

# Contato Schottky de Mercúrio Metálico para Medidas de Capacitância em Semicondutores

Adenilson J. Chiquito, Sérgio Mergulhão, Edgar Diagonel e Roque Rodrigues

*Departamento de Física*

*Universidade Federal de São Carlos*

*Caixa Postal 676, CEP 13565-905*

*São Carlos - São Paulo*

Recebido 12 de janeiro 1999

Neste trabalho descrevemos a construção de uma ponta de prova de mercúrio para ser usada em experimentos de caracterização elétrica de semicondutores. Nestes experimentos, os contatos elétricos não podem ser fixos, devido à utilização de processos de desbaste da superfície do semicondutor para o aumento do alcance da técnica CV. Assim, um contato temporário de mercúrio parece ser uma boa alternativa com bons resultados. A utilização destes contatos de mercúrio em algumas amostras semicondutoras (bulk-GaAs e GaAs com dopagem delta de Si), mostrou uma precisão comparável com a conseguida em contatos evaporados.

In this work, we report the construction of a mercury probe for some experiments in semiconductor electrical characterization. In these experiments, the electrical contacts must not have a conventional fixed contact, because etching process will be used to extend the range of CV measurements. Thus, a temporary electrode with mercury can be a simple solution with good results. We used the mercury contact in bulk-GaAs and GaAs:Si delta doping samples; the obtained results are in excellent agreement with the conventional evaporated contacts.

## I Introdução

A maioria dos experimentos de transporte em semicondutores [1,2] necessita da presença de contatos elétricos na amostra, seja do tipo retificador ou do tipo ôhmico. Convencionalmente, estes contatos são fabricados pela deposição de um filme metálico sobre a superfície do semicondutor em ambiente de alto vácuo, utilizando-se para isso um processo de fotografação ou uma máscara de sombra [3]. Tais processos são extensivamente usados e mostram-se bastante confiáveis se realizados com cuidado [3,4].

Em alguns casos específicos, como o de medidas de capacitância em semicondutores com alta dopagem, o uso de um contato temporário se faz necessário, como será descrito a seguir (seção II). Por outro lado, amostras podem se tornar inutilizadas para medidas ópticas depois que contatos elétricos foram fabricados sobre sua superfície: a retirada desses contatos pode destruir a superfície do semicondutor. Tal problema também pode ser evitado pelo uso de um contato temporário de

mercúrio metálico.

## II Motivação e Descrição

A medida da capacitância é uma técnica bastante conhecida e largamente utilizada na determinação da densidade e da distribuição espacial de portadores em estruturas semicondutoras [3-9] como função da distância em relação à interface metal-semicondutor (MS). Resumidamente, a capacitância diferencial de uma junção MS é medida para diferentes voltagens aplicadas ao sistema e assim, podemos encontrar o perfil de concentração de dopantes/portadores, com ajuda das seguintes equações [3,4]:

$$N_{CV} = \frac{-2}{q\epsilon A^2} \left( \frac{dC^{-2}}{dV} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$x_{CV} = \frac{\epsilon A}{C} \quad (2)$$

onde

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon N_D}{2(\Phi_B - V)}} \quad (3)$$

e  $A$  é a do contato,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semicondutor,  $\Phi_B$  é a altura da barreira Schottky,  $N_D$  é a concentração de dopantes e  $V$  é a voltagem aplicada. As equações acima são conhecidas como perfil de concentração CV ou perfil CV, e fornecem a densidade de dopantes/portadores ao longo da direção de aplicação do campo elétrico na amostra. Estas equações foram determinadas para amostras nas quais a densidade de estados é tridimensional (*bulk*, especificamente), baseando-se na bem definida relação local entre o potencial elétrico (solução da equação de Poisson para o sistema MS) e a estatística a que obedecem os portadores. Dessa forma, em estruturas homogêneas,  $N_{CV}$  representa exatamente a dopagem  $N_D$  característica do sistema [4]. Por outro lado, em estruturas onde há variações na dopagem e em heteroestruturas (aqui incluem-se estruturas formadas pela junção de semicondutores de gaps diferentes, amostras com dopagem tipo delta, entre outras) o perfil CV reflete a distribuição espacial dos portadores [5-9].

