

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida pelo aluno Américo Sheitiro Tabata e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 13 de setembro de 1988

Márcio A. A. Pudensi

ESTUDO DE NIVEIS PROFUNDOS EM GaAs USANDO DLTS

AMÉRICO SHEITIRO TABATA

MÁRCIO A. A. PUDENSI

(Orientador)

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Setembro de 1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTO

Ao professor Marcio A.A. Pudensi, pela orientação ,
à FAPESP, pelo suporte financeiro durante o mestrado,
à minha irmã Terumi, pelo suporte financeiro durante a graduação,
à TELEBRÁS, pelo suporte técnico,
ao Aldionso M. Machado, pelas amostras,
ao Totó , Lino, Márcia e Elaine, pela preparação das amostras,
a todos do LPD,
a todos meus amigos,
e finalmente às minhas irmãs, (ne, na e ki) e a minha mãe, a quem
dedico este trabalho.

ABSTRACT

We have analysed n-type GaAs grown by MOCVD at different As/Ga ratio and substrate temperature. Using deep level transient spectroscopy and isochronal annealing we have studied the metastability of some deep electron traps. Arsenic interstitial seems to be related to this phenomenon. We have carried out photocapacitance measurements trying to identify one of the levels with EL2.

RESUMO

Analisamos amostras de GaAs tipo-n crescidas por MOCVD em diferentes razões As/Ga e temperatura do substrato. Usando espectroscopia de transiente de nível profundo e recozimento isócrono estudamos a metaestabilidade de alguns níveis profundos de elétrons. Arsênico intersticial parece estar relacionado com este fenômeno. Realizamos medidas de fotocapacitância tentando identificar um dos níveis com o EL2.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. DLTS.....	2
2.1 TRANSIENTE DE CAPACITANCIA.....	2
2.2 CAPACITANCIA DE UMA REGIÃO DE DEPLEÇÃO.....	2
2.3 PROCESSO DE CAPTURA E DE EMISSÃO DE ELETRONS PELOS NP.....	4
2.3.1 CAPTURA.....	4
2.3.2 EMISSÃO.....	5
2.4 EQUAÇÃO DA OCUPAÇÃO DE UM NÍVEL PROFUNDO.....	6
2.5 FORMAÇÃO DO TRANSIENTE DE CAPACITANCIA.....	7
2.5.1 TRANSIENTE DEVIDO A EMISSÃO DE ELÉTRONS.....	7
2.6 SINAL E ESPECTRO DLTS.....	8
2.6.1 SINAL DLTS.....	8
2.6.2 ESPECTRO DLTS.....	9
2.7 PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DA TÉCNICA DLTS.....	9
2.7.1 ENERGIA DE ATIVAÇÃO E SEÇÃO DE CHOQUE DE CAPTURA.....	9
2.7.2 DENSIDADE DE PORTADORES.....	11
2.7.3 EFEITO LAMBDA.....	11
3. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DLTS.....	14
4. CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRAS.....	16
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	16
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	18
5.1 COMENTÁRIOS.....	19
6. ESTUDO DE RECOZIMENTO.....	25
6.1 ASPECTO TEÓRICO.....	25
6.1.1 DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO USANDO O TRATAMENTO TÉRMICO ISÓCRONO.....	26

6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
6.3 RESULTADOS.....	28
7. FOTOCAPACITÂNCIA.....	30
7.1 ASPECTO TEÓRICO.....	30
7.2 MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
7.3 RESULTADO EXPERIMENTAL.....	32
8. CONCLUSÃO FINAL.....	33
APÊNDICE 1.....	34
APÊNDICE 2.....	35
APÊNDICE 3.....	36
APÊNDICE 4.....	37
REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

Quando a periodicidade de um cristal perfeito é quebrada, introduz-se na chamada banda proibida ("gap") níveis eletrônicos anteriormente inexistentes. Tais níveis, dependendo da sua origem podem ser do tipo raso, ou seja, localizados muito próximos da extremidade da banda de condução ou de valência, ou do tipo profundo, localizados longe dessas bandas. Dependendo de suas características tais níveis profundos podem determinar o desempenho dos dispositivos semicondutores eletrônicos ou optoeletrônicos [1,2] (ex., tempo de vida dos dispositivos e seu desempenho).

Técnicas de luminescência[3] são as mais usadas na caracterização dos níveis rasos, devido ao caráter radiativo desses níveis. Já para os níveis profundos (NP), que geralmente estão ligados a centros não radiativos, técnicas elétricas são as mais indicadas, tais como TSC (corrente estimulada termicamente)[4], TSCAP (capacitância estimulada termicamente)[5], fotocapacitância[6], admitância[7] e DLTS (espectroscopia de transiente de nível profundo)[8,9].

2. DLTS

Dentre as técnicas citadas, DLTS é a que tem mostrado maior eficiência na caracterização dos NP, devido a sua grande sensibilidade (é possível detectar NP com concentração de aproximadamente até quatro ordens de grandeza menor que a de portadores livres). Esta técnica consiste essencialmente na análise do transiente de capacitância de uma junção pn ou de uma barreira tipo Schottky. Este transiente é gerado pela emissão térmica de portadores, inicialmente presos nos NP, para uma das bandas. A natureza espectroscópica é permitida pelo fato de que os NP são repetidamente populados por meio de pulsos eletrônicos, à medida que a temperatura da amostra é variada.

Nossa discussão será particularizada para o caso de um NP de elétrons num material n de uma junção p⁺n.

2.1 TRANSIENTE DE CAPACITÂNCIA

O processo de formação de transiente de capacitância está fundamentado em dois aspectos principais: um é a existência de uma região de depleção numa junção pn ou barreira Schottky, e a outra é a emissão de portadores armadilhados nos níveis profundos presentes nessa região de depleção.

2.2 CAPACITÂNCIA DE UMA REGIÃO DE DEPLEÇÃO

Quando é feita a justaposição de um semiconductor tipo n com um de tipo p, portadores majoritários de um material tendem a se difundir para o outro, onde são minoritários. Esta difusão de portadores deixa em cada lado da junção uma região de cargas espaciais, positiva no lado n e negativa do lado p, estabelecendo, assim um potencial que

tenderá a impedir que mais portadores se auto-difundam de uma material para o outro. O equilíbrio térmico é estabelecido quando o nível de Fermi tiver o mesmo valor em ambos os lados da junção. Esse potencial no equilíbrio é chamado de potencial interno (V_0) e a região de cargas espaciais de região de depleção (W).

Uma barreira Schottky é uma junção do tipo metal-semicondutor. Quando um metal é justaposto a um semicondutor, portadores do semicondutor (elétrons para material tipo-n e buracos para tipo-p) tendem a fluir para o metal, pois este apresenta um grande número de estados não ocupados. Essa difusão de portadores cria no semicondutor uma região de cargas espaciais, que por sua vez cria um potencial que tenderá a impedir que mais portadores difundam para o metal, até atingir o equilíbrio. O potencial criado e a região de cargas espaciais, recebem o nome de altura de barreira e região de depleção, respectivamente.

A existência da região de depleção, faz com que a junção apresente uma certa capacitância que é dada por [10]:

$$C = \epsilon \frac{A}{W} \quad (1)$$

onde A é a área da junção em estudo e ϵ a constante dielétrica do material, W é a largura da camada de depleção, sendo dada pela seguinte expressão[10]:

$$W = \left[\frac{2 \epsilon (V_0 + V_r)}{q N_b} \right]^{1/2} \quad (2)$$

onde V_0 é o potencial interno da junção ou altura de barreira, V_r a voltagem reversa aplicada na junção (para voltagens diretas devemos trocar o sinal de soma pelo de subtração) e q a carga eletrônica . N_b é a concentração total de cargas líquida , ou seja:

$$N_b = \frac{N_d \cdot N_a}{N_d + N_a} \quad (3)$$

onde N_d e N_a são as concentrações líquidas de elétrons no lado n e de buracos no lado p da junção, respectivamente, sendo dadas por:

$$N_d = N_d^+ - N_a^- \quad (4)$$

$$N_a = N_a^- - N_d^+ \quad (5)$$

sendo N_a^- e N_d^+ a concentração de aceitadores e doadores rasos ionizados.

A expressão da capacitância de uma junção é então escrita na seguinte forma:

$$C(V) = A \sqrt{\frac{\epsilon q N_b}{2(V_0 + V)}} \quad (6)$$

Pela equação 6, vemos que a capacitância de uma junção depende da concentração de cargas espaciais na região de depleção, onde consideramos que esta seja igual a de portadores livres. Se houver uma flutuação nessa concentração devido à emissão dos portadores capturados nos NP, observaremos variações na capacitância. As técnicas capacitivas consistem na análise adequada dessas variações de capacitância, para se extrair os parâmetros do NP.

2.3 PROCESSO DE CAPTURA E DE EMISSÃO DE ELÉTRONS PELOS NP

2.3.1 Captura

A razão de captura de elétrons de um NP, c_n , é dada pela seguinte relação [11]:

$$c_n = \sigma_n \langle v_n \rangle n \quad (7)$$

onde σ_n é a seção de choque de captura, $\langle v_n \rangle$ a velocidade térmica

média e n a concentração de elétrons livres.

A seção de choque de captura pode em alguns casos ser termicamente ativa, com a seguinte dependência com a temperatura [11]:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp(-E_s/kT) \quad (8)$$

onde E_s é uma energia de ativação da seção de choque de captura e k a constante de Boltzmann. Já a velocidade térmica média para elétrons é dada pela seguinte expressão:

$$\langle v_n \rangle = \sqrt{\langle v_n^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \quad (9)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron na banda de condução.

O processo de captura de elétrons, quando estes são portadores majoritários (material tipo n), é feito através de uma redução momentânea da região de depleção, para que assim os NP fiquem expostos a uma região de cargas livres, podendo com isso capturar tais portadores. Para a captura de portadores minoritários é necessário injetá-los de uma maneira forçada para dentro da região de cargas espaciais. Isto é feito polarizando-se diretamente a junção pn . Estes processos estão esquematizados nas figuras 1:a e 1:b.

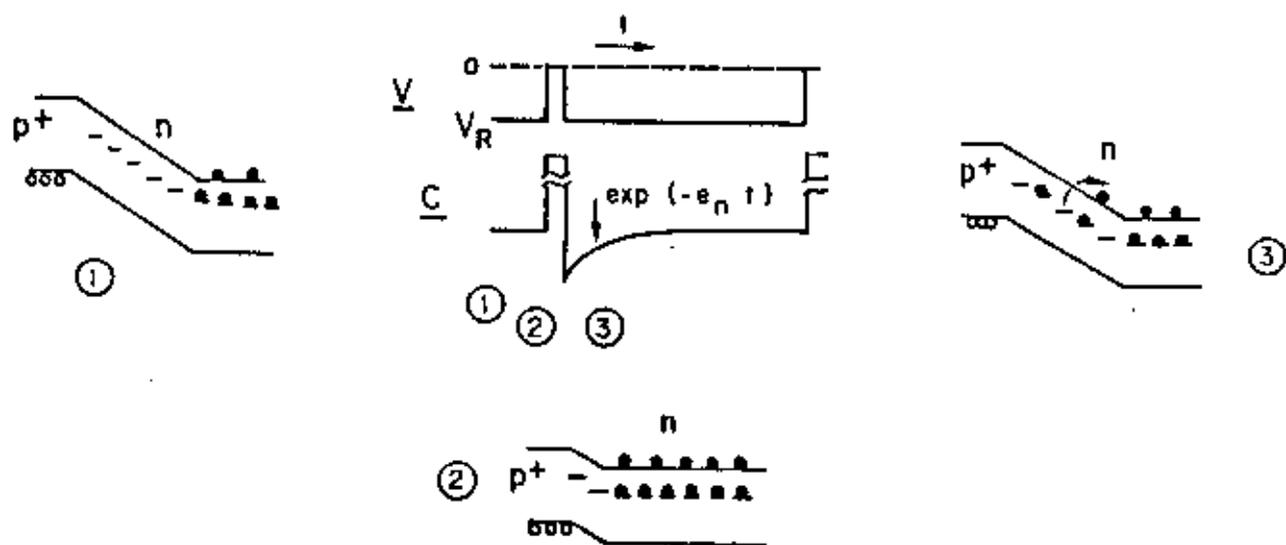
2.3.2 Emissão

Para o processo de emissão térmica de elétrons, devemos definir a chamada razão de emissão térmica, e_n . Essa razão, obtida do princípio do balanceamento detalhado, é dada por [11]:

$$e_n = \frac{\sigma_n \langle v_n \rangle N_c}{g} \exp(-\Delta E/kT) \quad (10)$$

ΔE é dado por:

$$\Delta E = E_c - E_t \quad (11)$$



a) Transiente devido a armadilha de portadores majoritários (no caso elétrons em tipo - n, $e_n \gg e_p$).

b) Transiente devido a armadilha de portadores minoritários (no caso buracos em tipo - n, $e_p \gg e_n$).

