

Este exemplar corresponde a Redação
final da tese defendida por Roberto de
Tolêdo Assumpção e aprovada pela
comissão Julgadora em 25/11/88



CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS EM SEMICONDUTORES
ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA
DE VARREDURA

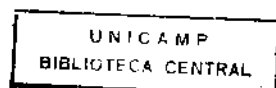
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO DE DEFEITOS EM SEMICONDUTORES
ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA
DE VARREDURA

Autor Roberto T. Assumpção
Orientador Prof. Dr. Antonio Celso Fonseca de Arruda

Tese apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

CAMPINAS - 1988



Este trabalho foi subvencionado pela Fundação de Amparo
a Pesquisa do Estado de São Paulo — FAPESP

Colaboraram ainda as seguintes Instituições:

- . Laboratório de Pesquisa em Dispositivos — LPD
Instituto de Física — UNICAMP
- . Telecomunicações Brasileiras S.A. — TELEBRÁS
- . Laboratório de Microeletrônica (LME) — USP
- . Laboratório de Conversão Fotovoltaica
Instituto de Física — UNICAMP
- . Laboratório de Espectroscopia II
Instituto de Física — UNICAMP

RESUMO

Este trabalho utiliza o Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) para o estudo de defeitos em materiais e dispositivos semicondutores.

A operação do M.E.V. nos modos Catodoluminescência (CL) e Coletção de carga ou EBIC (Electron Beam Induced Conductivity) permite caracterização precisa de dispositivos optoeletrônicos de GaAs/GaAlAs e também de células solares de Silício policristalino, tendo sido estabelecida uma correlação entre as etapas de fabricação e o desempenho final dos dispositivos de GaAs.

Foi desenvolvido ainda um método de análise EBIC, denominado aqui EBIC-Quantitativo, aplicado para a obtenção da característica corrente-tensão $I(V)$ de uma micro-região da amostra semicondutora iluminada pelo feixe de elétrons do M.E.V., de um modo análogo ao empregado na determinação da característica Fotovoltaica $I(V)$ de células solares.

Este método, associado aos demais modos de operação do M.E.V., possibilita o estudo das propriedades ópticas, elétricas e estruturais dos diversos defeitos presentes em semicondutores.

ABSTRACT

The Scanning Electron Microscope (S.E.M.) is an extremely versatile instrument which can be applied for the characterization of a variety of materials, including metallic, ceramic and semiconductor specimens.

In the latter case, the energy band structure of semiconductor materials enables the operation of the instrument in the Cathodoluminescence (CL) and Electron Beam Induced Conductivity (EBIC) modes, providing a nondestructive method of examining semiconductors. Moreover, the EBIC and CL techniques are directly related to the electrical and optical properties of these materials.

This work deals with the SEM-EBIC and CL characterization of defects of GaAs/GaAlAs optoelectronic devices and of polycrystalline Silicon solar cells. Defects such as dislocations, impurity and growth striations, compositional fluctuations and mechanical stresses at the interface of heterostructures (i.e. GaAs/GaAlAs and GaAs/SiO₂) are qualitatively and quantitatively analysed.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - Introdução	01
CAPÍTULO II - Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V)	06
A. Aspectos Históricos do Desenvolvimento do Microscópio Eletrônico de Varredura	06
B. Interação Elétrons-Matéria	12
i) Resposta à Excitação Incidente	12
ii) Geração de Portadores em um Semicondutor	14
iii) O Instrumento (M.E.V.)	18
C. Os Modos EBIC e CL de Operação do M.E.V.	20
i) Efeito Eletrovoltaico	21
ii) Mecanismos de Contraste no Modo EBIC	
Contraste em um Contorno de Grão - (Determinação do Comprimento de Difusão)	28
iii) EBIC Quantitativo	33
a) Construção e Operação do Sistema	
Exemplo de Aplicação - Interpretação da Característica I (V)	40
Procedimento de Correção da Característica I (V)	44
O Modo CL	51
i) Mecanismos de Emissão da Radiação	
A Luminescência Intrínseca e Extrínseca	52
ii) O Processo de Luminescência - Recombinação de Portadores	55
iii) Instrumentação	
Referências Bibliográficas - CAP. II	66
CAPÍTULO III - Defeitos	69
1) Discordâncias e Deformação Plástica	71
2) Classificação de Discordâncias	73

3) O Vetor de Burgers	75
4) Movimento de Discordâncias	75
5) Campo de Tensão de uma Discordância	80
6) Energia Armazenada em Discordâncias	80
7) Reações entre Discordâncias	81
8) Forças sobre Discordâncias	82
9) Forças entre Discordâncias	82
10) Discordâncias em Multicamadas de Compostos III-V	84
11) Propriedades Ópticas e Elétricas de Discordâncias	94
12) Contornos de Grão	98
13) Defeitos Macroscópicos em Crescimento LPE	100
Referências Bibliográficas - CAP. III	106

CAPÍTULO IV - Crescimento Epitaxial e Fabricação de Dispositivos

Dispositivos	108
A. Epitaxia a Partir da Fase Líquida - LPE	108
1) Equipamento	110
2) Diagramas de Fase	115
3) Modos de Crescimento LPE	119
4) Cinética de Crescimento	122
5) Procedimento Experimental para Crescimento LPE	126
a) Preparo da Solução	126
b) Crescimento das Camadas	132
i) Carregamento do "Bote" de Grafite	132
ii) Programa de Resfriamento	132
6) Análise do Crescimento	134
i) Espessura das Camadas	136
ii) Instabilidades do Crescimento LPE	141
B. Fabricação de Dispositivos	144
Referências Bibliográficas - CAP. IV	150

CAPÍTULO V - Resultados	152
i) Caracterização do Material Base	
- Determinação da Composição da Liga $Ga_{1-x}Al_xAs$	153
ii) Defeitos em Multicamadas Identificados por EBIC e CL.....	171

a) Defeitos Macroscópicos	171
b) Estrias de Dopantes	175
Análise EBIC	179
Análise CL.....	184
iii) Discordâncias em Semicondutores	189
iv) Discordâncias Tipo "Misfit"	202
v) Discordâncias em Lasers Semicondutores	217
vii) Degradação em Lasers Semicondutores	228
Caracterização de Células Solares de Silício Policristalino	242
Referências Bibliográficas - CAP V	248
CAPÍTULO VI - Conclusões	250

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Decorridos 41 anos desde a invenção do Transistor, a Microeletrônica originou não somente uma revolução tecnológica com ramificações nos mais variados segmentos, mas também profundas modificações em toda a sociedade, induzindo e mesmo estabelecendo as bases da Era da Informação.

Em contraposição aos dispositivos discretos da década de 50, níveis cada vez mais altos de integração têm sido obtidos, permitindo prever densidades superiores a 1 bilhão de dispositivos por "chip" (integração em Giga-escala) ao redor do ano 2000.

Entretanto, e de certo modo até surpreendentemente, os mesmos problemas enfrentados no início da produção de componentes eletrônicos, qual seja a necessidade de redução e controle do nível de defeitos, persistem como o principal desafio para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos de crescente complexidade.

A razão fundamental para isto reside no fato de que muitas das mais importantes propriedades dos sólidos são sensíveis à Estrutura, ou seja, dependem criticamente da presença de pequenas concentrações de defeitos e impurezas no retículo cristalino do material. Estas propriedades incluem a condutividade elétrica em semicondutores, a fotocondutividade, luminescência e mesmo a resistência mecânica. Defeitos

ais como vacâncias, átomos intersticiais e discordâncias são, portanto, determinantes das características finais dos materiais e dispositivos eletrônicos.

Neste trabalho, utilizamos a Microscopia Eletrônica de Varredura (M.E.V.) para a análise de uma série de defeitos em semicondutores, incluindo flutuações de composição e de dopagem resultantes de instabilidades durante o crescimento, discordâncias e contornos de grão com associada segregação de impurezas e mesmo desuniformidades relacionadas com o processamento dos dispositivos, tais como a existência de regiões deformadas oriundas da justaposição de materiais com diferentes coeficientes de expansão térmica.

Nosso objetivo é o de identificar e caracterizar estes defeitos, procurando, tanto localizar em que etapa do processo de fabricação (p. ex. crescimento do material base, deposição de óxidos e contactos metálicos, etc..) eles foram introduzidos, como também verificar sua(s) influência(s) na "performance" final dos dispositivos.

O capítulo II é dedicado à técnica de análise empregada neste trabalho. Iniciamos fazendo uma retrospectiva do desenvolvimento do microscópio eletrônico de varredura (M.E.V.). Nesta discussão ficam evidentes, não somente as dificuldades enfrentadas durante o transcorrer do projeto de construção do equipamento, mas principalmente interessantes aspectos de um programa de P&D levado a efeito nas típicas condições de uma universidade e que se transformou num dos mais importantes instrumentos da tecnologia moderna.

Após uma breve discussão da interação dos elétrons com a matéria, da resposta a esta excitação, analisamos os vários modos de operação do instrumento, com ênfase especial para os modos CL (Catodolumines-

ência) e EBIC (Electron Beam Induced Conductivity), que se constituem nas principais técnicas de análise deste trabalho. Particularmente com relação ao modo EBIC, desenvolvemos um novo método de análise denominado aqui EBIC-Quantitativo), baseado na determinação da característica corrente-tensão ($I(V)$) de uma região da amostra iluminada pelo feixe de elétrons, que se mostrou extremamente útil para a caracterização quantitativa dos diversos defeitos em estudo.

No capítulo III apresentamos uma revisão de vários defeitos presentes em sólidos, analisando, em maior detalhe, as discordâncias e especialmente seu comportamento em estruturas de compostos semicondutores III-V, sendo feita ainda uma comparação entre a atividade elétrica das discordâncias e de contornos de grão em Si-policristalino. Discutimos, finalmente, uma série de defeitos "macroscópicos" relacionados com o processo de crescimento epitaxial de GaAs.

Embora este trabalho seja fundamentalmente dedicado à caracterização de materiais e dispositivos (especialmente Diodos semicondutores e GaAs/GaAlAs e células solares de Si-policristalino), julgamos conveniente discutir detalhadamente a preparação de amostras (GaAs) uma vez que a interpretação dos resultados obtidos passa necessariamente pela análise dos processos a que foram submetidos estes materiais.

Assim sendo, o capítulo IV é dedicado à apresentação do processo de crescimento epitaxial a partir da fase líquida (LPE), sendo feita uma discussão dos modos de crescimento, do equipamento envolvido, da preparação de uma solução típica para o crescimento de uma estrutura GaAs/GaAlAs e das instabilidades presentes durante o crescimento, incluindo apresentação de resultados relativos à espessura final das camadas depositadas. Discutimos ainda o processamento dos dispositivos

(Fabricação de um Diodo), enfatizando as etapas sujeitas à introdução de defeitos.

No capítulo V apresentamos e discutimos os resultados obtidos. Iniciamos, fazendo uma caracterização dos substratos e de uma série de ligas GaAlAs com composição variada, demonstrando as potencialidades da técnica CL na obtenção de informações quantitativas. Em seguida, vários defeitos são analisados através dos modos EBIC e CL, fornecendo exemplos de aplicação destes métodos para a interpretação semi-quantitativa de flutuações de composição, dopagem e também da segregação de impurezas em discordâncias.

Discordâncias associadas ao mau casamento entre as camadas epitaxiais ("Mismatch") são analisadas tanto por CL como por EBIC. Neste último caso, a aplicação do método EBIC-Quantitativo ($I(V)$), desenvolvido neste trabalho, permite demonstrar o aumento efetivo da resistência elétrica em micro-regiões dos dispositivos que contêm estes defeitos e, conseqüentemente, a dissipação extra de energia que ocorre nesses locais, um fenômeno esperado para este tipo de defeito, mas de comprovação experimental incerta até a presente data. Discutimos ainda a presença de discordâncias em diodos laser, mostrando as particularidades que estas assumem, e a inter-relação com os defeitos nativos eventualmente presentes na amostra.

Em seguida, analisando os efeitos causados pela presença de óxido de Silício na superfície de GaAs, conseguimos confirmar de maneira direta as previsões teóricas de existência de uma região deformada adjacente à interface SiO_2/GaAs .

Com base então nos resultados obtidos, i.é., levando em conta a origem/movimentação de defeitos em regiões submetidas a campos de ten-

são elástica e também a atividade elétrica destes defeitos, é possível propor um modelo que explique o processo de degradação dos dispositivos.

Finalmente, a utilização do método EBIC-Quantitativo na análise de células solares de Si-policristalino, além de permitir uma comparação entre o comportamento elétrico dos contornos de grão e outras desconformidades presentes nestes dispositivos, possibilita um teste direto da eficiência desta técnica para a caracterização de defeitos em Semicondutores.

CAPÍTULO II

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (M.E.V.)

A- ASPECTOS HISTÓRICOS DO DESENVOLVIMENTO DO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

A história da Microscopia Eletrônica e, naturalmente, de todos os instrumentos eletro-ópticos, começa em 1924 com o trabalho de H. Busch [1], que estabeleceu os fundamentos da óptica eletrônica através do estudo de trajetórias de partículas carregadas em campos elétricos e magnéticos com simetria axial. Na realidade, neste primeiro quarto do século XX, as ciências físicas passavam por importantes transformações que podem ser sintetizadas pelo dualismo partícula-onda de de Broglie [2], culminando com a formulação de mecânica quântica feita por Dirac [3] em 1930.

Foram necessárias, contudo, 3 décadas desde a construção do primeiro instrumento, operando segundo as condições da microscopia de varredura, em 1935 [4], até que o primeiro equipamento comercial te-

nha sido fabricado, em 1965. Muitos fatores, inclusive de natureza não técnica-científica contribuíram para o desenvolvimento (e o atraso do desenvolvimento) da M.E.V. . Talvez o exemplo mais ilustrativo seja o trabalho de Von Ardenne [5], que não só produziu o primeiro M.E.V. operando em idênticas condições às dos modelos atuais, como percebeu a utilidade dos sinais de elétrons secundários e refletidos para a formação de imagens de amostras espessas, chegando mesmo a intuir a possibilidade de fabricação de estruturas sub-micrométricas, utilizando um feixe eletrônico. Entretanto, provavelmente devido à competitividade com relação ao Microscópio Eletrônico de Transmissão (M.E.T.), este projeto experimental de um M.E.V. foi abandonado em 1944.

Esta falta de interesse com relação ao M.E.V. era de fato motivada pelo desconhecimento das múltiplas técnicas experimentais (modos de operação) associadas a este tipo de equipamento. O M.E.V. era, por volta de 1945, tido como uma opção a mais do M.E.T. e, como este último apresentava já uma resolução espacial superior e as técnicas de Réplica da superfície estavam suficientemente dominadas, permitindo o estudo de amostras espessas, o fracasso da microscopia de varredura era, de certa forma, justificável. Todavia, apesar destes resultados negativos, a questão foi reaberta em 1948 por C.W.Oatley.

As razões que levaram o prof. Oatley [6] a iniciar um projeto de M.E.V. no Departamento de Engenharia da Universidade de Cambridge eram tanto de caráter técnico-científico como também refletiam as convicções pessoais deste pesquisador acerca do papel a ser desempenhado pela Universidade.

Do ponto de vista técnico-científico, embora os resultados dos trabalhos anteriores [7] não tenham conduzido a um instrumento satis-

fatório, havia sido demonstrado o princípio da varredura e sua utilidade na investigação da superfície dos materiais. Deste modo, se fosse possível aumentar a eficiência de coleção dos elétrons (secundários, refletidos), então deveria ocorrer uma sensível melhora na relação sinal/ruído a ponto de permitir uma redução do tempo de aquisição dos dados, tornando-o compatível com o "estado da arte" dos tubos de raios catódicos (CRT) convencionais (em 1948). O projeto de um M.E.V. deveria, portanto, incluir fundamentalmente um esforço de aperfeiçoamento do sistema de coleção dos elétrons.

Por outro lado, o prof. Oatley tinha a consciência de que o projeto do M.E.V. era viável para uma universidade (e somente para uma universidade): primeiro porque, mesmo que os resultados finais demonstrassem a total inutilidade do instrumento, o projeto já teria cumprido a finalidade de um (excelente) treinamento em técnicas experimentais de eletro-óptica e conduzido a uma ou mais teses de doutorado. Além disto, ao final de um curto período, p.ex., após o término da tese do primeiro estudante envolvido na pesquisa, o projeto poderia ser reavaliado e, dependendo dos resultados, abandonado, sem os dissabores que normalmente ocorrem, quando esta atitude é tomada em uma indústria [16].

O projeto M.E.V. foi designado a D.McMullan, que basicamente agregou as facilidades de varredura à coluna de um microscópio de transmissão (a microscopia eletrônica de transmissão era já suficientemente desenvolvida na época, existindo um grupo de pesquisa no laboratório Cavendish da Universidade de Cambridge), construindo também a fonte de tensão, as lentes defletoras e principalmente aperfeiçoando o sistema de detecção.

Na figura 1, temos a fotografia do instrumento construído por McMullan [8] . A imagem da montagem experimental e, principalmente, a visão geral do "laboratório" (note as prateleiras do almoxarifado ao fundo) falam por si.

Ao final do doutorado de McMullan, em 1952, não havia dúvida sobre a viabilidade do equipamento construído, o que garantia a continuidade do projeto. Era necessário, naturalmente, o aperfeiçoamento de inúmeros itens do equipamento e isto foi feito por vários estudantes que se agregaram ao projeto M.E.V. , como K.C.A.Smith em 1952, O.C. Wells em 1953, T.E.Everhart em 1955 e R.F.M.Thornley em 1957, entre outros. A cada geração de estudantes o equipamento ia sendo implementado e os diversos modos de operação "descobertos". Particularmente, o contraste em uma junção p/n de Germânio (semelhante ao atualmente referido como EBIC) foi observado por Everhart em 1957 [9], quando estava estudando, justamente, a influência do potencial da amostra no nível do sinal de saída do detector de elétrons.

O processo de industrialização do M.E.V. passou por problemas similares aos que caracterizaram o desinteresse pelas pesquisas em meados dos anos 40. Um protótipo do que viria a ser um instrumento comercial foi construído, por volta de 1960 no Depto. de Engenharia da Universidade de Cambridge, sob encomenda de um instituto de pesquisas do Canadá (Pulp and Paper Research Institute of Canada), mas isto refletia a posição pessoal do diretor do Instituto canadense que ficara impressionado com o equipamento, e não, propriamente, o início de um mercado para este tipo de instrumento.

A situação só mudaria alguns anos mais tarde e, aparentemente, por uma razão fortuita. Ocorre que a idéia de que o M.E.V. não apresen-

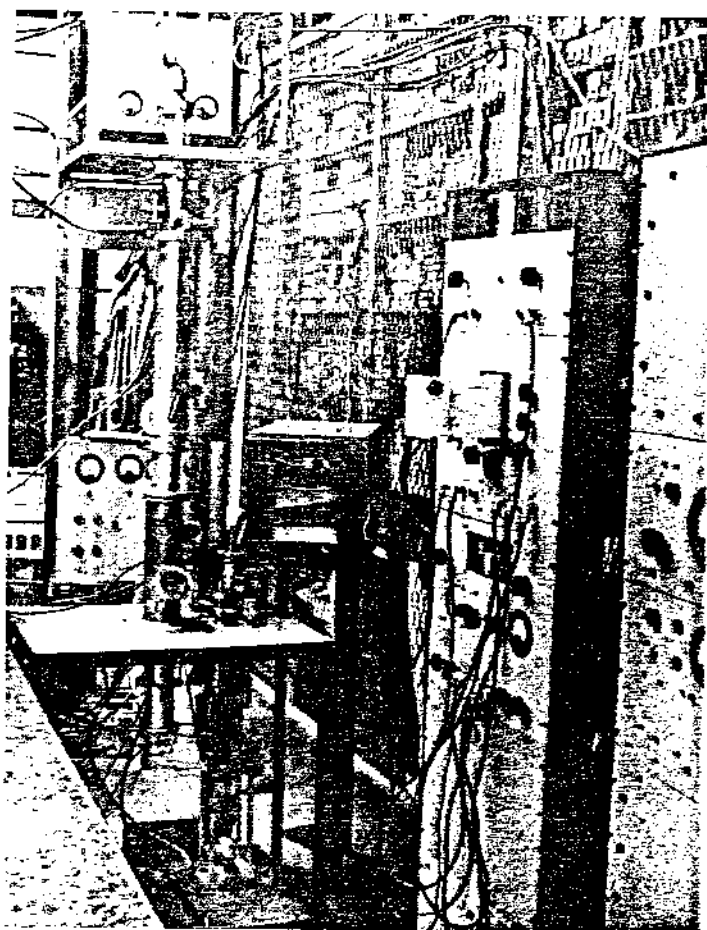


Fig. 1

O microscópio de McMullan [23]. Reprodução da REF.[6]

tava vantagens significativas com relação ao M.E.T. persistia. Entretanto, a utilização dos Raios-X produzidos por um feixe eletrônico incidente em uma área muito reduzida da amostra [10] parecia ser uma técnica de análise extremamente promissora. Se fosse possível acoplar um sistema de varredura do feixe a este tipo de instrumento, que produzia informações que não podiam ser obtidas por nenhum outro equipamento, então... . A Microscopia Eletrônica de Varredura nascia apoiada no provável sucesso comercial da Micro-Análise por Raios-X. Provavelmente, por este motivo, o M.E.V. seja muitas vezes referido como Microsonda Eletrônica ou EPMA (Electron Probe Micro-Analysis), muito embora a técnica de Micro-Análise por Raios-X seja simplesmente um dos modos de operação do S.E.M.(Scanning Electron Microscope).

Todavia, a industrialização final do M.E.V. foi conseguida graças ao papel decisivo do governo britânico. Por volta de 1964, o diretor da Cambridge Instruments Company, a empresa que viria a produzir o equipamento, conseguiu o apoio do "Department of Scientific and Industrial Research" do governo inglês, no sentido de que, se o equipamento fosse fabricado, seriam liberados recursos para as universidades e centros de pesquisa interessados em sua aquisição. Os primeiros quatro instrumentos produzidos, sob a marca Cambridge "Stereoscan", em 1965, foram enviados para a Universidade do País de Gales (North Wales) em Bangor, para a de Leeds, para o "Central Electricity Research Laboratories" e para a Universidade de Munster.

O protótipo do Cambridge "Stereoscan" MK1 foi apresentado, oficialmente, na Conferência Européia Regional de Microscopia Eletrônica, que se realizou em Setembro de 1964, em Praga, Checoslováquia [11]. Com algumas modificações de relativamente pouca importância, este modelo é

bastante similar ao SEM 94-10 em operação no Depto. de Materiais-FEC-UNICAMP e, a rigor, não difere essencialmente dos modelos atuais, embora, evidentemente, os recursos da eletrônica digital tenham tornado mais simples a operação destes novos equipamentos, independentemente deste fato ser ou não uma vantagem adicional.

Atualmente o M.E.V. ocupa uma posição de destaque como instrumento de análise, sendo particularmente muito utilizado em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento (P&D) de "Novos Materiais". É interessante, portanto, verificar que o esforço de desenvolvimento do próprio instrumento nos deixa o exemplo de um bem sucedido programa de P&D que percorreu todas as etapas da Ciência e da Tecnologia.

B-INTERAÇÃO ELÉTRONS-MATÉRIA

1)-Resposta à Excitação Incidente

A figura 2 ilustra os diversos tipos de sinais que uma amostra fornece como resposta à excitação eletrônica incidente, cada um destes propiciando um modo particular de operação do instrumento.

Elétrons secundários constituem o modo mais usual de operação do M.E.V., fornecendo imagens essencialmente idênticas às obtidas por microscopia óptica. Elétrons refletidos permitem a obtenção de informações qualitativas acerca da composição da superfície da amostra e também a formação de imagens dos planos cristalográficos, constituindo

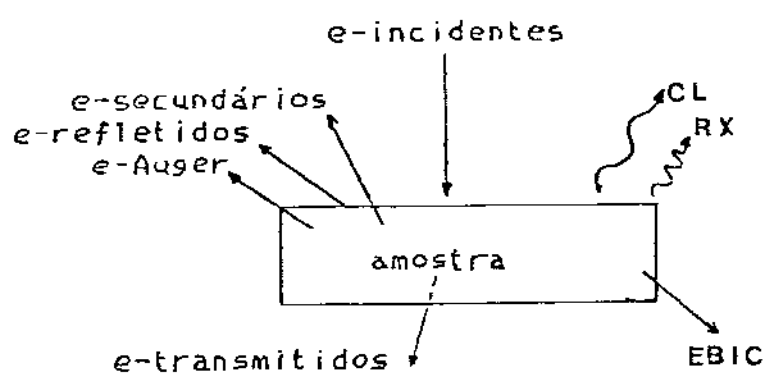


Fig. 2

"Sinais emitidos em um M.E.V."

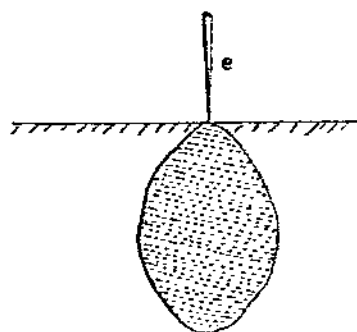


Fig. 3

Formato do volume de excitação.

TABELA I

MODO	UTILIDADE
e-secundários	morfologia, topografia (qualitativo)
e-refletidos	morfologia, topografia, cristalografia, composição (qualitativo)
raios-X	morfologia, composição (quantitativo)
EBIC	defeitos internos ("bulk"), composição (qualitativo/quantitativo)
CL	composição (quantitativo), defeitos "bulk"

importante ferramenta para o estudo da simetria e mesmo de defeitos pontuais. Elétrons Auger e emissão de raios-X possibilitam análise química quantitativa sendo que, enquanto a espectroscopia de raios-X constitui um importante modo de operação do M.E.V., a espectroscopia de elétrons Auger é raramente utilizada, necessitando equipamento especialmente dedicado.

Da mesma forma, elétrons transmitidos são normalmente observados em microscópios eletrônicos de transmissão (M.E.T.), embora instrumentos mistos que incorporam sistema de varredura do feixe (STEM-"Scanning Transmission Electron Microscope"), venham sendo recentemente empregados. Estes dois sinais (Auger e elétrons transmitidos) são normalmente considerados técnicas independentes e não simplesmente modos de operação, devido às particularidades da instrumentação envolvida em cada caso, que dificilmente aparece acoplada a um único instrumento.

Temos, finalmente, na figura 2, os modos Catodoluminescência (CL) e Condutividade Induzida pelo Feixe Eletrônico (EBIC), sinais "gêmeos" que têm uma estreita relação com a estrutura de bandas energéticas da amostra em estudo, sendo especialmente úteis na caracterização de materiais semicondutores. A tabela I mostra a utilidade dos principais modos de operação do M.E.V..

ii- Geração de Portadores em um Semicondutor

Como vimos na seção anterior, a interação de um feixe de elétrons (com energia da ordem de KeV) com a matéria, conduz a uma série

de eventos (sinais) que podem ser utilizados, tanto para a formação de imagens, como em medidas quantitativas em um M.E.V. .

O espalhamento do feixe incidente pode ser dividido em processos elásticos e inelásticos. No primeiro caso, temos os elétrons refletidos ("Backscattered Electrons") sem perda de energia, ao passo que processos inelásticos resultam em uma variedade de eventos (Fig.2), incluindo a geração de pares elétron-buraco, no caso de incidência sobre um material semicondutor, que vão dar origem aos sinais EBIC e CL.

Como resultado desta série de espalhamentos, a trajetória original dos elétrons torna-se aleatória dentro do material (descrição feita em termos de simulação de Monte Carlo), sendo definido um alcance R ("Penetration Range") em função da energia E_b (ou tensão de aceleração V) do feixe incidente :

$$R = K \cdot \frac{1}{\rho} E_b^m$$

onde K é uma constante característica do material, relacionada com o número atômico Z , ρ a densidade e m uma função, tanto de Z, como de E_b .

O formato do volume de geração, ou seja, do volume onde os elétrons incidentes sofrem a série de espalhamentos , depende também do número atômico Z, sendo aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$ e semi-esférico para maiores valores de Z.

A figura 3 ilustra, qualitativamente, o formato deste volume, sendo que, na figura 4, temos o alcance R em função da tensão de aceleração V do feixe incidente, para o GaAs e para a liga Ga_{1-x}Al_xAs ($x \cong 0.3$); a curva para o GaAlAs foi obtida com base nos dados do GaAs

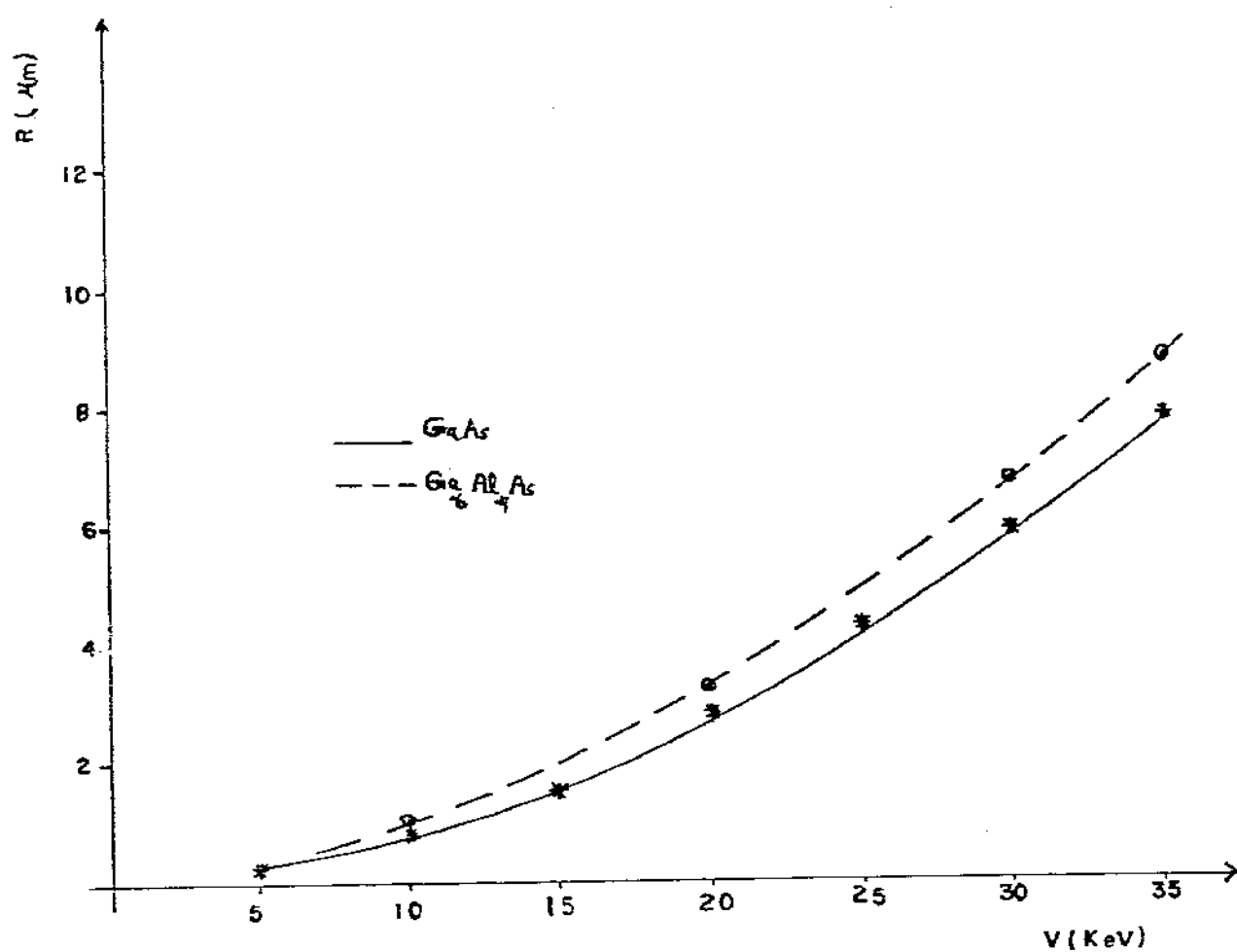


Fig. 4

Alcance (R) do feixe incidente em função da tensão de aceleração (V) do feixe, para o GaAs e o GaAlAs (40%).

através de um ajuste a partir dos pesos atômicos.

A taxa local de geração de pares elétron-buraco G é dada pela relação entre a energia do elétron incidente e aquela necessária para a formação de um par E_i :

$$G = V.I_b.(1 - Y)/e.E_i$$

onde V, I_b são a tensão de aceleração e a corrente do feixe incidente, Y a fração retro-espalhada do feixe, e a carga eletrônica e e $E_i \approx 3.E_g$ a energia de ionização, usualmente três a quatro vezes superior ao valor do "Gap" (E_g) do semicondutor.

Através da taxa local de geração de pares, G , é possível definir uma função $g(r)$, caracterizando a "dose" de portadores a uma profundidade r dentro do material ("Depth-Dose Function"); $g(r)$ é efetivamente a quantidade requerida para a análise dos contrastes EBIC e CL, tendo sido propostas expressões analíticas semi-empíricas para este parâmetro [12].

Cumpre, finalmente, notar que uma diferença fundamental entre a Catodoluminescência e a Fotoluminescência (assim como entre o efeito Eletrovoltaico-EBIC e o Fotovoltaico) é que, enquanto um fóton gera somente um par elétron-buraco, um elétron incidente, com energia da ordem de KeV, pode gerar milhares de pares, dentro do volume de excitação, o qual tem, usualmente, vários micrometros de diâmetro.

iii)- O Instrumento (M.E.V.)

A figura 5 mostra um diagrama esquemático do M.E.V..Elétrons emitidos termoionicamente pelo filamento F são projetados na amostra A após passagem pelas lentes magnéticas(Lc) e pelo sistema de varredura (Lv). A última lente (Lo) é denominada objetiva, em virtude de ser responsável pelo foco do feixe na amostra.O sinal S, emitido pela amostra, é coletado por um detector(D) apropriado e, após amplificação, utilizado para controlar a grade(G) de um tubo de raios catódicos(CRT) operado em sincronismo com a varredura do instrumento.Desta forma, a cada ponto x da amostra, que emite um sinal de intensidade I_x , corresponde um ponto na tela do CRT com intensidade I_t proporcional a I_x ($I_t=A*I_x$), onde A é uma constante do instrumento.

O aumento é determinado pelo gerador de varredura que varia o tamanho da área varrida na amostra com relação àquela do vídeo(CRT).Por exemplo, se o feixe de elétrons cobre uma área de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ na amostra e a área da tela do vídeo é $100\text{mm} \times 100\text{mm}$, então o aumento é de 10.000 X. Instrumentos comerciais apresentam, tipicamente, aumentos no intervalo 10-100.000 X. Este grande intervalo de aumentos e a possibilidade de obtenção de profundidades de foco da ordem de milímetros constituem as propriedades mais valiosas do instrumento, do ponto de vista da óptica de formação de imagens.

Entretanto, o microscópio eletrônico é um instrumento de versatilidade e recursos muito mais amplos que a simples formação de imagens de grande aumento. Informações quantitativas podem ser obtidas e, em especial, no estudo de amostras semicondutoras, a utilização de efeitos associados à estrutura de bandas desses materiais, p.ex.,lumines-

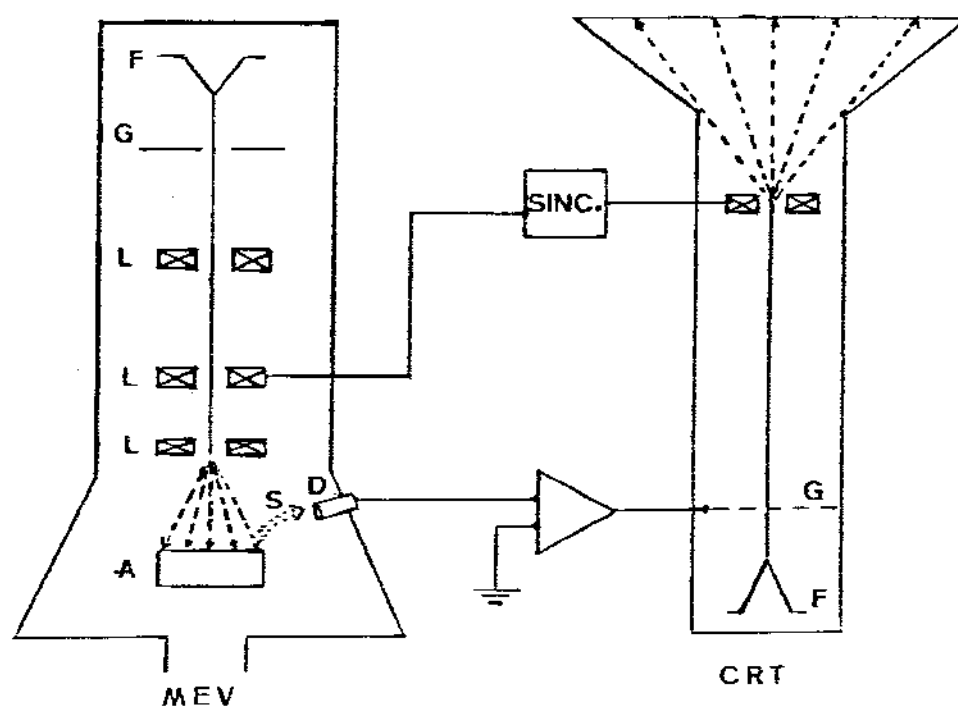


Fig. 5

Diagrama esquemático do M.E.V.:

F... Filamento, G... Grade; L... Lentes;
A... Amostra; S... Sinal emitido; D... Detector;
Sinc... Sincronismo entre o M.E.V. e o tubo de
raios catódicos (C.R.T.)

cência e efeito eletrovoltaico, conferem ao instrumento um poder de caracterização e identificação de fenômenos equivalente, e muitas vezes até superior, àquele obtido por todo um conjunto de outras técnicas de análise. Como exemplo, podemos citar a utilização do M.E.V. no modo EBIC, que permite a localização de junções p/n e de defeitos no interior da amostra e mesmo a determinação quantitativa de parâmetros intrínsecos dos materiais, como comprimento de difusão dos portadores (L_n, L_p) em contraposição às técnicas de polimento em ângulo e ataques químicos seletivos, revelação preferencial de defeitos ("etch pits") e medidas elétricas pulsadas, respectivamente.

C-OS MODOS EBIC E CL DE OPERAÇÃO DO M.E.V.

Na secção anterior apresentamos uma rápida descrição do Microscópio Eletrônico de Varredura (M.E.V.) e dos diversos modos de operação deste instrumento, procurando dar uma idéia geral de suas aplicações e potencialidades. Analisamos, agora, mais detalhadamente, os modos EBIC e CL que se constituem nas duas principais técnicas de análise empregadas neste trabalho, particularmente por apresentarem, como princípio físico de atuação, uma íntima associação com a estrutura de bandas energéticas dos materiais semicondutores.

Iniciamos a discussão apresentando os fenômenos físicos associados a estes modos de operação, ou seja, o efeito Eletrovoltaico, no caso do modo EBIC, e o processo de emissão de luz em semicondutores, no caso CL. A análise dos mecanismos de contraste é feita, então, como

consequência dos fenômenos envolvidos, sendo nossa preocupação apresentar os resultados mais gerais de modo a enfatizar realmente os pontos importantes da detecção e sobretudo interpretação dos dados obtidos por estas técnicas. No caso do modo EBIC, mostramos um novo método de aplicação desta técnica, incluindo a análise dos dados quantitativos obtidos. Uma breve descrição da instrumentação utilizada na operação destes dois modos é também apresentada.

O MODO EBIC

i-Efeito Eletrovoltaico

O efeito eletrovoltaico, observado pela primeira vez em 1951 por Ehrenberg [13] é o equivalente do efeito fotovoltaico, muito conhecido por sua aplicação na conversão direta da energia solar em elétrica, nas células solares. A diferença corre por conta da excitação que, no presente caso, é feita pelos elétrons do feixe de um M.E.V., em substituição aos fótons do espectro solar. Obviamente, neste caso, o interesse não é a conversão de energia, mas sim a utilização do efeito com o objetivo de estudos de propriedades da amostra, especialmente nas vizinhanças de uma região de forte coleção (p.ex junções). A ocorrência do efeito eletrovoltaico está fundamentalmente ligada a três fatores: Absorção da excitação incidente, separação dos portadores gerados e coleção do sinal nas extremidades da amostra. Cumpre, portanto, analisar as Bandas de Energia de um semicondutor nas vizinhanças de uma

junção elétrica (p/n), como ilustra a figura 6.

Na ausência de excitação externa, prevalece uma situação de equilíbrio dinâmico de tal forma que a corrente total é nula.

A incidência de um feixe eletrônico conduz a uma geração de portadores (elétrons e buracos) de ambos os lados da junção, modificando a situação de equilíbrio. Consideremos o que ocorre do lado n da junção. Elétrons gerados deste lado são majoritários (N_n), sendo portanto "repelidos" pelo potencial da junção; ao contrário, os buracos (P_n), se conseguirem por difusão alcançar a região de depleção são acelerados pelo campo elétrico ($\vec{E}$) e, passando para o lado p, tornam-se majoritários (P_p), terminando com um tempo de vida "infinito".

Um processo similar ocorre do lado p da junção, onde os buracos são repelidos e os elétrons acelerados pelo campo elétrico. Temos, portanto, um fluxo líquido de portadores minoritários (P_n e N_p), gerados pelo feixe eletrônico (excitação externa) e coletados pela junção. Se as extremidades da junção forem conectadas, circulará uma corrente elétrica, I_g , a corrente induzida pelo feixe.

Por outro lado, se os portadores gerados forem impedidos de circular (junção em circuito aberto), aparecerá nos terminais uma tensão como resultado da ação dos pares sobre os íons fixos da rede. Os buracos em excesso neutralizam parcialmente os aceitadores Na^- , o mesmo acontecendo com os elétrons e os doadores Nd^+ . Desta forma, o potencial da junção V_d é reduzido por uma quantidade V_g , que corresponde a uma polarização direta da junção.

A figura 7 mostra estas duas situações e na figura 8 temos a característica de uma junção p/n sob iluminação.

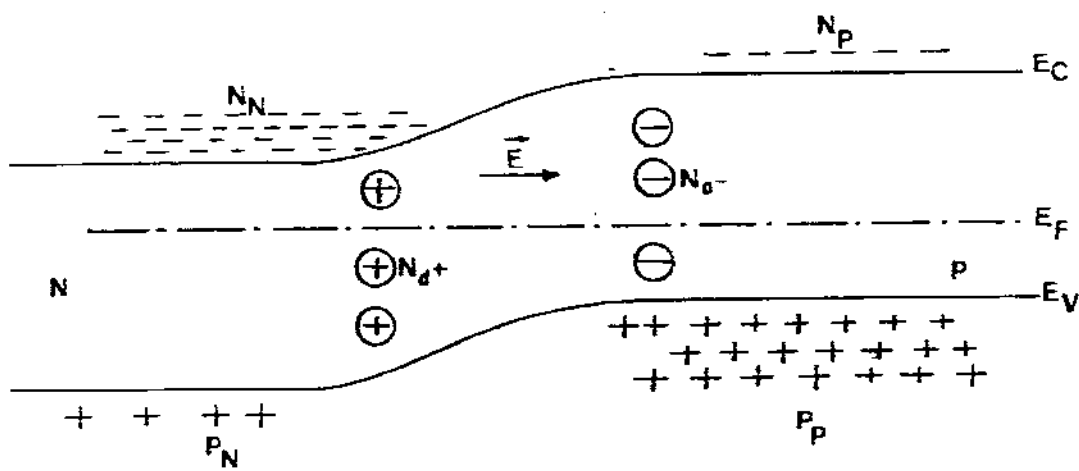


Fig. 6

A junção P/N

E_C , E_V e E_F são as bandas de condução, valência e o nível de Fermi; N_d^+ e N_a^- as impurezas doadoras e aceitadoras; N_n (N_p) a concentração de elétrons majoritários (minoritários) e P_p (P_n) o mesmo para os buracos. E é o campo elétrico da junção.

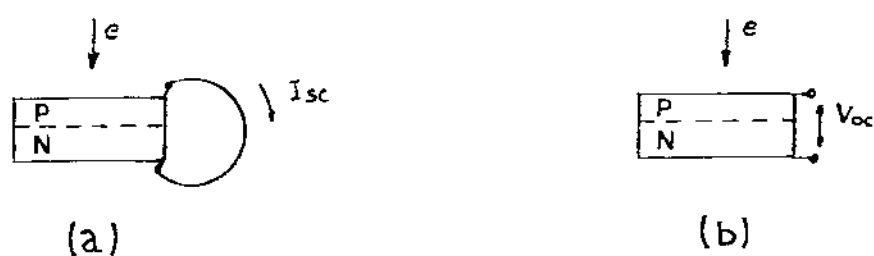


Fig. 7

Esquema mostrando as situações de corrente de curto circuito (I_{sc} ou "EBIC") (a) e tensão de circuito aberto (V_{oc} ou "EBIV") (b).

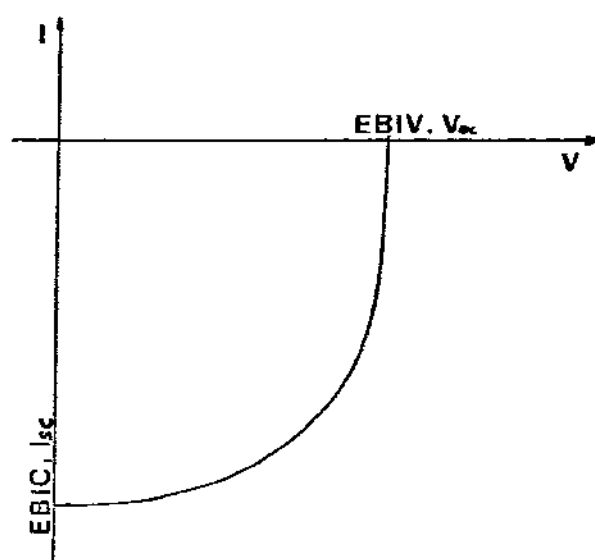


Fig. 8

Característica corrente x tensão de uma junção P/N sob iluminação.

Em resumo, a excitação de uma junção elétrica (p/n, Schottky, ou mesmo regiões do interior do semicondutor que apresentem desuniformidades na distribuição de impurezas) por um feixe de elétrons, modifica a condutividade da amostra, e, como consequência, temos o aparecimento de uma corrente e/ou voltagem induzida, dependendo da impedância externa do circuito. A rigor, as denominações EBIC e EBIV utilizadas no sentido de corrente e voltagem induzidas pelo feixe eletrônico (Electron Beam Induced Current/Voltage), em analogia a I_{sc} e V_{oc} comumente empregados na descrição de dispositivos fotovoltaicos, são imprecisas [14], porque o efeito, em si, nunca é puramente manifestado por uma corrente ou uma voltagem, mas sim por uma combinação de ambos.

A figura 9 mostra a montagem experimental empregada para formação de imagens EBIC em um M.E.V.. Note que, dependendo da impedância de entrada (R_i) do amplificador, podemos ter o circuito operando em diversos pontos da curva $I(V)$.

Finalmente, é conveniente notar que a corrente gerada, circula em sentido reverso e a tensão gerada pelo feixe é equivalente a uma polarização direta. Portanto, assim como no caso de dispositivos fotovoltaicos, uma junção iluminada por um feixe eletrônico funciona como uma bateria elétrica.

ii-Mecanismos de Contraste no Modo EBIC

Contraste, em uma imagem do M.E.V., aparece como resultado de uma

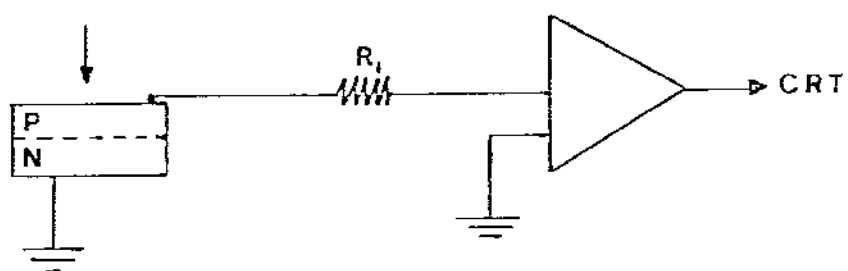


Fig. 9

Montagem experimental para formação das imagens EBIC.
 R_i é a impedância de entrada do amplificador.

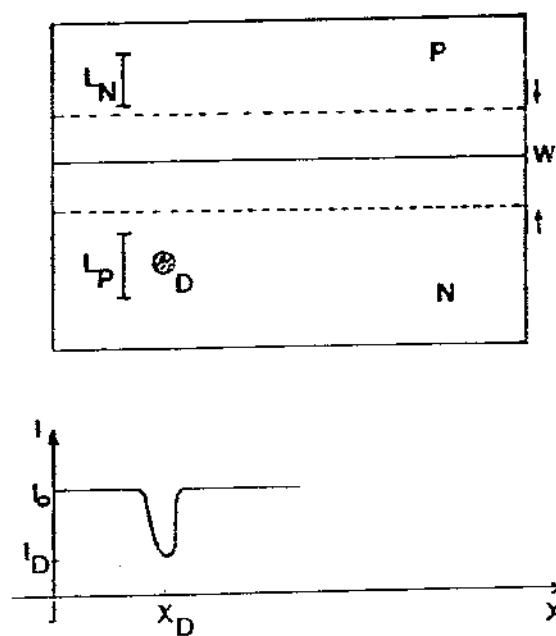


Fig. 10

Formação do contraste EBIC em torno de um defeito (D) localizado na posição x_D . (ver texto)

variação local da intensidade do sinal. No caso de operação do M.E.V., no modo EBIC, isto ocorre sempre que a eficiência de coleção da junção é modificada, por exemplo, devido à presença de um defeito.

Podemos considerar que todos os portadores gerados a um comprimento de difusão ($L_n; L_p$) da junção serão coletados pelo campo elétrico desta. Se, neste intervalo, existir uma desuniformidade, o portador pode ficar preso, não contribuindo para a corrente de injeção. A fig.10 ilustra este processo.

O CONTRASTE é definido como $C=(I_o-I_d)/I_o$ e, no presente caso, significa uma deficiência de coleção. Qualquer tipo de defeito que modifique localmente o tempo de vida dos portadores, aparecerá em uma imagem EBIC como uma região de menor intensidade do sinal. Os defeitos são então considerados genericamente como centros de recombinação não radiativa, funcionando como armadilhas para os portadores que, antes, se moviam nas bandas ($E_c; E_v$) de energia do material.

Defeitos "puntiformes", como discordâncias ou aglomerados, apresentam normalmente um forte contraste, destacando-se claramente da imagem de "fundo" da amostra, ao passo que defeitos "estendidos", como variação de composição e de dopagem, têm geralmente um contraste mais suave, mas são considerados também como regiões de variação do tempo de vida dos portadores. A utilidade do modo EBIC de operação do M.E.V. está, portanto, associada à sensibilidade de variação do sinal com relação a estas desuniformidades da amostra.

O sinal EBIC contém, portanto, informações acerca das propriedades elétricas dos materiais semicondutores, que podem ser relacionadas às demais características da amostra (ópticas, estruturais, etc..) permitindo aplicação para a :

a- Investigação qualitativa da posição de junções p/n (ou Schottky), localização de desuniformidades de composição e dopagem, detecção da presença de precipitados e discordâncias, e de outros defeitos eletricamente ativos eventualmente presentes no material.

b- Determinação quantitativa de parâmetros intrínsecos do material como o comprimento de difusão (L_n, L_p) dos portadores minoritários (ou equivalentemente, o tempo de vida τ_n, τ_p destes), a velocidade de recombinação superficial (S) e medidas da altura de barreiras elétricas V_d .

A maioria dos trabalhos classificados na categoria a emprega a corrente induzida pelo feixe eletrônico como sinal de vídeo e a técnica tornou-se popularmente, (e incorretamente), conhecida como EBIC (Electron Beam Induced Current). Em alguns casos especiais do item a [15] e nas medidas de altura da barreira elétrica [16], a voltagem gerada nos terminais da amostra é empregada como sinal e referida como EBIV (Electron Beam Induced Voltage). Ao longo deste trabalho inúmeros exemplos relacionados com a categoria a serão analisados, de modo que deixamos a discussão do contraste para ser feita em cada caso particular. Evidentemente, os princípios fundamentais que governam a formação do contraste são, em qualquer caso, aqueles já mencionados.

Quanto às medidas quantitativas relacionadas em b, embora o objetivo deste trabalho não seja especificamente a caracterização dos materiais com base nestes parâmetros, julgamos conveniente discutir as medidas do comprimento de difusão, porque estas fornecem uma excelente

ilustração para a formação do contraste EBIC.

Contraste em um Contorno de Grão

-Um exemplo prático da determinação do Comprimento de Difusão-

A foto 11 mostra a imagem EBIC de uma célula solar de Silício Policristalino, tendo sido tomada na região intermediária entre os grãos do material. Superposta à imagem convencional, temos a variação do sinal ou contraste, na forma de varredura em linha ("Linescan"). Nota-se que o sinal tem, praticamente, a mesma intensidade nos dois grãos (como, aliás, pode ser observado por simples inspeção da foto), caindo de forma contínua à medida que se aproxima do contorno do grão. A análise do contraste é feita de modo aproximado através de um tratamento uni-dimensional do processo de coleção de cargas.

Os portadores minoritários em excesso com densidade $p(x)$ são produzidos por geração externa (elétrons do feixe) à taxa $g(x)$ e obedecem à equação de difusão :

$$D \frac{d^2 p(x)}{dx^2} - \frac{p(x)}{\tau} = -g(x) \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão e τ o tempo de vida dos portadores.

Como vimos na discussão do efeito eletrovoltaico, o sinal EBIC é constituído por estes portadores em excesso. Para a geometria da foto 11, ou seja, quando o feixe varre perpendicularmente o contorno do grão, assumindo que esta funciona como uma superfície onde a velocidade de recombinação é infinita ($S = \infty$) e lembrando que a corrente é da-

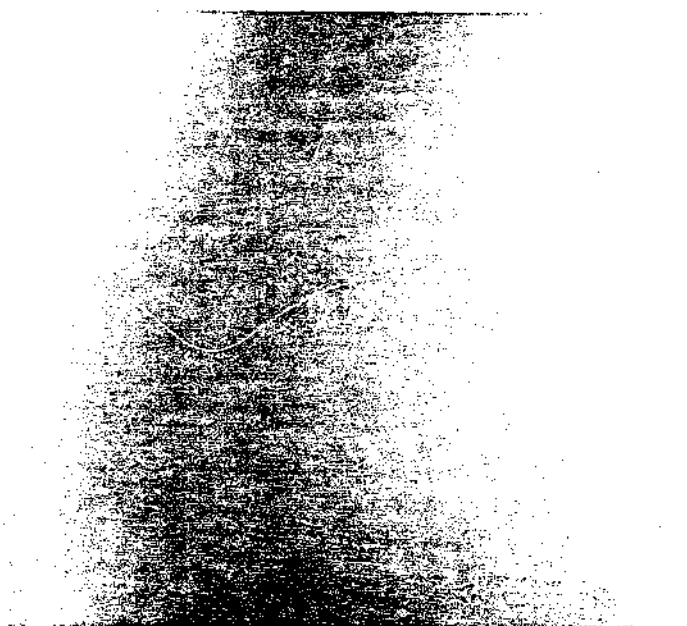


Fig. 11

Varredura em linha (LINESCAN) de um contorno de grão em Si - Policristalino.

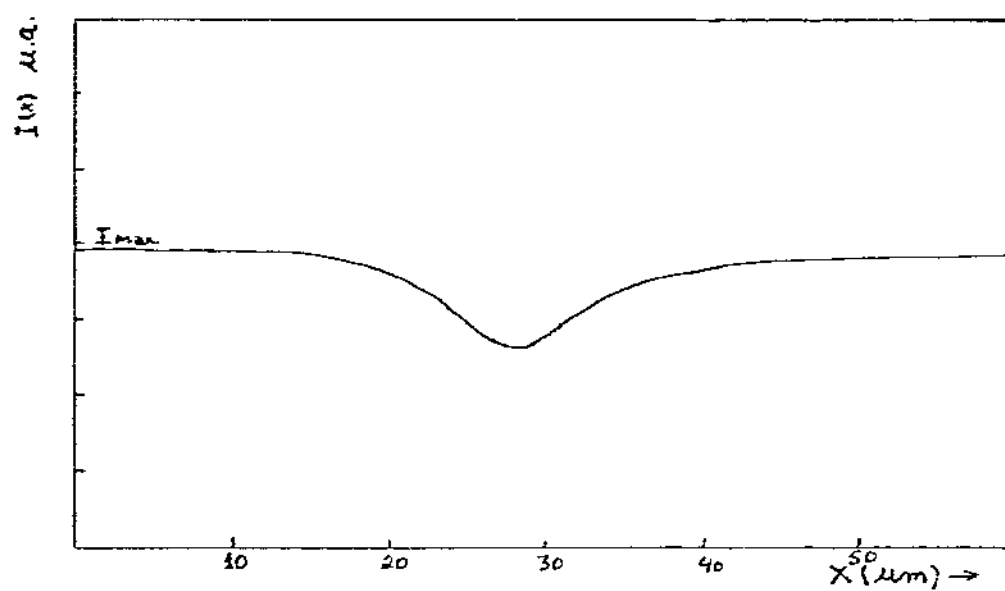


Fig. 12

Contraste da foto 11.

da por $I=D \nabla p$, a solução da equação de difusão é do tipo [17]:

$$I_{cc} = I_{max} \cdot \exp(-x/L) \quad (2)$$

onde I_{cc} é o sinal EBIC coletado, I_{max} , seu valor longe do defeito e $L = \sqrt{D\tau}$, o comprimento de difusão dos portadores minoritários.

Deste modo, a medida de I_{cc} realizada por intermédio de um feixe de elétrons com varredura em linha perpendicular ao plano do defeito (ou de uma junção p/n- neste caso o contraste é invertido, com I_{max} ocorrendo na posição da junção) permite determinar o valor de L . Evidentemente, este é um resultado aproximado, mas que é adequado, quando uma comparação semi-quantitativa entre diferentes regiões de uma amostra, ou mesmo entre amostras distintas, é desejada. O valor obtido para o grão do lado esquerdo da foto 11 é de $L \cong 7\mu m$.

Como esperado, uma análise realmente quantitativa envolve inúmeras complicações de natureza prática e analítica [18,19]. Um método relativamente rápido para a determinação de L está baseado em duas propriedades do pico da foto 11 (reproduzido na figura 12), que são a área A e a variança σ^2 .

