

"CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DE DEFEITOS CRISTALINOS
EM DISPOSITIVOS SEMICONDUTORES
POR CATODOLUMINESCÊNCIA."

Ricardo Benetton Martins

Orientador: Prof. Carlos Alberto Ribeiro

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 10 de março de 1986

Carlos Alberto Ribeiro

Tese apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do Título
de Mestre em Física.

Campinas, 03 de fevereiro de 1986.

AGRADECIMENTOS

A todo o pessoal do LPD, pela convivência, companheirismo e colaboração, em especial, aos técnicos: Márcia e Lino.

Ao Angel, que sugeriu e realizou os ataques por plasma.

Ao "grupinho": Xandão, Roberto e Weber, pela colaboração e amizade, em especial ao Antonio Celso, pois seus conhecimentos e capacidade de trabalho, foram imprescindíveis.

Ao Prof. Pires, pela amizade e conselhos sempre muito úteis.

A todas as demais pessoas que não citei, mas que sabem o quanto lhes sou grato.

A FAPESP, CNPQ e TELEBRAS S.A., pelo apoio financeiro.

Em especial,

Ao Prof. Ribeiro, não só pela orientação, mas também pelo excelente relacionamento que mantivemos durante todo o trabalho.

A Neneca, uma das poucas pessoas a quem eu dedico todo o meu trabalho, e que soube, como ninguém, manter-nos unidos.

Sei que apenas um agradecimento não é suficiente para expressar a verdadeira força que nos une, mas mesmo assim, a minha maior e mais especial gratidão,

aos meus Pais.

INDICE:

INTRODUÇÃO	05
CAPÍTULO I - "ASPECTOS TEÓRICOS"	
1.1 - "Histórico."	09
1.2 - "Análise qualitativa do fenômeno de Catodoluminescência."	11
1.3 - "Análise quantitativa do fenômeno de Catodoluminescência."	19
1.4 - "Dependência do sinal de Catodoluminescência com as condições de operação."	37
1.5 - "Definição de contraste e os mecanismos responsáveis para a formação do mesmo em Catodoluminescência."	49
CAPÍTULO II - "ASPECTOS EXPERIMENTAIS"	
II.1 - "Descrição do instrumental utilizado."	56
II.2 - "Sistemas de medidas desenvolvidos."	65
CAPÍTULO III - "AVALIAÇÃO DA TÉCNICA"	
III.1 - "Comparação entre as técnicas ECL e EBIC."	71
III.2 - "Comparação entre as técnicas ECL e TCL."	75
CAPÍTULO IV - "DESCRIÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS"	
IV.1 - "Utilização da técnica na pré-seleção de substratos para posterior crescimento."	78
IV.2 - "Análise de camadas epitaxiais."	86

IV.3 - "Estudo da qualidade do crescimento e a propagação e geração de defeitos cristalinos entre as camadas do dispositivo crescido."	94
IV.4 - "Correlação entre a camada crescida e os defeitos existentes no substrato."	103
CONCLUSÃO	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

"INTRODUÇÃO"

Quando um feixe de elétrons de alta energia (0-40 KeV) incide sobre uma amostra, ocorrem numerosos processos de interação entre esses elétrons e o sólido e, dentre eles, temos a catodoluminescência (CL), a qual consiste na emissão de fótons de luz, produzidos na recombinação dos pares elétron-buraco, criados pelos elétrons do feixe.

Por outro lado, o estudo dos dispositivos semicondutores por meio de técnicas não destrutivas é de grande interesse, e a catodoluminescência é um dos métodos de grande potencial neste aspecto, no qual o estudo de defeitos cristalinos tem particular interesse no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Os defeitos cristalinos aparecem como locais de ganho negativo [1,2], que tendem a se "movimentar" pelo cristal e a "crescer", causando o que é conhecido como degradação do dispositivo [2,3].

A possibilidade de que a maioria destes defeitos seja causada durante o crescimento dos cristais ou também induzida por defeitos já existentes no substrato, é um assunto bastante interessante e merece um estudo mais detalhado, ou seja, um acompanhamento sistemático das etapas do processo de crescimento.

Uma das principais causas da degradação de dispositivos são as dislocações. Este tipo de defeito cristalino pode ser estudado detectando-se o sinal de catodoluminescência proveniente de uma amostra quando a mesma é excitada pelo feixe eletrônico de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) [4,5,6]. A utilização

deste tipo de microscópio permite a visualização espacial dos defeitos, possibilitando o estudo das características do defeito em si [7], pois é possível variar tanto a energia dos elétrons do feixe como a corrente incidente sobre a amostra.

Sabe-se que nas regiões próximas aos defeitos (comprimento de difusão dos portadores) a recombinação dos pares, e consequentemente a emissão de luz, é reduzida devido à captura de um dos portadores [8].

Sendo assim, estes defeitos aparecem nas imagens de catodoluminescência, observadas no SEM, como regiões escuras, variando a sua forma, linhas ou pontos, dependendo da orientação da dislocação no cristal [5,6].

Para podermos avaliar com segurança, as imagens e resultados das medidas por nós realizadas, um estudo bastante extenso do fenômeno de catodoluminescência e das propriedades e defeitos cristalinos possíveis de se analisar por meio desta técnica, foi necessário. O primeiro capítulo deste texto pretende mostrar o embasamento teórico para se entender o fenômeno e as causas dos contrastes obtidos. Além disso, um pequeno resumo das condições de operação que podem influenciar o sinal de catodoluminescência foi também apresentado (seção 1.4), já que algumas destas mudanças operacionais foram utilizadas neste trabalho.

A maioria dos trabalhos publicados sobre observação de imagens de catodoluminescência através de um SEM, utiliza sistemas de coleção de luz similares ao proposto por Beauvineau et alii [9], que consiste basicamente de um espectômetro colocado próximo à amostra, acoplado com guias óticos a uma fotomultiplicadora co-

locada externamente à coluna do microscópio. Outra forma de detecção, a qual utilizamos no presente trabalho, consiste de um fotodetector de estado sólido fixado bem próximo ao cristal em observação.

A primeira etapa do nosso trabalho consistiu então, do desenvolvimento (capítulo II) e avaliação (capítulo III) desta técnica de obtenção de imagens de catodoluminescência.

Ao fim desta etapa, passamos a utilizar a técnica como uma forma de se estudar defeitos cristalinos, em particular, de compostos III-V e os dispositivos crescidos com estes materiais. Estes estudos não foram realizados exaustivamente, já que o intuito deste trabalho é demonstrar a utilidade desta maneira relativamente simples de obtenção de imagens de catodoluminescência, como uma fonte de informações relevantes nas análises dos cristais (substratos, camadas epitaxiais e dispositivos crescidos) comumente utilizados em optoeletrônica.

O último capítulo deste trabalho (capítulo IV), possui uma sequência de resultados que permitem o desenvolvimento de um método experimental para uma análise da performance de um sistema de crescimento epitaxial. Inicialmente, analisamos os substratos utilizados nos crescimentos, para se ter uma idéia da qualidade dos mesmos. A seguir, realizamos um estudo de uma camada epitaxial para a verificação da possibilidade de "separação" por camadas, das informações contidas nas imagens de catodoluminescência. Uma vez verificada esta possibilidade e suas limitações, passamos ao estudo de um dispositivo crescido por completo, no qual, além da confirmação do resultado anterior que permitiu um certo "acom-

panhamento" dos defeitos entre as várias camadas, ficou ainda mais evidente a necessidade de um procedimento experimental que permitisse uma perfeita correlação entre os defeitos do substrato e os das camadas epitaxiais subsequentes. Este procedimento e os resultados conclusivos que dele extraímos, estão discutidos na última seção do capítulo em questão.

=====§=====

O fenômeno de catodoluminescência foi inicialmente aproveitado por Thomson em meados de 1879 para estudar os então chamados "raios catódicos". Com as subseqüentes descobertas de outros materiais que possuíam a característica de luminescer quando bombardeados por um feixe de elétrons, a catodoluminescência passou a ser estudada e utilizada na análise destes materiais, uma vez que se notou uma correlação entre o sinal de catodoluminescência e algumas características do material observado (inogeneidades e eficiência de luminescência, basicamente). Este estudo porém, era muito limitado devido às condições instrumentais da época.

Na verdade, até o advento dos primeiros microscópios eletrônicos de varredura - Scanning Electron Microscope (S.E.M.) - o que se deu por volta de 1950 [10], a catodoluminescência foi utilizada basicamente em tubos de raios catódicos. Em 1956, foram realizadas as primeiras medidas de catodoluminescência na análise de materiais [11], utilizando-se de uma fotomultiplicadora para obtenção de sinal proveniente de uma amostra irradiada pelo feixe eletrônico de um microscópio de varredura.

Com o recente avanço na tecnologia de semicondutores e sua utilização nas áreas de micro e opto-eletrônica, o interesse na análise destes materiais se tornou crescente e os resultados obtidos por catodoluminescência são de extrema importância, já que possibilitam estudos tanto dos defeitos cristalinos como de vá-

rias propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores (seção 1.3).

Graças a estes fatores, na década de 60 foram desenvolvidos sistemas sofisticados de coleção de luz a fim de se aumentar o ângulo sólido de detecção e conseqüentemente, melhorar a relação sinal/ruído [11]. Muitos outros sistemas foram sendo desenvolvidos acompanhando as possibilidades tecnológicas emergentes. E foi assim, graças aos avanços na fabricação de dispositivos fotodetetores, que CHIN em 1978 [12], mostrou ser bastante eficaz a utilização destes para substituir as fotomultiplicadoras na obtenção de imagens de catodoluminescência. Esta última técnica, em particular, é a que foi utilizada para se chegar aos resultados por nós apresentados neste trabalho (capítulo II).

Concluindo, até o presente momento, existem diversas aplicações já fundamentadas e por assim dizer, rotineiras desta técnica, na análise de dispositivos. Além disso, parece-nos que a catodoluminescência ainda oferece um grande número de possibilidades no estudo das características de amostras semicondutoras, tendo em vista a crescente melhoria na qualidade tanto dos fotodetetores, bem como da eletrônica associada à detecção, e à extrema versatilidade que há nas maneiras diferentes de obtenção de sinal de catodoluminescência, em um microscópio eletrônico.

=====♦=====

**"ANÁLISE QUALITATIVA DO FENÔMENO
DE CATODOLUMINESCÊNCIA"**

Existem na natureza diversos tipos de materiais que luminescem quando bombardeados por um feixe eletrônico. Neste texto porém, nos ateremos ao estudo deste fenômeno em materiais semicondutores, em destaque compostos do grupo III-V, os quais foram o alvo principal das análises por nós realizadas.

Iniciaremos esta seção com um breve resumo das interações existentes entre os elétrons do feixe e a amostra, seguido de uma análise qualitativa mais profunda do processo de catodoluminescência.

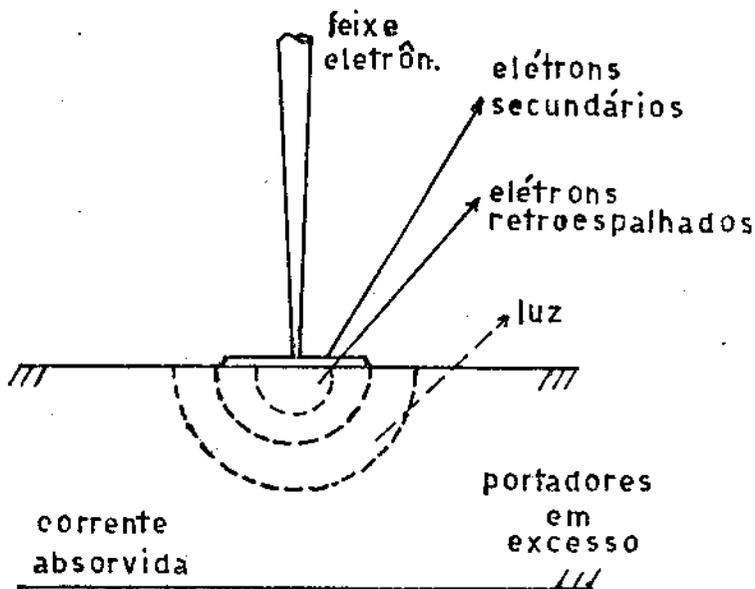


Figura 1: Esquema das interações existentes entre a microsonda eletrônica e a amostra.

Quando um feixe de elétrons de alta energia -dezenas de KeV- incide em uma amostra semicondutora, vários processos físicos ocorrem e podem causar outros tantos processos subsequentes (figura 1). Passemos então, a analisar rapidamente, algumas destas interações.

i) Uma parte dos elétrons do feixe (primários) colide elasticamente com os núcleos dos átomos da rede e praticamente com a mesma energia inicial, emergem de volta ao exterior da amostra, sem provocar nenhum outro processo significativo, que não o seu próprio espalhamento superficial. Neste caso, os elétrons são chamados de retroespalhados - backscattered - . A fração de elétrons do feixe retro-espalhados (η), depende basicamente do ângulo de incidência do feixe com relação à superfície da amostra e do número atômico do elemento espalhador [13]. Portanto, os elétrons retro-espalhados se devidamente coletados (seção II.1), permitem observar o contraste relativo às diferenças nos números atômicos dos elementos constituintes da amostra, com uma sensibilidade que depende do sistema de coleção, como pode ser inferido na figura 2 abaixo. Obviamente, se a superfície da amostra for bastante acidentada, a variação angular da fração retroespalhada acaba por mascarar o contraste de número atômico, passando a fornecer uma imagem da topografia com uma resolução da ordem de várias centenas de Angstroms.

ii) Boa parte dos elétrons da rede cristalina ganha, por colisão dos elétrons do feixe, energia suficiente para se libertar da amostra. Estes elétrons conhecidos como secundários, são de baixa energia (dezenas de eV), e são também sensíveis ao ângulo de in-

cidência, possibilitando uma excelente visualização da topografia da mesma.

Como apenas os elétrons secundários produzidos próximo à superfície da amostra (poucas dezenas de ângstrons), conseguem emergir para o exterior, a imagem consequente destes elétrons é de alta resolução já que esta última só depende do diâmetro do feixe na superfície da amostra (de 25 à 200 ângstrons) e com boa relação sinal/ruído, pois o número destes elétrons coletados é cerca de 200 vezes maior que o de retro-espalhados [14].

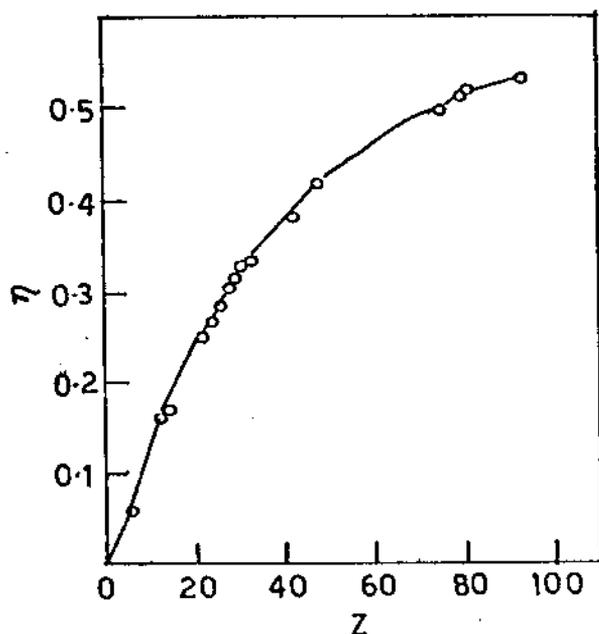


Figura 2 : Variação da fração retroespalhada (η) com o número atômico (Z) do átomo espalhador, para elétrons com 30 KeV de energia [13].

iii) A corrente restante de elétrons, que não foi emitida ou retro-espalhada pela amostra, é conhecida como corrente absorvida. Estes elétrons promovem várias colisões dentro do material causando diferentes tipos de excitações.

Para o nosso propósito, as excitações mais importantes, são

as que envolvem energias menores (poucos eV), sendo responsáveis pela criação dos pares elétron-buraco, ou de forma semelhante, pela geração de portadores minoritários em excesso.

A coleção destes portadores pode ser feita através do campo elétrico associado à região de depleção de uma junção P-N ou de uma barreira Schottky. Estes pares, uma vez coletados, induzem uma corrente num circuito externo, dando origem ao sinal de EBIC (Electron Beam Induced Current; ver seção III.1).

A outra forma de se estimar o número de pares gerados é a coleção dos fótons emitidos nos processos de recombinação radiativa subsequentes, ou seja, por catodoluminescência.

A catodoluminescência, pelo fato de estar diretamente ligada aos processos de recombinações radiativas, segue as mesmas definições utilizadas comumente nos estudos destes processos (figuras 3 e 4).

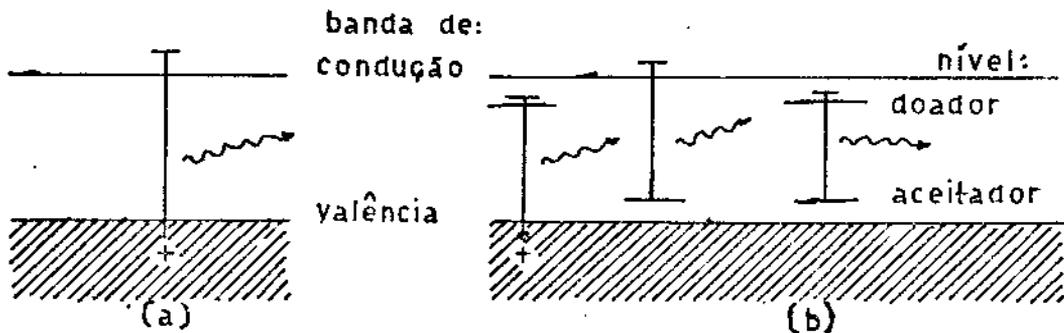


Figura 3: Esquema das transições possíveis entre os vários níveis de energia de um semiconductor extrínseco. a) transições do tipo intrínsecas. b) transições envolvendo níveis de impurezas.

Dessa forma, fala-se em catodoluminescência extrínseca, quando se trata da emissão de fótons provenientes de átomos de impurezas no cristal ou seja, transições que envolvem energias menores, porém próximas da energia da banda proibida (gap) do material (figura 3a); quando os fótons forem provenientes de recombinações entre a banda de condução e a banda de valência, próprias do semiconductor, a catodoluminescência é dita intrínseca (figura 3b).

Em alguns casos (compostos III-V por exemplo), quando o nível de dopantes atinge concentrações da ordem de $10^{18}/\text{cm}^3$ (*), as funções de onda associadas aos átomos de impureza, começam a se sobrepor significativamente, e formam bandas de impurezas (se forem impurezas "rasas"). Se estes níveis forem muito próximos à banda de condução (no caso de impurezas doadoras) ou à banda de valência, (impurezas aceitadoras), estes e a respectiva banda adjacente podem se sobrepor, formando semicondutores que permitem a variação da largura da banda proibida em função da concentração de impurezas [1,50]. Portanto a energia, e conseqüentemente o comprimento de onda, da maioria dos fótons emitidos por estes materiais, varia com a concentração.

Uma outra distinção que há nesses processos é entre recombinação direta e indireta (figura 4).

As recombinações diretas ou verticais, são aquelas que ocorrem sem transferência considerável na quantidade de movimento do elétron para a rede, ou vice-versa. Neste caso o valor do vetor

(*) Afim de simplificarmos a notação, tornando-a possível de ser escrita no computador, doravante utilizaremos $10E18$ para simbolizar as potências de 10, e cm^3 para as potências das unidades dimensionais. Por exemplo, $10E18/\text{cm}^3$ é a notação para $10^{18}/\text{cm}^3$.

de onda - k - é mantido praticamente constante durante o fenômeno, o que significa que a partícula mantém sua posição na rede recíproca (figura 4a).

Já nas recombinações indiretas existe a emissão ou absorção de fonons, causando uma mudança sensível na quantidade de movimento final em relação ao inicial do elétron. É claro que estas recombinações envolvem posições iniciais e finais diferentes (figura 4b).

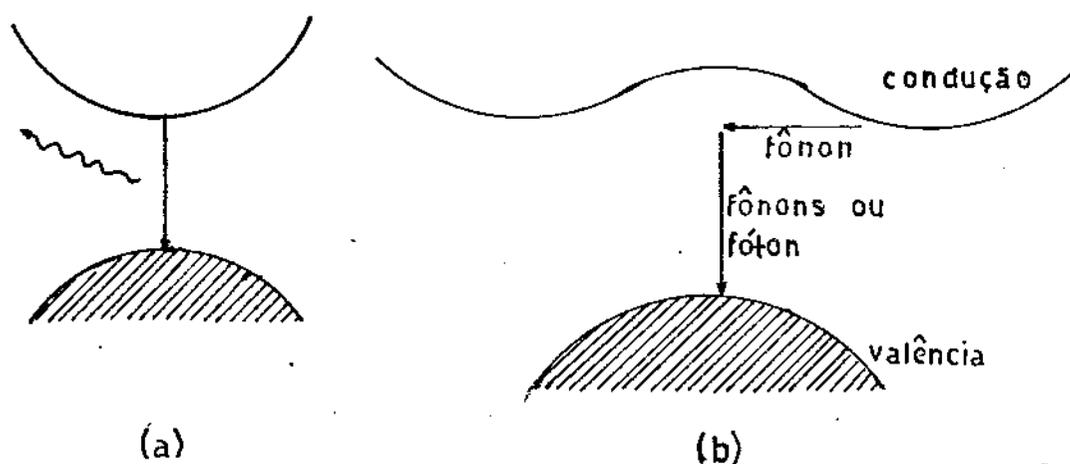


Figura 4: Representação esquemática das transições radiativas diretas (4a) e indiretas (4b); mostradas num diagrama de bandas de energia.

As definições acima são comumente utilizadas para se distinguir as várias fontes de sinal de catodoluminescência em uma amostra semicondutora.

Ainda sobre os processos de recombinação, uma outra forma de diferenciá-los, e para nós a mais importante, é entre recombinações radiativas e não radiativas.

Para que um processo de recombinação em um semicondutor seja não-radiativo é necessária a existência de estados localizados,

com níveis de energia intermediária ao valor da energia da banda proibida e por isso conhecidos como níveis profundos. A estatística de recombinações envolvendo estes centros - traps -, foi estudada por Shockley [15], no caso em que estes possuam uma seção de captura efetiva; significando que os processos de recombinação neste caso são realizados por etapas, fazendo uso dos níveis de energia intermediários, associados a estes centros, não permitindo a emissão de fótons. A estes processos envolvendo "traps", associa-se um tempo de vida τ' que é geralmente menor que o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários, τ .

Quando a recombinação é não radiativa, os processos de relaxação que nos interessam ocorrem por emissão de fonons puramente (existem outros processos que envolvem elétrons Auger por exemplo, que não citaremos por uma questão de nosso interesse ser apenas em "traps" oriundos basicamente de defeitos cristalinos).

Ao contrário, se o processo de recombinação ocorrer de forma radiativa (*), a dissipação de energia será por fótons, ou uma parte fonônica e outra fotônica. A este último processo associa-se um tempo de vida τ_r .

O fato de haver ou não a emissão local de fótons é o principal fator no mecanismo de formação de contraste em catodoluminescência, conforme será visto na seção 1.5.

Para concluirmos esta seção, faremos aqui uma última distinção entre o tipo de sinal de catodoluminescência que se pode coletar: a catodoluminescência com medidas dispersivas ou não

(*) Entenda-se por recombinação radiativa o processo de aniquilação de pares com a consequente emissão de um fóton. Os portadores envolvidos no processo devem estar em níveis próximos aos da banda de condução e de valência.

dispersivas em comprimento de onda: ou seja, se colocarmos entre a amostra e o detetor um sistema monocromador, podemos selecionar uma pequena faixa de energia fotônica de interesse, e com isso analisar em detalhe a radiação emitida, permitindo quantificar parâmetros importantes do semicondutor (seção 1.3). Este tipo de coleção de sinal é conhecido como catodoluminescência espectral.

Porém, se o interesse da análise for basicamente qualitativo e principalmente quanto à defeitos cristalinos, uma imagem obtida de forma não dispersiva ou integral é indicada; ainda mais se levarmos em conta que a potência de luz incidente no detetor será maior que no caso anterior, por se trabalhar com todo o espectro de emissão da amostra.

Uma forma de se coletar este tipo de sinal, a qual utilizamos neste trabalho, é através do emprego de fotodetores de estado sólido, o que além de ser um sistema bem mais simples que os utilizados em medidas dispersivas, oferece um ângulo sólido de detecção maior com a consequente melhoria da relação sinal/ruído. Embora a resposta espectral dos fotodetores esteja numa faixa bem definida, esta faixa é muito maior que a largura do espectro de emissão de catodoluminescência da maioria das amostras que analisamos (V. figura 6 na próxima seção).

=====0=====

Para discutirmos a origem do contraste nas imagens de catodoluminescência, faremos nesta seção uma análise teórica dos processos físicos envolvidos na formação do sinal de catodoluminescência: geração, difusão, recombinação dos portadores minoritários, auto-absorção e reflexão interna.

O procedimento analítico aqui utilizado se baseia na condição de um estado estacionário, isto é, o feixe se encontra sobre um ponto da amostra por um tempo muito maior que os tempos de vida envolvidos nas relaxações subsequentes às excitações. Também utilizamos o conceito de amostra semi-infinita ou seja, só consideramos a influência da superfície irradiada, sendo que as demais dimensões da amostra são infinitamente maiores que o comprimento de difusão dos portadores minoritários (L) da mesma.

Passemos então a analisar a geração e difusão dos portadores minoritários em excesso; para tal lançamos mão da equação de continuidade para um caso estacionário:

$$(1.1) \quad D \nabla^2 \Delta \rho(r) - \frac{1}{\tau(r)} \Delta \rho(r) = -g(r)$$

onde, D = coeficiente de difusão dos portadores minoritários;

$\Delta \rho(r)$ = densidade de portadores minoritários em excesso.

$\tau(r)$ = tempo de vida efetivo dos portadores minoritários;

e $g(r)$ = função de geração de pares (*).

Para que a equação 1.1 seja válida, são necessárias duas hipóteses:

1) $\tau(r)$ não depende da concentração de minoritários em excesso $\Delta p(r)$; Shockley [15] mostrou que esta condição só é válida se $\Delta p \ll n_0, p_0$ (concentração no equilíbrio de elétrons e buracos respectivamente).