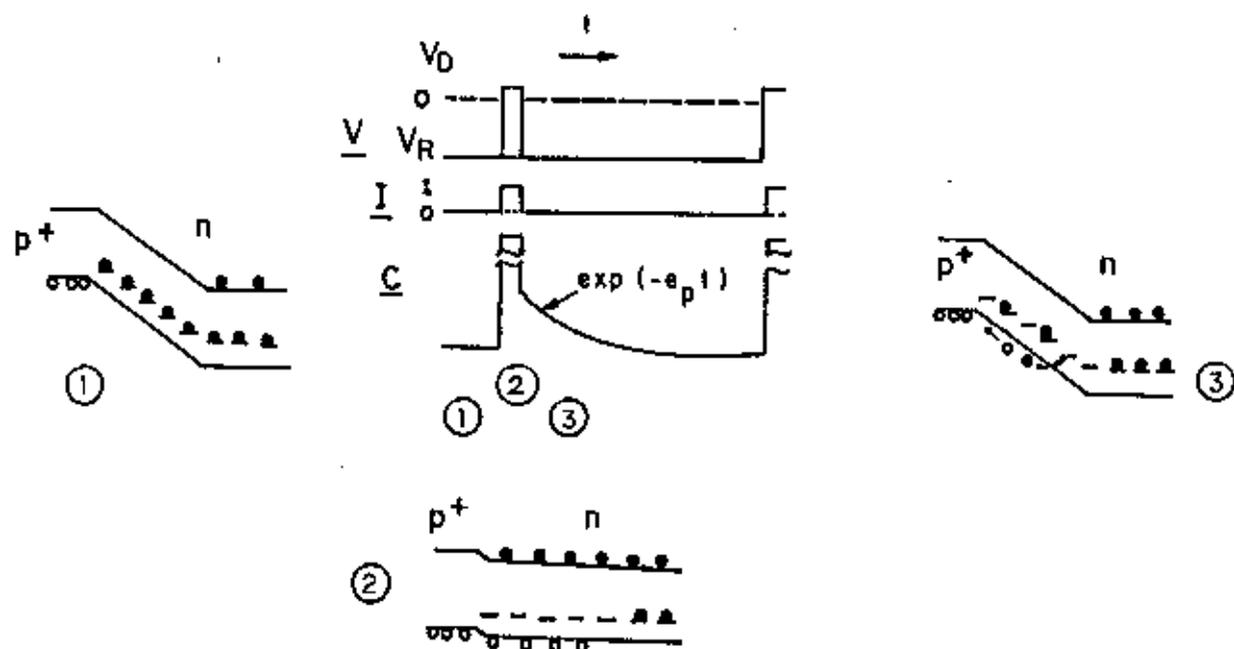


Figura 1-a e b. Processos de captura e emissão pelos NP.

onde E_c é a energia do fundo da banda de condução, E_i é a localização do NP em energia, "g" é o fator de degenerescência do NP nível e N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução, sendo dado por [11]:

$$N_c = 2M_c \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (12)$$

onde M é o número de mínimos da banda de condução e h a constante de Planck.

2.4 EQUAÇÃO DA OCUPAÇÃO DE UM NÍVEL PROFUNDO

A concentração dos NP é obtida resolvendo a equação para a ocupação de um defeito. Consideremos um defeito de concentração total N_T e que em um dado tempo t tenha uma concentração $N(t)$ de estados ocupados por elétrons. A equação que governa a ocupação de tal defeito é dado por:

$$\frac{d}{dt} N(t) = (c_n + e_p + e_p^o) [N_T - N(t)] - (c_p + e_n + e_n^o) N(t) \quad (13)$$

onde c_n (c_p) e e_n (e_p) são as razões de captura e emissão térmicas e e_n^o (e_p^o) a razão de emissão óptica de elétrons (buracos), respectivamente.

Para o caso dos NP estarem inicialmente populados, ou seja $N(t=0) = N_T$, a solução da equação diferencial será dada por:

$$\frac{N(t)}{N_T} = \begin{cases} 1 & t \leq 0 \\ \frac{a}{(a+b)} + \frac{b}{(a+b)} \exp[-(a+b)t] & t > 0 \end{cases} \quad (14)$$

Para o caso de inicialmente os níveis estarem vazios ($N(0)=0$), a solução será dada por:

$$\frac{N(t)}{N_T} = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ \frac{a}{(a+b)} (1 - \exp[-(a+b)t]) & t > 0 \end{cases} \quad (15)$$

onde

$$a = c_n + e_p + e_p^0 \quad (16)$$

$$b = c_p + e_n + e_n^0 \quad (17)$$

Uma aproximação baseada na experiência é considerar que apenas uma entre as razões, num determinado processo, domina sobre as demais. Por exemplo: considere o caso particular de emissão térmica de elétrons. Como tal processo ocorre dentro da região de depleção e como o experimento é feito no escuro, as razões de captura e emissões ópticas são iguais a zero e, como neste caso, $e_n \gg e_p$ teremos então para este processo a seguinte expressão:

$$N(t) = N_T \exp(-e_n t) \quad (18)$$

Para os demais processos (emissão de buracos, captura, etc ...) raciocínio análogo pode ser feito.

2.5 FORMAÇÃO DO TRANSIENTE DE CAPACITÂNCIA

2.5.1 Transiente devido a emissão de elétrons

A concentração dos elétrons emitidos pelos NP é dado por:

$$N_t = N_T [1 - \exp(-e_n t)] \quad (19)$$

e temos então que a expressão do transiente de capacitância, ou da capacitância em função do tempo, será dado por:

$$C(t) = A \left[\frac{e q}{2(V_F + V_0)} \right]^{1/2} [N_d + N_T [1 - \exp(-e_n t)]]^{1/2} \quad (20)$$

onde fizemos $N_b = N_d$, pois temos que $N_a \gg N_d$ na equação-3 (junção p^+n).

Para o caso em que a concentração de portadores livres devido à ionização das impurezas rasas ser muito maior que a concentração de portadores presos nos NP, isto é $N_T/N_d \ll 1$, podemos usar a aproximação de binômio de Newton e obteremos a forma final da expressão do transiente de capacitância:

$$C(t) = A \left[\frac{e q N_d}{2(V_F + V_0)} \right]^{1/2} \left[1 - \frac{N_T}{2N_d} \exp(-e_n t) \right] \quad (21-a)$$

$$C(t) = C_0 \left[1 - \frac{N_T}{2N_d} \exp(-e_n t) \right] \quad (21-b)$$

onde C_0 é o valor de capacitância no tempo $t \rightarrow \infty$

2.6 SINAL E ESPECTRO DLTS

2.6.1 Sinal DLTS

Pela expressão (21) podemos notar que o transiente de capacitância possui uma dependência explícita com o tempo (dependência exponencial) e implicitamente com a temperatura, através da razão de emissão térmica e_n (eq.10). Tais dependências fundamentam a técnica DLTS.

O sinal DLTS é a diferença entre os valores de capacitância medidos em dois tempos t_1 e t_2 , durante o transiente, em função da temperatura. Chamando de "S" essa diferença e normalizando por C_0 .

$$S(t_1, t_2) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{C_0} \quad (22)$$

e substituindo (21) na expressão acima, veremos que essa diferença em função da temperatura passa por um máximo, ou um mínimo, dependendo do tipo de portadores presos nos NP, quando a expressão abaixo é obedecida [Apêndice-1]:

$$\tau_{\max} = \frac{1}{e_n} = \frac{(t_1 - t_2)}{\ln(t_1/t_2)} \quad (23)$$

A expressão acima é chamada de "janela de amostragem".

A figura-2 mostra a dependência do transiente de capacitância em função da temperatura na presença de um NP, assim como o próprio sinal DLTS. Nela podemos observar que para temperaturas muito altas (transientes muito rápidos) ou muito baixas (transientes muito lentos) não há praticamente diferença entre $C(t_1)$ e $C(t_2)$, ou seja, o sinal DLTS é praticamente igual a zero, e que para uma determinada temperatura essa diferença (ou sinal DLTS) passa por um máximo.

2.6.2 Espectro DLTS

O sinal DLTS versus temperatura é o que chamamos de espectro DLTS. Sempre que a razão de emissão de um NP, coincidir com a relação 23 o espectro DLTS apresentará um máximo, ou mínimo dependendo do tipo de portadores presos. Se os NP forem de portadores majoritários, teremos um mínimo, pois como o transiente é crescente e t_1 é por convenção anterior a t_2 , o sinal $S(t_1, t_2)$ será negativo. Para uma armadilha de portadores minoritários, como o transiente é decrescente, o sinal DLTS será positivo. Com isso é possível distinguir armadilhas de elétrons das de buracos.

2.7 PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DA TÉCNICA DLTS

2.7.1 Energia de ativação e seção de choque de captura

O máximo (ou mínimo) do sinal DLTS tem um deslocamento em temperatura de acordo com os valores de t_1 e t_2 , ou seja da janela de amostragem. Com esse fato e com o auxílio da expressão para a razão de emissão térmica de elétrons (equação-10) podemos determinar a energia

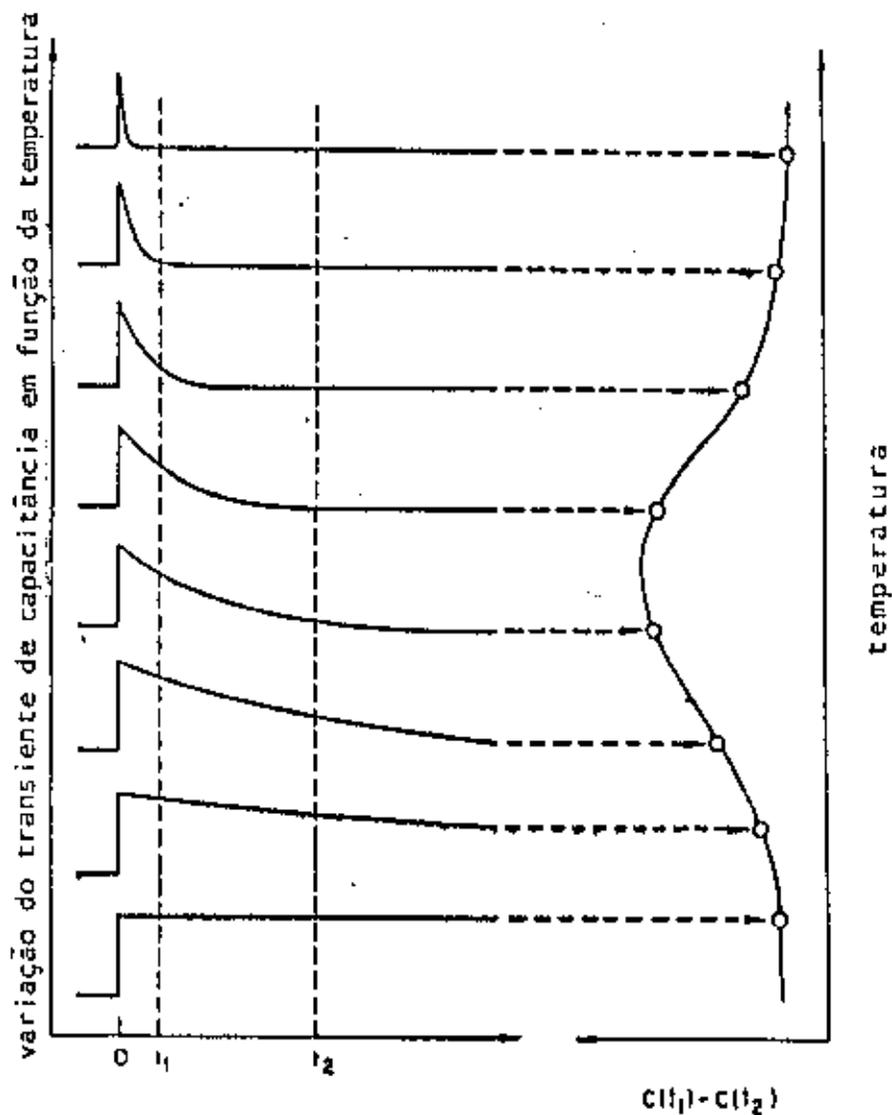


Figura-2. Transiente de capacitância em várias temperaturas, e o respectivo sinal DLTS.

de ativação do NP, do seguinte modo: da expressão (9) temos que a velocidade térmica média é proporcional à temperatura elevado a meio, e a densidade efetiva de estados na banda de condução (N_c) (equação-12) a três meios. Supondo que a seção de choque de captura seja constante em relação a temperatura, temos então que a razão de emissão térmica de elétrons é proporcional a:

$$e_n = \sigma_n \gamma T^2 \exp(-\Delta E/kT) \quad (24)$$

onde γ é um fator constante, facilmente calculavel usando as expressões (9) e (12). Para a temperatura onde ocorre um máximo (ou mínimo) no espectro DLTS, a razão de emissão é dada pelo inverso da equação-23. Então, plotando num gráfico de Arrhenius o logaritmo natural de e_n/T^2 versus $1/T$, onde T é a temperatura em que ocorre o máximo, teremos que o coeficiente angular da reta nos possibilitará calcular ΔE e a exponencial do termo linear nos dará a seção de choque de captura (eq.24).