Em montagens experimentais, a capacitância é derivada de medidas de admitância do sistema metal-semicondutor, nas quais a condutância do sistema também pode ser determinada. Em geral, medidas de capacitância deste tipo são válidas se o sinal proporcional à capacitância é muito maior que o sinal correspondente à condutância. No regime de polarização reversa, quando a corrente do semicondutor para o metal é drasticamente reduzida, a hipótese acima é válida. Por outro lado, se a voltagem reversa aplicada se aproxima da voltagem de ruptura (breakdown) característica do semicondutor considerado, a condutância aumenta muito e mascara o sinal capacitivo, tornando a medida de capacitância impraticável e limitando naturalmente a profundidade (equação 2) que pode ser investigada pela técnica CV a um determinado valor, por exemplo,  $x_0$ . Esta limitação torna-se mais importante em semicondutores altamente dopados (*bulk* ou heteroestruturas), nos quais a voltagem de ruptura é da ordem de algumas centenas de milivolts (por exemplo, em um cristal de GaAs com uma concentração de doadores de  $10^{18}\text{cm}^{-3}$  a profundidade que pode ser verificada com precisão é da ordem de 20nm).

Através deste método não é possível o estudo do perfil de distribuição de dopantes/portadores além do valor máximo permitido antes da polarização atingir

a voltagem de ruptura. Por outro lado, para estudar esta região não acessível *a priori*, pode-se usar um artifício: desbastar a superfície do semicondutor, até um valor próximo de  $x_0$ , construir um novo contato Schottky e medir novamente a capacitância. Supondo, por simplicidade, uma dopagem uniformemente distribuída sobre a amostra, podemos verificar o perfil dentro de uma distância novamente da ordem de  $x_0$  a partir superfície desbastada. Mas, em relação à superfície original do semicondutor, temos informações sobre a capacitância (distribuição espacial de dopantes/portadores) numa extensão igual a  $2x_0$ , aumentando portanto, o alcance do perfil CV.

Esta solução para o problema da limitação imposta pela voltagem de ruptura, esbarra em outro problema de ordem técnica: a versatilidade da medida experimental. A fabricação de novos contatos metálicos exige que o contato anterior seja retirado da superfície do semicondutor, tarefa normalmente realizada com um ataque químico. Em seguida, a superfície da amostra é desbastada até o valor desejado (também através de processos químicos) e novos contatos são fabricados. Todos estes processos usualmente consomem um certo tempo, o que torna a determinação do perfil CV invariavelmente lenta. Uma alternativa a este método, mas baseada no mesmo princípio é a determinação eletroquímica do perfil de concentrações [10]. Neste caso, o metal é substituído por um eletrólito que forma o contato Schottky e serve para desbastar controladamente o semicondutor através de um processo eletro-corrosão. Usando a lei de Faraday, pode-se determinar a espessura da camada removida pelo eletrólito e assim, o perfil CV é obtido diretamente. Entretanto, como no caso anterior, a amostra torna-se inutilizada para outro experimento (por exemplo, caracterização óptica) após medidas semelhantes a estas, ou seja, os dois métodos são destrutivos.

Neste ponto, introduzimos a idéia de um contato temporário como o conseguido com o mercúrio metálico, ao invés de contatos fabricados por evaporação. Este tipo de contato já existe comercialmente, mas seu custo é relativamente alto. Por outro lado, existem trabalhos publicados com o mesmo propósito deste, onde são descritos processos de obtenção de contatos de mercúrio [11,12] mas que em geral ou são muito difíceis de serem reproduzidos, ou não mostram precisão na área de contato (desastroso para uma medida de capacitância). Além disso, os dispositivos propostos nestes trabalhos são impróprios para as nossas necessidades: várias de nossas amostras possuem mesas de  $1\text{mm}^2$  nas

quais o contato Schottky deve ser construído. O dispositivo descrito na referência [11] é útil no caso de não haver restrições quanto à região da amostra onde o contato deve ser feito, o que torna sua aplicação inviável para nossas medidas.

Distintamente dos trabalhos acima citados, propomos uma outra forma de se conseguir contatos temporários com mercúrio, aliando uma boa precisão na área de contato (e portanto reprodutibilidade) com a

facilidade de construção e operação. Foram construídas várias versões para a ponta de prova de mercúrio, todas seguindo o mesmo princípio básico, que consiste em exercer uma pressão controlada de uma coluna de mercúrio sobre a superfície do semiconductor, através de um parafuso micrométrico (veja figura 1). Neste trabalho, será descrito apenas uma delas, a qual foi usada para medidas de capacitância realizadas para o trabalho citado na referência 9 (Dissertação de Mestrado).

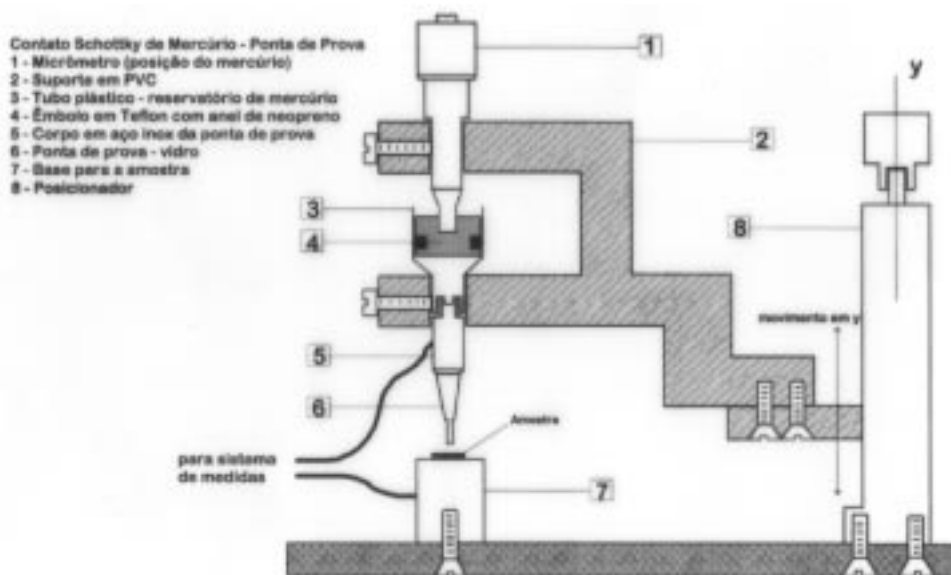


Figura 1. Vista da ponta de prova de mercúrio. Os componentes estão destacados na legenda.

A ponta de prova propriamente dita, foi construída a partir de um capilar de vidro comum, preso por uma resina epóxi a um tubo de aço para permitir contato elétrico entre o mercúrio e o circuito de medida. O vidro e o aço foram escolhidos segundo critérios químicos a fim de impedir a formação de amálgamas do mercúrio e óxidos. Experimentos realizados com outros materiais mostraram-se desfavoráveis por formarem compostos oxidantes que permanecem na superfície do mercúrio, formando uma espécie de camada isolante entre o metal e o semiconductor, que por sua vez altera as características do contato Schottky [3].

Do ponto de vista da montagem, a ponta de prova é muito simples (figura 1): constitui-se de um reservatório de mercúrio (nº 3, figura 1) e um parafuso micrométrico (nº 1). O reservatório de mercúrio e um cilindro plástico de 10mm de diâmetro, dentro do qual

há um êmbolo construído em teflon. Como a coluna de mercúrio é sustentada pela diferença de pressão interna (controlada pelo parafuso micrométrico) e a externa, o êmbolo possui um sulco no qual foi encaixado um anel de neopreno (*o-ring*) para uma melhor vedação. O parafuso micrométrico pode ser facilmente construído em aço, mas no nosso protótipo, preferimos aproveitá-lo de um micrômetro comercial. Para as medidas são necessárias uma base para a fixação da amostra e um suporte para o conjunto nºs 1 e 3. A ponta de prova pode ser posicionada precisamente sobre o semiconductor por meio de um posicionador (nº 8). Uma vez posicionada, pode-se utilizar o parafuso micrométrico (nº 1) para pressionar a coluna de mercúrio contra a superfície do semiconductor. Com esse procedimento extremamente simples, temos um contato Schottky instantâneo!

### III Medidas com a ponta de prova

Para os testes com o conjunto, utilizamos uma amostra de n-GaAs com dopagem nominal ( $N_D$ ) de  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de silício. Para as medidas de capacitância foram fabricados contatos ôhmicos convencionais nas amostras com um liga de AuGeNi recozida a  $450^\circ\text{C}$  por 120s. Como mencionado anteriormente, as curvas de capacitância-voltagem foram obtidas por medidas de admitância realizadas com um lock-in (SR530- Stanford Systems). As medidas foram realizadas com uma voltagem ac de excitação de 10mV (rms) com frequência de 100kHz e à temperatura ambiente. Os resultados estão colocados na figura 2: nesta figura vemos uma comparação entre os perfis de concentração (calculados através das equações (1) e (2)) para contatos de alumínio e de mercúrio. Para estas medidas as amostras não sofreram qualquer ataque químico, apenas uma limpeza orgânica com acetona e metanol em ebulição. A diferença entre os valores experimentais e nominais para a concentração e de apenas 8% tanto para medidas realizadas com a ponta de prova, como para medidas com contatos convencionais evaporados.

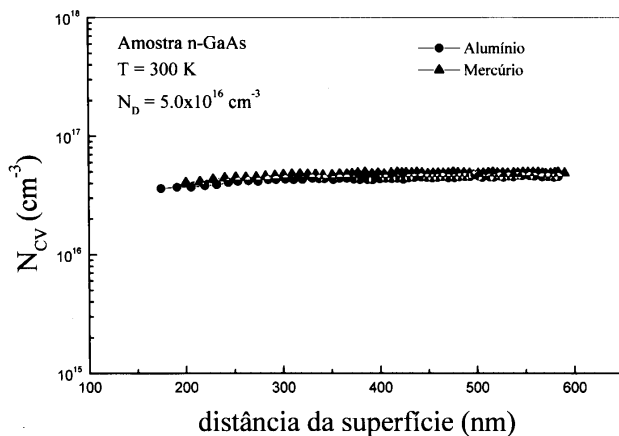


Figura 2. Perfil da distribuição espacial de dopantes nas amostra n-GaAs com concentração nominal  $N_D = 5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  obtidas com um contato metálico convencional de alumínio e com a ponta de prova de mercúrio. Estas curvas foram determinadas a partir da medida de capacitância em função da voltagem, com o auxílio das equações (1) e (2).

A manutenção da área de contato constante é fundamental para que o contato de mercúrio seja confiável. Como a área elétrica ativa é determinada pela superfície do mercúrio que entra em contato com o semiconductor, necessitamos determinar precisamente

o seu valor. Para isso, realizamos várias medidas consecutivas da área de contato, utilizando-se de um procedimento simples: foi escolhida uma amostra (n-GaAs) com concentração de dopantes (Si,  $N_D = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) já bem determinada por outras técnicas como o efeito Hall e medidas de capacitância com contatos evaporados; o mercúrio foi posicionado sobre o semiconductor, o valor indicado pela escala do micrômetro (nº 1, figura 1) foi anotado e em seguida realizou-se uma medida de capacitância; então, a coluna de mercúrio foi levantada e posteriormente abaixada ate obter-se a mesma leitura anterior no micrômetro, e nova medida de capacitância foi tomada. Esse procedimento foi repetido por 30 vezes e os resultados podem ser vistos na figura 3. A variação observada da área ativa é da ordem de 2 a 5%, praticamente o mesmo erro encontrado quando utilizando máscaras de sombra. Uma medida preliminar da área geométrica da ponta de vidro foi realizada com um estéreo-microscópio, fornecendo um valor de  $0.26 \text{ mm}^2$ . A concordância entre o valor calculado para a área do contato (figura 3) e o valor nominal da área do capilar, mostra que o mercúrio se espalha uniformemente através de toda a circunferência do capilar dada a pressão controlada exercida pelo parafuso micrométrico (nº 1 na figura 1). A forma esférica que é apresentada pela coluna de mercúrio no final da ponta de prova também é evitada pela pressão exercida, de forma que o ar entre o mercúrio e a superfície do semiconductor e eliminado na região em que o capilar de vidro entra em contato com o semiconductor.

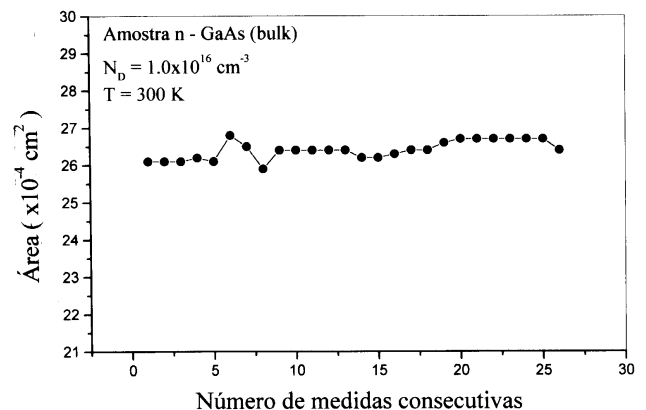


Figura 3. Determinação da área do contato de mercúrio usando uma amostra de n-GaAs com concentração previamente conhecida. Ajustou-se a cada uma das medidas consecutivas de capacitância a expressão teórica dada na equação (3), na qual apenas a área era parâmetro de ajuste. A área geométrica da ponta de prova (vidro) é de  $0.26 \text{ mm}^2$ .

Foram também analisadas amostras de superredes composicionais (preparadas no IPS-Novosibirsky-Rússia) e superredes delta dopadas (preparadas no

IFUSP-USP), cujos resultados foram utilizados no trabalho da referência 3. Os resultados para uma das amostras com dopagem tipo delta estão na figura 4. Esta amostra possuía 30 camadas de dopagem planar de silício separadas nominalmente de 30nm e com concentração eletrônica bidimensional ( $N_{2D}$ ) de  $2.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ . Os valores experimentais estimados da distância entre deltas (período) e concentração bidimensional do plano de cargas são de 29-31 nm e  $1.8 - 2.1 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ , respectivamente (figura 4). Para estas medidas, seguimos o procedimento anteriormente indicado para o aumento do alcance em profundidade das medidas de perfil CV: após a primeira medida de capacitância, a amostra é desbastada de maneira controlada (a espessura da camada retirada foi de aproximadamente 30nm) e uma nova medida é realizada. Estes valores foram confirmados por outras técnicas experimentais (por exemplo, a concentração  $N_{2D}$  foi obtida por meio do efeito Hall [13]).

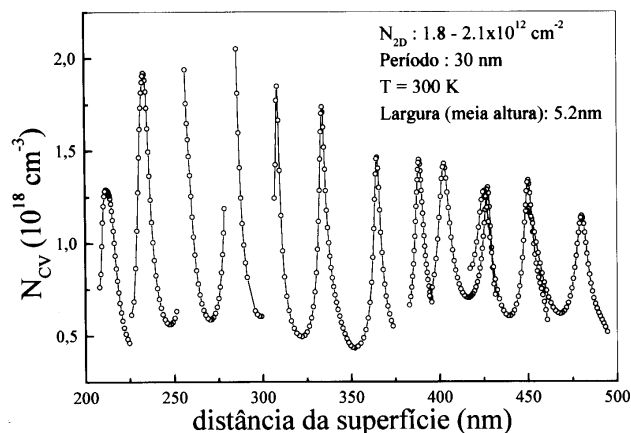


Figura 4. Perfil CV obtido para a amostra com dopagem planar de silício, através de medidas de capacitância seguidas pela corrosão da superfície da amostra. O alargamento dos picos está diretamente ligado à resolução da técnica CV, que em sistemas com quantização do movimento de portadores é dada pela extensão espacial da função de onda que descreve os portadores confinados.