Agora, introduzindo a condição de contorno de que a superfície irradiada está em $z=0$ - condição de amostra semi-infinita, ver figura 5 -, tem que se levar em conta a presença dos estados de superfície, introduzindo a velocidade de recombinação de superfície (V_s).

Se tratamos este efeito com simetria nas direções x e y , a variação da densidade de portadores minoritários com a profundidade z será:

$$(1.2) \quad D \frac{\partial}{\partial z} \Delta p(r) = V_s \Delta p(r) \quad (\text{para } z=0)$$

As equações 1.1 e 1.2 foram resolvidas simultaneamente por Donolato [17], sendo esta a solução que utilizaremos a seguir.

(*) A função de geração de pares $g(r)$ é definida na forma:

$g(r) = G_0 f(r)$; onde $f(r)$ é uma função de distribuição; e $G_0 = \frac{V_f I_f (1-\eta)}{E_i}$, é conhecida como taxa de geração de pares.

Sendo V_f, I_f a tensão de aceleração e a corrente do feixe, respectivamente; E_i a energia de ionização do cristal irradiado; e η a fração de elétrons retroespalhados (ver seção anterior).

Donolato definiu a variação espacial do tempo de vida dos portadores minoritários $\tau(r)$ de uma forma bem simples (figura 5):

$$(1.3) \quad \tau(r) = \begin{cases} \tau'(r) & \text{se } r \in F \\ \tau & \text{se } r \notin F \end{cases}$$

onde, $\tau'(r)$ é o tempo de vida associado ao defeito, geralmente menor que τ , o tempo de vida dos minoritários no volume homogêneo do material.

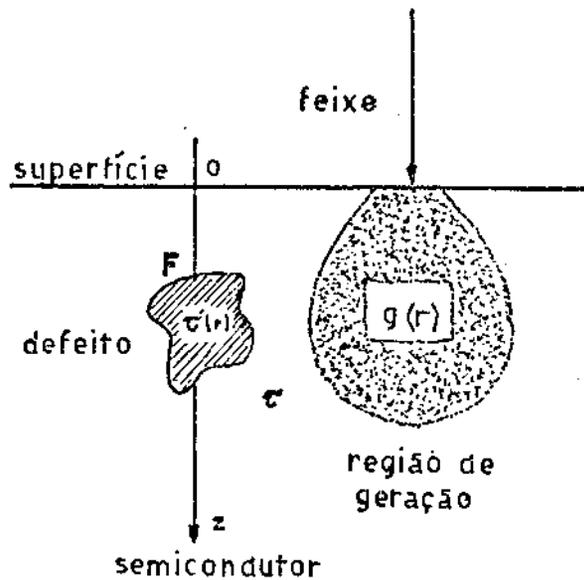


Figura 5: Esquema da varredura do feixe eletrônico sobre uma amostra semicondutora com um tempo de vida τ (homogêneo). O defeito F tem um tempo de vida τ' associado [17].

De outra forma, utilizando uma função $e(r)$ tal que:

$$(1.3a) \quad e(r) = \begin{cases} 1 & \text{se } r \in F \\ 0 & \text{se } r \notin F \end{cases}$$

podemos reescrever a equação 1.1 :

$$(1.4) \quad D\nabla^2 \Delta \rho(r) - \frac{1}{\tau} \Delta \rho(r) = -g(r) + \left[\frac{1}{\tau'(r)} - \frac{1}{\tau} \right] e(r) \Delta \rho(r)$$

e introduzindo $L = (D\tau)^{1/2}$ e $L'(r) = [D\tau'(r)]^{1/2}$, temos:

$$(1.5) \quad \nabla^2 \Delta\rho(r) - \frac{1}{L^2} \Delta\rho(r) = -\frac{1}{D} g(r) + \gamma(r) e(r) \Delta\rho(r)$$

onde $\gamma(r)$ é a, assim chamada por Donolato, função "força do defeito", definida por:

$$(1.5a) \quad \gamma(r) = \frac{1}{D} \left[\frac{1}{\tau'(r)} - \frac{1}{\tau} \right] = \frac{1}{L'(r)} - \frac{1}{L^2}$$

Podemos agora transformar a equação diferencial (1.4) numa equação integral:

$$(1.6) \quad \Delta\rho(r) = \frac{1}{D} \int_V g(r') G(r, r') d^3r' - \int_F \gamma(r') \Delta\rho(r') G(r, r') d^3r'$$

onde a função de Green $G(r, r')$ definida através da equação:

$$(1.7) \quad D\nabla^2 G(r, r') - \frac{1}{\tau} G(r, r') = -g(r')$$

é uma solução da equação 1.5, quando $g(r')$ é puntual e não existem defeitos cristalinos; isto é, a solução para um material homogêneo.

Esta função resposta $G(r, r')$, também deve satisfazer a condição de contorno (1.2):

$$(1.8) \quad D \frac{\partial}{\partial z} G(r, r') = v_s G(r, r'), \quad \text{para } z=0;$$

Obviamente, $G(r, r')$ é facilmente extendida para outros tipos

de funções de geração simplesmente por superposição linear, já que este tipo de solução satisfaz a este princípio.

Um caso especial, e que serve muito bem aos nossos propósitos, é quando consideramos a velocidade de recombinação de superfície infinita. O fato de que esta aproximação é bastante válida quando $V_s \gg V_d = L/\tau$, foi demonstrado por van Opdorp [16]; e o que nos é mais interessante, ela é uma boa aproximação em compostos III-V, já que nestes materiais esta diferença é bastante significativa - e.g.: para o GaP, $10 V_d < V_s < 50 V_d$ (V_d é a velocidade de difusão) - .

Nesta aproximação, definimos uma nova condição de contorno, qual seja:

$$(1.9) \quad \Delta \rho(r) \Big|_{z=0} = 0 \quad \text{ou igualmente,}$$

$$(1.9a) \quad G(r, r') \Big|_{z=0} = 0$$

Finalmente, fazendo uso do método das imagens para a função de geração, obtemos uma função de Green relativa a uma função de geração puntual, um material homogêneo considerando $V_s = \infty$:

$$(1.10) \quad G(r, r') = \frac{1}{4\pi L} \left[\frac{\exp(-|r - r'|/L)}{|r - r'|} - \frac{\exp(-|r - r''|/L)}{|r - r''|} \right]$$

onde fizemos as coordenadas de r' relativas à fonte e as de r'' relativas à imagem.

Se escrevermos a expressão analítica para uma fonte puntual em $x'=y'=0$ e $z'=T$, ou seja,

$$(1.11) \quad g(r') = G_0 \delta(x') \delta(y') \delta(z'-T) \quad , \text{ onde } \delta(x) \text{ é uma}$$

delta de Dirac,

obtemos uma solução para o caso homogêneo a que chamaremos de $\Delta\rho_0(r)$, dada por :

$$(1.12) \quad \Delta\rho_0(r) = \frac{G_0}{4\pi LD} \left[\frac{\exp(-|r-r'|/L)}{|r-r'|} - \frac{\exp(-|r-r''|/L)}{|r-r''|} \right]$$

onde, $r' = (0,0,T)$ e $r'' = (0,0,-T)$, são as coordenadas da fonte e imagem respectivamente.

Podemos agora calcular a solução não homogênea fazendo uso da aproximação iterativa de Born de primeira ordem [18]. Isto é, consideramos que a solução para as regiões não homogêneas possui uma distribuição similar à que ocorre na parte homogênea do material $\Delta\rho_0(r)$. Desta forma escrevemos:

$$(1.13) \quad \Delta\rho(r) = \Delta\rho_0(r) - \int_F \chi(r') \Delta\rho_0(r') G(r,r') d^3r'$$

obs.: No caso de se querer utilizar uma outra função para $g(r')$, basta utilizar a fórmula mais geral para $\Delta\rho_0(r)$:

$$(1.14) \quad \Delta\rho_0(r) = \frac{1}{D} \int_V g(r') G(r,r') d^3r'$$

Com este resultado (equação 1.13), Donolato [21] realizou os cálculos da variação de contraste esperada em imagens de defeitos - tipicamente dislocações - em cristais analisados por EBIC. Os resultados teóricos apresentaram um ótimo ajuste com as suas medidas experimentais de contraste; sendo esse o motivo pelo qual

utilizamos este tratamento analítico para uma boa visualização do processo de difusão de portadores minoritários em amostras bombardeadas por feixe eletrônico.

Já Lohnert e Kubalek [20] realizaram seus cálculos de contraste de dislocações em imagens de catodoluminescência, utilizando-se dos resultados de Donolato, porém com mais cuidado em relação às aproximações na função de Green. Para tanto, lançaram mão dos resultados analíticos mais completos obtidos por van Roosbroeck [19] e, com base nestes últimos, calcularam o contraste devido à defeitos cristalinos em amostras de GaAs, obtendo também ótima concordância com a experiência.

A expressão final empregada por Lohnert e Kubalek, para a intensidade de catodoluminescência gerada, e a que utilizaremos no nosso trabalho; é facilmente deduzida, se considerarmos que a intensidade de catoluminescência (I_{CL}) tem uma dependência linear com $\Delta\rho(r)$ (*):

$$(I.15) \quad I_{CL}(r) = E \int_V A(r', \lambda) R(r') \eta_{CL}(r') \Delta\rho(r') d^3r'$$

onde, E = constante de proporcionalidade que depende das condições de operação (ângulo sólido de detecção, responsividade do detetor, etc.);

$A(r, \lambda)$ = fator de correção devido à auto absorção;

$R(r)$ = fator de correção devido à reflexão interna;

e $\eta_{CL}(r)$ = eficiência quântica interna de geração de fótons.

(*) Esta condição de linearidade é válida quando podemos satisfazer a condição de Schokley, descrita no início desta seção. A influência desta condição na linearidade será discutida com mais detalhe na seção 1.4.

Os três parâmetros acima mencionados descrevem os processos subsequentes à difusão dos portadores, envolvidos na formação do sinal de catodoluminescência e portanto, passaremos a discutí-los com mais detalhe.

O primeiro fator $A(r)$, devido a auto-absorção pode, para fins de cálculos teóricos, ser considerado constante para uma análise dispersiva, ou com muito cuidado, um valor médio em comprimento de onda, se estamos fazendo medidas integrais.

Na verdade, este fator promove uma variação no sinal de catodoluminescência bem mais complicada, já que a probabilidade de absorção aumenta com a distância percorrida pelo fóton, e a geração de fótons não é pontual, obedecendo a uma distribuição com a profundidade.

Para ilustrarmos este efeito, lembremos da Lei de Lambert, que define uma variação na intensidade de luz observada dada por:

$$(1.16) \quad \frac{I_{obs}}{I_{cl}(r)} = \exp [-\alpha(r, \lambda)z] = A(r, \lambda)$$

onde $\alpha(r, \lambda)$ é o coeficiente de absorção na posição r do cristal, para fótons com comprimentos de onda λ .

Para uma análise dispersiva, o coeficiente de absorção pode ser considerado função apenas da posição aonde são gerados os fótons, e aí uma aproximação deste fator para uma constante multiplicativa é, se feita com cuidado, bastante razoável e permite quantificar alguns parâmetros de interesse do cristal.

Já para medidas integrais, a idéia de um α médio ou "efetivo" para todo o espectro de emissão, não é muito clara, e nem é

fácil se estimar este valor, tendo em vista sua grande variação na região de comprimentos de onda emitidos por compostos III-V (tipicamente, varia de poucos cm^{-1} à 20.000 cm^{-1}).

O interesse no fator $A(r, \lambda)$ nas medidas integrais, é quanto à sua variação espacial, a qual pode ser causada tanto por inhomogeneidades cristalinas como por variações nas concentrações de dopantes e também por alterações no valor da energia da banda proibida do material, o que ocorre entre as diversas camadas que compõe um dispositivo opto-eletrônico. Além disso, a profundidade aonde são gerados os fótons, ou melhor, a espessura de material que os fótons devem atravessar antes de serem coletados, e a forma como isso altera a informação resultante, é um fator importante para uma boa interpretação das imagens de catodoluminescência.

A análise a seguir, baseada em resultados publicados por Holt e Chase [22] e outros autores [23,24], ilustra a influência da auto-absorção no espectro de catodoluminescência de uma amostra. Estes resultados são necessários para uma interpretação mais detalhada das imagens obtidas em catodoluminescência por transmissão, já que nestas, o sinal coletado atravessa camadas de espessura considerável (centenas de microns) e aí o fenômeno de auto-absorção se torna importante.

Partindo de um espectro de catodoluminescência obtido por Casey e Kaiser [23] (figura 6a), e de medidas do coeficiente de absorção realizadas por Hill [24] (figura 7), fizemos, utilizando a Lei de Lambert, cálculos da relação entre as intensidades relativas gerada e observada, após atravessar camadas de espessuras diferentes do material. Os gráficos correspondentes às variações

no espectro estão nas figuras 8 e 9.

Estes gráficos mostram bem a forte influência da absorção no espectro de catodoluminescência, além de deixar bem claro a dificuldade em se falar em um médio ao se tratar com medidas inte-

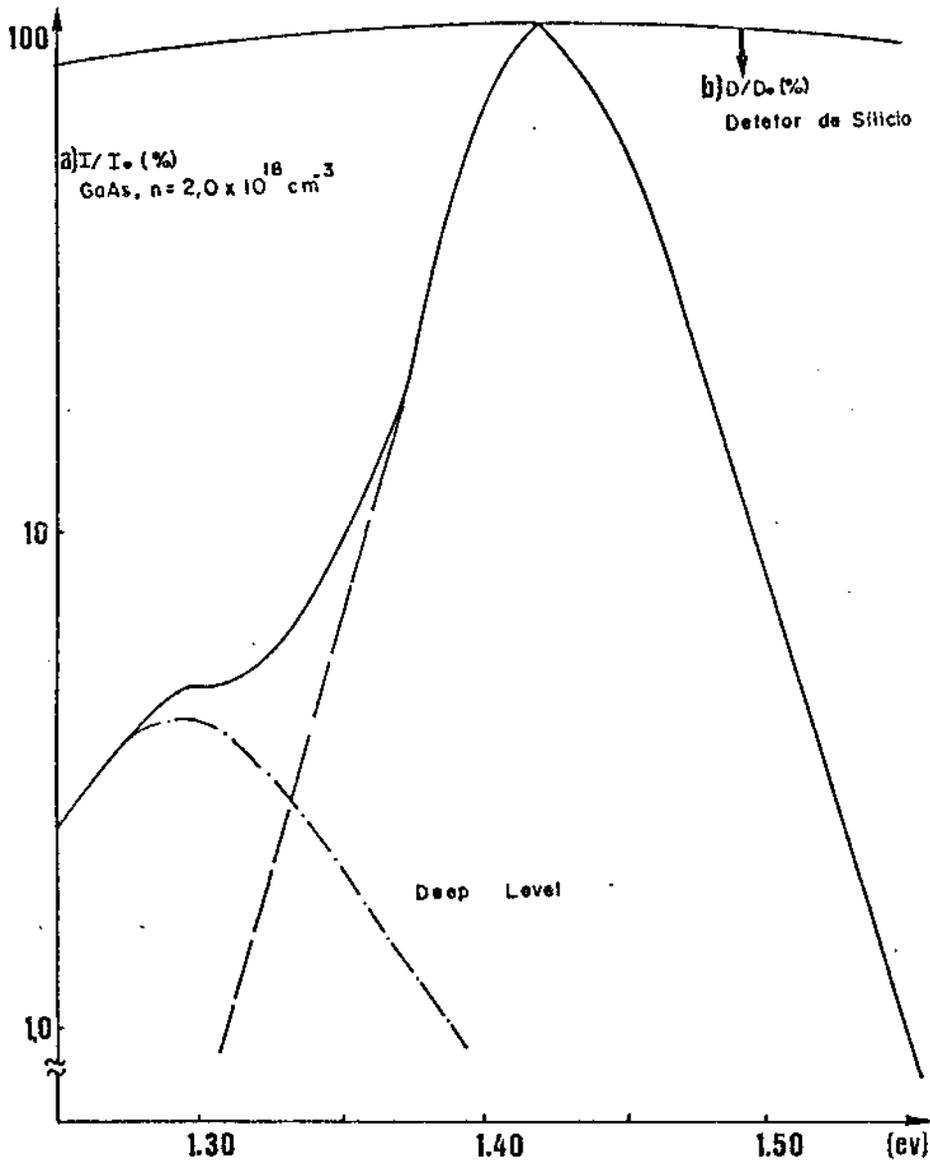


Figura 6: a) Espectro de Catodoluminescência de uma amostra de GaAs, tipo N = $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$, à temperatura ambiente [23]. b) Curva de resposta do fotodiodo de silício AEG utilizado nas nossas medidas, na região do espectro do GaAs, tornando evidente que a dispersão em energia é praticamente nula (ver seção anterior).

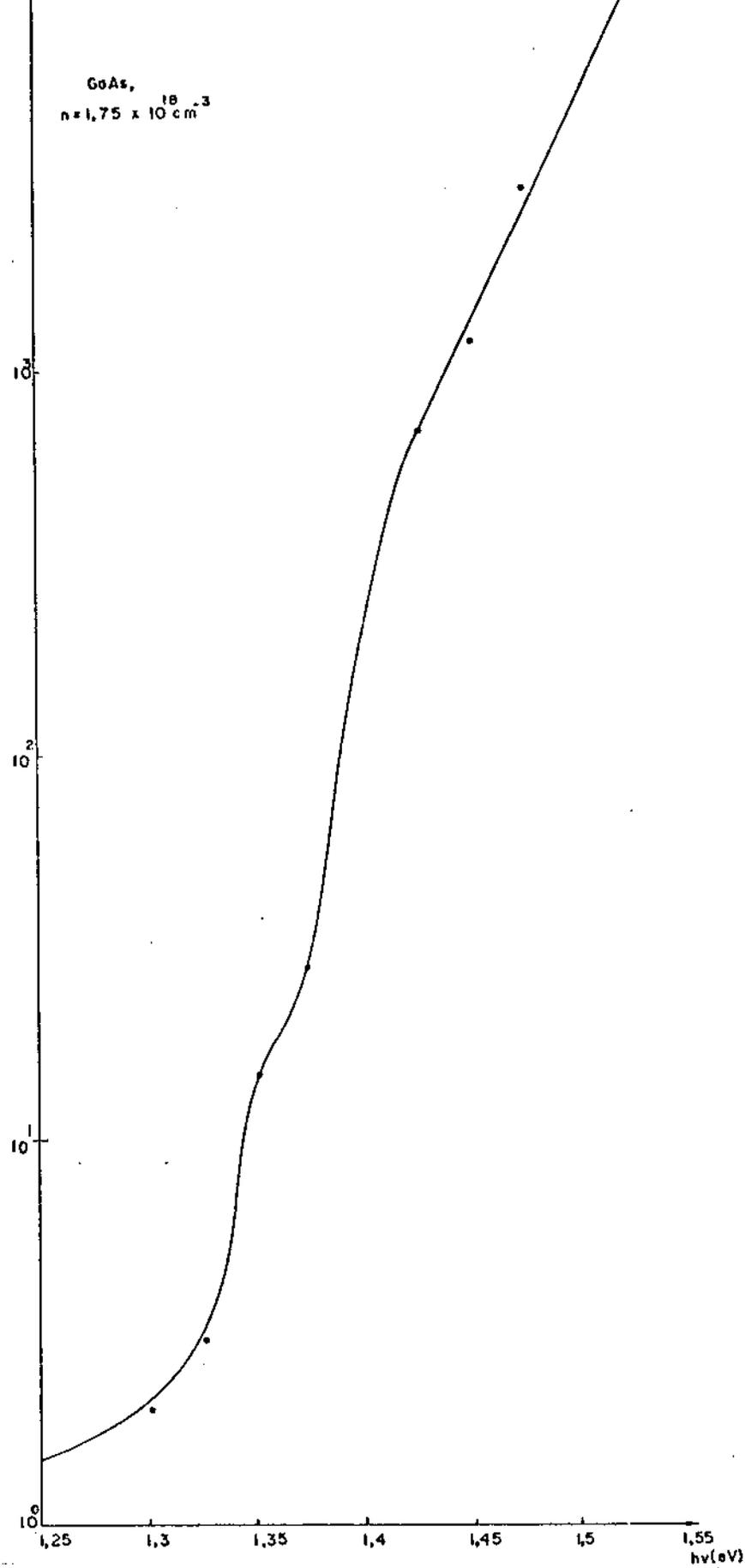


Figura 7: Espectro de absorção de uma amostra de GaAs tipo N = $2 \times 10^{18} / \text{cm}^3$, à temperatura ambiente.

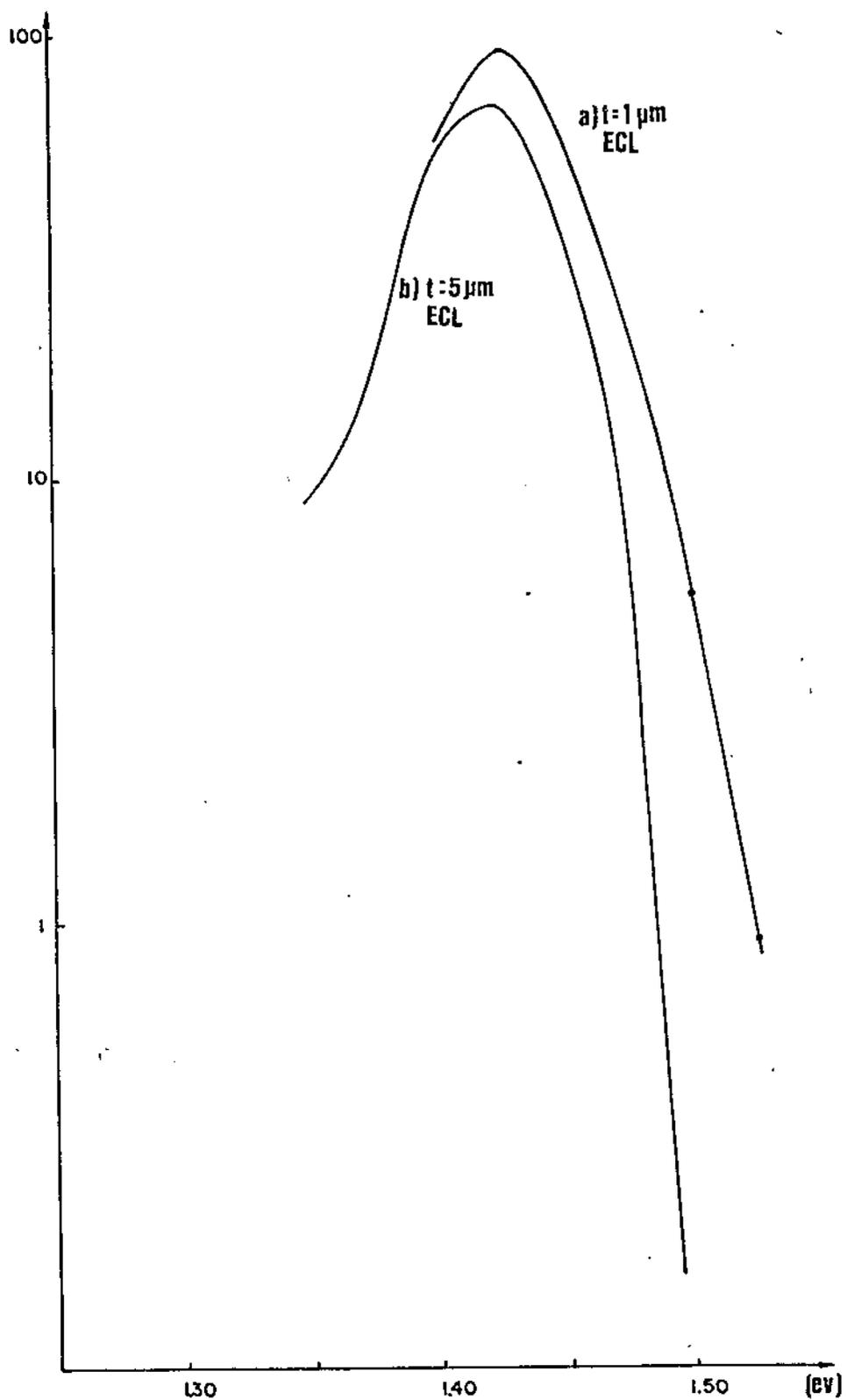


Figura 8: Espectro de catodoluminescência emitida por uma amostra de GaAs ($N=2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) após atravessar uma camada de: a) um micron, e b) 5 microns de espessura.