Para o caso em que a seção de choque de captura tiver uma dependência em temperatura dada pela equação-8, a equação-24 deverá então ser escrita como:

$$e_n = \sigma_\infty \gamma T^2 \exp\left[\frac{-(\Delta E + E_c)}{kT}\right] \quad (25)$$

Assim, a real energia de ativação do NP será igual à energia de ativação obtida da curva de Arrhenius menos a energia de ativação da seção de choque de captura (E_c). [Apêndice-2]

Convém ressaltar que a grandeza termodinâmica obtida da curva de Arrhenius é a entalpia e não a energia livre do defeito [apêndice 3]. Como medidas ópticas dão a energia livre, as comparações entre a energia de um defeito obtida por processos ópticos (por exemplo, fotoluminescência) e térmicas (DLTS, por exemplo), devem ser

analisadas cuidadosamente.

2.7.2 Densidade de portadores

A densidade de NP é obtida a partir da altura do pico do sinal DLTS. Usando as equações 21 e 23 teremos:

$$\frac{N_T}{N_d} = \frac{2\Delta C}{C_0} \left[\left(1 - \frac{t_1}{t_2} \right) \exp \left(\frac{-t_1}{\tau_{\max}} \right) \right]^{-1} \quad (26)$$

onde

$$\Delta C = [C(t_1) - C(t_2)]_{\max} \quad (27)$$

é a altura do pico e C_0 a capacitância da junção somente com $V=V_T$.

2.7.3 Efeito λ

O fator λ está relacionado a um fator de correção na densidade de NP dado pela equação-26. Esta correção vem do fato que ao deduzirmos tal expressão consideramos que todos os NP dentro da região de depleção estão ionizados. Isto não é verdade como veremos a seguir. Considere uma barreira Schottky num material semiconductor tipo n, com um NP de portadores majoritários do tipo doador. A figura-3 mostra o diagrama de bandas para esse caso. Nele vemos que dentro da região de depleção define-se duas regiões distintas: uma no intervalo de $0 < x < w - \lambda$ em que todos níveis estão acima do nível de Fermi e porisso estão vazios e uma outra entre $w - \lambda < x < w$ em que somente os níveis doadores rasos estão ionizados.

Nessa região de transição entre a região de cargas totalmente ionizadas e a região neutra, os NP estão num processo dinâmico de geração e recombinação de portadores e no estabelecimento de um equilíbrio na ocupação dos estados. Isto é, sempre que um elétron é emitido do NP para a banda de condução, imediatamente um outro é

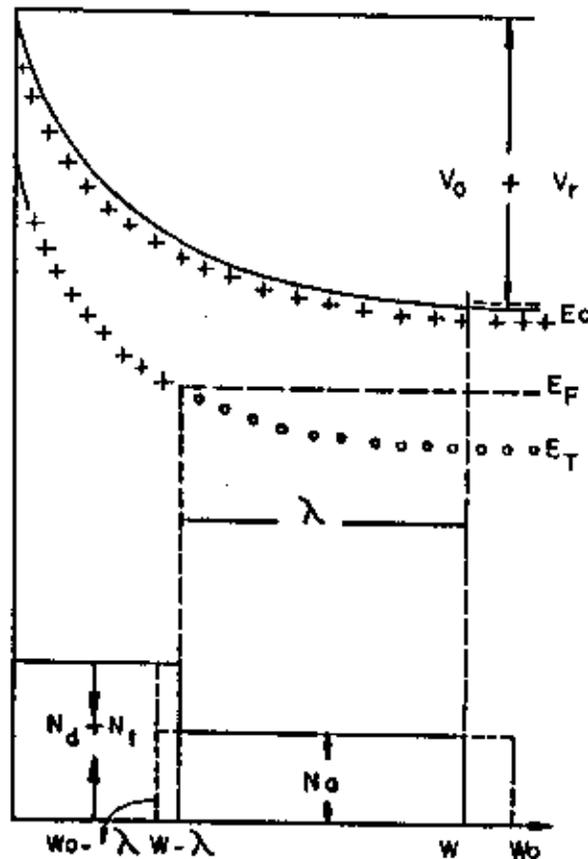


Figura -3. Estrutura de bandas mostrando a região " λ ", junção p+n, onde: W é a largura da região de depleção
 W_0 é a largura da região de depleção imediatamente após o pulso de preenchimento.
 $W - \lambda$ a região de cargas totalmente ionizadas
 $W_0 - \lambda$ a região de cargas totalmente ionizadas logo após o pulso de preenchimento.
 E_C é o fundo da banda de condução
 E_V é o topo da banda de valência
 E_F é o nível de Fermi.
 E_T o nível profundo.
 V_0 o potencial interno.
 V_r a voltagem reversa aplicada na junção.

capturado pelos NP , devido a grande disponibilidade desses portadores próximo a essa região .

A largura dessa região de transição, também conhecida como região lâmbda (λ), em comparação com a largura da região de depleção é que vai determinar a necessidade ou não da correção na densidade de NP. No caso em que essa região for suficientemente pequena em comparação com a região de depleção, a equação-26 será verdadeira, pois neste caso a maioria dos NP estão ionizados. Para o caso em que a região λ for comparável à largura da região de depleção, tal expressão para concentração de NP deverá ser corrigida, pois nesse caso, grande parte dos NP não ficam ionizados. O fator de correção na concentração de NP leva em consideração justamente esses NP não ionizados dentro da região de transição.

A nova expressão para a concentração de NP obtida [apêndice-4] é:

$$N_T = \frac{W^2}{(W-\lambda)^2 - (W_0-\lambda)^2} N_T^* \quad (28)$$

onde N_T^* é a densidade de NP dada pela expressão (26) e os demais termos são definidos na figura-3, sendo λ dado por:

$$\lambda = \left[\frac{2(E_t - E_f)}{q N_d} \right]^{1/2} \quad (29)$$

onde E_f é a posição do nível de Fermi em relação à banda de condução.

Note que a expressão dada pela equação-28 se reduz a (26) quando λ e $W_0-\lambda$ forem suficientemente pequenos em relação à largura da região de depleção (W), como já havíamos previsto. Da equação-29 notamos que a largura da região λ não depende da voltagem aplicada na junção. Por isso é interessante aplicar-se grandes voltagens reversa para se definir uma região de depleção de grande largura, tornando λ desprezivelmente pequeno.

Pode-se ver facilmente que o fator de correção na equação-28 é sempre maior que 1. Isso significa que se desprezarmos o efeito da região de transição, obteremos um valor menor que o real e que quanto mais profundo for o NP, maior será λ e maior será o fator de correção.

A dificuldade de análise através de DLTS em filmes finos tem parte da origem na existência da região λ . Nesse caso, além de não podermos abrir uma grande região de depleção devido a limitação da espessura da camada, devemos ainda considerar a região λ , que não contribui efetivamente no transiente de capacitância e diminui sensivelmente a região de estudo. Para esse caso a correção na concentração de NP devido à região λ é de grande importância.

3. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DLTS

O nosso sistema DLTS é centrado num capacitmetro BOONTON 72-B, que opera com uma frequência de 1MHz, modificado para um tempo de resposta de aproximadamente 50 μ segundos. Um esquema do sistema DLTS é mostrado na figura 4. Um gerador de pulso CHRONETICS-PC13C, que possui acoplado internamente uma fonte DC, é usado para polarizarmos reversamente a amostra e para popularmos os NP através de pulsos de voltagem. Tanto o nível DC como os pulsos são aplicados na amostra através do capacitmetro.

A amostra fica instalada num criostato tipo dedo frio, projetado por nós para operar num intervalo de temperatura de 80 K a 450K, com uma razão de aquecimento aproximadamente constante controlada pela voltagem aplicada no aquecedor do criostato, onde é usado uma fonte DC TECTROL CA 40-1C. O resfriamento da amostra é feito através de nitrogénio líquido. A medida de temperatura é feita por um termopar de cobre-constantan, com o auxílio de um simulador de ponto do gelo, OMEGA C.J.. A temperatura é monitorada por um voltímetro digital, com saída analógica, KEITHLEY 160B, que por sua vez aciona o eixo x do registrador XY HP 7004B.

O sinal de capacitância obtido pelo BOONTON é processado por um Analisador de Sinal, construído especialmente para o nosso sistema DLTS. Ele, essencialmente, faz a diferença do transiente de capacitância medido nos tempos t_1 e t_2 , ($C(t_1) - C(t_2)$), e a integração do sinal. A saída do Analisador aciona o canal y do registrador XY. Antes porém do sinal passar pelo Analisador, ele é inicialmente processado num "cortador de pulsos", que corta os altos valores de capacitância gerados durante os pulsos de voltagem usados para o populamento dos NP. Isto evita a saturação dos amplificadores

na entrada do Analisador. Este equipamento também foi aqui construído.

Um osciloscópio TEKTRONIX 465, é usado para monitorarmos o transiente de capacitância, assim como para posicionar os tempos t_1 e t_2 dos "gates" (janela de amostragem).

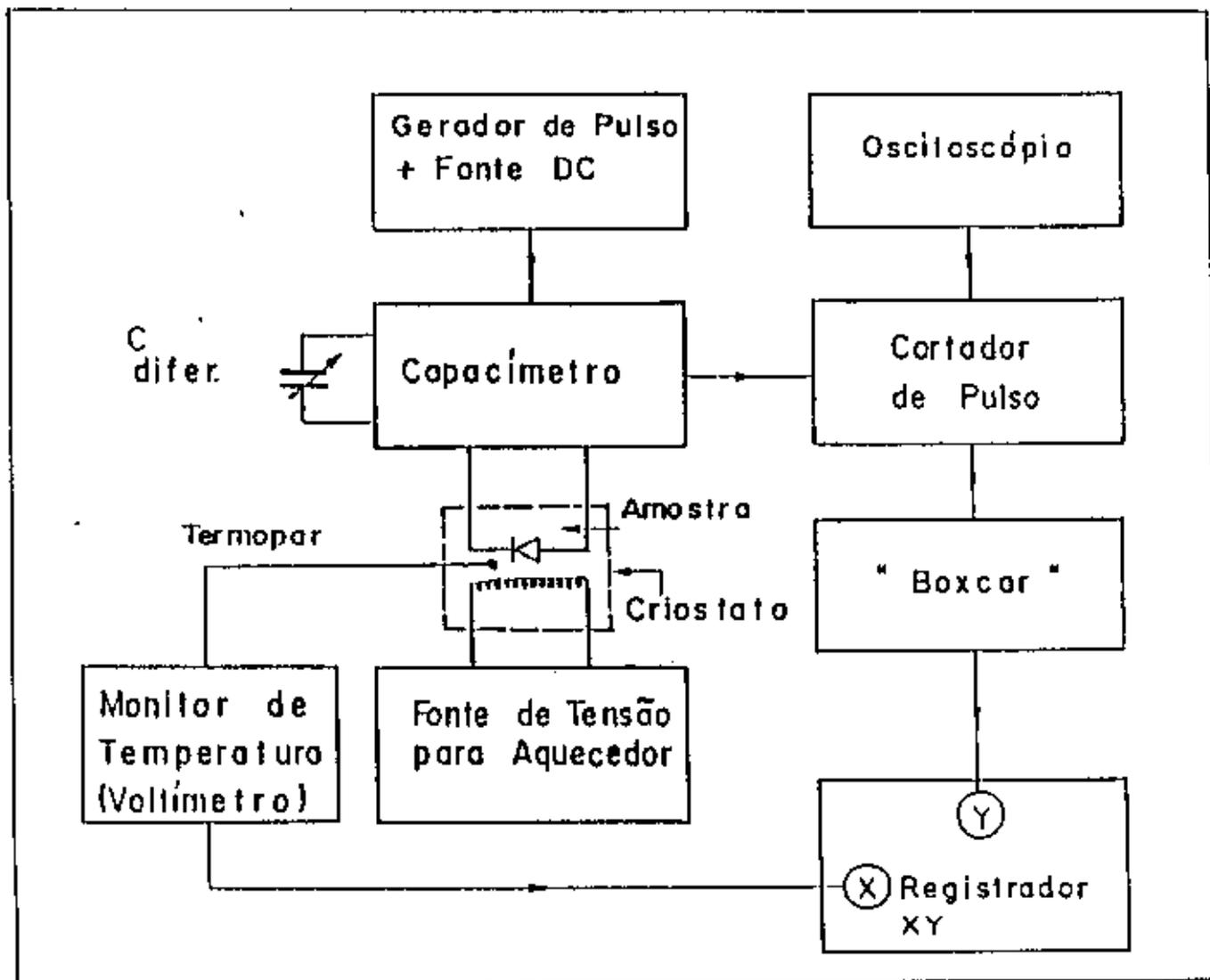


Figura - 4 .

ESQUEMA DA MONTAGEM DLTS

4. CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS

As amostras analisadas foram crescidas pela técnica de MOCVD, no CPqD da Telebrás de Campinas, com as seguintes características: arseneto de gálio (GaAs) tipo-n, não intencionalmente dopado, crescido sobre substrato condutor de GaAs, dopado com silício com concentração de aproximadamente $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. As temperaturas de crescimento, T_c , foram 650°C e 725°C , variando-se as razões dos fluxos de arsina e trimetilgálio (As/Ga)

A tabela-1 mostra outras características das amostras analisadas. $N_d - N_a$ é a concentração de portadores livres obtidas pela técnica de capacitância versus voltagem (CxV), d é a espessura da camada crescida, n e μ são as concentrações de elétrons e a mobilidade, respectivamente, obtidas por efeito Hall a 77 Kelvin, e θ é o grau de compensação [12] a 77 Kelvin, obtido a partir dos resultados de efeito Hall.