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} i'(x) dx \quad (3), \quad \sigma^2 = 1/A \int_{-\infty}^{+\infty} i'(x) x^2 dx \quad (4)$$

onde $i'(x) = I(x)/I_{max}$.

A expressão explícita $\sigma(A)$ é obtida substituindo-se (3) em (4), dando origem ao diagrama [20] mostrado na figura 13. Este é normalizado em termos do alcance $R(\mu m)$ do feixe incidente, tendo como parâmetros o comprimento de difusão L e a velocidade de recombinação super-

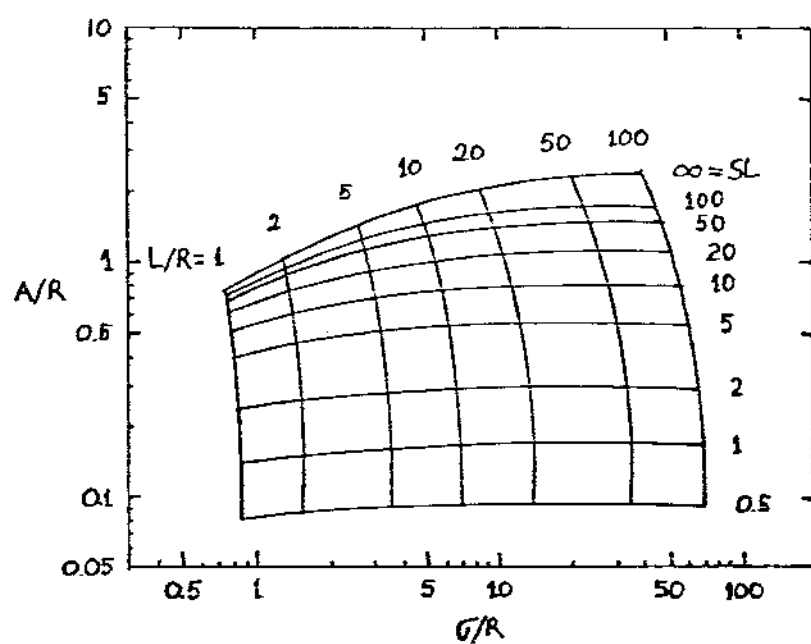


Fig. 13

Diagrama empregado para a determinação do comprimento de difusão (V. texto). [19]

ficial S. Para o contraste da figura 12 temos, após cálculo numérico das integrais acima:

$A = 19\mu\text{m}$, $\sigma = 62\mu\text{m}$ e como $R(30\text{KeV}) = 6.6\mu\text{m}$, $A/R \approx 3$ e $\sigma/R \approx 10$. Portanto, de acordo com este diagrama, $L \approx 70\mu\text{m}$ e $S = \infty$.

O valor de S era realmente o esperado para a velocidade de recominação no contorno do grão, tendo sido, inclusive, assumido 'a priori' no cálculo anterior. O valor de L difere, todavia, por um fator 10 do resultado obtido anteriormente, representando, no segundo caso, provavelmente um limite superior.

Evidentemente, o valor obtido pelo modelo do decaimento exponencial é indicativo, servindo apenas para uma comparação semi-quantitativa. É importante enfatizar que mesmo o modelo simplificado proposto por Donolato [19,20] exige cuidados experimentais, normalmente não relevantes, quando da formação de imagens convencionais. Por exemplo, é essencial estabelecer, com precisão, o nível zero do sinal EBIC. Além disto, a avaliação quantitativa de um perfil do tipo do da figura 12 deve ser feita preferencialmente com a ajuda de um computador acoplado ao M.E.V. para a aquisição digital dos dados. Neste caso, torna-se possível introduzir o diagrama da figura 13 na memória do sistema, de modo que o procedimento completo de resolução das integrais acima seja feito em tempo real, fornecendo imediatamente os valores de L e S.

Em suma, vimos, nesta secção, que a análise do contraste EBIC de um contorno de grão permite avaliar parâmetros relevantes do material, como o comprimento de difusão dos portadores minoritários e que, mesmo um modelo simplificado como o do decaimento exponencial, contém os princípios físicos básicos que descrevem este tipo de contraste. Por

outro lado, a utilização de um modelo mais sofisticado requer cuidados especiais, tanto na aquisição como no tratamento dos dados, o que, naturalmente, não é o caso dos resultados aqui apresentados, já que, como já citado, isto foge dos objetivos principais do presente estudo.

De fato, neste trabalho, optamos por um procedimento que envolve a determinação e a análise de toda a curva $I \times V$, obtida sob iluminação de elétrons, e não pelo método da varredura em linha ('Linescan') acima descrito. Deste modo, a descrição quantitativa de diferentes regiões do material é feita em termos dos parâmetros da curva $I \times V$ e não dos valores de L e S , como veremos a seguir.

iii-EBIC QUANTITATIVO

a)-Construção e Operação do Sistema

Como vimos na discussão do Efeito Eletrovoltaico, a junção elétrica de um semicondutor, iluminada por um feixe de elétrons, apresenta uma característica corrente-tensão ($I(V)$), governada pelos mesmos princípios físicos que descrevem o Efeito Fotovoltaico. Deste modo, assim como a característica fotovoltaica descreve o comportamento de dispositivos fotovoltaicos (p.ex. células solares), é possível, através do efeito Eletrovoltaico, descrever o comportamento de micro-regiões de uma amostra semicondutora utilizando agora a característica eletrovoltaica, obtida de modo idêntico à sua correspondente fotovoltaica.

A figura 14 ilustra o procedimento de obtenção da curva $I(V)$ que é construída, ponto a ponto, desde a tensão de circuito aberto (V_{oc} . ou EBIV) até a corrente de curto-circuito (I_{sc} . ou EBIC), através da variação da impedância externa R_v .

Na realidade, quando a iluminação é feita por um feixe de elétrons de um M.E.V., a montagem da figura 14 precisa ser ligeiramente modificada de sorte a permitir que as medidas de tensão e corrente sejam feitas em uma amostra "aterrada", impedindo a acumulação de cargas. A figura 15 mostra o "equivalente eletrovoltaico" da figura 14.

Além disso, cuidados especiais devem ser tomados com relação à blindagem elétrica do circuito para evitar ruídos estranhos que possam interferir nas medidas e principalmente na formação de imagens EBIC convencionais, quando o circuito da figura 15 está conectado à amostra. Outro ponto importante diz respeito à ordem de grandeza da corrente induzida. Em medidas da característica fotovoltaica trabalha-se normalmente com áreas relativamente grandes ($\sim 1 \text{ cm}^2$) o que fornece valores elevados de corrente ($> 20 \text{ mA}$). Entretanto, na medida da característica eletrovoltaica, é interessante, justamente, escolher uma pequena área da amostra ($\sim 10^{-4} \text{ cm}^2$), que, por exemplo, contenha um defeito como uma discordância, fronteira de grão, etc., e realizar aí a medida da curva $I(V)$, comparando este resultado com aquele obtido em outra região livre do defeito em questão. Deste modo, correntes típicas obtidas com a montagem da figura 15 situam-se no intervalo de $1-100 \text{ uA}$, o que exige a utilização de um medidor sensível, preferencialmente dotado de escala ajustável, p.ex. um eletrômetro.

Optamos pela construção de um sistema de medidas especialmente dedicado e que ficasse permanentemente acoplado ao M.E.V.. A figura 16

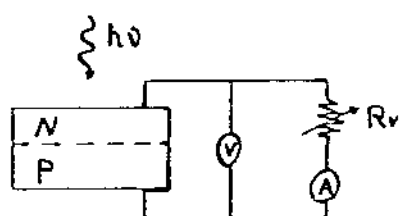


Fig. 14

Montagem experimental para medidas da característica $I(v)$ fotovoltáica.

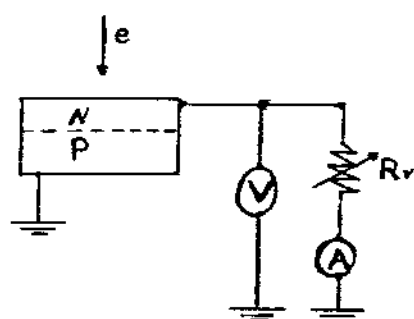


Fig. 15

Montagem experimental para medidas da característica $I(v)$ eletrovoltáica.

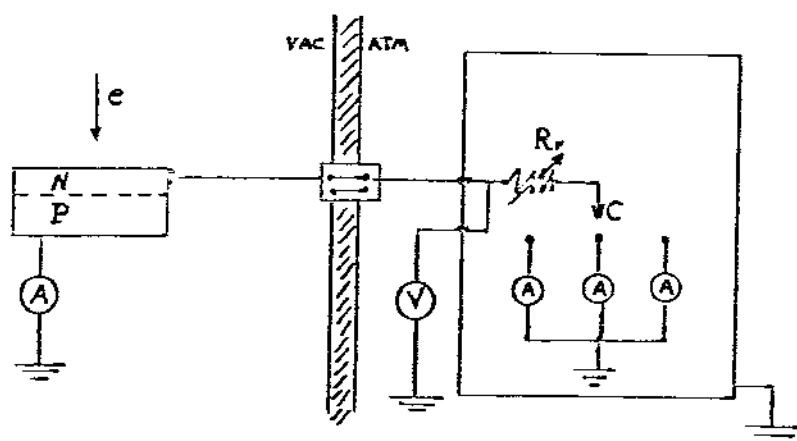


Fig. 16

Diagrama do medidor (EBIC - quantitativo) construído.

mostra o esquema elétrico do medidor já conectado à amostra através de um "passante elétrico" ("multi-pin"). Na figura 17, temos a fotografia deste medidor.

Como ilustra a figura 16, a chave C seleciona um dos micro-amperímetros que cobrem os intervalos de 0-10 μA , 0-50 μA e 0-100 μA , de modo que as medidas são feitas com bastante precisão ($<5\%$), mesmo para valores baixos de corrente. As medidas de tensão podem ser efetuadas por um mili-voltímetro comum, embora a utilização de um osciloscópio seja recomendável devido ao maior valor da impedância deste instrumento. Todas as conexões são feitas com cabos blindados (coaxial 50 ohms), de modo a evitar a presença de ruídos elétricos.

A operação do instrumento é bastante simples, essencialmente idêntica à utilizada em medidas $I(V)$ convencionais. Após a escolha da área de interesse da amostra, esta é desconectada do amplificador de vídeo do M.E.V. e ligada ao medidor da figura 16, onde, com o auxílio do resistor variável R_v , os vários valores de corrente e tensão são obtidos.

O único ponto delicado da operação consiste na escolha (e controle) do nível de iluminação incidente na amostra. Obviamente, este precisa ser estável durante o tempo necessário à medida, e reprodutível, de modo a permitir comparação entre diferentes regiões da amostra. Existem basicamente três possibilidades:

A primeira consiste na introdução de um medidor de corrente (bobina eletromagnética) no caminho óptico do feixe de elétrons, na altura das lentes do M.E.V., medindo portanto a corrente do feixe anteriormente à sua incidência na amostra. Outra opção é construir uma "gaiola de Faraday" colocada no plano da amostra, determinando a corrente in-

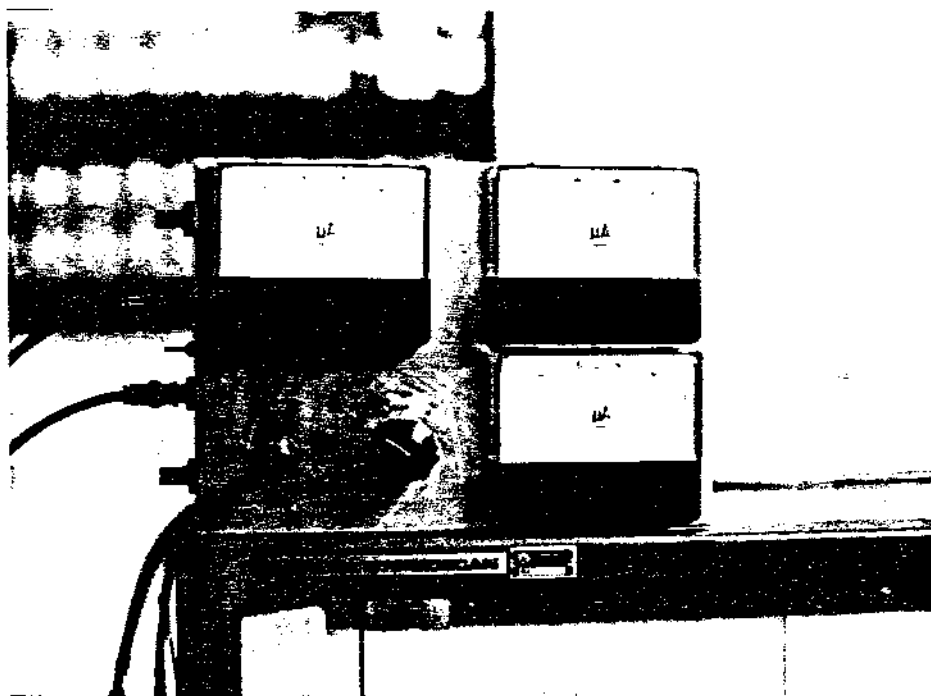


Fig. 17
Fotografia do medidor (EBIC - Quantitativo) construído.

cidente sem as perdas, devido ao retro-espalhamento do feixe e, depois desta medida, deslocar a amostra para a posição do feixe incidente. Estes dois métodos determinam diretamente a corrente incidente, sendo que o segundo é o ideal, pois a medida é feita exatamente no plano da amostra ao passo que a utilização do primeiro fica restrita a instrumentos que disponham deste recurso, uma vez que a colocação do medidor na coluna do M.E.V. é uma operação delicada e pouco recomendável, pois pode interferir na óptica de formação de imagens.

A terceira possibilidade é medir a corrente que flui para "terra", utilizando o medidor de corrente absorvida ($I_{abs.}$), um acessório presente na maioria dos M.E.V. comerciais. Esta é, portanto, uma medida indireta da corrente incidente, $I_{inc.}$, já que ela é aproximadamente :

$$I_{inc.} = I_{abs.} + I_r$$

onde I_r é a fração retro-espalhada do feixe.

Esta última opção, contudo, é bastante prática, eliminando a necessidade de utilização da "gaiola de Faraday". Além disto, é fisicamente aceitável, pois, além de a diferença entre as correntes incidente e absorvida ser pequena (determinada pelo fator de retro-espalhamento-"backscattering coefficient-"), esta última pode perfeitamente representar o nível de iluminação, que é então definido a partir da potência absorvida ($P_{abs.}$), dada como o produto da corrente absorvida pela tensão de aceleração dos elétrons (V).

$$P_{abs.} = I_{abs.} * V$$

Desta forma, o monitoramento da corrente absorvida conduz à determinação do nível de iluminação a que está submetida a amostra. É importante notar que também podemos variar a iluminação através da ten-

são de aceleração dos elétrons. Isto, entretanto, muda a penetração do feixe incidente na amostra, fazendo com que as contribuições para o sinal EBIC sejam oriundas de outros pontos através da amostra. Portanto, medidas tomadas ao mesmo nível de iluminação, mas com diferentes valores da tensão de aceleração (e da corrente absorvida) são representativas de regiões distintas (em perfil), mesmo que tomadas sobre uma mesma área da amostra. Este ponto deve ser levado em consideração, especialmente quando se está interessado em comparar diferentes regiões de uma mesma amostra, de modo a reproduzir exatamente as mesmas condições experimentais nestas áreas. A Tabela II dá os valores de corrente absorvida em função da tensão de aceleração e da potência absorvida.

TABELA II

	P (mW/cm ²) -					
	100	200	300	400	500	
V (KV)						
10	1	2	3	4	5	I _{abs.} em nA, para um
20	0.5	1	1.5	2	2.5	M.E.V. com tela de 100cm ²
30	0.3	0.6	1	1.3	1.6	e Aumento de 1.000X

EXEMPLO DE APLICAÇÃO

-Interpretação da Característica $I(V)$

As figuras 18 e 19 mostram a imagem EBIC de uma amostra de GaAs/GaAlAs cuja estrutura completa está esquematizada na figura 20. Esta amostra é um pedaço do "wafer" (barrinha com 300 μ m de largura por aproximadamente 10mm de comprimento) do qual foi removido o contacto metálico superior (lado p), de modo a permitir observação no M.E.V..

Observamos uma variação do sinal EBIC na parte direita destas fotos, que, provavelmente, está associada a flutuações de composição e/ou segregação de impurezas[21] nesta região durante o crescimento epitaxial- LPE-. As áreas marcadas nestas fotos aparecem ampliadas por um fator 7 no lado esquerdo, sendo estas as regiões nas quais medidas da característica eletrovoltaica $I(V)$ foram tomadas.

Na foto 18, a região marcada está fora da desuniformidade, repre-



Fig. 18

Imagem EBIC da região I onde foram feitas medidas $I(v)$. (Área marcada) a imagem é ampliada por um fator 7 no lado esquerdo.

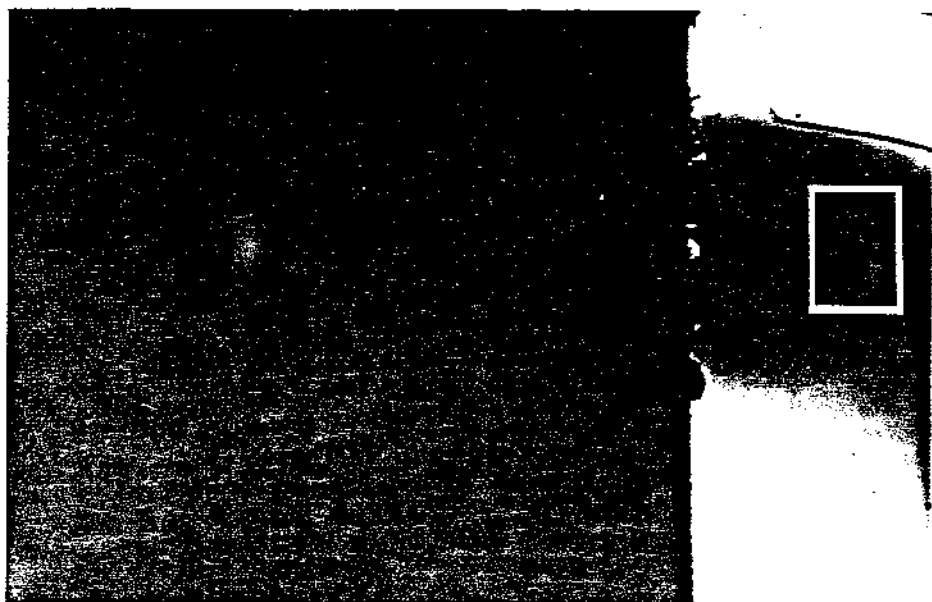


Fig. 19

Imagem EBIC da região II. Área marcada é ampliada por um fator 7 no lado esquerdo.

sentando a região "boa" da amostra, onde o sinal EBIC é mais forte. Denominamos esta de Região I, enquanto aquela da foto 19, tomada no interior do defeito, será chamada Região II.

É interessante notar que a desuniformidade aparece com contraste EBIC mais acentuado no lado direito da foto 19 do que na foto 18. Isto se deve ao fato de que, embora as condições experimentais sejam idênticas para estas duas imagens, ou seja, mesma tensão de aceleração e corrente do feixe incidente, mesmas aberturas finais, etc., as condições do amplificador de vídeo e, eventualmente, também o processamento das fotografias, foram ligeiramente diversas, ocasionando a diferença observada. Este é, portanto, um problema associado ao processamento da imagem e não à origem do sinal EBIC, fornecendo um bom exemplo da necessidade e utilidade de se desenvolver um método mais preciso, de preferência quantitativo, para a análise da imagem EBIC destes defeitos.

É justamente este tipo de situação que o método EBIC Quantitativo aqui desenvolvido, permite tratar, associando a estas imagens (qualitativas) a característica $I(V)$ correspondente e, mesmo, parâmetros derivados destas curvas, comumente empregados na classificação de dispositivos fotovoltaicos, como eficiência (η) e fator de preenchimento ("Fill Factor"-FF) [22].

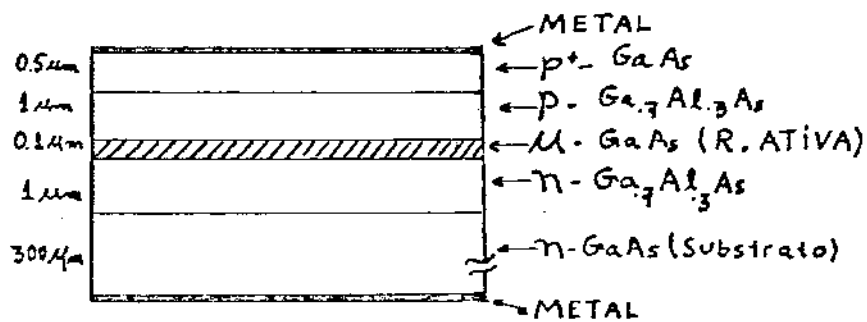


Fig. 20

Estrutura completa da amostra das fotos 18 e 19.

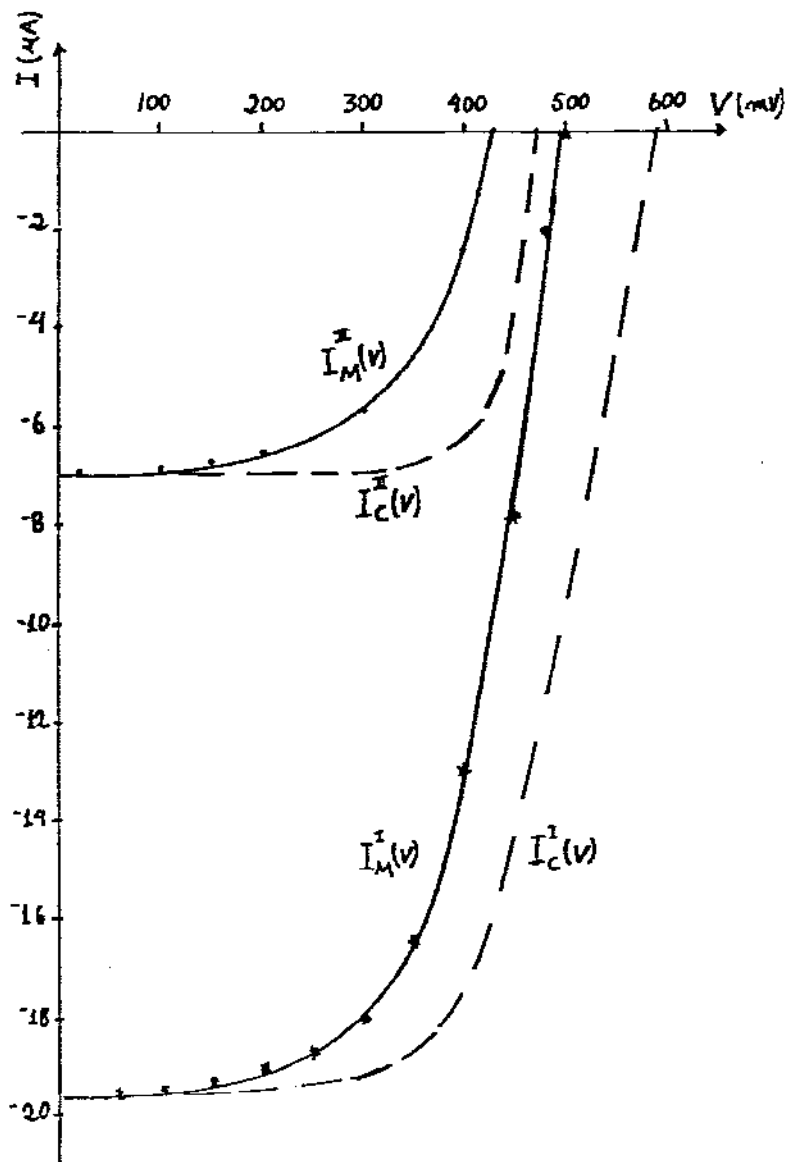


Fig. 21

Característica $I(v)$ das regiões I e II da amostra das fotos 18 e 19. As curvas $I_m(v)$ correspondem aos valores medidos e as $I_c(v)$ àqueles obtidos após correção (veja texto).

Na figura 21, temos os resultados das medidas $I(v)$ efetuadas nas áreas demarcadas das fotos 18 e 19, correspondentes às regiões clara (I) e escura (II). As curvas marcadas $I_m(v)$ correspondem aos valores experimentais obtidos, ao passo que as curvas $I_c^I(v)$ e $I_c^{II}(v)$ são os valores de $I_m(v)$ corrigidos, após descontos das perdas decorrentes da parte não iluminada da amostra, cujo procedimento de obtenção discutiremos a seguir. Nestas medidas, o nível de iluminação utilizado foi de $pabs.=425mW/cm$ a uma tensão de aceleração de 20Kv, correspondente à uma penetração do feixe incidente de aproximadamente $3\mu m$ (veja fig.4).

Evidentemente, as curvas $I_m(v)$ fornecem uma descrição quantitativa muito boa das regiões I e II, a qual pode ser usada para comparação com outras partes da amostra, como, por exemplo, na classificação de outras desuniformidades associadas a variações de composição e/ou dopagem eventualmente presentes. Entretanto, para uma análise realmente quantitativa que descreva o comportamento destas regiões, precisamos levar em consideração as perdas decorrentes da parte não iluminada da amostra.

Procedimento de Correção da Característica $I(v)$

Em experimentos EBIC convencionais (formação de imagem), uma área selecionada da amostra é iluminada pelo feixe eletrônico e o sinal coletado usado para formar a imagem correspondente no vídeo do M.E.V., enquanto o restante da amostra não desempenha papel algum. No presente caso, entretanto, como estamos utilizando dados quantitativos ($I_m(v)$), precisamos considerar a influência da parte não iluminada da amostra.

Isto acontece, porque a porção iluminada da amostra, que na realidade está atuando como uma célula solar, $A_{il.}$, está fisicamente conectada ao resto da amostra (A_{escuro}), como ilustra a figura 22. Esta configuração corresponde ao arranjo em paralelo de dois dispositivos, $A_{il.}$ e $A_{esc.}$, sendo que o último atua como um fator de perda para o sinal da região iluminada.

Na região iluminada, a relação corrente-voltagem é da forma:

$$I_{A_{il.}}(v) = I_d(v) - I \quad (1)$$

onde $I_d(v)$ é a característica do diodo e I a corrente de iluminação ou corrente gerada pelo feixe incidente.

Como o restante da amostra não está recebendo o feixe de elétrons, temos somente:

$$I_{A_{esc.}}(v) = I_d(v) \quad (2)$$

ou seja, a corrente de escuro que circula na região não iluminada, é o resultado da polarização a que ela está sujeita por estar ligada à "bateria" $A_{il.}$

Deste modo, a relação $I_m(v)$, medida com o arranjo experimental da figura 15, é o resultado da soma das contribuições de $A_{il.}$ e $A_{esc.}$:

$$I_m(v) = I_{A_{il.}}(v) + I_{A_{esc.}}(v) \quad (3)$$

Portanto, a característica corrente-voltagem da área iluminada, após correção, devido às perdas que ocorrem no resto da amostra, fica

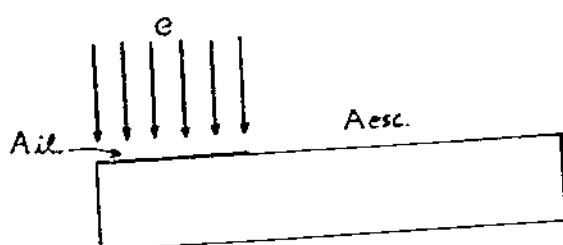


Fig. 22

Esquema mostrando iluminação parcial da amostra.

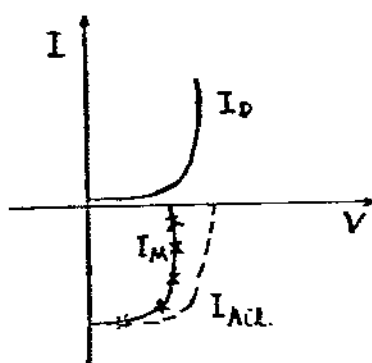


Fig. 23

Correção gráfica da característica $I_m(v)$.

sendo:

$$IA_{il.}(v) = I_m(v) * (\text{corrigido}) = I_m(v) - I_d(v) \quad (4)$$

$IA_{il.}(v)$ é então a característica Eletrovoltaica da região selecionada da amostra, $A_{il.}$, $I_m(v)$ é a quantidade efetivamente medida pelo arranjo da figura 15, enquanto $I_d(v)$ é a característica do diodo, que pode ser obtida de modo usual através de polarização direta da amostra. É importante observar que, como $IA_{esc}(v) = I_d(v)$ é uma corrente direta, esta atua como uma perda para a característica $IA_{il.}(v)$ da área iluminada da amostra.

A figura 23 ilustra, graficamente, o procedimento de correção descrito pela equação (4).

Esta correção não afeta a corrente de curto-circuito ($I_{sc.}$), porque, para valores baixos de voltagem, a corrente que circula no resto da amostra, é negligível, e a equação (4) se reduz a:

$$IA_{il.}(v) = I_m(v) \quad , \quad v \leq 0 \quad (5)$$

A correção é também desnecessária a baixos níveis de aumento, quando a área iluminada é uma fração substancial da área total da amostra ($A_t. = A_{il.} + A_{esc.}$). Entretanto, para valores mais altos de voltagem e/ou utilizando aumentos significativos de modo a poder focalizar as micro-desuniformidades presentes na amostra, a correção descrita pela equação (4) é importante, afetando a forma da curva $I \times V$ e especialmente o valor da tensão de circuito aberto (V_{oc}).

Podemos analisar agora, em maior detalhe, os resultados apresentados na figura 21, utilizando os parâmetros n e FF como uma descrição

quantitativa das regiões I e II desta amostra. Diferenças significativas são observadas entre estas duas regiões:

1- O valor da corrente de curto-circuito da região I é de 19.5uA, aproximadamente 3 vezes maior que o da região II (7uA), sendo ambos inalterados pela correção da equação (4).

2- A voltagem de circuito aberto (Voc.) aumenta aproximadamente 18% para as duas regiões, após descontadas as perdas devido à parte não iluminada da amostra, atingindo os valores de 475 mV para a região II e 590 mV para a região I.

3- A eficiência η de conversão da potência absorvida (Pabs.) em sinal útil pode ser definida em analogia com a eficiência de células solares em converter a energia (solar) incidente em potência (elétrica) aproveitável:

$$\eta = \text{Potência (Sinal) Máxima Disponível} / \text{Potência Absorvida} ,$$

$$\eta = (V_m * I_m) / P_{abs.} \quad (6)$$

onde V_m e I_m são os valores de voltagem e de corrente no ponto de máxima potência da curva $I \times V$, respectivamente. Este ponto ocorre no "ponto de máxima potência" da curva $I \times V$.

O valor de η para a região I é $\eta_I=3\%$ e para a região II é $\eta_{II}=1\%$. A eficiência η é, portanto, um parâmetro útil na caracterização de diferentes regiões da amostra, a exemplo do que ocorre com as células

solares.

4- O fator de preenchimento (FF) é outra quantidade bastante empregada. Para dados valores de I_{sc} e V_{oc} , quanto mais "quadrada" a forma da curva $I \times V$, melhor o desempenho do dispositivo. O fator de preenchimento FF é uma medida da "quadratura" da curva, sendo definido como:

$$FF = (V_m * I_m) / (V_{oc} * I_{sc}) \quad (7)$$

O valor de FF, para as curvas $I_m(v)$ da figura 21, é 0.59 para a região I, e 0.57 para a região II. Após a correção da curva $I_m(v)$, o FF aumenta consideravelmente na região da desuniformidade, assumindo o valor de $FF(II) = 0.78$, permanecendo praticamente inalterado para a região clara da foto 18, $FF(I) = 0.60$.

Este fato pode ser entendido, se considerarmos as magnitudes das correntes que fluem nestas duas regiões. Como a curva $I \times V$ da região II, $I_c(v)$ apresenta menores valores de corrente que aquela correspondente à região I, ela é mais afetada pelas correções da equação (4) do que esta última, já que o valor da correção, $I_d(v)$, é o mesmo para ambas as regiões. Pela mesma razão, a resistência de contacto (entre a ponta de prova que sustenta a amostra no suporte do M.E.V. e a amostra) afeta mais a região I do que a II, já que a queda de tensão (RI) é maior para valores mais elevados de corrente. Ambos os efeitos tendem a aumentar o valor do FF da região II com relação àquele da região I. Este último efeito pode, inclusive, ser observado nas curvas da região I (Fig.21) pelo aumento da inclinação, ao passarmos da curva não corrigida $I_m(v)$ para a curva $I_{Ail.}(v) = I_c(v)$.

Em resumo, vemos que o emprego da característica $I(V)$ obtida sob iluminação de elétrons permite a análise quantitativa de micro-regiões de uma amostra semicondutora a partir dos mesmos parâmetros e utilizando os mesmos métodos teóricos comumente empregados na interpretação de características fotovoltaicas de células solares.

A simplicidade operacional do método EBIC-Quantitativo, associado às suas enormes potencialidades, especialmente devido à alta resolução espacial do M.E.V., torna estas medidas extremamente úteis na caracterização de materiais e dispositivos semicondutores, incluindo aqueles que não foram projetados especificamente para a conversão de energia (como é o caso da maioria das amostras analisadas neste trabalho), uma vez que o efeito eletrovoltáico está presente em qualquer tipo material semicondutor.

O Modo CL

A possibilidade de operação do M.E.V., no modo CL, foi sugerida, já em 1952, por McMullan [23], sendo as primeiras imagens apresentadas alguns anos mais tarde por Smith e McMullan [24]. Recentemente, a catodoluminescência tem despertado grande interesse [25,26,27], porque o fenômeno de emissão de luz, como resultado de bombardeamento eletrônico (raios catódicos), encontra uma grande variedade de importantes aplicações tecnológicas (p.ex. monitores de vídeo e instrumentação correlata). Neste estudo, a catodoluminescência constitui um método não destrutivo de micro-caracterização, com possibilidades de acesso direto às propriedades ópticas dos materiais semicondutores.

Em geral, a excitação através de um feixe eletrônico conduz à emissão através de todos os mecanismos presentes no semicondutor. Em outras palavras, isto significa que os mecanismos de emissão de luz em semicondutores são praticamente independentes da forma de excitação. Portanto, é possível uma comparação direta entre os resultados obtidos através da técnica CL com aqueles decorrentes de outros fenômenos de luminescência como Fotoluminescência (PL) e Eletroluminescência (EL).

As vantagens adicionais da Catodoluminescência são a possibilidade de resolução em perfil, através da variação da energia do feixe incidente (veja fig.4) e, principalmente, a possibilidade de comparação imediata com as informações decorrentes de outros modos de operação do M.E.V., como p.ex., EBIC e Micro-análise por Raios-X (EPMA-Electron Probe Micro-Analysis).

É preciso, contudo, ressaltar que, apesar dos grandes esforços

recentemente empregados, CL é ainda uma técnica em desenvolvimento, de modo que muitos resultados obtidos por métodos já solidamente estabelecidos, como PL e EPMA, são comumente empregados na interpretação das medidas CL. Vários exemplos, neste sentido, serão discutidos neste trabalho, tanto na análise quantitativa de medidas CL (comparação com PL), como na interpretação qualitativa do contraste formado (comparação com EBIC).

1-Mecanismos de Emissão de Radiação

A Luminescência Intrínseca e Extrínseca

Em semicondutores, a emissão de luz resulta de transições eletrônicas entre níveis ou Estados Quânticos separados por um intervalo ("Gap") de energia (E_g) tipicamente da ordem de 1eV.. Estas transições banda a banda são portanto uma característica intrínseca do material, de modo que a radiação emitida é muitas vezes referida como CL intrínseca, apresentando um formato Gaussiano com a posição do pico de emissão em $h\nu = E_g$. Desta forma, mudanças em E_g devido à estrutura cristalina, altas concentrações de dopantes e devido a variações de composição (caso típico na análise de estruturas GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs) podem ser monitoradas pela medida da posição do pico h_0 .

A figura 24 ilustra o mecanismo de emissão de luz através do diagrama Energia-Momentum (E-K) para um semicondutor de "gap" direto (a), p.ex. GaAs, e para um de "gap" indireto (b), como o Si.

Em materiais de "gap" direto, as transições mais prováveis são as

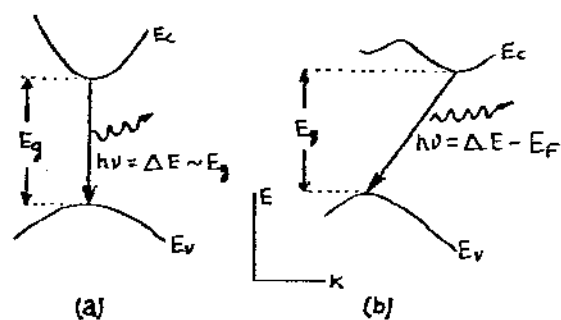


Fig. 24

Diagrama E - K para materiais de "GAP" direto (p.ex., GaAs) (a) e de "GAP" indireto (p.ex., Si) (b).

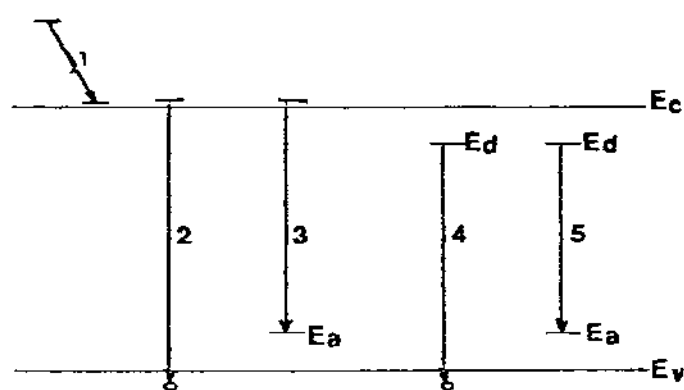


Fig. 25

Diagrama E - X mostrando as transições mais comuns em materiais semicondutores (V. texto).

"verticais", entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. Isto também é verdadeiro para materiais de "gap" indireto, mas aqui, como as posições extremas das bandas ocorrem para valores distintos de K , a conservação de momentum requer a participação de um fonom no processo. A recombinação de um par elétron-buraco em Si, por exemplo, envolve então a emissão de um foton e de um fonom. A probabilidade desta transição é significativamente menor do que no caso da transição "vertical", e portanto a emissão CL intrínseca, em materiais de "gap" indireto, é relativamente fraca, especialmente quando comparada com aquelas devido a impurezas ou defeitos.

O espectro de emissão relacionado com a presença de defeitos é referido como extrínseco pois reflete as características dos átomos destes defeitos ou impurezas, e não mais as propriedades intrínsecas do material base, como a sua estrutura de bandas. Uma série de transições que conduzem à emissão em semicondutores contendo impurezas esta esquematizada na figura 25.

O processo 1 é a termalização de um elétron excitado bem acima do valor mínimo da banda de condução e que entra em equilíbrio com a rede pela emissão de um foton com a participação de fonons no processo, ou mais provavelmente pela emissão de fonons sómente. O processo 2 é a transição banda a banda que dá origem à CL intrínseca já referida anteriormente. Os processos 3, 4 e 5 começam e/ou terminam em estados localizados no meio do "gap" do material, associados a impurezas doadoras e aceitadoras, produzindo a emissão CL extrínseca, já que a posição do pico de emissão, $h\nu$, depende fundamentalmente do nível destas impurezas.

A recombinação de pares elétron-buraco ocorre também por proces-

so não radiativos, como no caso mais provável do processo i, sendo na realidade estes os responsáveis pelo mecanismo de contraste das imagens CL discutidas no presente estudo. Como exemplo, podemos citar a recombinação devido a estados de superfície e interface, e em defeitos da rede cristalina, que podem introduzir níveis localizados no meio do "gap" de um modo análogo ao produzido por impurezas doadoras ou aceitadoras. Em particular, discordâncias podem tanto introduzir níveis rasos devido aos campos de tensão elástica que acompanham as linhas destes defeitos, como níveis profundos associados às ligações não saturadas ("Dangling Bonds") dos átomos do caroço ("Core").

ii-0 Processo de Luminescência- Recombinação de Portadores

A descrição do fenômeno de luminescência envolve a análise (análoga à utilizada na discussão do efeito Eletrovoltaico) de tres processos: geração, difusão e recombinação de portadores.

O primeiro (veja secção B-interação elétrons-matéria) é um item de fundamental importância para todos os modos de operação do M.E.V., particularmente quanto à distribuição do feixe incidente em função da tensão de aceleração. O processo de difusão é tratado em termos da equação de continuidade para os portadores minoritários em excesso conforme descrito anteriormente para o caso do contraste EBIC-item ii. Esta secção trata do processo de recombinação.

Os portadores gerados no semiconductor passam então por um processo de difusão seguido por recombinação que pode dar origem à emissão de fotons. Esta recombinação ocorre normalmente em centros localiza-

dos, ou centros de recombinação, com níveis de energia dentro do "gap" do material e que podem ser tanto radiativos como não-radiativos, dependendo de conduzirem ou não à emissão de fotons.

Estes centros são caracterizados pela taxa de recombinação $R \propto \tau^{-1}$, onde τ é o tempo de vida dos minoritários, que por sua vez está conectado com o comprimento de difusão L pela relação $L = \sqrt{D\tau}$. L (e consequentemente τ) é uma medida do grau de "limpeza" do semiconductor. Isto significa que em materiais onde L é grande, os portadores podem percorrer grandes distâncias ($x \sim L$) (ou equivalentemente existirem por longo tempo $t \sim \tau$) antes de se recombinarem.

Em geral, tanto centros radiativos como não-radiativos estão presentes no semiconductor, de modo que a taxa de recombinação total R é a soma de ambos os processos:

$$R = R_{rr} + R_{nr} \quad (1)$$

e como $R \propto \tau^{-1}$, o tempo de vida observado é:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (2)$$

logo,

$$\tau = \frac{\tau_{rr} \times \tau_{nr}}{\tau_{rr} + \tau_{nr}} \quad (3)$$

onde R_{rr} , τ_{rr} se referem à recombinação radiativa e R_{nr} e τ_{nr} à não radiativa. Como vimos na secção anterior, Recombinação não-radiativa ocorre frequentemente através de diversos mecanismos, de modo que em geral, $\tau_{nr}^{-1} = \sum_i (\tau_{nr})_i^{-1}$. Naturalmente a somatória é governada pelo processo de menor $(\tau_{nr})_i$.

A eficiência de recombinação radiativa, também chamada de eficiência quântica interna η_i , é dada pela fração dos portadores que se recombina com emissão de fôtons dentre todas as recombinações possíveis, $\eta = R_{rr}/R = \tau/\tau_{rr}$, e usando a relação (3), temos:

$$\eta \cong \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}} \quad (4)$$

Temos que considerar basicamente três casos:

a)- $\tau_{rr} \cong \tau_{nr}$

Aqui, $\eta \cong 50\%$ e é o caso típico do GaAs. O contraste, que é fortemente relacionado com n pode tanto ser governado por τ_{rr} como τ_{nr} embora seja usualmente mais comum estar associado a processos não radiativos, especialmente devido a efeitos de reabsorção da radiação [28].

b)- $\tau_{rr} \ll \tau_{nr}$

Neste caso, $\eta \cong 100\%$, a recombinação radiativa é dominante de modo que flutuações locais do tempo de vida devido à presença de centros de recombinação não-radiativos (p.ex. defeitos) influenciam fortemente o contraste CL assim como o contraste EBIC.

c)- $\tau_{rr} \gg \tau_{nr}$

A recombinação não-radiativa é dominante em materiais deste tipo

($\eta \approx 0\%$), tornando mesmo pouco atraente a técnica CL especialmente no tocante à emissão intrínseca (semicondutores de "gap" indireto). Entretanto é importante notar que como $\tau = \tau_{nr}$, se existirem flutuações locais de η devido somente às variações de τ_{rr} (p.ex., inclusões com τ_{rr} relativamente pequeno) então o contraste CL é esperado nestes centros de recombinação radiativa mas o contraste EBIC é ausente já que os portadores não sobrevivem suficientemente ($\tau = \tau_{nr} \ll \tau_{rr}$) para chegar até a região de coleção (junção p/n ou Schottky- veja efeito Eletrovoltaico).

A taxa de emissão CL, I_{cL} , é proporcional à taxa de recombinação radiativa dos portadores em excesso, η , podendo ser escrita como[29]:

$$I_{cL} = K g \frac{\tau_{nr}}{\tau_{rr} + \tau_{nr}} \quad (5)$$

onde I_{cL} é dada em ftons/seg., K é uma constante com dimensões em cm^3 e $g = G.I_b/e$ a taxa de geração dos portadores em excesso sendo G o nº de pares elétron-buraco gerados por cada elétron do feixe incidente, e a carga eletrônica e I_b a corrente do feixe incidente.

Quando a recombinação radiativa é dominante, $\tau_{rr} \ll \tau_{nr}$ e usando (5), $I_{cL} = Kg \ll Ib$, ou seja, a emissão CL é proporcional à corrente do feixe incidente. Por outro lado, se as transições não-radiativas predominam, $\tau_{nr} \ll \tau_{rr}$ e $I_{cL} = Kg \tau_{nr} / \tau_{rr}$. Assumindo [29] um tempo de vida dado por :

$$\tau_n = \tau_p = 1/B(n_0 + p_0 + n) \quad (6)$$

e

$$n = Z_{nr} g \quad (7)$$

onde n_0 , p_0 são as concentrações de equilíbrio dos elétrons e buracos, respectivamente e B uma constante, temos:

$$Z_{rr} = B^{-1} (n_0 + p_0 + Z_{nr} g)^{-1} \quad (8)$$

para baixos níveis de excitação, $Z_{nr} g \ll (n_0 + p_0)$, logo:

$$I_{cL} = KB Z_{nr} g (n_0 + p_0) \quad (9)$$

e para altos níveis de excitação onde $(n_0 + p_0) \ll Z_{nr} g$, temos:

$$I_{cL} = KB Z_{nr}^2 g^2 \quad (10)$$

Lembrando que $g \propto I_b$, podemos resumir a discussão da dependência da emissão CL com relação à excitação da seguinte forma:

-Quando a recombinação radiativa é predominante, a emissão CL é proporcional à corrente do feixe e independente da concentração de equilíbrio (dopagem). Neste caso flutuações de dopagem não dão origem a contraste CL embora o contraste EBIC seja esperado.

-Se a recombinação não-radiativa predomina, então temos duas possibilidades:

1) A altos níveis de excitação, I_b grande ou melhor, $n \gg n_0$, a intensidade de emissão CL é proporcional à I_b^2 e independente de n_0 (desde

que $\bar{Z}_{nr}$ não varie com n_0). Também aqui flutuações de dopagem não são detectadas na imagem CL.

2) A baixos níveis de excitação a emissão é controlada tanto pela concentração dos portadores em equilíbrio como pela corrente do feixe (eq.9) de modo que o contraste CL existe em função da flutuação de n_0 , podendo inclusive ser explorado de forma quantitativa [29].

As considerações feitas acima acerca da dependência da emissão CL quanto à dopagem, nível de excitação e também com relação à predominância de uma dada recombinação são muito importantes tanto para a interpretação qualitativa das imagens CL (como veremos no capítulo-V) como na análise quantitativa das intensidades de emissão CL. Neste último caso, entretanto, é preciso enfatizar que a eficiência quântica interna η , e portanto a intensidade de emissão CL, dependem de uma série de fatores como a temperatura, densidade de defeitos e da presença de dopantes específicos.

Como exemplo das dificuldades mais comuns, podemos citar o fato de que variações de I_{CL} ponto a ponto muitas vezes refletem diferenças de perfeição cristalina e pureza e não propriamente flutuações da concentração de portadores [29].

De qualquer modo a técnica CL tem sido utilizada com sucesso em uma variedade de aplicações, como no estudo de discordâncias em monocristais de GaAs [30], na determinação quantitativa do tempo de vida e do comprimento de difusão dos portadores minoritários [31,32] em Silício e em compostos III-V, na análise de flutuações locais da concentração de dopantes em lingotes de InP [33] e mesmo na caracterização à baixas temperaturas de dispositivos optoeletrônicos de GaAs [34]. Uma

recente revisão da técnica CL foi apresentada por Yacobi e Holt [35] ao passo que uma completa bibliografia do trabalho pioneiro em CL, incluindo instrumentação e aplicações em biologia e medicina pode ser encontrado nos trabalhos de Holt [36] e Brocker & Pfefferkorn [37,38].

Finalmente é preciso ressaltar que de todos os modos de operação do M.E.V., as técnicas CL e EBIC são as mais importantes para a caracterização de defeitos eletricamente ativos nos materiais e dispositivos semicondutores. Uma vantagem adicional do modo CL é permitir uma micro-caracterização sem a necessidade de contacto elétrico e portanto sem requisitos de preparação especial da amostra. Assim como EBIC, a técnica CL é de grande valor na análise de qualidade do material base bem como no acompanhamento das etapas de processamento que podem causar falhas no dispositivo final. Em particular, o contraste CL associado a defeitos nos semicondutores é usualmente devido ao incremento local de recombinação não-radiativa nestes centros de imperfeições do material, fazendo com que as várias irregularidades sejam prontamente identificadas. Este "forte" contraste nos defeitos constitui sem dúvida um dos principais méritos da técnica CL.

iii-Instrumentação

A instrumentação relativa ao modo EBIC foi descrita juntamente com a discussão do método EBIC-QUANTITATIVO desenvolvido neste trabalho, sendo que informação adicional pode ser encontrada na ref. [9].

Nesta secção apresentamos as principais características da instrumentação necessária para a operação do M.E.V. no modo CL.

Os requisitos fundamentais para um sistema CL são alta eficiência de coleção da luz emitida, um meio de transmissão com um mínimo de perdas e uma detecção apropriada. O método mais simples consiste na utilização de um detector de estado sólido [39,40] instalado dentro da câmara do M.E.V. e o mais próximo possível da amostra de forma a garantir uma boa coleção da radiação. É possível detectar tanto a radiação CL emitida (ECL) como a transmitida através da amostra (TCL). A figura 26 ilustra este método, mostrando uma montagem que inclui um pré-amplificador acoplado ao suporte de amostras [41].

As principais vantagens deste método são o baixo custo e o fato da montagem experimental não envolver nenhuma modificação substancial no M.E.V.. Evidentemente este é um método de detecção *pancromática*, ou CL integral, já que o intervalo espectral é determinado pela banda de resposta do fotodetector. Entretanto, mesmo neste caso é possível a formação de imagens com uma certa seleção espectral da luz emitida, através da utilização de dois (ou mais) fotodetectores com intervalos de resposta diferentes, como ilustra a figura 27.

O segundo método consiste na detecção da emissão CL com resolução espectral. Neste caso a luz é coletada por um sistema óptico e transportada para fora do M.E.V. através, p.ex., de um feixe de fibras ópticas; à partir deste ponto a radiação entra em um Monocromador que seleciona um comprimento de onda específico, o qual vai ser utilizado para a formação de imagem ou em medidas quantitativas. Um diagrama esquemático [42] de um sistema comercial deste tipo é apresentado na figura 28.

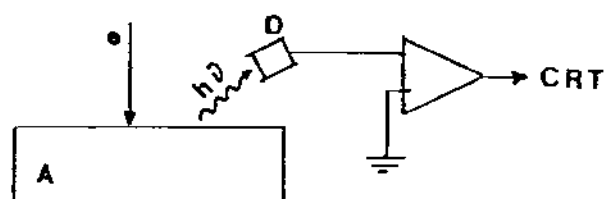


Fig. 26

Montagem experimental para detecção CL pancromática (CL - integral). D... Detector; e... elétrons incidentes; A... Amostra; $h\nu$... luz emitida.

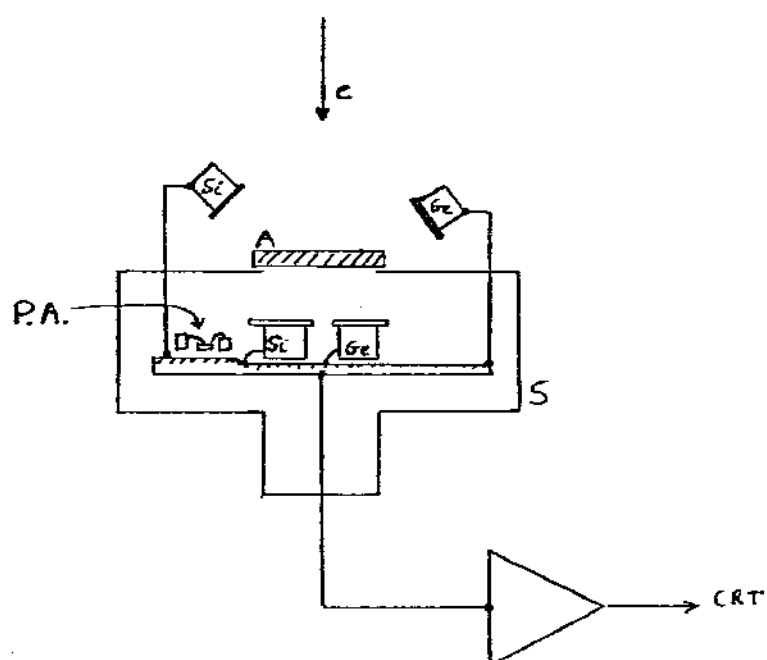


Fig. 27

Montagem experimental de um sistema CL para aproveitamento da luz transmitida (TCL) / (ECL) através/ pela amostra. P.A. ... Pré-amplificador instalado diretamente no suporte de amostra (s). [41]

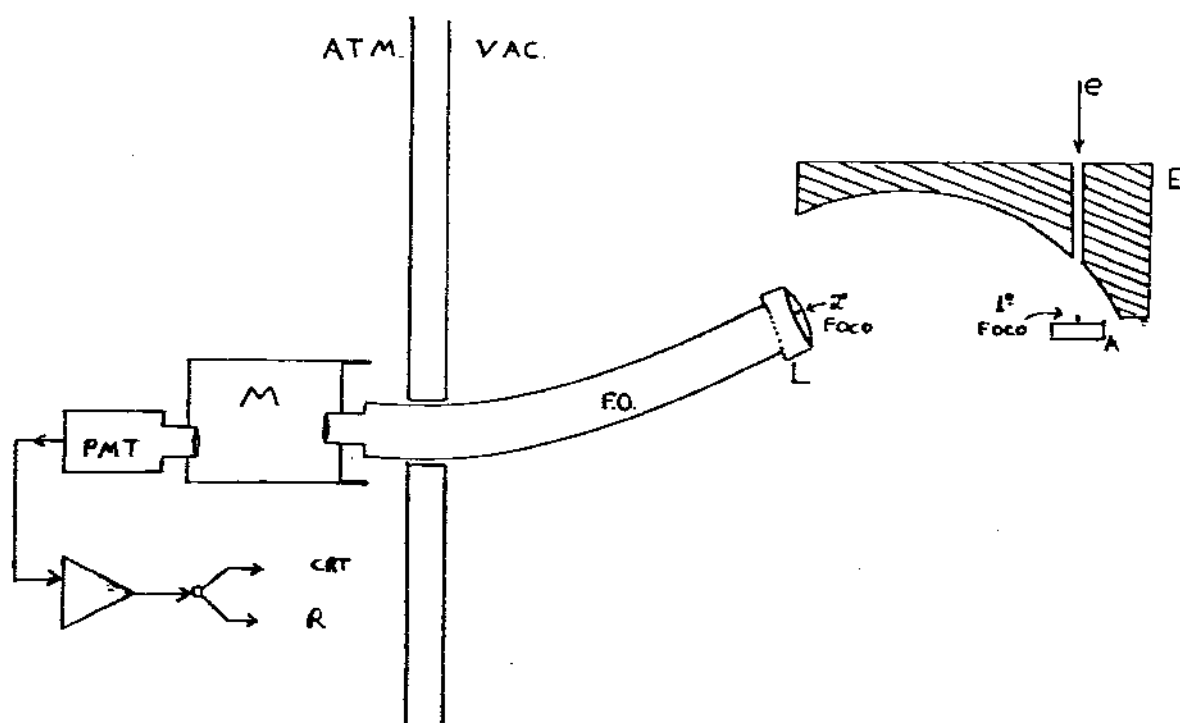


Fig. 28

Sistema CL com resolução espectral.

E... Espelho elipsoidal; L... lente; F.O. ... Fibra óptica; M... Monocromador; PMT... fotomultiplicadora; CRT... tubo de raios catódicos; R... Registrador gráfico.

Uma parte essencial da evolução da técnica CL-Espectral foi sem dúvida o desenvolvimento de um sistema eficiente de coleção da luz emitida. Originalmente McMullan [23] utilizou simplesmente uma janela na câmara de amostras através da qual a emissão CL podia ser coletada. Desde então uma série de sistemas [43-46] têm sido empregados, sendo que atualmente os sistemas de coleção mais utilizados empregam um espelho elipsoidal com um buraco para passagem do feixe de elétrons incidentes sobre o primeiro foco e truncado no segundo foco de modo a dar passagem para os elétrons secundários, refletidos e Raios-X [47] (veja figura 28).