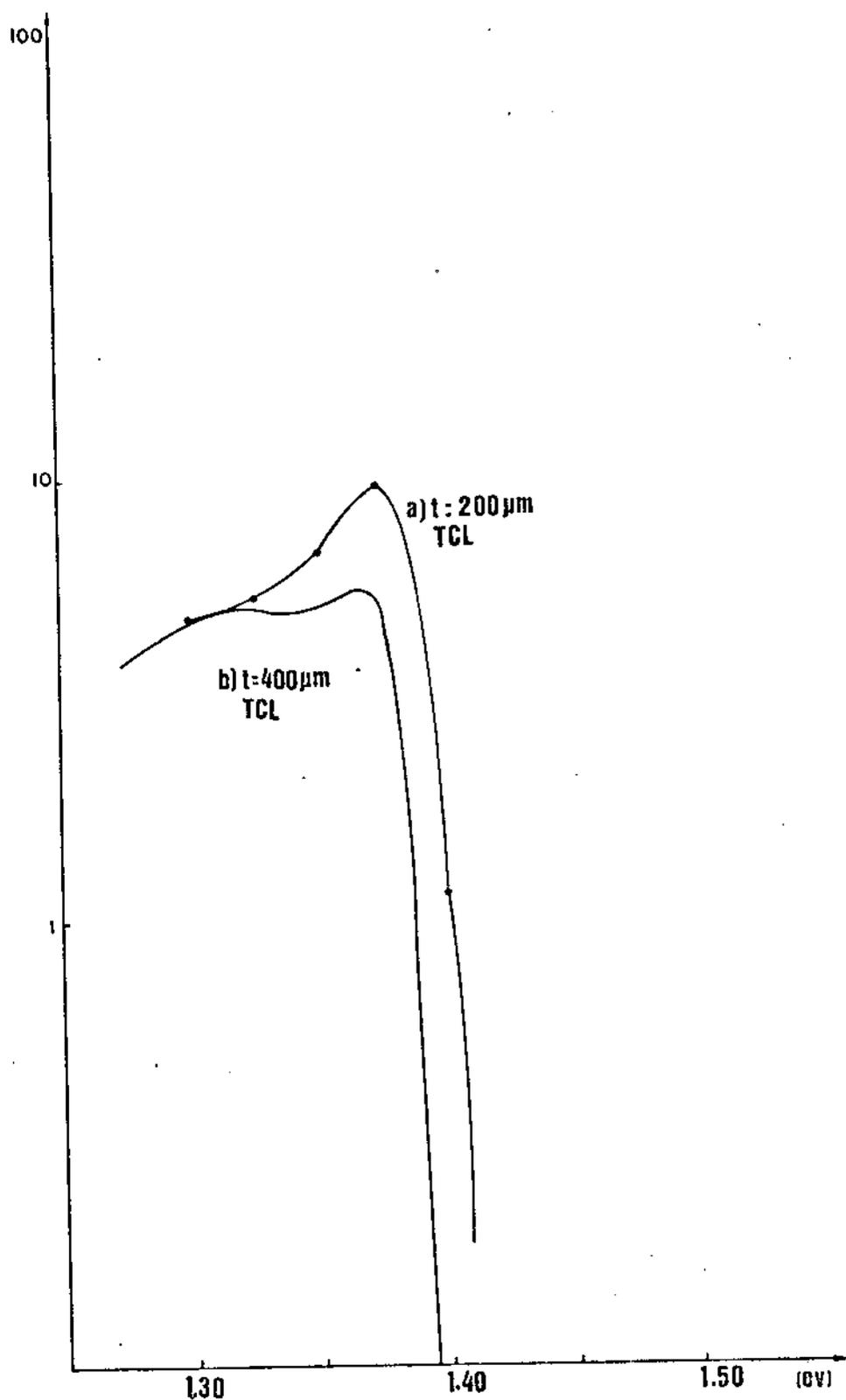


Figura 9: Espectro de catodoluminescência transmitida por uma amostra de GaAs ($N=2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) após atravessar uma camada de :a) 200 microns e b) 400 microns de espessura, do mesmo material.

Outras discussões a respeito destes gráficos são feitas na seção 1.4, onde discutimos a variação do sinal de catodoluminescência com a tensão de aceleração, bem como na seção III.2, onde discutimos o desempenho do sistema de medidas comparando o sinal emitido com o transmitido.

O segundo fator $R(r)$, tem a ver com o outro fenômeno que ocorre com uma parte da luz que chega à superfície da amostra: a reflexão interna. Este fator pode ser considerado independente da posição, a menos que a amostra tenha uma superfície muito acidentada, e portanto, é geralmente tratado como uma constante de proporcionalidade na equação 1.15.

Para finalizar esta seção, vamos discutir o último dos parâmetros da equação 1.15, a eficiência quântica de geração de fótons, ou de recombinação radiativa $\eta_{cl}(r)$.

Na verdade, este é o parâmetro mais importante na distinção entre o sinal de catodoluminescência e o sinal de EBIC (seção III.1).

A eficiência quântica de recombinação radiativa é definida como a razão entre o número de pares gerados e o número de fótons subsequentes. Geralmente é estudada em termos do tempo de vida equivalente a todos os processos de recombinações possíveis τ , e o tempo de vida para recombinações radiativas τ_r , sendo possível defini-la como a razão entre eles:

$$(1.17) \quad \eta_{cl} = \frac{\tau}{\tau_r} \quad e,$$

$$(1.18) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad , \tau_{nr} \text{ está associado com os processos de recombinação não radiativas.}$$

A estatística de recombinações foi amplamente estudada por Shockley e van Roosbroeck [25], fazendo uso do princípio do balanço detalhado para um semiconductor em equilíbrio termodinâmico:

$$(1.19) \quad Gr = 1/R$$

onde, $R =$ coeficiente de recombinação radiativa ($0 < R < 1$)
 $Gr =$ coeficiente de fotogeração de pares.

Agora, se as densidades de elétrons e buracos são desviadas de seus valores no equilíbrio, mas suas distribuições de energia nas bandas são praticamente inalteradas, então os portadores são indistinguíveis e não há razões para não tratar o processo de recombinação radiativa fora do equilíbrio, da mesma forma como o em equilíbrio, ou seja, os coeficientes de geração e recombinação não se alteram.

Utilizando-se da definição usual do tempo de vida de um portador minoritário, relativo à recombinação radiativa, associado a uma excitação externa [26]:

$$(1.20) \quad \tau_r = \frac{n_0 p_0}{Gr(n_0 + p_0 + \Delta n)} = \frac{n_i^2}{Gr(n_0 + p_0 + \Delta n)}$$

onde, $n_0, p_0 =$ densidade de portadores em equilíbrio;

$\Delta n = \Delta p = \Delta p =$ densidade de portadores em excesso.

Partindo dessas mesmas definições, podemos estudar de forma bem suscinta algumas das variações de τ_r com parâmetros de nosso interesse.

Por exemplo, a uma dada temperatura (o que fixa Gr e n_i), τ_r depende da dopagem e da densidade de portadores em excesso, conforme equação 1.20, e se o nível de excitação for pequeno, is-

to é $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$, temos:

$$(1.21) \quad \tau_r \approx \frac{n_0 p_0}{Gr(n_0 + p_0)}$$

O que significa que o tempo de vida depende fortemente da concentração e do tipo de dopantes ou seja, para um semiconductor intrínseco, onde $n_0 = p_0 = n_i$:

$$(1.22) \quad \tau_r \approx \frac{n_i}{2 Gr}$$

Para um semiconductor dopado, de forma que $n_0 \gg p_0$ (ou vice-versa):

$$(1.23) \quad \tau_r \approx \frac{p_0}{Gr}$$

Se o nível de excitação para uma amostra tipo P por exemplo, for alto ou seja, $\Delta n \gg (n_0 + p_0)$, o tempo de vida será independente da concentração de dopantes, mas muito sensível à Δn :

$$(1.24) \quad \tau_r \approx \frac{n_i^2}{\Delta n Gr}$$

De acordo com Blakemore [26], esta não dependência de τ_r com n_0 (ou p_0), ocorre porque quando $\Delta n \gg (n_0 + p_0)$, favorece-se a recombinação entre dois tipos de portadores em excesso, ao invés de algum portador da população permanente do cristal participar do processo. Esta forma de recombinação é dita bimolecular.

A figura 10 ilustra todos estes casos descritos acima. Nesta

figura temos a dependência logarítmica de ζ_r com o logarítmo da razão n_0/n_i ; é interessante notar que a abscissa pode ser vista como linear em relação ao nível de Fermi centrado na posição intrínseca. As várias curvas apresentadas tem como parâmetro alguns valores inteiros da razão $\Delta n/n_i$, mostrando claramente a tendência à não dependência em (n_0, p_0) , à medida que aumenta a razão $(\Delta n/n_i)$; por isso procuramos trabalhar com a condição de Shockley satisfeita para obtermos este tipo de contraste (seção 1.4).

Note-se também nesta figura, que o maior valor de ζ_r ocorre na região intrínseca e diminui simetricamente ao se favorecer algum tipo de dopante.

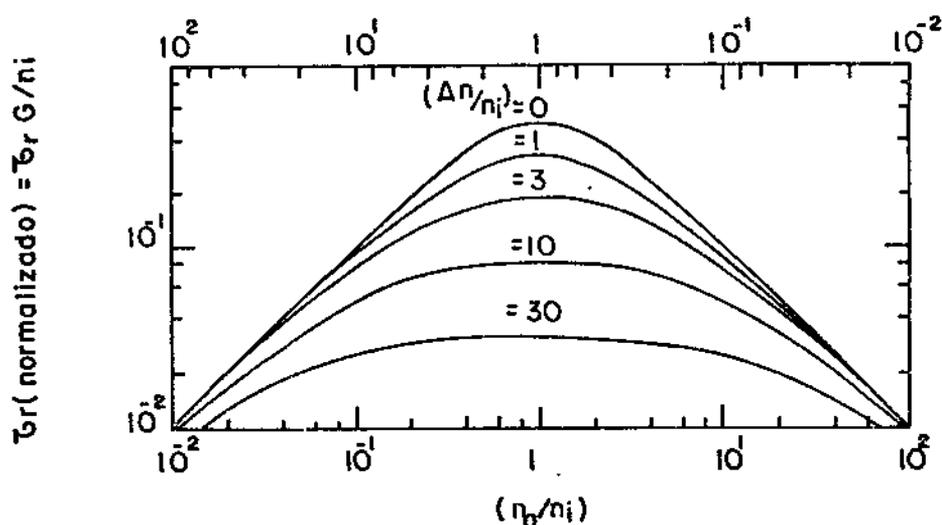


Figura 10: Variação do valor de ζ_r com a concentração de impurezas. Note-se que ambas as grandezas estão normalizadas [26].

Portanto, se mantivermos a condição de que $\Delta n \ll (n_0 + p_0)$, teremos a eficiência quântica de geração de fótons variando de forma aproximadamente linear com a posição do nível de Fermi, sendo mínima para materiais intrínsecos e aumentando sensivelmente com

o acréscimo de dopantes.

Obviamente, existe um limite para o valor de η_{cl} em função da concentração de dopantes. Isto ocorre porque a partir de um certo valor de n_0 (ou p_0) -tipicamente $10E19/cm^3$ - começam a se formar precipitados de impurezas que geram uma grande quantidade de defeitos favorecendo um processo competitivo com a recombinação radiativa, provocando uma diminuição na eficiência quântica de geração de fótons.

Um excelente exemplo deste comportamento da eficiência quântica de catodoluminescência em função da concentração de impurezas é mostrado na figura 14, onde discutimos a variação do sinal de catodoluminescência com a concentração de dopantes.

=====ϕ=====

1.4 - "DEPENDÊNCIA DO SINAL DE CATODOLUMINESCÊNCIA COM AS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO"

Várias propriedades eletrônicas de um semicondutor são influenciadas por grandezas macroscópicas que podem ser controladas durante um experimento: temperatura, pressão, potência da fonte de excitação, etc. Nesta seção mostraremos como as grandezas passíveis de controle durante medidas de catodoluminescência em um S.E.M., modificam o sinal emitido pela amostra. Estas grandezas são basicamente: temperatura e potência da fonte de excitação, no caso a microsonda eletrônica.

Nesta seção separamos a potência do feixe em corrente e tensão de aceleração dos elétrons; além disso, incluímos como condições de operação o tipo de amostra em análise, já que o sinal de catodoluminescência é fortemente influenciado pela concentração e o tipo de impurezas em um semicondutor, e uma substituição de amostras é um ato operacional tão factível quanto as demais operações.

a) Dependência do sinal de Catodoluminescência com a corrente do feixe (I_f).

Analisando a equação 1.15 da seção anterior, vemos claramente que uma variação na corrente do feixe deve alterar apenas o valor de $\Delta\rho(r)$. Portanto, a dependência de $I_{CL}(r)$ com a corrente do feixe (I_f), está diretamente relacionada com a variação global

da densidade de portadores em excesso.

Esta dependência, ao verificarmos a equação diferencial 1.1, está contida na função de geração de pares $[g(r)]$ e no tempo de vida efetivo dos portadores minoritários $[\tau(r)]$: estes são os únicos fatores influenciados pela corrente do feixe eletrônico.

Continuando, a variação da função de geração de pares com a corrente está diretamente ligada com a variação da taxa de geração G_0 , a qual, conforme mostramos na seção anterior (ver nota no rodapé da página 20), é linearmente dependente com a corrente.

Dai, poderíamos concluir que, lembrando do princípio da superposição linear válido nos cálculos da seção anterior, a relação entre o sinal de catodoluminescência e a corrente seja linear.

Na verdade, existem situações em que esta linearidade não acontece, e portanto, para iniciarmos esta discussão escreveremos a relação entre a intensidade de catodoluminescência e a corrente do feixe numa forma geral: $I_{CL} \sim I_f^m$

Passemos então a analisar os valores possíveis de m e suas causas. Para tanto, é necessário lembrar que para a solução da equação de continuidade foi necessário exigir que $\tau(r)$ não dependesse da concentração de minoritários em excesso $\Delta p(r)$ - condição de Shockley -. Como é esta solução que observa o princípio da superposição linear para a função de geração de pares, é óbvio concluir que se esta condição for satisfeita, será mantida a linearidade entre a intensidade de sinal de catodoluminescência e a corrente do feixe; caso contrário não.

As análises a seguir, baseiam-se na discussão do parágrafo

anterior.

I) Se numa amostra predominarem recombinações radiativas, ou seja:

$$(1.25) \quad \tau_r \ll \tau_{nr} \quad , \quad \text{então} \quad \tau \simeq \tau_r,$$

e aí as equações 1.22, 1.23 e 1.24 da seção anterior, que mostram como o tempo de vida associado à recombinações radiativas se comporta em cada situação, são suficientes para se inferir os resultados a seguir:

Se o nível de excitação (Δn) for pequeno, $\Delta n \ll n_0 + p_0$, o tempo de vida τ_r , não depende da corrente eletrônica, então, $m = 1$.

Se o nível de excitação for suficientemente alto, isto é, se $\Delta n \gg n_0 + p_0$, a equação 1.24 é utilizada e então: $\tau_r \sim 1/\Delta n$. Nesta situação, o segundo termo na equação de continuidade (1.1) se torna constante, sendo desnecessária a condição de Shockley para a manutenção da linearidade. Dessa forma concluímos que, se a amostra tiver alta eficiência de geração de fótons, mesmo a altas correntes de excitação, mantém-se a linearidade entre a intensidade de catodoluminescência e a corrente do feixe.

II) Se, como acontece na maioria dos semicondutores, predominarem recombinações não radiativas,

$$(1.26) \quad \tau_{nr} \ll \tau_r \quad , \quad \text{então} \quad \tau \simeq \tau_{nr},$$

e aí é necessário que a densidade de portadores minoritários em excesso seja muito menor que a densidade de minoritários própria

do cristal (n_0, p_0), para que seja satisfeita a condição de Shockley e com isso a linearidade. Portanto, nesse caso, satisfeita a condição de Shockley, $m = 1$.

Porém, se não satisfizemos esta condição, estamos numa situação aonde não é razoável se valer da solução da equação de continuidade, tal qual fizemos, e portanto podemos esperar uma superlinearidade na dependência da intensidade de sinal de catodoluminescência com a corrente do feixe, ou seja $1 < m < 2$.

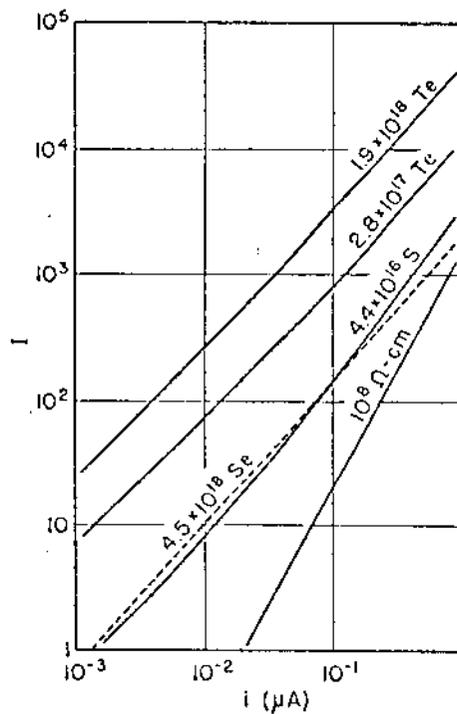


Figura 11: Variação da intensidade de catodoluminescência com a corrente do feixe eletrônico, em amostras de GaAs dopadas com impurezas e com concentrações diferentes [27].

Alguns dos valores de m foram obtidos por Kyser and Wittry [27], colocando em um gráfico logarítmico as curvas de $I_{CL} \times I_f$ para amostras de GaAs com dopagens diferentes (figura 11).

O interessante a notar neste gráfico é que para amostras bem dopadas (da ordem de $10^{18}/\text{cm}^3$), a linearidade se mantém para

correntes de até um microampère quando uma leve superlinearidade acontece, indicando que a densidade de portadores em excesso começa a se aproximar de n_0, p_0 .

Já para amostras pouco dopadas, ou de alta resistividade (maior que 10E8 ohms.cm), nota-se mesmo à baixas correntes, uma superlinearidade bastante acentuada ($m > 1$).

Um caso particular é o da amostra dopada com selênio, que demonstrou uma linearidade excelente mesmo a altas correntes; isto se deve ao fato de esta amostra ter uma ótima eficiência de geração de fótons, como pode ser constatado na figura 14 ao fim desta seção.

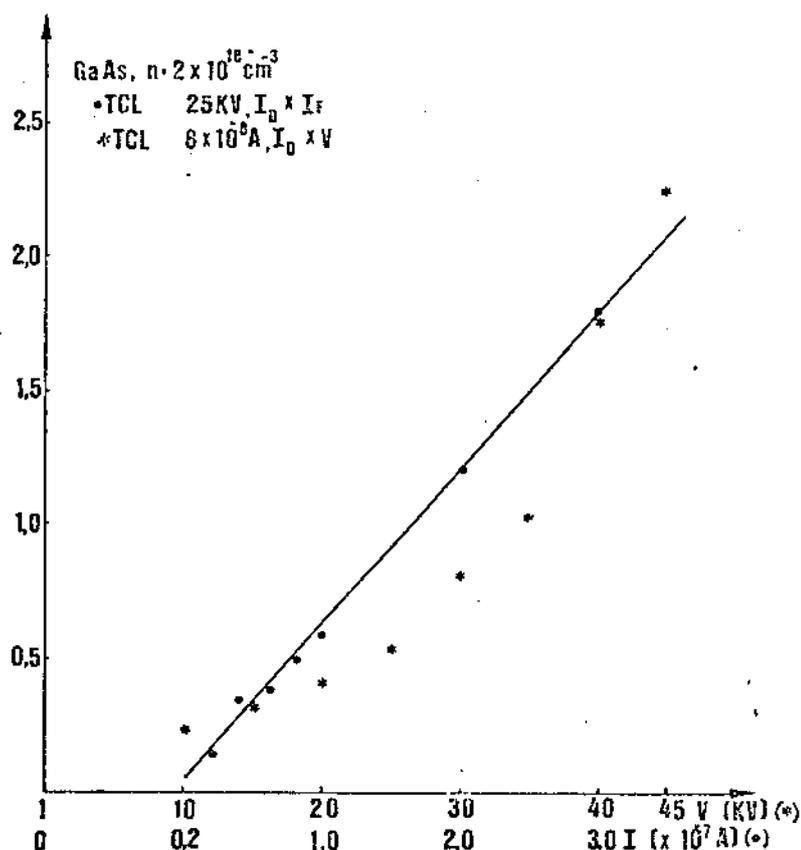


Figura 12: Variação do sinal de catodoluminescência integral : a) com a corrente do feixe (A ótima linearidade demonstra as boas condições de operação do nosso sistema); b) com a tensão de aceleração (próximo tópico).

Para concluir, achamos interessante mostrar um gráfico da variação do sinal de catodoluminescência integral em função da corrente do feixe (figura 12) obtido no nosso laboratório, com o intuito de fazermos as calibrações necessárias ao sistema de medidas. No caso, fizemos medidas com uma amostra de GaAs bem dopada ($N=10E18/cm^3$), e como o resultado foi satisfatório, passamos a utilizar esta condição de linearidade como parâmetro para se evitar o processo de recombinação bimolecular, que pode mascarar algumas informações importantes nas imagens de catodoluminescência - variações locais na concentração de impurezas por exemplo -.

b) Dependência do sinal de Catodoluminescência com a tensão de aceleração do feixe (V_f).

A princípio, poderia parecer simples estimar a variação da intensidade de catodoluminescência com a tensão de aceleração do feixe (V_f).

Contudo, um aumento na energia dos elétrons do feixe acarreta não somente um aumento da taxa de geração (G_0) como também provoca um acréscimo no alcance dos elétrons (R_e) [28], alterando significativamente o volume da microsonda e é claro, a forma da função de geração, $g(r)$.

Na verdade, a maior dificuldade encontrada neste aspecto é quanto ao alcance dos elétrons. Vários autores já estudaram e mediram este parâmetro através dos mais diferentes métodos [28,29]. Como consequência os valores e as expressões empíricas encontradas são geralmente conflitantes. A forma geral utilizada quanto à

dependência do alcance dos elétrons com a energia do feixe é a seguinte:

$$(1.27) \quad Re(Ef) = C Ef^{\xi}$$

onde, C = constante de proporcionalidade medida experimentalmente, cujos valores variam com o tipo de amostra.

ξ = fator de superlinearidade, também obtido de forma empírica.

Novamente, de maneira similar ao raciocínio empregado na seção anterior, esta dependência pode ser colocada implicitamente na equação 1.15 dentro da função de geração e consequentemente -lembrando do princípio da superposição linear- como um expoente na função de densidade de portadores em excesso $\Delta p(r)$.

Este expoente complica sensivelmente o cálculo de $I_{CL}(r)$, exigindo como consequência, análises numéricas bastante sofisticadas, quando o que se deseja é obter parâmetros cristalinos importantes, mais especificamente, o comprimento de difusão dos portadores minoritários (L) e a velocidade de recombinação de superfície (V_s). O procedimento usual neste caso, é a comparação dos resultados experimentais de $I_{CL} \times V_f$ com as curvas teóricas obtidas para vários valores de L e V_s , entendendo como valores mais prováveis os que dão as curvas de melhor ajuste com o experimento [30,31].

Existe também outro mecanismo na variação do sinal de catodoluminescência com o volume da microsonda devido à alteração na absorção da luz gerada, já que um aumento da energia dos elétrons

do feixe, implica que a maior parte dos fótons seja gerada numa "camada" mais profunda, aumentando o efeito de auto-absorção, se a medida for por emissão -ou diminuindo este efeito se a medida for por transmissão-. Conforme podemos verificar nos gráficos da figura 8, o espectro próximo à superfície é diferente do mesmo se gerado a poucos microns de profundidade. Este efeito de auto-absorção variável com a profundidade do sinal de catodoluminescência gerado, se considerado nos cálculos numéricos, complica-os ainda mais, e acaba por ser um dos responsáveis nas divergências existentes nas medidas dos parâmetros cristalinos acima citados.

No nosso trabalho como pode ser verificado no capítulo IV, a variação do sinal de catodoluminescência com a energia dos elétrons do feixe e conseqüentemente a variação da profundidade do sinal gerado, nos possibilitou a análise de diferentes camadas epitaxiais e interfaces existentes num dispositivo semiconductor, em especial lasers de heteroestrutura dupla.

Para verificarmos o efeito da variação da profundidade de sinal gerado que segue uma lei exponencial, com a contribuição do efeito de auto-absorção que também é exponencial com a profundidade, realizamos medidas da variação da intensidade de sinal de catodoluminescência transmitida em função da variação da tensão de aceleração do feixe. Estas medidas estão mostradas na figura 12b, onde se nota que esta dependência segue uma forma claramente não linear.

c) Dependência do sinal de Catodoluminescência com a Temperatura.

A dependência do sinal de catodoluminescência com a temperatura tem como princípio básico, a alteração nos valores dos tempos de vida envolvidos nos processos de recombinação, como consequência da variação da população de fonons dentro do cristal, e da densidade, tanto de portadores livres bem como de impurezas ionizadas.

Estudos da variação da intensidade de catodoluminescência com a temperatura [30], mostram que tanto a intensidade do sinal integral como do pico de emissão, aumentam substancialmente com a diminuição da temperatura. Este fato pode parecer contrário ao resultado que se esperaria levando-se em conta que um aumento na temperatura, acarreta um acréscimo na população de fonons no cristal, o que aumenta a probabilidade de ocorrer recombinações radiativas auxiliadas por fonons, ou seja, o coeficiente de geração de fótons (R) por si só, seria uma função positiva da temperatura [26]. Porém, os coeficientes de recombinações não radiativas - Auger, multifonônicas e por armadilhas - aumentam com a temperatura de uma forma mais intensa que R , sendo então estes últimos, cada vez mais predominantes à medida que se aumenta a temperatura de um semiconductor.

Para ilustrar este efeito, mostramos na figura 13 a variação da intensidade de sinal de catodoluminescência integral com a temperatura, para uma amostra de GaAs. Este gráfico deixa bem evidente a vantagem de se trabalhar com amostras resfriadas, pois o ganho de sinal é excelente. Lembramos também que uma diminuição na população de fonons do cristal, permite um estudo muito importante - quando se trata de medidas dispersivas - dos picos exci-

tônicos que não são distinguíveis à temperatura ambiente.

Para o nosso propósito, apesar das vantagens acima citadas, devido ao fato de trabalharmos sempre com amostras muito dopadas e com uma boa eficiência quântica de catodoluminescência; implementar a relação sinal/ruído com a diminuição da temperatura, não nos foi necessário em nenhum caso.

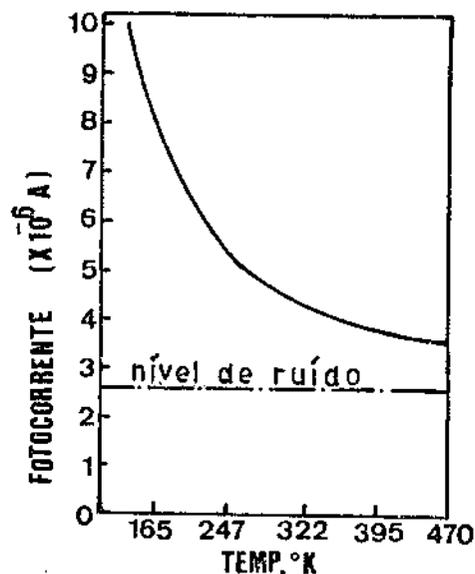


Figura 13: Variação da intensidade de catodoluminescência integral, em função da temperatura da amostra [30].

d) Dependência do sinal de Catodoluminescência com a concentração de dopantes.

Resolvemos colocar nesta seção a dependência com a concentração de impurezas da intensidade do sinal de catodoluminescência gerado, além do motivo citado no início desta, pois este estudo traz consigo informações muito importantes quanto aos processos de espalhamento que ocorrem em semicondutores com concentrações e tipos de impurezas diferentes.