Os resultados de CxV foram por mim obtidos, enquanto que os de efeito Hall foram fornecidos pelo Sr. Aldionso M. Machado.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Foram colocadas, em todas as amostras em estudo, contatos ôhmicos na superfície do substrato (toda a superfície), depositando AuGe-Ni seguido de um recozimento da liga a aproximadamente 450°C , durante três minutos. Em seguida, sobre a superfície da camada crescida foi colocado contato tipo Schottky de alumínio (Al) em forma de círculos de diâmetro entre 400 e $1000 \mu\text{m}$, dependendo da densidade de portadores da amostra. A figura-5 mostra um esquema da seção transversal das amostras analisadas.

Tc	Amostra	As/Ga	d (micra)	CxV (300K)	HALL (77K)		
				Nd-Na ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	n ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	μ (cm^2/vs)	Grav de comp.
650°C	6011	40	4,8	5,0	-	-	-
	6008	60	1,5	15,0	30,0	3613	0,70
	6010	100	3,5	4,5	6,3	24704	0,20
725°C	6070	49	2,9	5,5	8,4	10124	0,60
	6069	61	5,0	7,5	2,8	18857	0,60
	6068	86	4,2	10,0	8,0	16142	0,40

Tabela-1. Características das amostras analisadas, onde:

Tc: é a temperatura do substrato durante o crescimento

As/Ga: é a razão entre o fluxo de arsina e gálio

d: é a espessura da camada crescida.

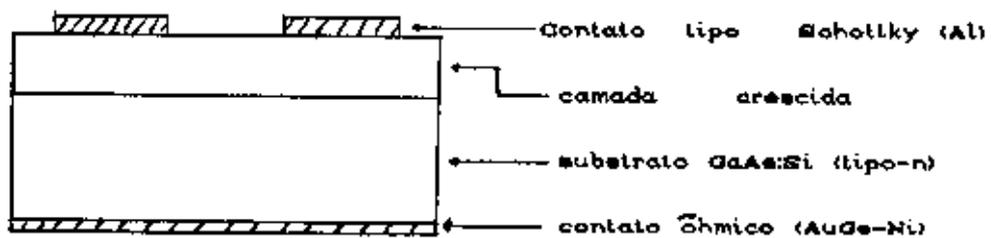


FIGURA 5. Esquema da seção transversal das amostras analisadas.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Caracterizamos, usando a técnica de DLTS, as amostras de GaAs, onde foi possível estudar níveis profundos de elétrons. Em geral foram observados três NP em cada amostra. As tabelas 2 e 3 mostram os valores da energia de ativação e da seção de choque de captura dos níveis detetados. A tabela está montada de forma que cada NP com parâmetros próximos estejam na mesma linha. Denotamos os níveis (sete ao total) por E1, ..., E7. A energia de ativação do NP é obtido em relação à banda de condução. Nas figuras 6 e 7 mostramos curvas de Arrhenius das amostras crescidas a 650°C e 725°C, respectivamente.

As figuras 8 e 9 mostram espectros DLTS de algumas amostras analisadas, para uma mesma razão de emissão.

Observamos, também, em quase todas as amostras, com exceção da 6011 e 6070, o fenômeno da metaestabilidade dos NP, em que para diferentes tratamentos térmicos da amostra (resfriamento com ou sem voltagem reversa) elas apresentavam espectros diferentes. Numa configuração, que chamaremos de configuração A, a amostra era aquecida até a temperatura de 400K deixando-a por 10 minutos nesta temperatura com voltagem reversa de 5,8 V e resfriada rapidamente, ainda com voltagem reversa aplicada. Nesta configuração só observávamos os NP em alta e em baixa temperatura (E6 ou E7 e E1, respectivamente). Na configuração B o tratamento térmico e o resfriamento eram feitos sem voltagem reversa e observávamos o NP próximo a temperatura ambiente e o NP em alta temperatura, sendo que este apresentava uma leve alteração na intensidade do pico, ou seja, na concentração de NP em algumas amostras. As tabelas 4 e 5 mostram as concentrações dos NP estudados, onde N_{i_a} é a concentração de NP na

AMOSTRA	6011	6008	6010
As/Ga	40	60	100
ΔE_1 (eV)		0.33	0.34
σ_1 (cm ⁺²)		7.3×10^{-14}	5.9×10^{-14}
ΔE_2 (eV)	0.44	0.47	
σ_2 (cm ⁺²)	1.6×10^{-15}	2.1×10^{-15}	
ΔE_4 (eV)			0.56
σ_4 (cm ⁺²)			4.9×10^{-15}
ΔE_7 (eV)	0.84	0.83	0.84
σ_7 (cm ⁺²)	3.5×10^{-19}	3.0×10^{-19}	5.0×10^{-19}

Tabela 2: Parâmetros DLTS das amostras crescidas a 650°C.

AMOSTRA	6070	6069	6068
As/Ga	49	61	86
ΔE_1 (eV)		0.32	0.32
σ_1 (cm ⁺²)		3.1×10^{-14}	1.7×10^{-14}
ΔE_2 (eV)			0.45
σ_2 (cm ⁺²)			2.6×10^{-15}
ΔE_3 (eV)	0.48		
σ_3 (cm ⁺²)	4.4×10^{-12}		
ΔE_5 (eV)		0.67	
σ_5 (cm ⁺²)		5.1×10^{-19}	
ΔE_6 (eV)	0.74	0.73	0.73
σ_6 (cm ⁺²)	1.1×10^{-14}	2.4×10^{-14}	2.4×10^{-14}

Tabela 3: Parâmetros DLTS das amostras crescidas a 725°C.