O perfil CV (figura 4) quando obtido em sistemas com quantização do movimento dos portadores mostra características interessantes: uma delas diz respeito à resolução espacial da técnica. Em sistemas homogeneamente dopados, esta resolução é dada pelo comprimento clássico de blindagem de Debye [5,6]. em sistemas quânticos, por outro lado, a resolução do perfil CV está diretamente ligada à extensão espacial da função de onda que descreve os portadores confinados [7], sendo representada experimentalmente pelo alargamento dos picos de concentração eletrônica como na figura 4. Como a distribuição eletrônica obtida a partir da capacitância da região de depleção de um con-

tato Schottky depende diretamente da qualidade deste contato podemos considerar que o contato Schottky de mercúrio criado pela nossa ponta de prova apresentasse com a mesma qualidade que um contato metálico convencional.

Um fator que contribui para a qualidade dos contatos está relacionado com a limpeza do mercúrio utilizado em nossas medidas, o qual foi tratado quimicamente com soluções ácidas de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$  e  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}:\text{Di}$  durante 24 horas (cada solução) antes da utilização da ponta de prova. Este processo se faz necessário pelo menos a cada 8 semanas de utilização da ponta, devido à oxidação do mercúrio quando em contato com o ar ambiente. O uso das soluções acima se mostrou eficaz na purificação do mercúrio que é constantemente reciclado.

## IV Conclusão

Construímos e utilizamos uma ponta de prova de mercúrio para aplicação na obtenção de contatos retificadores em semicondutores. A ponta em si é fabricada com materiais facilmente encontrados nos laboratórios de pesquisas de universidades, e mostra resultados bastante relevantes, comparáveis com os obtidos em junções metal-semicondutor preparados em sistemas convencionais de fabricação de contatos (evaporação térmica).

Entretanto, um problema ainda persiste: a alta toxicidade do mercúrio metálico. Este metal evapora-se à temperatura ambiente (30 °C) e é extremamente prejudicial à saúde. Para se evitar riscos de contaminação, é recomendado por normas internacionais de segurança [14] que a temperatura não deve exceder a 30 °C, e, portanto, a ponta de prova deve operar em ambiente com temperatura controlada (ar condicionado é suficiente) em torno de 20 °C.

## Referências

1. B. C. Forget, Appl. Phys. Lett. **69**, 1107 (1996).
2. Yu. A. Pusep, A. J. Chiquito, S. Mergulhão and J. C. Galzerani, Phys. Rev. B **56**, 3892 (1997).
3. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons (1981).
4. E. H. Roderick and R. H. Williams, *Metal Semiconductors Contacts*, Oxford Press (1988).
5. W. C. Johnson and P.T. Panousis, IEEE Trans. Elect. Devices Ed-**18**, 965 (1971).

6. H. Kroemer, W. Y. Chien, J. S. Harris, Jr. and D. D. Edwall, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 295 (1980).
7. E. F. Schubert *Doping in III-V Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, England (1993).
8. E. F. Schubert, R. F. Kopf, J. M. Kuo, H. S. Luftman and P. A. Garbinski, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 497 (1990).
9. A. J. Chiquito, *Caracterização elétrica de estruturas Semicondutoras (CV-Profiling)*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Depto. de Física - UFSCar em março de 1997.
10. P. Blood, *Semicond. Sci. Technol.* **1**, 7 (1986).
11. R. Hammer, *Rev. Sci. Inst.* **41**, 292 (1970) e suas referências.
12. E. H. Nicollian and J. R. Brews, *Metal Oxide Semiconductors-MOS*, Cap. 12, John Wiley & Sons (1981).
13. V. A. Chitta, comunicação pessoal.
14. Veja por exemplo: *LLNL's Health & Safety Manual - Safe Handling of Mercury* (March 1989 - revised, February, 1997). (LLNL - Lawrence Livermore National Laboratory - USA); *American Conference of Governamental Industrial Hygienists: "Mercury as Hg", Documentation of the Threshold Limit Values for Substances in Workroom Air* (3rd., 2nd printing), Cincinnati, 1974.