A afirmação acima foi baseada num trabalho de Cusano [32],

que realizou medidas espectrais de catodoluminescência em várias amostras de GaAs, medidas estas tanto à temperatura ambiente como à 77 K. Através de seus resultados, Cusano pode concluir de forma bastante razoável, sobre os vários processos de espalhamento que ocorrem nas diferentes amostras analisadas.

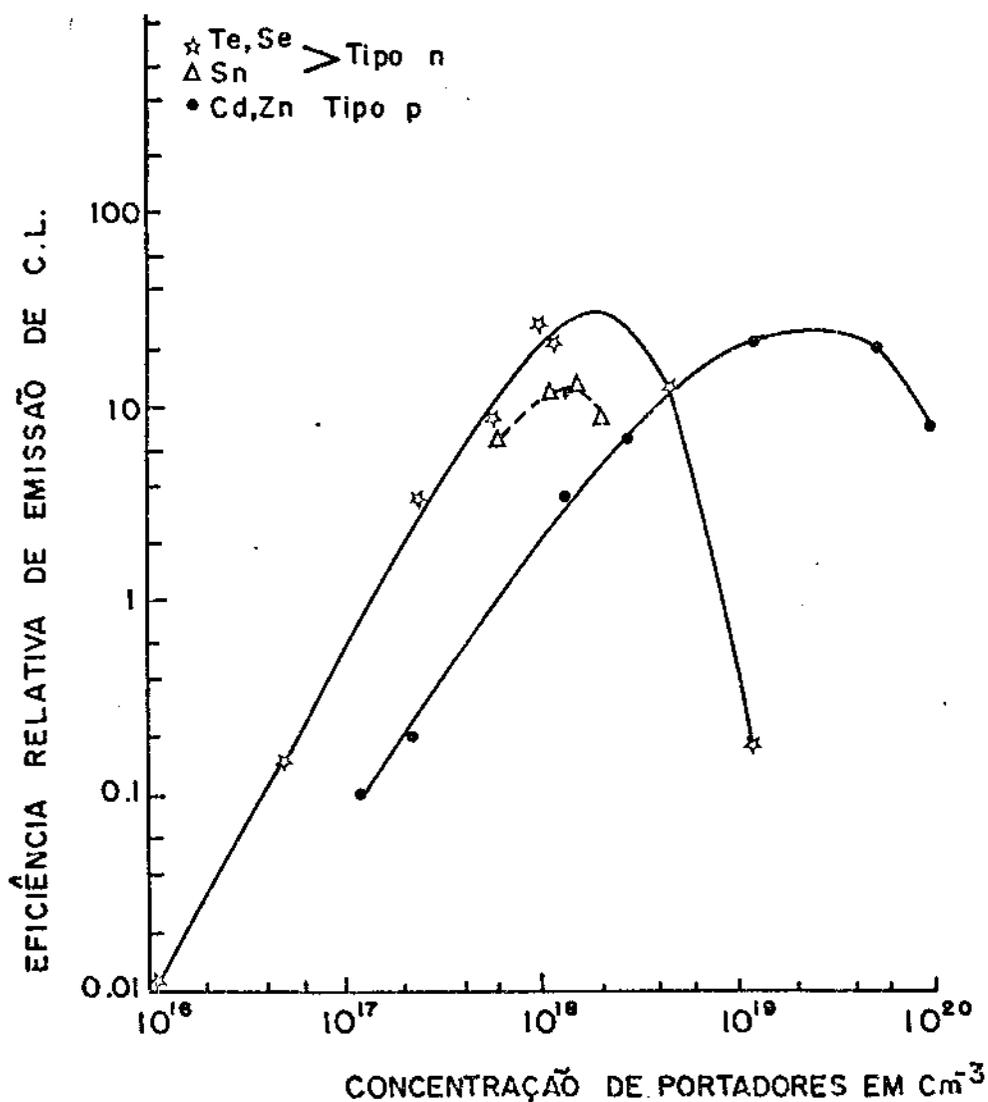


Figura 14: Variação da eficiência relativa de geração de fótons com a concentração para vários tipos de dopantes em GaAs [32].
 obs.: O máximo de eficiência relativa (100%), acontece quando as amostras estão à 77 K, estas curvas foram omitidas por simplicidade.

O resultado que nos interessa para podermos concluir o raciocínio desenvolvido na seção anterior, quando tratamos da variação da eficiência quântica de catodoluminescência com a concentração de dopantes; está mostrado na figura 14.

Como se pode inferir destas curvas, a eficiência de catodoluminescência tem um valor máximo para qualquer amostra. Além disso, estes máximos têm posições diferentes para cada tipo de dopante e também variam com a temperatura. Foi através destas observações e mais algumas que não tem relevância neste trabalho, que Cusano explicou a existência dos processos de espalhamento competitivos com os processos de recombinação radiativa.

Além disso, é muito importante notar o quanto a eficiência quântica de catodoluminescência é sensível à concentração e ao tipo de dopantes. Esta forte dependência é que explica um dos mecanismos de contraste mais importante e exclusivo de catodoluminescência, que será discutido na próxima seção.

=====§=====

1.5 - "DEFINIÇÃO DE CONTRASTE E OS MECANISMOS RESPONSÁVEIS NA FORMAÇÃO DO MESMO EM CATODOLUMINESCÊNCIA"

Uma das primeiras fotomicrografias de catodoluminescência obtidas em um SEM que permitiram a visualização de contraste - no caso ,pontos e linhas escuras -, foram realizadas por Kyser e Wittry em 1964 [33], utilizando-se de amostras de GaAs dopadas com Telúrio. Nas suas imagens, Kyser e Wittry observaram uma distribuição aleatória de pontos escuros que não tinham correlação com a topografia da amostra. Através de ataques químicos seletivos, foi verificada uma relação biunívoca destes pontos escuros com os pontos revelados por ataque químico (etch pits), deixando claro que estes pontos estão associados à presença de dislocações no cristal.

O mecanismo pelo qual uma dislocação promove contraste em uma imagem de catodoluminescência, sempre foi muito discutido. A formação de sítios eletronicamente ativos, ou semelhantemente, a criação de níveis profundos dentro da banda proibida do semicondutor, ou a redistribuição de impurezas em torno deste defeito devido à dilatações e compressões na rede, ou ainda, uma soma destes efeitos; são as causas atualmente aceitas para a formação de contraste em uma imagem de catodoluminescência devido à presença de dislocações no cristal em análise [8,12,34].

No caso das observações de Kyser e Wittry, devido ao fato das amostras por eles utilizadas serem altamente dopadas com Telúrio, o contraste obtido estava intimamente ligado com os pro-

cessos de "decoração" das dislocações pelos átomos de impurezas que segregam em torno das mesmas por um mecanismo conhecido como atmosfera de Cottrel [35]; a qual, no caso de Telúrio em GaAs é muito condensada devido à diferença de tamanho entre o átomo substitucional (telúrio) e o hospedeiro (arsênio) - entenda-se por hospedeiro o átomo que dá origem às vacâncias ocupadas pelos átomos de impurezas -. Baseando-se nos dados obtidos por Cusano que mostram a forte dependência da eficiência de catodoluminescência com a concentração de impurezas em amostras de GaAs (ver seção 1.4); essa idéia de "decoração" foi utilizada por Holt [30,40] para explicar a formação do contraste "dot and halo" encontrado em amostras dopadas com telúrio quando analisadas por catodoluminescência.

Obviamente, qualquer outro tipo de defeito que altere localmente as propriedades eletrônicas do semiconductor pode causar a formação de contraste em imagens de catodoluminescência, desde que o processo de formação de sinal seja sensível a estas alterações locais.

Para o nosso propósito, podemos compreender estas variações locais que alteram o sinal de catodoluminescência, baseando-nos na equação 1.15. Ou seja, se qualquer um dos parâmetros envolvidos nessa equação, sofrer alterações em algumas regiões do cristal, haverá variações na intensidade de sinal gerado, dando origem ao contraste.

O contraste em uma imagem de catodoluminescência na tela de um SEM pode ser definido por:

$$(1.28) \quad C(x_0, y_0) \equiv \frac{I_{CL}(\infty) - I_{CL}(x_0, y_0)}{I_{CL}(\infty)}$$

onde, $I_{CL}(x_0, y_0)$ = intensidade de catodoluminescência gerada, quando o feixe eletrônico está na posição (x_0, y_0) na superfície do cristal.

$I_{CL}(\infty)$ = intensidade de catodoluminescência gerada quando a microsonda está infinitamente longe (distância de algumas vezes o comprimento de difusão dos portadores minoritários, L) de qualquer tipo de defeito, ou seja, numa região homogênea.

Nesse trabalho porém, é mais interessante discutir apenas qualitativamente a formação de contraste nas imagens de catodoluminescência; já que para se quantificar esta variação percentual no sinal coletado, precisaríamos lançar mão de cálculos numéricos sofisticados; além do fato de que outros autores - Lohnert e Kubaleck e Donolato - já realizaram estes mesmos cálculos considerando alterações tanto na densidade de portadores em excesso, bem como na eficiência quântica de geração de fótons.

No caso das dislocações portanto, podemos nos ater ao efeito global, se pudermos chamar assim, da presença de uma dislocação -ou um agrupamento delas "clusters"- nas propriedades cristalinas. Estas alterações podem ser consideradas como uma diminuição no tempo de vida efetivo dos portadores minoritários $\tau(r)$, o que acaba por variar a densidade de portadores em excesso $\Delta p(r)$ na região em torno do defeito, diminuindo a intensidade do sinal de catodoluminescência gerada.

Ainda nesse raciocínio sobre defeitos que causam alterações

locais no tempo de vida dos portadores, ou em qualquer outro parâmetro citado na equação 1.15, podemos enumerar os tipos mais comuns de defeitos cristalinos que são visualizados por catodoluminescência, e a forma como eles aparecem nas respectivas imagens:

i) Estrias ou estriações, que são linhas escuras paralelas entre si, no caso de crescimento epitaxial; ou concêntricas com o eixo de crescimento, no caso de crescimento Czochralsky; estas estrias estão associadas com variações na concentração de dopantes e representam a qualidade da interface sólido-líquido durante o crescimento [7,36,37,38]. Aparecem nas imagens de catodoluminescência como linhas escuras paralelas entre si.

ii) Defeitos residuais ocorridos durante o polimento ou manuseio da amostra, que causam tanto "rachaduras" como "riscos" que deformam sensivelmente a rede cristalina. São vistos como linhas escuras, com direção e distribuição aleatórias [7].

iii) Falhas de crescimento tais como: bolhas ou vacúolos, que são simplesmente a ausência de material em algumas regiões no interior do cristal, aparecendo como pontos brilhantes; "Stacking faults", que são pequenas falhas na periodicidade posicional ou cristalinidade da rede, podendo ter a forma de inclusões ou protuberâncias [39].

iv) Dislocações ou agrupamentos de dislocações causados tanto pelo desajuste nas interfaces das heterojunções, como pela má qualidade da interface sólido-líquido durante o crescimento [34]. As imagens relativas à estes defeitos dependem da posição em que estes se encontram em relação à superfície analisada: se estão per-

pendiculares, aparecem como pequenos pontos escuros (2 à 6 microns), no caso das dislocações, ou se forem "clusters" como pontos maiores (10 à 30 microns). Se estiverem paralelas à superfície irradiada, aparecem como linhas escuras com direções cristalinhas bem definidas. Finalmente, se forem oblíquas à superfície, aparecem com uma forma que lembra um cometa [7,36,37,40,41].

v) Precipitados de impurezas, que ocorrem geralmente quando o cristal é muito dopado, e estão associados com a presença de dislocações no cristal [6,42]. Estes aparecem de uma forma similar aos "clusters", sendo inclusive, difícil diferenciá-los.

vi) "Rake lines", que são meniscos paralelos entre si, normais à direção de crescimento, que ocorrem na interface entre as camadas epitaxiais de GaAlAs. Estas linhas são variações na concentração de alumínio - entre 1 e 2% da fração molar - causadas por irregularidades na superfície do substrato [43].

vi) "Subgrain boundaries", que são redistribuições de impurezas em torno de dislocações agrupadas em algumas regiões do cristal. É interessante notar que o mecanismo de formação deste tipo de defeito segue princípios similares à "decoração" de dislocações citada nos primeiros parágrafos desta seção [44].

vii) Variações na concentração de impurezas, que para o GaAs por exemplo, podem ser relativamente menores que 10% (ver seção 1.4), aparecendo nas imagens de catodoluminescência, como um fundo irregular, lembrando dunas de areia. Com uma imagem similar, as variações na composição de alumínio nas camadas de GaAlAs, também já foram observadas [45].

Cabe aqui lembrar que alguns dos defeitos acima citados são

visíveis, a menos de casos extremos, apenas em catodoluminescência, como veremos a seguir.

Na maioria dos casos, $\tau' \ll \tau_r$, e portanto o tempo de vida efetivo dos portadores minoritários τ é aproximadamente igual à τ' e praticamente insensível à variações em τ_r .

Situações em que apenas τ_r varie localmente, sem alterar τ' conseqüentemente mantendo inalterado o valor de $\Delta\rho(r)$, são possíveis. Nesse caso, apenas a eficiência quântica de geração de fótons $\eta_{cl}(r)$ - definida na seção 1.3 - será alterada. Como o sinal de EBIC não depende deste parâmetro, este mecanismo de contraste é exclusivo da imagem de catodoluminescência. Basicamente, as variações locais menos intensas na concentração de impurezas, promovem este efeito. Como exemplo, entre os defeitos citados anteriormente, os que satisfazem estas condições são as "subgrain boundaries"[44], o contraste "dot-and-halo"[40] e as "rake-lines"[47].

O último parâmetro que pode promover contraste em uma imagem de catodoluminescência é o fator de auto-absorção $A(r)$. No caso de imagens de catodoluminescência emitida (ECL), o efeito de auto-absorção é muito pequeno - ver seção 1.3 - e praticamente imperceptível, não sendo portanto, responsável por nenhum tipo de contraste nessa técnica. Já para as imagens de catodoluminescência por transmissão (TCL), este efeito se torna muito importante e variações locais na absorção de luz podem ser responsáveis por alterações sensíveis na intensidade de catodoluminescência transmitida. Como o coeficiente de absorção depende não só da energia do fóton, mas também da concentração de impurezas e do valor lo-

cal da banda proibida [46], fica óbvio inferir que variações locais em qualquer uma destas grandezas, mesmo que ocorram abaixo do volume da região de geração, podem ser um dos mecanismos de contraste nas imagens de catodoluminescência transmitida. Bolhas ou vacúolos que não são nada mais que regiões que praticamente não absorvem luz, são um exemplo de defeitos visíveis nas imagens de catodoluminescência transmitida.

Concluindo, procuramos nesta seção, enumerar alguns dos defeitos de maior ocorrência em cristais e que são visíveis nas imagens de catodoluminescência emitida ou transmitida; e também colocar de forma sucinta, a maneira pela qual entendemos os mecanismos responsáveis na obtenção das imagens destes defeitos, nas técnicas por nós utilizadas; tendo em vista que a compreensão destes mecanismos é de extrema importância para uma boa análise dos resultados obtidos. As imagens da maioria dos defeitos citados estão mostradas nos capítulos III e IV nos quais colocamos os resultados experimentais por nós obtidos.

=====♦=====

II.1 - "DESCRIÇÃO DO INSTRUMENTAL UTILIZADO"

Este capítulo inicia as discussões relativas à parte experimental da técnica de catodoluminescência. Nesta seção apresentaremos de forma sucinta, os principais equipamentos e dispositivos que foram necessários para obtermos as imagens apresentadas neste trabalho.

O equipamento fundamental é obviamente, o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) o qual pode ser dividido em duas partes principais: a coluna com a ótica eletrônica que proporciona a "iluminação" da amostra com o feixe de elétrons e a segunda parte que compreende, no mínimo, um coletor de sinal e um sistema de formação de imagens.

Os primeiros instrumentos de prova -ou microsonda- eletrônica, não possuíam sistemas de varredura. Isto porque a primeira função destes equipamentos era apenas a geração de Raios-X para a análise elemental em metalurgia. Entretanto uma análise ponto a ponto da composição, seria muito mais rápida se fosse possível olhar para áreas relativamente largas da superfície da amostra, e por isso todas as microsondas projetadas após 1959 possuem bobinas de varredura no sistema de ótica eletrônica.

Apesar de existirem variações na concepção de uma coluna eletrônica, o esquema que mostramos na figura 15 dá uma boa idéia da maioria dos sistemas utilizados, inclusive o que temos à disposição no laboratório. O primeiro componente do sistema ótico é

o canhão eletrônico. A fonte de elétrons é geralmente um filamento de tungstênio com emissão termoiônica. Os elétrons emitidos pelo catodo são acelerados pelo campo elétrico produzido por um anodo, geralmente ligado a um potencial negativo em relação à terra, da ordem de dezenas de Kilovolts.

Uma vez acelerados, os elétrons passam por lentes magnéticas que tem por finalidade produzir uma imagem reduzida do filamento sobre a amostra. Diafragmas de diâmetros cada vez menores à medida que se aproximam da amostra, tem a função de reduzir o tamanho e dar forma ao feixe na superfície da amostra (spot-size) melhorando a resolução das imagens.

As bobinas de focalização permitem, em conjunto com os diafragmas, um controle bem preciso do "spot-size" sendo as responsáveis pela resolução do equipamento. Valores típicos dessa resolução estão entre 25 e 500 Ångstrons dependendo da tensão de aceleração e da corrente do feixe. Por exemplo, com correntes da ordem de $10E-11$ Amperes pode-se obter pontos de "iluminação" da ordem de 25 Ångstrons, já para correntes maiores em torno de $10E-7$ A (utilizadas para microanálise e para catodoluminescência), este diâmetro passa a ser de 500 Ångstrons ou mais.

O feixe eletrônico então, "varre" a superfície da amostra graças às bobinas defletoras do sistema eletrônico de varredura, cobrindo uma área que depende da magnificação da imagem, ou seja, a magnificação é exatamente a relação entre o comprimento de uma das dimensões da área da imagem e a correspondente da área varrida sobre a amostra. A magnificação pode variar por exemplo, de uma faixa que vai das 20 vezes até 160.000 vezes.

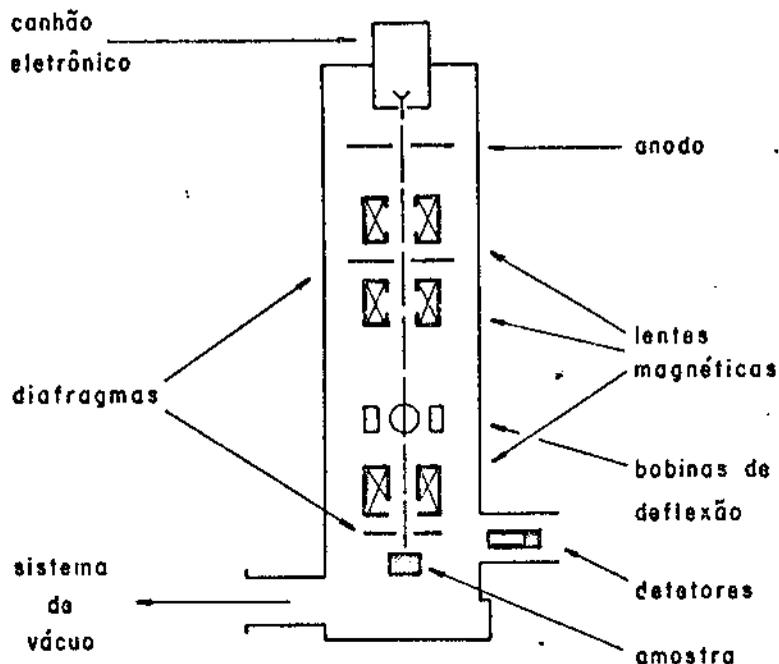


Figura 15: Diagrama esquemático da coluna de um SEM.

A imagem correspondente é obtida com um detetor que é sensível ao sinal emitido pela amostra, conectado através de um amplificador de vídeo, à grade de um tubo de raios catódicos, que é varrido em sincronismo com o feixe sobre a amostra. Em outras palavras, o brilho em qualquer ponto da tela depende da intensidade de sinal do ponto correspondente na amostra. Dessa forma, uma imagem da amostra é construída no tubo de raios catódicos ponto a ponto.

A detecção de sinal é feita de acordo com a informação que se deseja obter da amostra analisada. Para uma imagem da topografia, coletam-se os elétrons secundários através de um cintilador plástico acoplado a uma fotomultiplicadora. O sinal de saída des-

te fototubo modula o sinal de vídeo ou seja, o brilho na tela. Este mesmo detetor é utilizado para a coleção dos elétrons retroespalhados.

O nosso microscópio é um Cameca modelo Camebax de origem francesa, e está mostrado na figura 16. A coluna do microscópio com a fonte de elétrons na parte superior e a câmara para a colocação da amostra embaixo, estão à esquerda na foto. O tubo de raios catódicos para observação visual que possui uma tela quadrada -10cm de lado- com um material fosforescente de longa persistência está no centro, e o tubo de raios catódicos para as fotografias, tem uma tela com material fosforescente de curta persistência, está mais à direita. Os demais equipamentos que aparecem nesta foto são utilizados para microanálise.

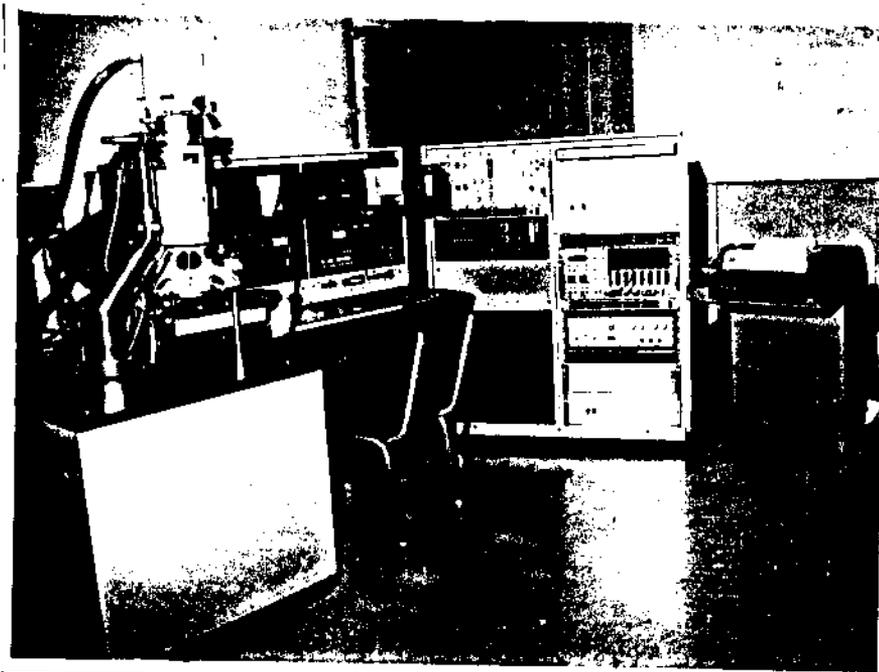


Figura 16: Foto do SEM utilizado nesse trabalho, alocado no laboratório de microanálise do LPD.

Para a obtenção de uma imagem de catodoluminescência, o que é o nosso caso, existe uma enorme variedade de sistemas óticos para a coleção e detecção dos fótons emitidos pela amostra. Espelhos elípticos, lentes convergentes acopladas à fibras óticas, e outros sistemas sofisticados são comumente utilizados para a coleção da luz. Quanto à detecção, o tipo de informação e amostra com a qual se deseja trabalhar, são os principais fatores na escolha do sistema correto. Fotomultiplicadoras e fotodetetores de estado sólido são os dispositivos básicos, porém, devido à enorme gama de tipos disponíveis, uma escolha apropriada não é difícil de se fazer.

Para o nosso propósito -estudo qualitativo de defeitos cristalinos evitando alterações no SEM- a opção lógica são os fotodetetores. Estes são utilizados em muitas áreas tecnológicas e portanto, principalmente no caso do silício e do germânio, encontrados nas mais diversas estruturas com várias aplicações específicas. Basicamente, os fotodetetores tem duas vantagens sobre as fotomultiplicadoras. Primeiro, os detetores de estado sólido são disponíveis em regiões do espectro onde os fototubos são insensíveis. Segundo, o tamanho reduzido dos fotodetetores permite que eles sejam colocados muito próximos à amostra (isto é, dentro do porta-amostra) aumentando o ângulo sólido de coleção.

A fim de que seja possível a obtenção de resultados confiáveis, os fotodetetores para imagens de catodoluminescência devem possuir algumas características importantes:

- 1) A fotocorrente deve variar linearmente com a intensidade de luz que atinge o detetor. Isto garante que o contraste das ima-

gens seja linear com a variação da emissão de fótons na região bombardeada.

ii) Alta responsividade, o que permite analisar amostras com eficiência quântica de catodoluminescência relativamente baixas, ou em caso contrário, trabalhar com correntes do feixe eletrônico não muito elevadas, o que é sempre desejável, desde que possível.

iii) Menor corrente de escuro (background). Este parâmetro delimita a menor potência de luz que pode ser detetada; ou melhor, a menor potência que promove uma fotocorrente de intensidade maior que a corrente de escuro. Quanto menor esta corrente de escuro, maior a sensibilidade do sistema de catodoluminescência.

iv) Resposta rápida, ou baixa capacitância. O tempo de resposta de todo o sistema de formação de imagens é fortemente influenciado por este parâmetro. Detetores e circuitos amplificadores "rápidos" evitam o aparecimento de distorções nas imagens de catodoluminescência como por exemplo, as "caudas" que aparecem em boa parte de nossas fotos. Discutiremos adiante, com mais detalhe, a formação destas "caudas" onde falaremos sobre a amplificação diferencial.

Fotodetetores que satisfazem estas exigências, são geralmente fotodiodos, ou seja, detetores que geram uma corrente através de uma junção p-n quando fótons de energia suficiente para tal, são absorvidos, gerando pares dentro ou próximo desta junção.

Os fotodetetores que estão atualmente montados nos sistemas de catodoluminescência por nós desenvolvidos, e que foram utilizados na maioria das fotos -exceto as mostradas na figura 21- são os seguintes:

-Fotodiodo de Silício fabricado por AEG-TELEFUNKEN:

-Dimensões : quadrado com uma área útil de detecção de 7,5mm².