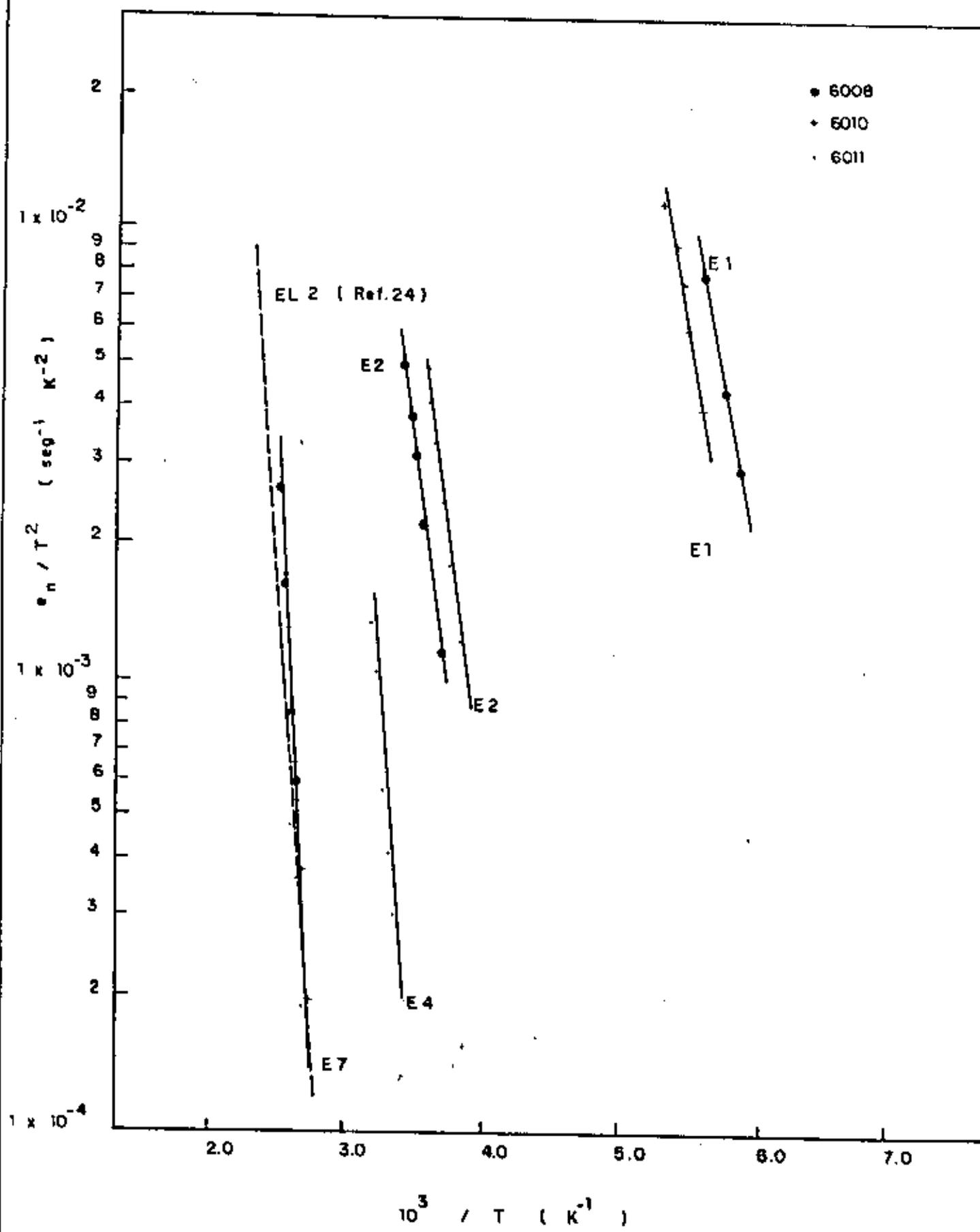


FIG. 6 - Curvas de Arrhenius das amostras crescidas a 650°C

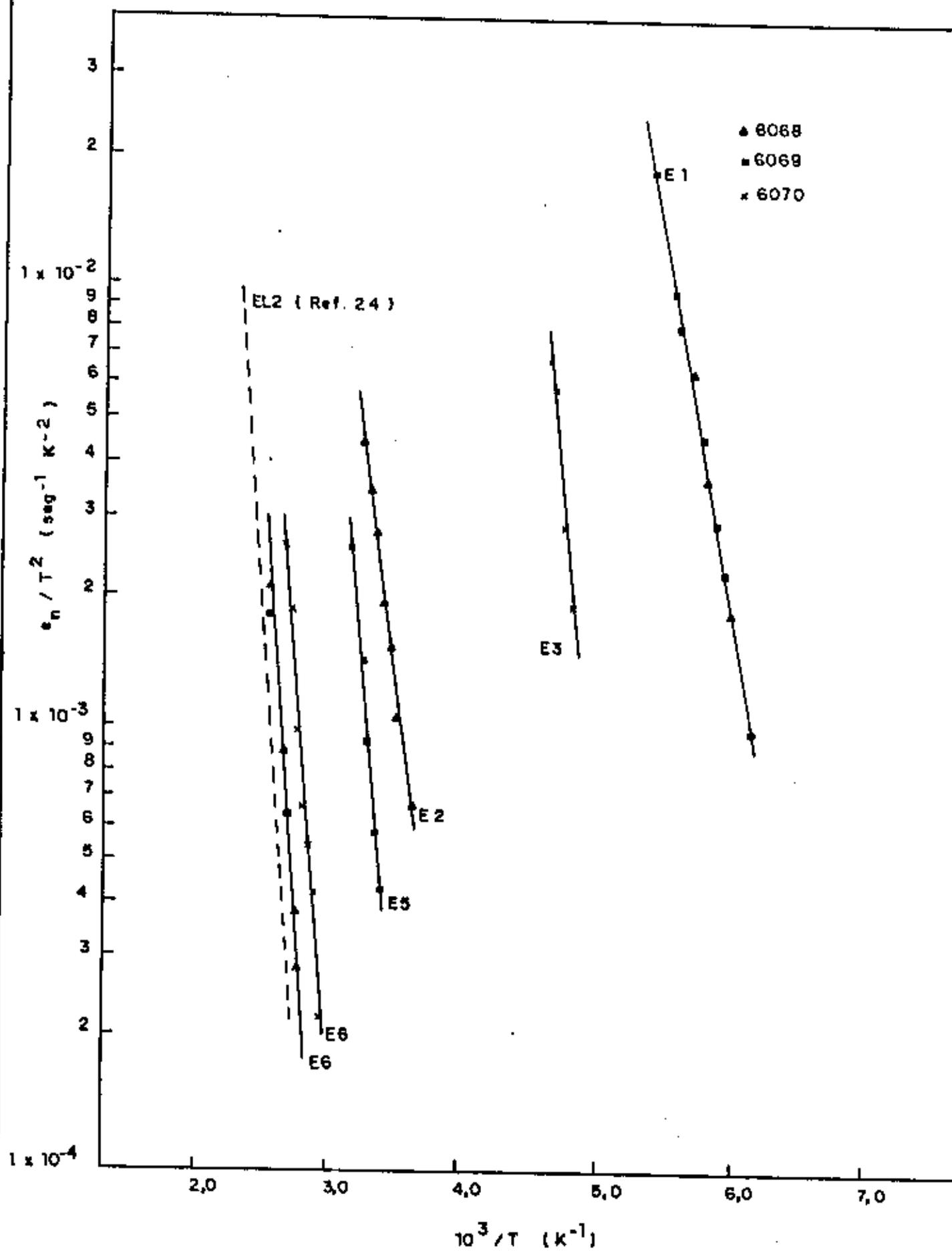


FIG. 7 - Curvas de Arrhenius dos amostras crescidas a 725°C

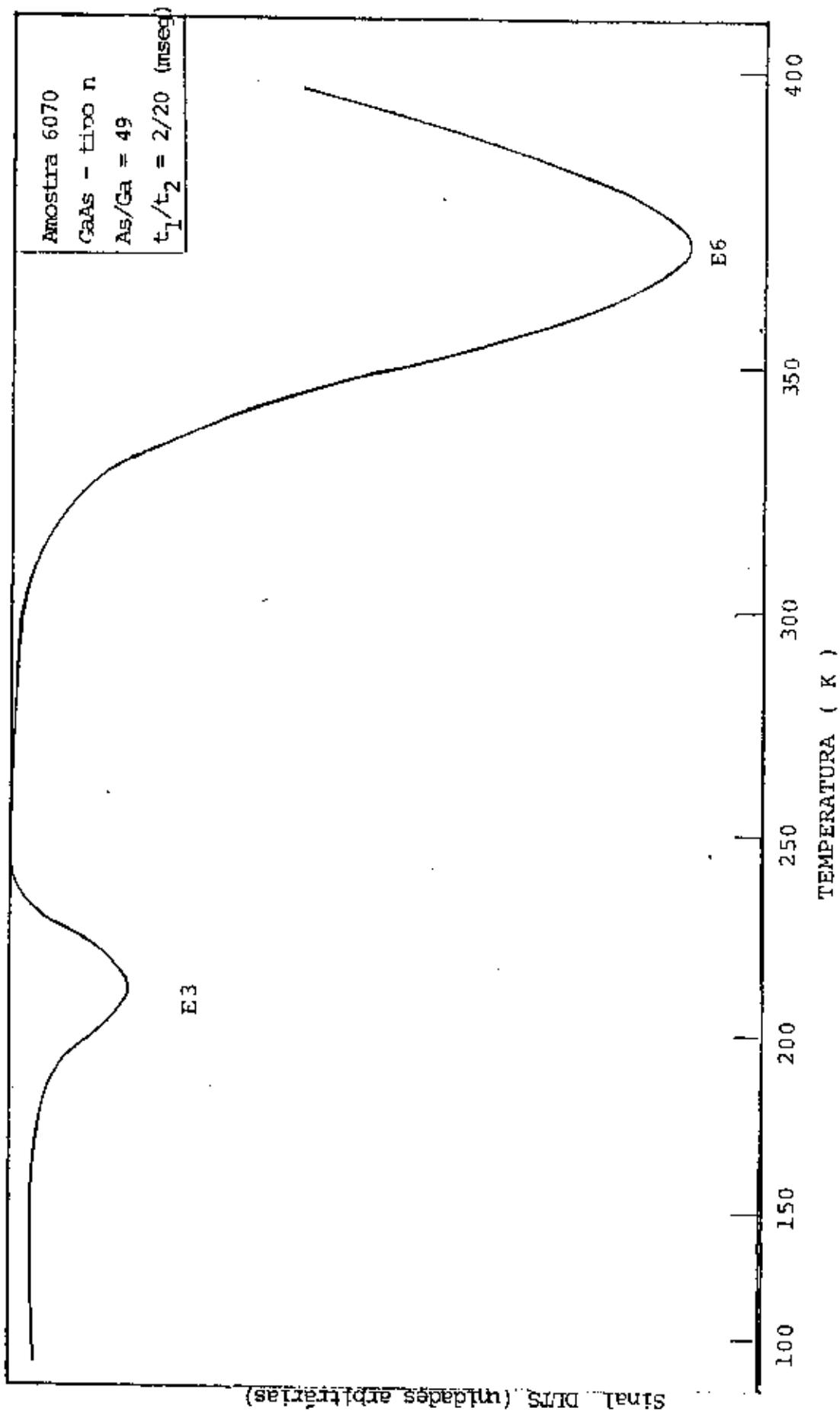


Figura - 11 Espectro DLTS da amostra 6070.

T. CRES.		650 °C		
AMOSTRA		6011*	6008	6010
As/Ga		40	60	100
E1	N _{ta}		7.1×10^{12}	2.5×10^{13}
	N _{tb}		ND	ND
E2	N _{ta}	2.0×10^{12}	ND	
	N _{tb}		3.6×10^{12}	
E4	N _{ta}			ND
	N _{tb}			1.3×10^{13}
E7	N _{ta}	3.6×10^{14}	8.9×10^{12}	1.9×10^{14}
	N _{tb}		7.2×10^{12}	1.9×10^{14}

Tabela 4: Concentração dos NP em cm^{-3}

ND: não detectado nesta configuração.

* sem metaestabilidade.

T. CRES		725 °C		
AMOSTRA		6070*	6069	6068
As/Ga		49	61	86
E1	N _{ta}		3.1×10^{13}	2.0×10^{13}
	N _{tb}		ND	ND
E2	N _{ta}			ND
	N _{tb}			7.4×10^{12}
E3	N _{ta}	2.1×10^{13}		
	N _{tb}			
E5	N _{ta}		ND	
	N _{tb}		2.3×10^{13}	
E6	N _{ta}	1.1×10^{14}	7.0×10^{13}	9.7×10^{13}
	N _{tb}		6.3×10^{13}	7.1×10^{13}

Tabela 5: Concentração dos NP em cm^{-3}

ND: não detectado nesta configuração.

* sem metaestabilidade.

configuração A e N_t , a concentração na configuração B. A figura 8 mostra espectro DLTS nestas duas configurações, sendo a de linha cheia a configuração A e a de linha pontilhada configuração B.

Foi também estudada uma amostra 6010 que sofreu um aquecimento até uma temperatura de 520K (6010-aq). A amostra foi aquecida gradualmente durante aproximadamente 20 minutos da temperatura ambiente até a temperatura acima citada. Inicialmente observou-se as características de IxV dessa amostra, onde constatou-se que a amostra ainda continuava em boas condições de análise, ou seja, corrente de fuga baixa (menor que 10 μ A), voltagem de ruptura ("breakdown") maior que 15 volts e resistência baixa. Fizemos, também, medidas de CxV onde obtivemos os seguintes resultados: altura de barreira ou potencial interno igual a 0.7 eV e concentração de portadores livres igual a 6.1X10¹⁵cm⁻³. Tais resultados são semelhantes aos resultados obtidos antes do aquecimento (potencial interno de 0.6 volts e concentração de portadores livres de 6.4X10¹⁵cm⁻³). Os resultados de DLTS estão apresentados na tabela 6.

AMOSTRA	ΔE_1 (eV)	N_t (cm ⁻³)	ΔE_7 (eV)	N_t (cm ⁻³)
6010	0,34	2,5X10 ¹³	0,84	2,1X10 ¹⁴
6010-aq	0,32	7,7X10 ¹²	0,84	5,1X10 ¹⁴

6010: amostra antes de ser aquecida

6010-aq: amostra após ser aquecida

TABELA 6. Resultados de DLTS da amostra 6010 e 6010-aq.

5.1 COMENTÁRIOS

O nível E1, como pode se observar pela tabela 2 e 3, foi detetado apenas nas amostras de razão As/Ga alto. Assim, uma primeira

conclusão a ser tirada é que esse NP pode estar ligado a algum tipo de defeito que envolva um excesso de As (arsênico intersticial ou arsênico no sítio do gálio) . Comentários adicionais serão feitos quando relatarmos os resultados de recozimento ("annealing"). Podemos relacionar o E1 ao NP apresentado por Buchwald e colaboradores [13] em seu trabalho sobre um metaestável em amostras de GaAs crescido por MOCVD que cita um NP de $\Delta E = 0,31 \text{ eV}$ e $\sigma_{\infty} = 1,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Em seu trabalho Buchwald não cita a origem de tal nível. Wagner e colaboradores [14] estudando amostras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}$ crescidas por OMVPE deteta um NP ($0,32\text{eV} - 1,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$) muito semelhante ao nosso E1. Eles relacionam este NP ao trimetil-alumínio (TMA), ou a impurezas carregadas por ele, pois observam que a concentração deste NP cresce com o aumento de alumínio na composição AlGaAs. Nós descartamos esta hipótese para a origem do E1 pois no reator onde nossas amostras foram crescidas nunca havia sido crescida amostra de AlGaAs. Bhattacharya e colaboradores [15] também estudando amostras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{x-1}\text{As}$ crescidas por MOCVD observou um NP de energia com ativação de 0,35 eV, que estaria ligado a um complexo envolvendo oxigênio. Guillot [16] em seu trabalho em amostras de GaAs irradiada por prótons mostra haver um NP de $\Delta E = 0,30\text{eV}$ e $\sigma_{\infty} = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Yuba e colaboradores [17] estudando danos gerados por implantação de prótons em amostras de GaAs, cita entre outros um nível de $\Delta E = 0,32 \text{ eV}$ e $\sigma_{\infty} = 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ que se caracterizou por um aumento na concentração com o aumento da implantação de prótons. Henini e colaboradores [18] estudando amostras crescidas por LEC, observa após um tratamento térmico de 850 °C, nessas amostras, um NP de $0,35 \pm 0,03 \text{ eV}$ e $\sigma = 1,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. Esses resultados de Yuba e Henini reforçam a idéia de que tais NP, se pudermos relacionar E1 com estes outros citados teriam origens em defeitos pontuais, pois é sabido que implantação de prótons e

tratamentos térmicos introduzem primariamente defeitos pontuais. Assim, a partir dos nossos resultados e dos acima mencionados, podemos dizer que o NP E1 deve estar ligado a algum tipo de defeito pontual que envolva um excesso de arsênico, ou um complexo consistindo deste tipo de defeito com algum tipo de impureza.

Nível E2: Henini no mesmo trabalho acima citado menciona um NP de $\Delta E = 0.44 \text{ eV}$ e $\sigma_{\infty} = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Acredita Henini que tal NP seja devido a defeitos pontuais ou complexos, pois é gerado após de um tratamento térmico a 850°C . Lefèvre e colaboradores [19], estudando amostras de GaAs crescidas por VPE observaram um NP muito semelhante ao nosso E2 com os seguintes parâmetros $\Delta E = 0,43 \text{ eV}$ e $\sigma_{\infty} = 7.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. Lefèvre acredita que a origem do NP por ele observado pode estar relacionado a um complexo formado por oxigênio e silício, em que um átomo de silício estaria no sítio do gálio formando um par com um oxigênio intersticial. Este complexo foi sugerido por Weiner e Jordan [20], e eles propõem a existência de dois NP devido a esse complexo, um próximo a 0.2 eV e outro próximo a 0.4 eV abaixo da banda de condução, funcionando como níveis aceitadores. Samuelson e colaboradores [21] também observaram um NP de parâmetros muito próximos aos acima citados ($\Delta E = 0.44 \text{ eV}$ e $\sigma = 0.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) o qual relaciona ao NP observado por Lefèvre e Schulz. Como as nossas amostras foram crescidas em tubos de quartzo e como o fluxo de arsina continha oxigênio em forma de vapor de água, pode haver uma possibilidade do nosso E2 ser formado por um complexo deste tipo.

E3 ($0.48 \text{ eV} - 4.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$): Lang e colaboradores [22] estudando amostras de GaAs, crescidas por MBE, observou um NP de elétrons com energia de ativação de 0.48 eV e seção de choque de captura de $7.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$. Ele conclui que tal NP deve estar ligado a algum tipo de contaminação química, pois observaram que este NP diminuía de

concentração com a melhoria da condição de limpeza do crescimento. Lang , porém , não cita que elemento químico poderia ser o contaminante.

E4 (0.56eV - $4.9 \times 10^{-15} \text{cm}^2$); podemos identificá-lo a um NP citado por Dhar e colaboradores [23] com energia de ativação de 0.57eV e seção de choque de captura de $1.4 \times 10^{-15} \text{cm}^2$, o qual estaria relacionado a danos causados por implantação iônica , ou seja , relacionado a um possível defeito na rede cristalina, mais possivelmente a uma vacância de gálio.

Os parâmetros encontrados para o NP E7 concordam em muito com resultados reportados na literatura para o EL2 ($\Delta E = 0.82\text{eV}$ e $\sigma_{\infty} = 1.2 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ [24]). O EL2 é muito comum em materiais crescidos por fase vapor (VPE) e tem sido matéria de muito estudo , pois é sabido que ele é o responsável pelo caráter semi-isolante em amostras de GaAs. Sua origem, porém , não foi ainda totalmente esclarecida. Por exemplo, E. Weber propõe que seja um defeito complexo, onde um arsênico ocuparia lugar do gálio mais uma vacância de gálio [25]. O modelo mais aceito é o de Von Bardeleben et al que propoem um complexo formado por um arsênico no lugar do gálio mais um arsênico intersticial [26].

Existe uma "família" de defeitos relacionada ao EL2 e um elemento dessa "família" pode gerar um NP de energia de ativação de 0.75 eV e seção de choque de captura de $2.4 \times 10^{-19} \text{cm}^2$ [27]. Este NP é muito semelhante ao E6, que poderia então estar ligado ao mesmo complexo do E7.