Outros esforços no sentido de aumentar a eficiência CL envolvem a utilização de uma fonte de elétrons mais brilhante (p.ex. filamento de Hexaboreto de Lantânio), o resfriamento da amostra à temperaturas próximas da do Hélio líquido para diminuir o alargamento térmico ("Thermal Broadening") tornando as bandas CL mais intensas e estreitas, e a utilização de uma detecção sincronizada com a excitação (Lock-in + Beam Blanking). Desenvolvimentos recentes da técnica CL podem ser encontrados em Pfefferkorn et al [48], Holt [49] e Myhajlenko and Ke [50], assim como em periódicos especializados [51].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - CAP. II

- 1- H.Bush - Ann. Phys. 81 (1926) 974
- 2- L. de Broglie - Tese de Doutorado - Univ. de Paris - 1924
- 3- P.A.M. Dirac - The Principles of Quantum Mechanics - Oxford Univ. Press, London, 4a. ed.- 1958
- 4- M. Knoll - Z.Tech.Phys. 11 (1935) 467
- 5- M. von Ardenne - Z.Tech.Phys. 19 (1938) 407
- 6- C.W. Oatley - J.Appl.Phys. 53(2) (1982) R1
- 7- V.K. Zworykin et.al.- ASTM Bull. nº117 (1942) 15
- 8- D.Mc Mullan - Proc. IEEE, 100 (1953) 245
- 9- T.E.Everhart et.al.- J.Electron.Control, 7 (1959) 97
- 10-R.Castaing and A.Guiniert- Proc. of the 1st. Intern.Conf.on Electron Microscopy, Delft,1949,pg.60
- 11-A.D.G.Stewart and M.A.Snelling- Electron Microscopy: Proc. of the 3rd.European Reg.Conf.,Prague,1965
- 12-B.G.Yacobi and .B.Holt- J.Appl.Phys. 59(4) (1986) R1
- 13-W.Ehrenberg et.al.- Proc.Phys.Soc. 64A (1951) 424
- 14-D.B.Holt- Conductive Mode SEM, in "Quantitative Scanning Electron Microscopy, ch.8, ed.by D.B.Holt et.al., Academic Press, London, 1974
- 15-Y.Tokumaru and Y.Okada- Jpn.J.Appl.Phys. 23 (1984) L64
- 16-L.J.Balk et.al.- IEEE Transac. of Elec.Devices,22 Nº9 (1975) 707
- 17-H.J.Leamy- J.Appl.Phys. 53(6) (1982) R51

- 18-E.D.Stockes and T.L.Chu- Appl.Phys.Lett.,30(8) (1977) 425
- 19-C.Donolato- 6th. Course on "Polycrystalline Semiconductors"- In
tern.School of Mater.Sc. & Technol., Erice,1984
- 20-C.Donolato- J.Appl.Phys. 54 (1983) 1314
- 21-K.V.Ravi and C.J.Varker- Appl.Phys.Lett., 25 (1) (1974) 69
- 22-H.J.Hovel- in "Semiconductors and Semimetals",vol.2,Solar Cells,
ed. R.K.Willardson and A.C.Beer,Academic Press,NY,1975
- 23-D.Mc Mullan- Tese de Doutorado, Univ. de Cambridge,UK,1952
- 24-K.C.A.Smith- Tese de Doutorado, Univ. de Cambridge,UK,1956
- 25-D.B.Holt and S.Datta- in "Scanning Elec.Microscopy"- ed.by O.Johari
SEM Inc.,Chicago,Il.,vol.I (1980) pg.259
- 26-F.M.Saba and D.B.Holt- in "Microsc.Semicond.Mater.Conf."(Inst.Phys.
Conf.ser.nº67 sec.6) Oxford-1983
- 27-P.Franzosi and G.Salviati- J.Crys.Growth 63 (1983) 419
- 28-O.von Roos-J.Appl.Phys. 54 (1983) 1390
- 29-D.F.Kyser and D.B.Wittry- in "The Electron Microprobe"-ed.by T.D.
Mc Kinley et.al.-Wiley,N.York,1964
- 30-P.Franzosi and G.Salviati- J.Crys.Growth 63 (1983) 419
- 31-S.Myhajlenko et.al.- in "Microsc.Semicond.Mater.conf."(Inst.Phys.
Conf.ser.nº 67,sec.6,pg.327) Oxford-1983
- 32-B.Akamatsu et.al.- Scanning Electron Microscopy, IV, pg.1579, 1983
- 33-C.A.Warwick and G.R.Booker- in "Scanning Elec.Microsc."-ed.by O.
Johari (Inst.Phys.ser.nº 67,sec.6,
pg.321)-1983
- 34-B.Wakefield- ibid.cit., sec.6,pg.315
- 35-B.G.Yacoby and D.B.Holt- J.Appl.Phys. 59(4) (1986) R1
- 36-D.B.Holt- Referência [14], ch.10

- 37-W.Brocker and G.Pferfferkorn- in "Scanning Elec.Microsc."-ed.by O. Johari (SEM Inc., Chicago, Il.) vol I. pg.333, 1978
- 38-W.Brocker and G.Pferfferkorn- ibid.cit., vol.II,pg.298,1980
- 39-A.K.Chin et.al.- Appl.Phys.Lett. 34 (1979) 476
- 40-M.Cocito et.al.- in "Microsc.of Semicond.Mater." (Inst.Phys.Conf.ser n° 67,pg.273) Oxford,1983
- 41-P.Franzosi and G.Salviati- Material Chemistry and Phys.,9 (1983)321
- 42-T.Kaumori et.al.- Jeol Product Information-19th. Tokyo Seminar on Applied Spectrometry-Kogakuin Univ.,1983
- 43-M.D.Muir et.al.-Proc.4th. SEM Symp.,Chicago-ed.by O Johari,pg.403 1971
- 44-E.F.Bond et.al.- J.Microscopy 100 (1974) 271
- 45-E.M.Horl and E.Mugschl- Micron, 3 (1972) 540
- 46-L.Carlson and C.van Essen- J.Physics E (1974) 98
- 47-P.L.Gilest- J.Microscopie Biol.Cell. 22 (1975) 357
- 48-G.Pfefferkorn et.al.- Scann.Electron Microscopy-ed.by O.Johari- pg.251, Chicago,1980
- 49-D.B.Holt- Microsc.of Semicond.Mater.,Oxford (Inst.Phys.Conf.ser.n° 60,pg.165),1981
- 50-S.Myhajlenko and W.K.Ke- J.Physics E 17 (1984) 200
- 51-Ueja p.ex., Journal of Electron Microscopy (Center for Academic Publications, 4-16,Yayoi 2-Chome,Bunkyo-ku,Tokyo,113,Japan) e JEOL NEWS- Jeol LTD.,1418 Nakagami,Akishima,Tokyo 196,Japan.

CAPÍTULO III

DEFEITOS

Imperfeições em cristais são classificadas de acordo com suas dimensões, em particular com relação às distâncias interatômicas do material envolvido. Em ordem decrescente de tamanho, embora não necessariamente de importância e influência no conjunto de propriedades dos materiais, temos os defeitos de Volume, de Área, de Linha e os defeitos Puntiformes ("Point Defects"). Defeitos de volume são um arranjo tridimensional de átomos e constituem a imperfeição mais grosseira dos cristais. Estas regiões podem diferir do restante do material ou matriz quanto à orientação, estrutura cristalina e composição.

Um volume que difere da matriz (material base), somente em orientação, é um Grão. Muitas orientações do grão estão relacionadas com a da matriz através de uma operação de simetria elementar (p.ex., Rotação), sendo que, para aquela que conduz a uma situação de baixa energia, temos o aparecimento de Twins. Se todo o material é constituído de grãos de diferentes orientações, ele é um Policristal.

Quando o volume difere da matriz somente em estrutura cristalina, é chamado de inclusão de grão de segunda fase, ou simplesmente Inclusão. Este tipo de defeito só existe, quando o material pode apresentar

mais de uma estrutura, como, por exemplo, os compostos II-VI, que podem solidificar-se tanto com a estrutura cúbica como com a hexagonal.

Précipitados são volumes que diferem da matriz quanto à composição química. Sua ocorrência é relativamente pequena em semicondutores, uma vez que o nível de impurezas é, usualmente, baixo nestes materiais.

Defeitos de Área são imperfeições com uma ou poucas camadas atômicas de espessura, mas macroscópicas em extensão. Um tipo comum são as superfícies dos defeitos de volume aqui mencionados, como os contornos de grão em materiais policristalinos, e mesmo as interfaces entre as camadas de materiais com composição variada (p.ex. GaAs/GaAlAs).

A superfície livre dos cristais é um tipo de defeito de área especialmente importante em materiais semicondutores, assim como as interfaces, na medida em que os dispositivos diminuem e a relação superfície/volume aumenta [1], fazendo com que as propriedades da superfície, que normalmente diferem das do interior do material como estrutura cristalina, composição, grau de limpeza, etc..., passem a influenciar cada vez mais o comportamento dos dispositivos.

Defeitos em forma de Linha são as Discordâncias, formando um grupo mais coerente que os outros defeitos citados e que, devido à sua grande influência nas propriedades dos dispositivos semicondutores, serão analisadas aqui em maior detalhe.

Temos finalmente os defeitos Puntiformes ("Point Defects"), com dimensões atômicas, divididos em, basicamente, três categorias: átomos de Impurezas, átomos do cristal ocupando posição Intersticial e sítios não ocupados da rede cristalina, as Vacâncias. Agregados maiores de defeitos puntiformes são os chamados pré-precipitados e ainda os "voids" (aglomerados de vacâncias).

III-A) DISCORDÂNCIAS

Discordâncias constituem um tipo particular de defeito cristalino que, por um lado devido à sua enorme influência nas propriedades dos materiais e por outro, por formarem um conjunto com características particulares, quanto à, p.ex., origem e natureza, propriedades elásticas, cinemáticas, interação mútua e com outros defeitos da rede, etc..., têm sido exhaustivamente estudadas [2,3,4,5]. A discussão aqui consiste em um resumo das propriedades fundamentais destes defeitos, em particular de discordâncias na estrutura cristalina dos compostos III-V, com o objetivo de introduzir os conceitos que serão empregados durante a análise da influência destes defeitos nas propriedades elétricas e ópticas dos semicondutores (Cap.V).

1)-Discordâncias e Deformação Plástica

A deformação plástica de um cristal perfeito pode ocorrer pelo escorregamento de uma série de átomos de um plano sobre os átomos de um plano adjacente, através de um movimento cooperativo de todos os átomos do plano, como indica a figura 1.

A tensão crítica (σ_c) necessária para mover a fila de átomos é

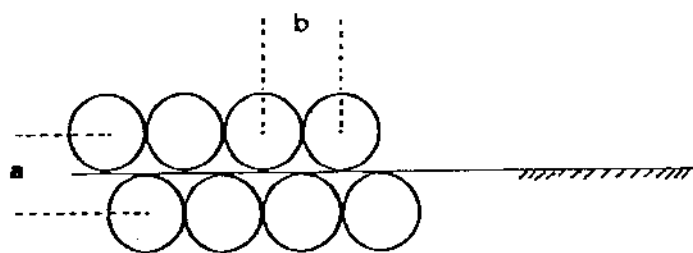
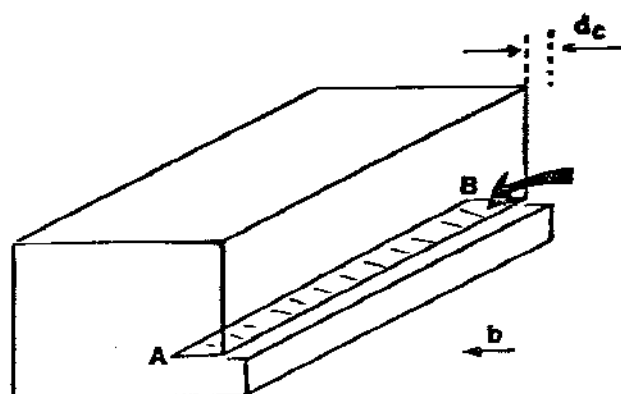
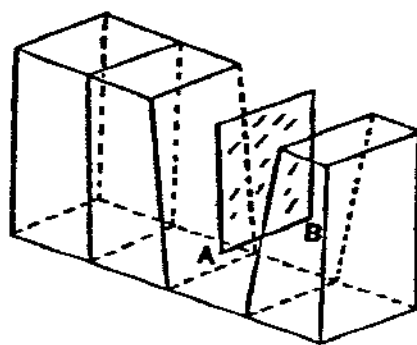


FIGURA 1- Escorregamento de Planos Atômicos



(a)



(b)

FIGURA 2- Discordância em Cunha AB resultante do escorregamento (a) ou da introdução de um plano extra de átomos (b). É a deformação, ou seja, o módulo do vetor de escorregamento.

aproximadamente

$$\delta_c = \frac{b \cdot G}{a \cdot 2\pi}$$

onde G é o módulo de Cisalhamento.

Naturalmente não se pode admitir que os átomos do plano que se desloca o façam simultaneamente, mas sim que o escorregamento comece em um ponto (ou vários) do plano e se espalhe através do restante do plano cristalino. A linha que separa a região deformada (que escorregou) da não deformada, é a linha de Discordância.

2)-Classificação de Discordâncias

Discordâncias são normalmente resultantes da deformação plástica. Podem ser puramente em cunha, em parafuso, ou uma mistura destes dois tipos. A figura 2-a ilustra uma discordância em cunha resultante do escorregamento entre os planos atômicos, que também pode ser visualizada como a introdução de um plano extra de átomos (fig. 2-b). A linha da discordância (AB) é a borda do plano extra, sendo que neste caso o vetor de escorregamento é normal à discordância.

Discordâncias em parafuso podem também ser criadas por deslizamento, como ilustra a figura 3.

Neste caso, parte do cristal escorrega paralelamente ao vetor de escorregamento e parte não o faz. Como resultado, a discordância é paralela ao vetor de escorregamento.

Discordâncias frequentemente são mistas, contendo tanto componentes em cunha como em parafuso, e, não necessariamente, formam linhas retas. Em qualquer caso, entretanto, a região do cristal nas vizinhanças

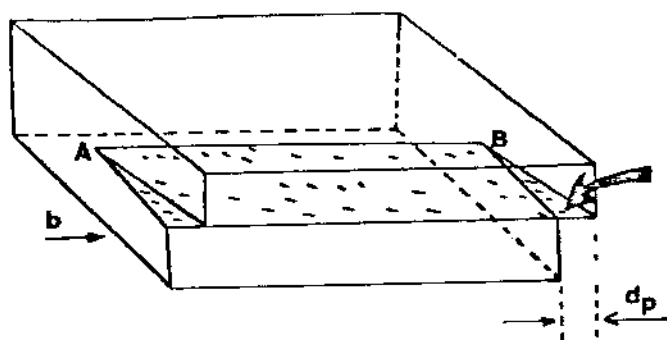
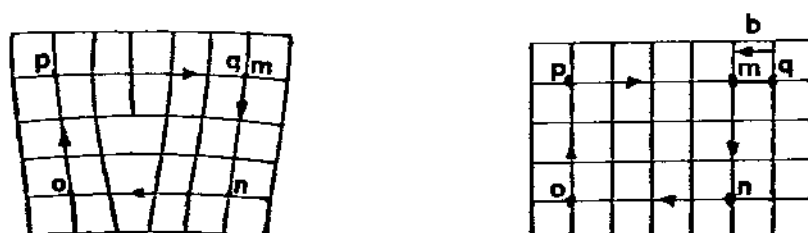


Figura 3- Discordância em PARAFUSO com vetor de escorregamento de módulo d_p .



(a)

(b)

Figura 4- Circuito de Burgers em torno de uma discordância em cunha (a) e em um cristal perfeito (b).

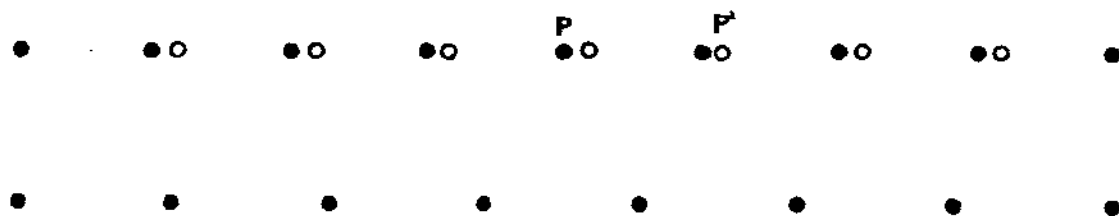


Figura 5- Movimento da discordância de $\underline{P}$ para $\underline{P'}$ corresponde ao deslocamento dos átomos da posição $\bullet$ para $\circ$

de uma discordância, aparece distorcida e, portanto, tensionada.

3)-O Vetor de Burgers

O conceito mais útil na descrição de uma discordância é o vetor de Burgers ($\vec{b}$), obtido através de um circuito de átomo a átomo que envolve uma discordância (o circuito de Burgers), como ilustra a figura 4 para o caso de uma discordância em cunha.

Tomando o mesmo caminho em um cristal perfeito, o circuito não fecha, sendo o vetor de Burgers aquele vetor $\vec{b}$ requerido para completar o circuito.

De acordo com a definição do vetor de Burgers, temos:

- O vetor de Burgers de uma discordância em cunha é normal à linha de discordância.
- O vetor de Burgers de uma discordância em parafuso é paralelo à linha de discordância.
- Em geral, o vetor de Burgers faz um ângulo arbitrário com uma discordância mista, sendo uma característica do tipo de discordância e independente da posição desta dentro do cristal.
- O módulo do vetor de Burgers é uma medida da "intensidade" da discordância.

4)-Movimento de Discordâncias

A figura 5 ilustra qualitativamente o movimento de uma discordância que está, inicialmente, localizada no ponto P do cristal e se move para a posição P'.

Portanto, para que a discordância se movimente de um espaçamento atômico ($P \rightarrow P'$), somente um pequeno movimento dos átomos da posição para a posição O é requerido. No limite de uma discordância muito larga, ou seja, cuja região de deformação se expande muito no plano de escorregamento, o deslocamento $P \rightarrow O$ torna-se infinitesimal. Além disso, para cada átomo de um dos lados da discordância existe um átomo simetricamente disposto do outro lado, de modo que o trabalho realizado para deslocar o primeiro átomo é cancelado pelo trabalho realizado pelo segundo. No limite, o trabalho total é nulo.

Este argumento mostra que a força necessária para movimentar uma discordância é, em geral, pequena, diminuindo à medida que a largura da discordância aumenta. O movimento é Conservativo, já que a densidade de matéria no plano de escorregamento é conservada durante o deslocamento. É um movimento de escorregamento ("Glide") em um plano (de escorregamento-"Glide") característico da estrutura do material. Em termos do vetor de Burgers, este movimento é descrito pela relação:

$$\vec{n} \cdot \vec{b} = 0$$

onde $\vec{n}$ é a normal ao plano de escorregamento.

Discordâncias movimentam-se por "Glide" a velocidades que dependem da natureza e qualidade do cristal, do tipo de discordância, da temperatura e, essencialmente, da tensão de cisalhamento aplicada. Uma relação do tipo

$$v \propto \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

onde σ é a componente de tensão aplicada no plano de escorregamento e σ_0 um valor de σ para uma velocidade particular (p.ex., $v_0 = 1 \text{ cm/s}$).

A movimentação por "Glide" é característica de deformação plástica a temperaturas baixas, já que a energia requerida é pequena.

Discordâncias podem também se movimentar de modo não conservativo, através da adição (ou remoção) de átomos ao plano que a contém, como resultado de difusão atômica, sendo este tipo de movimentação importante a temperaturas elevadas. O movimento é chamado de "Climb" já que a discordância não escorrega mas, ("climbs") "pula" fora de seu plano (n) de escorregamento (que é definido como $\vec{n} \cdot \vec{b} = 0$). Neste caso, o vetor de Burgers $\vec{b}$ não está contido no plano de escorregamento, sendo o movimento descrito pela relação :

$$\vec{n} \cdot \vec{b} \neq 0$$

A movimentação de discordâncias por "Climb" requer, portanto, transporte de massa, de modo que a velocidade é governada por um processo termicamente ativado de geração/difusão de defeitos pontiformes.

Um caso particularmente interessante ocorre, quando vacâncias difundem para a discordância dando origem a uma movimentação por "Climb" de uma pequena parte desta, formando degraus conhecidos como "Jogs", como ilustra a figura 6.

"Jogs" são fonte e sumidouro de vacâncias, sendo que a uma dada temperatura existe uma concentração de equilíbrio de "jogs" (assim co-



Figura 6- Formação de "JOG'S" por difusão de vacâncias.

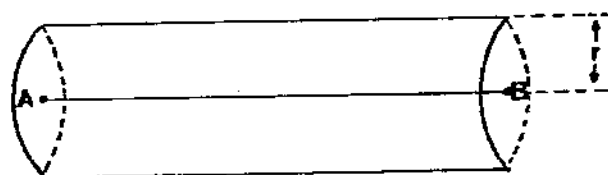


Figura 7- Campo de tensão elástica $\sigma(r)$ ao redor de uma discor-
dância em parafuso.

mo de defeitos puntiformes) por unidade de comprimento da discordância dada por uma expressão do tipo:

$$n = \exp (-U_j/KT)$$

onde U_j é a energia característica do "jog", usualmente da ordem de 1eV.

A velocidade dos "jogs" é controlada pela tensão aplicada, que faz com que estes se movimentem por emissão de vacâncias e pela força química decorrente do desvio da concentração de equilíbrio das vacâncias na temperatura existente ao redor da linha da discordância. Por exemplo, para uma concentração de vacâncias em excesso estas tendem a se combinar com a discordância no "jog" de modo a restabelecer a concentração de equilíbrio, deslocando, portanto, o "jog" de sua posição original. Para "jogs" com extensão x ao longo da discordância e altura de 1 espaçamento atômico a da rede, e velocidade média V_j , a taxa de "climb" da discordância na direção normal ao plano de escorregamento é do tipo:

$$V_c = V_j \cdot a/x$$

Em princípio, discordâncias em parafuso não se movimentam por "climb", já que não têm um plano extra de átomos. Entretanto, uma pequena componente em cunha ou um "jog" podem servir de centro para o início do processo de "climb".

5)-Campo de Tensão de uma Discordância

A distorção elástica em torno de uma discordância pode ser representada em termos de um campo de tensões. Um caso particularmente interessante é o de uma discordância em parafuso já que o campo de tensão tem simetria cilíndrica, expandindo-se radialmente a partir do caroco ou linha de discordância, sendo descrito por uma relação do tipo:

$$\sigma = \frac{G \cdot b}{2\pi r}$$

onde G é o módulo de cisalhamento, b a magnitude do vetor de Burgers e r o raio do cilindro em torno da discordância, como ilustra a figura 7.

Como resultado da simetria radial do campo, as forças entre discordâncias em parafuso que se alinham paralelamente, são forças centrais.

6)-Energia Armazenada em Discordâncias

A existência de uma região deformada do cristal em torno da linha de discordância implica que o material, contendo este defeito, apresenta

uma quantidade extra de energia.

Esta energia total de deformação pode ser dividida em duas partes:

$$E_{total} = E_{caroço} + E_{elástica}$$

Estimativas da energia do caroço indicam ser esta uma fração pequena da energia total, portanto temos ,

$$E_t \cong E_{elástica}$$

Por sua vez, a energia elástica é relativamente independente do tipo de discordância, podendo ser escrita na forma

$$E_e \cong G.b^2$$

o que, utilizando valores típicos para G (40 GN/m) e b (2. Å), corresponde a aproximadamente 5 eV por (cada) plano atômico atravessado pela discordância.

7)-Reações entre Discordâncias

Reações entre discordâncias são descritas em termos energéticos no sentido de diminuição da energia total do conjunto, sendo basicamente governadas pela magnitude do vetor de Burgers:

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 \rightarrow \vec{b}_3$$

tende a ocorrer sempre que

$$b_3^2 < b_1^2 + b_2^2$$

8)-Forças sobre Discordâncias

A aplicação de uma tensão externa σ sobre um cristal, contendo discordâncias,, onduz ao movimento destas e conseqüente deformação plástica produzida por escorregamento. A força atuando na linha de discordância é do tipo:

$$F = \sigma \cdot b$$

a tensão aplicada produz, portanto, trabalho no material através da movimentação das discordâncias

9)-Forças entre Discordâncias

A força entre discordâncias pode ser calculada para arranjos relativamente simples destes defeitos, sendo o método usualmente empregado aquele de determinar o trabalho feito pela introdução de uma dis-

cordância em um cristal que já apresenta uma discordância.

Devido à simetria radial do campo de tensão elástica, forças entre discordâncias em parafuso que se alinham paralelamente são do tipo central:

$$F = \frac{G}{2\pi} \cdot \frac{b^2}{r}$$

agindo ao longo da linha que une as discordâncias e sendo atrativa para discordâncias de sinal oposto e repulsiva para as de mesmo sinal.

10)-Discordâncias em Multicamadas de Compostos III-V

Os requisitos de qualidade e perfeição dos materiais empregados na indústria eletro-óptica são normalmente ordens de grandeza superior àqueles encontrados em outros segmentos tecnológicos. Por exemplo, componentes metálicos de máquinas são usualmente policristalinos, extremamente impuros (partes por centena de impurezas), chegando a conter 10^{12} discordâncias/cm². No outro extremo, semicondutores para a fabricação de circuitos integrados devem ser monocristalinos, não podem conter impurezas eletricamente ativas a concentrações acima de 1 átomo por 10 milhões, e apresentar densidade de discordâncias abaixo de 10^4 /cm².

A redução e especialmente o controle da concentração de defeitos (em particular discordâncias) abaixo do limiar de influência nas propriedades dos semicondutores ocupa, sem dúvida, a maior parte dos esforços na produção destes materiais.

No caso de compostos III-V empregados na fabricação de dispositivos opto-eletrônicos, além de um limiar mais rigoroso ainda que o normalmente aceitável para os circuitos integrados, o emprego de estruturas de multicamadas crescidas epitaxialmente (LPE, VPE, etc..), com a finalidade de obtenção de características específicas dos dispositivos, como, por exemplo, o confinamento óptico da região ativa dos lasers semicondutores, conduz à introdução de defeitos associados à variação de composição química, a flutuações térmicas, à segregação periódica de impurezas de dopantes e, em especial, a defeitos de interface oriun-

dos do mau casamento entre os parâmetros de rede das camadas crescidas ("MISMATCH").

Se todo o "mismatch" da heterojunção resultasse na formação de discordâncias em cunha, como ilustra a figura 8, então substratos mal casados com a camada epitaxial, provavelmente, não apresentariam grandes problemas, já que as discordâncias em cunha são paralelas ao plano de crescimento e seriam completamente "cobertas" após o crescimento de uma camada fina, restando um material livre destes defeitos acima da interface inicial.

Infelizmente, entretanto, quando camadas epitaxiais de compostos III-V são crescidas por LPE, as discordâncias formadas não são somente em cunha, mas, usualmente, uma mistura de componentes em cunha e em parafuso. Uma discordância mista muito comum em compostos III-V é a discordância de 60° (já que o vetor de Burgers faz um ângulo de 60° com a linha da discordância) que pode se movimentar por "glide" no plano de escorregamento (111) da estrutura cristalina dos III-V (Esfarelita-ZnS)

Discordâncias mistas ou em parafuso podem penetrar através das camadas crescidas, sendo conveniente referir-se a elas como discordâncias inclinadas. Esses defeitos que passam pelas camadas, têm severas implicações na degradação de lasers semicondutores [6,7], como veremos na secção de resultados.

A utilização de variação gradual de composição da camada crescida (p.ex. $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, com $0 < x < 0.4$) de modo a reproduzir, sucessivamente, o parâmetro de rede do substrato, não impede a formação de discordâncias, porque o "mismatch" resultante só pode ser acomodado por discordâncias em cunha ou pela componente em cunha das discordâncias mistas. Discor-

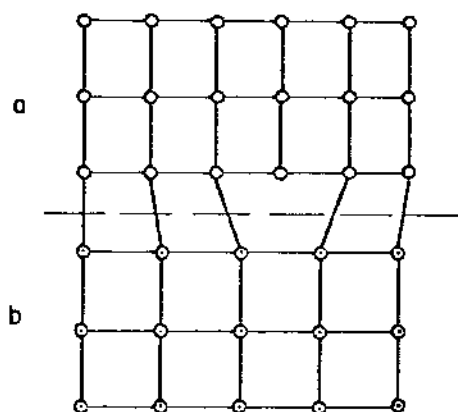


Figura 8- Discordância em cunha resultante da junção dos cristais a e b , quando o parâmetro de rede é menor no cristal a (p.ex. GaAs) do que em b (GaAlAs).

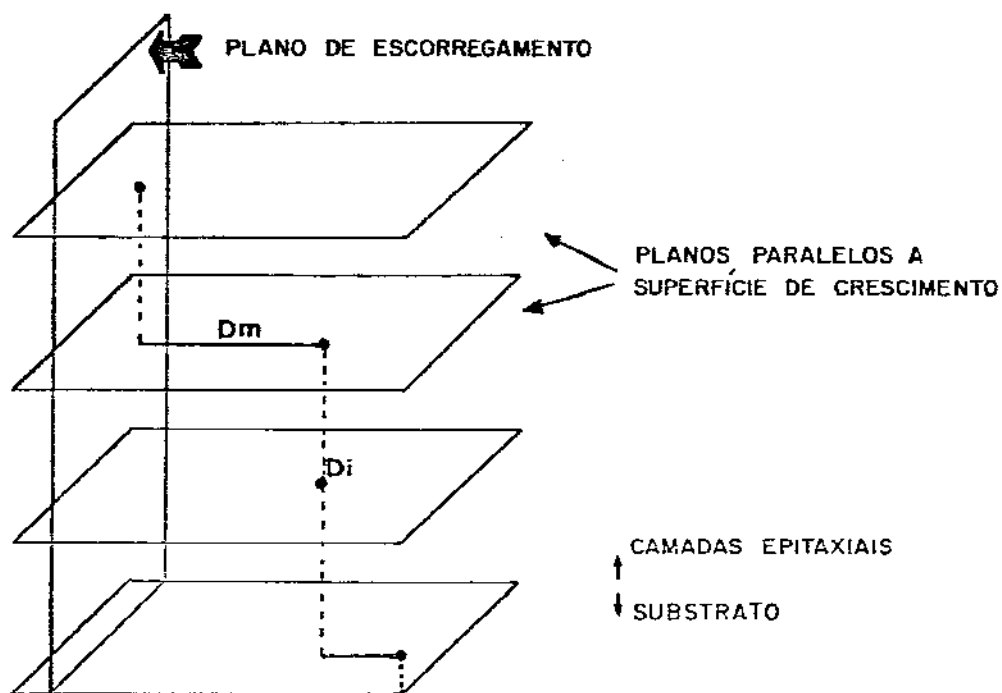


Figura 9- Esquema mostrando a penetração de discordâncias através das camadas epitaxiais. DI é a porção inclinada da discordância que penetra nas camadas e DM a porção em cunha que ajuda a acomodar o "Mismatch" (discordância tipo "MISFIT").

dâncias que contribuem para a acomodação de deformações são chamadas de discordâncias tipo "Misfit" ("Misfit Dislocations").

A figura 9 ilustra a propagação de discordâncias inclinadas através das camadas crescidas, mostrando como têm componentes em cunha paralelas à superfície de crescimento (que ajudam a acomodar o mismatch) e porções inclinadas que penetram através da estrutura.

Estudos [8,9] da interface de crescimento de bicristais com parâmetros de rede ligeiramente diferentes (p.ex. GaAs/Ga_{1-x}Al_xAs) revelam, basicamente, que o "mismatch" da interface filme epitaxial/substrato é acomodado pela deformação elástica do filme ou pela formação de discordâncias do tipo "misfit".

Para um "mismatch" (f) menor que aproximadamente 7%, onde

$$f = \Delta a/a = (a_f - a_s)/a_s$$

e a_f, a_s são os parâmetros de rede do filme e do substrato, respectivamente, a acomodação pode ser feita por deformação elástica até que uma espessura crítica (h_c) da camada epitaxial seja atingida. A partir deste ponto torna-se energeticamente favorável que a acomodação do "mismatch" seja compartilhada entre deformação elástica e discordâncias tipo "misfit".

Mathews et.al.[10] calcularam a espessura crítica h_c , fazendo um balanço entre a força devida à deformação (e) que atua sobre as discordâncias (F_e), e a tensão na linha das discordâncias (F_l), obtendo como resultado:

$$h_c = \frac{b}{2\pi f} \frac{(1-\nu \cos^2 \lambda)}{(1+\nu)(\cos \lambda)} \ln \left(\frac{h_c}{b} \right)$$

onde b é o módulo do vetor de Burgers da discordância que penetra na camada epitaxial, f é o "misfit", ν a razão de Poisson, α o ângulo entre o vetor de Burgers e a linha de discordância e λ o ângulo entre $\vec{b}$ e a normal à linha de intersecção definida pelo plano de escorregamento e a interface.

Por exemplo, se $\cos \alpha = \cos \lambda = 0.5$ e $b = 4\text{\AA}$, que são valores típicos para a discordância de 60% acima citada, e assumindo $\nu \cong 1/3$, temos para um "mismatch" relativamente elevado $f = 2 \times 10^{-2}$ (que descreve uma estrutura do tipo GaAs/GaAs_{0.5}P_{0.5}) uma espessura crítica para a formação de discordâncias tipo "misfit" de aproximadamente 250 Å [11].

Trabalhos mais recentes [12], analisando camadas epitaxiais de GaAs crescidas por epitaxia de feixe molecular (MBE) sobre substratos de GaAs, o que fornece valores significativamente menores de "mismatch" ($f \cong 3 \times 10^{-4}$) já que temos essencialmente o mesmo material através da interface, com variações somente de dopantes, conduzem a um valor experimental para h_c de aproximadamente 0.7 μm , em razoável concordância com o previsto pela relação de Mathews ($h_c \cong 0.5 \mu\text{m}$).

No caso específico da liga Ga_{1-x}Al_xAs/GaAs, o valor do "mismatch" é intermediário entre os dois exemplos acima, variando com a composição (fração molar de AlAs) e com a temperatura, sendo praticamente nulo (casamento perfeito) à temperatura de crescimento ($T = 800^\circ\text{C}$), aumentando durante o processo de resfriamento e à medida em que cresce o valor x da liga [13,14].

Medidas efetuadas em amostras similares às utilizadas neste trabalho indicam que, para $0.3 < x < 0.4$, há a formação de um arranjo de discordâncias tipo "misfit", estendendo-se por uma espessura de $\cong 300 \text{\AA}$ a $h_c \cong 350 \text{\AA}$ acima da interface [15].

Assim sendo, o estudo de discordâncias em estruturas de compostos III-V que envolvem a fabricação de camadas epitaxiais com composição, coeficiente de expansão e parâmetro de rede ligeiramente diferentes, é de fundamental importância para a análise do desempenho dos dispositivos eletrônicos, uma vez que as dimensões típicas destes são da mesma ordem ou acima do limiar crítico (λ_c) de ocorrência dos fenômenos aqui descritos. Desta forma, o controle do grau de "mismatch" da interface, e consequentemente da densidade e arranjo das discordâncias no sentido de impedir sua formação e principalmente a propagação das já existentes, constitui um dos itens mais relevantes do crescimento epitaxial de materiais para a eletrônica.

Por outro lado, uma vez que o limiar de densidade de defeitos, a partir do qual esses passam a afetar a qualidade dos dispositivos eletrônicos, é significativamente baixo ($10^3 \text{ cm}^{-2} - 10^4 \text{ cm}^{-2}$) e, substratos comerciais de compostos III-V, obtidos por crescimento Czochralski (LEC - "Liquid Encapsulated Czochralski") ou Bridgman, apresentam frequentemente densidades de defeitos desta ordem de grandeza, as possibilidades que se apresentam para a solução deste problema, são basicamente:

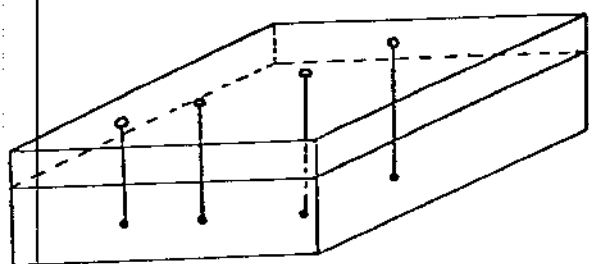
a) - Crescimento de uma camada "buffer" de modo a "isolar" a parte "ativa" do dispositivo daqueles defeitos originários do substrato. Esse é o método utilizado na grande maioria dos laboratórios, sendo seu sucesso associado a enormes esforços de otimização dos processos de fabricação, envolvendo, obviamente, a condição de não introdução de novos defeitos.

b)-Utilização da propriedade de acomodação de deformações por parte das discordâncias tipo "misfit", para melhorar o casamento entre as camadas e eliminar (ou diminuir) a propagação de defeitos. Essa alternativa é baseada na idéia de que, não sendo possível eliminar totalmente os defeitos (discordâncias), é necessário encontrar uma maneira de "conviver" com eles, preferencialmente "utilizando-os" do modo mais adequado possível.

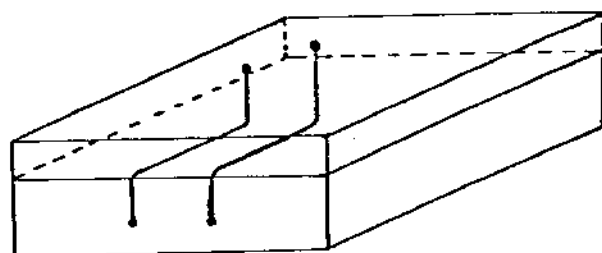
Infelizmente, sugestões baseadas nessa segunda alternativa não têm produzido bons resultados práticos, devido fundamentalmente a problemas de reprodutibilidade. Entretanto, pesquisas nesta linha têm contribuído significativamente não só para o entendimento do comportamento das discordâncias propriamente ditas, como também para o aprimoramento da tecnologia de fabricação e mesmo para a interpretação de resultados da caracterização de dispositivos semicondutores que empregam multicamadas de diferentes materiais, como no caso deste trabalho.

Uma interessante aplicação das discordâncias tipo "misfit" foi demonstrada por Rosgonyi et.al.[16] através da adição de pequenas quantidades de Fósforo na solução de $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ de modo a obter o crescimento de uma liga $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{PyAs}_{1-y}$, com $x \cong 0.3$ e $y \cong 0.01$, provocando intencionalmente o descasamento da camada epitaxial com relação ao substrato de GaAs na temperatura de crescimento.

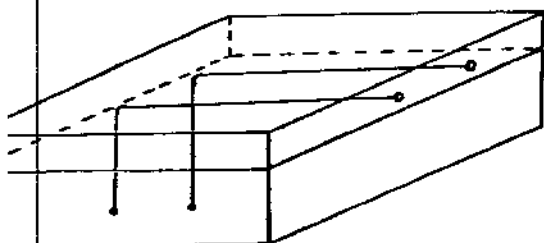
Quando a quantidade adicionada de fósforo provoca suficiente "mismatch" à $T = T_{\text{cresc.}} \cong 800^\circ\text{C}$, observa-se a formação de um arranjo unidirecional de discordâncias em cunha na interface substrato/filme, sendo que, em muitos casos, estas discordâncias são originárias de discordâncias penetrantes na camada ("threading dislocations" ou discor-



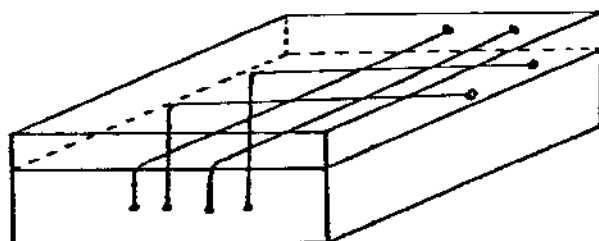
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 10- Esquema mostrando o arranjo e movimentação de discordâncias em estruturas $\text{GaAs}/\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{P}_y\text{As}_{1-y}$ em função do "Mismatch" da interface.

(a)-Casamento perfeito ("Mismatch" = 0)-discordâncias penetrando na camada epitaxial.

(b)-"Mismatch" suficiente para "entortar" as discordâncias por uma distância relativamente curta, paralela à superfície de crescimento.

(c)-"Mismatch" adequado para formar discordâncias tipo "MISFIT" a partir daquelas oriundas do substrato.

(d)-"Mismatch" muito elevado, formando arranjo bi-direcional, com um padrão do tipo "Crosshatch Network".

dâncias inclinadas) , provenientes do substrato. Para espessura e composição adequadas, essas discordâncias, que provavelmente penetrariam na camada epitaxial, são forçadas, pela deformação devida ao "mismatch", a mudarem de direção, tornando-se discordâncias tipo "misfit", como ilustra a figura 10 (a,b) .

Para uma deformação apropriada (controlada pela adição de P), essas discordâncias podem então se propagar para a periferia do cristal, deixando a camada epitaxial acima da interface livre desses defeitos, como mostra a figura 10-c. Se entretanto o "mismatch" é muito elevado, forma-se um arranjo bidirecional, com um padrão mais confuso de linhas de discordâncias (usualmente referido como um "Crosshatch Network"), conforme ilustra a figura 10-d.

Na figura 11 temos os resultados obtidos por Rosgonyi et. al.[16] acerca da formação dos diversos arranjos de discordâncias, indicando os limites de cada configuração da figura 10 em função da quantidade de fósforo presente na solução de GaAlAs ($x=0.3$) em um crescimento LPE sobre GaAs à $T = 800^{\circ}\text{C}$.

O resultado deste estudo que nos interessa no momento, é evidenciar a possibilidade de se impedir a propagação de discordâncias oriundas do substrato através do controle do "mismatch" na temperatura de crescimento, de modo que, se novos defeitos não são introduzidos em outras etapas de fabricação, uma camada livre de defeitos poderá ser obtida acima da interface original.

Além disso, o modelo utilizado para a análise do arranjo de discordâncias formadas a partir de um dado valor de "mismatch", conforme descrito pela figura 10, será bastante útil na interpretação dos resultados deste trabalho, uma vez que a estrutura e composição das

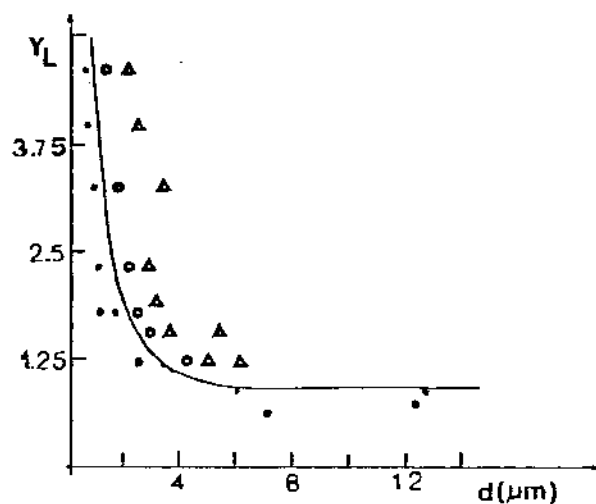


Figura 11- Padrão de discordâncias observado em estrutura $\text{Ga}_{.66}\text{Al}_{.34}\text{P}_{\text{y}}\text{As}_{1-\text{y}}/\text{GaAs}$ em função da concentração de Fósforo no líquido (Y_L - em fração atômica) e da espessura(d) da camada epitaxial crescida.

- - Nenhuma discordância tipo "Misfit"
- - Arranjo uni-direcional 110
- ▲ - Arranjo bi-direcional ("Crosshatch Network") 110 e $\bar{1}\bar{1}0$

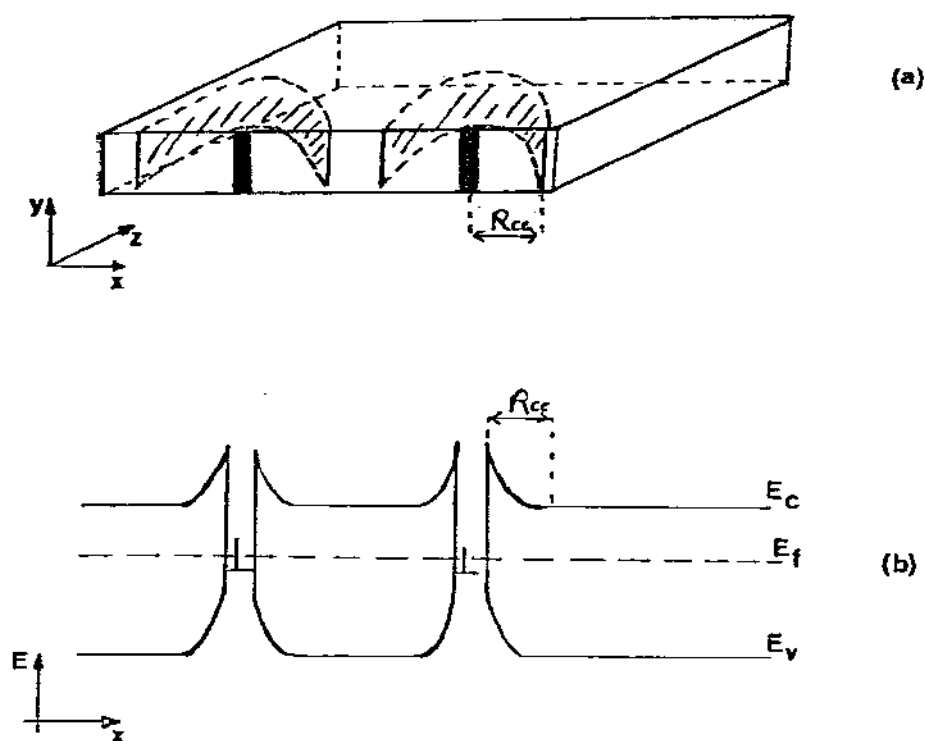


Figura 12- Representação esquemática do comportamento elétrico de discordâncias em um semiconductor tipo n - (a)-Região de depleção. (b)- Bandas de Energia.

amostras aqui estudadas é bastante semelhante às utilizadas por Rosgonyi et.al..Em particular, este estudo estabelece a variação do "mismatch" à temperatura ambiente ($T = 300^{\circ}\text{K}$) para a liga Ga Al As em função da concentração de fósforo, mostrando em que condições ocorre o melhor casamento possível ($\Delta a/a \cong 0$). Voltaremos a considerar este ponto ao discutirmos a degradação de diodos semicondutores, utilizando estes valores de "mismatch" na estimativa do grau de tensão/compressão (dilatação) a que estão sujeitas as amostras aqui analisadas.

11)-Propriedades ópticas e Elétricas de Discordâncias

Como as propriedades elétricas dos semicondutores são controladas por pequenas concentrações de defeitos pontiformes (átomos de impurezas, dopantes, etc...), é de se esperar que essas propriedades sejam também bastante sensíveis à presença de discordâncias, uma vez que estas são, ao mesmo tempo, fonte e locais de segregação de impurezas.

O efeito mais importante das discordâncias é a redução do tempo de vida (τ) dos portadores minoritários, funcionando assim como um eficiente centro de recombinação para os elétrons e buracos [17]. De fato, esta modulação de τ pelas discordâncias é o efeito físico que permite a sua visualização através das técnicas EBIC e CL empregadas neste trabalho.

Em um semiconductor deformado e recozido, uma situação que usualmente ocorre nos dispositivos eletrônicos como resultado dos diversos ciclos térmicos resultantes do processo de fabricação, as impurezas tendem a agregar nas linhas de discordâncias. Esta segregação altera

as propriedades elétricas (e ópticas) das discordâncias [18] , assim como do material em torno desta região, uma vez que este fica depletado das impurezas. Como veremos no capítulo V, uma análise cuidadosa do contraste EBIC possibilita, em muitos casos, identificar o caráter P ou N da região em torno das discordâncias, de um modo análogo ao empregado na análise da segregação periódica de dopantes ou ainda de junções P/N intencionalmente construídas.

A figura 12 ilustra esquematicamente o comportamento elétrico de discordâncias em semicondutores, mostrando a zona de depleção ou região de carga espacial (Rce) que se forma em torno do caroço (fig.12-a) e o diagrama de bandas de energia correspondente (fig.12-b).

Quando a dopagem do semiconductor diminui e/ou a densidade de discordâncias aumenta, diminuindo a separação entre discordâncias , as regiões de depleção podem se sobrepor, formando uma barreira para o fluxo de corrente, similarmente ao que ocorre em uma junção P/N ou barreira Schottky. As consequências da presença de discordâncias no desempenho de dispositivos semicondutores que, naturalmente, incorporam em sua estrutura uma ou mais junções elétricas são, portanto, evidentes, uma vez que o fluxo de corrente passa a ser dependente da presença destes defeitos.

Em suma, tomando como exemplo um material tipo N, quando os cilindros (tipo P) em volta das discordâncias (N) se sobrepõem, formando um contínuo, a junção N-P-N resultante apresenta as propriedades retificadoras (elétricas) e foto-sensíveis (ópticas) usuais [19].

A discussão acima se refere primordialmente a discordâncias que apresentem ligações não-saturadas ("Dangling Bonds"), como as em cunha, a 60°, e as do tipo "misfit". Entretanto, mesmo para as discor-

dâncias em parafuso que usualmente são, eletricamente, inativas, por não estarem associadas a ligações não saturadas, o mesmo tipo de comportamento pode ocorrer devido à segregação de impurezas "atraídas" pelo campo de tensões em torno da linha de discordância.

Do ponto de vista das propriedades ópticas, estudos recentes[20] de deformação plástica de GaAs indicaram uma acentuada dependência do coeficiente de absorção (α) com relação à densidade de discordâncias introduzidas, como ilustra a figura 13.

Mecanismos propostos para a análise das propriedades ópticas das discordâncias consideram basicamente a alteração local que estes defeitos provocam na periodicidade da rede, destruindo as regras de seleção que governam as transições banda a banda [21]. Deste modo, é postulada a existência de um nível profundo no meio do "gap" de energia do material, localizado a aproximadamente 0.84 eV a partir da banda de valência no GaAs[20], e que, no caso de uma densidade relativamente elevada de defeitos, formam uma banda que obedece a uma estatística de ocupação especial[22,23].

Embora não exista um acordo absoluto na literatura[21,24,25,26] acerca dos mecanismos responsáveis pela influência das discordâncias nas propriedades elétricas e ópticas dos semicondutores, provavelmente resultante do diferente papel desempenhado pela segregação de variadas impurezas e ainda devido às dificuldades de reprodução de idênticas condições experimentais entre diversos laboratórios, a limitação imposta por estes defeitos na performance final dos dispositivos semicondutores é universalmente reconhecida, assim como a necessidade de diminuição e controle da densidade destes defeitos nos processos de fabricação dos materiais semicondutores

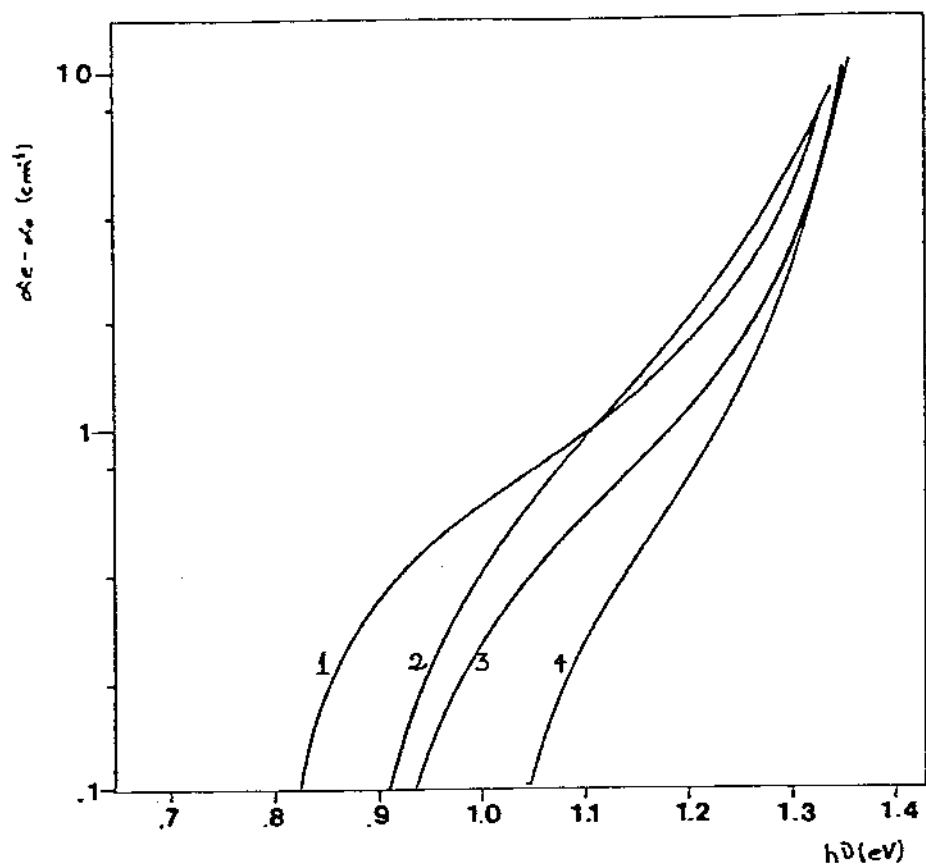


Figura 13- Diferença entre a absorção óptica de amostras de GaAs deformadas e não deformadas. 1-semi-insolante, $\epsilon=6.3\%$; 2-tipo n, $\epsilon=6.6\%$; 3-tipo n, $\epsilon=2.8\%$; 3-tipo p, $\epsilon=5.6\%$. (Cortesia de J.L.Farvacque e D.Vignaud)

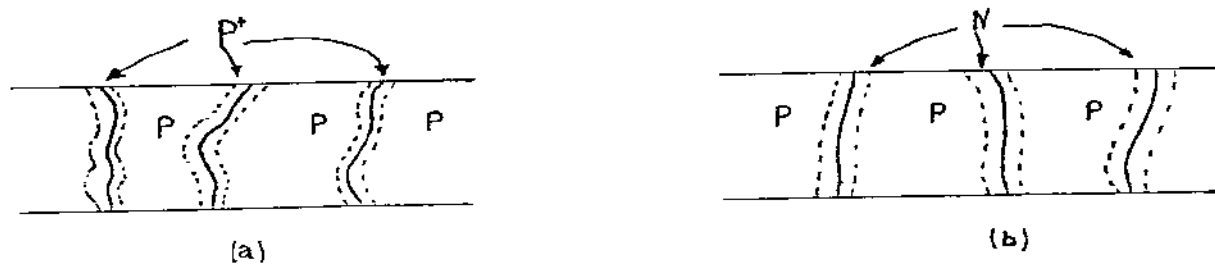


Figura 14- Atividade elétrica de contornos de grão decorados por impurezas aceitadoras(a) e doadoras(b).

12)-Contornos de Grão

Contornos de grão constituem um tipo de imperfeição cristalina, cujo comportamento elétrico nos semicondutores apresenta muitas similaridades com relação às discordâncias, embora sejam um defeito de área e não de linha como estas últimas.

Os contornos de grão são superfícies internas do material e, como tal, podem ser tratadas, atribuindo-se a elas os efeitos de recombinação superficial[27] usualmente empregados na descrição das superfícies externas do material.

Suas propriedades elétricas são normalmente determinadas pela segregação de impurezas, podendo apresentar-se como regiões de depleção, acumulação ou mesmo inversão de cargas. A figura 14 mostra o comportamento elétrico dos contornos de grão em um material policristalino tipo P para duas situações distintas.

No caso de acumulação de impurezas aceitadoras, os contornos de grão adquirem caráter P^+ , apresentando a tendência de refletir os portadores minoritários de um modo análogo ao que ocorre em células solares dotadas de uma sobre-dopagem no contacto posterior ("Back Surface Field")[28]. Desta forma, a presença das regiões, em torno dos contornos de grão, impedem a atuação destas como um centro de perdas.

Ao contrário, se as impurezas segregadas são do tipo doador, a região, em torno destes defeitos, dá origem à junção transversal N/P, funcionando como centros de recombinação para os portadores.

Independentemente do tipo da impureza segregada no contorno, é normalmente importante a obtenção do maior tamanho de grão possível de modo a torná-los menos influentes na distribuição dos portadores em

excesso, já que, na maioria dos casos, os contornos de grão funcionam como eficientes centros de recombinação.

Outro indesejável efeito dos contornos de grão relaciona-se com a rápida difusão de dopantes ao longo destes defeitos, podendo, não só ocasionar junções não planares, como também curto-circuito através da junção P/N intencionalmente fabricada, conectando as regiões P e N de dispositivos, com conseqüente diminuição do valor da resistência em paralelo, o que, em muitos casos, compromete sensivelmente a operação destes (p.ex. diminuição da eficiência de células solares).

A caracterização de contornos de grão através de M.E.V. obedece aos mesmos princípios empregados na análise das discordâncias. No caso de operação do M.E.V. no modo EBIC, além da análise qualitativa através da formação de imagens destes defeitos, existe a possibilidade de determinação de parâmetros importantes do material, como o comprimento de difusão dos portadores minoritários (L_n, L_p) e da velocidade de recombinação superficial (S), esta última uma medida da "fôrça" ou atividade elétrica do defeito[29].

Por outro lado, o estudo dos contornos de grão, em dispositivos fotovoltaicos, através da técnica EBIC-Quantitativo desenvolvida neste trabalho, permite, tanto comparação direta entre a quantidade efetivamente medida e um parâmetro que caracteriza globalmente o dispositivo, a eficiência de conversão, assim como constitui um teste de aplicação do método desenvolvido propriamente dito, já que a estrutura das células solares é particularmente otimizada para o aproveitamento do efeito fotovoltaico, permitindo uma comparação mais direta com o efeito eletrovoltáico do que em outros dispositivos semicondutores.

No capítulo II discutimos a aplicação da técnica EBIC na análise

de contornos de grão em células solares de silício policristalino, mostrando a determinação dos parâmetros L e S através dos métodos convencionais. A caracterização I(V) (Eletrovoltaica) de uma região em torno deste defeito, utilizando o método EBIC-Quantitativo, está discutida no cap.V.

13)-Defeitos Macroscópicos em Crescimento LPE

Os defeitos de superfície, comumente encontrados em crescimento epitaxial a partir da fase líquida, podem, normalmente, ser agrupados em várias categorias[30]. Existem aqueles originários dos defeitos latentes do substrato, como imperfeições cristalográficas, desorientação e mesmo preparação defeituosa do substrato; temos, em seguida, os defeitos formados durante o crescimento devido à instabilidade da interface, como o super-resfriamento constitucional e ainda a formação de discordâncias associadas ao mau assentamento das camadas ("misfit"); há, ainda, defeitos relacionados ao processo de remoção da solução, como o arraste do líquido e a formação dos "Meniscus Lines". Evidentemente, existem muitas interações entre estas diversas "classes" de defeitos, sendo as mais usuais aquelas entre os defeitos originários do substrato e as instabilidades locais do crescimento epitaxial.

A análise aqui não é exaustiva, mas visa mostrar os defeitos macroscópicos (visíveis por microscopia óptica e mesmo a olho nu) mais comuns em crescimento LPE de GaAs e Ga_{1-x}Al_xAs.

Partículas de líquido sobre a superfície da camada ou mesmo embebidas no interior desta, podem originar a dissolução de vários pontos



Figura 15- "Dissolution Pits" na superfície de uma amostra de GaAs crescida por LPE.



Figura 16- Mesmo que fig.15, mas com focagem diversa, de modo a evidenciar a presença de gotas do líquido que dissolveram uma porção considerável da região central desta amostra.

da superfície, formando os chamados "Dissolution Pits" (DP)[31], como ilustram as fotos 15 e 16. No caso de gotas de líquido relativamente grandes e próximas, pode ocorrer a diluição de uma porção substancial da superfície, como indica a região central das fotos 15 e 16. Estas gotas de líquido ocorrem com frequência quando a limpeza do substrato é deficiente, uma vez que partículas dispersas na superfície favorecem a nucleação das gotas.

Por outro lado, quando o ajuste entre as partes móveis do sistema de crescimento LPE é insatisfatório, pode haver transporte de solução de um recipiente para outro [32] (veja também cap.IV). A figura 17 evidencia este tipo de problema, mostrando partículas ricas em gálio na periferia do cristal. A formação de DP's é visível, tanto na borda, como na superfície de crescimento das camadas.