-Corrente de escuro menor que 10nA (com 5V de tensão reversa aplicada).

-Largura espectral (considerando responsividade de 50% do máximo) entre 600 e 1000 nanometros.

-Pico de resposta em torno de 600 microampéres à 850 nanometros.

-Capacitância do dispositivo menor que 40 picofarads.

-Fotodiodo de Germânio fabricado por JUDSON-INFRARED INC.:

-Dimensões : quadrado com uma área útil de detecção de 7mm².

-Corrente de escuro menor que 40 microampéres (com 3V de tensão reversa aplicada).

-Largura espectral (considerando 50% de responsividade) entre 800 e 1800 nanometros.

-Pico de Resposta em torno de 650 microampéres à 1500 nanometros.

-Capacitância do dispositivo menor que 500 picofarads.

Para melhorar ainda mais a performance do sistema de detecção de luz, estes fotodiodos devem ser acoplados à amplificadores de boa qualidade, isto é, amplificadores com uma alta impedância de entrada (maior que 1 Megohm), baixo ruído e linearidade de resposta. Resultados muito bons são obtidos com o uso de amplificadores operacionais o que permite trabalhar com o fotodiodo a uma tensão reversa nula (zero bias). Isto é importante para manter a linearidade e aumentar a sensibilidade, diminuindo a corrente de escuro do detetor

No nosso caso entretanto, como pode ser verificado na seção IV.1, o uso do sistema de amplificação diferencial, demonstrou

ser bastante eficiente para aumentar o nível de informação das imagens de catodoluminescência (*), apesar das alterações que esta forma de amplificação promove nas imagens.

A forma pela qual um sinal diferencial pode gerar as distorções (caudas) devido ao aumento do tempo de resposta do circuito, está mostrada na figura 17.

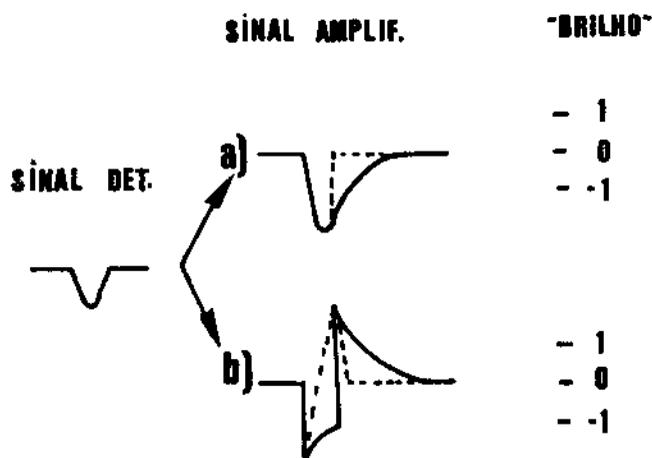


Figura 17: Efeitos da constante de tempo no sinal de CL:
 A) sinal amplificado não diferencialmente;
 B) sinal amplificado diferencialmente.

Considerando que em ambas as situações existem problemas quanto ao tempo de resposta, percebe-se claramente, que no caso não diferencial, o alongamento é menor e fica abaixo do nível médio, não promovendo o efeito de brilho na tela. No caso diferencial, entretanto, logo após o pico positivo (devido ao aumento no sinal do detetor) a queda exponencial do pulso dá origem a uma "cauda" brilhante ao longo do sentido de varredura.

(*) Esta forma de amplificação serve também para se eliminar o problema dos elétrons retroespalhados, sendo inclusive utilizada para fazermos as imagens da figura 21, pois a topografia de um laser semiconductor deve ter poucos acidentes superficiais.

Mesmo que o ajuste de luminosidade -o qual delimita a posição dos máximos (+1) e mínimos (-1) de brilho indicados na figura- não esteja perfeitamente centralizado em relação ao brilho "médio" (posição "0") os picos diferenciais dão um contraste mais sensível, pois o que conta não é a variação na intensidade de sinal e sim a forma como ela varia (valor proporcional à derivada, mais precisamente).

O sistema que utilizamos, consiste de um amplificador diferencial TEKTRONIX, modelo 7A22, o qual é acoplado a um osciloscópio também TEKTRONIX, da série 7000.

Este amplificador possui uma sensibilidade de entrada variável desde um microvolt até 10 volts, com impedância sempre igual a 1 Megohm; além disso, possui dois sistemas passivos de filtragem de sinal: um passa-baixas que vai de 1 kilohertz à 1 megahertz, e um passa-alta de 1 hertz à 10 kilohertz. Estes sistemas de filtros foram muito úteis na melhoria da relação sinal-ruído.

O osciloscópio serve como fonte de alimentação do amplificador e permite a retirada de sinal amplificado, que então é acoplado ao amplificador de vídeo do microscópio, como mostramos na figura 18.

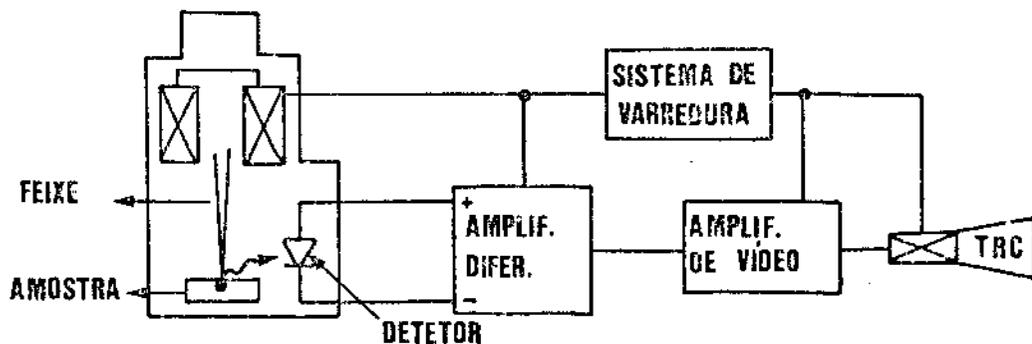


Figura 18: Esquema da montagem eletrônica para a obtenção das imagens de catodoluminescência.

Para o desenvolvimento dos sistemas de medidas, a principal idéia foi não alterar a forma original do sistema operacional do microscópio eletrônico; evitando introduzir modificações que, por qualquer razão, pudessem prejudicar a versatilidade do mesmo.

Pensamos então, em utilizar um conjunto que permitisse seu manuseio de forma semelhante a um porta-amostras usual, possuindo portanto as mesmas dimensões. Este conjunto compreende um fotodetector, uma área livre para a colocação das amostras, pinos para se realizar as conexões elétricas necessárias e um "esqueleto" metálico para sustentação e encaixe mecânicos.

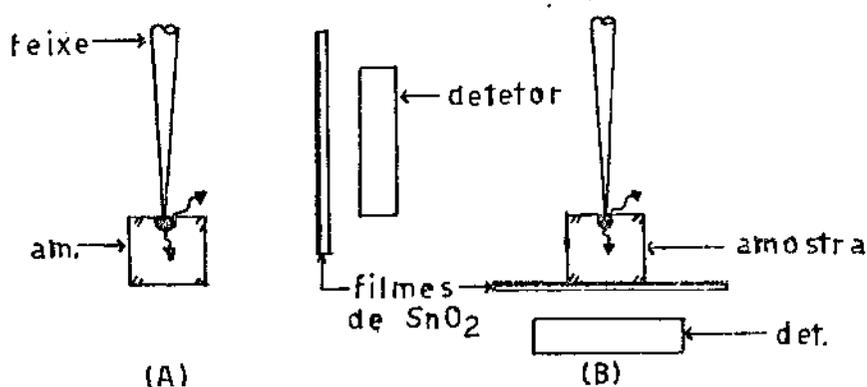


Figura 19: Esquemas dos tipos de porta-amostras que foram construídos para obtenção de imagens de:
a) ECL, b) TCL.

A figura 19 ilustra os dois tipos de porta-amostras para coleção de luz. No sistema de medidas por emissão (a), o detector é

colocado ao lado da amostra, perpendicular à superfície irradiada da mesma. Já para as medidas por transmissão (b), o detetor é colocado sob a amostra, paralelo à superfície irradiada pelo feixe. Por construção, o porta-amostras para TCL é mais simples e mais versátil que o para emissão, como veremos mais adiante.

Ambos os porta-amostras foram construídos sobre uma placa de circuito impresso, a qual além de possuir boa resistência mecânica, é relativamente fina (5mm de espessura) e facilita as conexões elétricas, evitando o uso de fios condutores.

As conexões entre os porta-amostras e o circuito amplificador externo à coluna do SEM, são feitas através de pinos soldados à placa cobreada e um soquete fêmea. Este foi preso à base de sustentação dos porta-amostras dentro da câmara do microscópio.

Mostramos na figura 20 uma foto dos dois tipos de porta amostras que desenvolvemos.

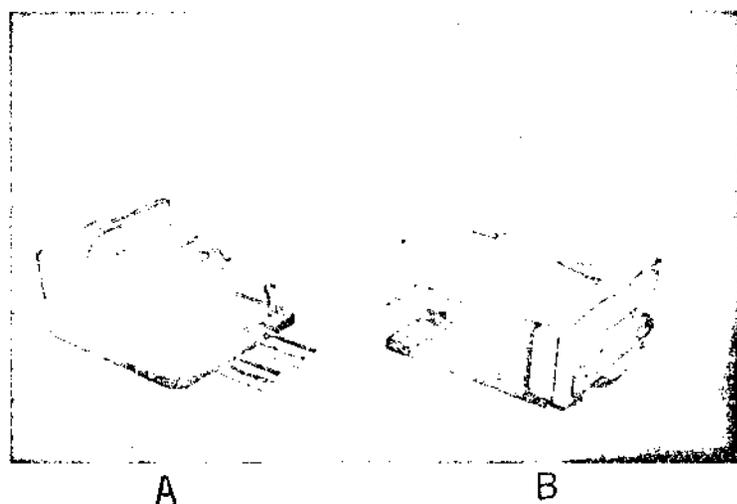


Figura 20: Porta-amostras utilizados neste trabalho:
A) para ECL; B) para TCL.

Com relação às figuras 19 e 20, é interessante notar a presença de um filme metálico colocado entre o detetor e a amostra, em ambos os tipos de porta-amostras. Este filme consiste de uma deposição química por evaporação [48] de dióxido de estanho, sobre uma lamínula de vidro -utilizada em microscopia ótica-. A camada de dióxido tem uma espessura da ordem de 2000 Ångstrons, e possui uma resistência mecânica muito boa, o que dispensa cuidados excessivos no seu manuseio. Além de ser um excelente condutor elétrico (sua "sheet-resistivity" é da ordem de 1500ohms.cm) (*), o "conjunto" filme/lamínula possui uma transmitância medida, maior que 90% na região do infravermelho próximo, que é a região de emissão de catodoluminescência de todas as amostras por nós analisadas.

A utilização deste filme se tornou necessária quando notamos um efeito inesperado nas primeiras análises: quando o feixe se encontrava sobre um material não luminescente (metal, por exemplo) aparecia um sinal no fotodetetor que permitia inclusive, a visualização topográfica do material em questão.

Uma possível causa deste fenômeno são os elétrons retroespalhados pela amostra que, ao atingir o fotodetetor geram uma corrente adicional, a qual, por serem estes elétrons de alta energia, é da mesma ordem de grandeza e muitas vezes até maior que a fotocorrente. Este efeito, quando a amostra analisada tiver uma superfície irregular, pode "mascarar" as informações do sinal de catodoluminescência.

(*) Isto é uma condição necessária para qualquer material que possa porventura, ser bombardeado pelo feixe eletrônico; ou uma superfície que deva servir como contato ôhmico entre uma amostra e o terra do circuito (para o caso de TCL).

A finalidade do filme é portanto, evitar que os elétrons retroespalhados atinjam o fotodetector. A utilidade desta "barreira" para os elétrons do feixe, foi comprovada quando comparamos imagens de ECL de um cristal de CdS (sulfeto de cádmio) obtidas com e sem o filme condutor colocado entre o detetor e a amostra. Com o cristal possuindo uma superfície extremamente irregular, a imagem obtida sem o filme se assemelhava com uma imagem de elétrons secundários, enquanto que a outra mostrava um padrão típico de imagens de catodoluminescência (isto é, notamos a presença de defeitos cristalinos internos ao volume do material).

A construção do porta-amostras de transmissão, foi mais rápida devido à experiência com o desenvolvimento do porta-amostras de ECL. Foi com base nesta experiência anterior, que optamos pela colocação da lamínula de vidro, com filme condutor como base para as amostras e não uma peça metálica com furos, que é usual nos sistemas de TCL. Este novo tipo de base simplifica a análise de amostras pequenas (lasers semicondutores por exemplo) já que não é preciso alinhá-las com o furo de observação correspondente, além de permitir análises de amostras maiores por completo, sem a necessidade de movê-las sobre o furo de observação. Esta nossa idéia é, portanto, bem mais versátil que as demais.

No porta amostras de TCL (figura 20b) devido à sua configuração, foi possível colocar um conector para um circuito integrado. Este circuito serviria como um pré-amplificador de sinal, o qual só não foi implementado no presente trabalho, por termos encontrado sérias dificuldades quanto à qualidade dos amplificadores operacionais disponíveis no mercado nacional. Além disso, o nosso sis-

tema de amplificação diferencial, se mostrou sempre satisfatório, o que nos permitiu deixar esta implementação para estudos posteriores.

Estes dois tipos de porta-amostras (ECL e TCL) foram construídos para ambos os detetores (Ge e Si), e são, já na sua forma definitiva, parte integrante do microscópio eletrônico.

Como conclusão a esta seção, faremos, a seguir, um resumo das características dos porta-amostras que desenvolvemos neste trabalho:

- ângulo sólido de detecção :

ECL $\pi/3$ sr.

TCL π sr.

- condições de operação:

i) potência mínima do feixe para obtenção de sinal:

ECL $> 10E-5$ Watts

TCL $> 10E-4$ Watts (amostras de 400 microns de espessura)

ii) dimensões máximas das amostras :

ECL : 1,0cm² de superfície e espessura de até 1cm.

TCL : 2,25 cm² de área. A espessura máxima em TCL depende de quanto a amostra absorve seu próprio espectro.

As condições acima são válidas para análises de amostras de InP e GaAs comumente utilizadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

- resolução das imagens :

i) defeitos que promovem alteração local na concentração de portadores em excesso $\Delta p(r)$, tem sua resolução limitada pelo comprimento de difusão dos portadores minoritários (L).

(i) defeitos que promovem alteração local na eficiência quântica de emissão de catodoluminescência $\eta_{CL}(r)$, tem a mesma resolução que o caso anterior, pois é apenas uma região aonde se produz mais ou menos fótons.

(ii) defeitos que promovem uma alteração local no fator de auto-absorção $A(r)$, são visíveis apenas nas imagens por transmissão e possuem uma resolução da ordem do inverso do coeficiente de absorção relativo aos fótons que se está coletando.

=====§=====

III.1 - "COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE ECL E EBIC"

Afim de avaliarmos a confiabilidade dos resultados obtidos com os sistemas desenvolvidos, é necessário compará-los com os de uma outra técnica independente. Para tanto, fizemos uso de um método de observação de defeitos cristalinos que já vinha sendo utilizado com frequência pelo nosso laboratório : a corrente induzida por feixe eletrônico, mais conhecida por EBIC (electron beam induced current) [51].

Uma diferença fundamental entre estas duas técnicas é quanto à preparação das amostras. Para obtenção de imagens de EBIC, um contato ôhmico e uma junção semicondutora são necessários. Porém, uma camada metálica depositada sobre a superfície da amostra absorve grande parte da luz emitida pela mesma, tornando difícil uma comparação entre estas duas técnicas em uma mesma região do cristal.

O uso de um dispositivo semicondutor (um laser de GaAlAs/GaAs) cuja camada metálica para contato, consiste de um filme fino (2000 Ångstrons de espessura) de cromo, o qual possui uma transmitância para o infravermelho próximo, suficientemente alta para permitir obtenção de imagens de catodoluminescência, possibilitou esta comparação.

Os resultados desta avaliação, estão mostrados na figura 21

(*) .

(*) Até esta etapa do trabalho, o detetor utilizado foi um fotodiodo tipo PIN [50] de silício, da UDT, com uma área de detecção de 1cm^2 (o que implica numa corrente de escuro muito alta) e responsividade (medida no próprio laboratório) menor que 170mA/W à 830 nanômetros.

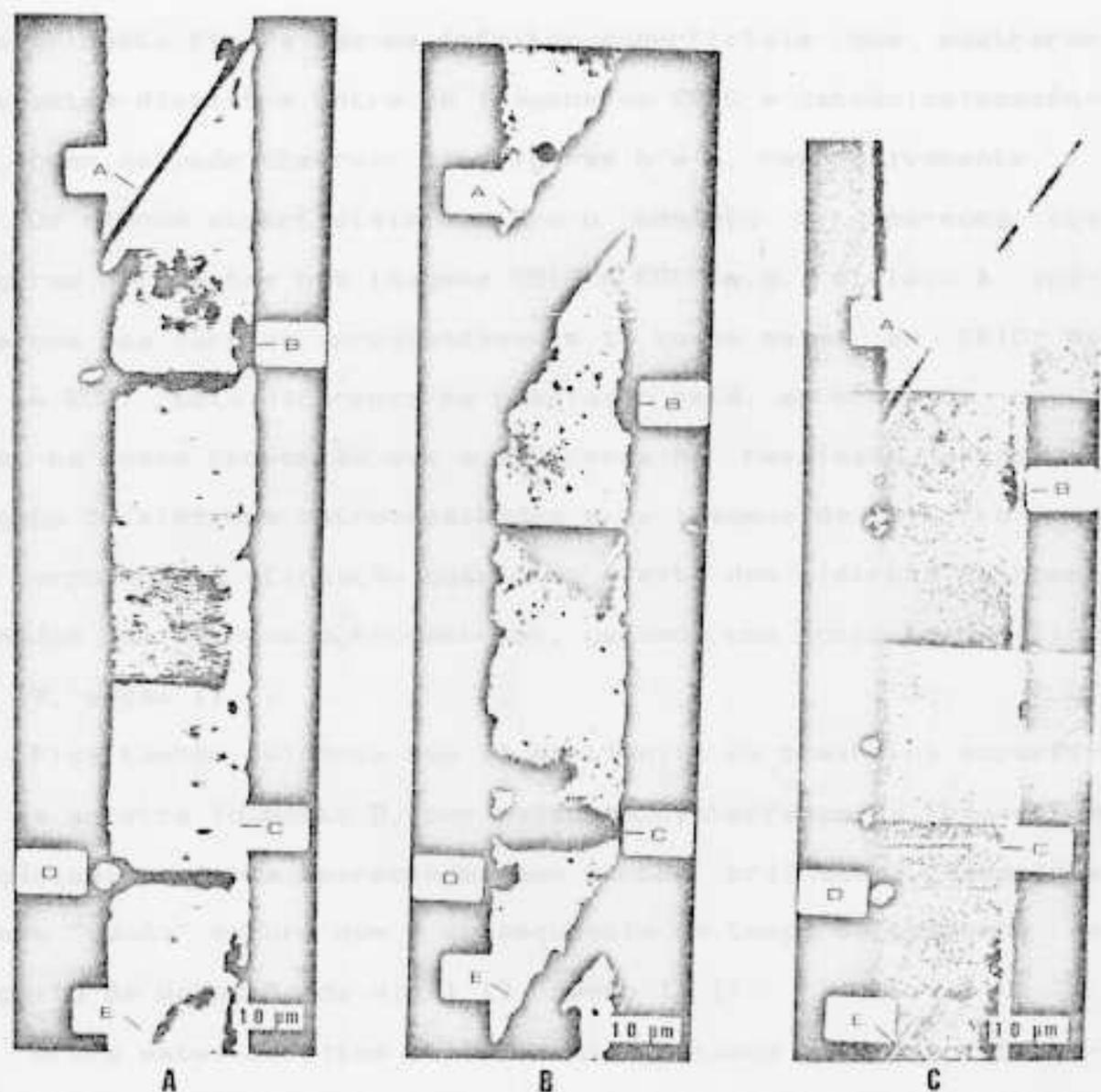


Figura 21: Comparação entre as imagens de EBIC e ECL em uma região do stripe de um laser de GaAlAs: a) ECL à 20kV; b) EBIC nas mesmas condições que (a); c) detalhe da topografia (Elétrons secundários) da mesma região.

A figura 21c mostra a topografia de uma região do "stripe" (faixa mais clara, vertical, com 20 microns de largura) do laser de GaAlAs/GaAs que foi utilizada para a comparação. O importante a notar nesta figura são os defeitos superficiais que mostraram contrastes distintos entre as imagens de EBIC e catodoluminescência, como se pode observar nas figuras b e a, respectivamente.

Os riscos superficiais A e E e o menisco C, aparecem com larguras diferentes nas imagens EBIC e ECL (e.g.: o risco A aparece com uma largura aproximadamente 15 vezes maior em EBIC do que em ECL). Esta diferença na resolução está, em ordem de grandeza, na mesma proporção que a diferença na resolução entre as imagens de elétrons retroespalhados e as imagens de EBIC, o que vem corroborar a afirmação quanto ao efeito dos elétrons retroespalhados que atingem o fotodetector, gerando uma corrente adicional (V. seção II.2).

Fica também evidente que as partículas de poeira na superfície da amostra (o ponto D, por exemplo), interferem na imagem de catodoluminescência aparecendo como pontos brilhantes, seguidos de uma "cauda" escura que é consequência do tempo de resposta do circuito de detecção de sinal (V. seção II.1).

Afora estes defeitos superficiais, notamos que as informações de inhomogeneidades no volume do material obtidas pela técnica de EBIC, aparecem também nas imagens de catodoluminescência.

Se observarmos por exemplo, a região à esquerda do defeito marcado com a letra B, verificamos a ocorrência de uma região de alta densidade de defeitos cristalinos, tanto pela imagem de EBIC como pela de ECL. Esta região foi alvo de um estudo mais detalha-

do que consistiu em compararmos imagens de EBIC e ECL, variando a tensão de aceleração do feixe, e conseqüentemente, o volume de geração de pares.

A formação densa (nas imagens de ECL) só aparece de forma similar em EBIC com uma tensão de aceleração de 15kV, menor que a utilizada para a obtenção das imagens da figura 21. Concluímos então, que esta configuração deve estar mais próxima da superfície irradiada do que da junção, e por isso, à tensão de 25kV (quando a microsonda está efetivamente na região da junção) o sinal EBIC está intimamente ligado às regiões cristalinas próximas desta última; enquanto o sinal ECL carrega consigo informação de regiões mais próximas da superfície irradiada. Lembramos que em uma junção, quanto maior a eficiência de coleção de pares, menor a eficiência de recombinações radiativas.

Finalizando, gostaríamos de salientar que as aparentes diferenças na resolução das imagens são devidas basicamente à baixa relação sinal/ruído e ao tempo de resposta do circuito, que neste caso em particular, se faziam mais sensíveis (este detetor possui uma área de detecção larga o que implica numa capacitância relativamente alta e uma corrente de escuro também elevada).

=====§=====

III.2 - "COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS DE ECL E TCL"

Apesar de termos iniciado nosso trabalho com medidas de catodoluminescência emitida (ECL), historicamente a obtenção de imagens de catodoluminescência, com fotodetetores colocados próximos das amostras, iniciou-se com a coleção de luz transmitida (TCL) [12]. As diferenças básicas entre as duas formas de coleção de sinal, quanto ao espectro medido foram discutidas no capítulo I. Nesta seção, ilustraremos através de fotografias, as semelhanças e diferenças existentes entre estas duas técnicas.

As imagens da figura 22 são de uma mesma região de um cristal de InP (fornecedor desconhecido). Esta amostra foi submetida aos procedimentos típicos de preparação para análises de catodoluminescência: inicialmente, a amostra é polida quimicamente com uma solução de Bromo-Metanol à 2%, depois é lavada com solventes orgânicos (Tricloroetileno, Acetona, Metanol e Etanol, pela ordem) para remoção de impurezas na superfície. As fotos foram obtidas com as mesmas condições de operação: corrente do feixe igual à 5×10^{-8} ampères a uma tensão de aceleração de 20kVolts.

A formação irregular ocupando o terço central das imagens, é devida a uma rachadura, provocada pelo manuseio indevido do substrato.

Analisando estas fotos com cuidado, verificamos que, a menos de variações no ajuste eletrônico da luminosidade da tela do SEM, as duas técnicas dão resultados quase que similares.



A



B

Figura 22: Comparação entre as imagens de: A) ECL e B) TCL.

Isto significa que em TCL a redução na potência de luz incidente no detetor é compensada pelo acréscimo no ângulo sólido de detecção.

A única diferença notável entre estas duas técnicas é a formação de bandas escuras (sombras) nas imagens de TCL(Ge) (*). Estas bandas, que aparecem na parte superior da foto B, são causadas por defeitos que estão abaixo do volume de geração de pares, e que alteram localmente o efeito de auto-absorção (seção 1.5).

As demais inhomogeneidades: dislocações (pontos escuros de 2 à 6 microns), "clusters" (pontos escuros de 10 à 30 microns), estrias (neste caso, mais visíveis nas imagens de TCL) e as "sub-grain boundaries", oferecem contraste basicamente similar. A imagem de ECL(Ge) (figura 22a) apresenta um padrão de linhas paralelas verticais, aparecendo por toda a extensão da foto, que são devidas á problemas de ruído na rede elétrica.

Percebemos através destas imagens, que a utilização de uma ou outra técnica oferece resultados semelhantes. Porém, levando-se em conta a enorme versatilidade e confiabilidade do sistema de medidas por transmissão [52], esta técnica foi a mais utilizada por nós no restante deste trabalho. A maior confiabilidade se refere ao fato de que se mede essencialmente a luz oriunda da amostra.

(*) Doravante, utilizaremos esta notação para identificar o fotodetetor utilizado nas medidas; e.g.: TCL(Si) significa imagens de TCL, obtidas com o detetor de silício.

IV.1 - "UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA NA PRÉ-SELEÇÃO DE SUBSTRATOS PARA POSTERIOR CRESCIMENTO"

O fato de que existe uma relação direta entre a qualidade do dispositivo e a homogeneidade do substrato utilizado no crescimento, já foi observado por vários autores [5,41,52,53]. Em particular, substratos com altas densidades de defeitos são responsáveis pelo baixo rendimento nos processos de fabricação de dispositivos.