Uma forte razão que nos leva a acreditar que os níveis E6 e E7 poderiam ser o EL2, ou parte da família do EL2, é o fato deste NP ser muito comum em amostras de GaAs crescidas por MOCVD, e, também, por esses NP apresentarem o "fotoquenching", como veremos no item 7 , que

é uma característica marcante do nível EL2. Por outro lado, dois fatos importante foram observados: os níveis E6 e E7 responderam a um tratamento térmico a baixa temperatura (420 K), o que é incomum para o nível EL2, que, como é citado na literatura só responde a tratamentos térmicos em altas temperaturas (maiores que 800°C). O segundo fato está relacionado com as concentrações do E6 e E7, pois é sabido que a concentração do EL2 aumenta com o aumento da razão As/Ga, e isso não foi observado como pode ser visto nas tabelas 4 e 5.

Assim, uma outra possibilidade a ser considerada é a de que E7 esteja ligado a oxigênio, tendo em vista que este elemento químico está presente na arsina utilizada, em forma de H₂O. Lagowski e colaboradores [28] determinaram para o oxigênio (ELO) em GaAs, crescida por Bridgman, os valores de $\Delta E = 0.83$ eV e $\sigma_{\infty} = 4.8 \times 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$, resultado este muito próximo ao EL2 e ao nosso E7. Cálculos teóricos em GaAs [29] indicam que um nível pode ser formado muito próximo ao meio do gap devido ao oxigênio localizado no sítio do arsênico. Estudos em amostras de GaAs_{1-x}P_x [30] atribuem, para quando $x \rightarrow 0$, um nível de energia localizado aproximadamente a 0.79 eV da banda de condução, para o oxigênio no sítio do arsênico.

Assim ficamos com duas hipótese para a origem do NP E7, ou ele seria o EL2 ou então o ELO, enquanto o E6 seria ou um membro da família do EL2 ou então um complexo que envolvesse o oxigênio.

Quanto à amostra 6010-aq, podemos notar pela tabela-3 e pela figura-10, que o NP E3 não foi mais detectado e que a concentração do NP E1 diminuiu por um fator de 3.5. O NP E7 cresceu por fator de 2 e as energias de ativação não se alteraram, se considerarmos um erro de ± 0.02 eV. Uma hipótese provável para explicar esses resultados, é de que, com o aquecimento, parte dos defeitos que

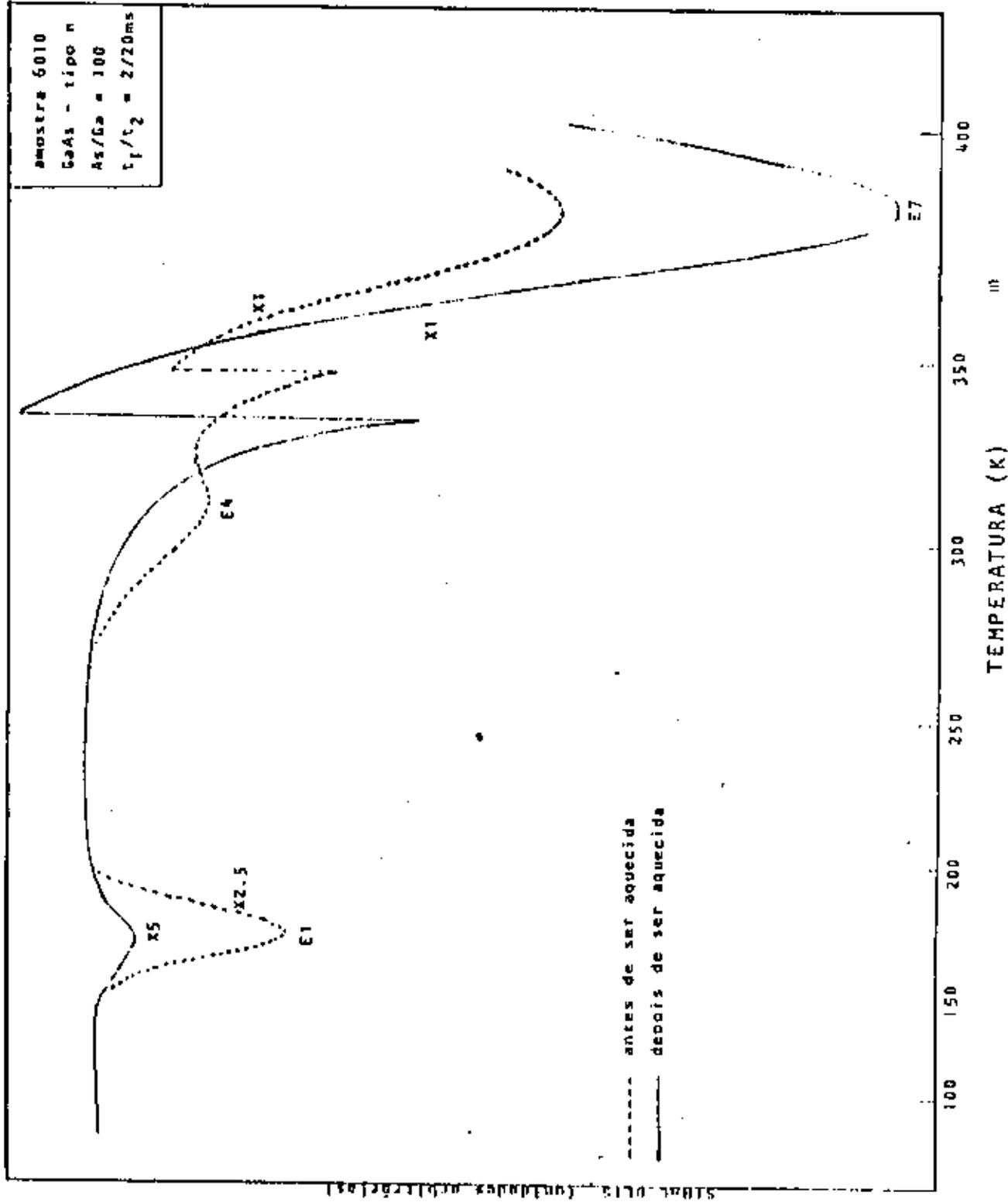


Figura 10. Espectro DLTS da amostra 6010-aq.

originam o NP E1 e o E4 transformaram-se no defeito E7, ou num defeito mais raso, fora do limite de detecção, ou mesmo se transformado num NP de portadores minoritários. Uma outra hipótese seria de uma reação do metal da barreira Schottky com o semicondutor, pois é sabido que o sinal do EL2 varia dependendo do tipo de metal da barreira Schottky [31]. Mas isso não parece ser o caso para os níveis E1 e E4, pois analisamos uma amostra semelhante à 6010, mas com barreira Schottky de ouro, e observamos que o NP E7 (EL2 ou ELO) dobrou de concentração, mas E1 e E4 apresentaram concentrações muito similares àquelas apresentadas na tabela-4.

O fenômeno de metaestabilidade anteriormente citado foi observado primeiramente por Buchwald e colaboradores. O NP em mais baixa temperatura observado por Buchwald, denotado por ele de M4 (0,31 eV, $1,4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$), concorda em muito com o nosso E1, como dito anteriormente, mas o outro NP, M3 (0,61 eV, $3,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$), não concorda com nenhum dos nossos. A origem desta diferença pode estar no fato que razão de emissão de M3 depende do campo elétrico aplicado (efeito Poole-Frenkel)[34] e termos usados campos elétricos maiores que Buchwald. Outra hipótese mais provável seria de que estes NP teriam um núcleo comum circundado por diferentes vizinhos.

6. ESTUDO DE RECOZIMENTO

Este estudo tem como objetivo a determinação da energia de ativação da transformação de um estado metaestável para outro. A transformação de um defeito pode ocorrer de várias maneiras [33]: recombinação de uma vacância com um interstício, a formação de um novo defeito pela associação entre dois defeitos simples formando um complexo, ou pela dissociação de um complexo. Cada um desses processos é caracterizado por uma energia de ativação.

A determinação dessa energia de ativação pode ser feita através das medidas da concentração dos defeitos após um determinado tratamento térmico. Este tratamento pode ser de dois tipos o isotérmico e o isócrono. No primeiro processo o tratamento térmico é feito à temperatura constante com variação no tempo do tratamento e, no segundo caso, mantemos constante o tempo e variamos a temperatura do tratamento térmico.

6.1 ASPECTO TEÓRICO

Considere um defeito de concentração N , que se transforma, após sofrer um tratamento térmico, num outro defeito. O número de defeitos que se transformam por unidade de tempo deve ser proporcional a uma função que leva em consideração a concentração de defeitos $N(t)$ presente no tempo t , ou seja:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -K f(N) \quad (30)$$

onde $f(N)$ é uma função independente da temperatura e dependente da ordem da equação de transformação. K é um fator de proporcionalidade que leva em consideração o coeficiente de difusão do defeito, que é dado pela seguinte expressão:

$$K = K_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (31)$$

onde K_0 é uma constante e E é a energia de ativação associada à transformação do defeito de um estado para o outro, e k a constante de Boltzmann.

Como já foi dito, a energia de ativação pode ser obtida a partir de dois processos - isotérmico e o isócrono - discutiremos aqui somente o segundo processo pois foi esse que usamos em nossa experiência.

6.1.1 Determinação da energia de ativação usando-se o tratamento térmico isócrono

Para obtermos a energia de ativação devemos resolver a equação diferencial acima (eq.30) e tirarmos uma relação entre a concentração (N) em função da temperatura do tratamento térmico. Para isso consideraremos que a temperatura varia linearmente com o tempo, ou seja:

$$T = at + T_0 \quad (32)$$

e que a equação de transformação é de primeira ordem, isto é,

$$f(N) = N(t) \quad (33)$$

A primeira condição é obtida experimentalmente da seguinte maneira: inicialmente a amostra é levada até a temperatura T_f , e deixada por um determinado tempo Δt , onde T_f é a temperatura de referência na qual concentração do defeito é medido. Então resfriamos a amostra para se fazer a medida. Faz-se a medida e em seguida levamos a amostra para uma temperatura de $T_f + \Delta T$, e deixamos nesta temperatura pela mesma quantidade de tempo Δt e, novamente, resfriamos para se fazer uma nova medida e assim sucessivamente.

Com essas condições temos que:

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = -K_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \frac{dT}{a} \quad (34)$$

cuja a solução é dada por:

$$\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) = - \frac{K_0}{a} \frac{k}{E} T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (35)$$

onde N_0 é a concentração inicial de defeitos. Assim, utilizando-se um gráfico de Arrhenius, onde plotamos o logaritmo natural do primeiro termo da equação acima dividido por T^2 versus o inverso de T , ou seja:

$$\ln \left[\frac{\ln \left(\frac{N}{N_0} \right)}{T^2} \right] = \ln \left(- \frac{K_0}{a} \frac{k}{E} \right) - \frac{E}{kT} \quad (36)$$

a partir do coeficiente angular da reta obtida podemos determinar a energia de ativação da transformação.

6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras analisadas foram a 6010 e 6010-aq. A experiência foi dividida em duas partes: na primeira estudou-se a formação do NP E4 e o conseqüente decréscimo de E1. Na segunda parte, estudou-se o oposto, ou seja, o surgimento de E1 e o decréscimo de E4.

Na primeira parte da experiência maximizava-se E1, aquecendo-se a amostra até a temperatura de 420K deixando-a por 10 minutos nesta temperatura com voltagem reversa de 5.8 volts. A amostra era então resfriada rapidamente, com voltagem reversa aplicada, até uma determinada temperatura T_f , na qual a voltagem reversa era retirada e deixava-se a amostra nesta temperatura por 10 minutos (com esse procedimento estavam possibilitando o surgimento do NP E4). A amostra era então resfriada rapidamente até 80 Kelvin e registrava-se o espectro DLTS. Repetiu-se esse processo para várias temperaturas de tratamento, da menor para a maior, até que a concentração de E4 (ou altura do pico) permanecesse constante.

A segunda parte da experiência foi quase idêntica à primeira,

somente que o NP E4 é que foi maximizado, aquecendo a amostra até a temperatura de 420 K deixando nesta temperatura por 10 minutos sem voltagem reversa, e realizando o tratamento térmico com voltagem reversa, possibilitando assim a formação do NP E1.

6.3 RESULTADOS

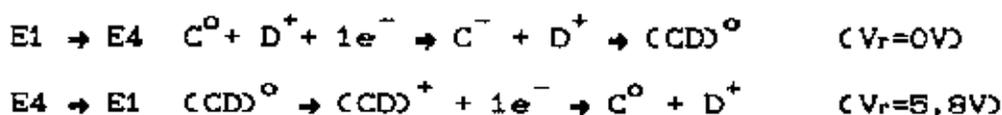
As figuras-11 a e b mostram os dados obtidos a partir do tratamento térmico. A fig.11-a mostra a transformação de E4 para E1 e a fig.11-b a transformação de E1 para E4. Utilizando a equação 36 calculamos as energias de transformação. O resultados foram os seguintes:

Transformação	Energia de ativação (eV)
E4 → E1	1,8 ± 0,2
E1 → E4	0,7 ± 0,1

Tabela 7 . Resultados de recozimento.

Esses resultados concordam muito bem com os obtidos por Buchwald [13] : 2,1±0,3 eV para a transformação do M3 (nosso E4) para o M4 (E1) e 0,8±0,1 eV para a transformação do M4 (E1) para o M1 (E4). Convém notar que a energia de transformação de E1 para E4 tem valor semelhante à necessária para mover o As intersticial [34], reforçando nossa hipótese sobre a origem dos defeitos.