A foto 18 mostra, além dos defeitos já mencionados, a formação das "Meniscus Lines"[33] e alguns pontos onde, aparentemente, ocorreu decomposição térmica da superfície. "Meniscus Lines" são, aproximadamente, perpendiculares à direção de remoção da solução ao final do crescimento da camada e resultam de um movimento da borda de um filme fino de líquido que se "estica" até o rompimento e adere na superfície recém crescida. A frequência destas linhas, que fundamentalmente são as bordas de pequenos terraços, é aparentemente governada pela velocidade de remoção da solução e pela viscosidade do líquido.

Decomposição térmica ocorre, quando um dos componentes é mais volátil que os outros, de modo que pode vaporizar, deixando um líquido sub-saturado no local. É mais frequente em GaP[34] e InP[35] (vaporização do fósforo), embora também o GaAs tenha propensão a perder o As. Ao sair, o constituinte volátil deixa um traço, de modo que é razoável

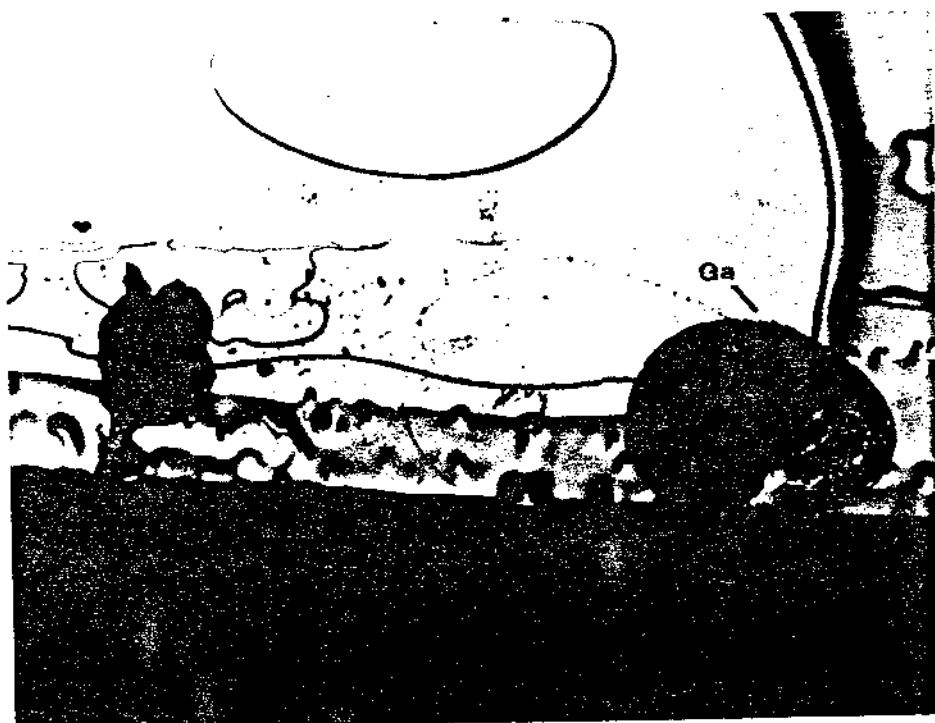


Figura 17- Imagem da borda de um cristal de GaAs mostrando o arraste de solução(Ga) durante o crescimento LPE.

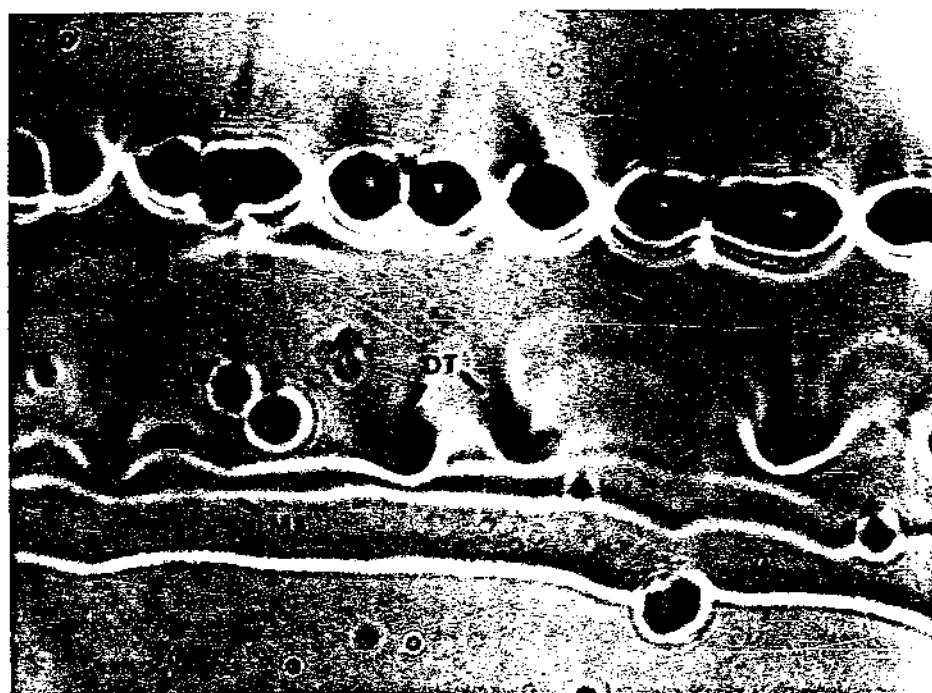


Figura 18- "Meniscus Lines" (ML) e decomposição térmica (DT) em alguns pontos da superfície (GaAs- LPE).

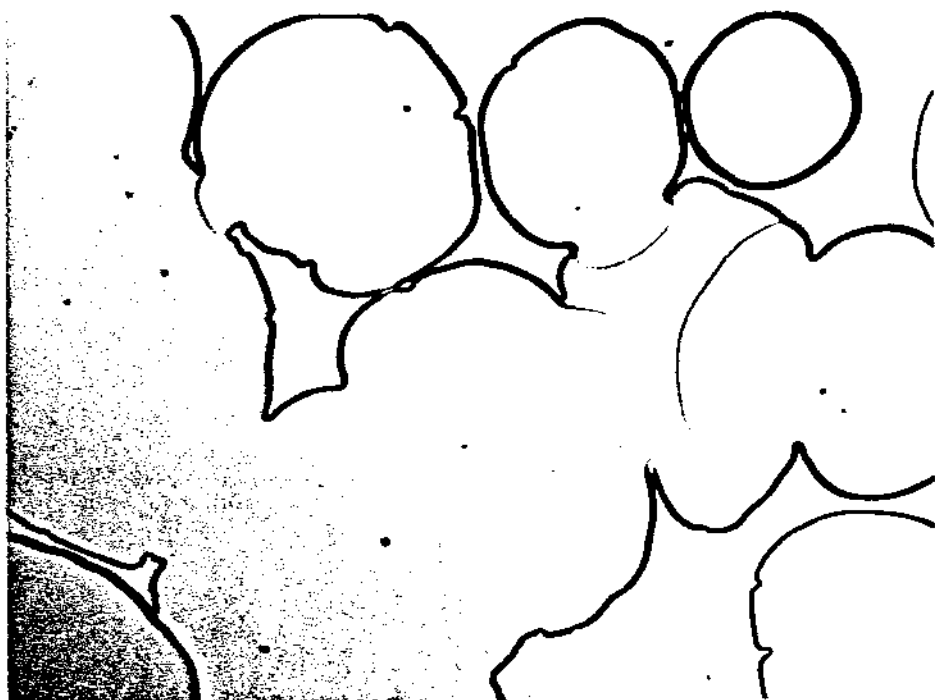


Fig.19

Crescimento (GaAs) não uniforme, em forma de ilhas isoladas ("Island Growth").

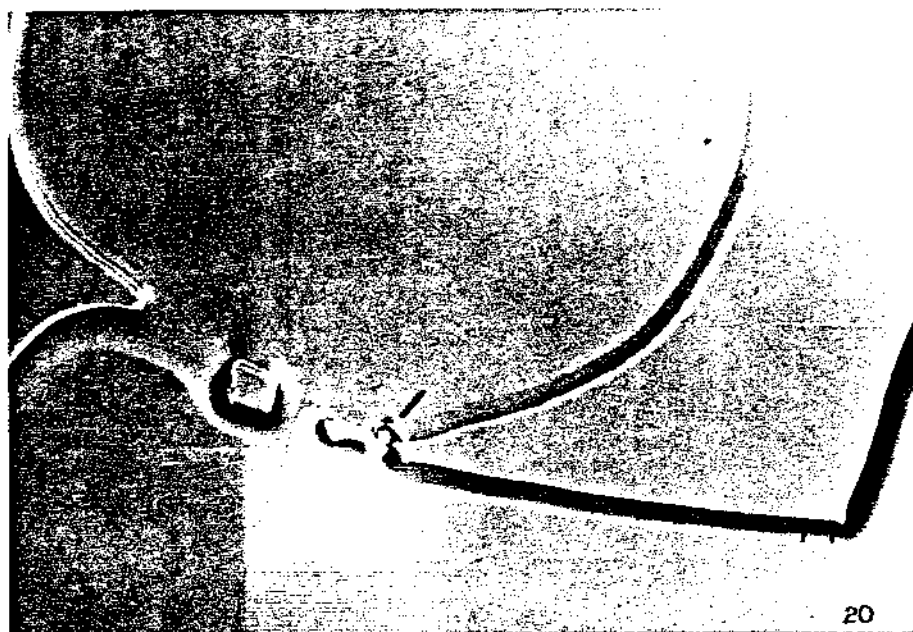


Fig.20

Mesmo que Fig.19, mas mostrando o aprisionamento de solução entre as ilhas.

supor que os pontos marcados DT na foto 18 sejam resultantes deste fenômeno, cuja correção mais comum consiste no emprego de uma atmosfera rica em espécies voláteis durante o crescimento LPE [36].

Crescimento não uniforme em forma de ilhas isoladas[37] ("island growth"), como ilustra a figura 19, pode ocorrer quando o número de sítios para nucleação é insuficiente, de modo que, uma vez iniciada a nucleação em pontos isolados, frequentemente como resultado de uma preparação inadequada do substrato, estes crescem, em detrimento de nucleação em outros sítios menos favoráveis.

À medida que o crescimento prossegue, estas ilhas podem finalmente se tocar, numa espécie de coalescência macroscópica, chegando, em alguns casos, a aprisionar partes da solução, como ilustra a figura 20. A superfície resultante é, usualmente, plana e brilhante (em cada ilha), embora, obviamente, a região da amostra que contém estes defeitos, seja absolutamente imprestável para a fabricação de dispositivos eletrônicos.

Finalmente, é preciso dizer que os defeitos macroscópicos discutidos nesta seção fazem parte do "dia a dia" de um sistema de crescimento epitaxial, sendo sua observação e controle de grande importância para o aprimoramento da qualidade de crescimento. Embora, neste trabalho, nossa preocupação maior seja analisar aqueles defeitos microscópicos internos dos materiais, através da M.E.V., é preciso ressaltar que todo o desenvolvimento destes materiais passa necessariamente por este trabalho básico de observação, a olho nu, dos "Waffers" crescidos, e através de microscopia óptica muitas vezes associada a ataques químicos seletivos da superfície. Exemplos neste sentido podem ser encontrados em Mahajan[31] e nas demais referências ali citadas.

REFERÊNCIAS CAPÍTULO III

- 1- R.Assumpção- Tese de Mestrado, IF-UNICAMP, 1980
- 2- A.H.Cottrell- Theory of Crystal Dislocations- in "Documents on Modern Physics"-ed.E.Montroll and G.H.Vineyard,1964
- 3- T.W.Read- Dislocations in Crystals- Mc Graw Hill,1953
- 4- D.Hull- Introduction to dislocations, Pergamon Press,1975
- 5- F.R.N.Nabarro- Theory of Crystals Dislocations, Oxford Univ. Press,1967
- 6- H.Yonezu et.al.- Jpn.J.Appl.Phys.,13(10) (1974) 1679
- 7- R.Ito et.al.- IEEE J.Quan.Electron.,QE-11 (1975) 551
- 8- F.C.Frank and J.H.van der Merwe,Proc.Roy.Soc.(London) A198(1949)216
- 9- J.H.van der Merwe- J.Appl.Phys. 34 (1963) 117
- 10-J.W.Mathews et.al.-J.Appl.Phys. 41 (1970) 380
- 11-J.W.Mathews and A.E.Blakeslee- J.Crys.Growth, 27 (1974) 118
- 12-M.Shinohara et.al.- Jpn.Journal of Appl.Phys.,24 (1985) L711
- 13-M.Ettemberg and R.J.Paff- J.Appl.Phys.,41 (1970) 3926
- 14-E.D.Pierrou et.al.- Acta Crystall.,21 (1960) 290
- 15-S.Houyun- J.Crys.Growth, 71 (1985) 483
- 16-G.A.Rosgonyi et.al.- a)-J.Crys.Growth, 27 (1974) 106
b)-Appl.Phys.Lett.,23 (1973) 147
c)-Appl.Phys.Lett.,24 (1974) 4738
- 17-W.van Roosbroeck and W.Schockley- Phys.Rev.,94 (1954) 1558
- 18-A.D.Kurtz and S.A.Kullin- Acta Metall.,2 (1954) 352

- 19-W.E.Taylor et.al.- Phys.Rev.,88 (1952) 867
- 20-J.L.Farvaque and D.Vignaud- Comunicação pessoal
- 21-G.H.Wannier- Phys.Rev.,100 (1955) 1227
- 22-W.T.Read- Phil.Mag. (1954) pgs. 45,367,775 e 1119
- 23-H.Veth and M.Lanoo- A ser publicado
- 24-K.Bohm and B.Fischer- J.Appl.Phys. 50(8) (1979) 5453
- 25-J.M.Woodall et.al.- Phys.Rev.Lett.,51(19) (1983) 1783
- 26-L. Brillson et.al.- Appl.Phys.Lett.,48(21) (1986) 1458
- 27-C.T.Sah and F.A.Lindholm- 12th IEEE Photovoltaic Spec.Conf.Proceed.
1976,93
- 28-H.J.Hovel- in "Semiconductors and Semimetals",vol.II,Solar Cells,ed
R.K.Willardson and A.C.Beer,Academic Press,NY,1975
- 29-C.Donolato- Giornata di Stutdio:"Microscopia Elettronica e Microa
nalisi nella valutazioni dei Dispositivi Elettronici"-
Milano, 21/4/1983
- 30-R.L.Moon- in "Crystal Growth" ed. B.R.Pamplim,Pergamon Press,2a.
ed.,1980
- 31-S.Mahajan- Microsc.Semicond.Conf.-Oxford, 21-23 March,1983, Inst.
Phys.Ser.Nº 67,Sec. 5
- 32-I.Ladany et.al.- J.Appl.Phys.,52(10) (1981) 6064
- 33-M.B.Small et.al.- J.Crys.Growth, 30 (1975) 275
- 34-C.Michel- J.Elec.Soc.,122 (1975) 67
- 35-K.Pak et.al.- J.Appl.Phys.,46 (1975) 1613
- 36-J.Novotny et.al.- J.Crys.Growth, 65 (1983) 596
- 37-M.G.Astles and M.C.Rowland- J.Crys.Growth,27 (1974) 142

CAPÍTULO IV

CRESCIMENTO EPITAXIAL E FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

IV-A) EPITAXIA A PARTIR DA FASE LÍQUIDA -LPE

A epitaxia a partir da fase líquida (LPE) tornou-se um dos métodos mais importantes de crescimento de cristais, especialmente devido às necessidades impostas pela indústria eletrônica, particularmente com a crescente demanda por componentes não baseados no Silício, que são empregados na fabricação de dispositivos para micro-ondas, memórias magnéticas e eletro-óptica de um modo geral.

LPE é, basicamente, um crescimento a partir da solução, induzido pela presença de um substrato ou semente com composição que pode inclusive diferir daquela da camada epitaxial. A característica fundamental é a utilização de soluções mais diluídas, o que conduz à menor probabilidade de formação espontânea de embriões estáveis, à deposição de camadas estequiométricas e a taxas de crescimento mais lentas, propiciando a preparação de camadas bastante finas, frequentemente na faixa de décimos de micrômetros.

Além disto, o alto fator de diluição conduz ao crescimento de camadas bastante puras, uma vez que as impurezas indesejáveis permanecem

em solução como consequência de coeficientes de segregação favoráveis. Todos estes fatores citados tornam a técnica LPE bastante atrativa para a indústria eletrônica, sendo que considerável sucesso vem sendo obtido na produção de "LASERS" e diodos eletro-luminescentes ("LED'S") de ligas ternárias (GaAlAs) e quaternárias (InGaAsP).

Históricamente, a técnica LPE tem origem em meados do século passado com o crescimento de Nitrato de Sódio sobre Calcita[1] sendo que, no início do presente século, o crescimento de sais sobre a superfície clivada de vários minerais já era objeto de continuados estudos[2].

A utilização de solução aquosa como meio de crescimento[3] persiste até o trabalho pioneiro de Nelson[4], que produziu os primeiros dispositivos semicondutores por esta técnica, a partir de soluções metálicas no ano de 1963. A partir desta data, a tecnologia LPE cresceu rapidamente na proporção da demanda por novos materiais de grau eletrônico.

O processo de crescimento é, basicamente, limitado pela difusão de espécies sólidas formadas e, em alguns casos, por reações de superfície acopladas a estes fluxos de difusão. A difusão ocorre por todo o líquido, embora, quando na existência de fluxos de convecção, fique contida primordialmente a uma camada estreita próxima da interface S-L. O "coração" do sistema LPE é o recipiente ou "bote", usualmente de grafite, que abriga tanto as soluções quanto os substratos, e que tem sofrido inúmeras modificações e aperfeiçoamentos desde o projeto inicial de Nelson[4]. Além do "bote", o sistema é constituído de um forno com, normalmente, 3 zonas de aquecimento, controlado por um programador de ciclo de temperatura, de um conjunto de válvulas para gases e do tubo reator de quartzo.

O arranjo completo é, portanto, de custo relativamente baixo e extremamente simples, especialmente se comparado às técnicas de crescimento a partir da fase de vapor (VPE) e por feixe molecular (MBE) que, recentemente, vêm sendo empregadas na preparação de compostos semicondutores. Dentre as principais vantagens da técnica LPE, pode-se citar ainda a possibilidade de variadas escolhas de dopantes e de ligas de complexidade crescente, assim como a excelente qualidade eletro-óptica das camadas epitaxiais de compostos III-V, que, usualmente, apresentam baixa concentração de níveis profundos ("Deep Levels") e altos valores de comprimento de difusão (L) dos portadores minoritários.

Por outro lado, os principais problemas encontrados em LPE são a obtenção de uniformidade de espessura e composição em grandes áreas, a produção em larga escala e a possibilidade de deposição de camadas "descasadas" ("Mismatched") dos substratos, embora considerável progresso tenha sido alcançado neste último ponto. (veja p.ex. discussão sobre discordâncias tipo "misfit" - cap. III)

De qualquer forma a epitaxia a partir da fase líquida é uma técnica solidamente estabelecida, sendo largamente empregada na fabricação de dispositivos optoeletrônicos de compostos III-V e II-VI.

1)-Equipamento

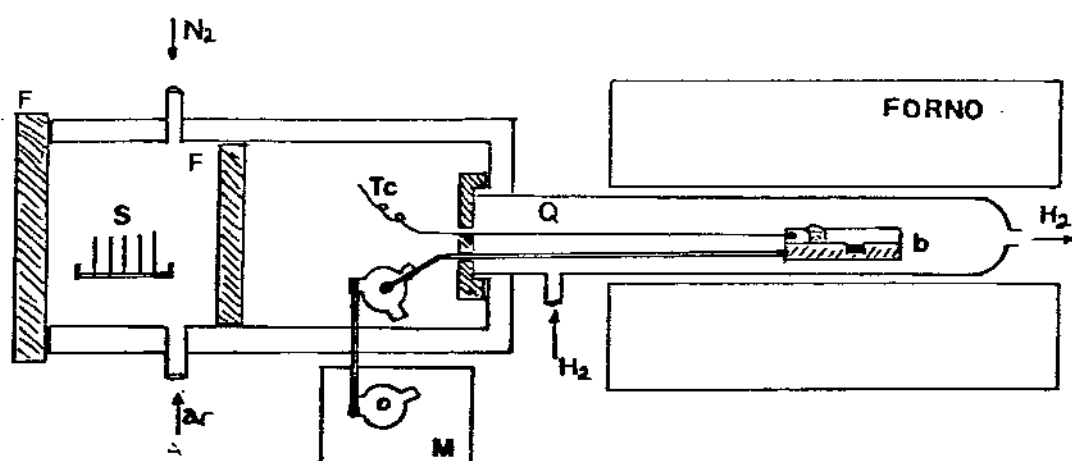


Fig. 1

Sistema de crescimento LPE composto de forno horizontal "bote" de grafite e câmara para troca de amostras. F... Flange removível; S... Substratos; T_c ... Termopar; M... Motor para deslizamento da vareta; Q... Tubo de quartzo; b... bote de grafite.

Uma grande variedade de técnicas, incluindo tanto variações dos processos de fabricação, como de projetos de reatores verticais e horizontais, vem sendo utilizado em LPE [5,6,7,8]. A discussão aqui se restringe a reatores horizontais empregados na preparação de compostos III-V.

A figura 1 mostra um sistema convencional de LPE apropriado ao crescimento das ligas de Ga_{1-x}Al_xAs analisadas neste trabalho. Um tubo de quartzo com extremidade removível serve de sustentação para o "bote" de grafite e da vareta de movimentação do substrato ou das soluções, propiciando ainda o controle de uma atmosfera rica em Hidrogênio de alta pureza. Todo este conjunto desliza dentro de um forno horizontal fixo (ou vice-versa), dotado de rigoroso controle das zonas de aquecimento. A figura 1 ilustra, também, uma câmara de troca de amostras, acoplada à região fria do reator, que permite o carregamento deste em uma atmosfera inerte (N₂), reduzindo assim os riscos de contaminação.

O emprego de um motor de passos para a movimentação da vareta que desloca o substrato de uma solução a outra é um aperfeiçoamento que vem sendo utilizado em muitos laboratórios, já que permite um controle melhor das etapas inicial e final do crescimento das camadas, diminuindo os efeitos causados por uma operação manual inadequada (p.ex., permite controlar melhor a formação de "Meniscus Lines" - Cap. III).

A figura 2 mostra o desenho original do "bote" de grafite de Nelson[4], que utiliza um sistema basculante, com o substrato de GaAs em uma extremidade e a solução na outra. O contacto entre substrato e solução é feito pela inclinação do conjunto e o crescimento realizado sob um ciclo de resfriamento controlado. A limitação óbvia deste proje-

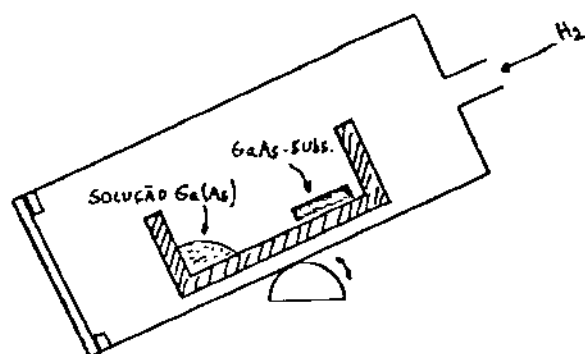


Figura 2- Projeto original do "bota" de LPE para crescimento de GaAs 4.

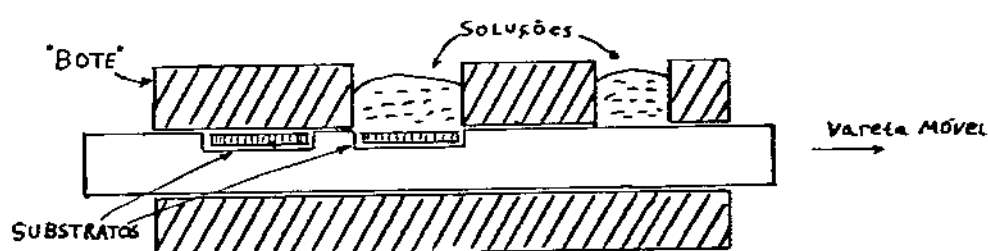


Figura 3- Sistema LPE de 'deslizamento horizontal' do substrato 9.

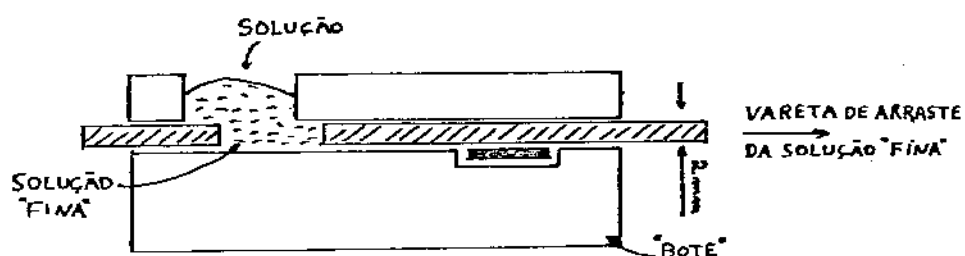


Figura 4- Sistema LPE com "bota" de "solução fina" 10 .

to é a impossibilidade do crescimento de multicamadas, o que o tornou rapidamente obsoleto frente às demandas da tecnologia de microeletrônica, embora sua importância histórica como precursor dos sistemas mais modernos seja inquestionável.

O próprio Nelson modificou seu projeto inicial da figura 2 substituindo este sistema basculante pelo método do deslizamento horizontal[9] (fig.3) que, com maiores ou menores modificações, vem sendo utilizado até hoje pelos laboratórios desta área. Por este método de deslizamento, o substrato entra em contacto sequencial com uma série de soluções de composições variadas (p-GaAs, n-GaAlAs, ..etc..), possibilitando o crescimento de uma estrutura de multicamadas. Os sistemas mais comuns utilizam "botes" com 5 a 7 cavidades para as soluções e duas reentrâncias para os substratos. O substrato que entra primeiro em contacto com as soluções, chamado de precursor ou substrato "sacrifício", tem a finalidade de homogeneizar cada solução, "trazendo-a" para o nível de saturação desejado, de modo que, quando o 2º substrato estiver em posição, a solução esteja em condições "ótimas" para o crescimento.

Uma interessante variação do sistema da figura 3 é o "bote" de "solução fina" ou de deslizamento super-resfriado ("Supercooled Sliding Boat")[10], cujo desenho esquemático é mostrado na figura 4. Neste conjunto, uma secção da solução é "cortada" da solução total, sendo esta "solução fina" super-resfriada de modo controlado, sem a utilização do "sacrifício", entrando diretamente em contacto com o substrato de crescimento. Aparentemente, este procedimento permite suprimir fluxos de convecção e o crescimento não uniforme nas bordas do substrato, uma vez que reduz o volume de solução da qual o soluto pode se origi-

nar.

Os "botes" das figuras 3 e 4 são, sem dúvida, os mais comumente empregados na fabricação de camadas epitaxiais de GaAlAs/GaAs, sendo que, aparentemente, mesmo os laboratórios que optaram por um sistema diverso já utilizaram ou mesmo mantêm em funcionamento estes conjuntos. As amostras analisadas neste trabalho foram preparadas utilizando ambos os sistemas.

2)-Diagramas de Fase

A solução que vai conduzir a uma desejada camada sólida depositada, é preparada fundamentalmente com base no diagrama de fase do composto, embora seja frequentemente necessária a utilização de dados experimentais da cinética de crescimento para um ajuste fino da composição do líquido.

Os compostos ternários III-V apresentam diagramas de fase relativamente simples, consistindo, usualmente, de uma única solução sólida entre os compostos binários, como mostra a figura 5. As ligas binárias, como o GaAs, são bastante estequiométricas, existindo em regiões estreitas e formando um eutético de baixa temperatura com o elemento do grupo III (Ga neste caso), que normalmente é usado como solvente para o crescimento.

A descrição do equilíbrio de fases dos III-V é feita a partir de argumentos puramente termodinâmicos que envolvem a igualdade entre os

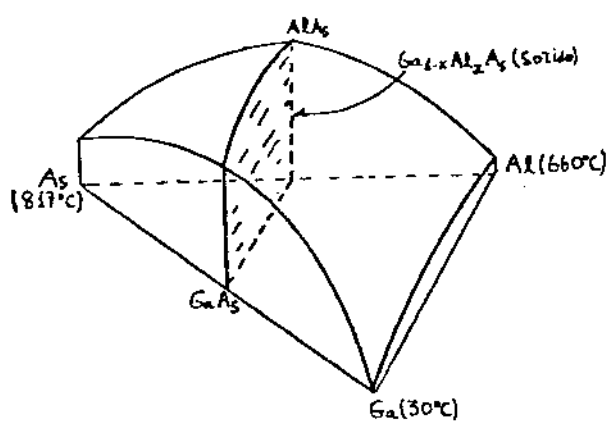


Figura 5- Diagrama de Fases tri-dimensional, mostrando a "superfície" da liga GaAlAs.

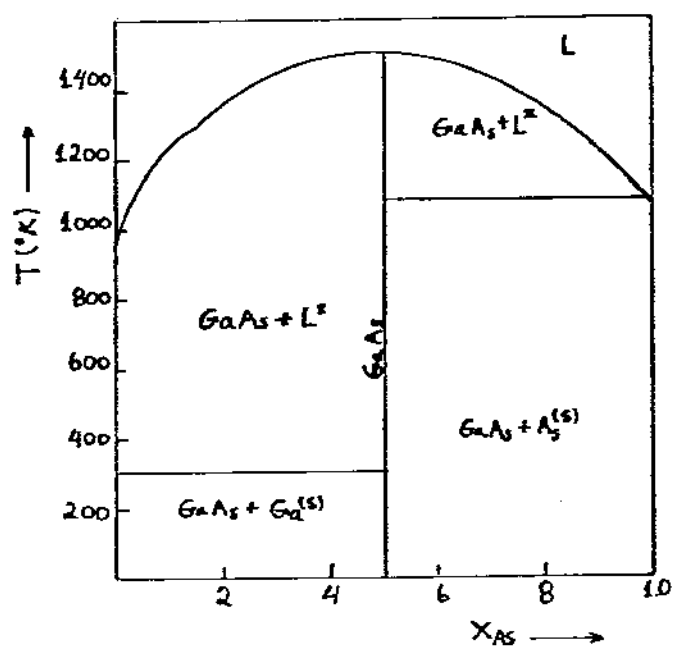


Figura 6- Diagrama de fases binário para Ga-As, com a fração de Arsênio em escala linear (abscissa).

potenciais químicos das espécies em cada fase e assume um tipo regular de solução para as fases líquida e sólida. Além disto, os coeficientes de atividade dos sistemas binários (que descrevem a variação da energia livre em função número de moles das espécies - $\frac{\partial G}{\partial N_i}$) podem ser usados na estimativa dos diagramas de fase dos ternários e quaternários. Os detalhes teóricos e experimentais que conduzem à elaboração do diagrama de fases têm sido objeto de vários estudos[11,12,13]. A figura 7 mostra os resultados[11] obtidos para a liga Ga1-xAlxAs, descrevendo a variação da fração molar de AlAs na fase sólida, X_{AlAs}^S , em função da composição do líquido que é dada pela fração atômica de alumínio, X_{Al}^L , na temperatura de crescimento.

Estes resultados evidenciam o alto valor do coeficiente de segregação do Al neste sistema, $K_{Al} > 10$, um comportamento típico do elemento (do grupo III) de maior ponto de fusão (Al neste caso) em compostos do tipo (III-III')-V ((Ga-Al)-As p.ex.) .Existe, portanto, um gradiente de concentração entre o sólido e o líquido que, à medida que o crescimento ocorre, se traduz em uma depleção da concentração de Al na interface sólido-líquido (S-L), acarretando, muitas vezes, uma variação na composição do sólido formado, dependendo do modo particular empregado para o crescimento da camada, e que, como veremos neste trabalho, pode ser detectada através da técnica CL, já que esta é sensível a variações de energia da radiação emitida por excitação eletrônica.

De fato, grande parte dos esforços de aprimoramento da tecnologia de fabricação dos compostos III-V é dirigida ao controle da composição sólida formada, com vistas à obtenção de um intervalo de bandas de energia que permitam a produção de uma vasta gama de dispositivos, co-

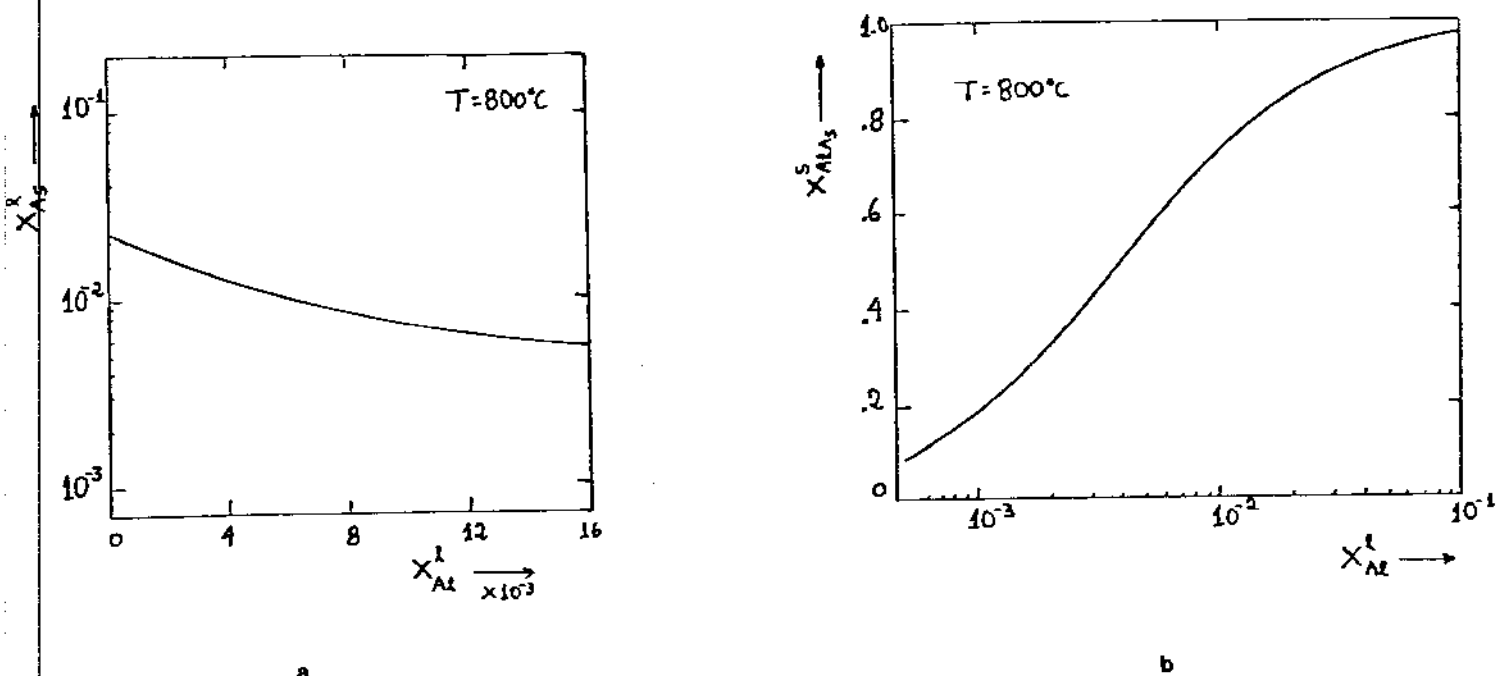


Fig. 7

Fração de As no líquido, X_{As}^l (a) e fração de AlAs incorporados à fase sólida, X_{AlAs}^s (b) em função da fração de Al na solução, X_{Al}^l ; na temperatura de crescimento ($T = 800^\circ\text{C}$).

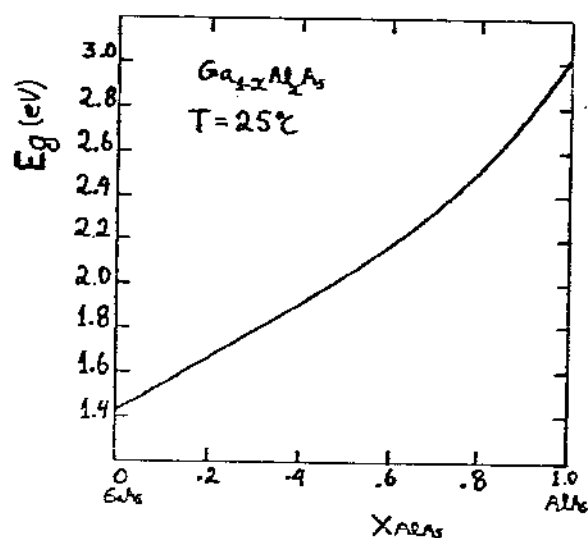


Fig. 8

Variação da energia do GAP da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ em função da composição (X_{AlAs}).

no, por exemplo, "LASERS" e "LEDS" com emissão em diversas regiões do espectro, fotodetectores sensíveis a diversas faixas de comprimento de onda, etc.. A variação da energia do "Gap" em função da composição x da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$ é ilustrada na figura 8.

3)-Modos de Crescimento LPE

As características finais da camada epitaxial depositada, como espessura e morfologia da superfície, composição, etc., dependem, basicamente, do modo com que a supersaturação é criada e removida, ou seja, do início e do final do crescimento. Por outro lado, a saturação da solução depende do ciclo térmico ou programa de temperatura usado durante o crescimento e do tempo de contacto substrato-solução durante este ciclo.

Os modos de crescimento LPE mais comumente empregados são o Super-resfriamento ("Supercooling"), o Resfriamento Abrupto ("Step Cooling") e o Resfriamento em Equilíbrio ("Equilibrium Cooling"), também chamado de resfriamento uniforme ou por "rampa" ("uniform cooling" ou "ramp cooling"), pois usualmente o programa de temperatura resfria de modo linear, dando origem a uma rampa de temperatura.

Provavelmente, o método mais simples é o do super-resfriamento, onde o substrato e a solução são resfriados a uma razão uniforme da temperatura inicial T_1 até uma temperatura T_2 abaixo da temperatura do líquido para a solução, T_l , mas não suficientemente baixa, de modo a

impedir a precipitação (p.ex. de GaAs) na solução super-resfriada. O contacto entre substrato e solução é feito então à $T_2 = T_1 - \Delta$, onde Δ é o grau de super-resfriamento, sendo o conjunto resfriado continuamente a uma taxa constante (R [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]) até o final do crescimento.

A técnica de super-resfriamento pode ser considerada como uma combinação dos dois outros métodos de crescimento citados: O primeiro consiste em esfriar o substrato e a solução até uma temperatura T_2 inferior a T_1 , também aqui não suficientemente baixa, a ponto de induzir precipitação espontânea, e então colocar o conjunto substrato-solução em contacto a esta temperatura que é mantida fixa até o final do crescimento. Este procedimento é chamado de Resfriamento Abrupto, já que é equivalente ao procedimento de se equilibrar o substrato e a solução a $T=T_1$ e então resfriar abruptamente o conjunto a uma temperatura inferior ($T_2 = T_1 - \Delta$).

O outro método emprega, essencialmente, o mesmo procedimento que a técnica de super-resfriamento, mas o substrato e a solução são colocados em contacto a uma temperatura T_2 a mais próxima possível de T_1 ($T_2 \sim T_1$, $\Delta \approx 0$), e não inferior a esta; o conjunto é então resfriado à taxa constante R até o final do crescimento. Este método é chamado de Resfriamento em Equilíbrio, já que o substrato e a solução estão em equilíbrio no exato momento em que entram em contacto. Um procedimento prático deste método consiste na utilização de um substrato precursor (fig.3) que vai saturar a solução à $T \approx T_1$, sendo então substituído pelo substrato de crescimento e iniciado o programa de resfriamento. A figura 9 ilustra o procedimento empregado nestes 3 métodos.

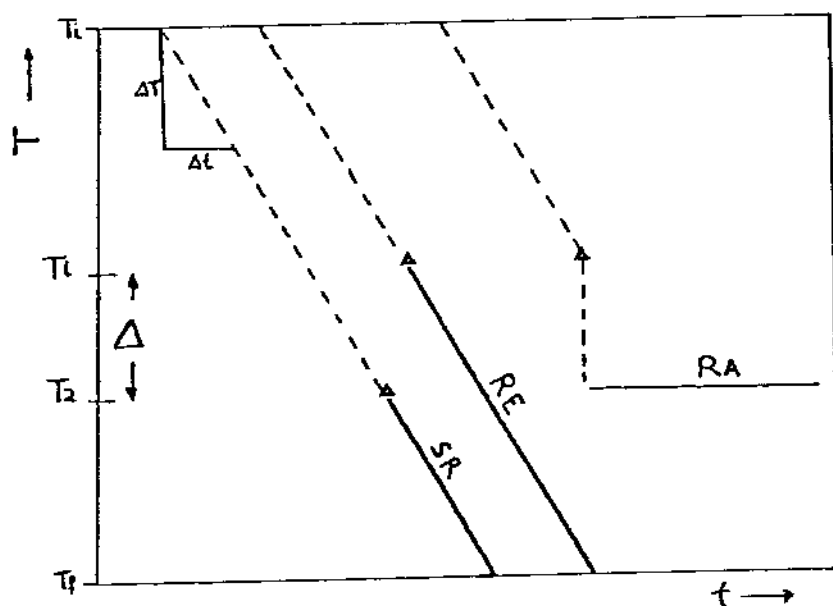


Fig. 9

Desenho esquemático do procedimento experimental para os 3 métodos de crescimento LPE: SR... Super-resfriamento; RE... Resfriamento em Equilíbrio; RA... Resfriamento Abrupto. $R(^{\circ}\text{C}/\text{min}) = \Delta T/\Delta t$ é a taxa de resfriamento e $\Delta(^{\circ}\text{C})$ o grau de supersaturação. O símbolo Δ indica o momento de contacto substrato-solução.

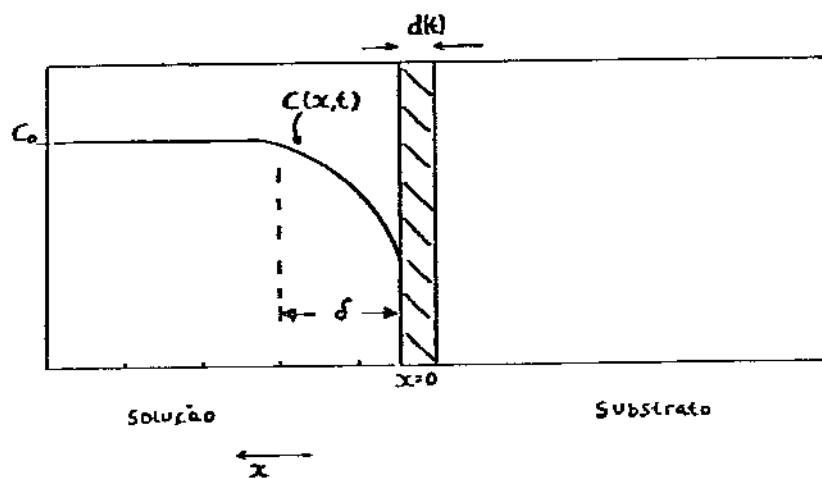


Fig. 10

Geometria do crescimento a partir da fase líquida $d(t)$ é a espessura da camada epitaxial crescida, no tempo t δ a espessura da região adjacente à interface S/L ($x=0$) onde há depleção de soluto. $C(x,t) = C_0 = C_{te}/\text{longe da interface S/L}$.

4)-Cinética de Crescimento

A taxa de crescimento de uma camada de GaAs é obtida a partir da taxa de remoção de As de uma solução rica em Ga e de sua incorporação ao substrato de crescimento. Esta transferência de As da fase líquida para a sólida ocorre, já que a solubilidade do As diminui com o resfriamento. A taxa de transferência, entretanto, não pode ser obtida diretamente da curva de equilíbrio sólido-líquido para o sistema Ga-As, já que o processo LPE não é propriamente um crescimento em equilíbrio.

O fator limitante da taxa de crescimento é a difusão de As através da solução para a interface S-L ou, mais precisamente, através de uma camada de solução adjacente à interface, que é estabelecida pela depleção da concentração de As na solução, nas proximidades da interface S-L.

O método básico de obtenção da taxa de crescimento, e, por conseguinte, a espessura da camada, é a resolução de uma equação de difusão uni-dimensional com as condições de contorno determinadas pela situação experimental em questão.

Para o crescimento LPE de compostos III-V e, em particular, das ligas GaAs e GaAlAs sobre substrato de GaAs, as hipóteses assumidas para a resolução da equação de difusão são normalmente:

- a)- Solução e substrato estão à mesma Temperatura.
- b)- O líquido e o sólido estão em equilíbrio na interface, ou seja, a concentração de soluto (As neste caso) em solução, na interface, é dada pela curva do líquido.

c)- A concentração de soluto na superfície livre da solução (longe da interface S-L) não muda durante o crescimento, ou seja, a solução é semi-infinita.

d)- O coeficiente de difusão D e a inclinação $m = \frac{dT_L}{dC_L}$ da curva do líquido são constantes durante o crescimento.

Os cálculos não são válidos, portanto, na presença de fluxos de convecção (que vão concorrer com o processo de difusão e eventualmente provocar uma alteração na espessura e/ou composição da camada depositada) e também quando houver precipitação espontânea em solução.

De acordo com as hipóteses citadas, o transporte de soluto (As) para o substrato (GaAs) ocorre por difusão a partir de uma fonte com concentração de soluto constante C_0 , para a superfície do substrato cuja concentração no instante t , $C(x,t)$ é determinada pelo modo particular de crescimento empregado.

A espessura d da camada epitaxial crescida é obtida, então, a partir da solução da equação de difusão;

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

para a geometria da figura 10 e de acordo com as condições de contorno determinadas pelo processo de crescimento.

A espessura d da camada crescida é dada por

$$d(t) = M(t) / C_s$$

onde C_s é a concentração de soluto no sólido e $M(t)$ a quantidade total

de soluto por unidade de área que deixa a solução e se deposita no substrato durante o tempo t de crescimento:

$$M(t) = \int_0^t D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} dt$$

onde D é o coeficiente de difusão do soluto (mesmo que na equação 1) e $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$ o gradiente de concentração de soluto na interface S-L.

Portanto, a solução da equação de difusão [16] permite determinar a espessura da camada. Apresentamos aqui somente os resultados finais do cálculo desta espessura [17].

1º Caso- Resfriamento Abrupto (R.A.)

As condições de contorno são:

$$\text{em } t=0, \quad C(x,0) = C_0$$

$$\text{em } x=0, \quad C(0,t) = C_0 - \Delta/m$$

onde C_0 é a concentração inicial do soluto na solução, que é igual à concentração dada pela curva do líquido a $T=T_l$, Δ é o grau de super-resfriamento, $\Delta = T_l - T_{\text{crescimento}}$, e $m = dT_l/dC_l$ a inclinação da curva do líquido.

A espessura da camada é dada por:

$$d(t)_{\text{R.A.}} = \frac{2 \Delta}{C_s m} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times t^{1/2}$$

2º Caso- Resfriamento em Equilíbrio (R.E)

As condições de contorno são:

$$\text{em } t=0, \quad C(x,0) = C_0$$

$$\text{em } x=0, \quad C(0,t) = C_0 - (R/m) t$$

onde $R = dT/dt$ é a taxa de resfriamento.

A espessura da camada neste caso é então:

$$\frac{d(t)}{R.E} = \frac{4}{3} \frac{R}{C_s m} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times t^{3/2}$$

3º Caso- Super-resfriamento (S.R.)

Como a técnica de super-resfriamento é uma combinação das outras duas, a espessura da camada crescida por este método é dada pela soma das soluções anteriores:

$$\frac{d(t)}{S.R.} = \frac{d(t)}{R.A.} + \frac{d(t)}{R.E.}$$

$$\frac{d(t)}{S.R.} = \frac{1}{C_s \cdot m} \sqrt{\frac{D}{\pi}} (2 \Delta t^{1/2} + \frac{4}{3} R t^{3/2})$$

Antes de discutirmos os resultados obtidos por estes modos de crescimento e compará-los com os dados experimentais deste e de outros trabalhos, vamos descrever o procedimento experimental empregado no crescimento LPE.

5)-Procedimento Experimental para Crescimento LPE

a)-Preparo da Solução

O ponto de partida para se decidir qual a composição da solução necessária para produzir a desejada composição sólida de uma camada é o Diagrama de Fases. A figura 7 mostra os dados relativos à liga Ga-Al-As à temperatura de $800\pm C$.

Cada solução de crescimento contém, p.ex., 10g de Ga e suficiente GaAs de modo a dar a desejada concentração de As (Cl) na temperatura escolhida, além dos dopantes (Sn, Ge, etc..) e do Al. Digamos que estamos interessados em fabricar uma estrutura n-Ga Al As/GaAs(não dopado)/p-Ga Al As. A composição da primeira solução é então aproximadamente:

$$x_{Al} = 2 \times 10^{-3} ; x_{As} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ e } x_{Ga} = 1 - x_{Al} - x_{As} .$$

Se a impureza doadora é o Estanho, então, a rigor, a concentração de Al na liga ternária Ga-Al-As precisa ser ligeiramente modificada, utilizando-se os dados da liga quaternária Ga-Al-Sn-As [[18], pois o Sn tem um coeficiente de segregação muito baixo. Neste caso, para a primeira camada n-Ga $_{1-x}$ Al $_x$ As, $n = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ e $x = 0.3$, a composição da solução fica [15] :

$$x_{Al} = 1.6 \times 10^{-3} ; x_{Sn} = 0.1 ; x_{As} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ e } x_{Ga} = 1 - 0.1 - 1.6 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-2} \approx 0.88$$

Para a segunda de GaAs sem dopagem intencional, então a solução

deve conter [15] :

$x_{As} = 2 \times 10^{-2}$, sendo balanceada por Ga, como usual.

E finalmente para a terceira camada p-Ga Al As (Ge), $p = 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, temos [15] :

$x_{Al} = 2 \times 10^{-3}$; $x_{As} = 1.5 \times 10^{-2}$ e $x_{Ge} \approx 10^{-2}$, sendo balanceada pelo Ga.

Como o Ge tem um coeficiente de segregação alto, as quantidades adicionadas na solução são pequenas, podendo ser usadas as curvas para a liga binária Ga-As (no caso de dopagem da segunda camada) e ternária Ga-Al-As, não sendo necessário um ajuste da composição de Al como no caso da adição do Sn (primeira camada).

O "peso" de cada componente na solução pode ser determinado pela relação:

$$X_i = N_i / (N_1 + N_2 + \dots + N_n)$$

onde X_i é a fração molar do componente i e N_i o número de Moles,

$$N_i = \text{peso do componente} / \text{Mol(g)}$$

Tomando como exemplo a primeira solução, temos:

$$x_{Al} \approx 1.6 \times 10^{-3} ; x_{As} \approx 1.5 \times 10^{-2} ; x_{Sn} \approx 0.1 \text{ e } x_{Ga} \approx 0.88$$

$$M_{Al} = 27\text{g} ; M_{As} = 74.9\text{g} ; M_{Sn} = 118.7\text{g} \text{ e } M_{Ga} = 69.72\text{g}$$

de acordo com as frações atômicas acima, temos :

$$N_{Al} + N_{As} + N_{Sn} + N_{Ga} \cong N_{Ga} + N_{Sn} = N_T$$

logo,

$$x_{Ga} = N_{Ga} / (N_{Ga} + N_{Sn}) = N_{Ga} / N_T \quad \text{e} \quad x_{Sn} = N_{Sn} / (N_{Ga} + N_{Sn}) = N_{Sn} / N_T$$

$\therefore$

$$N_T = N_{Ga} / x_{Ga} = N_{Sn} / x_{Sn} = N_{Ga} / 0.88 = N_{Sn} / 0.1$$

Para uma solução rica em Ga contendo digamos 10g, temos:

$$N_{Ga} = 10g / \text{Mol} = 10g / 69.72g = 0.143 \text{ moles de Ga.}$$

Portanto, $N_{Sn} = 0.1 N_{Ga} / 0.88 = 0.016$ moles e $N_T = N_{Ga} + N_{Sn} = 0.159$ moles. A massa (P_{Sn}) de estanho a ser adicionada às 10g de Ga é então:

$$P_{Sn} = N_{Sn} \times M_{Sn} = 0.016 \times 118.7g = 1.9g.$$

Analogamente para o alumínio temos:

$$x_{Al} = N_{Al} / N_T \quad N_{Al} = x_{Al} \times N_T = 1.6 \times 10^{-3} \times 0.159 \text{ moles} ; N_{Al} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

e $P_{Al} = N_{Al} \times M_{Al} = 2.5 \times 10^{-4} \times 27g = 6.8 \times 10^{-3} g.$

E finalmente para o As,

$$x_{As} = N_{As} / N_T \quad N_{As} = x_{As} \times N_T = 1.5 \times 10^{-2} \times 0.159 \text{ moles} ; N_{As} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

e $P_{As} = N_{As} \times M_{As} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 74.9g = 0.18g$

Para o crescimento da segunda camada de GaAs a solução é:

$$x_{As} \cong 2 \times 10^{-2} \quad \text{e} \quad x_{Ga} \cong 0.98, \text{ logo } N_T = N_{Ga} + N_{As} \cong N_{Ga}.$$

$$\text{para } 10g, N_{Ga} = 10g / \text{Mol} = 0.143 \text{ moles.}$$

$$\text{deste modo, } N_{As} = x_{As} \times N_T = 2 \times 10^{-2} \times 0.143 \text{ moles} = 2.8 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$\text{e } P_{As} = N_{As} \times M_{As} = 2.8 \times 10^{-3} \times 74.9g = 0.2g$$

No caso da terceira camada p-Ga Al As (Ge) , temos:

$$x_{Al} = 2 \times 10^{-3} ; x_{As} = 1.5 \times 10^{-2} ; x_{Ge} = 10^{-2} \text{ e } x_{Ga} = 0.979$$

$$\text{da mesma forma, } N_T = N_{Al} + N_{As} + N_{Ge} + N_{Ga} \approx N_{Ga}.$$

$$\text{para } 10\text{g} , N_{Ga} = 10\text{g}/69.72 = 0.143 \text{ moles} , \text{ portanto } N_T = 0.143 \text{ moles}$$

$$N_{Al} = x_{Al} \times N_T = 2 \times 10^{-3} \times 0.143 = 2.8 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$P_{Al} = 2.8 \times 10^{-4} \text{ moles} \times 27\text{g} = 7.7\text{mg}$$

$$N_{As} = x_{As} \times N_T = 1.5 \times 10^{-2} \times 0.143 \text{ moles} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$P_{As} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 74.9\text{g} = 0.16\text{g}$$

e finalmente para o dopante Germânio,

$$N_{Ge} = x_{Ge} \times N_T = 10^{-2} \times 0.143 = 1.43 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$P_{Ge} = 1.43 \times 10^{-3} \text{ moles} \times 72.59\text{g} = 0.1\text{g}$$

A Tabela I resume as informações dos cálculos dos "pesos" dos diversos componentes, mostrando as composições das 3 soluções empregadas para o crescimento da estrutura n-GaAs(substrato)/n-Ga Al As/u-GaAs(região ativa)/p-Ga Al As , típica dos dispositivos que são analisados neste trabalho.

Nesta secção procuramos apresentar a preparação das soluções de crescimento unicamente com base nos dados do diagrama de fases das ligas binária e terciária de Ga-As e Ga-Al-As. Conforme citado no início da secção 2- Diagramas de fase, frequentemente é necessário um ajuste fino das composições do líquido, levando-se em conta dados da cinética de crescimento, bem como medidas ópticas e elétricas para a determinação da concentração real das impurezas incorporadas à fase sólida.

TABELA I

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO (EM "PESO")		
	1ª Camada n-Ga _{0.7} Al _{0.3} As	2ª Camada GaAs	3ª Camada p-Ga _{0.7} Al _{0.3} As
Ga	10g	10g	10g
Al	6.8mg	—	7.7mg
As	0.18g	0.2g	0.16g
Ge	—	—	0.1g
Sn	1.9g	—	—

A descrição detalhada deste ajuste fino foge dos propósitos desta secção, tendo sido nossa intenção aqui apresentar o procedimento LPE de uma forma genérica, tal como usualmente utilizado nos laboratórios que empregam esta técnica de crescimento de cristais, procurando dar uma idéia geral da preparação das amostras analisadas neste trabalho.

Entretanto, cumpre dizer que são justamente as medidas complementares realizadas após o crescimento, dentre as quais se destacam as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, que permitem realmente aferir a qualidade da camada depositada, especialmente quanto à sua viabilidade para a produção de dispositivos eletrônicos. Neste sentido, casos particulares de amostras que apresentem uma preparação especial, com influência nas propriedades analisadas, serão discutidos, individualmente, em conjunto com os resultados obtidos.

b)-Crescimento das Camadas

i- Carregamento do "Bote" de Grafite

O procedimento de crescimento se refere ao sistema LPE de deslizamento horizontal da figura 3. Os dois substratos de GaAs orientados com a face de crescimento (100) sofrem polimento em solução de Bromo (5%)-Metanol e limpeza orgânica incluindo desengraxamento a vapor de tri-Cloro Etileno. O "bote" de grafite é carregado com os substratos e as quantidades adequadas de Ga e As, sendo colocado dentro do reator LPE em atmosfera de Hidrogênio purificado por difusão através de uma célula de Paládio [17] e aquecido à $T = 800 \pm C$ por cerca de 5 horas. O aparelho é então rapidamente resfriado sendo adicionadas as quantidades de Al e de dopantes às soluções, e aquecido para dissolução dos componentes adicionados.

A concentração de As (Cl) é ajustada em cada solução pela adição de partículas de GaAs, sendo observada a formação e o desaparecimento de precipitados de GaAs na superfície da solução (medidas precisas de solubilidade são frequentemente realizadas em fornos transparentes, com a superfície do tubo de quartzo revestida por um filme de Ouro [19]). Segue-se então um período de 2-4 horas à $T = 800 \pm C$ necessário para o equilíbrio das soluções e estabilização da temperatura; ao final deste último estágio é iniciado o resfriamento automático do sistema.

ii- Programa de Resfriamento

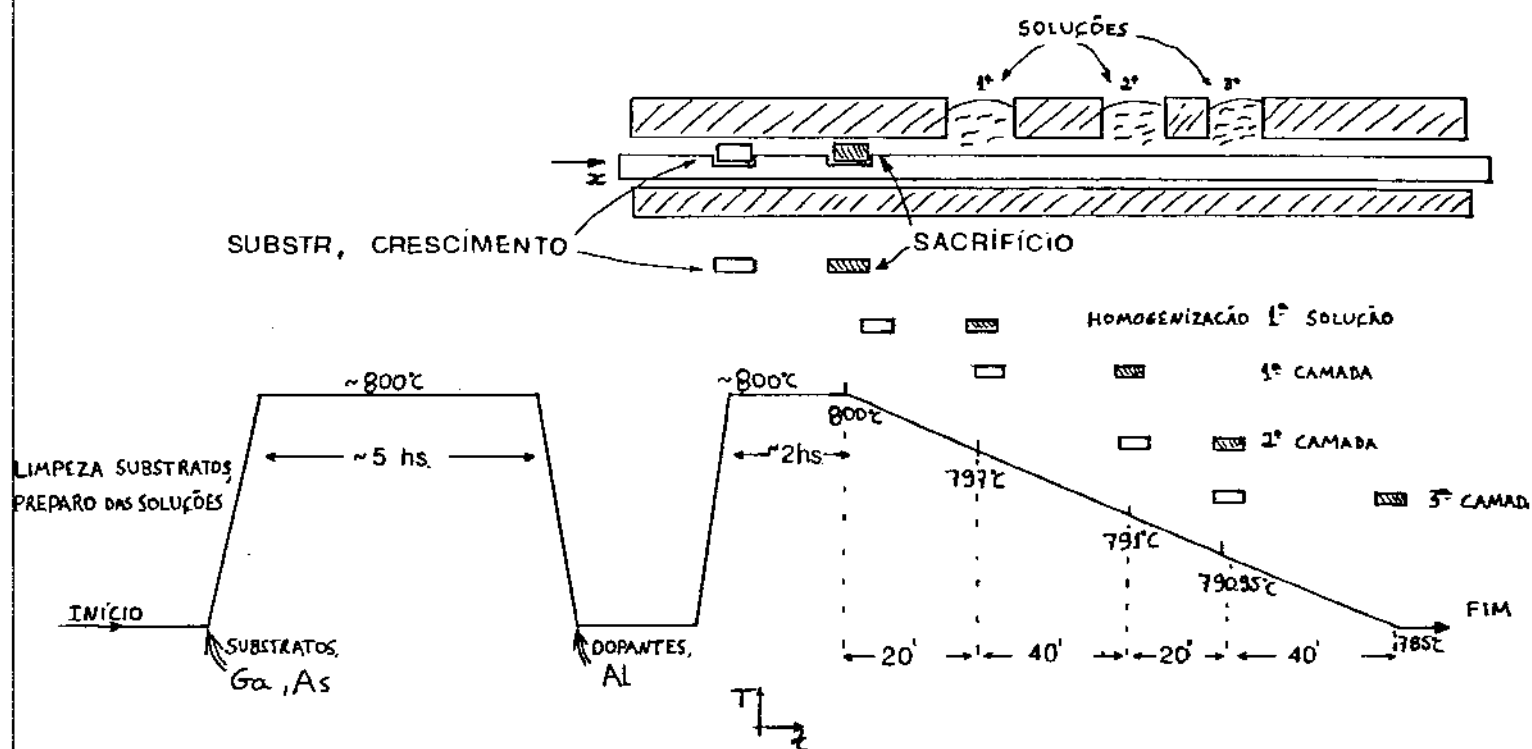


Fig. 11

Ilustração esquemática de um crescimento LPE de 3 camadas pelo método de deslizamento horizontal, mostrando o ciclo térmico anterior e durante o crescimento, a adição dos componentes da solução e a posição relativa do substrato de crescimento e do sacrifício.

O crescimento consiste de uma série de passos nos quais a solução adequada com composição bastante próxima da saturação (resfriamento em equilíbrio) é colocada em contacto com o substrato. O ciclo de resfriamento é controlado automaticamente por um programa linear de Temperatura-tempo que esfria o sistema à uma taxa constante ($R = 0.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ neste caso).

Inicia-se o crescimento colocando o primeiro substrato (precursor ou sacrifício) em contacto com a primeira solução ($n(\text{Sn})\text{-Ga-Al-As}$), seguindo-se um período de homogenização da ordem de 20 minutos, dependendo da temperatura inicial e da taxa de resfriamento, a partir do qual o substrato de crescimento entra sucessivamente em contacto sequencial com as várias soluções.

Nas condições aqui descritas, as duas camadas com Alumínio (1a. e 3a.) são crescidas em cerca de 40 min. resultando em uma espessura da ordem de $1\mu\text{m}$, ao passo que a camada de GaAs (região ativa), com espessura em torno de $0.1\mu\text{m}$ é preparada em aproximadamente 20 segundos. A figura 11 resume esquematicamente o procedimento de crescimento.

6)-Análise do Crescimento

A análise do crescimento LPE com vistas à otimização do processo que possibilite a subsequente fabricação de dispositivos está discutida em outras seções deste trabalho, fundamentalmente com base nos mé-

todos de caracterização que empregam a Microscopia Eletrônica de Varredura. Deste modo, a morfologia de superfície e o problema do "casamento" entre as diversas camadas epitaxiais ("Lattice Mismatch") estão discutidos no Cap.III (Defeitos), juntamente com os defeitos macroscópicos e com as discordâncias tipo "Misfit".

Variações de composição e dopagem são discutidos no capítulo de Aplicações, fornecendo excelente exemplo da utilidade da técnica CL como uma medida quantitativa em contraposição à micro-análise por raios-X, assim como do modo EBIC de operação do M.E.V. .Evidentemente uma caracterização completa do crescimento epitaxial exige a aplicação de um conjunto de técnicas [20] cuja descrição detalhada não será apresentada aqui, muito embora alguns resultados específicos de medidas elétricas da dopagem das camadas (Efeito Hall) , raios-X e fotoluminescência sejam citados com o objetivo de comparação e mesmo justificativa dos resultados obtidos com a M.E.V. .

Nesta seção discutimos sucintamente dois aspectos do crescimento LPE cujo controle é de importância capital para a qualidade final dos dispositivos fabricados. Em primeiro lugar apresentamos os resultados das medidas da espessura das camadas, sendo feita uma comparação com os resultados teóricos previstos pela taxa de crescimento (seção 5) e com os obtidos em outros trabalhos. A existência de fluxos de convecção no líquido com a consequente possibilidade de flutuações de composição/dopagem/espessura das camadas depositadas é também discutida, em conjunto com o problema do superresfriamento constitucional.

Como veremos ao longo deste trabalho, as técnicas de Microscopia Eletrônica aqui utilizadas permitem um preciso monitoramento de praticamente todos os aspectos envolvidos na análise do crescimento LPE, em

muitos casos produzindo relevantes informações quantitativas.

i- Espessura das camadas

A fabricação de dispositivos semicondutores requer um controle rígido da espessura das camadas epitaxiais, usualmente da ordem de décimos de micrometros, com flutuações dentro da mesma camada ainda menores. Isto ocorre frequentemente pelas imposições do processamento subsequente, como difusão de dopantes e ataques químicos para a impressão de padrões característicos; por exemplo, em uma estrutura mal dimensionada, uma difusão pode provocar o aparecimento de uma junção p/n fora da posição de interesse, afetando o desempenho ou mesmo inviabilizando a operação do dispositivo. Além disto, muitas estruturas [21] utilizam mais de uma etapa de crescimento epitaxial, tornando ainda mais fortes os requisitos citados.

A figura 12 mostra a variação da espessura das camadas em função do tempo de crescimento LPE. Os resultados das amostras utilizadas neste trabalho, Ga_{1-x}Al_xAs com $x=0.3$ tipo n e p, e $x=0.05$ sem dopagem intencional, são comparados com resultados obtidos por Hsieh [17] e por Novotny [22], assim como com os valores previstos pela equação que descreve a variação da espessura para o caso do resfriamento em equilíbrio (secção 4). Os valores de D e m são aqueles das referências [17], [22] e [23].

Um ajuste numérico dos pontos obtidos permite determinar o valor de D/m , uma vez que os demais parâmetros da equação para $d(t)$ são constantes ou determinados pelas condições de crescimento ($C_s=0.5$ e $R = 0.15^\circ\text{C}/\text{min.}$), de modo que a determinação independente de D ou m

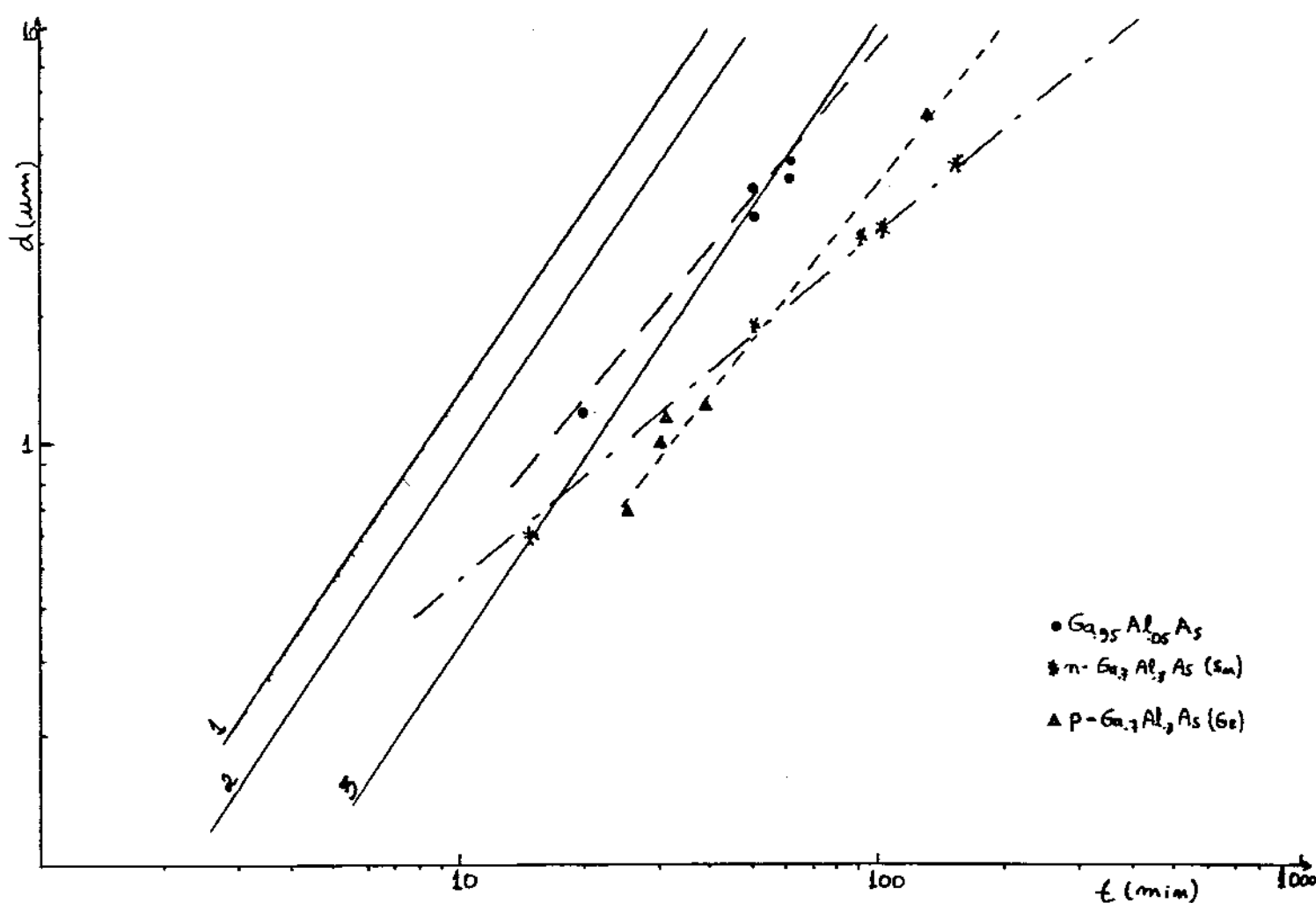


Fig. 12

Espessura das camadas epitaxiais em função do tempo de crescimento ($d(t)$).

1... $m = 4.22 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$; $D = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; REF [22];

2... $m = 4.22 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$; $D = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; REF [17];

3... $m = 16.4 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$; $D = 8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; REF [22].

Onde $\underline{m}$ é a inclinação da curva do líquido na temperatura de crescimento ($T = 800^\circ\text{C}$) e $\underline{D}$ o coeficiente de difusão. $R \approx 0.15^\circ\text{C}/\text{Min}$ para todas as curvas.

deixa o outro como única variável. Normalmente o valor de $m =$, a inclinação da curva do líquido na temperatura de crescimento LPE, é conhecido a priori utilizando-se o diagrama de fases da liga em questão.

A figura 13 [24] reproduz a curva do líquido para o sistema Ga-As (fig.6) utilizando escala logarítmica para a concentração de soluto (As) o que permite enfatizar a região rica em Ga ($C_s(0.5)$), facilitando a determinação de m em torno de $T = 1073^\circ K$.

As medidas de espessura das amostras foram feitas através de observação no M.E.V. (Elétrons Secundários) após ataque químico seletivo para a revelação das camadas. O erro total nestas medidas é tipicamente da ordem de 15%, incluindo as flutuações de espessura de um ponto a outro da amostra, o efeito do ataque químico que tem a tendência de arredondar as interfaces das camadas, e o erro experimental propriamente dito.

Os resultados mostram uma concordância razoável com valores obtidos em outros trabalhos para tempos pequenos ($t < 30$ min.), ao passo que para tempos de crescimento superiores a aproximadamente 50 minutos, a discrepância é mais acentuada, com os valores obtidos ficando abaixo dos previstos pelas curvas teóricas, indicando uma saturação da taxa de crescimento da camada. Desprezando a existência de fatores não considerados na resolução da equação de difusão, como gradientes térmicos e de concentração eventualmente presentes no líquido, uma explicação para estes resultados pode ser obtida a partir do fato de que a solução é na realidade finita e não semi-infinita como afirma o item c da seção 4.

Neste caso de solução finita, a concentração de soluto (As) na superfície livre da solução pode não permanecer constante durante o

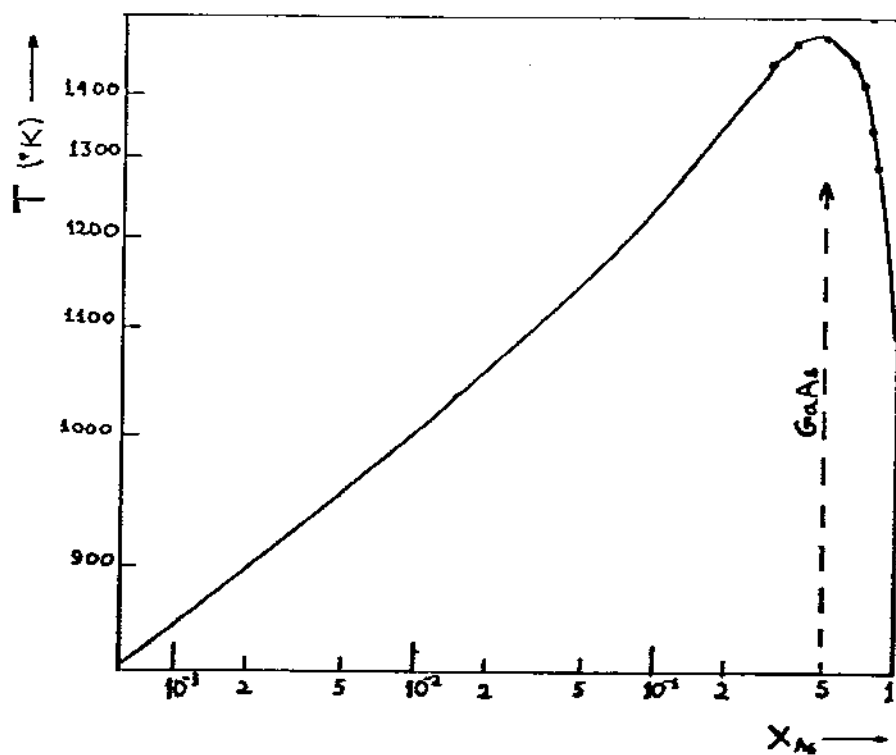


Fig. 13

Curva do líquido para o sistema Ga - As utilizando es_
cala logarítmica para a concentração de soluto.

crescimento (veja também fig.10) de modo que como o fator limitante para o crescimento da camada é a difusão de As (seção-4), pode ocorrer uma diminuição da taxa de crescimento como consequência da deficiência de soluto.

Uma estimativa deste efeito pode ser obtida a partir do comprimento de difusão $L = \sqrt{D\tau}$, onde τ é um tempo característico do processo de difusão. Este tipo de argumento deriva do fato de que as curvas de concentração $C(x,t)$ resultado da solução da equação de difusão, podem ser expressas em termos de um decaimento exponencial [16,25],

$$C(x,t) = C_0 \exp[-x^2/2Dt] ,$$

de modo que quando o argumento $x^2/2Dt$ se aproxima da unidade, o valor da concentração cai a $1/e$ do valor inicial C_0 .

No presente caso, se L é a espessura da solução (profundidade da reentrância do "bote" que abriga a solução), então deve começar a faltar soluto (proveniente da superfície livre da solução, que está à distância L do substrato) na interface S-L para tempos superiores a τ , onde $\tau = L^2/2D$.

Portanto se utilizarmos $D = 4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $L \cong 0.4 \text{ cm}$, temos $\tau \cong 33 \text{ min.}$, um valor bastante compatível com os resultados da figura 12, especialmente para as ligas Ga Al As. Por outro lado a figura 12 ressalta a importância da calibração de um sistema LPE ao mostrar a flutuação dos resultados obtidos (sómente em um parâmetro-espessura) em diferentes sistemas muito embora estejam estes operando sob condições similares. Isto dá uma idéia da necessidade de aferição do sistema com relação aos inúmeros outros parâmetros que são importantes para o desempenho dos dispositivos e da multiplicidade de técnicas de análise necessárias para a determinação dos mesmos.

ii- Instabilidades do Crescimento LPE

Convecção pode ocorrer em sistemas LPE como resultado de gradientes de temperatura e de concentração eventualmente presentes através da solução. O fenômeno tem sido extensivamente estudado [26,27,28] uma vez que pode afetar sensivelmente a qualidade das camadas depositadas, devido às flutuações locais da cinética de crescimento que passa a ser governada também pelos fluxos de convecção, em adição aos fluxos de difusão anteriormente descritos. Como consequência, variações de composição, dopagem e espessura são esperadas nas camadas epitaxiais crescidas.

Normalmente esta situação é analisada em termos de uma quantidade adimensional conhecida como número de Rayleigh. Quando este excede um valor crítico, a convecção é esperada ao passo que abaixo deste limite a solução é estática. Se o limite é ultrapassado em uma ordem de magnitude ou mais, a convecção torna-se turbulenta ou irregular.

O número de Rayleigh Rh para um fluido submetido a um gradiente de temperatura ΔT através da profundidade d é dado por :

$$Rh(\Delta T) = g \Delta T \alpha d^3 / k \nu$$

onde α é o coeficiente (volumétrico) de expansão térmica, g a aceleração da gravidade, k a difusividade térmica e ν a viscosidade.

Analogamente para o caso de diferenças ΔC da concentração de soluto, temos:

$$Rh(\Delta C) = g \Delta C \beta d^3 / Dm$$

onde β é a variação volumétrica por unidade de variação de concentração, e Dm a difusividade de massa.

O valor crítico de $Rh(\Delta T, \Delta C)$ depende da configuração utilizada para o crescimento, como a forma do "bote" de grafite e das condições térmicas [28,29].

A diminuição da espessura da solução, utilizando por exemplo o sistema da figura 4 ajuda o controle da convecção já que $Rh \propto d^3$. Neste tipo de crescimento LPE horizontal, o substrato é colocado sob a solução e o crescimento resulta em uma depleção de solução na região adjacente à interface S-L. O gradiente de concentração será estabilizante no caso de crescimento de GaAs já que o solvente (Ga) é mais denso que o soluto (As), um comportamento típico de compostos III-V [27], resultando na maioria das vezes em crescimento livre de fluxos de convecção.

De qualquer forma, no início da deposição epitaxial, quando o substrato é colocado em contacto com a solução, números de Rayleigh relativamente altos têm sido observados tanto no caso de GaAs como de GaAlAs [28], indicando a necessidade de controle das variáveis do crescimento com vistas à eliminação ou diminuição destes fluxos de convecção.

Um outro tipo de instabilidade do crescimento é o Superresfriamento Constitucional. Este pode se traduzir em uma superfície não planar, com uma perturbação periódica do tipo $d(t) \sin wy$, onde $d(t)$ é a amplitude da perturbação, $w = 2\pi/\lambda$ a frequência de ocorrência e

y a direção normal ao plano de crescimento.

Este tipo de perturbação pode crescer quando o gradiente de temperatura na interface S-L causa uma condição de supersaturação nas proximidades da interface, descrita por um critério da forma:

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} > \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0}$$

onde $x=0$ é a posição da interface S-L.

Para o caso do resfriamento em equilíbrio ($d \propto t^{3/2}$) com uma solução finita, $\frac{dT}{dx}$ se aproxima de um valor fixo depois que se estabelece um perfil de difusão constante. Quanto mais fina a solução, mais cedo vai se estabelecer um perfil de concentração $\frac{dC}{dx}$ estável, e menor o valor de $\frac{dT}{dx}$ necessário para satisfazer o critério mencionado [30].

Como resultado desta perturbação periódica, são esperadas flutuações não somente de espessura mas também de composição e dopagem nas camadas depositadas, de um modo análogo ao caso dos fluxos de convecção, já que as variáveis de crescimento estão intimamente relacionadas. No capítulo de resultados veremos como a Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica bastante útil na análise destes dois fenômenos, permitindo identificar tanto as flutuações de espessura das camadas como variações de dopagem e composição através dos modos EBIC e CL de operação deste instrumento.

IV-B) FABRICAÇÃO DE DISPOSITIVOS

Nesta secção descrevemos resumidamente o processo de fabricação de diodos semicondutores, sem entrar nos detalhes particulares de cada etapa mas procurando dar uma idéia geral do processamento completo dos dispositivos e enfatizando os principais pontos susceptíveis de introdução de defeitos nestes materiais. A descrição do processamento é feita com a ajuda do diagrama esquemático da figura 14.

Após o crescimento epitaxial das camadas (14-a) a amostra é submetida à uma deposição de SiO_2 (fig.14-b) preparado por Evaporação através de Feixe Eletrônico ou ainda "Sputtering" [31] . Em seguida, passa por um processo de foto-gravação que imprime um padrão de faixas na superfície do óxido (fig.14-c,d,e). Na figura 14-c temos representada a amostra após a deposição da resina fotosensível sendo que na figura 14-d esta aparece sendo submetida à foto-gravação pela incidência de luz através de uma máscara apropriada.

As propriedades desta resina são tais que [32] nas regiões iluminadas a aderência é muito maior que nas partes não iluminadas, de modo que a remoção destas últimas é facilmente conseguida através de solventes apropriados, deixando janelas abertas na resina como ilustra a fig.14-e . É possível então agora atacar o SiO_2 sómente nas partes ex-

Fig. 14

Desenho esquemático mostrando a sequência de fabricação de um diodo laser (ver texto).

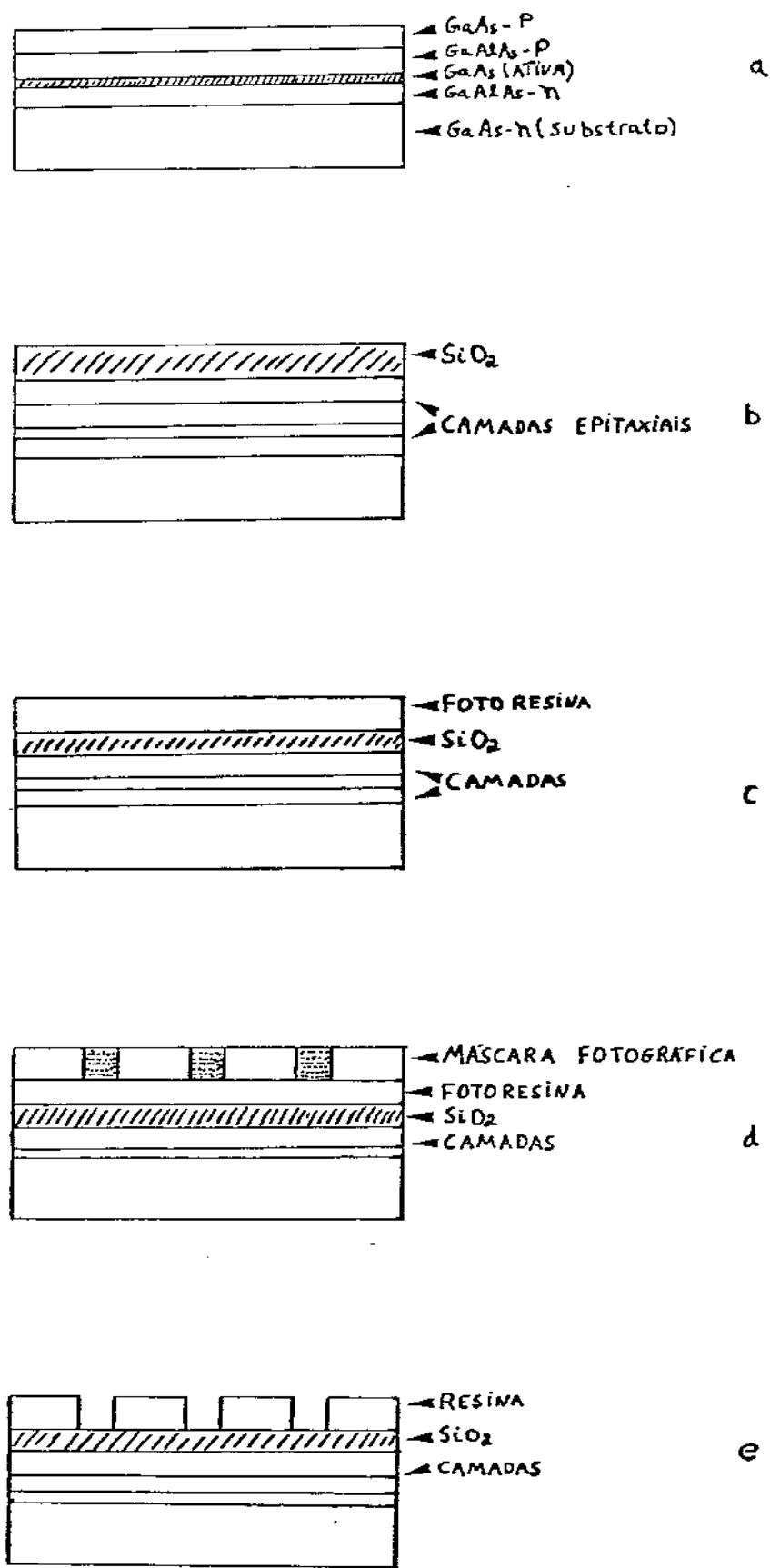
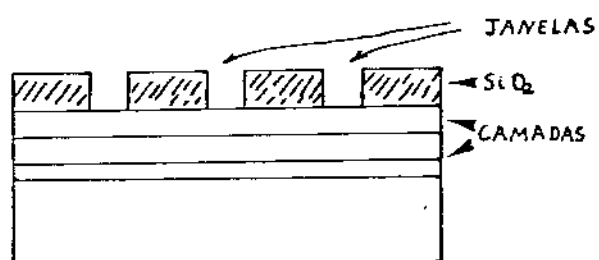
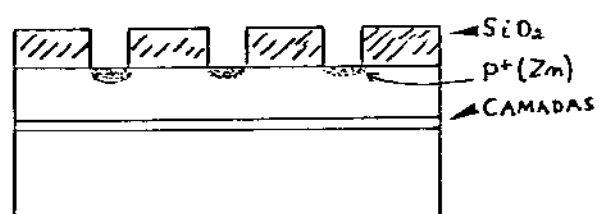


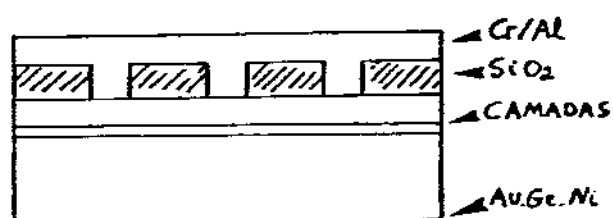
Fig.14 (continuação)



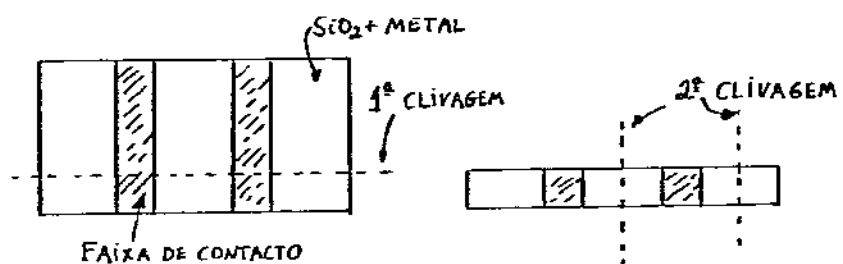
f



g



h



i

postas, através de uma solução de ácido Fluorídrico, sendo que após a remoção também da porção restante da fotoresina a amostra fica com o aspecto da ilustração da figura 14-f.

A etapa seguinte do processamento consiste em uma difusão de Zinco cuja finalidade é tornar a superfície do cristal bastante dopada, reduzindo assim a altura da barreira formada entre o semiconductor e o contacto metálico a ser depositado posteriormente. O método de difusão empregado é o da ampola selada [33] .

Naturalmente uma falha do processamento em qualquer uma das etapas já descritas pode comprometer todo o procedimento, mas existem problemas particulares associados às duas últimas etapas (f e g) que merecem ser analisadas em maior detalhe.

Como o SiO_2 tem coeficiente de elasticidade diferente do GaAs, a abertura da janela no óxido pode provocar o aparecimento de tensões no interior do semiconductor, com conseqüente deformação plástica da região adjacente à interface GaAs/ SiO_2 . Em muitos casos, isto pode provocar uma anomalia na frente de difusão, pois os átomos de Zn tendem a ocupar as regiões deformadas da rede cristalina. Na apresentação dos resultados, a identificação deste tipo de problema será discutida, em conjunto com a propagação de outros defeitos (p.ex. Discordâncias) eventualmente presentes na amostra.

Na fabricação dos contactos metálicos o objetivo principal é conseguir boa aderência em uma metalização de baixa resistência, que não interfira nas propriedades elétricas do dispositivo. Do lado p a difusão de Zn favorece a Ohmicidade sendo que dois contactos bastante utilizados são Cr/Al e Ti/Pt/Au . Tanto o Cr como o Ti favorecem a aderência sendo que a condutividade propriamente dita é conseguida pelo

Fig.14 (continuação)

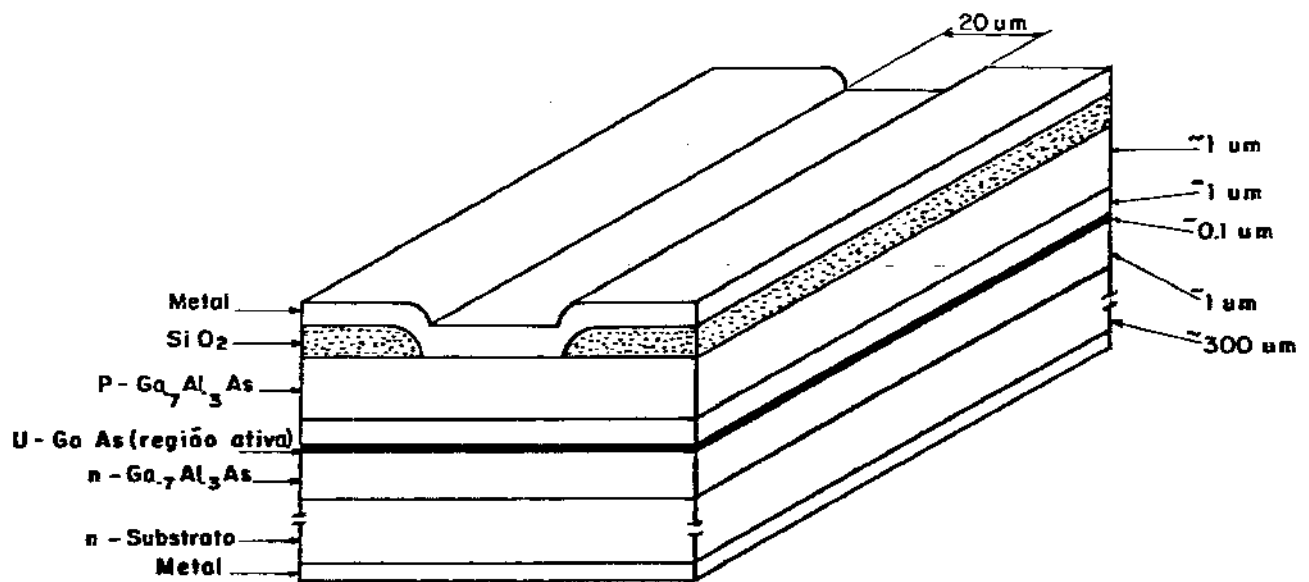


Fig.14-J

Diodo semiconductor (LASER) após as etapas de processamento.

outro metal (Al ou Au) . No caso de Ti/Pt/Au, a Pt tem por objetivo formar uma barreira inerte entre o Ti e o Au, impedindo a interdifusão destes.

No lado n a liga eutética Au-Ge (12% em peso) é muito usada [34] sendo em alguns casos acrescida de Ni. Ao contrário do lado p onde a proximidade das camadas epitaxiais impede que o contacto seja tratado termicamente (recozido), este é um procedimento comum para as metalizações n , fazendo com que as resistividades obtidas sejam da ordem de 10^{-4} Ω cm [34] . Os métodos de deposição mais empregados são a Evaporação e o "Sputtering"; a figura 14-h mostra o "Waffer" após a deposição dos contactos.

Na sequência do processamento é feita a clivagem da amostra em barrinhas de 200 a 300 μ m de largura por $\approx$ 1cm de comprimento (tamanho do "Waffer" utilizado) como ilustra a figura 14-i. A segunda clivagem é feita então no sentido paralelo às faixas de contacto ("Stripes"), separando a barrinha em dispositivos individuais. A figura 14-j mostra um diodo LASER ao final da sequência de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - CAP.IV

- 1- M.L.Frankenheim- Ann.Phys.,37 (1836) 516
- 2- T.V.Barker- J.Chem.Soc.Trans.,89 (1906) 1120
- 3- D.W.Pashley- Adv. In Phys.,5 (1956) 174
- 4- H.Nelson- RCA Rev.,24 (1963) 603
- 5- J.J.Daniele and C.Michel- Proc.of the 4th International Symp.on
GaAs and Related Compounds-Deauville-
France, Inst.Phys.,London,1974-pg.155
- 6- G.B.Stringfellow and P.Greene- J.Electrochem.Soc.,118 (1971) 805
- 7- H.J.Scheel- J.Crys.Growth,42 (1977) 301
- 8- R.Deitch- J.Crys.Growth,7 (1970) 69
- 9- H.Nelson- U.S.Patent,Nº3.565.702 (1971)
- 10-M.Mihara et.al.- Appl.Phys.Lett.,27 (1975) 131
- 11-M.B.Panish and M Illegems- Progress in Solid State Chemistry,Perga-
mon Press,Oxford,vol.7 (1972) 39
- 12-H.Kressel and H.Nelson- Physics of Thin films-(G.Hass-ed.),Academic
Press,vol.7 (1973)
- 13-G.B.Stringfellow- J.Crys.Growth,27 (1974) 21
- 14-R.L.Moon- "Crystal Growth", ed.B.R.Pamplim, International Series in
the Science of the Solid State,v.16,Pergamon Press,1980
- 15-H.C.Casey and M.B.Panish- "Heterostructure Lasers"-Part B,Academic
Press,1978
- 16-j.Crank- The Mathematics of Diffusion, Oxford Univ.Press,Lon-
don,1956, pgs.30-33

- 17-J.J.Hsieh- J.Crys.Growth,7 (1974) 49
- 18-M.B.Panish- J.Appl.Phys.,44 (1973) 2676
- 19-T.B.Reed- Solid State Res.Report, Lincoln Laboratory,1 (1969) 21
- 20-D.E.Holt- "Crystal Growth",ed.B.R.Pamplim,International Series in
the Science of the Solid State,v.16,Pergamon Press,1980
- 21-T.Tsukada- J.Appl.Phys.,45 (1974) 4899
- 22-J.Novotny- J.Crys.Growth,65 (1983) 596
- 23 D.L.Rode- J.Crys.Growth,20 (1973) 13
- 24-J.S.Blakemore- J.Appl.Phys.,53(10) (1982) R123
- 25-R.Assumpção- Tese de mestrado-IF-UNICAMP, 1980
- 26 J.R.Carruthers- J.Crys.Growth,2 (1968) 1
- 27-M.B.Small and I.Crossley- J.Crys.Growth,27 (1974) 35
- 28-U.Konig and W.Keck- J.Crys.Growth,65 (1983) 588
- 29-J.R.Carruthers- Thermal Convection Instabilities, in "Preparation
and Properties of Solid State Materials"-vol.3,1977
ed.W.R.Wilcox and R.A.Lefever-Marcel Dekker,N.York
- 30-R.L.Moon- J.Crys.Growth,27 (1974) 62
- 31-L.I.Maissel and R.Glang-Handbook of Thin Solid Films,sec.3-1,McGraw
Hill,N.York,1970
- 32-Ref.31-Cap.7, páginas 31-53
- 33-Y.Adda et J.Philibert-La Diffusion dans les Solides,tome I,ch.IV,
Presses Universitaires de France,Paris-VI,1966
- 34-N.Yokoyama et.al.- Jpn.J.Appl.Phys.,14 (1975) 1071

CAPÍTULO V

RESULTADOS

Nos capítulos anteriores discutimos detalhadamente as técnicas EBIC e CL da microscopia eletrônica de varredura (cap.II), assim como apresentamos exemplos dos defeitos mais frequentes em materiais semicondutores (cap.III), especialmente aqueles relacionados com o crescimento epitaxial e preparação de dispositivos eletrônicos (cap.IV).

Neste capítulo procuraremos identificar e correlacionar os diversos defeitos com as etapas de preparação dos materiais. Iniciamos fazendo uma caracterização dos Substratos empregados para o crescimento LPE, assim como das diversas camadas epitaxiais que irão constituir um dispositivo LASER; nesta análise fica evidenciada a utilidade da técnica CL para a determinação da composição x da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$.

Em seguida, uma série de desuniformidades tais como variações de dopagem, de composição, segregação de impurezas em torno de discordâncias, etc..., são caracterizadas, ilustrando diversos problemas do crescimento e processamento e fornecendo exemplos de aplicação dos modos EBIC e CL do M.E.V. .A caracterização de defeitos particulares,

tais como contornos de grão em Si-policristalino e discordâncias em GaAs é feita, tanto de modo qualitativo, como quantitativo, procurando localizar a posição destes defeitos dentro, p. ex., de uma estrutura de multicamadas (EBIC em função da energia do feixe incidente e CL com resolução espectral), e verificar sua influência nas propriedades elétricas dos dispositivos (EBIC Quantitativo- $I(V)$). Finalmente, a formulação de um "modelo de degradação" para as amostras de GaAs aqui analisadas é feita com base nos resultados obtidos

I- CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL BASE

-Determinação da composição da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$ -

Uma das principais aplicações da técnica CL com resolução espectral é a determinação da composição de ligas semicondutoras, quando o constituinte minoritário modifica a banda de energia proibida (E_g) do material: este é o caso da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$ e de vários outros compostos III-V e II-VI.

Analisamos uma série de monocamadas de $Ga_{1-x}Al_xAs$ de modo a cobrir toda a gama de necessidades de fabricação (cap.IV) de lasers de GaAs/GaAlAs ; assim sendo, observamos crescimentos epitaxiais de GaAs tipo N e não dopado (u) e ligas GaAlAs com composição nominal de Al de 5%, 10%, 30% e 40% . Os substratos utilizados para o crescimento destas camadas foram também analisados, tendo sido feita uma comparação

entre a técnica CL e a de Fotoluminescência (PL). Na tabela I temos as características básicas das amostras analisadas nesta secção, sendo os resultados apresentados na tabela II.

A determinação da composição da liga é feita através da posição do pico de emissão ($h\nu_p$), utilizando a relação [1] :

$$E_g(x) = 1.424 + 1.247 x \quad (1)$$

que descreve a variação do valor da banda proibida E_g em função da composição x da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$, à $T=300\pm K$.

Desta forma, como $E_g=h\nu_p$, temos:

$$x = (h\nu_p - 1.424)/1.247 \quad (2)$$

sendo esta relação utilizada tanto nas medidas CL como PL .

No presente caso, a técnica CL substitui a micro-análise por raios-X, com a vantagem de possibilitar a formação de imagens dos defeitos presentes em uma camada particular da estrutura e ainda revelar características importantes do "gap" de energia do material.

Além da posição do pico, que, neste caso, é o principal fator na caracterização das amostras citadas, parâmetros relacionados com o formato da curva de emissão espectral, como largura a meia altura ($\Delta H/2$) e inclinação do ramo de baixa energia (n') (definidos na fig.1) podem ser empregados na caracterização de semicondutores fornecendo níveis de dopagem e detectando a presença de desuniformidades . A utilização destes parâmetros requer, entretanto, uma preparação cuidadosa de amostras com vistas a medidas elétricas (deposição em subs-

TABELA I

Monocamadas $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ ($0 < x < 0.4$)

Amostra	% Al (nominal)	Dopagem (cm^{-3})	Espessura (μm)	Aplicação	E_g (ev) ^{CL}	λ (μm)
A - 100	0	$\mu \sim 6 \times 10^{15}$	3	Região Ativa	1.469	0.844
A - 105	0	$n \sim 6 \times 10^{18}$	4	1ª Camada	1.483	0.836
A - 034	5	$\mu \sim 7 \times 10^{15}$	4.5	Região Ativa	1.497	0.828
A - 055	10	$n \sim 3 \times 10^{16}$	3.5	Região Ativa	1.542	0.804
A - 032	30	$n \sim 1 \times 10^{17}$	5.5	2ª Camada	1.907	0.65
A - 068	40	$p \sim 4 \times 10^{17}$	1	4ª Camada (Confinante P)	1.937	0.64

tratos semi-isolantes) e naturalmente medidas independentes na busca de inter-relações entre os parâmetros da curva de emissão CL e parâmetros elétricos do material (concentração de portadores), de modo análogo ao empregado, p.ex., no estabelecimento da relação (1).

Neste sentido, o parâmetro $\Delta H/2$ aparece listado na tabela II, fornecendo informação complementar àquelas ali mostradas, principalmente no caso das amostras A-100 e A-105, que não foram intencionalmente preparadas com Alumínio ($x=0$). Casey & Kaiser [2] estabeleceram uma relação empírica entre a emissão espontânea para GaAs tipo n e a concentração de elétrons livres no intervalo $0.5-5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, sendo estes resultados utilizados na determinação de n na tabela II. A amostra A-100, não dopada, apresenta entretanto um valor de $\Delta H/2$ correspondente a $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e $h\nu_p = 1.47 \text{ eV}$, compatível com esta densidade de portadores, que, por outro lado, poderia também ser associada a uma contaminação residual de Alumínio da ordem de $x \approx 0.03$. Este último fator (contaminação de Al), embora possível, é menos provável, pois, no crescimento de uma monocamada de GaAs, somente a reentrância do "bote" de grafite (cap.IV) correspondente à solução de GaAs é utilizada, o que faz com que prováveis fontes de Alumínio se reduzam a resíduos deixados em crescimentos anteriores. Entretanto, como o substrato utilizado para o crescimento tem $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, o valor obtido ($4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) deve ser resultado de uma mistura entre a emissão do substrato e a da camada epitaxial. De fato, referência à figura 4-cap.II, mostra que uma camada de 3 μm (espessura da amostra A-100) é atravessada por um feixe de elétrons com 25KeV de energia, de modo que, realmente, a emissão correspondente ao substrato pode influenciar os resultados obtidos em monocamadas relativamente finas.

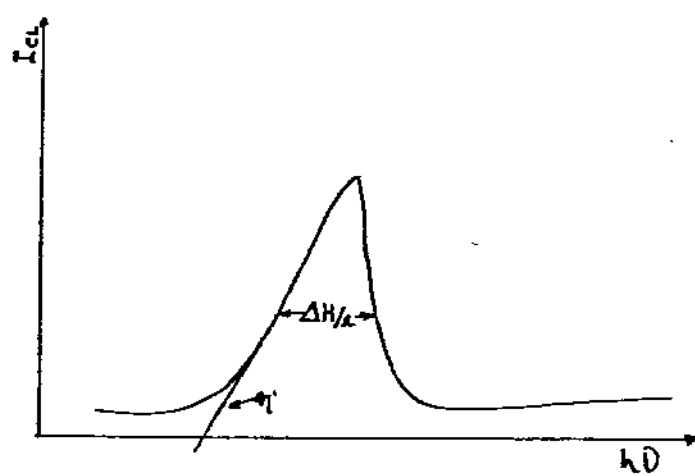


Fig. 1

Espectro de emissão CL mostrando largura a meia altura ($H/2$) e a inclinação do ramo de baixa energia (n').

De qualquer modo é preciso ressaltar que a técnica CL, embora extremamente útil, deve ser empregada com cuidado, especialmente no que diz respeito à análise da forma da curva de emissão espectral, devido às limitações inerentes à medida e à estrutura de camadas das amostras deste estudo, como p. ex., resolução em profundidade, e mesmo aquelas relacionadas com a instrumentação utilizada, uma vez que as medidas foram executadas à temperatura ambiente, com precisão significativamente inferior à ,p.ex., técnica de Fotoluminescência. Assim sendo, como já citado, os parâmetros da curva espectral servem mais como um roteiro comparativo entre diversas amostras do que como uma medida absoluta (e precisa) dos níveis de dopagem; por outro lado, a determinação da concentração de Alumínio, substituindo a Micro-Análise por raios-X, e principalmente a formação de imagens a comprimentos de onda selecionados, constituem importante contribuição para a caracterização destas ligas semicondutoras.

A amostra A-105, representando a camada "buffer" de estruturas GaAs/ GaAlAs para diodos LASER, funcionando como uma barreira entre o dispositivo propriamente dito e o substrato, é utilizada frequentemente para impedir a propagação de defeitos oriundos do substrato. Comparação com a amostra A-100 mostra que, embora neste caso (A-105) a dopagem seja 3 ordens de grandeza superior ($6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), os resultados são similares, ou seja, a presença do substrato (que é comum nos dois casos) e/ou fontes de contaminação, influenciam fortemente a emissão CL destas amostras.

As amostras A-034, A-055, A-032 e A-068 são crescimentos representativos das demais camadas do dispositivo (Fig.14-Cap.IV). A-034 e A-055 representam a região ativa com uma pequena concentração de alu-

mínio(5%-10%) e baixa dopagem ($0.7-3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). A amostra A-032 é a confinante tipo N com 30% de Al e a A-068 representa a camada P. Há uma boa concordância entre a composição estimada de Al (conforme concentração da solução) e aquela determinada pelas medidas CL.

Na figura 2 temos as curvas de emissão para as amostras A-034, A-055 e A-032, mostrando como o pico se desloca para regiões de maior energia (menor comprimento de onda), quando a porcentagem de Al cresce. A figura 3 mostra a imagem de elétrons secundários (lado esquerdo) e a de CL obtida a $0.81 \mu\text{m}$ da amostra A-055. Na imagem da superfície vemos uma desuniformidade circular (semelhante a uma ondulação), provavelmente resultante do arraste do líquido na superfície da camada solidificada; resíduos metálicos são observados dispersos pela amostra e principalmente na "linha" indicada pela seta. No lado direito desta figura temos a correspondente desuniformidade de emissão CL, com acentuada variação de eficiência decorrente de flutuações de composição da camada depositada, além das diferenças de espessura que normalmente acompanham variações de composição, como resultado de diferentes taxas de solidificação para líquidos com composições diversas.

Este tipo de problema fica ainda mais evidenciado, quando observamos a amostra C-37, que foi utilizada como substrato "sacrifício" (cap.IV) de um crescimento com 4 camadas (GaAlAs(30%)/GaAlAs(5%)/GaAlAs(30%)/GaAs). A figura 4 (elétrons secundários) mostra uma série de desuniformidades na superfície da amostra. Imagem CL à $\lambda = 0.84 \mu\text{m}$ (fig.5), correspondente à emissão do GaAs revela que estes defeitos não emitem luz, constituindo-se portanto de material com outra composição. Selecionando a emissão CL em $\lambda = 0.65 \mu\text{m}$ (correspondente ao GaAlAs(30%)) temos a luminescência proveniente justamente destes de-

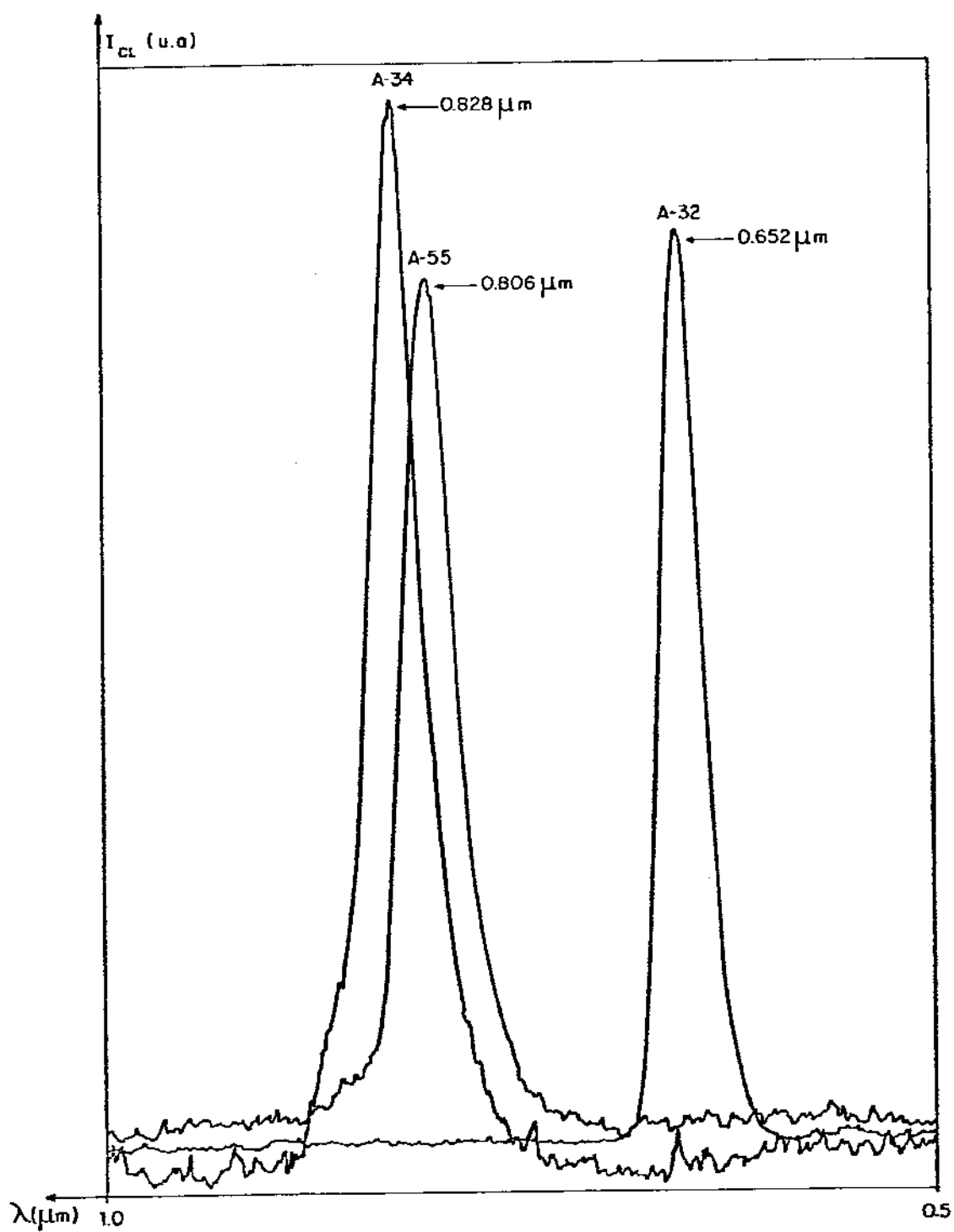


Fig. 2

Espectro de emissão CL das amostras A-34, A-55 e A-32, mostrando o deslocamento do máximo.

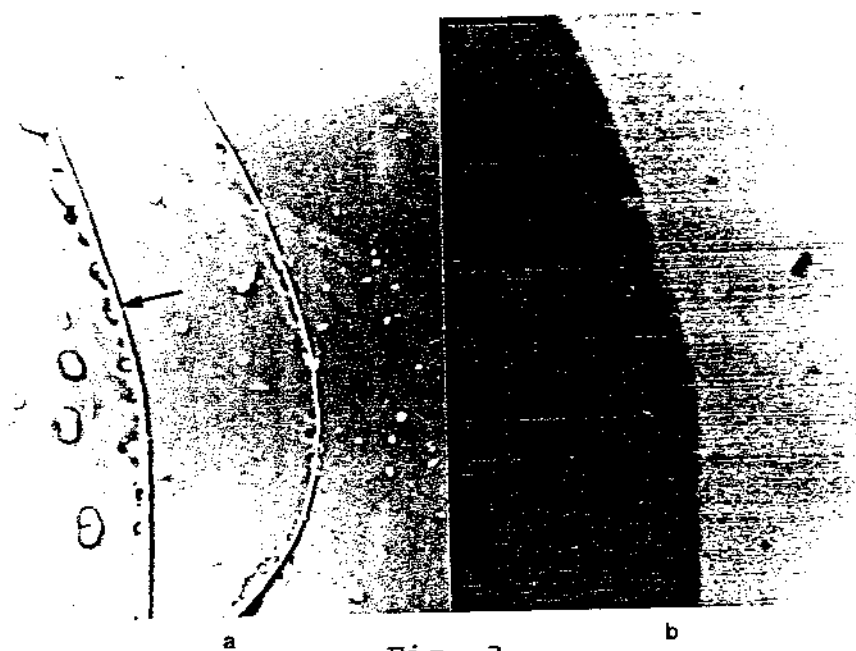


Fig. 3

Imagem da superfície (a) e CL (b) a $\lambda = 0.81 \mu\text{m}$ da amostra A-055.

feitos (fig.6), indicando que houve arraste do líquido da camada anterior (3ª camada, GaAlAs(30%)) que veio a se solidificar durante o crescimento da última camada (GaAs). É interessante notar que nem todos os defeitos das figuras 4 e 5 aparecem na imagem CL à 0.65 μm (fig.6), ou seja, estes últimos (indicados pela seta) têm composição diversa dos demais, sendo provavelmente mais ricos em Al.

Outro tipo de desuniformidade da emissão CL que frequentemente ocorre nas estruturas aqui tratadas é mostrada nas figuras 7 e 8 da amostra A-032. É um tipo de defeito mais suave que os anteriores, mas que também influencia fortemente o comportamento dos dispositivos semicondutores, especialmente quanto ao seu grau de confiabilidade. A figura 8, CL à 0.65 μm , correspondente à camada de GaAlAs(30%), mostra um tênue padrão claro/escuro associado a variações de composição e/ou dopagem. Neste caso, a última hipótese é mais provável, pois a região de desuniformidade de emissão CL contém discordâncias (pontos negros na foto), as quais tendem a modificar localmente a concentração de dopantes, modulando assim a emissão CL. Imagem CL do Substrato (0.84 μm) mostra uma região (fig.7) de alta eficiência CL na parte central da foto, cercada lateralmente por áreas de menor emissão, além da presença de discordâncias no Substrato. Inspeção cuidadosa destas duas figuras mostra que muitos pontos negros presentes no substrato se propagaram na camada epitaxial, embora a maioria pareça ter origem nesta última.

Efeito semelhante a este, mas que pode ter interpretação diversa ocorre na amostra A-068. A figura 9 corresponde à emissão CL do Substrato de GaAs (0.84 μm) enquanto a emissão da monocamada de GaAlAs à 0.64 μm é vista na figura 10. Correspondência perfeita existe entre

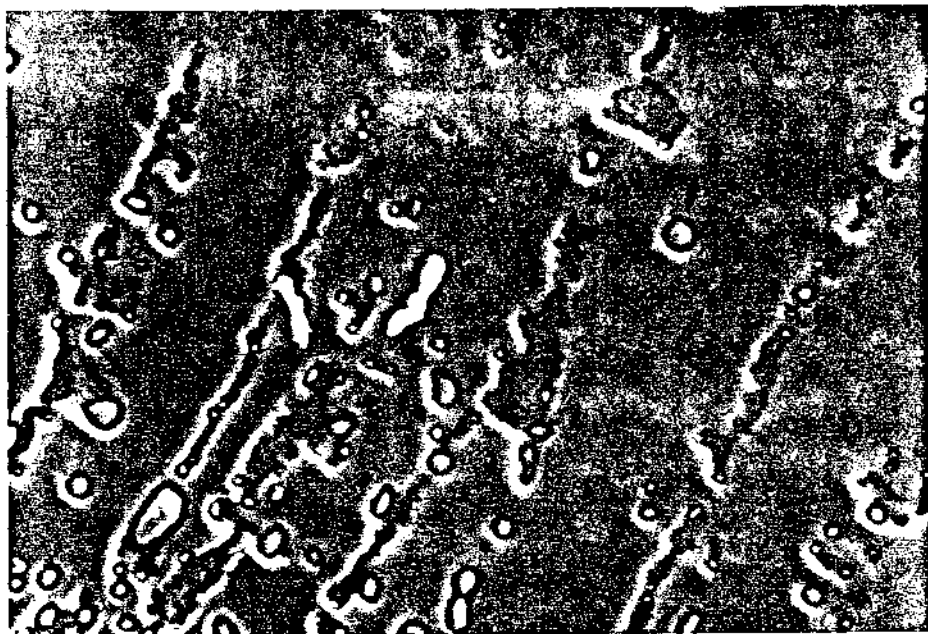


Fig. 4

Imagem da superfície da amostra C-37.



Fig. 5

Imagem CL ($\lambda = 0.84\mu\text{m}$) da amostra C-37.



Fig. 6

Imagem CL ($\lambda = 0.65\mu\text{m}$) da amostra C-37, evidenciando a luminescência de defeitos presentes nas fotos 4 e 5.

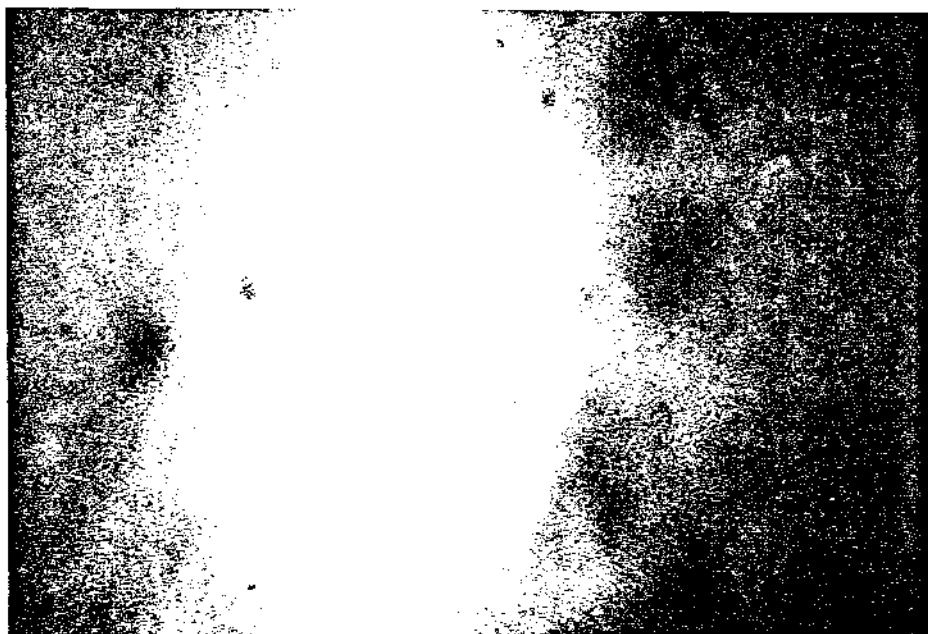


Fig. 7

Imagem CL ($\lambda \approx 0.84\mu\text{m}$) do substrato da amostra A-032.

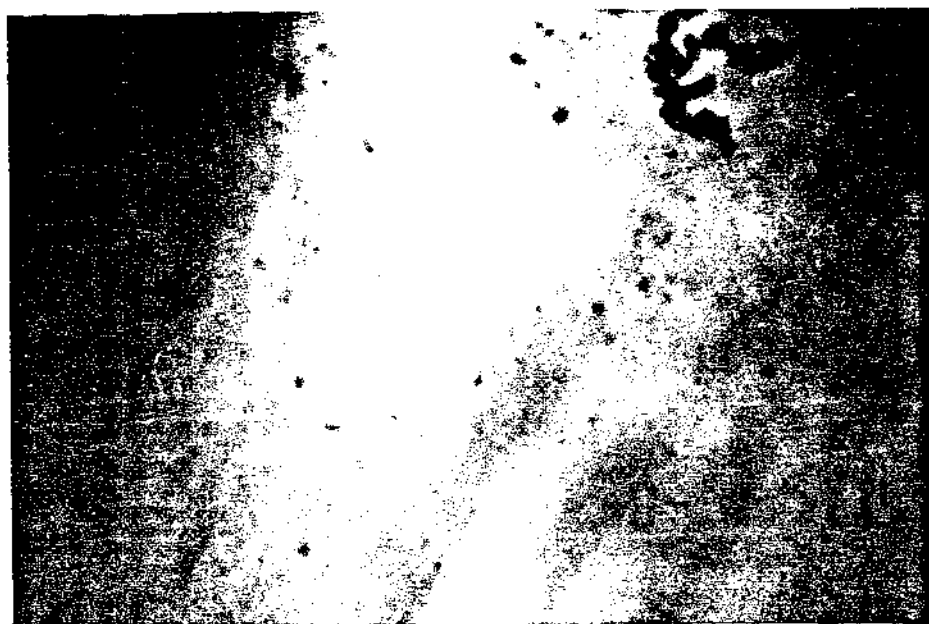


Fig. 8

Imagem CL ($\lambda \approx 0.64\mu\text{m}$) da camada de GaAlAs (-30%) - amostra A-032.

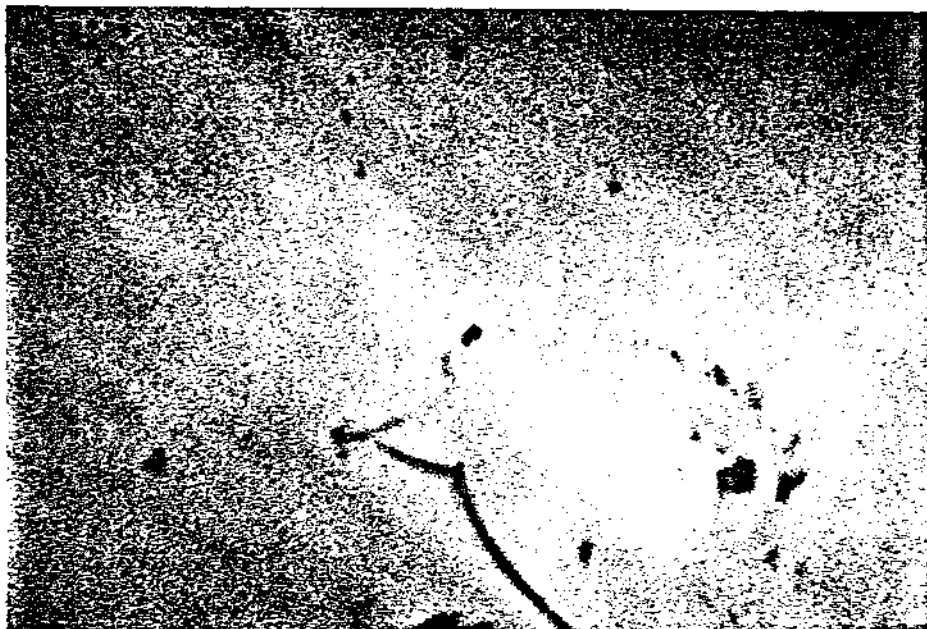


Fig. 9

Imagem CL ($\lambda \approx 0.84\mu\text{m}$) do substrato da amostra A-068

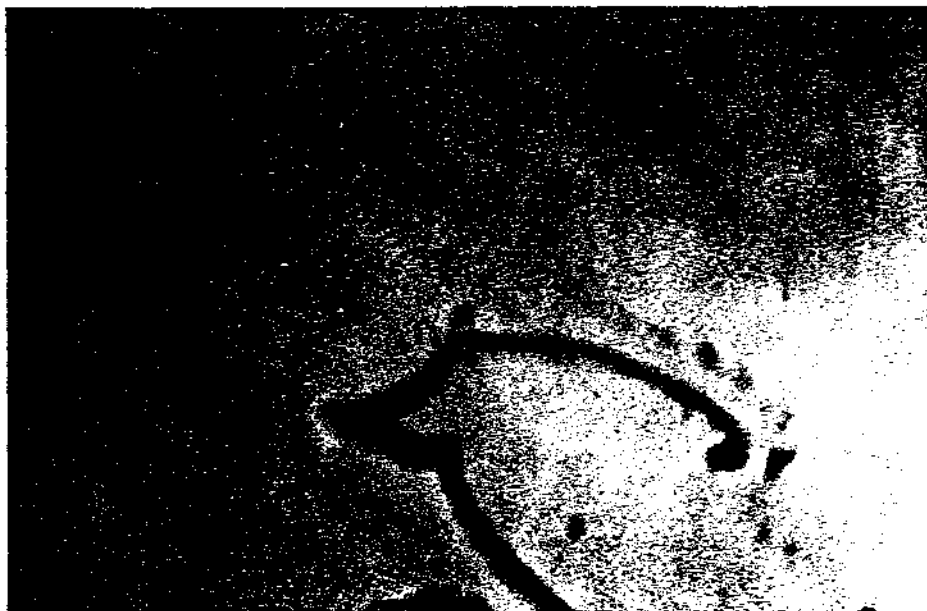


Fig. 10

Imagem CL ($\lambda \approx 0,64\mu\text{m}$) da camada de GaAlAs (~40%) -
Amostra A-068

as discordâncias (pontos negros) que aparecem nestas duas imagens, indicando propagação a partir do Substrato. Mesmo o defeito extenso da região central aparece com nitidez na imagem CL do Substrato, tendo origem aparentemente em discordâncias. Quanto ao padrão claro/escuro que aparece nas fotos, especialmente na emissão da camada de GaAlAs-fig.10, parece, neste caso, estar associado a variações de composição, uma vez que foram observados dois picos de emissão para o GaAlAs, correspondendo a concentrações de 40% e 20% de Alumínio (Tabela II). A figura 11 mostra o espectro de emissão CL da amostra A-068, sendo que estas medidas foram feitas com o feixe incidente defocado, de modo a cobrir uma área lateral maior. Trabalhando "em foco" não foi possível observar o pico secundário do GaAlAs 20% Al, não sendo, portanto, possível obter uma imagem CL correspondente a esta emissão (0.65 μ m). Isto indica que devem existir regiões desta amostra nas quais condições particulares de Temperatura (e Supersaturação) favoreceram a deposição de uma liga Ga1-xAlxAs de menor teor ($x \cong 0.2$). Além disto, estas regiões são descontínuas, mas de um tipo diverso do observado na amostra C-37 (fig.6): no presente caso, aparentemente, flutuações termodinâmicas induziram a precipitação da liga de menor teor, sendo este fenômeno provavelmente associado a fluxos de convecção da solução, além, é claro, de condições particulares da superfície já solidificada. No caso da amostra C-37, arraste da solução de GaAlAs provocou o depósito desta liga durante o crescimento da camada de GaAs. É interessante notar que o efeito observado na amostra A-032 (figuras 7 e 8) é semelhante a este da amostra A-068 (figuras 9 e 10).

A distinção entre as causas do contraste observado é usualmente bastante difícil, exceto quando, como no presente caso, o espectro de

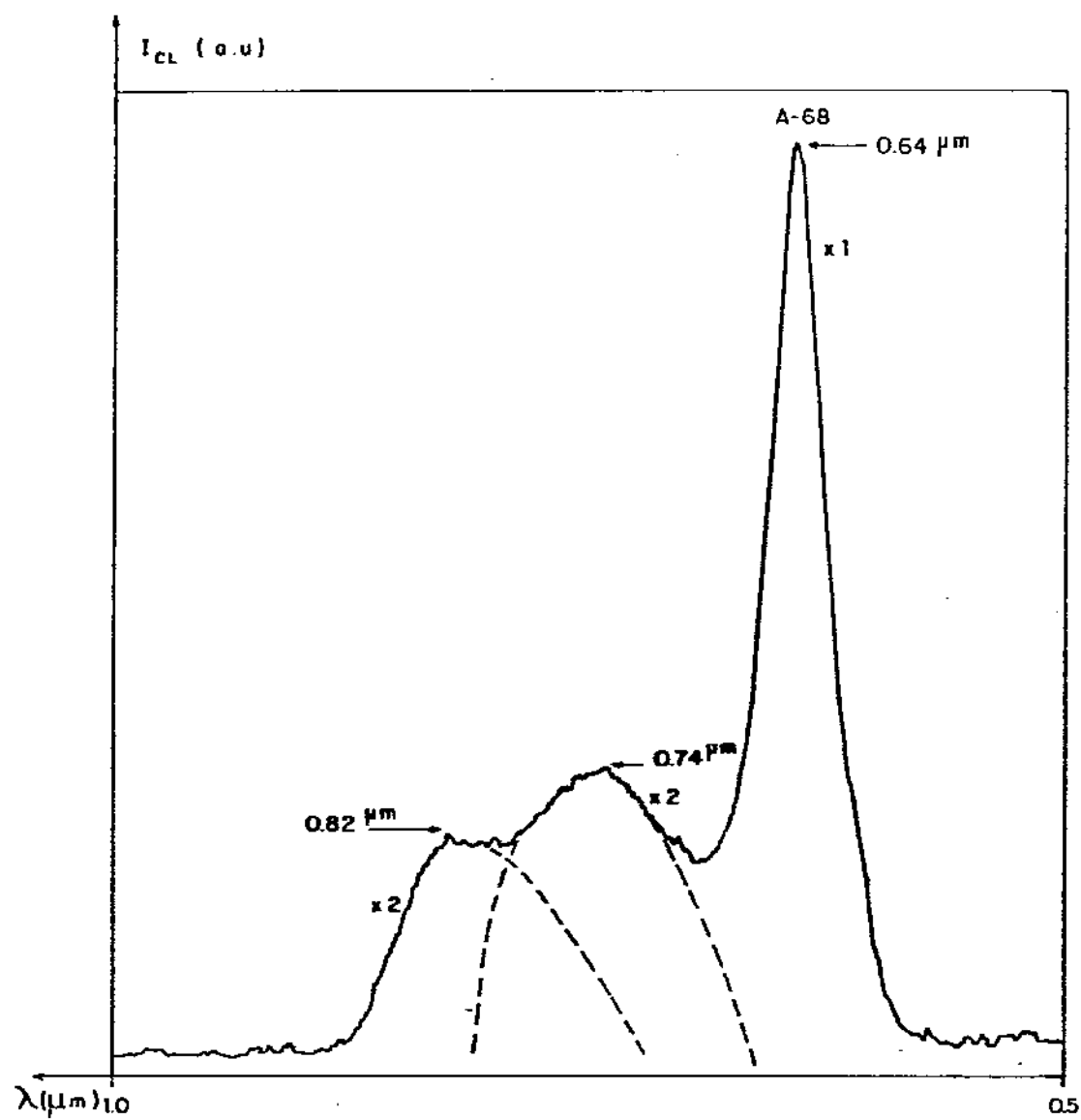


Fig. 11
Espectro de emissão da amostra A-068.

emissão permite observar a existência de variação de composição. Por outro lado, o contraste CL tem origem completamente distinta no caso das amostras A-032 e A-068. No caso de desuniformidade de concentração de portadores (A-032), é a própria emissão de luz que é alterada, ou seja, a relação entre densidade de portadores e intensidade de emissão CL [2] provoca a variação do contraste. Na Amostra A-068, o que deve ocorrer não é uma variação na emissão, mas sim absorção parcial da luz gerada pela camada Ga_{1-x}Al_xAs ($x \sim 0.4$) nas desuniformidades da liga de menor teor ($x \sim 0.2$). Isto é de se esperar uma vez que o "gap" de energia desta liga, $E_g = 1.7$ eV permite absorver a luz gerada pela camada com 40% de Alumínio ($E_g \approx 1.9$ eV).

Estamos agora em condições de resumir os resultados obtidos na análise desta série de monocamadas representativas da estrutura dos dispositivos de GaAlAs/GaAs, avaliando as potencialidades (e limitações) da técnica CL-Espectral na caracterização destas estruturas.

Em primeiro lugar, a determinação da composição da liga GaAlAs, por este método, é obtida com precisão equivalente a outras técnicas, tendo a vantagem de permitir a formação de imagens além da possibilidade de medidas em camadas internas da amostra, o que envolveria uma trabalhosa preparação de amostra, como ataques químicos seletivos para a remoção de camadas.

Por outro lado, a análise de parâmetros relacionados com a forma da curva de emissão espectral, p.ex., largura à meia altura ($\Delta H/2$), permite acesso quantitativo a propriedades do material, muito embora a estrutura típica em questão imponha limitações a este procedimento, uma vez que em multicamadas com espessuras da ordem de micrometros existe sempre a possibilidade de ocorrência de interferência mútua. Is-

to limita a utilização plena dos parâmetros citados, mas não impede um procedimento semi-quantitativo de comparação entre amostras similares e, de forma alguma, prejudica a formação de imagens de uma camada particular da estrutura.

Finalmente, a identificação de defeitos tais como discordâncias, segregação de impurezas, flutuações de composição/dopagem/espessura, etc., presentes no interior (e obviamente também na superfície) das camadas crescidas, permite um estudo detalhado do processo de fabricação, revelando problemas particulares das etapas de crescimento e processamento dos dispositivos. Como vimos, um procedimento experimental cuidadoso permite, p.ex., distinguir variações de composição de flutuações de dopagem, pelo menos a nível do principal fator responsável pelo contraste CL observado.

ii- DEFEITOS EM MULTICAMADAS IDENTIFICADOS POR EBIC E CL

Na secção anterior, vimos a utilização da técnica CL para a determinação da composição da liga $Ga_{1-x}Al_xAs$ e também sua utilidade na caracterização de vários defeitos decorrentes do crescimento e processamento dos dispositivos. Vamos agora utilizar, em conjunto, as técnicas CL e EBIC na identificação dos defeitos presentes nas multicamadas de um dispositivo LASER. Várias amostras serão consideradas na exemplificação dos diversos defeitos, sendo que a estrutura mais geral destas está esquematizada na figura 14.j-cap IV. A tabela III resume as características principais destas amostras.

a)-Defeitos Macroscópicos

No capítulo III, vimos uma série de defeitos do crescimento associados a diversas instabilidades, como, por exemplo, flutuações térmicas, rugosidade da superfície, etc.., e, em particular, um tipo de desuniformidade, decorrente do "arraste de líquido", que ocorre com relativa frequência em LPE. Como vimos no capítulo IV, a passagem do substrato de crescimento de uma câmara do líquido (contendo p.ex. $GaAs_{1-x}Ge_x$) para a seguinte (p. ex. $GaAs-Sn$) envolve a limpeza ou "lavagem" do líquido anterior. Se esta "lavagem" for incompleta, o líquido de uma câmara pode ser carregado para a seguinte, ocasionando os defeitos em questão.

Na secção anterior, vimos um exemplo deste efeito nas fotos 4-6 da amostra C-37. Como esta amostra foi utilizada como substrato "sa-

crifício" do crescimento, realmente a probabilidade de ocorrência destes defeitos é maior, já que as instabilidades do líquido são mais frequentes, além de fatores relativos à própria qualidade do substrato (usualmente inferior ao substrato utilizado para crescimento), como rugosidade e limpeza contribuírem também para a formação destes defeitos. Neste caso, substrato com morfologia rugosa e não planar, o líquido de uma câmara pode ficar preso nas reentrâncias, sendo transportado para a próxima câmara.

As figuras 12-a,b,c mostram este tipo de defeito em uma amostra com 4 camadas (C-09). As imagens foram tomadas próximo à periferia da amostra, região mais provável de ocorrência destes defeitos. A figura 12-a mostra a superfície da amostra (Elétrons Secundários), enquanto nas seguintes temos a imagem CL da camada superior de GaAs obtida a 0.85 um (fig.12-b) e da de GaAlAs (0.67 um , fig.12-c). Os defeitos marcados x, com contorno bem definido, usualmente de formato circular e borda mais escura que o interior devem ser aglomerados metálicos ou pelo menos ligas muito ricas em metais, pois não apresentam emissão CL nas fotos b e c. Os pontos escuros B que aparecem no interior de alguns defeitos x (fig.12-a) são vistos também na imagem CL do GaAs (fig.12-b), sendo, provavelmente, buracos onde houve segregação de solução.

Os defeitos mais interessantes destas imagens são os dois canais C que vão de um extremo a outro das fotos; neste ponto é preciso considerar que, como a camada superior desta amostra é de GaAs, esta pode absorver a radiação emitida pelo GaAlAs imediatamente abaixo. De fato, na parte plana da amostra, não podemos observar a emissão da camada de GaAlAs, que só aparece no interior dos canais C e em alguns outros pontos isolados (fig.12-c). Uma possibilidade para a formação destes

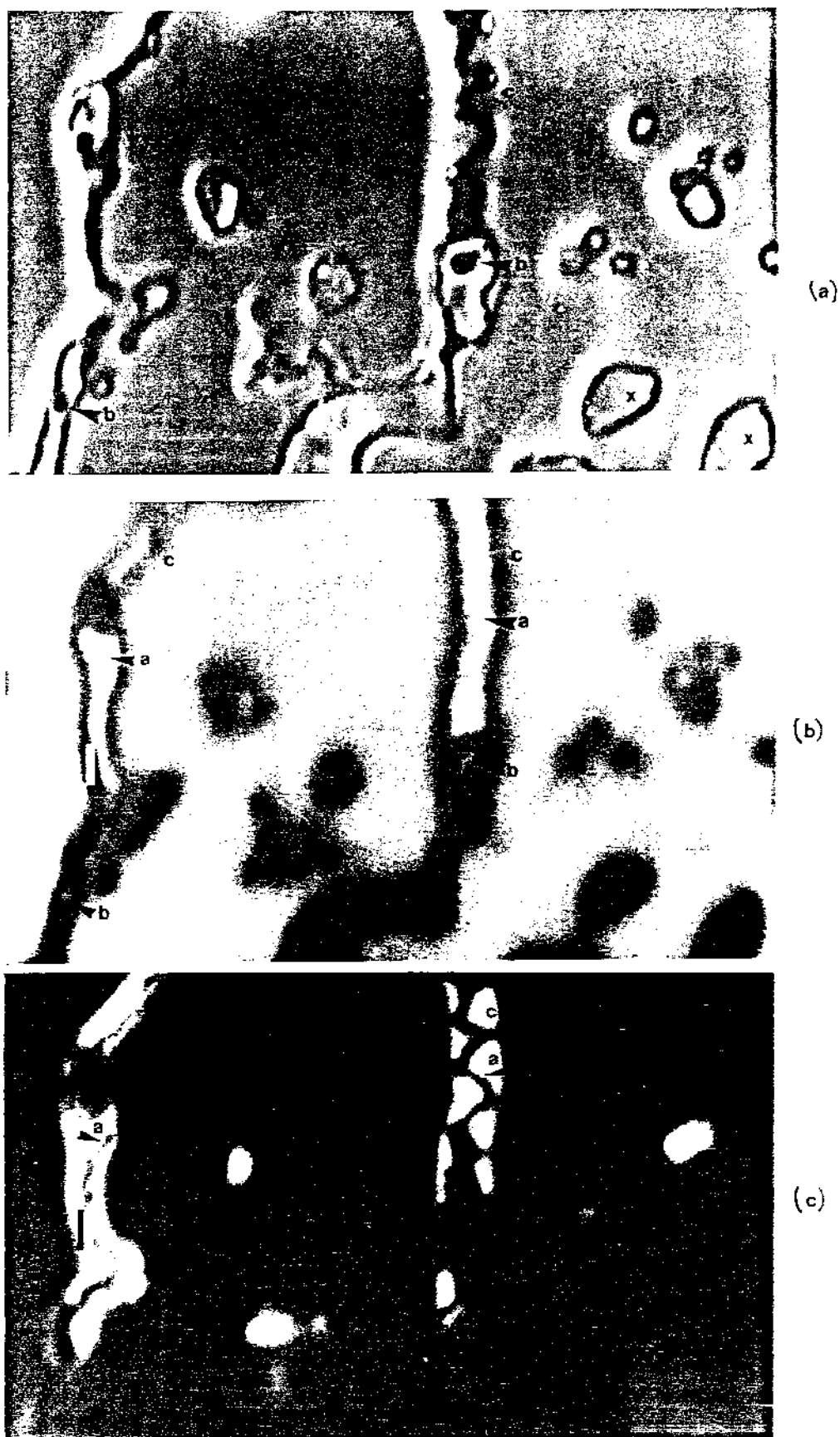


Fig. 12

Imagem da superfície (a) , CL a $\lambda \approx 0,85\mu\text{m}$ (b) e CL a $\lambda \approx 0,67\mu\text{m}$ da amostra C-09(c).

canais é a seguinte: líquido da liga $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (3ª camada) foi arrastado tendo se depositado nestas regiões e se solidificado durante o crescimento da camada posterior. Como resultado, a espessura da camada de GaAs é menor nestas regiões, permitindo a passagem da luz emitida pelo $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ (à $0.67 \mu\text{m}$). Nota-se, também, que a linha marcada A, que aparece nitidamente na figura 12-c, tem contraste oposto na foto 12-b, indicando que deve ser uma região onde a espessura do GaAs foi suficiente para bloquear a emissão CL do GaAlAs. Ao contrário, esta linha A apresenta emissão CL na foto 12-b ligeiramente mais intensa que a região vizinha, o mesmo acontecendo com o defeito B. Inspeção cuidadosa das figuras mostra que existe uma relação entre a linha A e este defeito B, como se uma fonte de líquido retido em B tivesse se escoado pelo canal C e, preferencialmente, pela linha A.

Mahajan [3] realizou um rigoroso estudo das fontes de defeitos em estruturas $\text{Inp}/\text{InGaAsP}$, concluindo que o arraste de líquido resultante de uma lavagem incompleta durante o crescimento LPE constitui o problema mais sério destes compostos. É interessante notar que os resultados obtidos em seu trabalho parecem compatíveis com as observações que realizamos na amostra C-09, especialmente com relação aos defeitos B onde deve ter havido segregação de líquido. Segundo Mahajan [3], depressões no substrato podem aprisionar uma liga rica em In (papel análogo ao Ga em GaAs) que por sua vez tende a dissolver o P (análogo ao As), formando os chamados DP ("Dissolution Pits"-veja Cap.III-Defeitos Macroscópicos em Crescimento LPE) que, dependendo de certas condições, podem ser cobertos pelo crescimento lateral da camada posterior, de modo similar ao que propusemos para a formação da linha A, a partir dos pontos B e sua posterior cobertura pela camada (mais fina) de GaAs.

las.

À parte da complexidade inerente de interpretação dos defeitos presentes nas fotos da amostra C-09, o arraste de líquido provoca defeitos que, embora possam ser facilmente identificados devido à sua dimensão macroscópica, precisam necessariamente ser minimizados sob pena de se ter uma área considerável da amostra inviabilizada para a fabricação de dispositivos. Evidentemente a contribuição da técnica CL para este tipo de análise é extremamente significativa, pois possibilita localização dos defeitos em uma camada particular da estrutura do dispositivo, permitindo, portanto, avaliar em que etapa do crescimento este foi gerado.

b- ESTRIAS DE DOPANTES

Estrias de dopantes são defeitos mais "suaves" que os anteriormente analisados, mas que têm, igualmente, uma influência danosa no comportamento de dispositivos semicondutores. Sua identificação é possível através das técnicas EBIC e CL da Microscopia Eletrônica de Varredura.

A figura 13-a mostra a imagem da superfície e na 13-b temos a imagem EBIC da amostra C-37. A imagem EBIC revela uma ondulação periódica que não tem correspondência na foto 13-a. Este tipo de padrão está usualmente associado à segregação periódica de impurezas na camada epitaxial, resultante de desuniformidades do crescimento LPE. Na figura 14 (EBIC) da amostra A-106 temos um padrão claro/escuro de periodicidade menor (maior espaçamento) que o observado na amostra C-37, em-

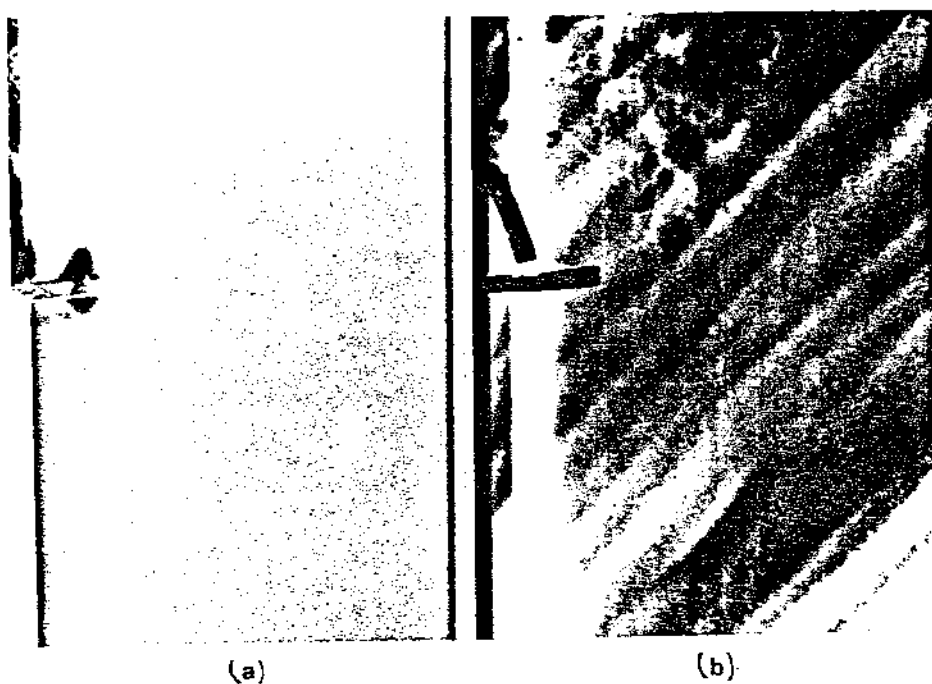


Fig. 13
Imagem da superfície (a) e EBIC (b) da amostra C-37
mostrando estrias de dopantes.



Fig. 14
Imagem EBIC (obtida a 20Kv) da amostra A-106.

bora apresentando variações de contraste mais acentuadas entre as faixas.

Como vimos no capítulo IV, fluxos de convecção no líquido, resultantes de gradientes térmicos, variações locais de composição, da presença de impurezas, etc..., podem provocar este tipo de padrão observado nas fotos citadas. Em qualquer caso, a imagem EBIC revela mudanças na eficiência de coleção (η) dos portadores gerados; nosso procedimento nesta análise é qualitativo e também semi-quantitativo. Como exemplificado no capítulo II- O Modo EBIC, a utilização da técnica EBIC-Quantitativo permite uma análise mais precisa destas desuniformidades, associando para cada região da amostra uma eficiência de coleção de portadores univocamente determinada.

De um ponto de vista intuitivo, é fácil verificar a influência destas regiões no funcionamento de dispositivos semicondutores. Tomando o caso simples de um diodo, vemos que o padrão de estrias claras/escuras da foto 14 deve se traduzir, durante a operação do dispositivo, em regiões de maior/menor corrente para um dado valor de polarização. Na realidade é preciso um certo cuidado neste tipo de associação pois o padrão pode se tornar invertido, dependendo das condições experimentais em que a imagem foi obtida. Consideremos a figura 15-b que mostra a imagem EBIC da amostra A-106, com a correspondente imagem da superfície (15-a). Por razões que ficarão claras a seguir, vamos analisar a distribuição de dopantes nesta amostra, utilizando a fig.15-b e não a 14. Os fundamentos para se entender o contraste da foto 15-b estão contidos na figura 16.

Sabemos que o contraste da imagem EBIC é proveniente da zona em torno da junção P/N (Cap.II), mais especificamente, tudo o que ocorre a

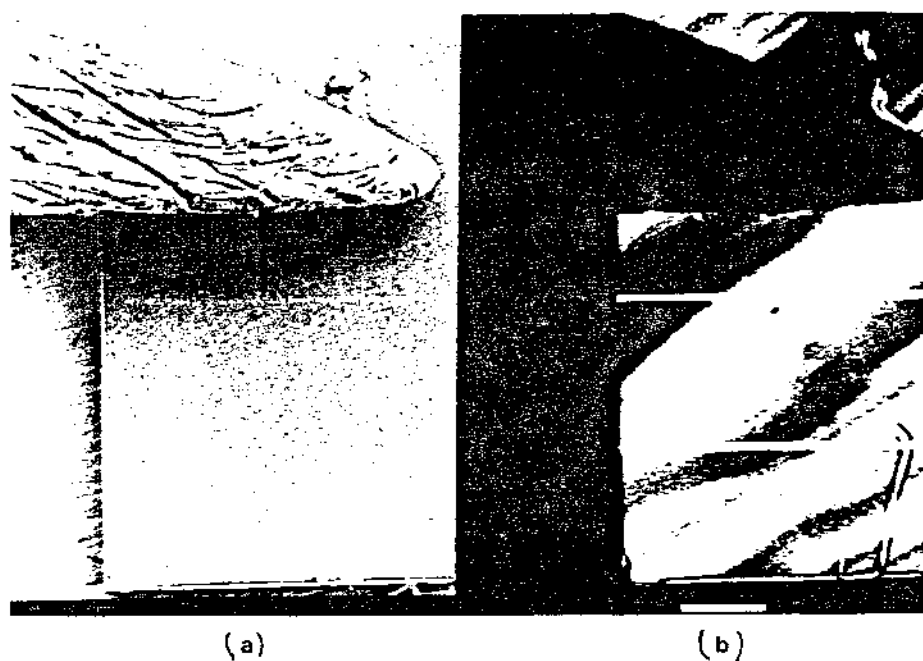


Fig. 15

Imagem da superfície (a) e EBIC obtida a 30KV (b) da amostra A-106.

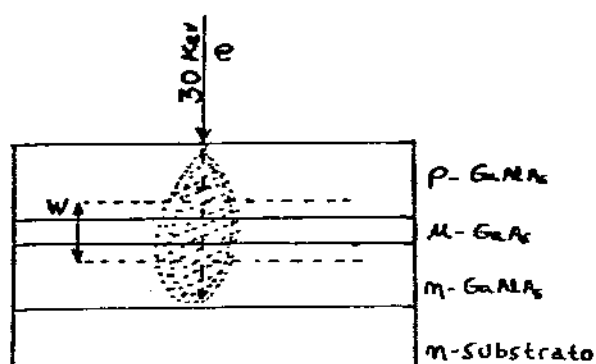


Fig. 16

Esquema mostrando a estrutura da amostra A-106 (foto 15) e a distribuição (alcance) do feixe de elétrons. W é a largura da região de depleção.

um comprimento de difusão (L) da junção pode ser detectado como sinal, aparecendo na imagem EBIC. No presente caso, como a junção está equidistante do substrato e da superfície, localizando-se a aproximadamente 1.5 um de ambos, podemos "ver" praticamente toda a amostra com a sonda de elétrons da figura 16 (30KeV). Isto, na realidade, limita a distinção precisa entre as camadas, mas não constitui problema para a análise, primeiro porque em qualquer camada que estas desuniformidades estiverem presentes, elas causarão praticamente o mesmo dano nos dispositivos. Além disso, se houver realmente interesse em determinar a origem exata das estrias, a técnica CL-espectral pode fornecer a resposta. Discutiremos, inicialmente, a análise destas estrias com base na técnica EBIC e em seguida com relação à técnica CL.

Análise EBIC

Como mostra a figura 16, os elétrons incidentes têm um alcance R ($R=R(E)$ - veja também Fig.4-Cap.II) suficiente para atravessar todas as camadas epitaxiais, sendo que a sua distribuição no material envolve a região da junção. Sabemos que variações de dopagem são acompanhadas por variações da largura (W) da região de depleção que, para uma junção abrupta, tem a forma [4] :

$$W = K * V * (1/N_d + 1/N_a)^{1/2} \quad (1)$$

onde K é uma constante característica do material, V é a queda de potencial através da junção e N_d, N_a são os níveis de dopagem dos lados N e P, respectivamente.

Portanto, como $W < 1/N^{1/2}$, regiões menos dopadas correspondem a uma região de depleção maior. Por outro lado, a eficiência de coleção η da junção está, neste caso, diretamente associada ao valor de W . Isto porque, para um dado valor do comprimento de difusão L , quanto maior a largura da região de depleção, maior a probabilidade de que pares gerados longe da junção sobrevivam de modo a serem coletados. A figura 17 ilustra esta situação.

Deste modo, como $\eta < W$ e $W < 1/N^{1/2}$, as regiões de maior eficiência de coleção correspondem a menores níveis de dopagem. Portanto, na foto 15, temos segregação de dopantes nas estrias mais escuras (η menor) às custas de uma diminuição nas regiões claras (η maior). É preciso todavia enfatizar um ponto com relação à análise EBIC destas estrias; existem basicamente três situações experimentais distintas: $R > W$, $R = W$ e $R < W$. O primeiro caso corresponde à condição experimental da foto 15, sendo que a análise feita aqui se aplica a esta situação. No segundo caso ($R = W$), a dissipação da energia do feixe incidente é feita dentro da região de depleção, de modo que os portadores são coletados com eficiência máxima. Em particular, se $\eta = 1$, desaparece o padrão de estrias. Finalmente, temos a 3ª possibilidade, onde $R < W$. Aqui, dois fatores podem influenciar a eficiência de coleção. Em primeiro lugar, a influência da recombinação na superfície cresce, diminuindo a eficiência de coleção da junção P/N, logo abaixo. Normalmente esta diminuição é uniforme ao longo de toda a amostra, de modo que somente a recombinação superficial não acarreta maiores problemas de interpretação da imagem EBIC das estrias. Entretanto, o segundo fator presente no caso em que $R < W$ é o efeito de blindagem resultante de um plasma neutro [5] formado próximo à superfície, espe-

cialmente quando a densidade de injeção é alta. Neste caso, a eficiência de coleção passa a ser controlada primordialmente pela magnitude do Campo Elétrico da junção, e não mais pela largura da região de depleção. Como resultado deste efeito [6,7,8], o contraste na imagem EBIC aparece invertido com relação ao observado, quando $R > W$, ou seja, as regiões claras da imagem correspondem à maior dopagem, já que o campo elétrico E é mais intenso onde o nível de dopantes N é maior.

Do ponto de vista experimental é sempre aconselhável escolher as condições de operação do M.E.V., de modo que uma das três situações possíveis ($R >$, $<$, $= W$) seja favorecida. Evidentemente, a geometria da amostra em questão, como espessura das camadas e posição da junção, terá influência decisiva nesta escolha, mas, como regra geral, podemos dizer que tensões de aceleração elevadas ($E > 30 \text{ KeV}$) e corrente incidente baixa ($I < 0.01 \text{ uA}$) favorecem o caso $R > W$, enquanto tensões pequenas ($E < 10 \text{ KeV}$) e correntes elevadas ($I > 0.1 \text{ uA}$) conduzem a uma alta injeção onde a dissipação é feita próxima à superfície, favorecendo, portanto, o caso $R < W$. A situação $R = W$ é, naturalmente, uma posição intermediária entre estes dois extremos.

A tabela IV resume as discussões desta seção, fornecendo um roteiro prático para a interpretação de imagens EBIC das estrias de dopagem. É preciso, todavia, considerar que as três situações acima descritas aplicam-se essencialmente, quando a junção elétrica é rasa (do tipo Schottky ou P/N preparada por difusão) de modo que o parâmetro W possa ser medido a partir da superfície da amostra, na mesma escala em que o alcance R é definido (fig.17-a). Quando a junção se encontra no interior do material, caso da maioria das amostras deste trabalho,

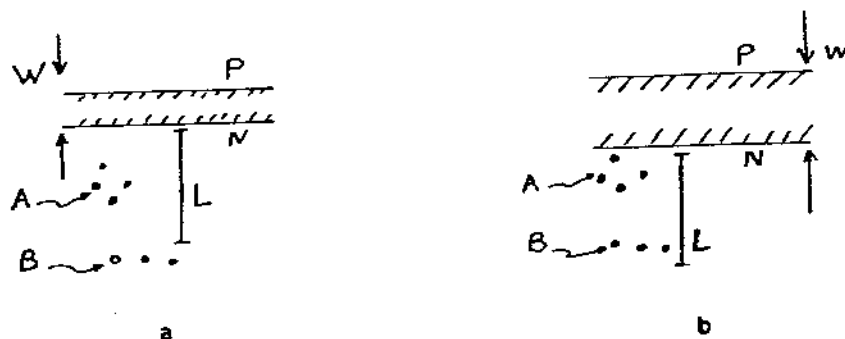


Fig. 17

Influência da largura W na eficiência de coleção dos portadores. Em (a) somente os portadores A são coletados, ao passo que em (b) também os portadores B podem ser coletados pela junção. L é o comprimento de difusão.

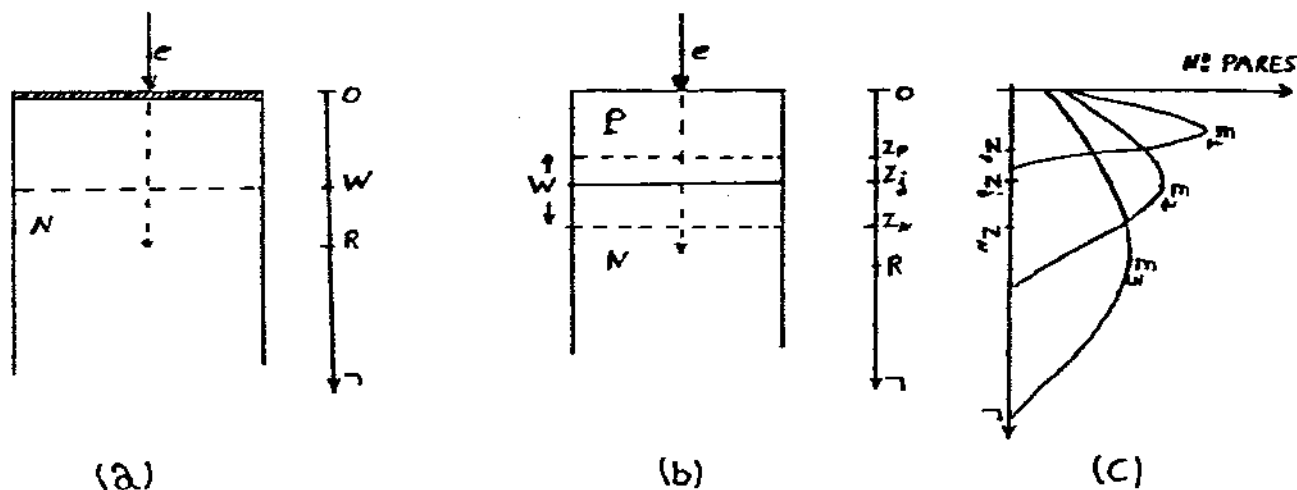


Fig. 18

(a) - Geometria tipo Schottky onde o alcance R é comparado diretamente a W . (b) - Situação real das amostras deste trabalho, com junção afastada da superfície. W estende-se em uma faixa ao redor de Z_j , a posição da junção metalúrgica. (c) - Nº de pares elétron-buraco formados em função da profundidade (Z), tendo a tensão de aceleração como parâmetro ($E_1 < E_2 < E_3$). Os casos $R < W$, $R = W$ e $R > W$ são rigorosamente descritos por E_1 , E_2 e E_3 , respectivamente (V. texto).

seria necessário, a rigor, considerar a fração dos portadores gerados na posição da região de depleção, ou seja, em $r = r_j + W$, como ilustra a figura 18. Isto, entretanto, dificulta a análise, impedindo uma comparação direta entre R e W , sem introduzir nenhuma contribuição relevante para o problema em questão, nem do ponto de vista teórico, já que as mesmas conclusões são obtidas em ambos os casos, nem do ponto de vista experimental, pois o alcance R define, com relativa precisão, a situação experimental, tornando desnecessário utilizar curvas do tipo dose X profundidade para se definir a densidade de portadores em torno da junção (fig.18-c).

Podemos, finalmente, justificar a escolha feita em analisar a amostra A-106, utilizando a imagem da foto 15 e não a da foto 14. A razão é que a imagem da foto 15 foi obtida sob condições experimentais que claramente favoreciam o caso $R > W$ ou $E = E_3 = 30$ KeV (fig.18-c) ao passo que na foto 14 utilizamos 20 KeV de tensão de aceleração, ou seja, um valor intermediário que não enfatiza nem a situação $R < W$ nem $R > W$, embora, de acordo com a geometria da amostra, esteja mais próxima desta última. Isto não impede a constatação da presença de estrias de dopagem através da fig.14, tornando somente pouco segura a associação de maior/menor nível de dopantes às partes escuras ou claras das estrias. Na realidade, inspeção cuidadosa da fig.14 revela detalhes não visíveis na fig.15: é interessante notar que a estria mais escura da região central da foto 14 aparece também dentro da faixa de contacto ("stripes"- linhas brancas verticais), onde, usualmente, a eficiência de coleção é tão elevada que a imagem de defeitos não é, normalmente, visível ($\eta = 1$).

A alta eficiência na faixa de contacto ocorre devido à difusão de

fósforo, o que torna esta região P^+ , estendendo-se até as proximidades da região de depleção, fazendo com que, praticamente, todos os portadores criados neste intervalo sejam coletados. Finalmente, é preciso ressaltar que em muitas das fotos deste trabalho, as condições experimentais foram escolhidas de modo a evidenciar a maior parte dos defeitos presentes naquela região da amostra, o que, eventualmente, pode comprometer uma interpretação semi-quantitativa destas imagens. A foto 14 é um bom exemplo deste procedimento, enquanto a foto 15 reflete a situação em que uma análise semi-quantitativa pode ser feita com mais segurança.

Análise CL

Na primeira parte desta seção, utilizamos a técnica EBIC para a caracterização de estrias de dopantes em semicondutores. O emprego da técnica CL permite também identificar este tipo de defeito que, usualmente, produz o mesmo padrão de estrias claras/escuras observadas no modo EBIC. A razão disto é que, assim como o sinal EBIC, também a intensidade de emissão CL depende da concentração de impurezas (dopantes), permitindo tanto a obtenção de imagens com contraste determinado por esta flutuação, como uma análise semi-quantitativa similar à que fizemos para o modo EBIC, embora obviamente baseada em outros fundamentos físicos.

De fato, ao discutirmos as potencialidades da técnica CL quanto à determinação da composição de ligas GaAlAs, variações de contraste CL foram observadas, como na amostra A-032 (figs. 7 e 8), onde flutuações de dopagem pareciam ser responsáveis pelo padrão observado.

Naquela oportunidade, dissemos que a presença de discordâncias provocou a modificação local da concentração de dopantes, dando origem ao tênue padrão claro/escuro da emissão da camada epitaxial (fig.8). Isto era, entretanto, um efeito indireto, já que as variações de intensidade eram devidos a flutuações na concentração de dopantes, e não diretamente às discordâncias propriamente ditas. A figura 19 é a base para entendermos o contraste das estrias de dopantes através da técnica CL, assim como do contraste indireto, associado à presença de discordâncias, que será considerado na secção seguinte.

Esta figura (19) mostra a variação da eficiência relativa de recombinação radiativa, que está portanto diretamente ligada à intensidade de emissão CL, I_{cl} , em função da concentração de dopantes no intervalo $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, para GaAs tipo N. Assim como a análise do contraste de estrias de dopantes através da técnica EBIC exige fundamentalmente um conhecimento da estrutura da amostra, mais especificamente, da relação R/W , para que se possa tirar o máximo de informações das medidas CL, as curvas $I_{cl} \times N_d$, do tipo da apresentada na figura 19, precisam ser conhecidas para a amostra em questão. Infelizmente, este não é o caso das amostras desta secção, já que resultados experimentais obtidos para o GaAs serão utilizados na análise de ligas GaAlAs, limitando, portanto, os resultados a um nível qualitativo.

Na figura 19-a, temos a situação em que a dopagem nominal da amostra encontra-se no ramo da curva $I_{cl} \times N_d$, no qual um aumento de sinal CL está associado a um aumento do nível de dopagem, ao passo que na figura 19-c, temos exatamente o inverso, ou seja, I_{cl} cresce com a diminuição do nível de dopantes. No primeiro caso (a), desuniformidades de dopagem correspondentes às estrias escuras estão associadas à dopagem

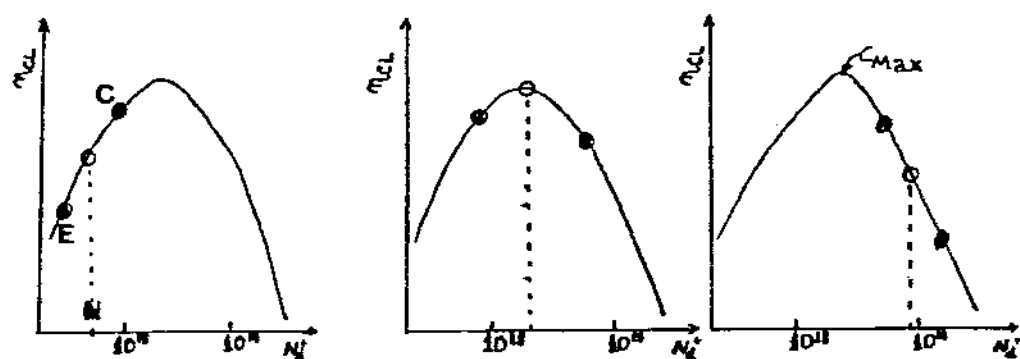


Fig. 19

Eficiência de recombinação radiativa (η_{CL}) em função da concentração de dopantes. (a), (b) e (c) mostram as situações em que a concentração da amostra é menor, igual e maior que a concentração ótima (C_{max}) na qual η_{CL} é máxima, respectivamente. Os pontos E e C representam as regiões escuras e claras da amostra e o ponto N o valor da dopagem.

gem inferior à concentração nominal, enquanto as estrias claras representam excesso ou segregação de dopantes a um nível superior ao nominal (ou valor médio) da amostra. No caso da figura 19-c, o contraste aparece invertido, já que estrias claras correspondem à menor concentração de dopantes, enquanto as estrias escuras estão associadas à segregação de dopantes.

É interessante observar que, analogamente ao que vimos na aplicação da técnica EBIC, também aqui temos uma situação intermediária, representada pela figura 19-b, onde o contraste das estrias desaparece. Neste caso, ou seja, quando a amostra tem dopagem nominal correspondente ao máximo de emissão CL, uma segregação periódica na forma de estrias é dificilmente observável, já que, tanto um aumento, como uma diminuição local de concentração conduzem a uma diminuição da intensidade de emissão CL, como mostra a fig. 19-b. Embora estas três situações descritas pela figura 19, $N < C_m$, $N > C_m$ e $N \approx C_m$, onde C_m é a concentração correspondente ao máximo de emissão CL, possam ser comparadas às três situações relativas à análise EBIC das estrias, ou seja, $R < W$, $R > W$ e $R = W$, tanto os fundamentos teóricos como as implicações práticas são distintas. No caso da análise EBIC, a escolha das condições de operação do M.E.V. determina qual dos três casos será favorecido, permitindo assim uma certa liberdade para a análise. Por outro lado, ao empregarmos a técnica CL, é a concentração nominal da amostra que vai determinar qual das situações descritas pela fig. 19 é favorecida. Isto, de certo modo, restringe a análise, já que o contraste permanece inalterado independentemente das condições experimentais escolhidas, mas, por outro lado, permite a determinação quantitativa da concentração de dopantes, desde que curvas de calibração apro-

priadas sejam disponíveis.

Como exemplo de aplicação da técnica CL vamos considerar as figuras 7 e 8 da amostra A-032 analisada na secção i. A foto 7 é a imagem CL correspondente à emissão do substrato ($0.85 \mu\text{m}$) de GaAs com dopagem nominal $N = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Como este valor de dopagem é próximo da concentração em que ocorre o máximo de emissão CL, estamos na situação descrita pela fig. 19-b, onde as estrias de dopagem são dificilmente observáveis. De fato, toda a região central da foto 7 apresenta forte emissão CL, correspondendo ao pico da curva da figura 19-b, não sendo possível identificar claramente as estrias. De ambos os lados desta região de forte emissão, temos discordâncias que aparecem como pontos negros intensos e, em ambas as extremidades, há uma diminuição da emissão CL. Como existe uma tendência de segregação de impurezas nas discordâncias, devemos ter um aumento significativo de dopantes nos pontos negros, sendo que a posição correspondente na curva $I_{\text{CL}} \times N$ está localizada no ramo à direita do pico e a um valor de dopagem mais afastado da posição do pico do que a correspondente diminuição de concentração nas extremidades da figura.

Deste modo, com base na fig. 19-b, podemos dizer que a concentração de dopantes na foto 7 deve obedecer à seguinte relação: os pontos negros (discordâncias) têm concentração acima do valor de pico, provavelmente em torno de 10^{19} cm^{-3} ; nas extremidades, ao redor de 10^{18} cm^{-3} , que é a concentração nominal da amostra, ou um pouco menos, já que como existe a tendência de segregação nas discordâncias, deve ter ocorrido uma certa diminuição nesta região; na região central de alta intensidade, a concentração deve ter se aproximado da concentração máxima (às custas da diminuição ocorrida nas extremidades), ficando

acima de 10^{18} cm^{-3} , muito provavelmente em torno de $2-3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Evidentemente, estes números servem apenas como uma estimativa das flutuações de concentração, já que uma análise rigorosa desta amostra exigiria que as curvas de calibração $I_{cl} \times N$ fossem disponíveis.

Na foto 8 temos a emissão CL da monocamada de GaAlAs ($0.65 \text{ } \mu\text{m}$) com dopagem N em torno de 10^{17} cm^{-3} . Podemos observar um tênue padrão de estrias, indicando que este valor de concentração deve estar mais afastado do valor ótimo correspondente ao máximo de emissão CL (C_m). Se supusermos que estamos na situação descrita pela figura 19-a, o que é razoável, já que a concentração nominal desta camada é suficientemente baixa (mais de uma ordem de grandeza inferior ao valor C_m do GaAs N), então as regiões claras correspondem à segregação de dopantes, enquanto as escuras a uma diminuição. Infelizmente, as discordâncias que aparecem nesta imagem estão distribuídas de modo uniforme, não fornecendo informação complementar, tornando ainda mais incerta a confirmação destes resultados. De qualquer forma, aqui é mais importante constatar a existência do padrão de estrias, comparando-o com o obtido na fig.7.

iii- Discordâncias em Semicondutores

Nesta secção, discutiremos a visualização de discordâncias por M.E.V. através dos modos EBIC e CL de operação do instrumento, levantando também os principais problemas relacionados com estes defeitos que limitam ou mesmo inviabilizam as aplicações de dispositivos eletrônicos. Devido à grande importância que têm as discordâncias associa-

das ao mau assentamento das camadas epitaxiais ("Misfit"- Cap.III), estas serão tratadas separadamente, fornecendo inclusive oportunidade para aplicação da técnica EBIC-Quantitativo (Cap.II) desenvolvida neste trabalho.

O primeiro ponto consiste na identificação e diferenciação do tipo de imagem EBIC e CL produzida pelas discordâncias, em contraposição à de outros defeitos eventualmente presentes na amostra. Isto é, na realidade, uma dificuldade bastante séria, já que existem inúmeros defeitos que apresentam imagens governadas essencialmente pelos mesmos mecanismos de contraste, como, por exemplo, segregação de impurezas e agregados, buracos na superfície diluída por arraste de líquido, etc., entre os quais se incluem também as discordâncias.

Estes defeitos introduzem uma desuniformidade local na amostra, provocando uma redução no tempo de vida dos portadores, ou analogamente do comprimento de difusão L ($L = \sqrt{D\tau}$), de modo que estes locais são genericamente considerados como centros de recombinação não radiativa, onde ocorre uma significativa redução, tanto do sinal EBIC, pois os portadores se recombinaem no defeito, deixando de ser coletados pela junção, como da intensidade de emissão CL, já que τ_{nr} diminui, dominando a relação $\tau_{eff}^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1}$ (Cap.II).

Desta forma, estes defeitos aparecem como pontos escuros nas imagens EBIC e CL, sendo indistintamente referidos como "Dark Spot Defects", ou simplesmente "DSD", independentemente da origem exata do defeito ter sido estabelecida. O fato destes defeitos influenciarem aparentemente, do mesmo modo, a degradação de dispositivos semicondutores tem servido de justificativa para esta classificação genérica, contribuindo para isto também o fato de que uma caracterização precisa

envolve a aplicação de um conjunto de técnicas de análise, muitas das quais demoradas e essencialmente destrutivas, p.ex., Microscopia de Transmissão.

Existe, entretanto, a possibilidade de identificação de vários defeitos através de procedimento experimental cuidadoso, associado à comparação com resultados já conhecidos e normalmente checados por técnicas de análise independentes. Este é o procedimento adotado neste trabalho, mesmo porque nosso interesse maior reside na determinação da atividade elétrica (e óptica) dos defeitos, já que, em última instância, este será o fator determinante da qualidade dos materiais e dispositivos semicondutores aqui analisados.

Na figura 20-b temos a imagem EBIC da amostra A-102 , uma estrutura GaAlAs/GaAs/GaAlAs (Tabela III), comparada com a imagem da superfície (Fig.20-a), obtida no modo Elétrons Secundários. Este tipo de comparação permite identificar, dentre os defeitos presentes na imagem EBIC, aqueles relacionados essencialmente com as camadas internas, e aqueles que podem ser atribuídos à superfície, como resíduos metálicos, riscos e buracos oriundos de uma preparação inadequada da amostra, etc.. O defeito que aparece em ambas as imagens da fig.20, é provavelmente um DP ("Dissolution Pit"), onde, na parte central, não existe a junção P/N, como pode ser visto através do contraste EBIC (Fig.20-b) que revela forte sinal no contorno e ausência de sinal no interior deste defeito. Seu formato e dimensão tornam uma confusão com discordâncias absolutamente impossível.

Por outro lado, os DSD que aparecem uniformemente distribuídos na imagem EBIC (Fig.20-b) e não têm correspondência na imagem da superfície (Fig.20-a) que aparece plana e essencialmente livre de defeitos,

TABELA III

AMOSTRA	ESTRUTURA
C-09	$n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-Ga}_{.95}\text{Al}_{.05}\text{As}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/p^+\text{-GaAs}$
C-37	GaAlAs/GaAs/GaAlAs/GaAs ("Sacrifício")
A-102	$n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-Ga}_{.95}\text{Al}_{.05}\text{As}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}$
A-106	$n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-Ga}_{.95}\text{Al}_{.05}\text{As}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}$
A-80	$n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-Ga}_{.95}\text{Al}_{.05}\text{As}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}$
C-22	$n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-GaAs}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/p^+\text{-GaAs}$

TABELA IV

AMOSTRA	ESTRUTURA
S-01	$n\text{-GaAs}(\text{Substrato})/\text{Au}(1000 \text{ \AA})$
S-02	$n\text{-GaAs}(\text{Substrato})/n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/p\text{-GaAs}$
MB	"Ataque"— $n\text{-GaAs}/n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-GaAs}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/\text{SiO}_2$ Químico
S0	— $n\text{-GaAs}/n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-GaAs}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}$ —
A-5	$n\text{-GaAs}/n\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/u\text{-GaAs}/p\text{-Ga}_{.7}\text{Al}_{.3}\text{As}/\text{SiO}_2$

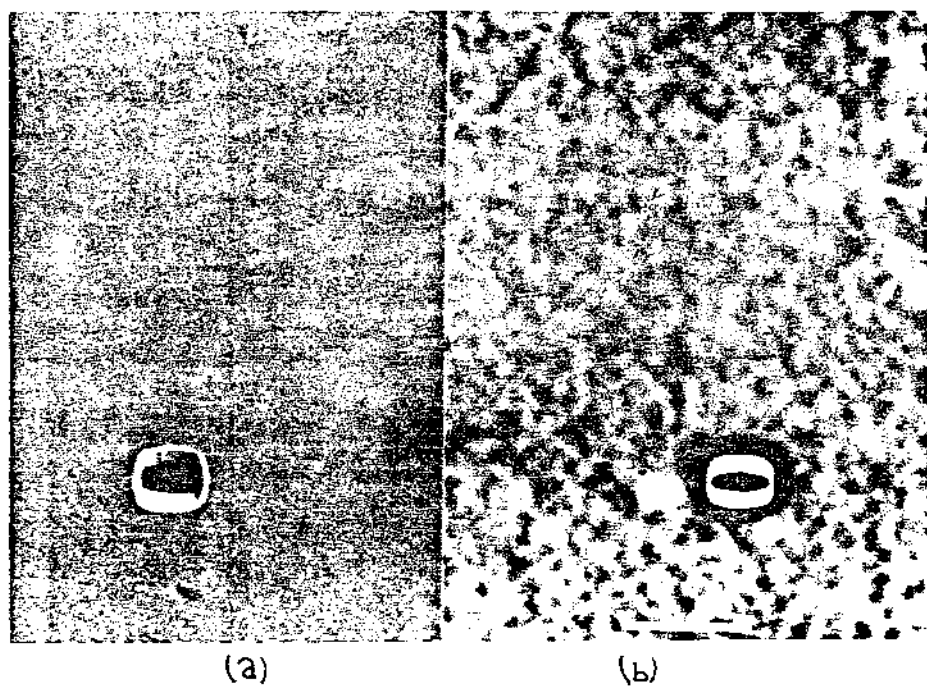


Fig. 20

Imagem da superfície (a) e EBIC (b) da amostra A-102

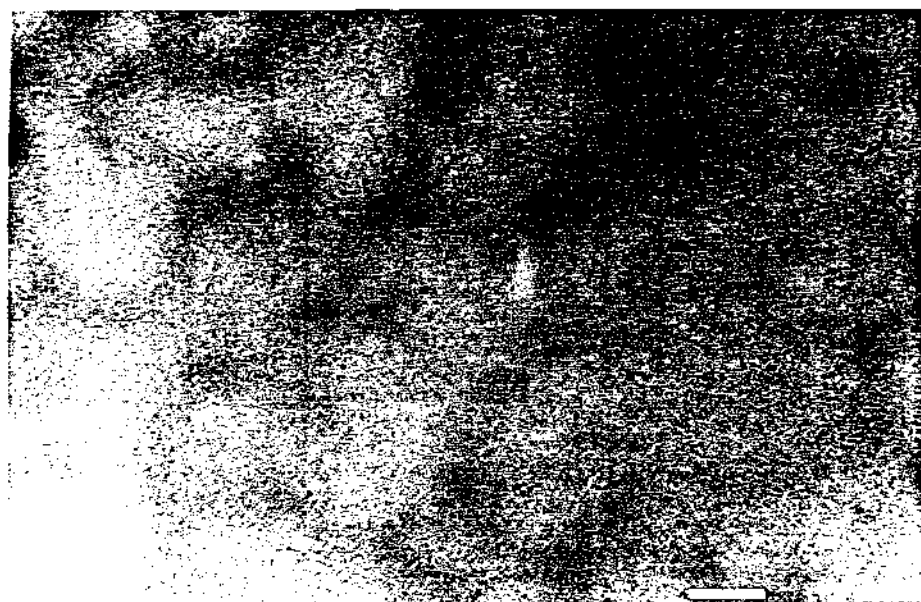


Fig. 21

Imagem CL ($\lambda = 0.85\mu\text{m}$) da amostra A-102

estão localizados no interior da amostra. Como a tensão de aceleração do feixe de elétrons incidentes foi de 10 KV (penetração de aproximadamente 1 μm - Fig.4-II), e a espessura da camada superior desta amostra é da ordem de 1.3 μm , sendo esta praticamente também a profundidade da junção, estes DSD estão localizados na camada superior, numa região próxima da junção P/N. Observação cuidadosa mostra que existem muitos DSD ligados por linhas escuras, aparentemente originadas nestes DSD. Isto permite supor que estes defeitos (ou pelo menos boa parte dos que aparecem na Fig.20-b) são discordâncias inclinadas com relação à superfície da amostra (plano (100)) e que mudam de direção, dando origem às linhas escuras observadas. Na Figura 21, temos a imagem CL (0.85 μm) de uma amostra semelhante à A-102 onde a densidade de DSD é menor que a da foto 20-b, enquanto a figura 22 (CL, 0.85 μm) da amostra C-37 mostra uma região onde a densidade de defeitos é comparável à da Fig.21, e que todavia não apresenta o padrão de linhas escuras das fotos anteriores.

Este conjunto de imagens EBIC e CL (fotos 20,21 e 22) permite estabelecer relações acerca do padrão EBIC/CL de discordâncias presentes em estruturas GaAs/GaAlAs, que serão muito úteis na análise dos modos de degradação de LASERS semicondutores.

No caso da amostra A-102 (fig.20), a alta densidade de DSD (separados por distâncias da ordem de 2-3 μm) provoca uma interação forte entre estes defeitos. Como as linhas de discordância são acompanhadas por campos de tensão elásticos (Cap.III), é razoável supor que, no caso da foto 20-b, as linhas escuras são discordâncias que mudaram de direção como resultado da ação deste campo de tensões originários dos DSD vizinhos. Já na foto 21, nota-se que a separação entre os DSD é da

ordem de 10-20 μm , fazendo com que a interação entre estes defeitos seja significativamente menor que no caso da amostra A-102. Deste modo, as linhas escuras são provavelmente discordâncias que mudaram de direção, devido, primordialmente, a outras perturbações da rede cristalina, como, por exemplo, a presença da interface GaAs/GaAlAs; naturalmente isto não exclui a interação direta entre os defeitos, colocando apenas esta possibilidade em um segundo plano, quando a densidade de DSD é relativamente baixa.

Finalmente, temos a situação da amostra C-37 (Fig.22), onde os DSD não estão acompanhados das linhas escuras observadas nas imagens anteriores. Neste caso, a dimensão destes defeitos indica que, tendo sua origem em discordâncias, estas foram decoradas pela precipitação de impurezas, de modo que a interação mútua entre DSD, ou entre DSD e a rede cristalina não acontece, sendo o alívio de Tensão/Deformação realizado no precipitado, que funciona como uma "superfície" falsa (Discordâncias não podem terminar no interior do cristal, mas somente na superfície ou periferia do material, ou em locais que atuem como tal, p.ex. Vacâncias, Precipitados de impurezas, etc...)[10]. A foto 23 da amostra C-22 mostra este tipo de DSD na região entre as faixas de contacto ("Stripes") de um dispositivo no estágio anterior à clivagem (Fig.14-IV) , cuja metalização superior foi removida para permitir a obtenção da imagem EBIC. Nota-se uma região bastante escura onde a distância entre DSD é provavelmente menor ou da ordem de grandeza do comprimento de difusão L dos portadores, de modo que não há boa resolução dos DSD. Este é um caso semelhante ao da amostra C-37, mas com uma densidade de defeitos mais elevada na parte direita da foto , evidenciando os problemas que estes defeitos acarretam para o desempenho

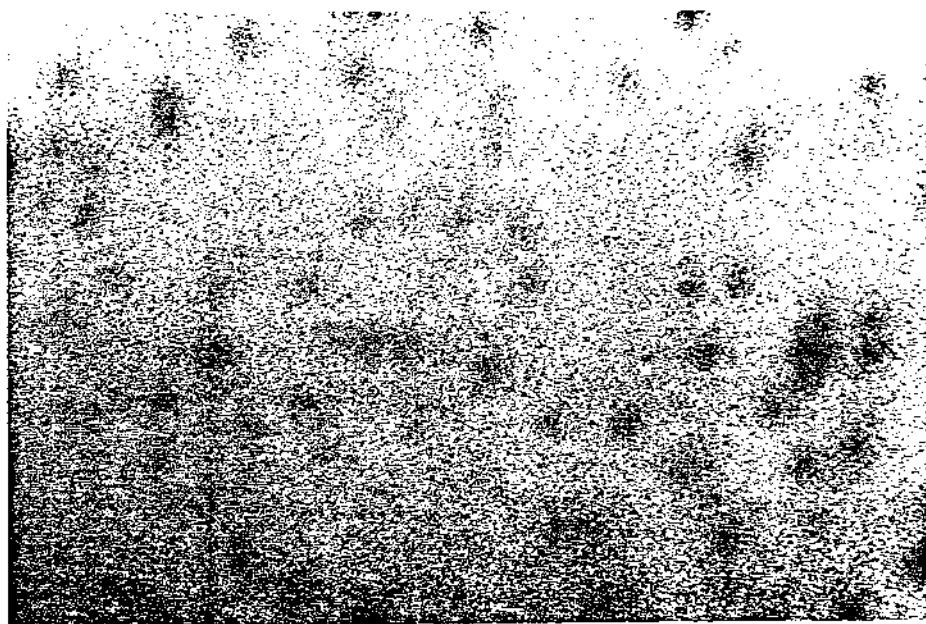


Fig. 22

Imagem CL ($\lambda \approx 0.84\mu\text{m}$) da amostra C-37.

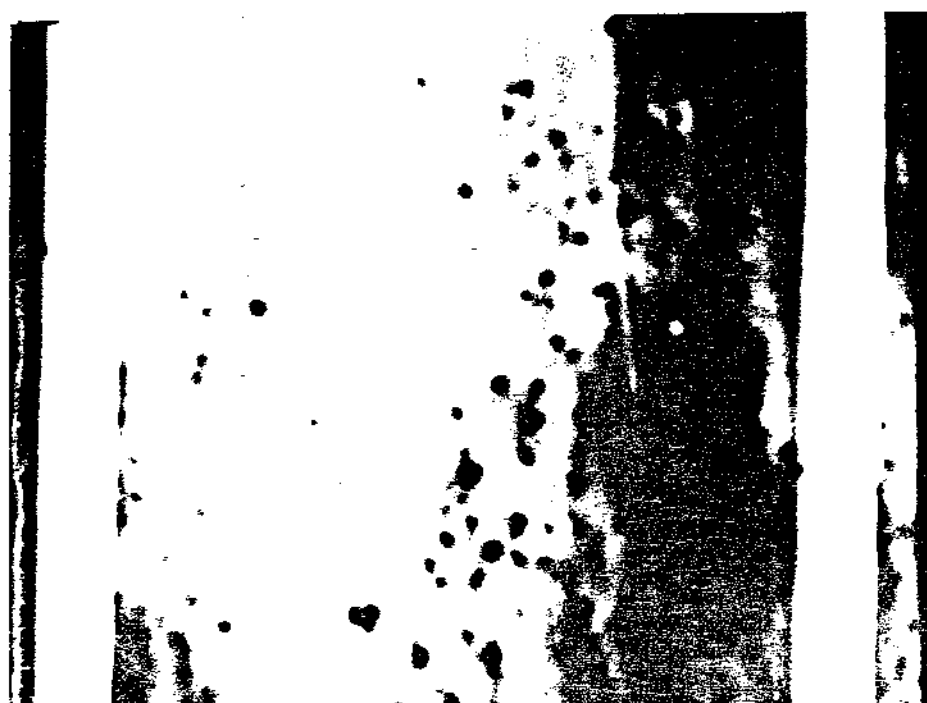


Fig. 23

Imagem EBIC da amostra C-22.

do dispositivo, já que nesta região a eficiência de coleção da junção é sensivelmente reduzida. A fig.22 é também indicativa do padrão típico de DSD observados em amostras submetidas ao processamento completo (Fig.14-IV), incluindo Difusão, tratamento térmico, deposição de óxidos e de metais, etapas estas que podem também introduzir ou acentuar os defeitos já existentes.

Em resumo, a sequência de fotos 20-23 revela a importância da detecção e análise das discordâncias com vistas à caracterização de estruturas GaAs/GaAlAs; estas imagens mostram também os diversos padrões assumidos pelos DSD e sua relação com a densidade destes e de outros defeitos.

Outro tipo de efeito associado às discordâncias, e que apresenta um padrão bastante característico, é conhecido como contraste "Dot-and-Halo" [11-15], e, em alguns casos, "Dot-without-Halo": o primeiro caso corresponde a uma "Auréola" ("Halo"), circundando um ponto escuro ("Dot") , e o segundo, somente ao ponto escuro , DSD ou discordância, sem a auréola em volta. Este último caso é normalmente mais observado, mas é importante conhecer o mecanismo de contraste responsável pelo padrão "Dot-and-Halo", porque traz contribuições importantes para a análise das discordâncias, as quais não ficam muito evidenciadas, quando se observa os DSD sem a auréola. A figura 24 ilustra o contraste do tipo "Dot-and-Halo".

Sabemos que o contraste EBIC ocorre devido a perdas por recombinação da corrente induzida. Como as discordâncias (DSD) são centros de recombinação não-radiativa, estas aparecem como pontos escuros em imagens EBIC. Por outro lado, já que estes defeitos atuam como centros de segregação de impurezas, as regiões vizinhas tornam-se depletadas

de impurezas, fazendo com que o sinal EBIC seja alto. Assim, DSD em regiões claras são considerados o 'caroço' de discordâncias onde houve acumulação de impurezas provenientes da região imediatamente adjacente. Nesta zona depletada, há um aumento efetivo da relação W/R (veja seção ii deste capítulo), conduzindo a uma alta eficiência de coleção, resultando em um incremento do sinal EBIC.

Muitas vezes, todavia, o DSD está localizado já em uma região de alta eficiência de coleção, de modo que, mesmo ocorrendo a segregação de impurezas no caroço, a zona de depleção resultante não é visível, pois a resolução em contraste do sinal EBIC, ou seja, o aumento efetivo da eficiência de coleção, não é suficiente para se destacar do padrão de 'fundo' imposto pela amostra. Este é o contraste referido como 'DOT-without-Halo', ao passo que o anterior é o chamado 'Dot-and-HALO'.

A interpretação do contraste dos DSD obedece aos mesmos princípios empregados na análise das estrias de dopantes, discutido na seção ii, tanto com relação ao modo EBIC como CL. Podemos assim fazer uma analogia entre o contraste 'Dot-and-Halo' e a situação em que $R < W$, onde a eficiência de coleção η aumenta na região da auréola (menos dopada) devido a um aumento de W , enquanto, no caso do contraste 'DOT-without-Halo', temos a situação $R = W$, ou seja, como a eficiência já é bastante alta ($\eta \cong 1$), não há evidência de formação da auréola.

O contraste 'Dot-and-Halo' pode também ser observado em imagens CL, sendo aqui governado pela variação do sinal CL com relação à concentração de dopantes ($I_{cl} \times N$), conforme descrito pela figura 19 da seção anterior. Assim, o aparecimento da auréola ocorre, quando a concentração da amostra (N) está localizada em um dos ramos da curva

$I_{cl} \propto N$, sendo do tipo "Dot-and-Halo", quando ocorre a situação da figura 19-c e do tipo "Dot-without-Halo", se a concentração é próxima do valor máximo desta curva (Fig.19-b), pois, aqui, tanto o caroço, como a região adjacente têm menor intensidade de emissão. Shaw & Thornton[16] analisaram, detalhadamente, amostras de GaAs dopadas com Te, mostrando diagramas esquemáticos para os três casos descritos pela figura 19, fornecendo consistente interpretação para o contraste CL, esperado para as discordâncias em função da concentração de dopantes. Na seção seguinte, discutiremos o contraste CL para o caso das discordâncias tipo "Misfit".

Na figura 25, temos o contraste EBIC associado à segregação de impurezas nas discordâncias. Quatro DSD aparecem nesta imagem, sendo que a auréola indicativa da zona depletada de impurezas é visível no DSD localizado à esquerda do defeito central (em forma de 8), aparecendo fracamente no DSD da parte superior da foto e sendo praticamente invisíveis nos outros dois DSD, especialmente no mais próximo do defeito central, por ser esta uma região de alta eficiência de coleção. O defeito, em forma de "8", aparentemente tem origem em dois pares de discordâncias que aparecem resolvidas apenas no anel superior. Em torno destas discordâncias, forma-se uma auréola de forte sinal EBIC característica do contraste "Dot-and-Halo". Surpreendentemente, entretanto, temos ainda, em torno desta auréola, uma zona de menor intensidade do sinal, onde deve ter ocorrido uma forte segregação de impurezas, resultante provavelmente da Tensão/Deformação associada à presença das discordâncias. De qualquer modo, no lado direito da foto, temos um tênue aumento do sinal EBIC, acompanhando razoavelmente o formato do defeito, o que indica uma desuniformidade na concentração de impu-

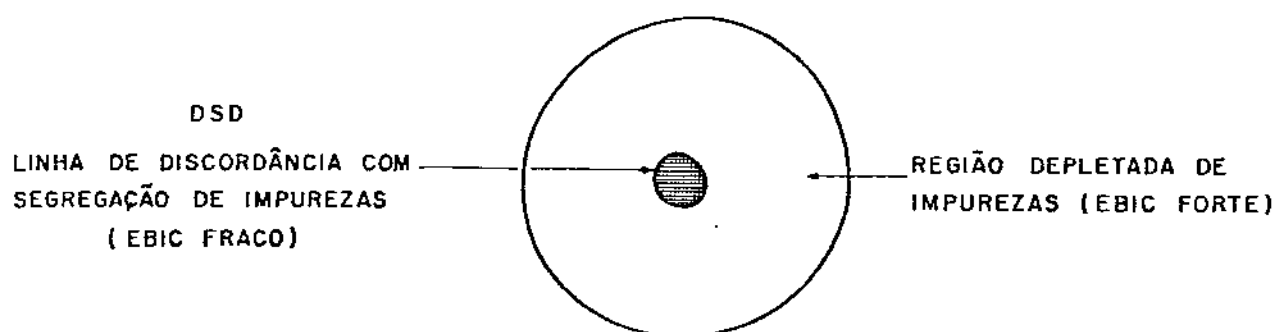


Fig. 24

Contraste EBIC em volta de um DSD com segregação de impurezas. (Tipo "DOT and HALO" - V.texto).



Fig. 25

Imagem EBIC ilustrando contraste da Fig. 24.

rezas, similar à que caracteriza o contraste "Dot-and-Halo" da região central.

Finalmente, é importante observar que este tipo de contraste é, na realidade, um efeito indireto, uma vez que as variações de sinal EBIC (e também CL) são devidos a flutuações da concentração de impurezas (portadores), e não diretamente às discordâncias propriamente ditas. Na secção seguinte, voltaremos a discutir este tipo de contraste, em conexão com a análise (CL) de discordâncias "Misfit".

iv- Discordâncias tipo "MISFIT"

A figura 26 mostra a imagem EBIC de um dispositivo com 3 camadas, GaAs(N)/GaAlAs(N)/GaAs(P), apresentando um arranjo de discordâncias que aparecem como linhas escuras na foto. As faixas horizontais nas extremidades superior e inferior do dispositivo são restos do contacto metálico removido por ataque químico.

Estas discordâncias tipo "Misfit", que na realidade não são muito comuns em estruturas GaAs/GaAlAs devido à proximidade entre os parâmetros de rede destes dois compostos [17], devem estar localizadas nas vizinhanças da junção P/N, de modo a serem detectadas por EBIC. Na figura 27, temos a imagem EBIC destes defeitos (lado esquerdo) em comparação com a imagem da superfície (Elétrons Secundários) da mesma região da amostra (lado direito). Fica, portanto, demonstrado que estas discordâncias são defeitos internos do material, ao contrário dos pontos que aparecem em ambas as imagens, e que, provavelmente, são buracos resultantes do ataque químico usado para remoção da metalização.

Existem muitos aspectos importantes relacionados com estes defeitos, tais como a segregação de impurezas ao longo da linha de discordância, flutuações de dopagem em torno da região deformada, e mesmo aspectos relativos à origem destes defeitos, que podem estar associados a imperfeições do substrato. Vamos nos deter aqui na análise do comportamento elétrico destas discordâncias tipo "Misfit", utilizando para isto o método EBIC-Quantitativo (Cap.II).

As figuras 28 e 29 mostram a imagem EBIC de duas regiões distintas da amostra, uma contendo um arranjo de discordâncias tipo "Mis-

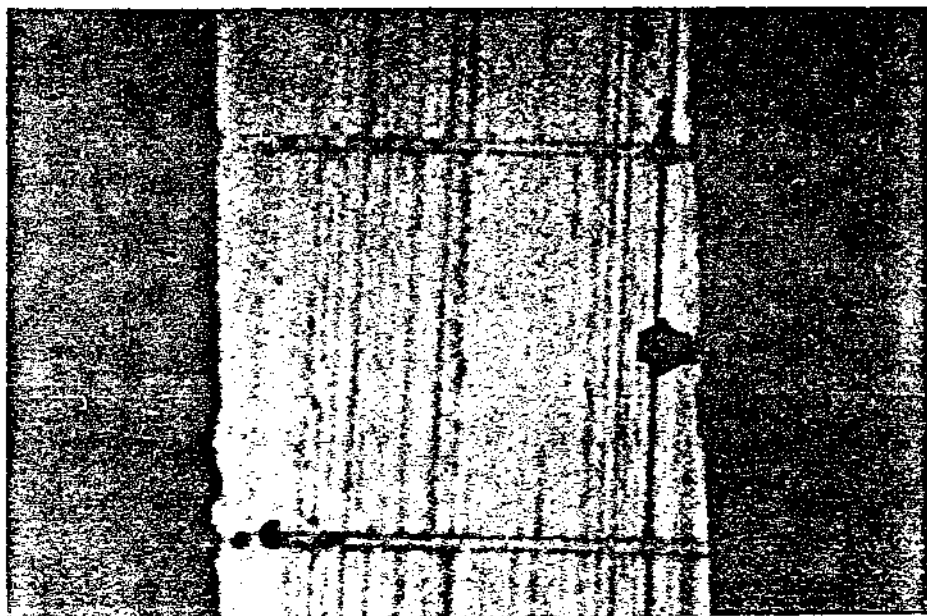


Fig. 26

Imagem (EBIC) de discordâncias tipo "Misfit".

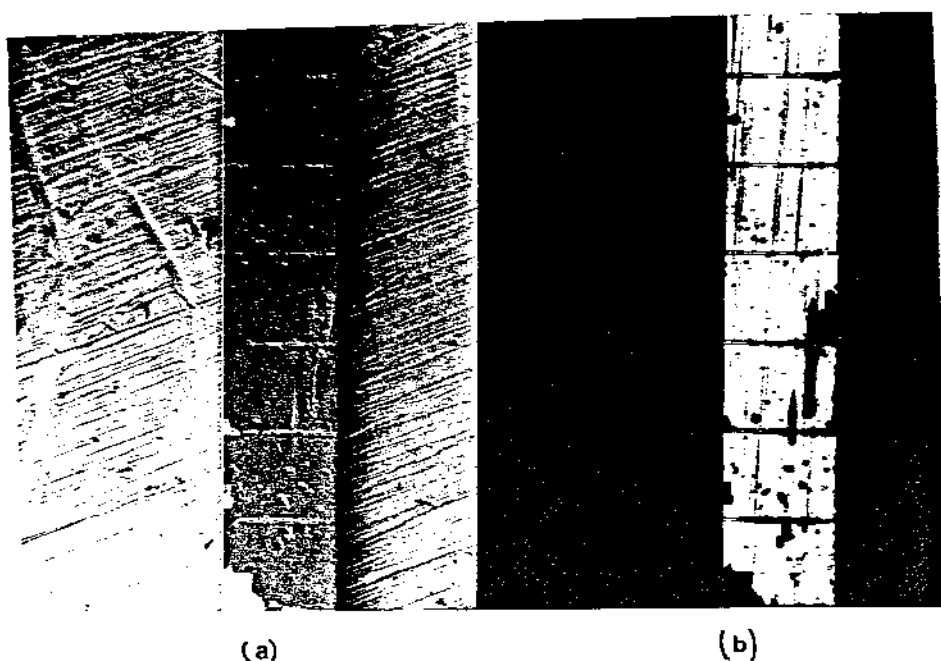


Fig. 27

Imagem da superfície (a) e da junção P/N (b) (EBIC) da amostra da foto 26.

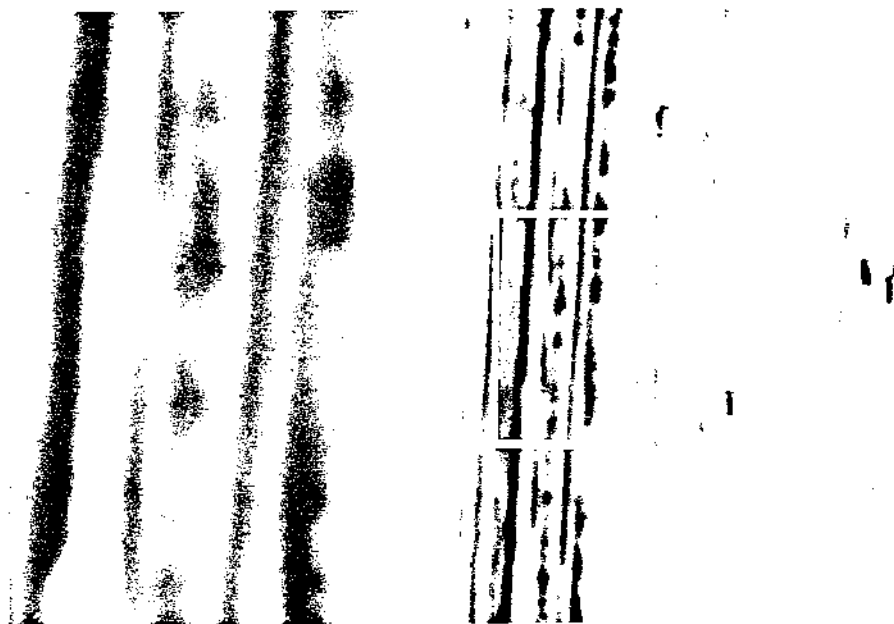


Fig. 28

Imagem EBIC da região DM (área marcada e ampliada por um fator 4 à esquerda) onde foram feitas medidas. I(v) (V. texto) .

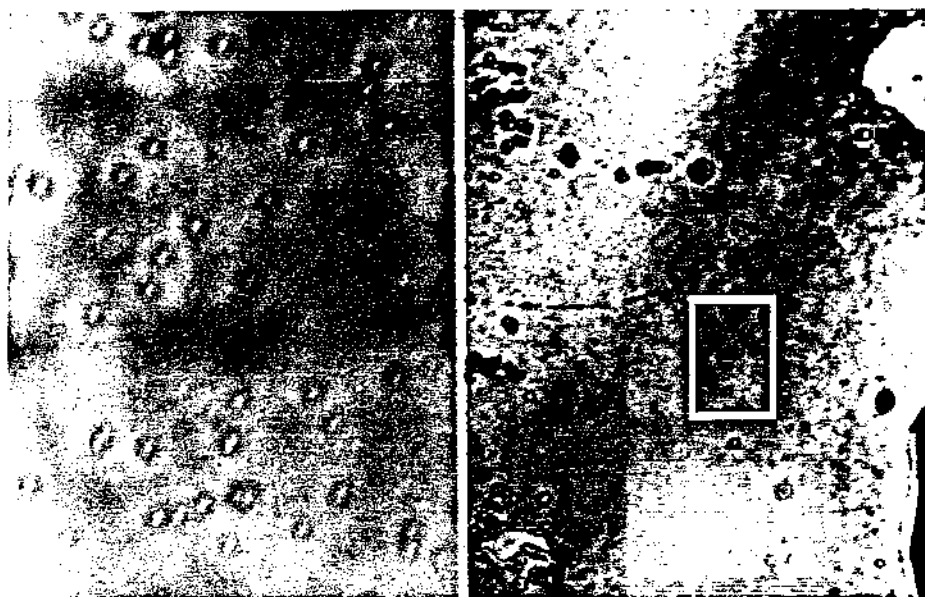


Fig. 29

Imagem EBIC da região LD (área marcada e ampliada por um fator 7 à esquerda) da amostra da foto 28.

fit" (Região DM) e outra livre destes defeitos (Região LD). Estas regiões estão separadas por uma distância de aproximadamente 2mm. As áreas marcadas à direita, nestas fotos, aparecem ampliadas por um fator 4 na figura 28 e por um fator 7 na figura 29, de modo que, em ambos os casos, a imagem da esquerda corresponde a áreas de aproximadamente $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$, sendo idênticas nas duas fotos.

Medidas da corrente de curto-circuito (I_{sc}), em função da potência absorvida ($P_{abs.}$), realizadas sob iluminação de elétrons, nas regiões LD e DM, são mostradas na figura 30.

Na região livre de discordâncias (LD), observa-se uma dependência linear até 1000 mW/cm^2 , ao passo que, para a região DM, temos um desvio da linearidade já a potências da ordem de 300 mW/cm^2 . Este é um comportamento típico de dispositivos fotovoltaicos com resistência série (R_s) elevada[5], e que apresentam um desvio de linearidade, quando submetidos a vários sóis de iluminação ($AM1 \approx 100 \text{ mW/cm}^2$ de potência incidente).

As figuras 31 e 32 mostram a característica eletrovoltaica $I(v)$ medida em ambas as regiões à potência absorvida de 180 mW/cm^2 e a 930 mW/cm^2 , respectivamente. À potência mais baixa, não existe diferença significativa entre as duas curvas já que o nível de iluminação é inferior àquele a partir do qual as curvas da figura 30 começam a divergir.

Entretanto, a 930 mW/cm^2 , enquanto a região LD exibe uma característica típica de um bom diodo, a curva $I(v)$ da região DM não satura para baixos valores de tensão, ou seja, a corrente de curto-circuito não mais corresponde à corrente de iluminação (I_l), uma indicação da existência de fatores de perda na região DM.

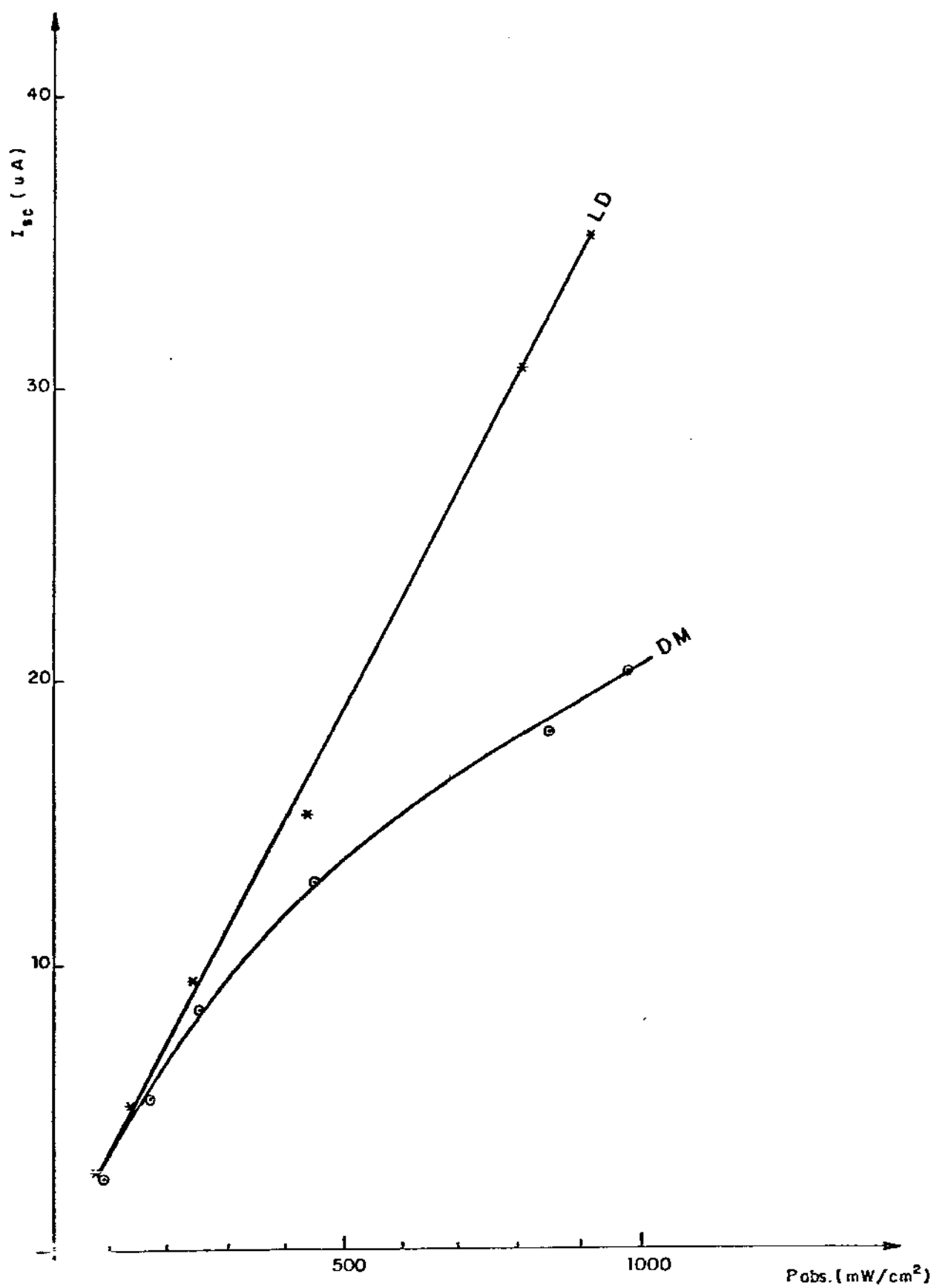


Fig.30

Corrente de curto-circuito (I_{sc}) em função da potência absorvida (P_{abs}) nas regiões LD e DM.

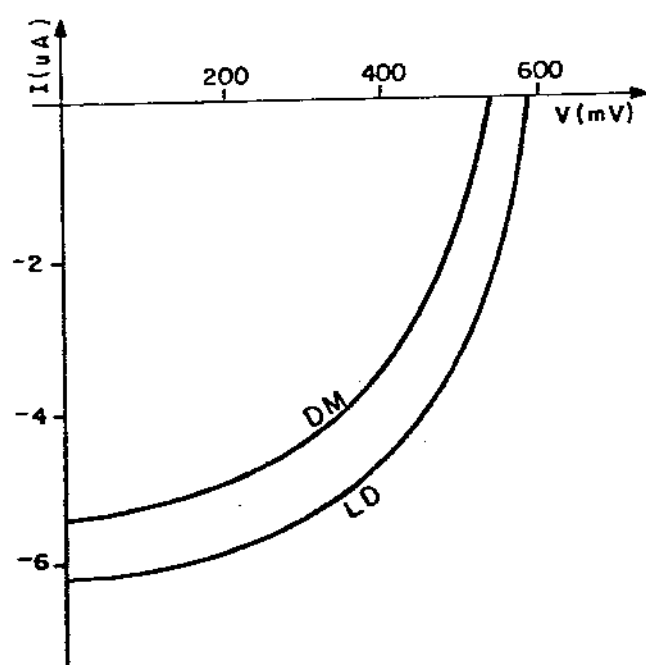


Fig.31

Característica Eletrovoltaica $I(V)$ das regiões
LD e DM obtida a $P_{abs.} = 180 \text{ mW/cm}^2$

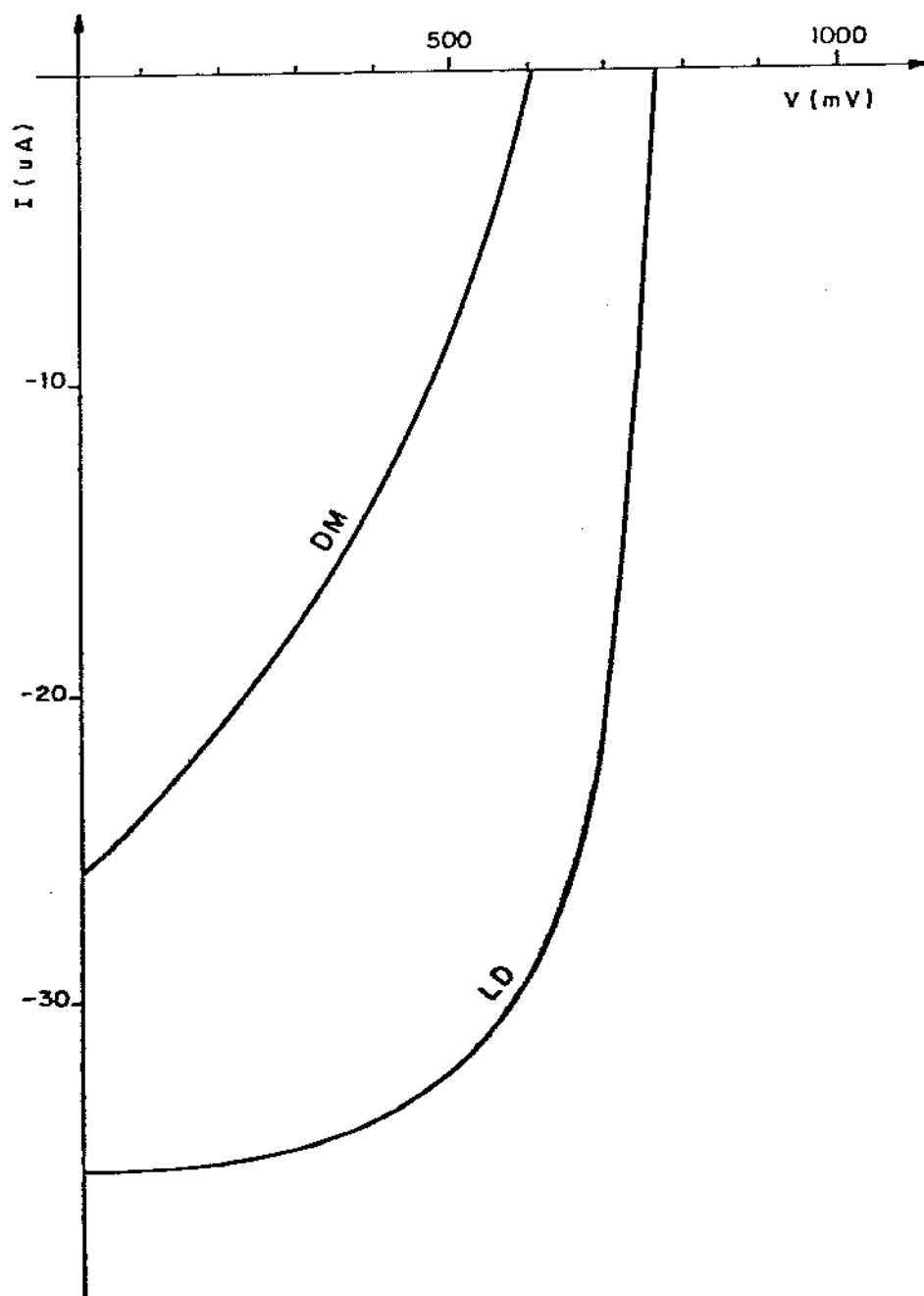


Fig.32

Característica $I(v)$ das regiões LD e DM a $P_{abs.}=930 \text{ mW/cm}^2$

Na realidade, a resistência série de dispositivos com junção P/N (p.ex., células solares, diodos laser, etc..) é uma idealização das perdas elétricas dissipativas internas, incluindo, por exemplo, os contactos ôhmicos, as interfaces metal/semicondutor e/ou semicondutor/semicondutor e, no presente caso, defeitos internos propriamente ditos.

Evidentemente, no que se refere às regiões LD e DM, todos os fatores de perda são idênticos de modo que as diferenças existentes entre as características destas regiões se devem essencialmente à presença das discordâncias tipo "Misfit". Fica, portanto, demonstrado que as discordâncias que aparecem nas figuras 26, 27 e 28, aumentam localmente o valor da resistência série do material.

Este é um resultado extremamente importante, não somente no que se refere à caracterização dos defeitos em si, mas, principalmente, por evidenciar a inadequação de métodos de análise convencionais.

No primeiro caso, o aumento da resistência série em regiões que contêm uma alta densidade de discordâncias, revela uma característica deste tipo de defeito que, inclusive, pode ser utilizada na interpretação de fenômenos associados à movimentação de defeitos puntiformes ("Point Defects"), na região adjacente a uma linha de discordância, assistidos pela dissipação de energia que ocorre nestes locais.

Por outro lado, a determinação da resistência série é um procedimento usual de caracterização de semicondutores, já que este parâmetro influencia fortemente o comportamento de vários dispositivos (p.ex., a resistência série de uma célula solar deve ser minimizada para garantir uma melhor eficiência de conversão de energia).

Uma medida convencional (macroscópica) de R_s , em amostras do tipo

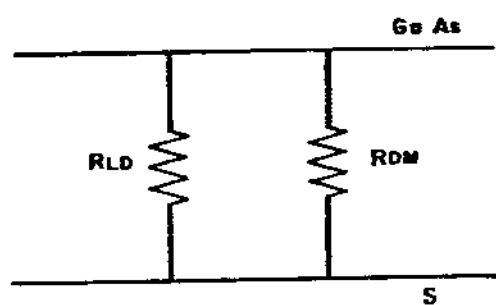


Fig. 33

Esquema representando as regiões LD e DM através dos resistores R_{LD} e R_{DM} .

da aqui analisada, não deve apresentar anomalia alguma, uma vez que a corrente elétrica vai fluir normalmente através das regiões boas do dispositivo, ou seja, como as regiões LD e DM formam um arranjo (elétrico) em paralelo, a contribuição desta última para a resistência total da amostra é praticamente desprezível, muito embora estejam ocorrendo, justamente ali, perdas significativas que podem mesmo causar uma degradação do dispositivo.

A figura 33 ilustra este argumento. Nela representamos as regiões LD e DM através dos resistores R_{ld} e R_{dm} em um arranjo paralelo, conectando a superfície da amostra (camada GaAs(P)) ao substrato. Medidas macroscópicas convencionais determinam a resistência equivalente R_{eq} do circuito da figura 33, ou seja:

$$1/R_{eq} = 1/R_{ld} + 1/R_{dm}$$

Todavia, se $R_{dm} \gg R_{ld}$, então o termo $1/R_{dm}$ é desprezível frente a $1/R_{ld}$, de modo que,

$$1/R_{eq} \cong 1/R_{ld}$$

e, portanto,

$$R_{eq} \cong R_{ld}$$

Deste modo, o fato de existir na amostra uma região (ou várias regiões) de alta resistência elétrica não é detectado a partir de medidas usuais de resistência série.

Outro aspecto interessante, relacionado com as discordâncias "Misfit", pode ser observado através da análise CL, como mostram as figuras 34 e 35 da amostra A-80.

A figura 34 mostra a imagem CL correspondente à emissão do GaAlAs (30% Al) obtida a $\lambda = 0.64 \mu m$, sendo provavelmente proveniente da primeira camada desta estrutura. Imagem CL (Fig. 35) da camada de GaAs

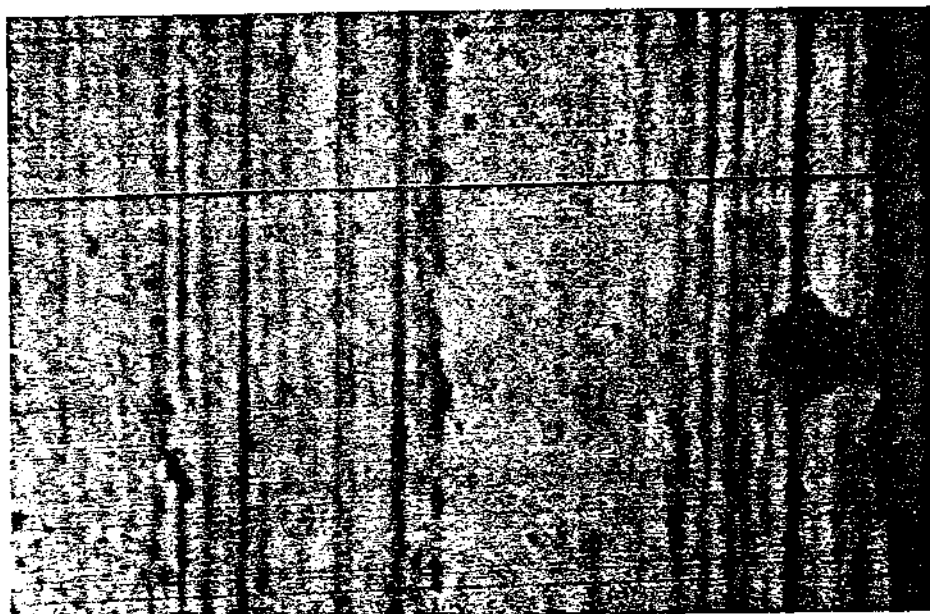


Fig. 34

Imagem CL ($\lambda \approx 0,64\mu\text{m}$) da amostra A-80.



Fig. 35

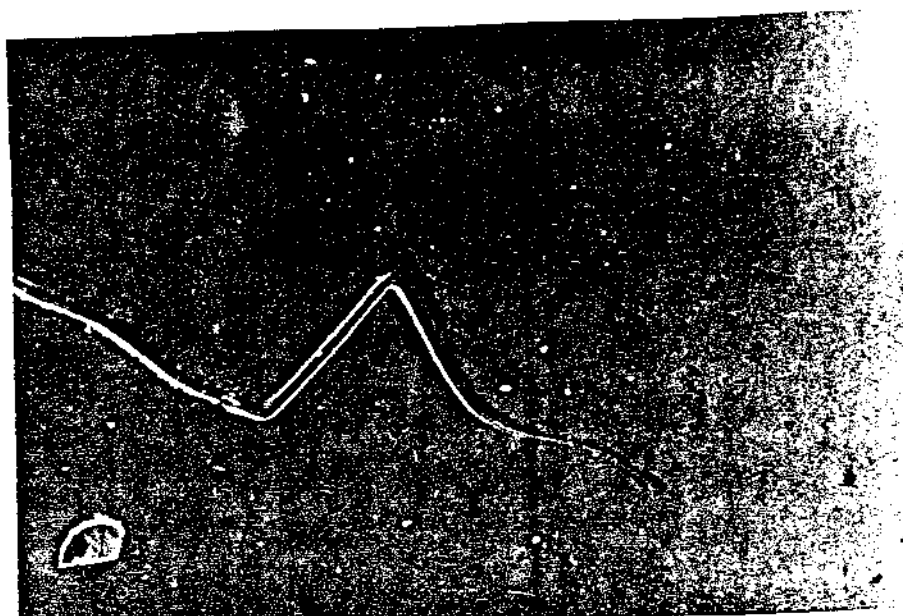
Imagem CL ($\lambda \approx 0.82\mu\text{m}$) da amostra A-80.

(5% de Al), obtida a $0.82 \mu\text{m}$, sobre a mesma região da amostra, revela, com maior clareza, os defeitos observados na imagem (Fig.34) da camada inferior, evidenciando a sua localização nesta segunda camada. Referência à Fig.8-Cap.III, serve como justificativa para o fato de considerarmos a imagem da Fig.34 proveniente da 1a. camada, já que as discordâncias se formam na interface GaAlAs/GaAs.

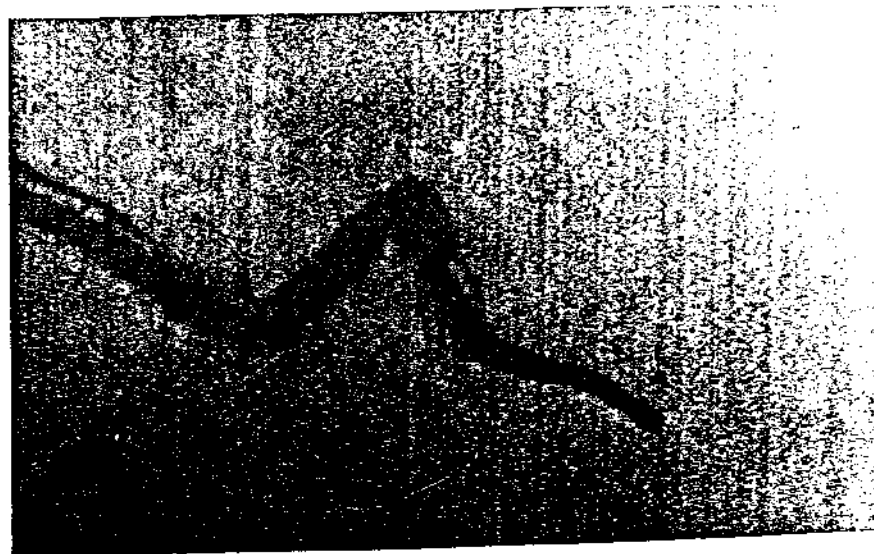
Em oposição à figura 34, a imagem da liga de menor teor em Al (Fig.35), além de mostrar os defeitos mais espessos, resultado da acumulação de impurezas na linha de discordâncias, que ocorreu nesta camada e não na inferior, revela uma variação da emissão CL na parte central da foto. Este aumento da intensidade CL é semelhante ao descrito na secção anterior para o caso de uma discordância que atravessa as camadas crescidas, ocorrendo também devido à formação de uma região depletada de impurezas na parte da amostra livre (ou com menor densidade) de defeitos.

O arranjo de discordâncias das figuras 34 e 35 corresponde ao padrão uni-direcional descrito no Cap.III-sec.10 (veja Fig.10-III). Evidentemente, no presente caso, os defeitos não foram introduzidos de modo controlado, constituindo, portanto, um aspecto altamente prejudicial para o funcionamento do dispositivo.

As figuras 36-a,b,c mostram a imagem da superfície (a) e CL das camadas de GaAlAs (b) e GaAs (c) da amostra A-95, que tem, essencialmente, a mesma estrutura da A-80, exceto pelo fato de ser não dopada e de a 2a camada ser GaAs puro, com aproximadamente $0.5 \mu\text{m}$ de espessura. Este último item somente muda um pouco a posição do pico de emissão, que ocorre em $\lambda = 0.84 \mu\text{m}$ neste caso, ao passo que o primeiro diminui a probabilidade de existência da zona de depleção em torno



a



b



c

Fig.36

Imagem da superfície (a) e CL da camada de GaAlAs (b) e da camada de GaAs (c) da amostra A-95.

dos defeitos.

Imagem da camada de GaAlAs (Fig.36-b), que, neste caso, deve corresponder à luz, em sua maior parte, gerada na camada superior (3a. camada), mostra a ausência da linha de discordância, que aparece na emissão da camada de GaAs (Fig.36-c), localizando-se, portanto, no interior desta camada e, como no exemplo anterior, nas proximidades da 1a. interface GaAlAs/GaAs. Embora, também neste caso a dimensão da discordância indique a existência de precipitação de impurezas, não é possível notar uma variação de contraste na região adjacente, provavelmente devido à baixa concentração de dopantes neste crescimento.

Observação da camada de GaAs, em outra região da amostra A-95 (Fig.37, CL a $\lambda = 0.84 \text{ um}$), revela detalhes do padrão de discordâncias e DSD não observados nas fotos anteriores.

Ao lado esquerdo da foto 37 temos um defeito (d1) cuja dimensão, resultado da segregação de impurezas, é similar aos que aparecem nas imagens anteriores. Uma coleção de DSD (d's) aparece distribuída nesta imagem, que revela também uma variação forte de contraste entre as regiões de maior/menor densidade de defeitos. Entretanto, o aspecto mais interessante desta imagem relaciona-se com os DSD's que aparecem do lado direito da Fig.37 e que, em sua maioria, parecem dar origem a uma série de discordâncias (D2-D9) tipo "Misfit".

Estes DSD's são, muito provavelmente, discordâncias que penetram através das camadas crescidas e que, devido ao "Mismatch" da interface GaAlAs/GaAs, são forçados a mudar de direção, tornando-se discordâncias tipo "Misfit" (Fig.10-Cap.III). Como vimos no Cap.III, o plano (111) da estrutura cristalina do GaAs é um plano de escorregamento bastante favorável ao deslocamento destes DSD's que atravessam as ca-

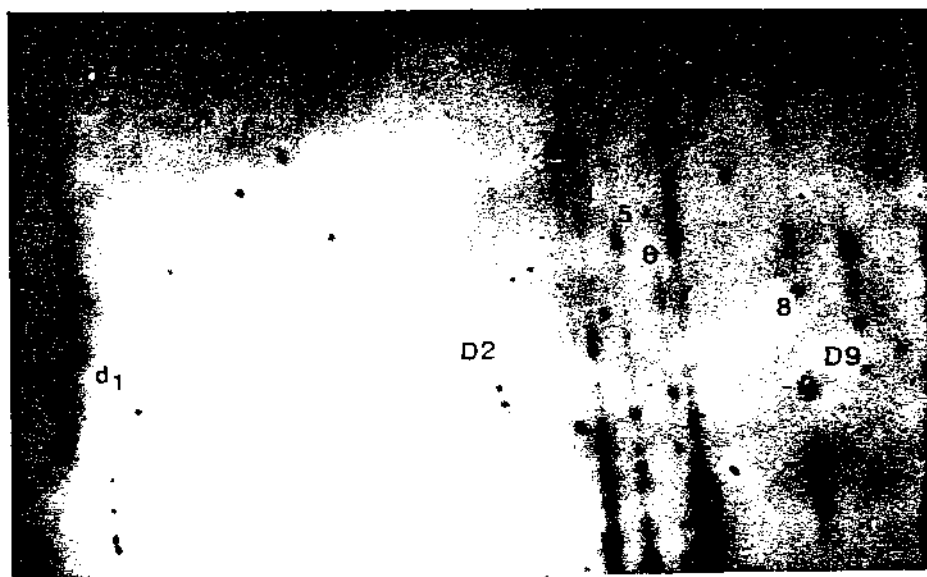


Fig. 37

Imagem CL($\approx 0.84 \text{ m}$) de outra região da camada GaAs da amostra A-95.



Fig. 38

Imagem EBIC mostrando DLD'S na faixa de contacto de um dispositivo laser.

madadas crescidas, ao passo que as discordâncias "Misfit" formadas devem estar contidas no plano (100), que é o plano de crescimento e, no presente caso, alinhadas perpendicularmente à superfície de clivagem da amostra, ou seja, na direção (100). Os defeitos relacionados acima têm severas implicações no processo de degradação de dispositivos semicondutores, como veremos nas secções seguintes.

V- DISCORDÂNCIAS EM LASERS SEMICONDUCTORES

No Cap.III, assim como nas secções anteriores deste capítulo, vimos vários exemplos de defeitos em camadas epitaxiais de GaAs e GaAlAs; Frequentemente, estes defeitos são genericamente referidos como DSD (Dark Spot Defects) por constituírem centros de recombinação não-radiativa para os portadores em excesso, produzindo imagens EBIC, e também CL, caracterizadas por pontos escuros imersos em uma região de intensidade (usualmente) uniforme destes sinais.

No caso particular de lasers semicondutores com estrutura do tipo contacto de faixa (Fig.14-IV), é comum o aparecimento de um defeito similar, em formato de linhas negras que atravessam a faixa de contacto ("Stripe"). A figura 38 ilustra estas "Dark Line Defects" (DLD) em um laser semiconductor cujo contacto metálico superior (P+) foi removido para permitir esta imagem EBIC.

Cinco DLD's aparecem na região do "Stripe", duas formando um ângulo de 45° com relação à faixa de contacto e as demais perpendiculares à borda da faixa. Estas últimas são orientadas na direção cristalo-

lográfica $\langle 110 \rangle$ (direção normal às faces de clivagem da amostra), ao passo que as primeiras estão na direção $\langle 100 \rangle$. Orientação definida é uma característica deste tipo de defeito. $\langle 110 \rangle$ DLD's ocorrem com frequência nas vizinhanças da superfície de clivagem ("espelho") do dispositivo, como ilustram as duas DLD na parte direita da Fig.38.

Esta região do "Stripe" próxima do "espelho" é bastante susceptível à propagação de defeitos, já que, além da injeção de portadores temos a reflexão da luz na cavidade óptica, provocando uma dissipação extra de energia que pode ser absorvida pelos defeitos.

Devido à estreita relação existente entre este tipo de defeito e a degradação de dispositivos laser, as DLD têm sido objeto de estudos detalhados [18-23]. Por outro lado, embora exista uma concordância absoluta acerca da influência danosa deste tipo de defeito para o funcionamento de lasers semicondutores, a origem, natureza, e especialmente a propagação das DLD's tem produzido resultados diversos que podem ser resumidos da seguinte forma:

a- Microscopia Eletrônica de Transmissão (M.E.T.) revelou [24-26] que as DLD's são arranjos ("Networks") de discordâncias, e "Loops" de discordâncias ("dislocation loops") alinhados na direção $\langle 100 \rangle$, tendo sido proposto um mecanismo de "Climb" para o crescimento destas $\langle 100 \rangle$ DLD.

b- Desenvolvimento de $\langle 110 \rangle$ DLD ocorre em amostras deformadas, mesmo sob condições de baixa excitação [29] óptica, ou em lasers deformados uni-axialmente e submetidos à polarização direta [27] (condição usual de operação). Neste caso, a movimentação de discordâncias por "Glide",

no campo de tensões da deformação, parece ser o mecanismo mais provável para a propagação destes defeitos [20].

De qualquer forma, independentemente do tipo de DLD formado, a injeção de portadores, que ocorre fundamentalmente na região do "Stripe", é um fator importante tanto para a formação, como para o crescimento destes defeitos [27], assim como a relação existente entre as DLD's formadas e os DSD's nativos, originários do substrato e/ou camadas epitaxiais.

Esta relação entre DLD e DSD foi constatada através de estudo rigoroso [28], envolvendo ataques químicos seletivos para a revelação de "Etch Pits", sendo que, em muitos casos [24], os DSD's nativos originaram discordâncias que se propagaram através das camadas crescidas, ocasionando as DLD's na região do "Stripe" (Fig.37-sec.iv e sec.vi).

Por outro lado, como vimos no Cap.III, a presença de discordâncias mistas (componentes em cunha e em parafuso) com propagação assistida por forças elásticas resultantes do "mismatch" das camadas, ou das tensões originadas pela presença do SiO₂ empregado para a definição do contacto de faixa, pode induzir à formação das DLD's nas proximidades da junção P/N, onde temos também a presença de forças elétricas. Na secção seguinte, discutimos, em maior detalhe, os problemas causados pelo SiO₂, sua influência na propagação de defeitos e consequentemente na degradação dos dispositivos.

vi- Tensões relacionadas com o óxido- SiO₂

Como vimos no capítulo IV (veja Fig.13-IV), a deposição de SiO₂ e posterior abertura de uma janela para a formação do contacto de faixa é uma etapa do processamento que pode causar problemas posteriores no dispositivo.

Isto ocorre essencialmente devido às diferenças entre o coeficiente de dilatação do óxido e do semicondutor. Como resultado, temos variações do índice de Refracção causadas pelo efeito deste Campo de Tensões no semicondutor, na região adjacente à janela do SiO₂.

O campo de tensões no semicondutor, que vai se traduzir em regiões de dilatação e outras de compressão da rede, depende fundamentalmente da espessura do óxido depositado, da largura da janela e da posição (profundidade) dentro do material. Deformações superiores a 10^{-4} (Dilatação/Compressão volumétrica) são esperadas [28], a profundidades da ordem de 2 μm (posição da região ativa), a partir da interface SiO₂/GaAs, ocasionando redução da constante dielétrica da região ativa de aproximadamente 10^{-2} [28]. Este efeito pode, inclusive, ser empregado de modo controlado para a "construção" de um guia de ondas, baseado nas propriedades elásticas do material (Efeito Fotolástico) [28]. No presente caso, entretanto, a existência de regiões deformadas acarreta prejuízo para o desempenho dos lasers semicondutores.

A figura 39 mostra os cálculos [29] da dilatação (compressão) de volume induzida na camada ativa (profundidade $\approx 2 \mu\text{m}$) de um laser com "Stripe" de 20 μm . As setas, nesta figura, indicam a posição de máxima dilatação, que ocorre nas bordas do "stripe", e que se traduzem em

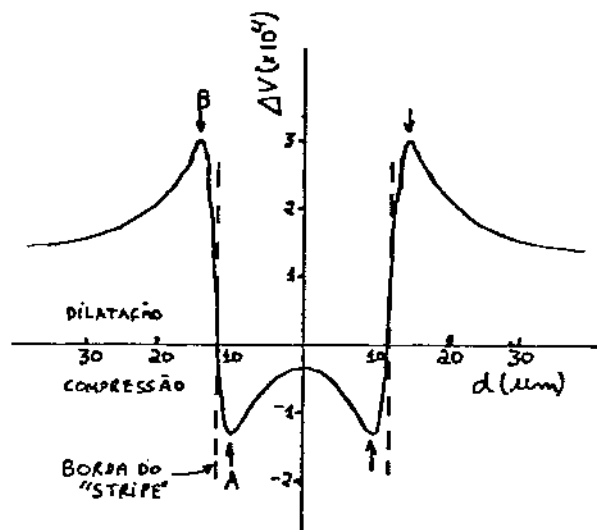


Fig. 39

Diagrama mostrando a dilatação (compressão) de volume induzida por um filme de SiO₂ na superfície de GaAs. Ref. [29].

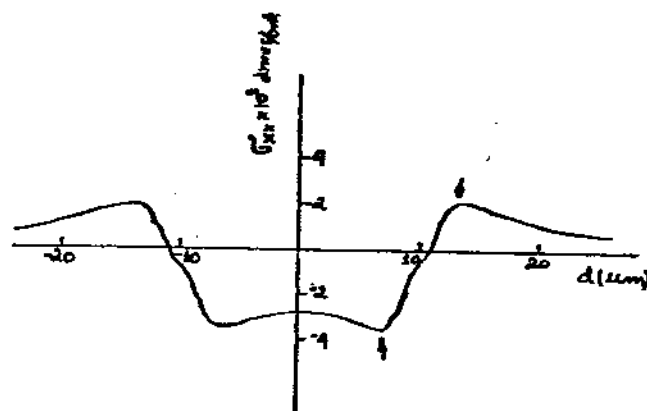


Fig. 40

Campo de tensões σ_{xx} no semicondutor (GaAs).

bandas escuras paralelas a este, visíveis através de Fotoluminescência [29] e também por EBIC. Na figura 40 [29] temos o campo de tensões σ_x no semiconductor na região imediatamente abaixo da janela do óxido.

Na tentativa de confirmar experimentalmente os cálculos das figuras 39 e 40, Kirkby et al [29] construíram um modelo em plástico (6mm de espessura), simulando a presença da janela do óxido através de forças mecânicas aplicadas em um pequeno degrau da superfície. Iluminando-se este modelo com luz polarizada, o campo de tensões induzido pela força aplicada pode ser observado, resultando em um padrão similar ao previsto teoricamente (Figs. 39 e 40).

Observações realizadas neste trabalho confirmam estas previsões, tendo sido possível detectar o efeito do campo de tensões em amostras reais (Fig.41).

Nesta figura, temos a imagem da superfície de clivagem ("espelho") de um laser que foi submetido a um ataque químico para revelação das camadas epitaxiais. A solução química utilizada tem como característica fundamental atacar preferencialmente as regiões tipo P, de modo que o "degrau" formado permite "revelar" as interfaces P/N, P/u (não dopado) e mesmo P+/P.

As interfaces das camadas aparecem indicadas na foto 41, assim como as bordas da janela do óxido, que foi removido na região central para permitir a difusão de Zn e a deposição do contacto metálico. O metal é visível, tanto na parte central, onde está em contacto com o semiconductor, como sobre a superfície do SiO₂ não removido, no restante da amostra. O detalhe mais interessante desta foto são os semi-círculos escuros que aparecem sob as bordas da janela do óxido.

Estes semi-círculos, com um raio de aproximadamente 1 μ m, são re-

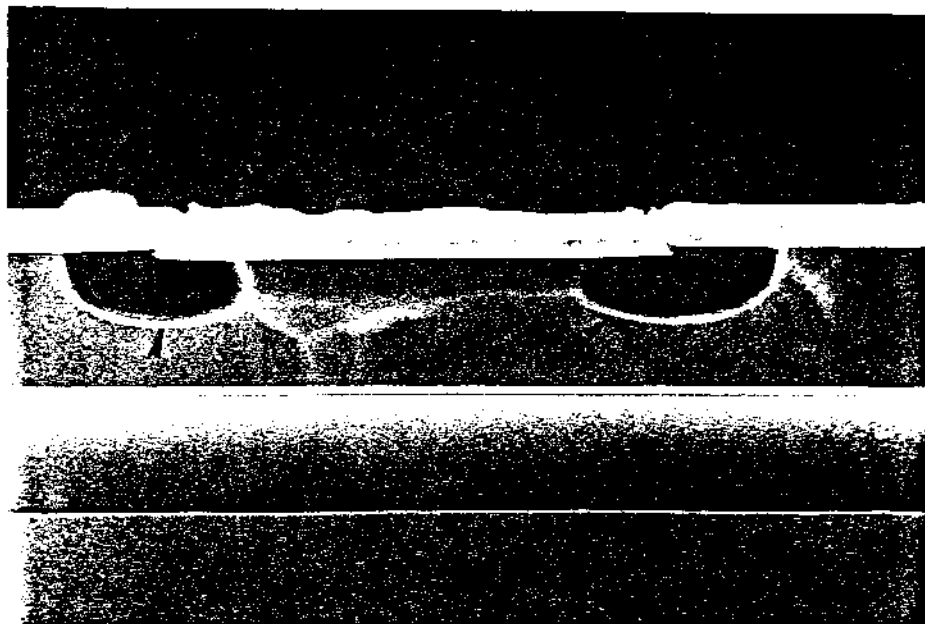


Fig. 41

Imagem da superfície de clivagem de um laser mostrando a difusão anômala e as camadas epitaxiais.

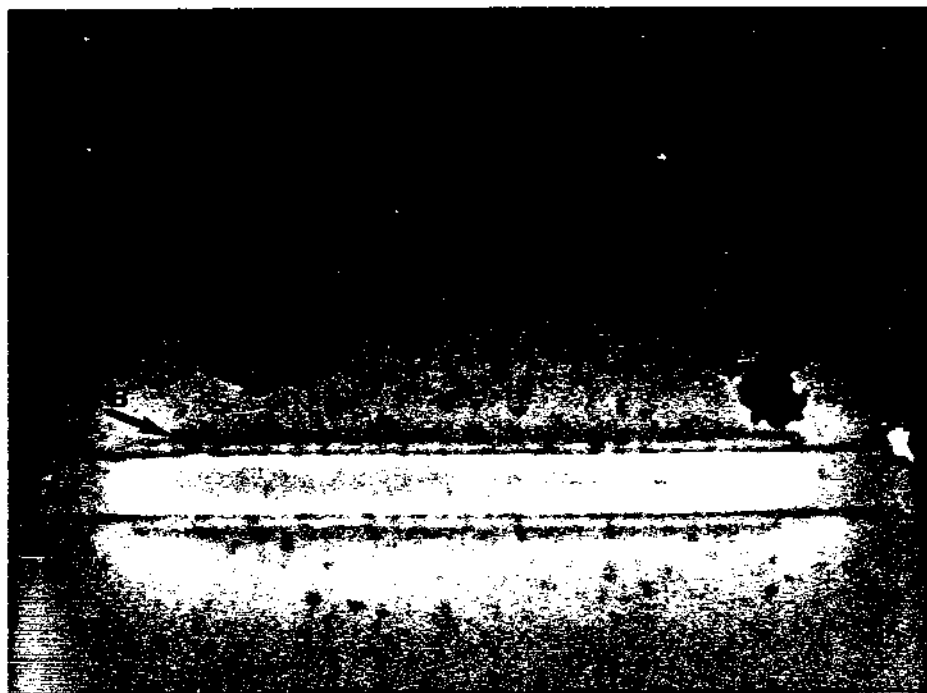


Fig. 42

Imagem EBIC mostrando bandas de tensão na região externa da faixa de contacto.



Fig. 43

Imagem EBIC de bandas de tensão na região interna da faixa de contacto.

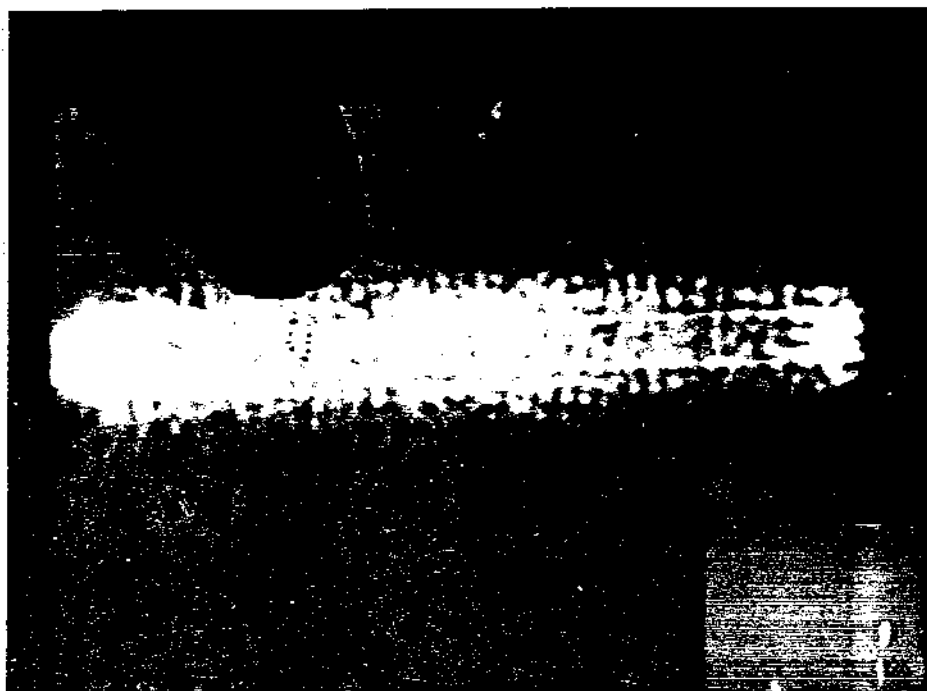


Fig. 44

Degradação em torno da faixa de contacto.

giões fortemente dopadas com Zn (P+), resultantes do processo de difusão. Como mostram as figuras 39 e 40, a região deformada, imediatamente abaixo da interface SiO₂/semicondutor, foi ocupada pelos átomos de Zn, revelando um contorno que deve reproduzir, aproximadamente, a dilatação da rede, ocasionando um perfil de difusão anômalo, muito embora seja também possível identificar na foto 41 a frente de difusão esperada para a geometria da amostra, ou seja, a presença de dopantes na região interna da janela.

A diferença marcante de contraste entre a região de difusão anômala (semi-círculos) e a normal (interior da janela) indica qualitativamente, a maior concentração de dopantes na primeira, sendo inclusive bastante visível a fronteira de separação P+/P entre os semi-círculos e a região onde a difusão ocorreu normalmente.

A profundidade de difusão na região anômala é maior que na parte central e este fato deve estar relacionado com o maior coeficiente de difusão na posição dos semi-círculos, uma vez que, ali, os átomos de Zn encontram uma rede cristalina de maior espaçamento.

Os resultados da figura 41 são, portanto, uma confirmação experimental direta do modelo de Dilatação/Compressão associado às tensões na interface óxido/semicondutor [29].

Outra evidência da perturbação causada pelo óxido em dispositivos laser do tipo contacto de faixa pode ser observada nas fotos 42-44. As figuras 42 e 43 mostram um padrão EBIC característico de deformação associada ao campo de tensões do óxido, que consiste em bandas (indicadas pelas setas) correndo paralelamente às bordas da janela.

Estas bandas, que podem ser observadas também por Catodoluminescência [30] e mesmo Fotoluminescência [31], correspondem exatamente às

posições de máximo/mínimo das curvas de dilatação/compressão da Fig.40. Na Fig.42, as bandas estão posicionadas na parte externa do "stripe", devendo portanto estar associadas à região de máxima dilatação da rede. Neste caso, estas bandas devem ser resultantes da segregação de átomos de impurezas, que ocupavam posições intersticiais da rede, nas vizinhanças da janela.

Por outro lado, na Fig.43, as bandas aparecem na região interna do "stripe", correspondendo à posição de máxima compressão da rede. Neste caso, postula-se a acumulação de defeitos do tipo Vacância, que tendem a ocupar as regiões de menor espaçamento da rede.

Deste modo, as posições das bandas observadas nas imagens EBIC das fotos 42 e 43, correspondem às regiões de máxima compressão e dilatação da rede, induzidas pela abertura da janela no óxido, fornecendo comprovação experimental bastante direta do efeito do campo de tensões, conforme descrito pelo modelo teórico de Kirkby et al [29].

Defeitos ocupando posição intersticial, ou mesmo substitucional, como no caso de átomos de dopantes, movem-se para posições de máxima dilatação, enquanto defeitos do tipo vacâncias tendem a se dirigir para as regiões comprimidas da rede. O mecanismo responsável por esta migração de defeitos é a recombinação não-radiativa dentro do campo de tensões elástico. A região do "stripe" é especialmente propícia a esta movimentação de defeitos pois está submetida a forças elétricas, devido à corrente de injeção, que promove a energia necessária para a "liberação" de defeitos, e forças elásticas associadas ao campo de tensões do óxido.

É interessante notar que, nas fotos 42 e 43, a região em torno do "stripe" apresenta um sinal EBIC mais intenso que no restante do dis-

positivo, indicando ser esta a região da qual saíram os defeitos que se acumularam nas bandas observadas. Este efeito é bastante pronunciado na figura 44, que apresenta uma região clara com aproximadamente 40 μ m de largura, que se estende por toda a amostra, sendo, de certa forma, "focada" nas extremidades, próximo da superfície de clivagem (veja também Fig.42).

Embora não seja possível observar, com nitidez, as bandas do óxido na figura 44, esta revela, mais claramente, as regiões de onde aparentemente saíram os defeitos, já que é possível identificar pontos discretos bem definidos com alto sinal EBIC, ao contrário das fotos 43 e 42, onde a região clara é mais uniforme. Finalmente, o fato de a região clara diminuir de largura nas vizinhanças do espelho deve ter relação com a dissipação extra de energia nestes locais, já que, além do campo de tensões e da injeção de corrente, as vizinhanças da superfície de clivagem suportam uma potência óptica em excesso, devido à reflexão interna da luz nestes locais.

Em resumo, nesta secção, vimos distintos exemplos da influência do SiO₂ sobre lasers semicondutores, tendo sido discutido não somente a perturbação direta causada pelo campo de tensões na rede do material, conforme evidenciada pelos resultados da Fig.41, que mostraram pela primeira vez a anomalia da frente de difusão, como o efeito indireto relacionado com a movimentação de defeitos nativos e a formação das bandas ao longo da borda da janela do óxido. Como veremos na secção seguinte, estes efeitos são de grande importância para a degradação de dispositivos optoeletrônicos.

vii- DEGRADAÇÃO EM LASERS SEMICONDUCTORES

Nas secções anteriores deste capítulo, assim como nos capítulos II, III e IV, vimos inúmeros exemplos de defeitos em materiais semicondutores que limitam ou mesmo inviabilizam a aplicação de dispositivos eletrônicos.

Muitos destes defeitos são "macroscópicos" (capIII-13 e sec.ii deste capítulo), ocorrendo frequentemente na superfície do material, de modo que, usualmente, as áreas ocupadas por estas imperfeições são imediatamente descartadas para a fabricação de dispositivos. Por outro lado, os defeitos microscópicos internos são muitas vezes resultantes de diversos processos a que foi submetido o material, e mesmo, em alguns casos, embora oriundos de defeitos nativos, ocasionados pela própria operação do dispositivo.

Nosso objetivo nesta secção é , levando em conta o Tempo de Vida útil das amostras e basicamente a Origem/Movimentação dos defeitos internos (segundo padrão observado por M.E.V.) , procurar estabelecer o(s) mecanismo(s) que expliquem o Processo de Degradação dos dispositivos.

Analizamos uma série de amostras representativas do dispositivo, desde o substrato de GaAs, submetido a tratamento térmico similar ao utilizado durante o crescimento LPE, uma monocamada da $Ga_{1-x}Al_xAs$ ($x \sim 0.3$) crescida sobre GaAs e assim sucessivamente até a estrutura completa de um dispositivo com 4 camadas. Além disto, com o objetivo de eliminar o efeito do óxido (veja secção anterior), alguns dispositivos foram fabricados sem a deposição de SiO_2 . A Tabela IV resume as

características principais das amostras aqui analisadas, inclusive dos dispositivos completos, cujo tempo de vida ficou em torno de 500 Hs..

A fig.45 mostra a imagem EBIC da amostra S-01, que após passar por tratamento térmico, sofreu deposição de uma fina camada de Au (espessura de 0.1 μm) para a formação de uma barreira Schottky que possibilita a formação da imagem EBIC. Medidas realizadas sobre esta foto indicaram uma densidade de DSD da ordem de $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, com defeitos variando em tamanho de 0.1 μm até aproximadamente 2.5 μm .

O histograma da fig.46 mostra a distribuição de DSD na amostra S-01 após o tratamento térmico. Evidentemente os defeitos maiores (> 1 μm) devem ser resultantes de decomposição térmica ou mesmo de outros defeitos "macroscópicos" já discutidos anteriormente (cap.III). Por outro lado, como a maior concentração de DSD ocorre em torno de 0.1 μm , é de se esperar que estes tenham origem em discordâncias [32], ou pelo menos em discordâncias "decoradas" por precipitação de impurezas.

A concentração de defeitos (DSD) diminui um pouco para amostras com 2 ou 3 camadas crescidas, mantendo-se todavia a níveis elevados, e acima da densidade de defeitos nativos presentes no substrato.

A fig.47 mostra a imagem EBIC da amostra S-02, com 2 camadas, que apresenta uma densidade de defeitos no intervalo $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$. É interessante observar, portanto, que muitos destes defeitos devem ter sido introduzidos durante o crescimento epitaxial, já que a concentração original nos substratos situa-se na faixa $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Outro ponto importante presente na foto 47 é a existência de algumas linhas (indicadas por setas) associadas aos DSD. Este fato é indicativo da presença de discordâncias do tipo 60° (cap.III), cujo ca-



Fig. 45
Imagem EBIC de DSD na amostra S-01.



Fig. 47
Imagem EBIC de DSD na amostra S-02. ML é uma "Meniscus line" e as setas indicam linhas negras associadas aos DSD (v.texto).

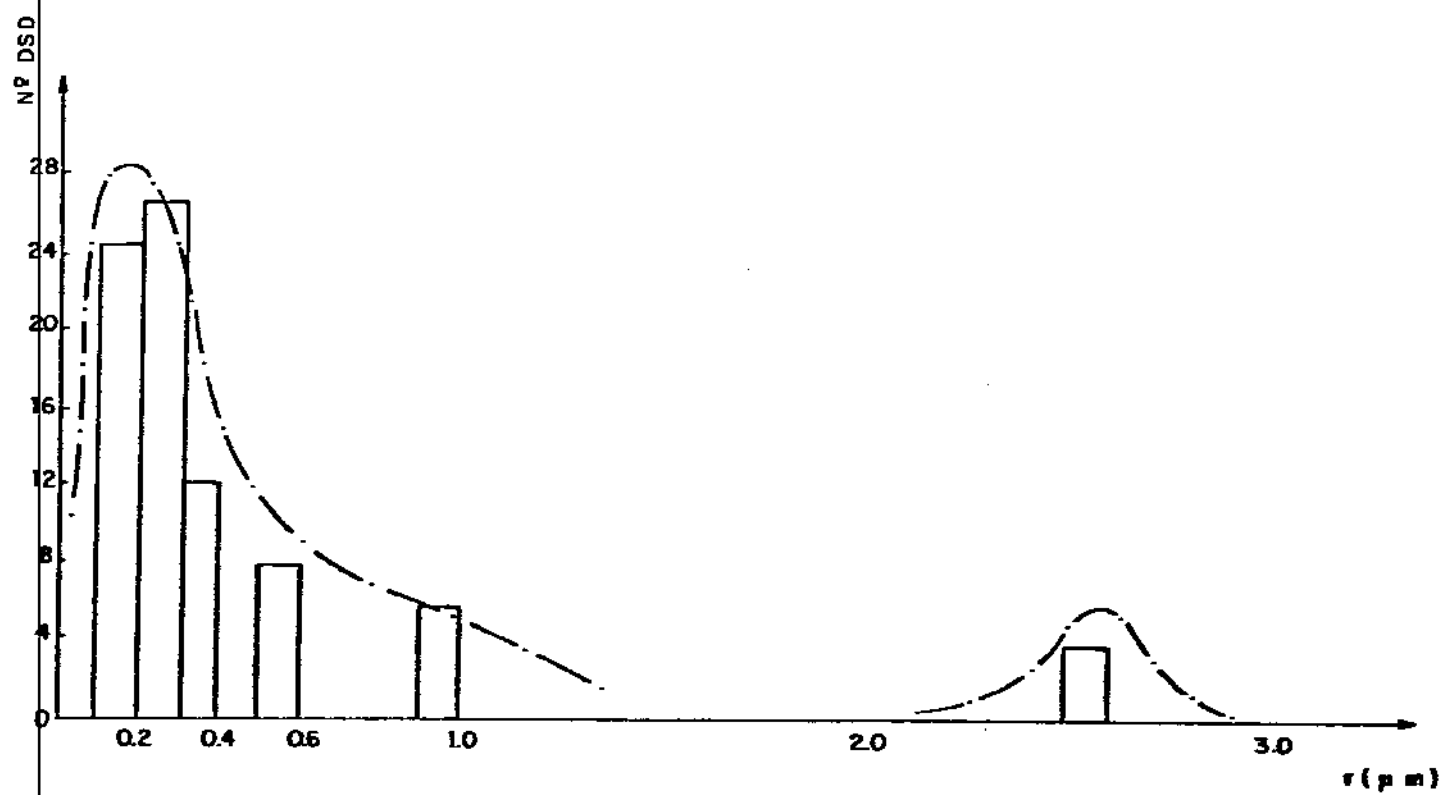


Fig. 46
Distribuição de DSD em função do tamanho.

roço é o DSD e que deixaram um traço ao se movimentarem (por "Glide") [33] no plano de escorregamento característico (plano (111)). A linha marcada ML nesta foto é uma "meniscus line".

Em resumo, os resultados das figuras 45-47 revela a existência de uma alta concentração de DSD nas amostras aqui analisadas.

Na tentativa de eliminar, ou pelo menos diminuir a densidade de DSD, analisamos amostras da série MB que foram crescidas adotando um procedimento particular de "atacar" o substrato utilizando a primeira solução do "bote" de grafite (cap.IV) como um "etchant". Deste modo, a 1a. solução (sub-saturada) "limpa" o substrato, eliminando boa parte dos defeitos nativos, deixando uma superfície nova para o crescimento subsequente, que é feito de modo usual.

Por outro lado, as amostras da série SO foram preparadas sem a deposição de SiO₂, de forma a evitar os efeitos associados a este (p. ex., Tensões, Difusão Anômala, etc.; veja sec.anterior).

As fotos 48 e 49 são imagens EBIC da amostra MB. De fato, a densidade de DSD diminui sensivelmente, não tendo sido observados estes defeitos na região externa da faixa de contacto ("Stripe"). Entretanto, dentro do "stripe" vemos uma DLD inclinada a 45° com relação à borda da faixa de contacto.

A imagem da fig.48 foi obtida a uma tensão de aceleração de 30 KV o que corresponde a uma penetração do feixe de aproximadamente 4 um (veja fig.4 cap.II). Mudando as condições do M.E.V. de modo a provocar maior dissipação do feixe nas proximidades da junção P/N, temos a foto 49 obtida a 15 KV (~1.0 um de profundidade).

Dois DSD que aparentemente dão origem à DLD aparecem com nitidez nesta foto. Além disto, um terceiro DSD que aparecia fracamente na

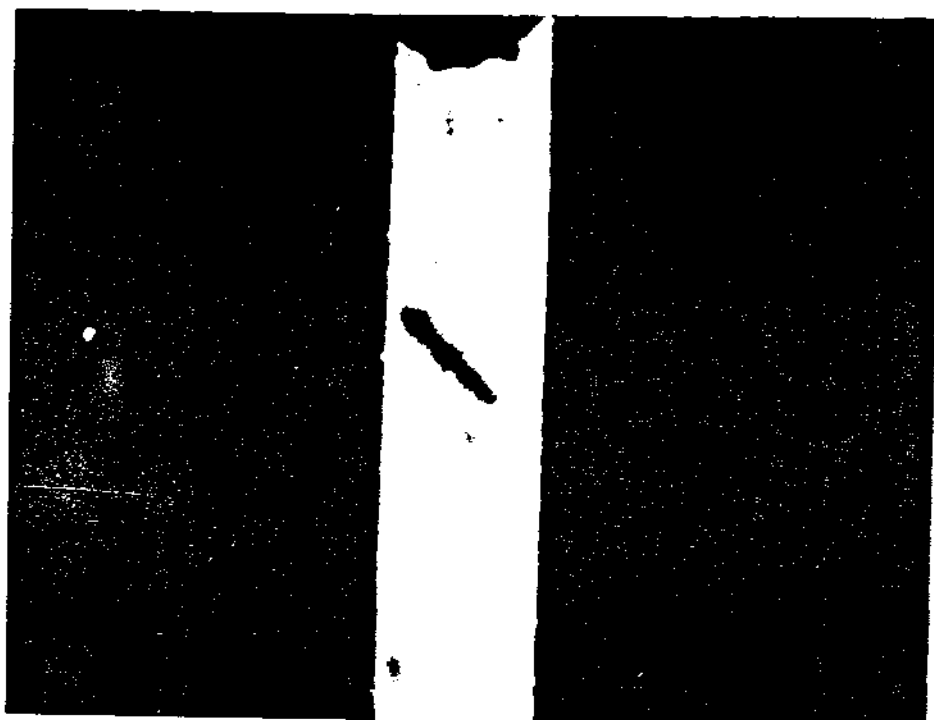


Fig. 48

Imagem EBIC (30KV) de uma DLD na faixa de contacto ("Stripe") da amostra MB.

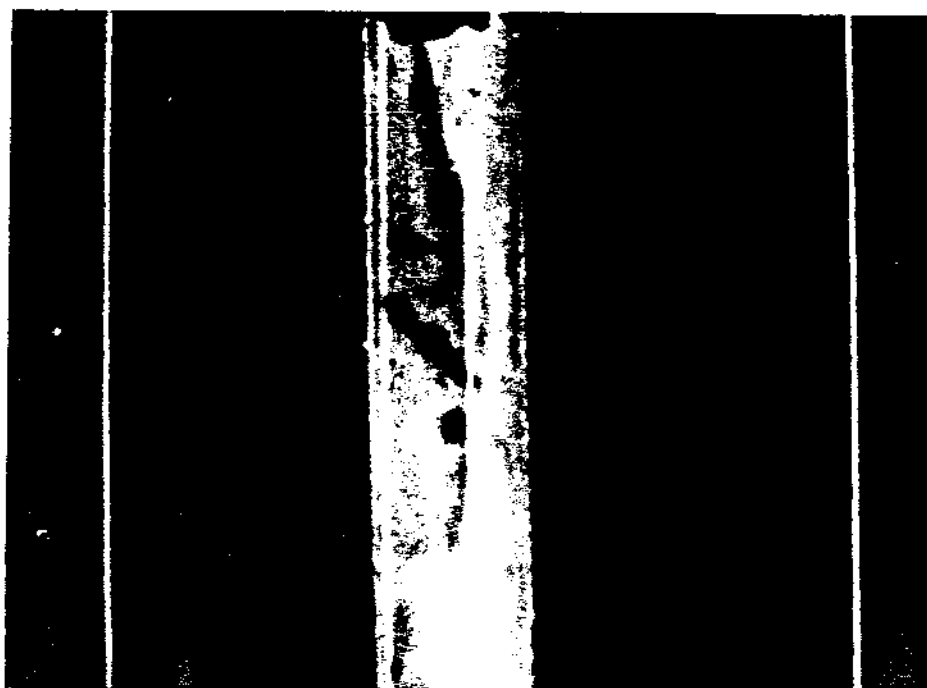


Fig. 49

Imagem EBIC da DLD da foto 48 obtida a 15 KV.

imagem anterior, é visto com maior clareza nesta foto. O fato das imagens destes defeitos ser mais nítida na fig. 49 do que na 48, indica estarem eles localizados nas vizinhanças da região ativa.

As fotos 50, 51 e 52 são imagens EBIC da amostra S0, obtidas a tensão de aceleração do feixe de 15 KV, 25 KV e 35 KV, respectivamente, correspondendo a penetração sucessivamente maior dentro da amostra.

Observação cuidadosa destas imagens mostra que muitos defeitos que aparecem nas fotos 50 e 51, localizando-se portanto nas proximidades da junção P/N, na realidade têm origem mais para o interior do cristal, provavelmente no substrato. Por exemplo, os 3 DSD que formam os vértices de um triângulo (indicados pela seta) são vistos com nitidez na foto 52, sendo provavelmente discordâncias que, tendo origem no substrato, penetraram através das camadas epitaxiais.

Por outro lado, a maior parte dos defeitos destas fotos, constituem-se de linhas negras, muitas delas unindo ou tendo origem em DSD, de modo similar ao que ocorre na imagem da DLD vista nas fotos 48 e 49. Evidentemente no presente caso trata-se de outro tipo de defeito, sem orientação definida, sendo que, devido à própria densidade elevada de DSD, o padrão torna-se bastante complexo, tanto em função da interação mútua entre defeitos, como em relação à penetração dentro do material. Em particular, a medida que as camadas inferiores vão sendo visualizadas (da fig. 50 para a 52), o padrão torna-se mais complexo, e uma área maior da amostra aparece coberta por defeitos extensos.

Este último aspecto constitui a diferença mais significativa entre as amostras MB (figs. 48 e 49) e as S0 (figs. 50, 51 e 52). Ao contrário, até certo ponto surpreendentemente, dispositivos fabrica-



Fig. 50

Padrão EBIC da amostra S.O. obtida a 15KV.

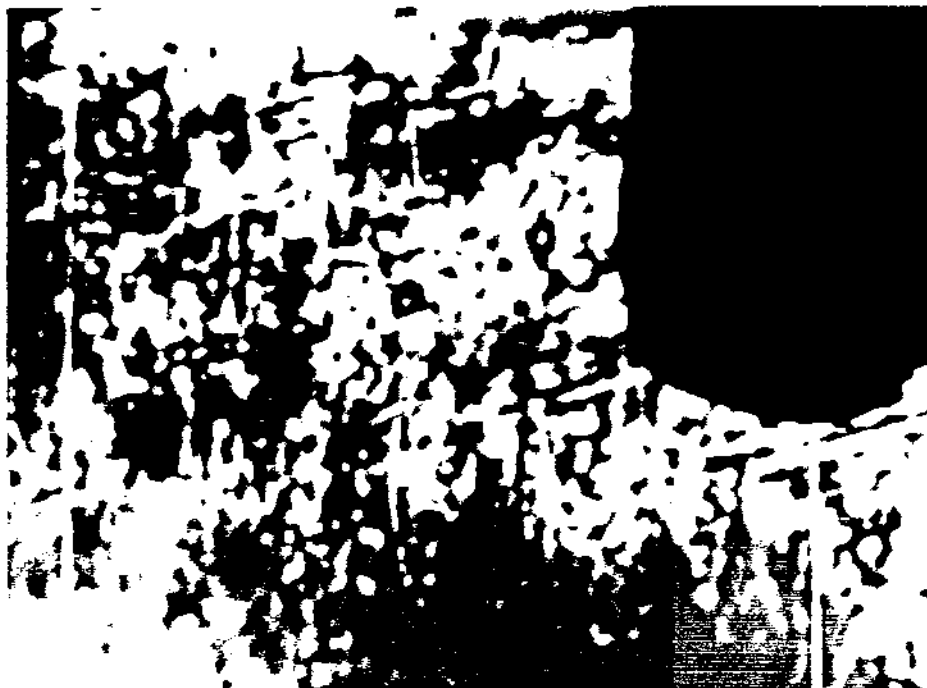


Fig. 51

Padrão EBIC da amostra S.O. obtida a 25KV.



Fig. 52
Padrão EBIC da amostra S.O. obtida a 35KV.

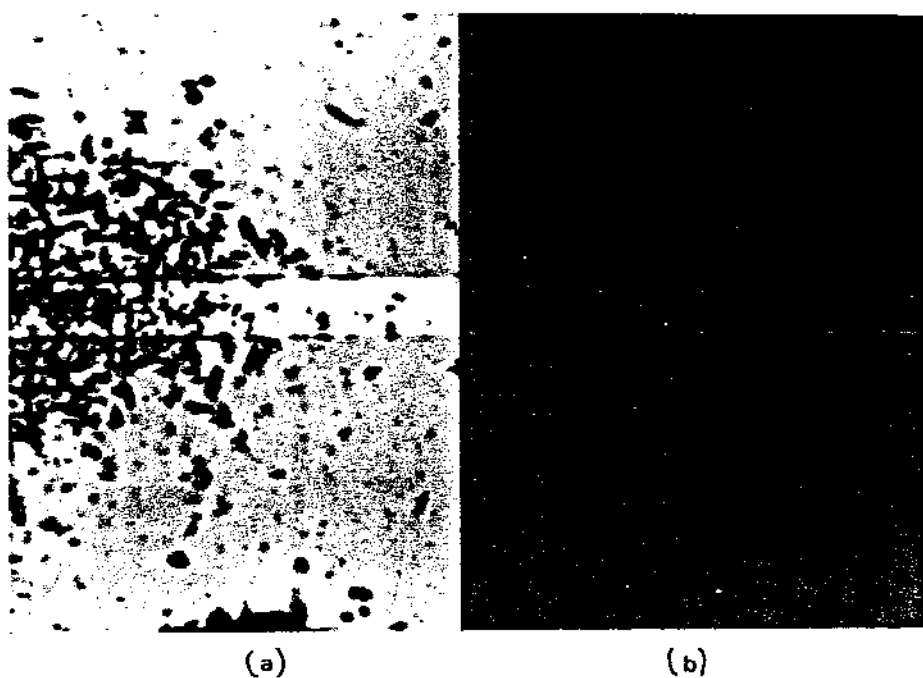


Fig. 53
Imagem EBIC (a) e da superfície (b) mostrando defeitos na região do "Stripe", da amostra A-5.

dos com amostras das séries SD e MB apresentaram tempos de vida similares, em torno de 500 Hs. de operação.

Análise da amostra A-5 que foi preparada de modo convencional, ou seja, com deposição de SiO₂ e sem a utilização de solução sub-saturada para a limpeza do substrato ("Melt Back"), ajuda a compreensão do padrão das fotos 50-52. Na figura 53-a temos a imagem EBIC desta amostra sendo comparada com a imagem da superfície (fig.53-b) obtida no modo elétrons secundários.

Uma grande quantidade de DSD aparecem nesta imagem EBIC, com um contraste tênue, provavelmente por estarem localizados no interior da amostra e relativamente afastados da posição da junção P/N. Entretanto, os defeitos mais marcantes nesta foto são as linhas negras, em sua maioria orientadas paralela ou perpendicularmente à faixa de contacto (ou seja, também em relação às superfícies de clivagem do cristal).

Estas linhas, que têm semelhança com as das figuras 50-52, são muito provavelmente discordâncias que mudam de direção nas vizinhanças da interface GaAlAs/GaAs, devido ao "Mismatch" entre as camadas epitaxiais. Neste caso, não ocorre a formação de discordâncias tipo "Misfit", estando o padrão observado mais próximo daquele descrito pela figura 10-d do Capítulo III. O fato de existir uma concentração maior destes defeitos em torno da faixa de contacto deve estar associado à Tensão/Deformação extra provocada pelo SiO₂, em adição àquela já existente devido ao mau assentamento das camadas epitaxiais.

Nas figuras 54 e 55 temos a imagem CL destes defeitos obtidas a 0.84 um (emissão do GaAs-Região Ativa) e a 0.64 um (emissão do GaAlAs). É interessante notar que o padrão aparece mais acentuado na fig.55, indicando que os defeitos "engrossam" na região ativa. Além disto, toda



Fig. 54

Imagem CL ($\lambda \approx 0,84\mu\text{m}$) da camada de GaAs da amostra A-5.



Fig. 55

Imagem CL ($\lambda \approx 0,64\mu\text{m}$) da camada de GaAlAs da amostra A-5.

a região do "Stripe" fica mais escura na imagem do GaAs (Fig.54), evidenciando o dano causado pelo SiO₂, inclusive com o aparecimento das bandas escuras similares às observadas por EBIC nas Figs.42-44. Este resultado está em concordância com o fato de que a formação de discordâncias tipo "Misfit" ocorre normalmente a algumas centenas de Angstrons acima da interface (veja sec.10-cap.III).

Podemos finalmente resumir as observações feitas nesta secção e tentar formular um modelo que explique a propagação de defeitos e consequente degradação das amostras analisadas neste trabalho. A figura 56, análoga à fig.10-cap.III é a base para entendermos a degradação dos dispositivos. Nela representamos dois planos paralelos ((001)), que são os planos de crescimento, cortados por um plano da família (111), característico do escorregamento de discordâncias (tipo 60°) na estrutura cristalina dos compostos III-V.

Sabemos que existe uma alta concentração de DSD nas primeiras camadas da estrutura dos dispositivos, como indicam os resultados das figuras 45-47. Boa parte destes DSD são discordâncias inclinadas ($\vec{b}$ a 60°) que penetram através das camadas epitaxiais, como esquematizado na fig.56.

Ao atingirem a interface GaAlAs/GaAs da região ativa, existe a tendência, devido ao "Mismatch", de se formarem discordâncias em cunha, paralelas ao plano de crescimento. Podemos distinguir basicamente dois casos, representados aqui pelas amostras MB e SQ.

Quando a densidade de defeitos é elevada (figs.50-52), a interação mútua entre DSD somada ao efeito do "Mismatch", provoca um padrão característico ("Crosshatch Network"- cap.III) cuja complexidade aumenta a medida em que são visualizadas as camadas inferiores do mate-

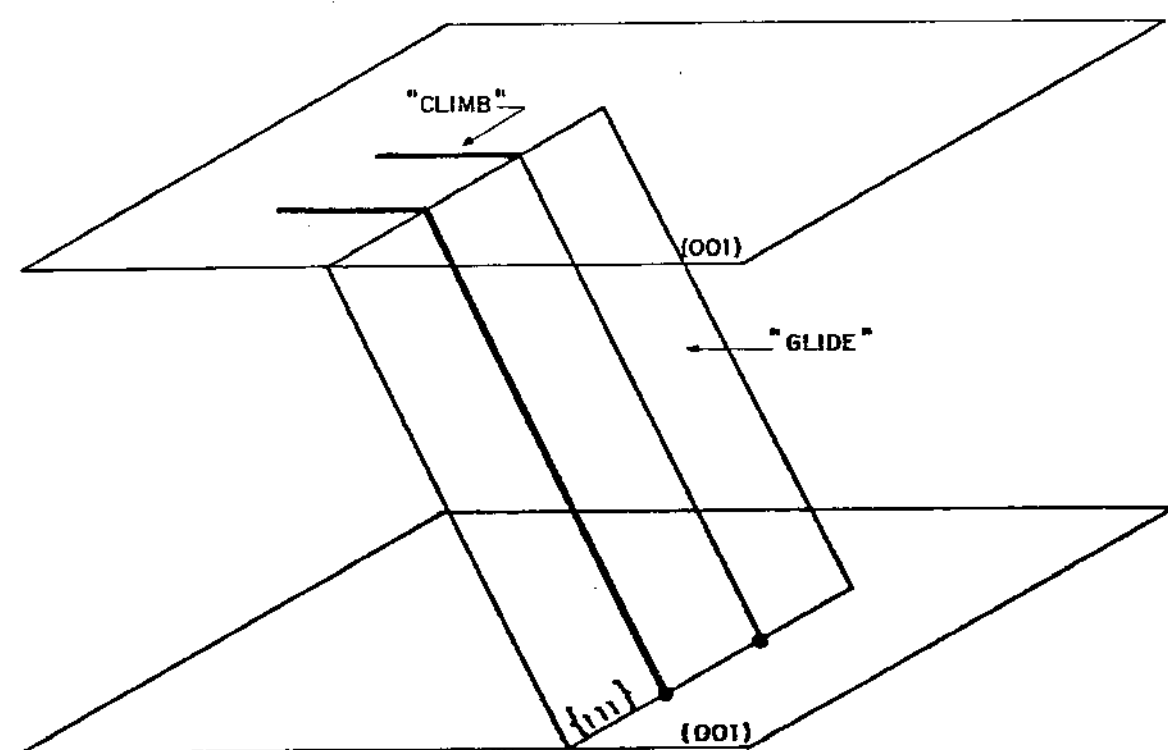


Fig. 56

Diagrama mostrando a penetração de discordâncias através das camadas epitaxiais.

rial (fig.50 para a 52), uma vez que um maior número de defeitos são incorporados à imagem.

Por outro lado, Quando a concentração de DSD é reduzida (figs.49 e 48), a interação mútua é também fraca, resultando em um padrão mais "limpo", que não se altera significativamente com a profundidade. Entretanto, ao atingirem a posição da junção (região ativa), os defeitos sofrem a ação do "Mismatch" da interface, das tensões provocadas pelo óxido e ainda do confinamento de corrente resultante do "Stripe". Assim, além do mecanismo de movimentação por escorregamento ("Glide"), existe a tendência de que os DSD "engrossem" por adição de átomos ("Climb"), em consequência da dissipação extra de energia (elétrica) que ocorre nesta região.

Matsui et. al. [34] e Nannichi et.al. [35], através de um modelo similar ao da figura 56, sugeriram que o início da formação de defeitos em forma de linha (DLD) deve ocorrer a partir de pontos quentes localizados, que deveriam se constituir em sítios de forte recombinação não-radiativa. A fig.49 é uma comprovação experimental bastante forte deste fato.

Mais importante ainda que a imagem da fig.49 é a demonstração experimental de que as regiões que contêm discordâncias apresentam um aumento localizado da resistência série (cap. V-sec. iv), conforme demonstrado pela análise da característica $I(V)$ obtida através do método EBIC-Quantitativo. Assim, Além das discordâncias constituírem regiões onde a recombinação não-radiativa é dominante, apresentando um forte contraste EBIC e CL, o aumento local da resistência série deve provocar aumento da temperatura (Efeito Joule), promovendo a energia necessária para a movimentação de defeitos.

CARÁCTERIZAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES DE SILÍCIO POLICRISTALINO

No capítulo II discutimos a variação do contraste EBIC em torno de um contorno de grão de uma célula solar de Si-policristalino, utilizando o método da varredura em linha ("Linescan"). Naquela oportunidade, verificamos que, embora fosse possível a determinação do comprimento de difusão (L) dos portadores minoritários, cuidados especiais devem ser tomados tanto na aquisição, como no tratamento dos dados obtidos.

Nesta secção vamos utilizar o método EBIC-Quantitativo para a análise de células solares de Si-policristalino. Nosso principal objetivo é verificar o comportamento elétrico dos contornos de grão, através da análise da característica Eletrovoltaica $I(V)$ obtida em uma micro-região da amostra, ao redor destes defeitos. Além disto, a aplicação do método EBIC-Quantitativo em dispositivos projetados especificamente para a conversão de energia, como é o caso de células solares, possibilita um teste da eficiência do próprio método desenvolvido.

Silício policristalino (Grau Solar) tipo p, com resistividade da ordem de $1.5 \Omega \cdot \text{cm}$, foi utilizado na fabricação de células solares n^+/p com 1 cm^2 de área. Nossos resultados se referem a dispositivos não passivados e sem camada anti-refletora.

A figura 57 mostra a imagem EBIC de uma região da célula, contendo um grão, cujo contorno apresenta uma variação forte de contraste. Essa imagem é um exemplo qualitativo das flutuações existentes em um mesmo contorno de grão (provavelmente devido à segregação de impu-

rezas), evidenciando, não só as dificuldades relacionadas com o método da varredura em linha, uma vez que, dependendo da posição escolhida para as medidas, a velocidade de recombinação superficial e, consequentemente, o comprimento de difusão, podem apresentar valores distintos, como também a necessidade de utilização de um método quantitativo para a caracterização destes defeitos.

De modo a verificar as potencialidades do método EBIC-Quantitativo, uma série de experimentos foram realizados no sentido de comparação entre as curvas $I(V)$ obtidas sob iluminação de elétrons em um M.E.V. e sob iluminação de fótons (característica Fotovoltaica) como usual. A utilização de baixas magnificações no M.E.V. permitiu a obtenção da característica Eletrovoltáica de praticamente toda a amostra, possibilitando comparação com a curva $I(V)$ resultante da exposição direta ao sol.

Por outro lado, a utilização de um laser (He-Ne) com diâmetro do feixe da ordem de $20\text{ }\mu\text{m}$, permitiu a iluminação de uma área da amostra comparável às comumente observadas em um M.E.V.. Em ambos os casos, as características Fotovoltaica e Eletrovoltáica foram idênticas. Além disto, o deslocamento da característica $I(V)$ (de escuro) do diodo na direção paralela ao eixo das correntes e no sentido do quarto quadrante, coincide com a característica Eletrovoltáica para áreas iluminadas de até $\sim 20\%$ da área total do dispositivo, indicando ser este, aproximadamente, o limite prático a partir do qual o procedimento de correção das curvas $I(V)$ (cap.II) deve ser aplicado. Esses resultados comprovam a viabilidade do método EBIC-Quantitativo para a caracterização de defeitos em semicondutores.



Fig.57

Imagem EBIC mostrando variação de contraste em um contorno de grão (Si-policristalino).

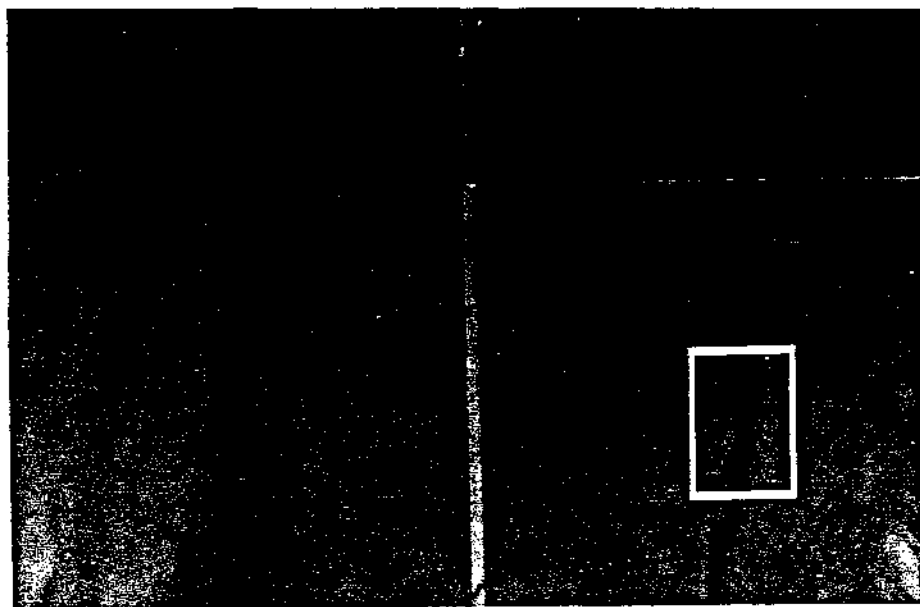


Fig.58

Imagem EBIC da região do contorno de grão (G.B.) de uma célula solar de Si-policristalino. A área marcada está ampliada por um fator 6 do lado esquerdo.



Fig.59

Imagem EBIC da amostra da Fig.58, mas mostrando a região entre os grãos (I-G).

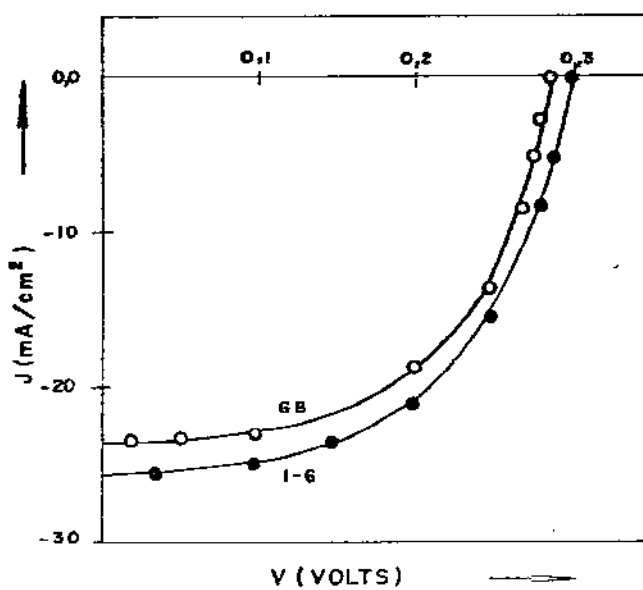


Fig.60

Característica Eletrovoltaica $I(v)$ das regiões G.B. e I-G da amostra das fotos 58 e 59.

Na figura 58 temos a imagem EBIC da região do contorno de grão (G.B.) e na figura 59 da região entre grãos (I-G) de uma célula solar. As áreas marcadas nestas duas fotos aparecem ampliadas por um fator 6 no lado esquerdo, sendo estas as regiões onde foram feitas as medidas da característica Eletrovoltaica $I(V)$.

A figura 60 mostra as curvas $I(V)$ das regiões G.B. e I-G da amostra das fotos 58 e 59. Estas medidas foram tomadas a uma potência absorvida de 100 mW/cm^2 , correspondendo aproximadamente às condições típicas de trabalho destes dispositivos.

Estes resultados revelam que, embora a região do contorno de grão (G.B.) apresente uma característica com menores valores de corrente-tensão do que a correspondente à região entre os grãos (I-G), as diferenças são pouco significativas, indicando que os contornos de grão não prejudicam sensivelmente o funcionamento do dispositivo, pelo menos para a amostra em questão, cujos defeitos presentes na região entre grãos parecem ser igualmente responsáveis pelo desempenho final da célula.

Em resumo, a aplicação do método EBIC-Quantitativo na caracterização de células solares, além de permitir uma comprovação experimental da viabilidade do método propriamente dito, revela que o comportamento dos contornos de grão não é tão crítico como usualmente esperado para estes materiais policristalinos. Entre as principais vantagens do método desenvolvido, incluem-se a possibilidade de comparação entre distintas micro-regiões da amostra, com a associação de parâmetros quantitativos às imagens EBIC usuais, o fato de a quantidade medida, ou seja, a curva $I(V)$, ser diretamente comparável à característica global do dispositivo e, provavelmente mais importante, o fato de este método

ser de aplicação bastante simples, podendo ser rotineiramente empregado na monitoração do processo de fabricação de dispositivos semicondutores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS - CAPÍTULO V

- 1- H.C.Casey and M.B.Panish- "Heterostructure Lasers", Part B, Academic Press, 1978
- 2- H.C.Casey and R.H.Kaiser- J.Electrochem.Soc., 114(2) (1967) 149
- 3- S.Mahajan- Microsc.Semicond. Mater. Conf., Oxford, 21-23 March, 1983
- 4- J.P.Mc Kelvey- "Solid State and Semiconductor Phys.", Harper, NY, 1966
- 5- P.A.Tove and W.Seibt- Nucl.Inst.Methods, 51 (1972) 261
- 6- H.J.Leamy- J.Appl.Phys., 53 (1982) R51
- 7- H.J.Leamy et.al.- in "Scann.Elec.Microsc.", ed.O.Johari (SEM Inc. O'Hare Ill.) 1 (1978) 717
- 8- D.B.Holt- in "Quantitative Scanning Electron Micoscopy", ed. D.B. Holt et.al., ch.8, Academic Press, London, 1974
- 9- D.A.Cusano- Solid State Commun., 2 (1964) 353
- 10-D.Hull- in "Introduction to Dislocations", International Series on Materials Science & Technology, 2ad.ed., Pergamon Press, vol.16, 1975
- 11-H.C.Casey- J.Electrochem.Soc., 114 (1967) 153
- 12-D.F.Kyser and D.B.Wittry- in "The Electron Microscope", ed.T.D.Mc Kinley et.al., Wiley, N.York, pg.691, 1964
- 13-D.B.Wittry and D.F.Kyser- J.Appl. Phys., 35 (1964) 2439
- 14-D.B.Holt and B.D.Chase- J.Mater. Sc., 3 (1968) 178
- 15-H.J.Leamy et.al.- in "Scanning Electron Microsc.(Part IV, vol.1) ed. O.Johari (IIT Res.Inst., Chicago, Ill.), pg.529, 1976
- 16-D.A.Shaw and P.R.Thornton- J.Mater.Sc., 3 (1968) 507

- 17-Referência 1, página 8
- 18-R.Ito et.al.- IEEE J.Quan. Electron, vol QE-11 (1975) 551
- 19-S.Kishino et.al.- Appl.Phys.Lett.,vol 29 Nº 8 (1976) 488
- 20-K.Ishida et.al.- Appl.Phys.Lett., vol 31 Nº 6 (1977) 397
- 21-K.Ishida and T.Kamejima- J.Elec.Mater., vol 8 Nº 1 (1979) 57
- 22-C.H.Henry et.al.- J.Appl.Phys.,50(5) (1979) 3721
- 23-D.B.Schwartz- J.Appl.Phys.,58(2) (1985) 677
- 24-P.Petroff and R.L.Hartman- Appl.Phys.Lett. 23 (1973) 469
- 25-P.W.Hutchinson et.al.- Appl. Phys.Lett. 26 (1975) 250
- 26-P.W.Hutchinson and P.S.Dobson- Phil.Mag. 32 (1975) 745
- 27-T.Kamejima et.al.- Jpn.J.Appl.Phys., 16 (1977) 233
- 28-R.Ito et.al.- Jpn.J.Appl.Phys., 13 (1974) 1321
- 29-P.A.Kirkby et.al.- J.Appl.Phys., 50(7) 1979) 4567
- 30-M.J.Robertson et.al.-J.Appl.Phys., 52(7) (1981) 4462
- 31-B.Wakefield- J.Appl.Phys., 50(12) (1979) 7914
- 32-C.H.Henry et.al.- J.Appl.Phys., 50(5) (1979) 3721
- 33-K.Maeda et.al.- J.Appl.Phys., 54(1) (1983) 161
- 34-J.Matsui et.al.- Jpn.J.Appl.Phys., 14 (1975) 1555
- 35-Y.Mannichi et.al.- Jpn.J.Appl.Phys., 14 (1975) 1561
- 36-R.Assumpção y M.A.G.Soler-X Simposio Latinoamericano de Física del
Estado Sólido,La Habana,Cuba,Dec.1987

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Ao longo deste trabalho vimos inúmeros exemplos de aplicação das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura para a caracterização de materiais e dispositivos semicondutores. Em especial, verificamos que a utilização dos modos EBIC e CL possibilita uma análise bastante precisa e, em muitos casos, quantitativa, dos defeitos presentes nestes materiais.

Imagens EBIC e CL de camadas epitaxiais de GaAs/GaAlAs, bem como dos dispositivos completos, permitem análise qualitativa do processo de fabricação, sendo possível identificar em que etapa os defeitos foram introduzidos, acompanhar sua propagação através da estrutura e mesmo intuir soluções com vistas à eliminação ou diminuição da densidade de defeitos. Particularmente, na análise de discordâncias, pudemos constatar as inúmeras perturbações causadas por estes defeitos, desde sua origem até a influência no processo de degradação dos dispositivos.

Por outro lado, os modos CL e EBIC proporcionam também uma caracterização quantitativa das propriedades elétricas e ópticas dos materiais semicondutores. Assim é que, a aplicação da técnica CL com resolução espectral permitiu a determinação da composição da liga Ga_{1-x}Al_xAs através do valor do "Gap" de energia do material e mesmo um

estudo razoavelmente detalhado dos níveis de dopagem e da segregação periódica de impurezas. Com relação a este último ponto, também o modo EBIC pode ser convenientemente utilizado, embora o principal mérito desta técnica, do ponto de vista quantitativo, seja o acesso a parâmetros intrínsecos dos semicondutores, como, por exemplo, o comprimento de difusão dos portadores, que pode ser obtido pela análise do contraste em torno de um defeito.

Mais importante ainda que este procedimento de análise convencional, o desenvolvimento do método EBIC-Quantitativo permitiu a obtenção de resultados originais acerca do comportamento elétrico de defeitos em semicondutores, tornando possível a comprovação experimental direta do aumento efetivo da resistência série em regiões com alta densidade de discordâncias (interfaces GaAs/GaAlAs) e também a caracterização precisa dos contornos de grão em Si-policristalino.

Com relação às linhas emergentes deste trabalho, devemos enfatizar a necessidade de um estudo sistemático, tanto da aplicação da técnica CL a novos materiais e estruturas, como da obtenção de dados quantitativos sobre a intensidade de emissão CL em função da concentração de impurezas ($I_{CL} \times \text{Dopagem}$), para ligas de compostos III-V e II-VI. Além disto, medidas da curva $I(V)$ (EBIC-Quantitativo) a baixas temperaturas podem se constituir em uma técnica extremamente útil para o estudo de defeitos no meio do "Gap" de energia dos semicondutores ("Deep Levels"), através da associação da alta resolução espacial do M.E.V. com o procedimento de análise dos parâmetros da característica Eletrovoltáica de micro-regiões da amostra contendo estes defeitos. Em particular, o método desenvolvido pode contribuir para a interpretação mais detalhada da influência que os defeitos exercem no processo de condução elétrica em semicondutores.

Finalmente, é necessário ressaltar que as técnicas utilizadas neste trabalho podem ser aplicadas rotineiramente na avaliação das etapas do processo de fabricação de dispositivos eletrônicos, incluindo-se aqui o método EBIC-Quantitativo, cuja complexidade operacional é essencialmente similar às medidas da curva $I(V)$ (característica do diodo) obtida em equipamentos comumente empregados ("tracador de curva") no controle de qualidade da indústria eletrônica.