Uma maneira de observação da qualidade dos substratos muito utilizada, é a revelação de defeitos por ataques químicos seletivos. Esta técnica porém, além de ser destrutiva, demanda cuidados excessivos já que faz uso de compostos químicos altamente tóxicos.

Uma vez que as imagens de catodoluminescência são muito ricas quanto à quantidade de informação de inhomogeneidades no cristal, esta técnica permite uma excelente análise do substrato apresentando uma vantagem com relação ao ataque químico: não é destrutiva.

A densidade de defeitos pontuais, a existência ou não de estrias de dopantes, a densidade de agrupamentos (clusters) de dislocações, a quantidade de defeitos residuais causados durante o corte e manuseio dos "wafers", são algumas das características importantes a serem quantificadas numa pré-seleção. Alguns autores [6,52,53,54] já realizaram este tipo de análise em substratos

de vários fabricantes, observando uma enorme diversidade nas características acima citadas. A maior parte destes trabalhos foi realizada através de imagens de catodoluminescência.

Passamos então a verificar alguns substratos tanto de GaAs como de InP, utilizados em nosso grupo de pesquisa para crescimento de lasers de heteroestrutura dupla. A preparação das amostras segue o procedimento descrito anteriormente (seção III.2). As condições de operação - tensão de aceleração e corrente do feixe não foram mantidas iguais, já que trabalhamos com amostras diferentes, ou seja, com diferentes eficiências de emissão de catodoluminescência, as condições de operação foram sendo alteradas em cada caso para se obter o melhor contraste e a melhor relação sinal-ruído.

Os resultados que apresentamos aqui foram seleccionados de uma série de análises de substratos que realizamos. O critério de seleção foi quanto à diversificação de inhomogeneidades, para mostrarmos a quantidade de informação de uma imagem de catodoluminescência e quanto às diferenças na qualidade dos cristais. Aproveitamos também estas fotos para ilustrar as vantagens de se trabalhar com o sinal de catodoluminescência diferenciado, pois este como dissemos na seção II.2, permite uma visualização mais completa dos defeitos existentes numa amostra (figura 24).

Na figura 23 por exemplo, mostramos as imagens de TCL(Ge) de um substrato de GaAs com as seguintes características: fornecedor Sumitomo; dopado com silício ($N=10E18/cm^3$) e densidade de defeitos pontuais (E.P.D. - Etch Pits Density -) menor que $5000/cm^2$. A foto (A) mostra a topografia da amostra na região de observação;

a formação no centro da foto (de aproximadamente 150 microns) é uma pequena gota de cola de prata que utilizamos como referência para marcar a região em observação, para o caso de ser necessário repetir a análise algum tempo depois. A "sombra" em toda a parte inferior da foto foi causada pelo mau posicionamento da amostra. As fotos (B) e (C), são as imagens de TCL(Ge) da mesma região que em (A). Novamente, a formação escura ao centro das fotos é devida à cola de prata que impede que o feixe atinja a amostra naquela região, não gerando sinal. A outra formação escura na parte inferior da foto B (indicada nas três fotos por um "a") é a ponta da agulha metálica que prende o cristal no porta-amostra.

Neste substrato notamos a presença de : dislocações e agrupamentos destas (com 5 microns e 20 microns, respectivamente), com uma densidade menor que 15.000/cm e estrias de impurezas. Rodamos mecânicamente a amostra em relação à direção de varredura do feixe (foto C) em aproximadamente 45 graus e percebemos que as estrias mantiveram a sua direção de orientação em relação ao cristal. Além desses defeitos observamos que o substrato apresenta uma inhomogeneidade acentuada quanto à sua distribuição de defeitos. Isto é evidenciado pela existência de regiões claras e escuras (com uma área de aproximadamente 400 microns).

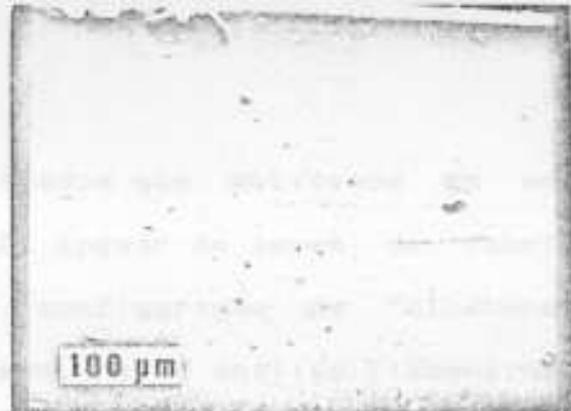
Ao girar a amostra em relação à direção de varredura, pudemos confirmar o efeito da constante de tempo do circuito, que dá uma forma alongada à imagem das dislocações, pois estes alongamentos não mudaram sua orientação com a rotação da amostra.

**A****a****B****a****C****a**250 500 μm (1/2)

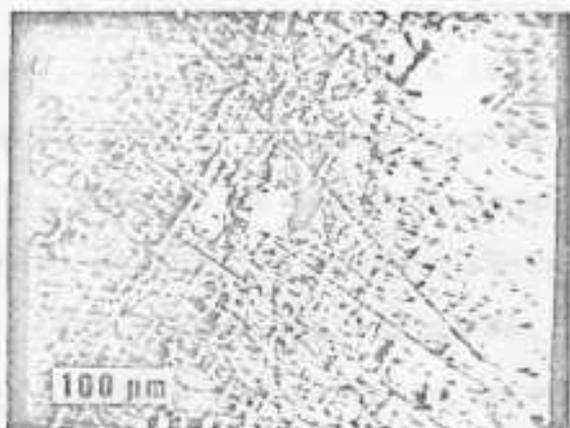
Figura 23: Análise de um substrato de GaAs : A) topografia; B) TCL da mesma região em (A); C) idem foto C, girando a amostra de 45° em relação à direção de varredura (direção horizontal).



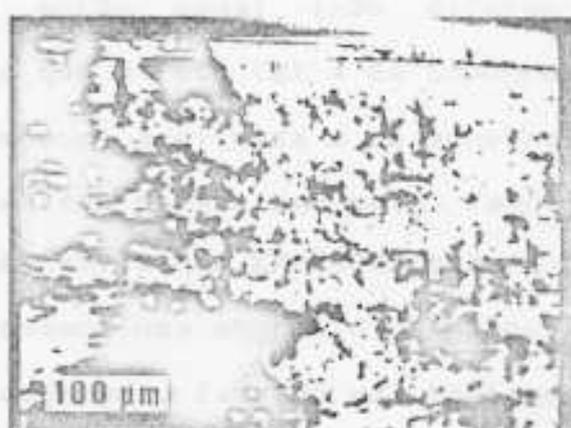
A



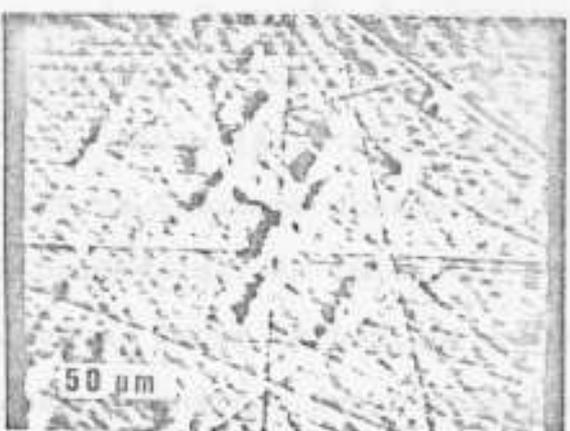
B



C



D



E



F

Figura 24: Análise de dois substratos de procedências distintas, e comparação do sinal diferencial (fotos C e E) com o não diferencial (fotos D e F). As fotos à esquerda são de um cristal da Sumitomo, as da direita de um cristal MCP. A,B) topografia das amostras; C,D) TCL da mesma região em (A) e (B), respectivamente; E,F) detalhes dos "clusters" que aparecem em (C) e (D).

Na figura 24 mostramos os resultados que obtivemos em uma observação de dois substratos de InP. Apesar de serem de fabricantes diferentes, apresentaram uma configuração de "clusters" muito semelhantes entre si. Além disso, nesta análise fizemos uso de duas formas diferentes de sinal amplificado : a forma diferencial e a não diferencial

As imagens feitas da forma até então usual (não diferencial), são as fotos (D) e (F), sendo que a foto (B) é da topografia da amostra na mesma região. A amostra analisada é um substrato da MCP com as seguintes características fornecidas pelo fabricante: dopada com estanho ($N=2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) e uma $\text{EPD} < 3000/\text{cm}^2$.

Nas nossas medidas porém, observamos uma enorme discordância em relação à densidade de defeitos esperada, fazendo uma contagem numa região de densidade intermediária, chegamos a uma EPD na ordem de $10^5/\text{cm}^2$. A foto (F) é um detalhe de uma região da foto D mostrando a formação dos grupamentos dos "clusters" em direções cristalinas.

As fotos (A), (C) e (E), nesta figura, são de um substrato de InP da Sumitomo dopado com estanho ($N=2,5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) e uma $\text{EPD} < 5 \times 10^4/\text{cm}^2$. As fotos (C) e (E) possuem uma característica importante, foram feitas utilizando-se um amplificador diferencial, o qual demonstrou ser bastante eficiente, possibilitando uma imagem muito mais completa das inhomogeneidades cristalinas.

A foto (A) é a imagem da topografia da amostra, não apresentando nenhum tipo de defeito superficial. A formação central mais uma vez, é devida a uma gota de cola de prata; já as linhas paralelas horizontais, foram causadas pela presença de ruídos no si-

nal, devido à rede elétrica. A foto (C) é uma imagem de $TCL(Ge)$ com sinal diferenciado, da mesma região que (A); neste caso também, a foto (E) é um detalhe da configuração dos "clusters" da foto (C).

Estas fotos também ilustram a forma como os defeitos aparecem nas imagens com o sinal diferencial. Os "clusters" por exemplo, aparecem com um risco escuro seguido de uma "cauda" clara, conforme dissemos na seção II.1.

Quanto à utilidade do sinal diferencial, as fotos (C) e (E) nos permitiram observar uma enorme quantidade de defeitos residuais (linhas com direções aleatórias) as quais ocorrem na grande maioria dos cristais utilizados em dispositivos semicondutores, mas que só visualizamos com o sinal diferencial.

Apesar de não haver aparentemente nenhuma ligação entre estes dois cristais, nota-se claramente que eles possuem uma formação de "clusters" bastante semelhante, para tal, basta comparar as fotos (B) e (D) do cristal da MCP com as fotos (C) e (E) do cristal Sumitomo. A explicação que nós encontramos para essa estranha "correlação" entre os substratos, vem de uma análise de substratos de GaAs crescidos pelo método de Czochralsky (LEC), realizada através de ataques químicos, por Barret et alii [55]. Nos seus estudos para redução da densidade de dislocações em cristais de GaAs (LEC), estes autores mostraram que há uma enorme diferença na qualidade do cristal, dependente da região do "wafer", ou melhor, da distância radial entre a posição em que foi clivada a amostra e o eixo central do tarugo. As imagens de uma amostra de uma região bem distante do eixo central (maior que 20

mm) após a revelação de defeitos por ataque químico, exibem uma configuração bastante semelhante às que nós observamos em nossas amostras, além de possuírem uma densidade de defeitos - medida pelos autores do trabalho da ordem de $10E5/cm^2$ (à 25 mm de distância do eixo de crescimento).

Finalizando esta seção, podemos concluir dos resultados aqui apresentados, que as imagens de catodoluminescência por meio de fotodetetores de estado sólido, além da versatilidade operacional, permitem a visualização da maior parte das inhomogeneidades cristalinas que podem ocorrer num substrato. Sendo assim, a análise de amostras de "wafers" pode ser realizada de uma forma simples e eficiente, podendo se tornar rotineira.

=====§=====

A possibilidade de se avaliar a qualidade do crescimento e as possíveis correlações desta com a qualidade do substrato, é uma aplicação muito importante da técnica de catodoluminescência na análise de dispositivos.

Com base na variação da tensão de aceleração dos elétrons do feixe (seção I.4) e a consequente alteração na profundidade de geração de fótons, resolvemos analisar a qualidade do crescimento da primeira camada de um laser de AlGaAs de heteroestrutura dupla.

O objetivo desse nosso estudo é mostrar que a imagem de catodoluminescência serve muito bem na análise da camada crescida, correlacionando-a com o substrato; já que graças à brusca variação no valor da energia da banda proibida do cristal quando passamos da camada com alumínio para a rede do GaAs (substrato) [50] -ou qualquer outra interface que reproduza este efeito-; percebemos uma brusca variação na intensidade de catodoluminescência quando a microsonda começa a gerar um número sensível de fótons no volume do GaAs, significando que a imagem agora formada possui informação também do substrato.

No nosso caso, utilizamos uma amostra que possui apenas a primeira camada crescida, ao invés de um laser de dupla heteroestrutura completo, já que o nosso intuito era verificar se essa modificação no sinal de catodoluminescência era sensível, e se as imagens condiziam com esta mudança, e a existência de mais camadas.

das crescidas dificultaria muito uma boa análise dos resultados.

A amostra aqui utilizada possui uma camada epitaxial de aproximadamente 1,5 microns de espessura, de $\text{Al}(0,4)\text{Ga}(0,6)\text{As}$ dopada intencionalmente com estanho a uma densidade esperada de $10^{18}/\text{cm}^3$, crescida sobre um substrato de GaAs obtido pela Sumitomo pelo método de Chrocralsky (LEC). As características deste substrato, fornecidas pelo fabricante são: E.P.D. $< 5000/\text{cm}^2$, dopado com zinco a uma densidade de $10^{18}/\text{cm}^3$.

Para garantir uma boa interpretação desses resultados a taxa de geração de pares (G_0) deve ser alterada somente por uma modificação na energia de ionização de pares na região de interação com a microsonda eletrônica. Esta modificação na energia de ionização é devida basicamente a uma alteração no valor da energia da banda proibida do cristal, o que também promove uma mudança na energia dos fótons gerados, mudando a posição (em relação ao comprimento de onda) do pico de emissão de catodoluminescência.

Desta forma, é necessário manter a potência do feixe constante, ou seja, aumentando a tensão de aceleração e diminuindo proporcionalmente a corrente do feixe

Estes dois fatores, somados às condições de operação, são os responsáveis pelas variações no sinal de catodoluminescência coletado, quando a amostra bombardeada pelo feixe eletrônico possui camadas relativamente finas (da ordem de poucos microns) de composições diferentes, o que é o caso na maioria dos dispositivos utilizados em opto-eletrônica.

Utilizamos o modo TCL para verificarmos a qual tensão de aceleração do feixe começávamos a obter informação do substrato,

pois nesta técnica ambos os efeitos citados acima se tornam relevantes. Agora uma variação no fator de auto-absorção também promove contraste e obviamente neste caso, o sinal TCL torna-se mais sensível à variação na profundidade da microsonda que o sinal ECL.

O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

Inicialmente, fizemos medidas da variação do sinal de TCL em função da tensão de aceleração do feixe, mantendo a potência constante em $10E-2$ W. Os valores da tensão de aceleração são obtidos diretamente no SEM. As medidas de corrente foram feitas utilizando-se um eletrômetro Keithley modelo 6885a. Tomamos o cuidado de medir a corrente absorvida pela amostra e não a corrente total do feixe, para garantir que a energia dissipada na amostra fosse constante.

O detetor utilizado nas medidas foi o de Silício AEG, e as medidas do sinal TCL foram feitas no próprio osciloscópio Tektronix ao qual é acoplado o amplificador de sinal.

A figura 25 a seguir, mostra os pontos experimentais obtidos com este procedimento. Podemos inferir através desse gráfico que, à partir da tensão de 15KV, a microsonda eletrônica começa a produzir, de uma forma significativa, fótons no volume do substrato (GaAs). A partir daí e até uma tensão de 25KV, há um aumento praticamente exponencial da intensidade de sinal transmitido com a tensão de aceleração. Esta dependência deve ser causada tanto pela forma com que o alcance médio dos elétrons varia com a energia do feixe, bem como pelo aumento do comprimento de onda do pico de emissão de catodoluminescência à medida que começam a ser

produzidos mais e mais fótons no substrato de GaAs. Isto faz cair exponencialmente a probabilidade de absorção destes fótons (lei de Lambert). É bom lembrarmos que o pico de emissão de catodoluminescência da camada com 40% de alumínio está em torno de 690 nanômetros, enquanto que para o GaAs este mesmo pico está em torno de 870 nanômetros [56].

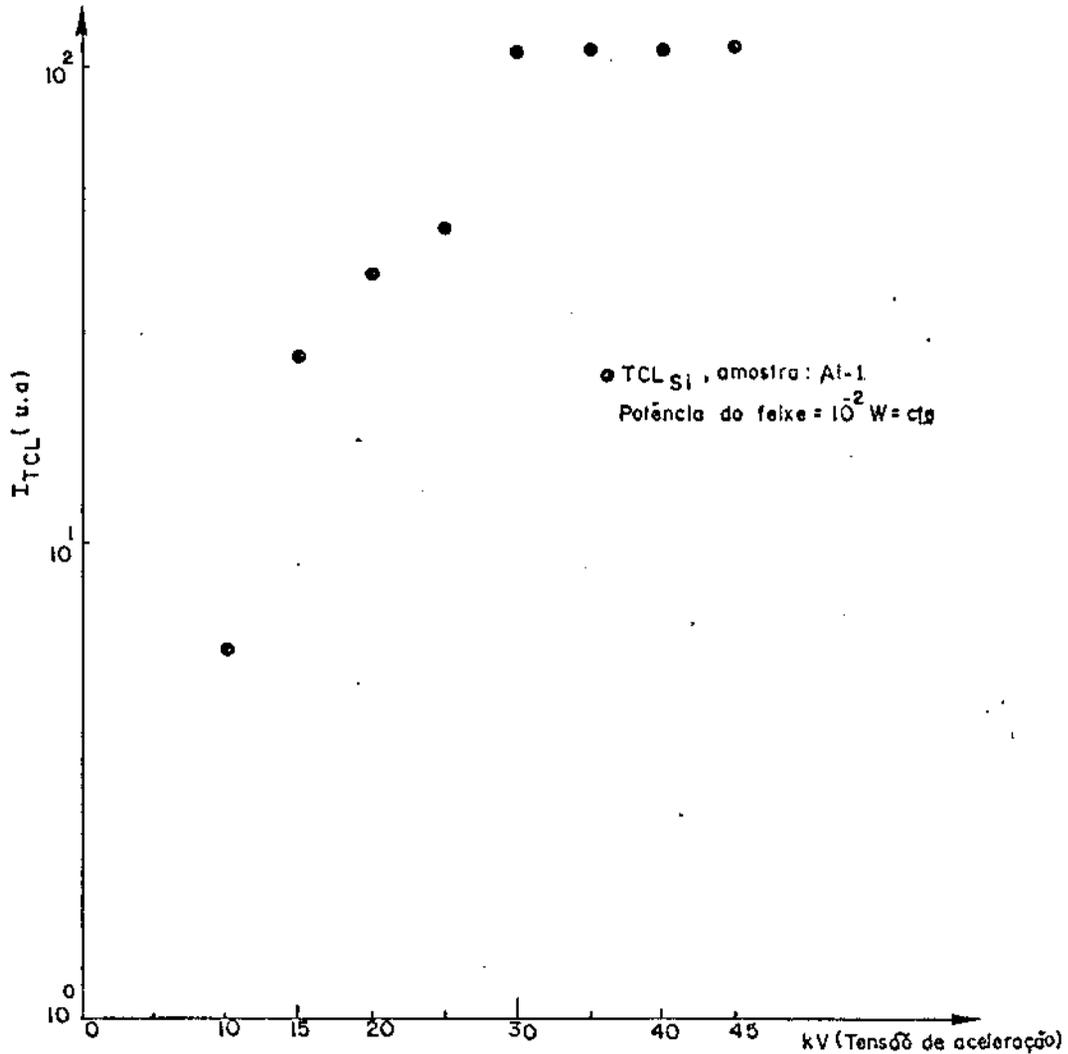


Figura 25: Variação do sinal TCL com a tensão de aceleração, mantendo a potência do feixe constante ($=10E-2$ W); em uma amostra de AlGaAs/GaAs.

A partir de 30KV, a intensidade de sinal transmitido se mantém praticamente constante, o que nos leva a concluir que a mi-

crossonda está gerando a maioria dos pares no volume do substrato. Em outras palavras, acima de 30KV a informação do sinal de catodoluminescência não deve acrescentar nenhum dado novo em relação à camada crescida ou ao substrato.

Com base nestes resultados, ou seja, sabendo a profundidade da origem do sinal de catodoluminescência em função da tensão de aceleração, podemos analisar separadamente a camada crescida e a influência dos defeitos do substrato na mesma.

As fotos da figura 26 são imagens de uma mesma região da amostra que foi escolhida por representar bem a maioria das informações que ocorrem ao longo de todo o cristal.

Essas imagens foram obtidas por ECL(SI) com uma corrente de feixe de 3×10^{-7} ampéres, com a tensão de aceleração variável - os valores respectivos estão na legenda das fotos.

A foto (A) é uma imagem da topografia da camada crescida, na qual podemos notar a presença de meniscos superficiais (as duas linhas curvadas para a esquerda embaixo da foto), sendo que as demais formações são devidas à partículas de poeira.

Utilizando uma tensão de aceleração de 10KV e uma sensibilidade de entrada de $200 \mu V$, obtivemos a foto (B). Nesta, percebemos que os meniscos são uma região de baixa eficiência de fotogeração, e "aparece" um outro menisco à direita dos que são visíveis na foto de elétrons secundários com a mesma inclinação. Notamos também que a camada crescida tem uma baixa densidade de dislocações perpendiculares à superfície analisada, apresentando porém, uma formação de pequenos riscos (80 à 90 microns de comprimento) que são dislocações paralelas -ou levemente oblíquas- à superfí-

cie em análise do cristal. Os "clusters" nessa foto aparecem como pontos levemente escuros (com um contraste bem suave). Isto provavelmente está ligado ao fato destes defeitos não estarem presentes, pelo menos acima da interface, na camada crescida. Mesmo assim ao levarmos em conta a sua presença nesta foto, medimos uma EPD menor que 5000/cm².

Aumentando para 15KV a tensão de aceleração, percebemos, como já era esperado, um acréscimo na intensidade de sinal. Apesar de uma diferença de contraste entre a foto (C) e a foto anterior, uma comparação bastante grosseira entre estas duas fotos já é suficiente para mostrar exatamente o efeito que esperávamos: começamos a ter informação proveniente do substrato. Neste, verificamos existir uma densidade de defeitos menor que 25000/cm², sendo que das dislocações perpendiculares à superfície, não notamos nenhuma transmissão para a camada crescida. Isto se deve provavelmente ao excelente ajuste entre as redes cristalinas do GaAs e do GaAlAs [50].

Esta foto mostrou ainda, uma relação direta entre os "clusters" que aparecem na foto (B) e os da foto (C), sendo que 20% dos existentes nesta última, aparecem na anterior.

A foto (D) serve apenas como confirmação dos resultados anteriores, já que, apesar de ser uma imagem obtida com uma tensão de aceleração de 30KV, apresenta um nível de informação praticamente igual à foto (C) anterior. Nota-se no entanto, uma sensível melhora no contraste -graças ao aumento da relação sinal/ruído-, permitindo um estudo mais detalhado do substrato.

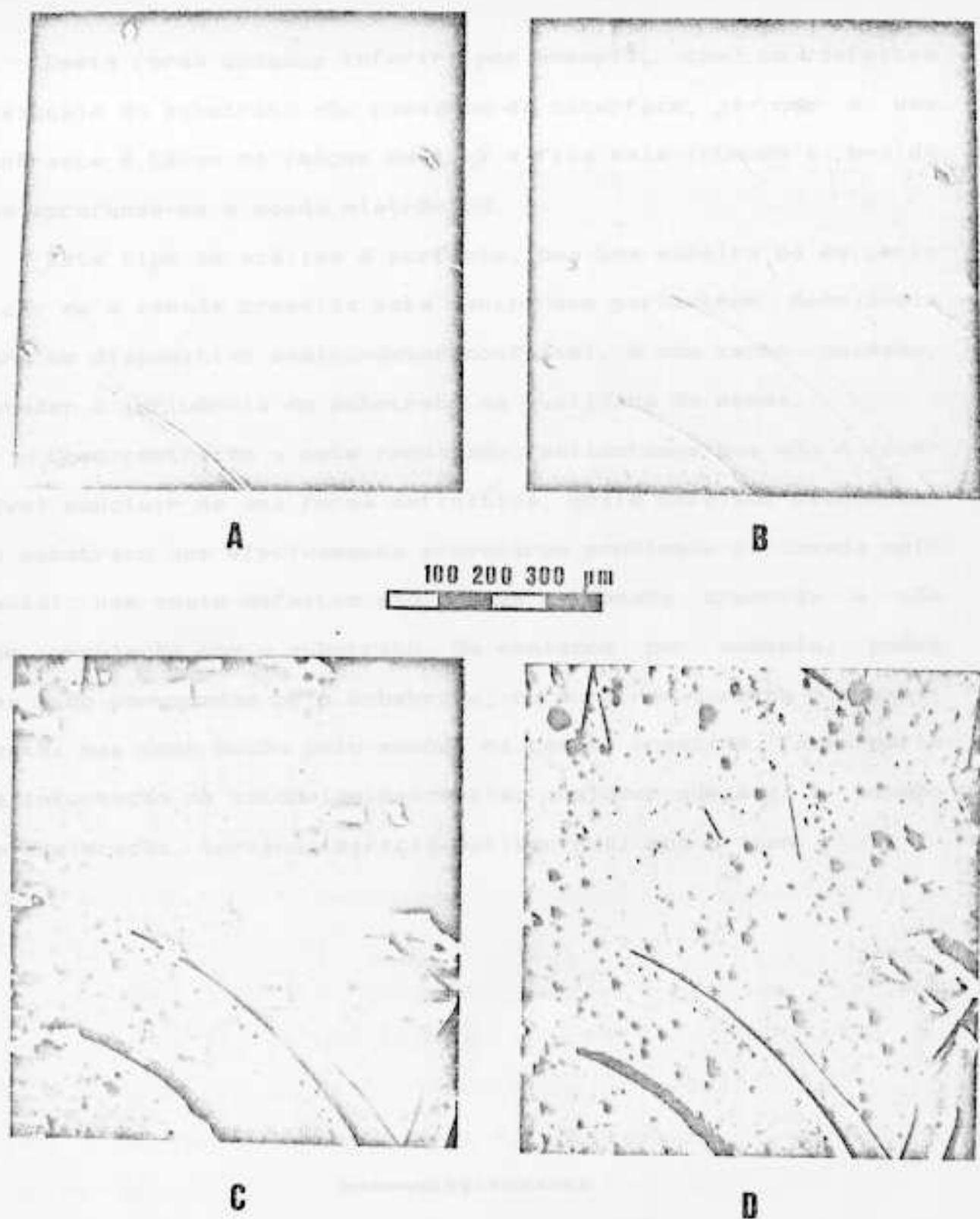


Figura 26: Imagens de uma camada de GaAlAs (1,5 microns de espessura) crescida sobre um substrato de GaAs. A) topografia da amostra; B) TCL(si) à 10KV; C) TCL(si) à 15KV; D) TCL(si) à 30KV.

Desta forma podemos inferir, por exemplo, que os defeitos residuais do substrato não passaram da interface, já que o seu contraste é ténue na imagem de 10kV e fica mais intenso à medida que aprofunda-se a sonda eletrônica.

Este tipo de análise é portanto, uma boa maneira de se verificar se a camada crescida está dentro dos parâmetros desejáveis para um dispositivo semiconductor confiável, e com certo cuidado, estudar a influência do substrato na qualidade da mesma.

Como restrição a este resultado, salientamos que não é possível concluir de uma forma definitiva, quais defeitos existentes no substrato que efetivamente provocaram problemas na camada epitaxial, nem quais defeitos são apenas da camada crescida e não tem correlação com o substrato. Os meniscos por exemplo, podem ter sido provocados pelo substrato, ou surgiram durante o crescimento; mas como estão pelo menos, na camada crescida, fazem parte da informação de catodoluminescência, qualquer que seja a tensão de aceleração, tornando difícil estimar qual sua origem.

=====

IV.3 - "ESTUDO DA QUALIDADE DO CRESCIMENTO E A PROPAGAÇÃO E GERAÇÃO DE DEFEITOS CRISTALINOS ENTRE AS CAMADAS DO DISPOSITIVO"

Esta seção pode ser encarada como uma continuação natural da seção anterior. Uma vez confirmada a possibilidade de estudos de camadas epitaxiais, através da simples alteração da energia do feixe, passamos a analisar o crescimento de um dispositivo completo.

Na verdade, a análise de um dispositivo que contenha várias camadas de composições diferentes consequentemente gerando e absorvendo luz de forma também diferente, permite que se consiga uma certa "separação" da informação contida nas diferentes imagens de catodoluminescência. Estas várias imagens são obtidas fazendo-se uso de sinal tanto da catodoluminescência transmitida como da emitida, com variações na energia dos elétrons do feixe e coletando-se o sinal de luz com fotodetetores de silício e germânio alternadamente [54].

O nosso trabalho consistiu na análise de um laser de heteroestrutura dupla de InGaAsP/InP, crescido epitaxialmente. Este tipo de laser vem sendo muito utilizado em comunicações ópticas pois o seu pico de emissão se dá na região de menor absorção das fibras ópticas empregadas nestes sistemas de comunicação.

O fato de se poder observar quase que separadamente, as várias camadas do dispositivo, é em primeira instância, uma excelente realimentação sobre a qualidade do crescimento epitaxial

que se está realizando. A espessura e a composição das camadas utilizadas no dispositivo e a forma como estes parâmetros influenciam a densidade de defeitos que surgem ou passam através das interfaces cristalinas; são informações importantes, facilmente observáveis com o uso deste método.

Para uma melhor descrição da forma como distinguimos as informações obtidas, faremos uso do esquema da figura 27. Este desenho é uma representação do dispositivo por nós analisado, sendo um tipo de estrutura comumente utilizada para a fabricação de lasers quaternários de heteroestrutura dupla; a menos da espessura da camada ativa que é geralmente mais fina (2000 Ångstrons).

Nesta figura estão esquematizadas as regiões onde são gerados os fótons (origem das setas) e em quais camadas eles são totalmente absorvidos (final das setas). As camadas das quais podemos obter informação com um determinado detetor, estão indicadas pelas setas que nelas tem origem e que chegam até o mesmo.

Ainda nesta figura, as camadas constituintes do dispositivo são, por ordem de crescimento:

1) camada "buffer" de $\text{In}_{(0,97)}\text{Ga}_{(0,03)}\text{As}_{(0,1)}\text{P}_{(0,9)}$ dopada com estanho ($10^{18}/\text{cm}^3$), com 5 microns de espessura. Esta camada é utilizada para se tentar evitar que os defeitos do substrato passem para as camadas seguintes, e também como camada confinante da luz produzida na camada ativa fazendo, junto com a camada confinante superior, o papel de um guia ótico para a luz do laser. As propriedades óticas dessa camada são praticamente as mesmas do substrato e emite fótons com comprimento de onda em torno de 910 nanômetros.

ii) camada ativa de $\text{In}(0,71)\text{Ga}(0,29)\text{As}(0,63)\text{P}(0,37)$ com, no nosso caso, aproximadamente 1 micron de espessura. Esta camada constitui a cavidade ótica do dispositivo. Esta camada, portanto, para que o dispositivo seja confiável, deve ter a menor densidade de defeitos possível. O pico de emissão dos fótons produzidos nessa camada está em torno de 1300 nanômetros.

iii) camada confinante superior de composição similar à camada "buffer" citada no item (i), porém agora com apenas 2,5 microns de espessura.

iv) camada de contato de $\text{In}(0,71)\text{Ga}(0,29)\text{As}(0,63)\text{P}(0,37)$, bastante dopada com estanho ($10^{19}/\text{cm}^3$), possuindo uma espessura de 0,5 micron, utilizada para contato elétrico com o dispositivo. Esta camada, emite na região de 1400 nanômetros.

Este dispositivo foi crescido sobre um substrato de InP fabricado por MCP, dopado com estanho ($N=2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) e uma EPD menor que $3000/\text{cm}^2$; este emite fótons com comprimento de onda em torno de 900 nanômetros.

O processo de "separação" de informação ocorre da seguinte forma:

Com uma baixa tensão de aceleração (menor que 20KV), não é praticamente possível detetar nenhum sinal, já que a camada de contato possui uma eficiência de catodoluminescência muito baixa e absorve fortemente os fótons provenientes da camada confinante.

A partir de 20KV, a microsonda eletrônica começa a atingir a camada ativa que tem uma alta eficiência de geração de fótons. Como estes fótons são de energia menor que a energia de ionização de pares na camada confinante, são pouco absorvidos nesta camada.

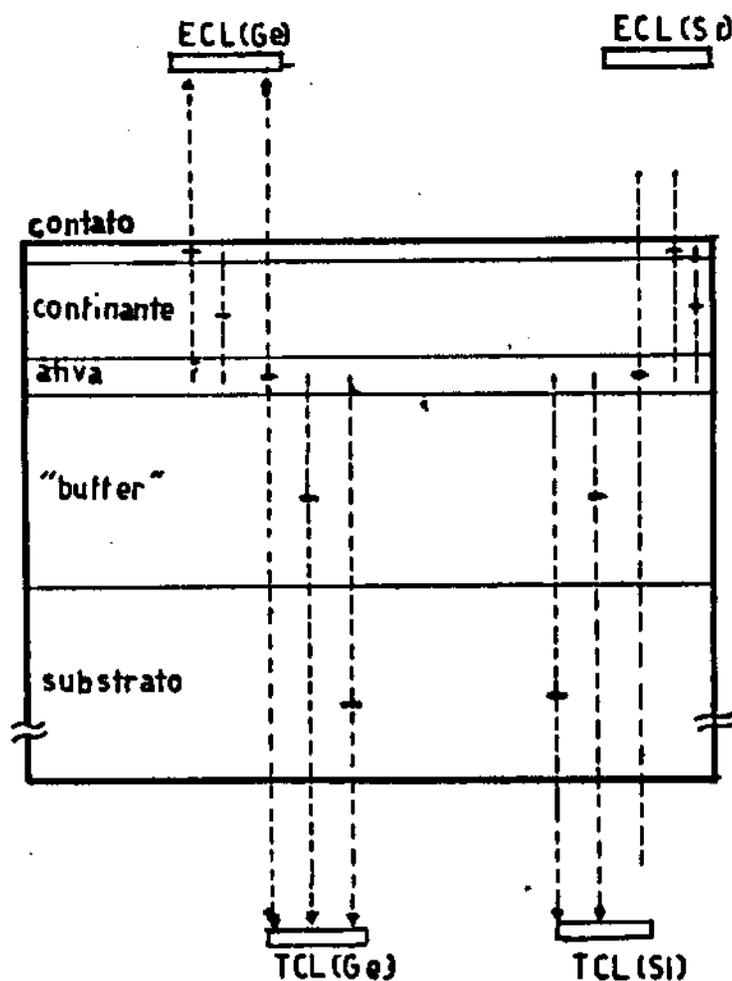
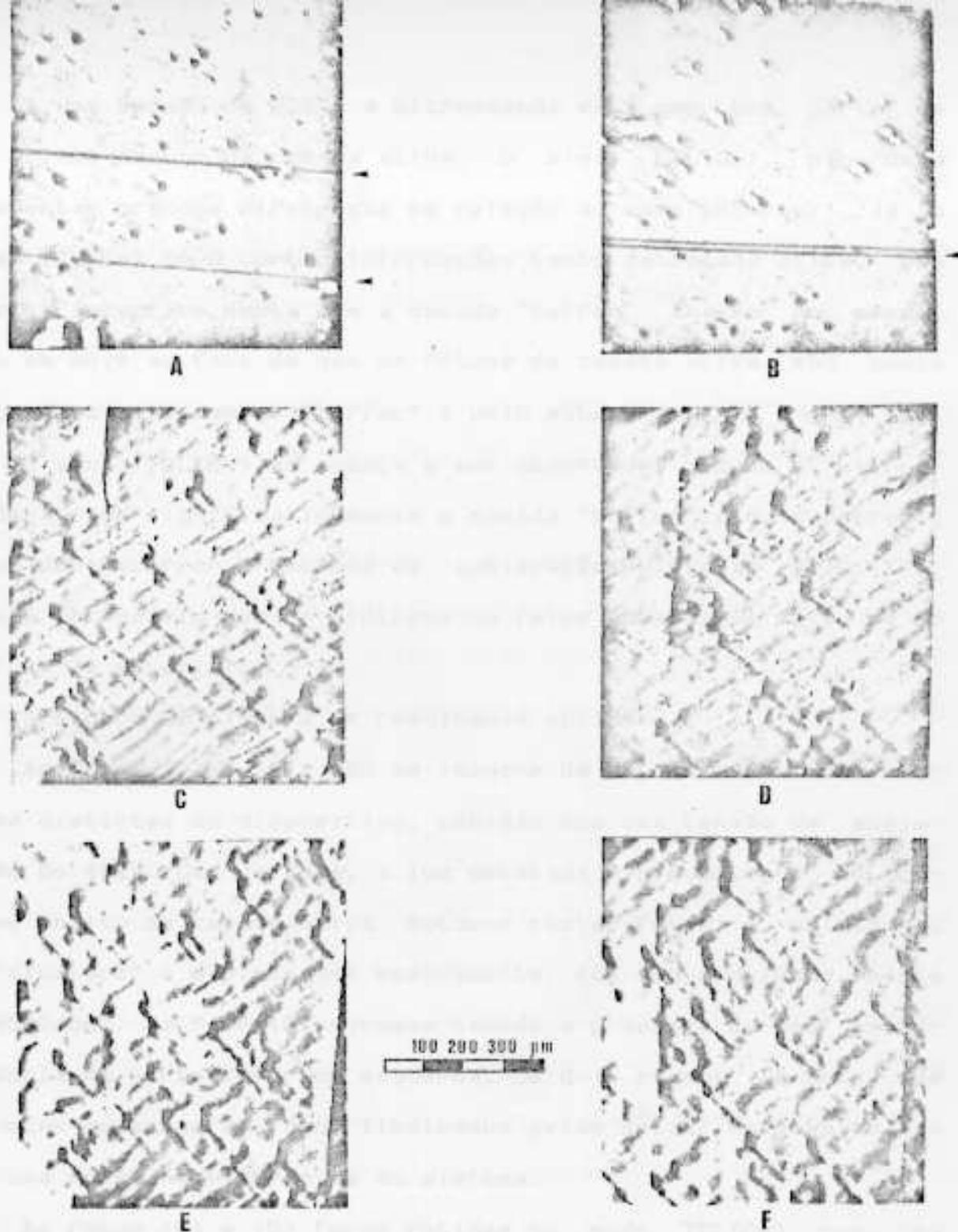


Figura 27: Estrutura típica de um laser quaternário de dupla hetero-estrutura, mostrando as camadas epitaxiais;

A camada de contato absorve, mas com bem menos eficiência que no caso anterior, e por ser relativamente fina, permite que uma parte do sinal seja emitido. O detetor de silício por ter sua borda de absorção em 1100 nanômetros, não responde a esse sinal, e a nenhum outro emitido. Já o detetor de germânio, cujo pico de responsividade está na mesma região de comprimento de onda dos fótons da camada ativa, produz uma imagem de ECL que traz consigo informações da camada ativa e da interface desta com a camada confinante superior.



<-- Sentido de deslocamento do cristal

Figura 28: Acompanhamento de defeitos em um laser de dupla hetero estrutura de InGaAsP/InP. As fotos de uma mesma região estão dispostas em colunas verticais. A,B) TCL(sil) à 45KV; C,D) TCL(ge) à 25KV; E,F) ECL(ge) à 20KV.

A uma tensão de 25KV, a microsonda está com boa parte de seu volume dentro da camada ativa, o sinal ECL(Ge), não deve apresentar grandes diferenças em relação ao caso anterior. Já o sinal TCL(Ge) deve conter informações tanto da camada ativa, bem como da interface desta com a camada "buffer" abaixo da mesma. Isto se deve ao fato de que os fótons da camada ativa são pouco absorvidos pela camada "buffer" e pelo substrato.

O sinal TCL(Si) só começa a ser observável quando a microsonda atinge significativamente a camada "buffer" e o substrato, o que deve ocorrer a tensões de aceleração elevadas (>30 KV), pois é necessário que os elétrons do feixe atravessem mais de 5 microns de material.

A figura 28 ilustra os resultados obtidos.

As fotos (A) e (B), são as imagens de TCL(Si) de duas regiões distintas do dispositivo, obtidas com uma tensão de aceleração de 45KV. Com certeza, a luz detetada é proveniente de regiões abaixo da camada ativa. Notamos nestas fotos a existência de "clusters" e dislocações basicamente, com uma densidade média de 5500/cm². Na foto (A) notamos também a presença de uma protuberância na parte inferior esquerda. Os dois riscos escuros que aparecem em ambas as fotos (indicados pelas setas) foram causados por uma falha na eletrônica do sistema.

As fotos (C) e (D) foram obtidas no modo TCL(Ge) com uma tensão de aceleração de 25KV, sendo correspondentes às mesmas regiões analisadas nas fotos (A) e (B) respectivamente. Estas imagens são provenientes da interface entre a camada ativa e a "buffer". Observamos um aumento significativo na densidade de

dislocações perpendiculares à superfície analisada, pois além do fato de que todos os defeitos visíveis nas fotos TCL(Si) aparecerem também nestas imagens, surgiram um número razoável de novos defeitos, fornecendo uma densidade média de 8800/cm².

Além destes, notamos uma intensa presença de estriações paralelas entre si, com uma direção que está aproximadamente à 45 graus do sentido de deslocamento do cristal durante o crescimento (indicado na figura).

Outros defeitos que são visíveis nestas imagens têm a forma de "cometas" com seus núcleos exatamente nas posições dos clusters vistos nas fotos (A) e (B), e as "caudas" inclinadas todas com o mesmo ângulo de aproximadamente 135 graus em relação ao sentido de deslocamento (estas são perpendiculares às estriações citadas acima). Estes "cometas" já foram observados por outros autores [54].

Ainda com relação à foto (C), percebemos que a protuberância mencionada na foto (A) ainda aparece. O surgimento de uma inclusão bastante acentuada (risco de aproximadamente 250 microns de comprimento, no canto superior esquerdo), demonstra uma falha ocorrida durante o crescimento, já que este defeito não está relacionado com nenhuma informação proveniente das camadas inferiores (foto A).

Na foto (D) notamos à esquerda, a formação de uma "linha" de dislocações perpendiculares à superfície,. Esta "linha" tem uma orientação perpendicular ao sentido de deslocamento. Esta estrutura é conhecida como "crack" [57], e é devida basicamente à tensões externas ou internas, intensas em alguns pontos da rede. No

nosso caso este tipo de defeito foi possivelmente causado por alguma irregularidade no processo de crescimento pois, da mesma maneira que as inclusões, não apresenta nenhuma correlação com defeitos provenientes das camadas inferiores (foto B).

As fotos (E) e (F) são também das mesmas regiões que as fotos (C) e (D) respectivamente, e foram obtidas com uma tensão de aceleração de 20kV e utilizando o sistema de ECL(Ge). Estas imagens contém informações da camada ativa e da interface desta com a camada confinante superior. Quanto à densidade de defeitos, estas imagens foram as que apresentaram o menor valor observado : 4.400/cm² em média.

Como era de se esperar, devido ao fato de que uma boa parte deste sinal é proveniente da camada ativa, existem muitas semelhanças entre estas fotos e as de TCL(Ge).

Nestas fotos observamos também as estrias e os "cometas", que continuam a se relacionar com a presença dos "clusters", que pelo visto, atravessam toda a extensão do dispositivo.

Em resumo, analisando as imagens de TCL(Ge) pode-se inferir que 38% do total das dislocações da camada ativa "nasceram" ou foram causadas por problemas de ajuste entre as redes cristalinas desta com a camada "buffer", e que o restante das mesmas (62%) veio de camadas mais inferiores. Do total de defeitos das imagens ECL(Ge), 83% são correlacionados com defeitos visualizados nas imagens anteriores, e o restante "nasceu" interface entre a camada ativa e a confinante superior. Estas informações demonstram alguns resultados esperados, com relação à influência da espessura da camada crescida no surgimento de dislocações, devido ao desa-

juste nas interfaces cristalinas: quanto mais espessa a camada crescida, maior o número de dislocações causadas para o rearranjo das redes em contato. Além disso, notamos que os "cracks" que aparecem na primeira interface ("buffer"/ativa), atravessam toda a camada ativa; além destes, algumas inclusões ou protuberâncias passam da camada em que se originaram para as seguintes, e outras "nascem e "morrem" aparentemente na mesma camada.

Concluindo, esta maneira de estudo de camadas epitaxiais se mostrou bastante eficiente. A união do espectro de absorção das diversas camadas com a faixa de detecção dos fotodetetores, serviu muito bem como uma forma de dispersão em comprimento de onda do sinal emitido pela amostra, permitindo a separação em profundidade. Porém mesmo nesse caso, assim como na seção anterior, ainda persiste o problema de não se conseguir distinguir efetivamente, no caso dos "clusters" por exemplo, a origem dos mesmos, já que estes defeitos em particular, aparecem em todas as imagens transmitida ou emitida, dando a entender que eles estão em todas as camadas do dispositivo.

Por este motivo, concluímos que esta forma de análise se tornaria ainda mais poderosa, se complementada com um estudo da real influência do substrato no surgimento de defeitos cristalinos nas camadas subsequentes. Este é o tema da seção IV.4 a seguir.

=====§=====

Após termos analisado substratos, camadas e dispositivos crescidos; tornou-se evidente a necessidade de uma interpretação mais segura dos resultados obtidos pelos métodos descritos nas seções anteriores deste capítulo. Para tal, é necessário saber qual a correlação entre os defeitos já existentes no substrato e os da camada crescida.

Esta possibilidade de correlação porém, exige um procedimento experimental que não é muito evidente, pois ao se pré-analisar o substrato, pela superfície sobre a qual vai ser crescida a camada, contamina-se esta superfície de tal forma que o crescimento de uma camada cristalina sobre o substrato se torna improvável. Esta contaminação é na verdade um "filme" depositado sobre a amostra, que ocorre devido à polimerização dos hidrocarbonetos já existentes na superfície da mesma, ou na atmosfera residual da câmara do SEM, pelo feixe de elétrons. Estes polímeros são cadeias de carbono e hidrogênio que devido ao seu alto grau de desordem formam cadeias cruzadas -"cross linked"- o que torna extremamente difícil a sua eliminação por meio de ataques químicos comuns.

Para se visualizar esta dificuldade de remoção por meio de ataques químicos convencionais mostramos na figura 29a as imagens da superfície de um cristal de InP que foi bombardeado pelo feixe eletrônico com potência e tempo de exposição usuais para nossas

análises. Esta amostra foi limpa com extremo cuidado antes de ser colocada dentro da câmara do microscópio eletrónico, a qual estava à uma pressão menor que $10E-5$ Torr, o que também está dentro do valor usual de operação do SEM.

Após ser irradiada pelo feixe de elétrons do SEM, esta amostra sofreu o mesmo tipo de tratamento dado a um substrato antes de se efetuar o crescimento. Ao fazermos o ataque químico com uma solução de 2% de Bromo-Metanol, notamos que na região irradiada, o ataque químico não se processou com a mesma intensidade que no resto do cristal. Esta região é perfeitamente visível na imagem da superfície do cristal, vista com o microscópio ótico (*), indicada pela seta "f". Só conseguimos fazer com que ela se evanescesse após uma exaustiva sucessão de polimentos químicos com soluções de 5% de Bromo-Metanol, o que acabou por promover uma superfície extremamente irregular, inutilizando este substrato.

Outra maneira de se provar que o procedimento usual de limpeza de substratos não é suficiente para eliminar a contaminação, é mostrado na foto C da figura 29, que é a imagem da superfície de uma camada de InP que se tentou crescer sobre uma outra amostra de InP que, afim de termos um mapeamento de todo o cristal, foi irradiada em toda a sua superfície. É óbvio notar pela foto (C), que não se conseguiu obter uma rede cristalina sobre este substrato.

(*) Todas as fotos desta figura, são imagens obtidas por microscopia ótica.



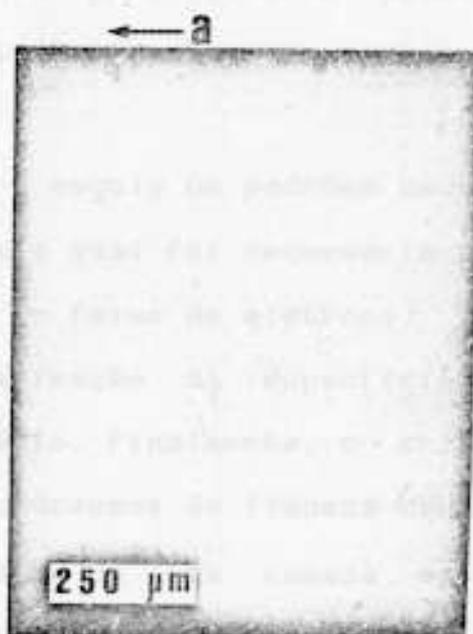
A



B



C



D

Figura 29: Comprovação da eficiência do plasma de oxigênio para remoção do filme de carbono. A) topografia de uma amostra contaminada, após um ataque químico, e B) descontaminada antes do ataque químico. C) superfície de uma camada "crescida" sobre um substrato pré-analisado e D) camada efetivamente crescida sobre um substrato descontaminado pelo plasma de oxigênio.

A solução que encontramos para a remoção destes polímeros é a utilização de um plasma de oxigênio.

O primeiro teste que realizamos para averiguar a eficiência deste ataque, foi quanto à "marca" do feixe que apareceu após o ataque químico. A figura 29b é a imagem da topografia de uma amostra de InP similar às anteriores, que após ser irradiada pelo feixe eletrônico foi colocada num plasma de oxigênio por 30 segundos antes de sofrer o ataque químico. Como pode ser facilmente observado, desta vez, na mesma região irradiada pelos elétrons do feixe, não apareceu nenhum sinal de diferença na eficiência do ataque químico.

Este resultado nos pareceu bastante promissor, e passamos então ao crescimento de uma camada epitaxial sobre um substrato pré-analisado.

Novamente, a preparação da amostra seguiu os padrões usuais, e procedemos então ao mapeamento, para o qual foi necessário submeter a amostra a uma longa exposição ao feixe de elétrons. Terminada esta etapa, passamos à descontaminação da superfície da amostra pelo ataque de plasma de oxigênio. Finalmente, o cristal uma vez descontaminado, passou pelos processos de limpeza usuais, sendo depois utilizado para o crescimento de uma camada epitaxial.

O resultado obtido está mostrado na figura 29d, que é uma imagem da superfície da camada crescida, tendo inclusive, na sua topografia, algumas formações típicas de camadas epitaxiais, tais como ondulações e pequenos "cometas" ao longo da superfície, com uma inclinação de 135° em relação ao sentido de deslocamento do

cristal (a seta "a" indica este sentido).

Uma vez confirmada a possibilidade de se crescer uma camada epitaxial, sobre uma amostra previamente observada no SEM (i.e. irradiada pelo feixe eletrônico), passamos a descrever o procedimento experimental utilizado, para se correlacionar ponto à ponto, os defeitos do substrato e os da camada crescida.

Um substrato de InP dopado com estanho ($N=2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$) e uma EPD $< 3000/\text{cm}^2$ (dados fornecidos pelo fabricante, MCP), foi colocado no porta-amostra para TCL(Si) cuja configuração facilita a análise de toda a amostra, inclusive com a possibilidade de se registrar através dos micrômetros de movimentação do porta-amostras (eixos x e y), as posições de cada região analisada, mapeando o substrato. Recolocando-se o cristal após o crescimento, na mesma posição no porta-amostra, este mapeamento permite o retorno às mesmas regiões previamente analisadas.

Uma vez mapeado, este substrato foi submetido a um ataque por plasma de oxigênio e posteriormente, ao crescimento de uma camada epitaxial de $\text{In}(0,94)\text{Ga}(0,06)\text{As}(0,9)\text{P}(0,1)$ de aproximadamente 5 microns de espessura.

Paralelamente, um outro substrato que foi clivado do mesmo "wafer" e de uma região vizinha de onde se retirou o substrato pré-analisado, foi crescido em condições o mais idênticas possíveis das utilizadas no crescimento do cristal anterior, não sendo porém irradiado pelo feixe eletrônico. Este cristal foi analisado após o crescimento, para ser comparada a qualidade desta camada com a crescida sobre o substrato pré-analisado. Tomamos esta precaução para verificar se o feixe de elétrons, mesmo após a

descontaminação, não provoca qualquer tipo de problema no substrato que afete o crescimento. Afortunadamente, a camada crescida sobre o substrato pré-analisado, se mostrou muito mais homogênea e com bem menos defeitos que a camada utilizada para simples comparação, assegurando que a pré-análise seguida de uma descontaminação, não provoca mudanças perceptíveis no crescimento epitaxial.

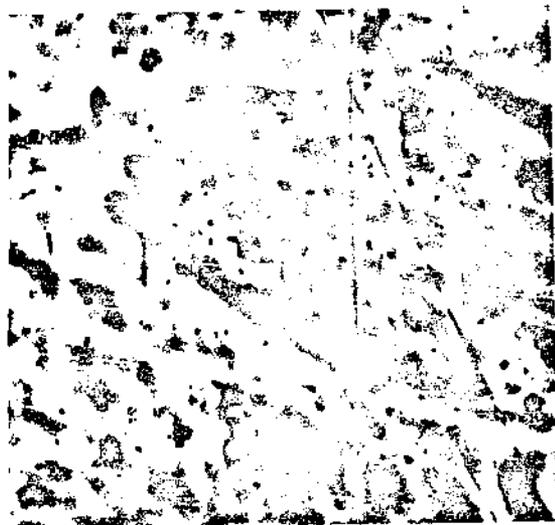
Após o crescimento, o cristal foi novamente analisado, tomando-se o cuidado de recolocá-lo na mesma posição no porta-amostra em que se encontrava quando da primeira análise. Daí, bastou-nos retornar às posições já previamente registradas e obtermos as imagens de catodoluminescência. Estas foram realizadas em condições similares às da análise inicial, ou seja: corrente do feixe = 2×10^{-7} A; tensão de aceleração = 20KV (a menos quando indicado na legenda da foto).

A figura 30 contém as imagens que ilustram a maioria dos resultados por nós obtidos com este método.

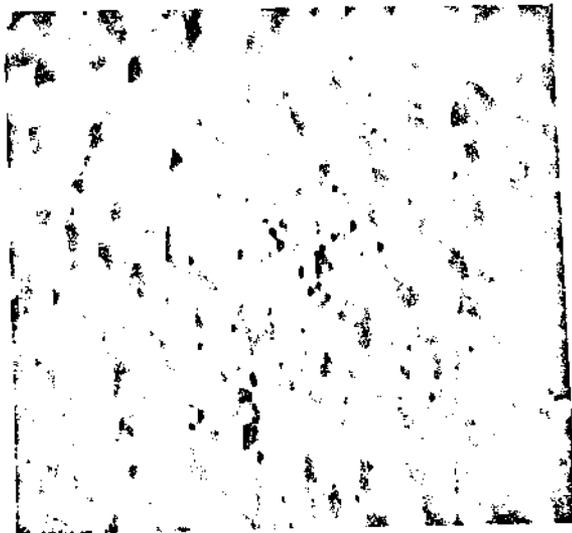
A foto (A) é a imagem de TCL(st) de uma região do substrato, antes do crescimento. Note-se nessa imagem, a presença de dislocações perpendiculares à superfície analisada (pontos de 4 à 8 microns); "clusters" (de 20 à 60 microns); dislocações paralelas ou oblíquas à superfície analisada; defeitos residuais e variações na concentração de impurezas, que no caso desta amostra, aparecem em toda a extensão do cristal como um fundo irregular aparentando "dunas". Nossas medidas forneceram uma EPD $< 5300/cm^2$, sendo que deste total, 16% são "clusters" e o restante dislocações simplesmente. Além disso, notamos em algumas regiões do

cristal, a presença de uma "banda" escura e larga demais (120 à 160 microns) para ser devida à dislocações ou defeitos residuais. Porém como estas faixas escuras estão em direções cristalinas, supomos serem uma formação do tipo "crack" que não dão um contraste bem definido devido à sua profundidade em relação à superfície. Uma destas "faixas" está mostrada na foto (A), formando um desenho geométrico que se sobressai naturalmente ao se observar esta foto.

A camada crescida quando analisada por transmissão (foto B), apresentou uma EPD $< 4000/\text{cm}^2$ dos quais, 28% são "clusters". Graças à pré-análise pudemos observar, agora com bastante certeza, que todos (100%) os clusters que existiam no substrato, aparecem na camada crescida. Além disto, notamos que 44% do total das dislocações da camada crescida, tem sua origem no substrato, sendo que o restante destas surgiram após ou durante o crescimento. O mesmo ocorreu com 22% dos "clusters" que apareceram (portanto, 78% dos "clusters" nesta camada são provenientes do substrato). Observamos também, que as "faixas" largas se repetiram, apesar de estarem com o contraste ainda mais fraco do que quando da pré-análise; os defeitos residuais não aparecem na camada crescida em nenhuma região do cristal; alguns meniscos surgiram sem nenhuma correlação com inhomogeneidades do substrato, e finalmente, pelo menos nas imagens de TCL, notamos que a formação das "dunas" também parece se repetir.



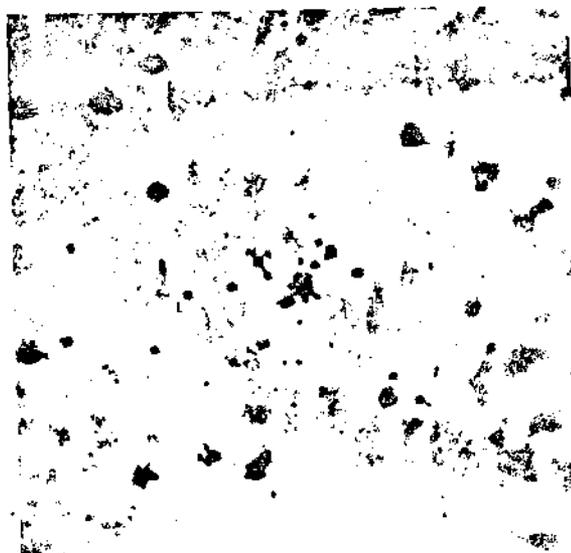
A



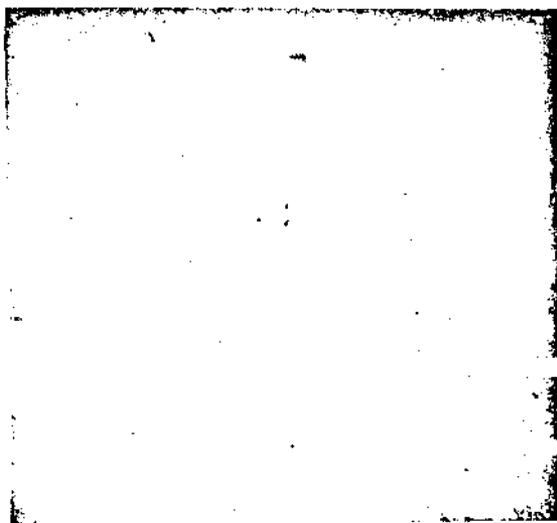
B



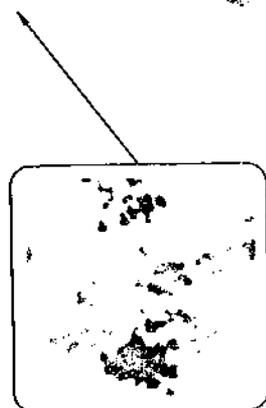
C



D



E



F

200 400 600 μm

Figura 30: Correlação entre os defeitos do substrato e as inhomogeneidades da camada crescida. A) TCL de uma região do substrato antes do crescimento; B) TCL da camada crescida exatamente sobre a mesma região da foto anterior; C) ECL da mesma região. D) ECL à 45kV. E) Topografia da camada crescida sobre a região pré-analisada. F) ECL fornecendo um detalhe dos dois tipos de "Clusters" que aparecem nas fotos (C) e (D).

A foto C é uma imagem de ECL(Si) da mesma região que as fotos acima descritas, utilizada para a confirmação ou não das informações anteriores, mas que trouxe novos dados. Quanto aos "clusters" já existentes no substrato, notamos nas imagens por emissão, que alguns deles apareceram na camada crescida com um contraste mais definido, sugerindo uma certa separação espacial (da ordem de 2 microns) entre as várias dislocações que constituem o "cluster". Um detalhe desta separação está mostrado no pequeno quadrado embaixo à direita na figura (foto F), que é uma ampliação da região indicada pela seta.

Ainda com base nas imagens de ECL, notamos que as faixas largas aparecem com mais nitidez nestas últimas, que nas imagens de transmissão, reforçando a idéia de que realmente influenciaram a distribuição de dopantes na camada crescida. Porém, notamos que o contraste não aumenta com a tensão de aceleração (foto D), dando a impressão de que esta inhomogeneidade percorre todo o volume da camada crescida. As demais variações de impurezas que aparecem nestas imagens não apresentaram nenhuma correlação com as formações irregulares no substrato, demonstrando que as imagens de TCL podem ser "moduladas" por informações que existam nas camadas inferiores, graças à influência do fator de auto-absorção nesta técnica em particular.

Ao observarmos a topografia da camada crescida, através da imagem de eletrons secundários (foto E), notamos a presença de pequenos pontos brilhantes (6 à 20 microns), distribuídos por toda a superfície, com uma EPD da ordem de 3000/cm². Uma comparação das posições destes pontos com as imagens de catodoluminescência

da mesma região, mostraram que a maior parte (79%) destes pontos está diretamente relacionada com a presença de dislocações e agrupamentos destas no volume do cristal. Mais precisamente, 52% destes pontos tem correlação com defeitos do substrato que passaram para a camada epitaxial, 27% com dislocações que apareceram na camada crescida e o restante, sem nenhuma relação aparente com defeitos anteriormente observados. O importante é notar que todos os "clusters" provenientes do substrato, ou que surgiram na camada crescida, geram estes pequenos pontos brilhantes.

A origem destes pontos pode ser explicada uma vez que observamos que estão intimamente ligados à presença de dislocações no cristal. A migração de vacâncias de fósforo para as regiões com alta compressão na rede cristalina do InGaAsP, é um fato previsível -basta lembrarmos da Atmosfera de Cottrell- e já foi observado por Chin et alii [58], quando da análise de migração de defeitos induzidos por "stress" na rede cristalina. Estes autores observaram que esta migração ocorre de forma sensível, à temperatura de 420 C. Se levarmos em conta que durante o crescimento epitaxial, o cristal permanece aquecido à temperaturas acima de 600° C, é possível que estes pontos brilhantes estejam associados não só a uma intensa migração de vacâncias de átomos de fósforo para as regiões de alta compressão na rede cristalina, afim de diminuir as tensões causadas por estes "clusters"; bem como a uma evaporação superficial dos átomos de fósforo.

Apesar de não termos conhecimento de nenhum trabalho em que se realize este tipo de correlação, existem outros estudos de catodoluminescência que discutem a formação de defeitos cristali-

nos, tipicamente dislocações, devida ao aquecimento da rede cristalina durante o crescimento. Mahajan et alii [41] por exemplo, estudando o efeito de uma alta dopagem de zinco em cristais de Inp, descreve tres mecanismos responsáveis pela introdução de dislocações durante o crescimento cristalino: " Primeiro, dislocações presentes no substratô, podem propagar para o cristal crescido. Segundo, uma supersaturação de defeitos puntuais pode levar a um agrupamento destes, formando dislocações durante o resfriamento posterior ao crescimento. Terceiro, dislocações geradas nas regiões periféricas do cristal crescido podem, sob a influência do stress induzido pelo gradiente térmico, propagar para o interior do cristal."

Estas informações são, em parte, corroboradas e implementadas pelo presente trabalho, o qual, a partir do fato de termos todo o equipamento necessário disponível, permite um estudo sistemático e até quantitativo da qualidade do crescimento e dos fatores que realmente influenciam a formação da camada epitaxial.

=====§=====

"CONCLUSÃO"

Procuramos neste trabalho demonstrar a utilidade dos sistemas de detecção de CL com fotodetetores de estado sólido. As muitas aplicações deste método, já são parte corrente na literatura atual sobre dispositivos semicondutores, em particular, compostos do grupo III-V, ou outros materiais com boa eficiência de emissão de fótons. Estas aplicações formam um universo extenso, não tendo sido do intuito deste trabalho, uma verificação de cada uma destas possibilidades.

A parte inicial do trabalho foi o desenvolvimento de sistemas de coleção de luz com fotodetetores de estado sólido.

Por se utilizarem de componentes de baixo custo, serem de operação bastante simples e permitirem a obtenção de imagens tão confiáveis quanto aquelas obtidas com sistemas sofisticados (de alto custo, que normalmente são acessórios dos microscópios eletrônicos), estes sistemas de medidas são uma contribuição relevante como forma de se implementar a versatilidade do SEM, e o que é mais importante, sem nenhum prejuízo para as demais funções operacionais do microscópio.

Os nossos resultados forneceram informações relevantes quanto a algumas fontes de problemas comumente encontrados em processos de crescimento:

-Os substratos são, efetivamente, responsáveis pela qualidade das camadas crescidas. Pelo menos quando da análise de substratos de InP, e os dispositivos subsequentes; se o desajuste entre os pa-

râmetros de rede ou a espessura da camada epitaxial forem de valores da ordem dos que utilizamos nas nossas medidas fica evidente esta influência.

-A espessura das camadas e o desajuste entre os parâmetros de rede se forem de valores críticos (os mesmos que citamos acima), também causam sérios problemas quanto à homogeneidade cristalina dos dispositivos.

-Provavelmente, algumas condições operacionais do sistema de crescimento (velocidade de arraste do cristal, temperatura de pré-aquecimento, etc.), também podem acarretar em irregularidades bastante prejudiciais para um bom desempenho do dispositivo.

Além disso, graças à sensibilidade do sinal de catodoluminescência com o tipo e a concentração de dopantes, esta técnica mostrou ser bastante eficaz como uma forma alternativa para se analisar o perfil de difusão e a profundidade da junção obtida. Apenas como ilustração: analisando uma difusão de zinco em uma amostra de InP dopada com estanho, uma comparação, da nossa medida da profundidade da junção com uma medida por meio de ataques químicos seletivos, forneceu um erro relativo menor que 3%.

Os resultados obtidos abrem perspectivas de se estudar mais profundamente os defeitos cristalinos e suas influências nas propriedades cristalinas diretamente envolvidas num processo de crescimento : periodocidade e ajuste dos parâmetros de rede, processos de formação e decoração de dislocações e "clusters", são alguns destes fenômenos possíveis de se analisar. A influência da temperatura de crescimento e a espessura das camadas epitaxiais, também pode ser estudada de forma sistemática, graças à versati-

lidade dos sistemas que desenvolvemos.

A utilização de fotodetetores de estado sólido, permite a coleção da luz transmitida (TCL) que, em conjunto com a observação do sinal emitido pela amostra (ECL), possibilita análises interessantes e só possíveis com esta técnica. Apesar de não haver, até o momento, a possibilidade de se realizar medidas dispersivas com esta forma de detecção, obtivemos, durante o desenvolvimento do trabalho, resultados quantitativos relevantes.

Achamos interessante também lembrar, que apesar dos sistemas de coleção de luz estarem em pleno funcionamento, estes ainda podem ser melhorados, procurando-se, por exemplo, aumentar a relação sinal/ruído (colocando-se o circuito pré-amplificador que citamos no capítulo II, ou passando a se utilizar de um fotodiodo de avalanche para a detecção); e diminuir a constante de tempo do circuito (através de capacitâncias em série, ou trabalhando com ganhos de amplificação menores).

Finalmente, gostaríamos de salientar que, as informações que são possíveis de se obter com estes sistemas e as técnicas que desenvolvemos, nos fazem crer que abrimos um campo de atuação razoavelmente vasto, para se realizar estudos de defeitos cristalinos em dispositivos semicondutores.

=====\$=====

"REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS"

- [1] - Thompson, "Physics of Semiconductors Laser Devices"
Ed. Wiley; (1980) pp.25-29
- [2] - P.M. Petroff, "Device Degradation and Recombination Enhanced Defects Processes in III-V Semiconductors"
in: Brown, F.C e Itoh, N, "Semiconductors and Insulators";
vol.5 (1983) pp.307-327
- [3] - Ryoichi Ito et alii, "Degradation Sources in GaAs/AlGaAs DH Lasers"
IEEE J. Quant. Electr. QE-11 (1975) pp.551-556
- [4] - Petroff, P.M. et alii, "STEM Techniques for Simultaneous Electronic Analysis and Observation of Defects in semiconductors"
Scann. Electron.Mic. 1 (1978) pp 325-332.
- [5] - Chin, A.K. et alii, "CI. Evaluation of Dark Spots Defects in InP/InGaAsP Light Emitting Diodes"
Appl. Phys. Lett. 41 (1982) pp.555-557
- [6] - Esquivel, A.L. et alii, "Cathodoluminescence study of plastically deformed GaAs"
Appl.Phys.Lett. 22 (1973) pp.414-416
- [7] - Ueda, O. et alii, "Characterization of Defects in LPE InP and InGaAsP crystals by SEM and ERIC methods"
J. Electr. Microsc. 33 (1984) pp.1-9
- [8] - Morrison, S.R., "Recombination of electrons and holes at dislocations"
Phys. Rev. 104 (1956) pp.619-623
- [9] - Beauvineau J.e Semo J., "Improved Spectrometer for Cathodoluminescence Studies in Scanning Electron Microscopy"
Rev. Sci. Instrum. 53 (1982) pp.1573-1576
- [10] - Muir, M.D., "Recent Instrumentation Developments"
In: Muir, M.D. et alii: Quantitative Scanning Electron Microscopy; Academic Press (1974) cap.1
- [11] - Muir, M.D. e Grant, P.R., "Cathodoluminescence"
in: op. cit. cap.9
- [12] - Chin. A.K. et alii, "Transmission Cathodoluminescence : A New SEM Techique to Study Defects in Bulk Semiconductors "
Appl. Phys. Lott. 34 (1979) pp.476-478

- [13] - Bishop, H.E., "Electron-Solid Interaction and Energy dissipation"
in: op.cit. cap.2
- [14] - Gopinath, A., "The Emissive Mode"
in: op. cit. cap.5
- [15] - Shockley, W., "Electrons Holes and Traps"
Proc. IRE 50 (1958) pp.973-1004
- [16] - van Opdorp, C., "Methods of evaluating Diffusion Lengths and Near-Junction Luminescence Efficiency"
Philips Res. Repts. 32 (1977) pp.192-249
- [17] - Donolato, C., "On the Theory of SEM Charge Collection Imaging of Localized Defects in Semiconductors"
Optik 52 (1978/79) pp.19-36
- [18] - Butkov, "Mathematical Physics"
Addison-Wesley Publ. (1968) cap.15
- [19] - van Roosbroeck, "Injected Current Carrier Transport in a Semi-Infinite Semiconductor and the Determination of Lifetimes and Surface Recombination Velocities"
J. Appl. Phys. 26 (1955) pp.380-391
- [20] - Lohnert, K. e Kubaleck, E., "The Cathodoluminescence Contrast Formation of Localized Non-Radiative Defects in Semiconductors"
Phys. Stat. Sol.(a) 83 (1984) pp.307-314
- [21] - Donolato, C., "An Analytical Model of SEM and STEM Charge Collection Images of Dislocations in Thin Semiconductors Layers (II)"
Phys. Stat. Sol.(a) 66 (1981) pp.445-454
- [22] - Holt, D. R. e Chase, B.P., "Scanning Electron Microscope Studies of Electroluminescent Diodes of GaAs and Gap (II)"
Phys. Stat. Sol.(a) 20 (1973) pp.135-144
- [23] - Casey Jr., H.C. e Kaiser, R.H., "Analysis of N-Type GaAs with Electron Beam Excited Radiative Recombination"
J.Electroch. Soc. 114 (1967) pp.149-153
- [24] - Hill, F.D., "Infrared Transmission and Fluorescence Of Doped Gallium Arsenide"
Phys. Rev. 133 (1964) pp.A866-A872
- [25] - van Roosbroeck, W. e Shockley, W., "Photon Radiative Recombination of Electrons and Holes in Germanium"
Phys. Rev. 94 (1954) pp.1558-1560
- [26]- Blakemore, J.S., "Semiconductor Statistics"
Pergamon Press, 1962 cap.5

- [27] - Kyser, D.F. e Wittry, D.B., "Cathodoluminescence in Gallium Arsenide"
In: McKinley et alii: The Electron Microprobe. John Wiley Inc. (1966) pp.691-714
- [28] - Martinelli, R.U. e Wang, C.C., "Electron Beam Penetration in GaAs"
J.Appl.Phys. 44 (1973) pp.3350-3351
- [29] - Wells, O.C., "Scanning Electron Microscopy"
McGraw Hill (1974) cap.3
- [30] - Holt, D.B., "Cathodoluminescence in Adamantine semiconductors"
In: op. cit. cap.10
- [31] - Akamatsu, B. et alii, "Diffusion Length Measurement in Inp and GaAs by Filtered Cathodoluminescence in a Scanning Electron Microscope"
Scann. Elect. Mic. 4 (1983) pp.1579-1584
- [32] - Cusano, D.A., "Radiative Recombination from GaAs Directly Excited by Electron Beams"
Sol. State Comm. 2 (1964) pp.353-357
- [33] - Wittry, D.B. e Kyser, D.F., "Use of Electron Probes in the Study of Recombination Radiation"
J.Appl.Phys. 35 (1964) pp.2439-2441
- [34] - Petroff, P.M. et alii, "Nonradiative recombination at dislocations in III-V compound semiconductors"
J. of Microsc. 118 (1980) pp.255-261
- [35] - Cotrel, A.H. e Bilby, R.A., "Dislocation Theory of Yielding and Strains Aging of Iron"
Proc. Phys. Soc. 62 (1948) pp.49-61
- [36] - Casey Jr., H.C., "Investigation of Inhomogeneities in GaAs by Electron Beam Excitation"
J. Electroch. Soc. 114 (1967) pp.153-158
- [37] - Chin, A.K. e Booner, W.A., "Investigation of impurity variations by CL imaging: Application to GaSb: Te"
Appl.Phys Lett. 40 (1982) pp.248-251
- [38] - de Kock, A.J.R., "SEM Observation of Dopant Striae in Silicon"
J. Appl. Phys. 48 (1977) pp.301-307
- [39] - Varker, C.J. e Ravi, K.V., "Stacking Faults in Silicon"
J. Appl. Phys. 45 (1974) pp.280-287

- [40] - Chase, B. D. e Holt, D. B., "Scanning Electron Microscope Studies of Electroluminescent Diodes of GaAs and GaP (I)"
Journal of Microscopy 118 (1980) pp.255-261
- [41] - Mahajan, S. et alii, "The Characterization of Higly-zinc-doped InP Crystals"
Appl. Phys. Lett. 32 (1979) pp.165-168
- [42] - Black, J.F.e Jungbluth, F.D., "Decorated Dislocations and Sub-surface Defects Induced in GaAs by the In-Difusion of Zinc"
J. Electroch. Soc. 114 (1967) pp.188-192
- [43] - Tamargo, M.C.e Reynolds Jr., C.L., "Influence of Cooling rate and melt configuration on Rake-lines in the active layer of Al(x)Ga(1-x)As Dh lasers"
J. of Cryst. Growth 57 (1982) pp.349-352
- [44] - Chin, A.K. et alii, "Spatially Resolved Cathodoluminescence Study of Semi-Insulating GaAs Substrates"
J. Electroch. Soc. 129 (1982) pp.2386-2388
- [45]- Ladany, I.e Levin, R., "Growth initiation and cathodoluminescence irregularities in LPE AlGaAs layers"
J.Appl.Phys. 50 (1979) pp.4128-4130
- [46] - Pankove, J.I., "Optical Processes in Semiconductors"
Prentice Hall Inc. (1971) cap.3
- [47]- Gaw, C.A.e Reynolds Jr., C.L., "Transmission Cathodoluminescence as a Screening Technique for Rake-lines in DH (Al,Ga)As Laser Materials"
Electron. Lett. 17 (1981) pp.285-286
- [48] - Mamanna, A.; Comunicação Interna. FEC-Unicamp.
- [49] - Kressel, H., "Semiconductor Lasers"
In: Hilsum, C., Handbook of Semiconductors; vol.4; North-Holland Publ. (1981) cap.5B
- [50] - Sze, S.M., "Physics of Semiconductors Devices"
John Wiley Inc. 2º Ed. (1981)
- [51] - Hanoka, J.I. e Bell, R.O., "Electron-Beam-Induced-Currents in Semiconductors"
Ann. Rev. mater. Sci. 2 (1981) pp.353-380
- [52] - Chin, A.K. et alii, "TCI."
BSTJ 60 (1981) pp.2187-2225
- [53] - Mahajan, S. et alii, "Perfection of Homoepitaxial Layers Grown on (001) InP substrates"
Appl. Phys. Lett. 38 (1981) pp.255-258
- [54]- Cocito, M. et alii, "Emission and transmission cathodolu-

minescence analysis of InGaAsP/InP LPE DH emitting at 1.3 and 1.6 microns".

Inst.Phys.Conf.Ser. 67 section 5 (1983) pp.273-278

- [55] - Barret, D.L. et alii, "Low Dislocation, Semi-Insulating In Doped GaAs Crystals"
J. Cryst. Growth 70 (1984) pp.179-184
- [56] - Datta, S. et alii, "SEM Analysis of Cathodoluminescence in MgO, CdS and GaAs/Ga(x)Al(1-x)As Crystals"
J. of Microsc. 118 (1980) pp.367-373
- [57] - Hilsum, C. e Rose-Innes, A.C., "Semiconducting III-V compounds"
Pergamon Press vol.1 (1961) cap.4
- [58] - Chin, A.K. et alii, "Strees-Induced Defect Migration in InP/InGaAsP DH Wafers"
Materials Letters 1 (1982) pp.19-21

=====