O modelo sugerido por Buchwald para a transformação observada envolve um complexo aceitador (C^0) (formado por um defeito nativo) e um doador raso (D^+) e seria:



recozimento amostra 6010

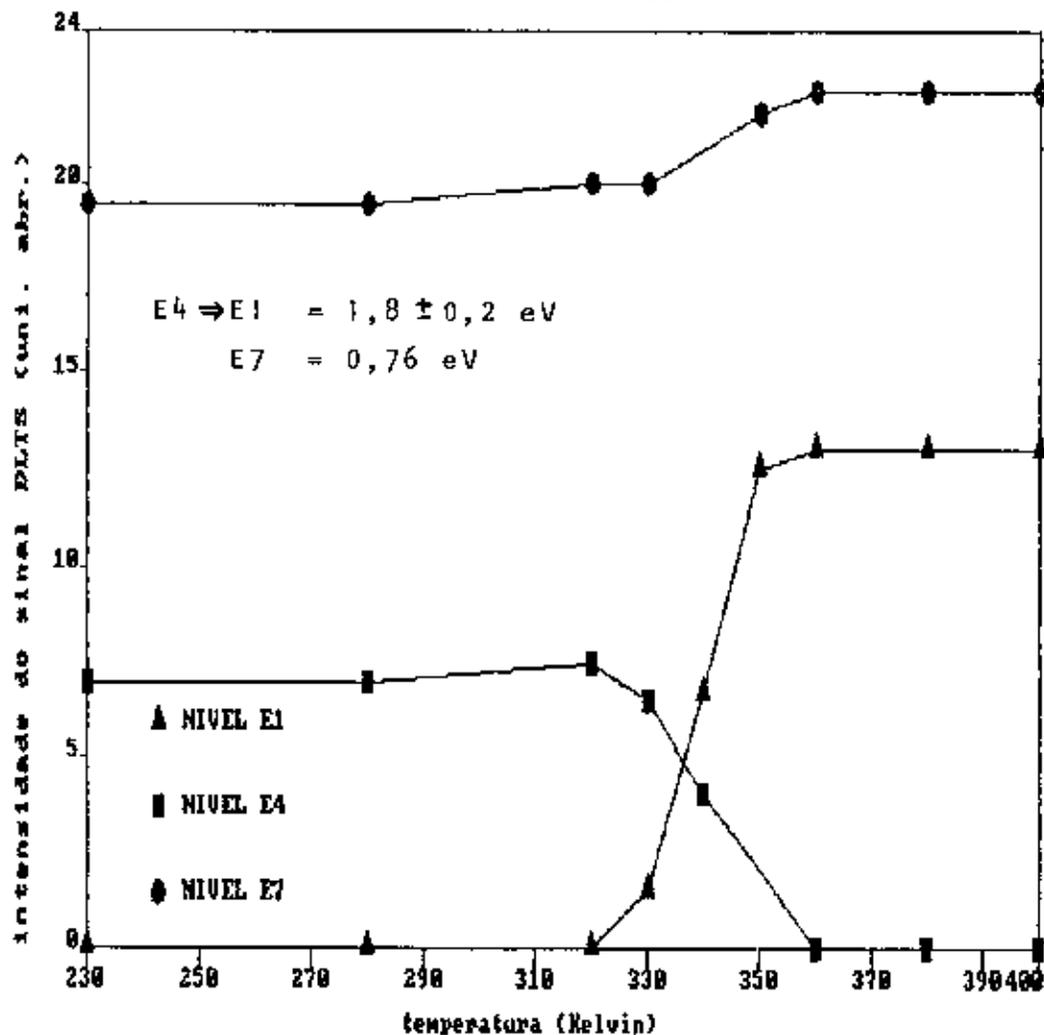


Figura 11-a . Resultados de recozimento.

RECOZIMENTO ANOSTRA 6010

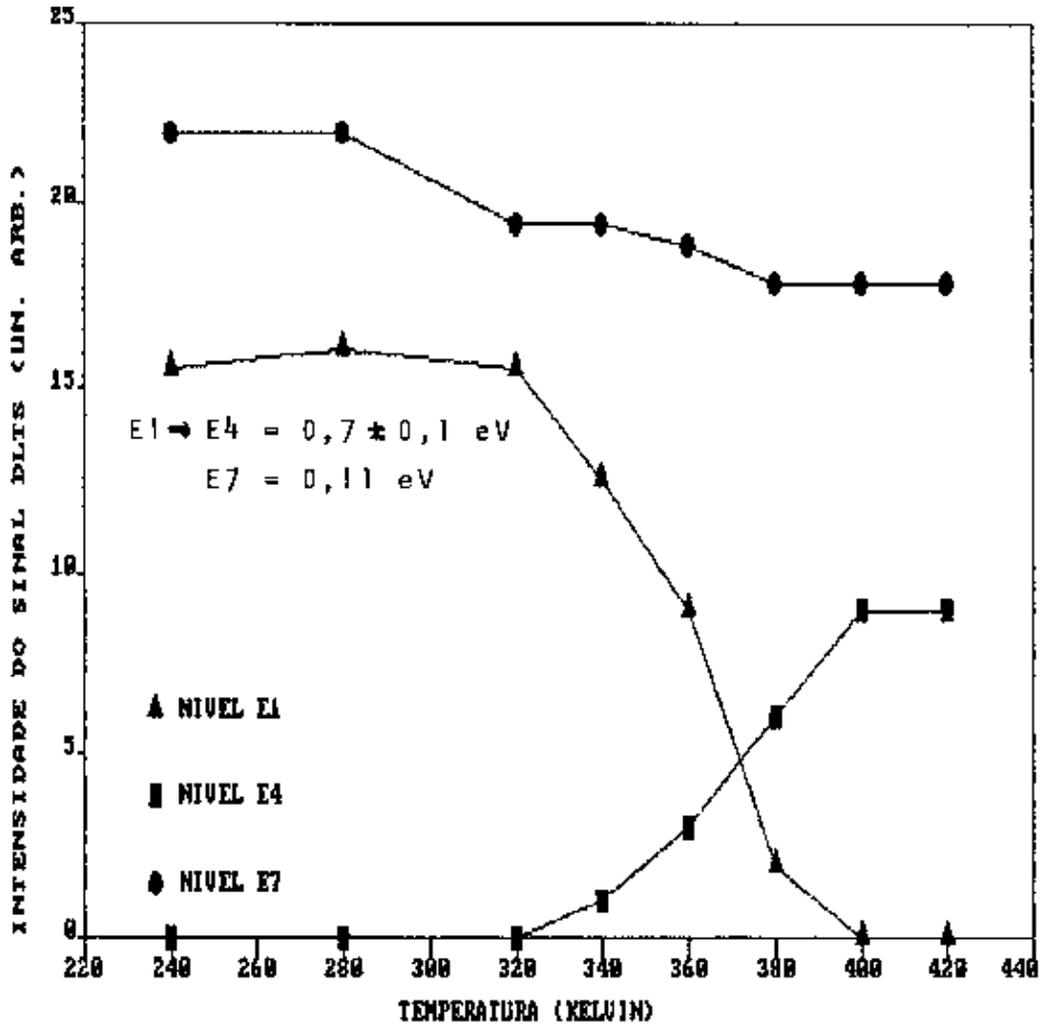


Figura 11-b . Resultados de recozimento.

Este modelo explica os resultados de Buchwald, ou seja os metaestáveis, mas não explica a não metaestabilidade para as amostras de razão As/Ga baixo, ou seja, o porquê do complexo $(CD)^0$ não se quebrar para formar o E1 nessas amostras. O que podemos propor a princípio seria de que o E1 pudesse ser um arsênico intersticial ligado a um complexo X, que se quebraria para formar o E4 (complexo X). Assim, para a razão As/Ga baixa, ou seja, pobre em As, só teríamos o complexo X, ou seja o E4.

Foi também realizado um tratamento de recozimento isócrono na amostra 6010-aq. Os resultados estão mostrados na *figura-12*, onde podemos observar que mesmo sem o E4 o NP E1 ainda responde ao tratamento térmico. A energia de ativação para o decaimento deste NP teve um aumento de 0.7 para 1.1 eV. Isto possivelmente significaria que parte do complexo foi recozido ou o arsênico intersticial deslocou-se para uma posição mais estável.

RECOZIMENTO AMOSTRA 6010-AQUECIDA

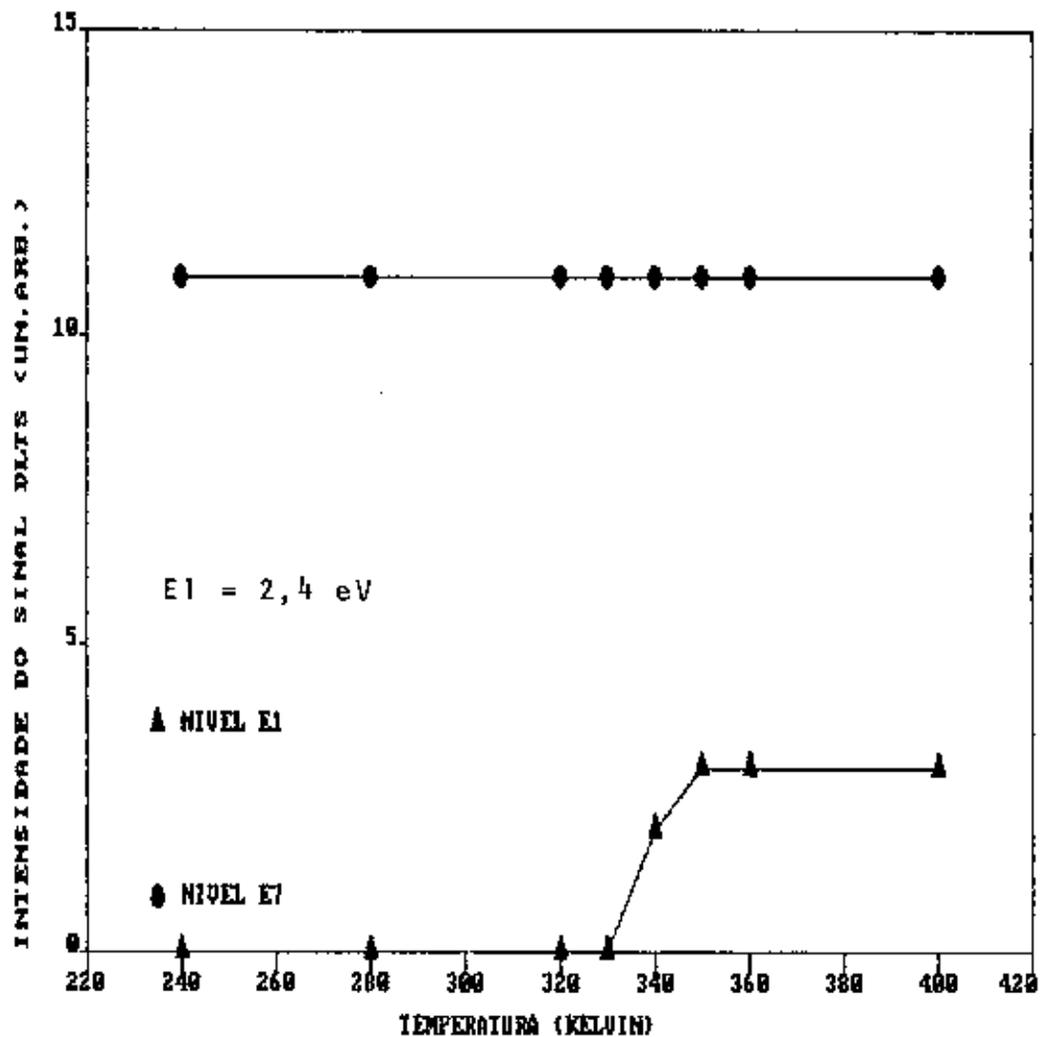


Figura 12-a. Resultados de recozimento.

RECOZIMENTO AMOSTRA 6018-AQUECIDA

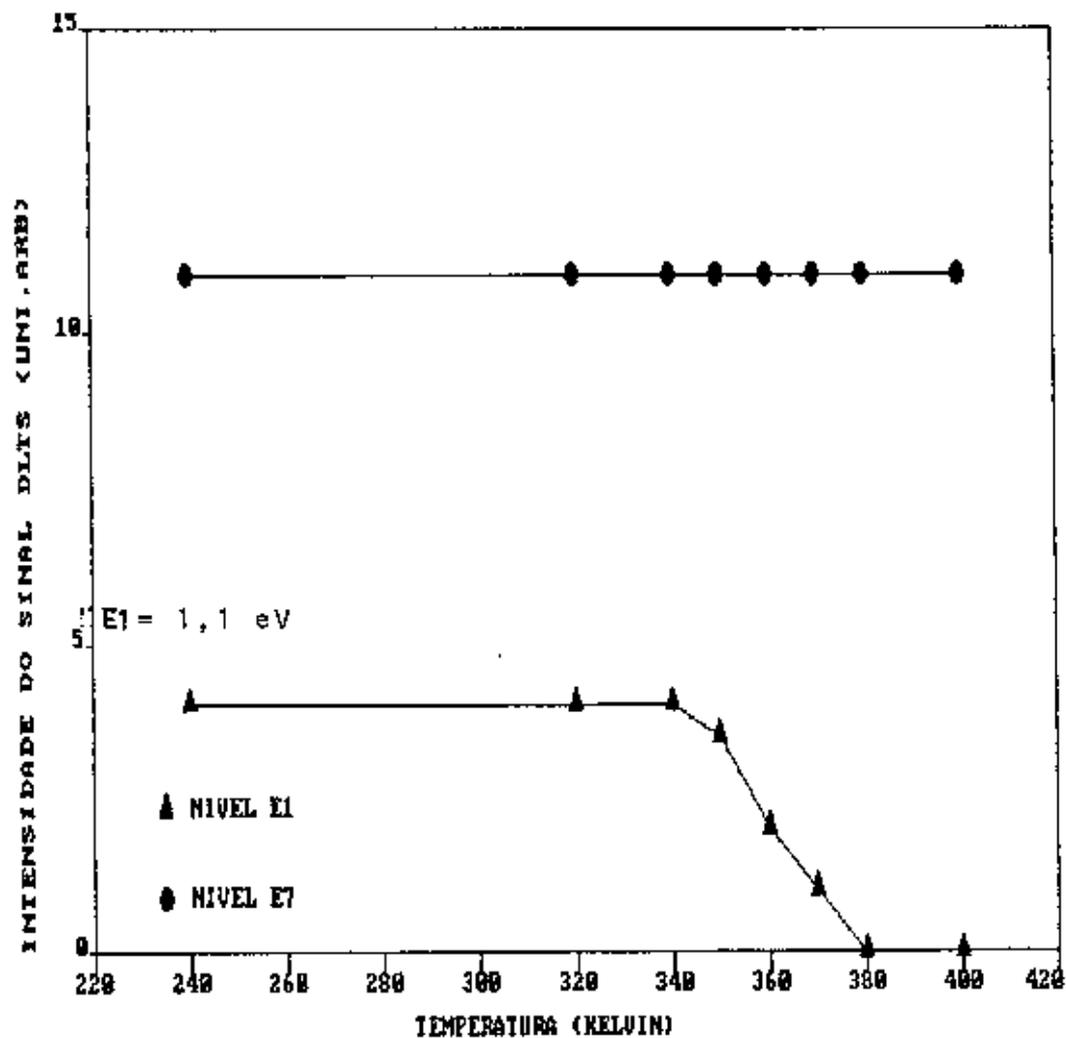


Figura 12-b. Resultados de recozimento.

7. FOTOCAPACITÂNCIA

A importância do nível EL2, e a sua possível relação com o nosso nível E6 e E7, requer que tais NP tenham um estudo mais cuidadoso. É sabido da existência de "quenching" devido ao EL2[34]. Foi feito então um estudo de fotocapacitância nas amostras 6011, 6010, 6070, 6069 e 6068, para observarmos a existência ou não do "photoquenching" na capacitância, com o intuito de confirmarmos se os NP em alta temperatura (E6 e E7) são ou não o nível EL2 que é, como foi dito acima, caracterizado por este efeito.

7.1 ASPECTOS TEÓRICOS

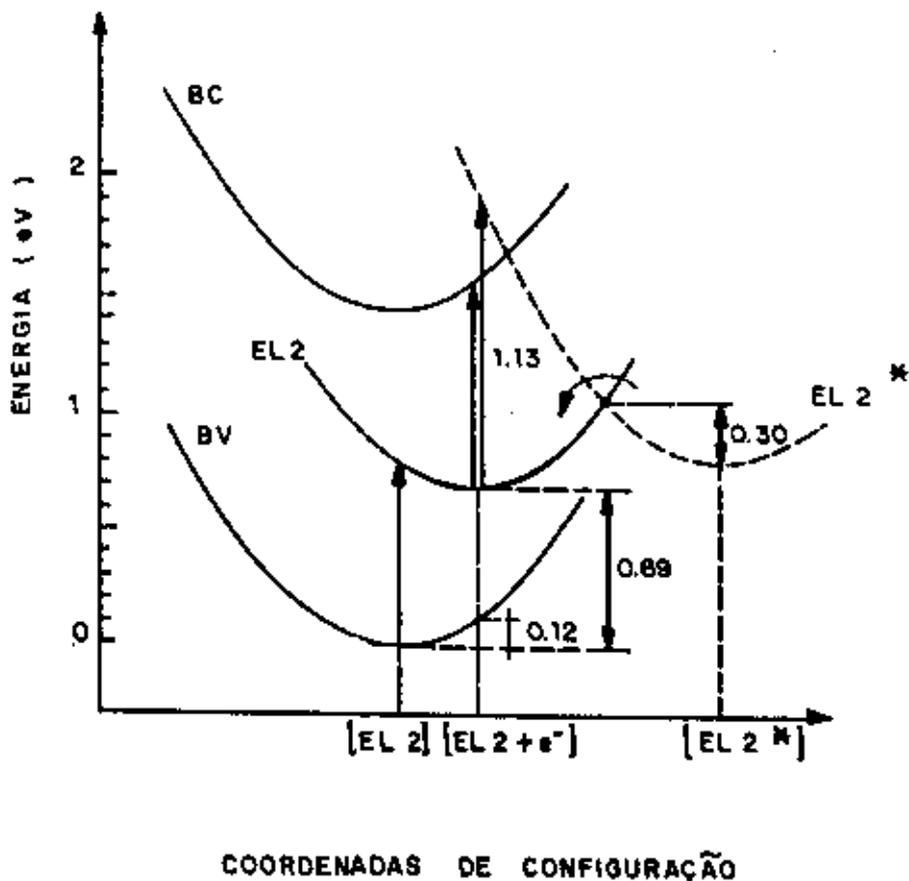
Essencialmente, em fotocapacitância se estuda a variação da capacitância em resposta a um estímulo luminoso. Variações na capacitância da amostra significará variações na concentração de portadores livres da amostra, pois este é o único parâmetro não constante na capacitância (para uma dada voltagem), neste tipo de experiência, como pode ser observado pela equação 6. Quando numa amostra, digamos do tipo n, faz-se incidir fótons com energia superior ao valor da banda proibida, observaremos uma variação na capacitância devido à promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Já para o caso de iluminação com fótons de energia abaixo de E_g , variações na capacitância significará que elétrons estão vindo (indo) dos (para os) níveis profundos. Em geral, quando tal amostra for iluminada continuamente com energia abaixo de E_g , mas suficiente para promover os elétrons dos NP até a banda de condução, observaremos que a capacitância aumenta com o tempo de iluminação, até chegar a um patamar e, a partir daí, ficará constante, pois todos os NP estarão vazios.

O "quenching" na fotocapacitância é um comportamento anômalo ao acima descrito, pois a capacitância aumenta durante um certo tempo e depois tem um decréscimo. Para o caso do "quenching" de fotocapacitância do nível EL2 em amostras de GaAs, este fenômeno é explicado pela existência de um estado metaestável opticamente inativo. Vincent et al [35], observaram que quando se ilumina uma amostra contendo o EL2, com ftons de uma determinada energia, observa-se um aumento da capacitância seguida do "quenching". O aumento da capacitância é explicado pela promoção dos elétrons dos NP para a banda de condução. Já o "quenching", dizem os autores, é devido ao fato de que ao ser iluminado com energia entre 1.13 a 1.17 eV, ao invés dos elétrons vindo do NP irem para o mínimo da banda de condução, eles vão para o mínimo do estado metaestável do EL2 (EL2^m), através de uma grande relaxação da rede. Presos neste metaestável, os elétrons necessitariam, agora, de uma grande energia para serem excitados novamente para a banda de condução. Este modelo é esquematizado no diagrama de configuração de coordenadas, na figura 13.

7.2 MONTAGEM E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A montagem experimental consistiu de um monocromador KRATOS modelo GM252, com uma grade de 590 linhas/mm (KRATOS), acoplado a uma lâmpada de xenônio de 1000 watts. As fendas foram colocadas com abertura de 100 μ m e 200 μ m, para a saída e entrada do monocromador, respectivamente.

A capacitância da amostra foi medida com um BOONTON 72B e um capacitor diferencial para com isso usarmos escalas mais sensíveis do capacitmetro. Para registrarmos a capacitância usamos um



REF. [35]

Figura 13. Diagrama de configuração de coordenadas.

A amostra era então resfriada até aproximadamente 80K (a experiência é feita em baixa temperatura para podermos minimizar processos térmicos, tornando os processos ópticos dominantes). Nesta temperatura aplicávamos um pulso de voltagem positiva para preencher os NP. Polarizávamos então a amostra reversamente, abrindo a região de depleção; zerávamos a capacitância com o capacitor diferencial, possibilitando assim colocarmos o capacitmetro na escala de maior sensibilidade. A amostra era então iluminada com 1.17 eV e sua capacitância em função do tempo era registrada.

7.3 RESULTADO EXPERIMENTAL

Foi feita fotocapacitância em todas as amostras com exceção da amostra 6011 (todas as 6011 degradaram-se). Os resultados foram os seguintes: para as amostras do lote de 650°C, naquelas analisadas (6008 e 6010), observamos o efeito do "fotoquenching" (a *figura 14* mostra o fenômeno do fotoquenching para a amostra 6010) Já para o lote de 725°C, observamos o efeito nas amostras 6070 e 6069, sendo que nesta um pouco mais lenta que as anteriormente citadas e não observamos o "fotoquenching" na amostra 6068.

Com esse resultado podemos dizer que os NP E6 e E7 são realmente o EL2 ou o nível devido ao oxigênio, já que a característica deste NP é a presença deste fenômeno.

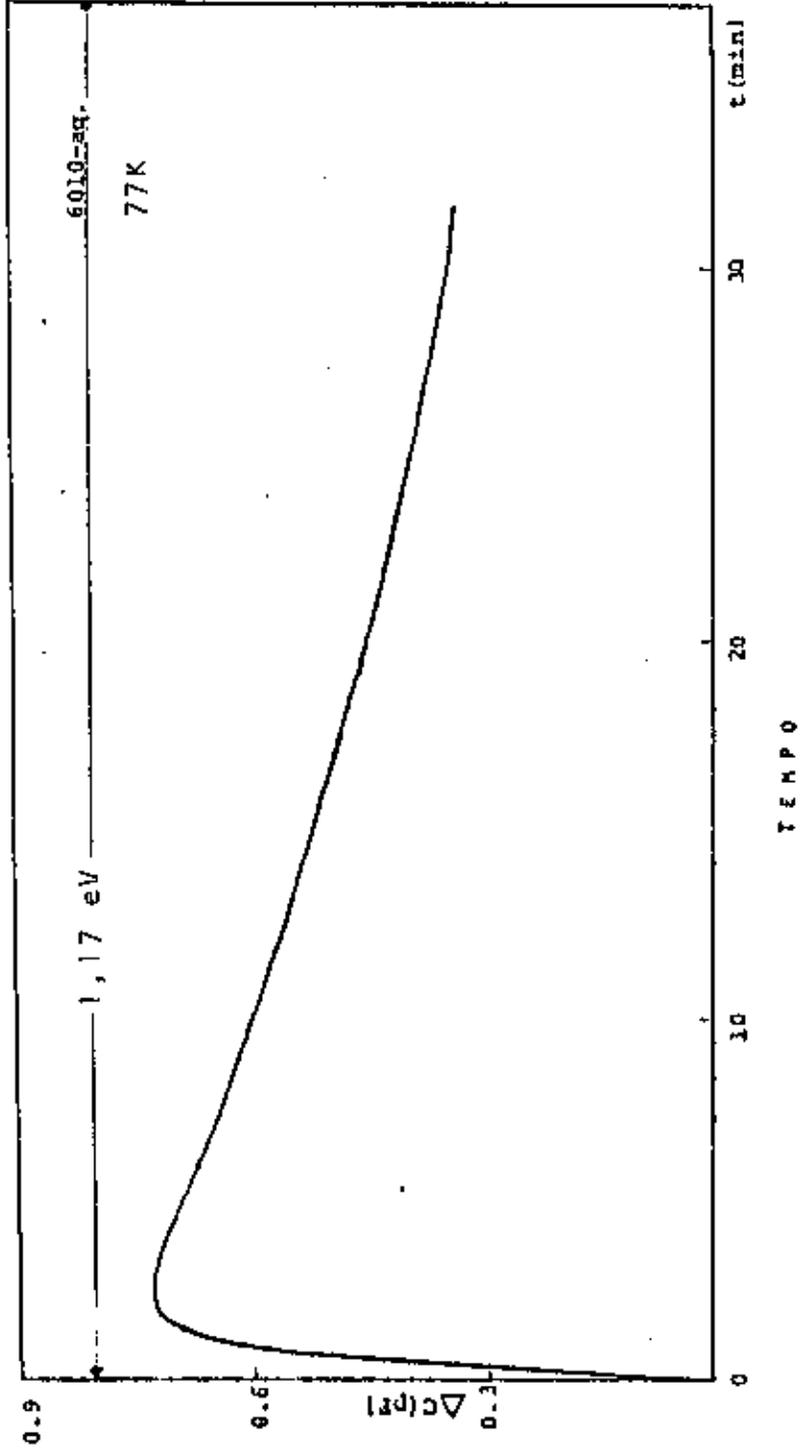


Figura 14. