
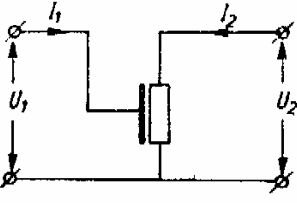
$$\hat{U}=\hat{Z}\cdot\hat{I}; \quad \hat{I}=\hat{Y}\cdot\hat{U} \quad (\text{XIV.32})$$

unde

$$\hat{U}=\begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \end{pmatrix}; \quad \hat{Z}=\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix} \text{cth } \theta & \frac{1}{\text{sh } \theta} \\ \frac{1}{\text{sh } \theta} & \text{cth } \theta \end{pmatrix}; \quad \hat{Y}=\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix} \text{cth } \theta & -\frac{1}{\text{sh } \theta} \\ -\frac{1}{\text{sh } \theta} & \text{cth } \theta \end{pmatrix}. \quad (\text{XIV.33})$$

În tabelul XIV.3 sînt sistematizate rezultatele calculelor efectuate mai sus și sînt date rezultatele pentru alte două cazuri de conectare a structurilor RC cu parametri distribuiți.

Tabelul XIV.3

Nr.	Tipul conexiunii	\hat{Z}	\hat{Y}	\hat{K}
1		$\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix} \text{cth } \theta & \frac{1}{\text{sh } \theta} \\ \frac{1}{\text{sh } \theta} & \text{cth } \theta \end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix} \frac{1}{\text{th } \theta} & -\frac{1}{\text{sh } \theta} \\ -\frac{1}{\text{sh } \theta} & \frac{1}{\text{th } \theta} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\text{ch } \theta + \frac{R}{Z_s} \cdot \frac{\text{sh } \theta}{\theta}}$
2		$\frac{R\theta}{\theta}\begin{pmatrix} 2\text{th } \frac{\theta}{2} & \text{th } \frac{\theta}{2} \\ \text{th } \frac{\theta}{2} & \frac{1}{\text{th } \frac{\theta}{2}} \end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix} \frac{1}{\text{th } \theta} & -\text{th } \frac{\theta}{2} \\ -\text{th } \frac{\theta}{2} & 2\text{th } \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$	$\frac{\theta \text{th } \frac{\theta}{2}}{2\theta \text{th } \frac{\theta}{2} + \frac{R}{Z_s}}$
3		$\frac{R}{\theta}\begin{pmatrix} \frac{1}{\text{th } \theta} & \text{th } \frac{\theta}{2} \\ \text{th } \frac{\theta}{2} & 2\text{th } \frac{\theta}{2} \end{pmatrix}$	$\frac{\theta}{R}\begin{pmatrix} 2\text{th } \frac{\theta}{2} & -\text{th } \frac{\theta}{2} \\ -\text{th } \frac{\theta}{2} & \frac{1}{\text{th } \theta} \end{pmatrix}$	$\frac{\text{ch } \theta - 1}{\text{ch } \theta + \frac{R}{Z_s} \cdot \frac{\text{sh } \theta}{\theta}}$

Structurile RC peliculare cu parametri distribuiți prezintă unele avantaje față de circuitele RC obișnuite. Într-adevăr, după o serie de operații algebrice, dependențele amplitudinii și fazei coeficientului de transmisie (XIV.31) se pot exprima prin relațiile :

$$A(\omega) = \frac{2}{\sqrt{\text{ch}^2 \sqrt{\frac{\omega RC}{2}} + \text{sh}^2 \sqrt{\frac{\omega RC}{2}}}}, \quad (\text{XIV.34})$$

$$\varphi(\omega) = -\text{arc ctg} \left(\text{th} \sqrt{\frac{\omega RC}{2}} \text{tg} \sqrt{\frac{\omega RC}{2}} \right). \quad (\text{XIV.35})$$

Pentru frecvențe joase și respectiv înalte, relațiile de mai sus se pot aproxima prin formulele :

$$A(\omega) = \begin{cases} 1, & \text{pentru } \omega \ll (1/RC); \\ 2 \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}\right), & \text{pentru } \omega \gg \frac{1}{RC}. \end{cases} \quad (\text{XIV.36})$$

$$\varphi(\omega) = \begin{cases} \text{th} \sqrt{\frac{\omega RC}{2}} \text{tg} \sqrt{\frac{\omega RC}{2}}, & \text{pentru } \omega \ll \frac{1}{RC}; \\ -\sqrt{\frac{\omega RC}{2}}, & \text{pentru } \omega \gg (1/RC). \end{cases} \quad (\text{XIV.37})$$

În figura XIV.9 se poate urmări dependența amplitudinii și fazei coeficientului de transmisie în funcție de frecvența de lucru pentru un circuit RC cu parametri distribuiți montat ca circuitul 1 din tabelul XIV.3. Remarcăm faptul că amplitudinea și faza scad pe măsura creșterii frecvenței cu o viteză crescătoare. Un astfel de circuit poate fi utilizat ca filtru de frecvențe joase. În acest caz, caracteristica amplitudinii este mai bună decât în cazul circuitelor RC cu elemente discrete. Pentru aceeași atenuare a semnalului ca în cazul circuitelor RC obișnuite, structurile RC cu parametri distribuiți pot realiza o defazare a semnalului la ieșire mult mai mare. Așa cum se poate observa din figura XIV.9, pentru $\omega RC = 20$, tensiunea la ieșire este defazată cu -180 grade față de tensiunea de intrare. Acest lucru este specific numai pentru circuitele RC cu parametri distribuiți. O tratare mai completă a circuitelor RC peliculare cu parametri distribuiți se poate găsi în [1-4].

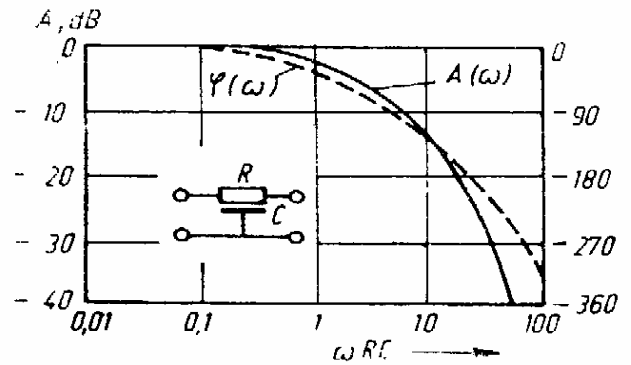


Fig. XIV.9. Dependenta amplitudinii și fazei coeficientului de transmisie în funcție de frecvență pentru circuitul RC cu parametri distribuiți

14.3.2. STRUCTURI RC MONOLITICE

În circuitele integrate moderne sînt larg utilizate structurile RC formate dintr-un strat rezistiv de semiconductor și capacitatea stratului de baraj a unei joncțiuni $p-n$ polarizate invers (fig. XIV.10). Curentul constant I_0 care curge în stratul rezistiv paralel cu joncțiunea $p-n$ dă naștere unei căderi de tensiune pe direcția stratului, $\Delta U(x)$, care se sumează cu tensiunea de polarizare inversă, $U_i = U_{01} - U_{02}$. Datorită tensiunii $\Delta U(x)$, grosimea stratului de baraj a joncțiunii $p-n$ se modifică pe direcția x și deci, și parametrii structurii RC. Din aceste motive, astfel de structuri RC mai sînt numite și structuri RC neuniforme.

În cazul semnalelor mici (tensiunea semnalului mult mai mică decât tensiunea de polarizare inversă a joncțiunii), structura RC astfel formată poate fi analizată ca un element pasiv de circuit integrat. Parametrii electrice ai acestui element se stabilesc modificînd tensiunea de polarizare inversă U_i și căderea de tensiune $\Delta U(x)$ care depinde de mărimea curentului I_0 . Acest tip de structuri RC sînt des utilizate în circuitele integrate, ca element de bază pentru realizarea filtrelor de înaltă și joasă frecvență.

La semnale mari (tensiunea semnalului și tensiunea de polarizare inversă sînt comparabile), structurile RC de acest tip pot fi analizate ca elemente active. În acest caz, tensiunea și curentul semnalului modifică parametrii structurii RC pe direcția joncțiunii și deci și parametrii electrice globali ai structurii RC. În funcție de modul cum se conectează structura RC în circuit, cît și în funcție de regimul de funcționare, un astfel de element poate îndeplini concomitent cîteva funcții (amplificare, selecție, limitare etc.).

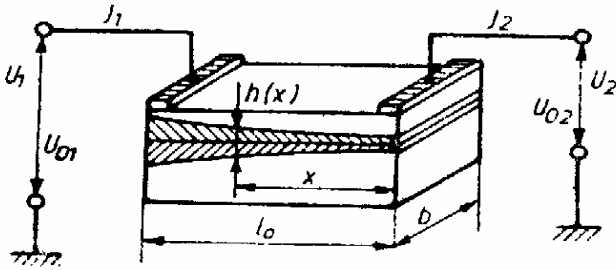


Fig. XIV.10. Structură RC cu joncțiune p-n polarizată invers

Calcularea parametrilor electrice ai unei astfel de structuri este mult mai dificilă decît în cazul structurilor RC peliculare. În acest sens, să presupunem că avem un model unidimensional de

structură RC monolitică, ca în figura XIV.10, unde rezistivitatea substratului este mult mai mică decît rezistivitatea stratului superior, iar lungimea ei este mult mai mare decît lățimea ($l_0 \gg b$). Pentru semnale sinusoidale mici, curentul și tensiunea în orice secțiune transversală a structurii de grosime dx se pot găsi rezolvînd ecuațiile diferențiale de ordinul întii cu coeficienți variabili :

$$\frac{dU}{dx} = -j \cdot Z(x, U_{01}, U_{02}); \quad \frac{dj}{dx} = -Y(x, U_{01}, U_{02}) \cdot U. \quad (\text{XIV.38})$$

Admitanța $Y(x, U_{01}, U_{02})$ și impedanța $Z(x, U_{01}, U_{02})$, în unele cazuri practice, se pot exprima prin niște relații simple în funcție de parametrii structurii sau de tensiunea de polarizare. De exemplu, dacă stratul rezistiv al structurii are o rezistență distribuită uniform pe direcția x , iar capacitatea joncțiunii este fără pierderi și distribuită după o lege de forma :

$$C = \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha + \beta x)^{1/n}}, \quad (\text{XIV.39})$$

atunci putem scrie :

$$Z(x, U_{01}, U_{02}) = \frac{R}{l_0} = R_1,$$

$$Y(x, U_{01}, U_{02}) = i\omega C(x, U_{01}, U_{02}) = i\omega \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha + \beta x)^{1/n}}, \quad (\text{XIV.40})$$

unde $C_0(l_0, U_{01})$ este capacitatea joncțiunii în secțiunea $x=l_0$, α și β sînt parametrii de neomogenitate ai structurii RC, iar n depinde de legea distribuției impurităților în joncțiunea p-n ($n=2$, pentru o joncțiune abruptă și $n=3$, pentru o joncțiune difuzată). Introducînd (XIV.40) în (XIV.38) obținem :

$$\frac{dU}{dx} = -jR_1; \quad \frac{dj}{dx} = -i\omega \frac{C_0(l_0, U_{01})}{(\alpha + \beta x)^{1/n}}. \quad (\text{XIV.41})$$

Ecuațiile (XIV.41) se pot rezolva prin metoda aproximațiilor succesive, luînd ca primă aproximație condițiile la limită pentru $x=0$:

$$j_0(x) = j_2, \quad U_0(l_0) = U_1, \quad U_0(x) = U_2. \quad (\text{XIV.42})$$

Soluțiile ecuațiilor (XIV.41) pot fi găsite, de exemplu, în [13].

Utilizarea structurilor cu parametri distribuiți în construcția circuitelor integrate duce nu numai la realizarea de circuite cu funcții noi, ci și la simplificarea schemelor cunoscute și realizate cu elemente discrete. De exemplu, utilizarea structurii RC, reprezentată schematic în figura XIV.11, ca defazor în schema unui generator de semnale, în comparație cu un circuit RC obișnuit

care conține șase elemente discrete, pe lângă faptul că este mult mai simplă, atenuarea semnalului este mai mică (de exemplu, 21 dB la o structură RC-monolit și 20 dB la o structură RC cu elemente discrete), iar frecvența semnalului se poate regla modificând tensiunea de polarizare inversă a joncțiunii $p-n$. Posibilitatea de a comanda electric caracteristicile structurilor RC monolitice este o particularitate specifică structurilor cu joncțiuni $p-n$ utilizate în circuitele integrate.

În încheierea acestui paragraf, mai remarcăm faptul că structurile RC monolitice pot fi concepute într-o largă varietate (de exemplu, cu o construcție de tipul unui tranzistor bipolar) și pot îndeplini funcții destul de complexe în circuitele integrate.

14.4. ELEMENTE INDUCTIVE ÎN CIRCUITELE INTEGRATE

Realizarea elementelor inductive în circuitele integrate peliculare prezintă o serie de dificultăți. Dacă în cazul rezistoarelor, condensatoarelor sau tranzistoarelor, volumul avea un rol secundar, atunci în cazul elementelor inductive, volumul ocupat de acestea joacă un rol important, deoarece inducția apare în urma formării cîmpului magnetic în volum.

Utilizarea materialelor magnetice dă posibilitatea reducerii volumului necesar pentru construirea elementelor inductive. Acest procedeu prezintă dificultăți, deoarece sînt greu de reprodus proprietățile materialelor magnetice masive la straturile subțiri. Din aceste motive, elementele inductive în circuitele integrate peliculare se realizează în principal sub formă de spirală plană, prin depunerea unui strat metalic cu ajutorul unei măști corespunzătoare. Inductanța unui astfel de element se poate calcula cu ajutorul formulei :

$$L = \left(\frac{k}{d_L} \right)^2 D_1^3 \quad (\text{XIV.43})$$

unde d_L este pasul spiralei, D_1 și D_2 sînt diametrele interioare și exterioare ale spiralei, iar k este un coeficient care depinde de raportul D_2/D_1 .

Uneori, în circuitele integrate peliculare se utilizează bobine toroidale miniaturizate cu miez de ferită. Realizarea elementelor inductive în circuitele integrate prin procedee analoge cu cele utilizate pentru obținerea inductanțelor elastice, evident, întîmpină dificultăți serioase. De aici rezultă că se impune găsirea unor noi soluții pentru a înlocui funcțiile îndeplinite de elementele inductive prin structuri pe bază de joncțiuni $p-n$ cu funcții similare. În acest sens este larg utilizată metoda care are la bază utilizarea reacției interne inverse și care, în principiu, are loc în toate dispozitivele cu semiconductori pe bază de joncțiuni $p-n$. Așa cum vom vedea în continuare, în cîteva tipuri de dispozitive semiconductoare, reacția inversă poate determina o rezistență inductivă. Este clar că procesele fizice în astfel de elemente inductive diferă de cele care au loc în bobinele de inducție obișnuite. Cu toate acestea, ele se comportă în mod analog sub acțiunea unui semnal variabil. Pînă acum, sînt studiate multe tipuri de elemente inductive pe bază de semiconductori a căror inductanță echivalentă poate varia de la cîteva μH pînă la un H.

În continuare, vom analiza cîteva tipuri de elemente inductive pe bază de structuri semiconductoare. Remarcăm încă de la început că o perspectivă deosebită în acest sens o au dispozitivele semiconductoare cu rezistență diferențială negativă, de exemplu, tiristorul. Aceste dispozitive prezintă o serie de

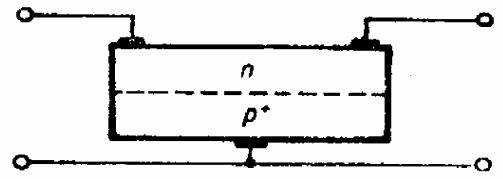


Fig. XIV.11. Schema și conectarea unei structuri RC monolit, utilizată ca defazor în circuitul unui generator de semnale

avantaje față de alte tipuri. Se pot realiza cu ajutorul lor inductanțe care să acopere tot necesarul de valori, iar valorile necesare ale inductanțelor se pot obține fie din parametrii constructivi, fie din alegerea regimului de lucru în curent constant. Prin urmare, acest tip de elemente inductive poate fi comandat electric. Pe lângă faptul că aceste elemente sînt simple din punct de vedere constructiv, datorită reacției inverse pozitive pe care o au, în afară de funcția de element inductiv, mai pot îndeplini și alte funcții, de exemplu, funcția de amplificarea a semnalului.

14.4.1. DIODA INDUCTIVĂ

Cel mai simplu dispozitiv cu semiconductori care prezintă o rezistență inductivă este o joncțiune $p-n$ lungă, polarizată direct (fig. XIV.12). Dacă pe o astfel de structură se aplică tensiunea U , atunci din regiunea p^+ vor fi injectate goluri în baza de lungime d . În felul acesta, conductivitatea bazei va fi modulată, iar acest fenomen determină proprietățile inductive ale diodelor lungi.

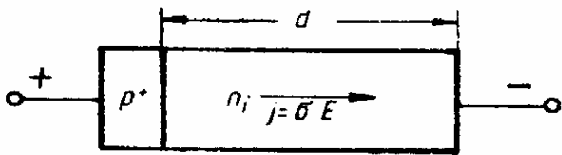


Fig. XIV.12. Reprezentarea schematică a unei diode lungi

Existența cîmpului electric în baza structurii și injecția purtătorilor de sarcină constituie condițiile fundamentale de apariție a fenomenului inductiv.

Caracterul inductiv al rezistenței diodelor lungi polarizate direct se poate explicita analizînd procesele tranzitorii care au loc în urma conectării dispozitivului la un generator de semnale dreptunghiulare. O parte din tensiunea aplicată U_{p+-n} cade pe regiunea p^+-n , iar o altă parte, U_b , pe baza diodei. Tensiunea de pe joncțiunea p^+-n determină injecția purtătorilor de sarcină, iar tensiunea U_b determină apariția cîmpului electric E în baza structurii și deci curentul de conducție va fi :

$$I = \sigma E.$$

Conductivitatea bazei σ , datorită injecției și driftului purtătorilor de sarcină se va modifica în timp. Fie σ_0 conductivitatea bazei înainte de aplicarea tensiunii și σ_1 după ce are loc fenomenul de injecție. Conducția electrică a bazei crește treptat, deoarece purtătorii de sarcină injectați difuzează cu o viteză finită. Timpul Δt în care crește conducția electrică este aproximativ egal cu timpul de trecere a purtătorilor de sarcină prin baza structurii și este dat de relația :

$$\Delta t = \frac{d^2}{2D_a} \tag{XIV.44}$$

unde D_a este coeficientul de difuzie ambipolară. Această relație este adevărată atîta timp cît lungimea bazei este mai mică decît lungimea de difuzie ambipolară ($d < L_a$). Noi putem defini inductanța cu ajutorul relației :

$$U = L \cdot \frac{dj}{dt}, \tag{XIV.45}$$

care pune în evidență faptul că aplicarea tensiunii U determină variația în timp a curentului (dj/dt) cu coeficientul de proporționalitate L , care se numește *inductanță*. Formal, această relație poate fi utilizată pentru determinarea inductanței echivalente a unei joncțiuni $p-n$ lungi care, așa cum este ușor de remarcat, reprezintă doar un analog al inductanței clasice. Notînd cu U_b căderea de tensiune pe baza diodei, curentul din baza structurii, înainte și după injecție, se poate scrie astfel :

$$I_t = a\sigma_0 U_b, \quad I_1 = a\sigma_1 U_b \tag{XIV.46}$$

unde a este un factor geometric. Din (XIV.46) și (XIV.44) avem :

$$\frac{dI}{dt} \approx \frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{I_1 - I_1}{\Delta t} = \frac{2D_n a (\sigma_1 - \sigma_1) U_b}{d^2}. \quad (\text{XIV.47})$$

La tensiune de polarizare mai mare, cînd

$$\sigma_1 = f(U) \sigma_i \gg \sigma_i,$$

din (XIV.47) și (XIV.45) obținem imediat :

$$L \approx \frac{d^2}{2D_n \sigma_i a f(U)}, \quad (\text{XIV.48})$$

unde

$$f(U) = \frac{\exp(qU/kT) - 1}{(qU/kT)}. \quad (\text{XIV.49})$$

Odată cu creșterea tensiunii de polarizare directă, așa cum putem remarca din (XIV.48) și (XIV.49), inductanța joncțiunii scade rapid. Analiza prezentată mai sus pentru dioda inductivă este foarte sumară, dar subliniază principalele aspecte calitative ale funcționării acestui element inductiv.

Pentru apariția efectului inductiv în joncțiunea $p-n$ este necesar ca tensiunea de polarizare directă să se distribuie între joncțiune și bază. Dacă toată tensiunea este preluată numai de bază, atunci aceasta va prezenta o rezistență activă. În cazul cînd toată tensiunea cade numai pe joncțiunea $p-n$, tot curentul prin joncțiune va fi un curent de difuzie și nu sînt motive ca să aibă loc o creștere a curentului în comparație cu valoarea inițială. Acum va avea loc o scădere a curentului datorită acțiunii capacității de difuzie a joncțiunii.

O analiză matematică riguroasă [14] conduce la un circuit echivalent al diodei inductive, arătat în figura XIV.13, unde C_j este capacitatea de difuzie a joncțiunii, iar r_j este rezistența diferențială. Inductanța L este șuntată de rezistența r_2 și apoi inseriată cu rezistența r_1 a regiunii bazei cu conducție modulată și rezistența R_0 a regiunii cu conducție nemodulată. Este ușor de remarcat că toți parametrii din schema echivalentă a diodei inductive pot fi dependenți atît de frecvența de lucru a semnalului, cît și de regimul de polarizare directă. Capacitatea de difuzie a joncțiunii $p-i$ se poate exprima prin relația :

$$C_j = \frac{\tau q}{kT} (I_s + I) \quad (\text{XIV.50})$$

unde τ este timpul de viață al purtătorilor de sarcină injectați ($\tau_n = \tau_p = \tau$), iar I_s este curentul de saturație la polarizare inversă. Din (XIV.46) observăm că odată cu creșterea curentului, inductanța diodei scade, iar capacitatea de difuzie, conform relației (XIV.50), crește. În plus, odată cu creșterea curentului, rezistența diferențială a joncțiunii $p-i$ care șuntează capacitatea de difuzie scade foarte rapid. Prin urmare, analiza parametrilor circuitului echivalent al diodei inductive în funcție de regimul de lucru în curent continuu ne duce la concluzia că la curenți de polarizare directă mici, rezistența totală a diodei are un caracter capacitiv, în timp ce la curenți mai mari, are un caracter inductiv.

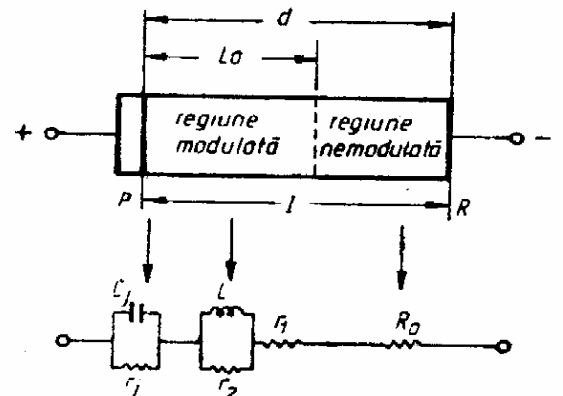


Fig. XIV.13. Modelul simplificat și circuitul echivalent al unei diode inductive polarizate direct

Din curbele prezentate în figura XIV.14 se observă că pentru curentul $I=I_1$, rezistența reactivă a diodei schimbă de semn. De aici rezultă că procesul tranzitoriu al tensiunii își schimbă caracterul în funcție de curentul continuu care trece prin dispozitiv. Dacă $I=I_1$, atunci procesul tranzitoriu al tensiunii pe diodă are un caracter oscilant; pentru $I < I_1$, are un caracter capacitiv, iar pentru $I > I_1$, are un caracter inductiv (fig. XIV.15).

Analiza parametrilor L și C din circuitul echivalent al diodei inductive în funcție de frecvența semnalului, duce la o dependență destul de complicată a rezistenței totale în funcție de frecvență. Așa cum se arată în [14], maximul reactanței inductive se atinge când inversul frecvenței ciclice ω este egal cu timpul de tranzit prin difuzie al purtătorilor de sarcină de la contactul injector (joncțiunea $p-i$) pînă la contactul ohmic (contactul R cu viteza de recombinare infinită), adică

$$\frac{1}{\omega} = \frac{d^2}{2D_n} \quad (\text{XIV.51})$$

Factorul de calitate Q al diodei inductive, de asemenea, depinde de frecvență și așa cum se arată în [14], nu poate fi mai mare decît unitatea, deoarece în baza diodei au loc pierderi ohmice. De fapt, acesta este unul din motivele serioase care limitează utilizarea proprietăților inductive ale diodelor în circuitele integrate. Construcția, de exemplu, a unui amplificator de bandă largă necesită elemente inductive cu $Q \gtrsim 5$.

Încă un neajuns al acestor dispozitive constă în faptul că proprietățile inductive predomină la curenți mari și deci ele vor constitui elemente cu disipare mare de putere.

Dioda inductivă descrisă mai sus nu este un element inductiv cu perspectivă în circuitele integrate, dar procesele fizice care determină caracterul inductiv al rezistenței diodei, fără îndoială, prezintă interes, deoarece aceleași procese fizice au loc în structuri cu

mai multe joncțiuni $p-n$ și care pot fi utilizate cu succes ca elemente inductive în circuitele integrate.

14.4.2. TRANZISTORUL INDUCTIV

Impedanța de intrare Z_e a tranzistorului montat în circuitul cu bază comună (BC), așa cum vom constata în cele ce urmează, are o componentă inductivă pentru semnale a căror frecvență depășește frecvența de tăiere f_b a factorului de amplificare în curent α . În aceste condiții, tranzistorul prezintă inductanțe cu valori mari dacă în circuitul bazei se include rezistența r_b cu valoare mare. O astfel de schemă este cunoscută în literatură ca *tranzistor inductiv*.

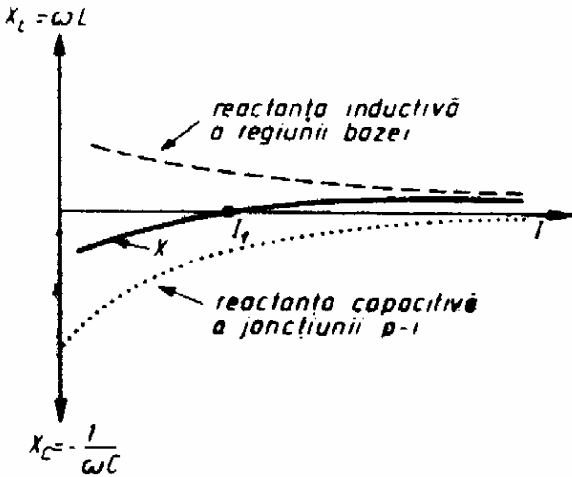


Fig. XIV.14. Dependenta rezistenței reactive a diodei inductive în funcție de curentul de polarizare directă la o frecvență fixă, mai mică decît frecvența de tăiere

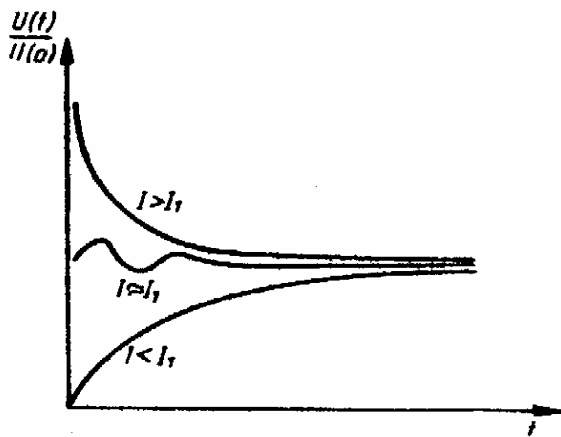


Fig. XIV.15. Procesul tranzitoriu al tensiunii pe diodă inductivă la diferite regiuni de funcționare în curent continuu

Din punct de vedere constructiv, tranzistorul inductiv se distinge prin faptul că are bază lungă (fig. XIV.17) și prin urmare, frecvența de tăiere a coeficientului de amplificare în curent va fi scăzută.

Să presupunem că $R_L \ll r_c$ și că frecvența de tăiere a colectorului,

$$f_c = \frac{1}{2\pi r_c C_c}, \text{ este mult mai mare decît}$$

$$\text{frecvența de tăiere a bazei, } f_b = \frac{1,22D}{\pi b_{ef}^2} \cdot$$

Această relație este adevărată pentru un tranzistor aliat. D este coeficientul de

$$\text{difuzie; } b_{ef} = b - \Delta b; b = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{qn_0} \right)^{1/2} U_c^{1/2};$$

Δb este lățimea stratului de baraj în regiunea bazei. Pentru impedanța de intrare (fig. XIV.16 se obține imediat expresia :

$$Z_e = r_e + r_b(1 - \alpha). \quad (\text{XIV.52})$$

Factorul de amplificare în curent, în cazul cînd $f_c \gg f_b$, se poate exprima prin relația :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 - 1(f/f_b)} = \frac{1 - 1(f/f_b)}{1 + (f/f_b)^2} \alpha_0. \quad (\text{XIV.53})$$

În relațiile de mai sus avem :

— $r_e = \frac{kT}{qI_e} \approx \frac{26}{I_e(\text{mA})}$ = rezistența joncțiunii emitorului polarizat direct ;

$$- r_b = r_b + r_{be}$$

— r_b = rezistența internă a bazei ;

— r_{be} = rezistența externă în circuitul bazei ;

— α_0 = coeficientul de amplificare în curent continuu al tranzistorului cu baza comună ;

— f = frecvența semnalului.

Introducînd (XIV.53) în (XIV.52), obținem următoarea expresie pentru impedanța de intrare a tranzistorului inductiv :

$$Z_e = (r_e + r_b) - \frac{r_b \alpha_0}{1 + (f/f_b)^2} + i \frac{\alpha_0 r_b (f/f_b)}{1 + (f/f_b)^2}. \quad (\text{XIV.54})$$

Expresia (XIV.54) ne arată că impedanța de intrare a tranzistorului este echivalentă cu inductanța

$$L = \frac{r_b}{2\pi f} \cdot \frac{\alpha_0 (f/f_b)}{1 + (f/f_b)^2}, \quad (\text{XIV.55})$$

însăriată cu rezistența ohmică

$$R = r_e + r_b \left[1 - \frac{\alpha_0}{1 + (f/f_b)^2} \right]. \quad (\text{XIV.56})$$

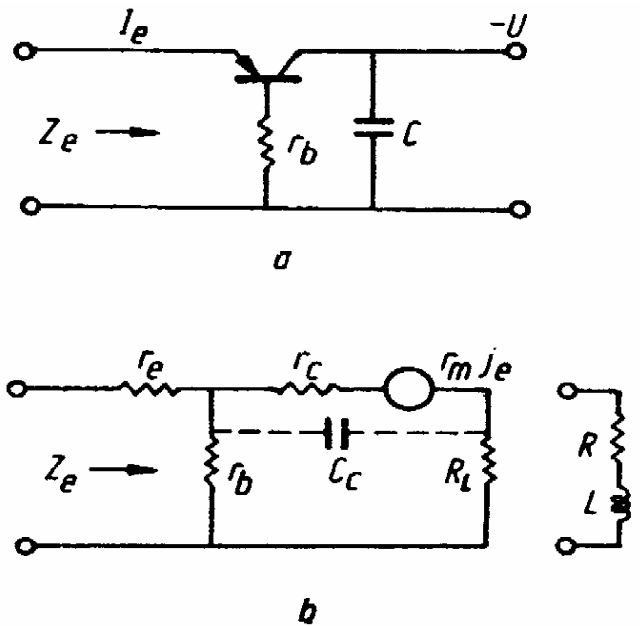


Fig. XIV.16. Montajul tranzistorului inductiv (a) și circuitul echivalent (b)

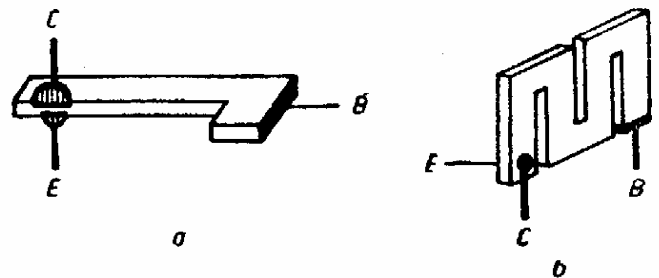


Fig. XIV.17. Reprezentarea schematică a două tipuri de tranzistoare inductive :

a — tranzistor inductiv cu rezistență moderată în bază ($\approx 600 \Omega$); b — tranzistor inductiv cu rezistență mare în bază

Factorul de calitate al inductanței se poate calcula imediat :

$$Q = \frac{\omega l}{R} = \frac{(f/f_b) \alpha_0 r_b}{[1 + (f/f_b)^2] \left[r_e + r_b - \frac{\alpha_0 r_b}{1 + (f/f_b)^2} \right]} \quad (\text{XIV.57})$$

Din analiza formulei (XIV.57) rezultă că pentru $\alpha_0 < 1$, factorul de calitate este $Q < 1$. Factorul Q , așa cum se observă din (XIV.55), poate fi mărit dacă r_e este micșorat, iar α_0 și r_s cresc. Creșterea lui r_b este limitată de frecvența f_c a cărei influență nu este luată în considerare în (XIV.57), deoarece s-a presupus că $f_b \ll f_c$.

Cel mai eficient procedeu de creștere a factorului de calitate Q se bazează pe dependența lui puternică de α_0 . În acest scop se utilizează fenomenul de multiplicare în avalanșă a purtătorilor de sarcină, care este puțin sensibil la variațiile de temperatură. În cazul multiplicării în avalanșă, coeficientul α_0 trebuie înlocuit cu produsul $\alpha_0 M$, unde coeficientul de multiplicare este :

$$M = \frac{1}{1 - (U_c/U_{cs})^n} \quad (\text{XIV.58})$$

În această relație, U_c este tensiunea inversă pe colector, U_{cs} este tensiunea de străpungere a joncțiunii colectorului, iar n este un număr care depinde de natura semiconductorului și de tipul impurităților pe care le conține. Luînd în considerare multiplicarea în avalanșă, din (XIV.55) și (XIV.57) se observă că în gama de frecvențe

$$0,1 < (f/f_b) < 0,3,$$

factorul de calitate Q poate fi mărit pînă la valoarea dorită, iar valoarea inductanței L este destul de mare și practic, nu depinde de frecvența de lucru. Inductanța L poate fi mărită pe seama creșterii rezistenței r_b (astfel încît să avem $f_b \ll f_c$), cît și pe seama creșterii lui α_0 și a micșorării frecvenței f_b .

BIBLIOGRAFIE

- [1] S. N. Levine. *Principles of Solid-State Microelectronics*. New York, 1963.
- [2] R. W. Berry, P. M. Hall, M. T. Harris. *Thin Film Technology*. London, 1969.
- [3] C. K. Hager. *Electronics*. 4, 1959, p. 44.
- [4] P. Castro. *Electrical Engineering*. 80, 1961, p. 539.
- [5] P. White. *Electron Technology*. 69, 1962, p. 106.
- [6] F. Huber, W. Hars. *Proc. IRE*. 48, 1960, p. 1482.
- [7] J. T. Wallmark. *Proc. IRE*. 48, 1960, p. 293.
- [8] H. Frazier. *Semiconductor Products*. 3, No. 3, 1960, p. 56.
- [9] J. Tarui, D. Denda. *Solid-State Electronics*. 5, 1962, p. 49.
- [10] S. D. Brotherton, P. Burton. *Solid-State Electronics*. 13, 1970, p. 1591.
- [11] P. M. Hall. *Thin Solid Films*. 1, 1968, p. 277.
- [12] H. Lawrence, R. Warner. *Bell Syst. Tech. J.* 39, 1960, p. 389.
- [13] L. N. Kolesov. *Vedenie v injenernuiu mikroelektroniku*. Moskva, 1974.
- [14] J. Ladany. *IRE Trans. ED-7*, 1960, p. 33.
- [15] H. G. Dill. *IRE Trans. MIL-5*, 1961, p. 239.

**EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI, 1980**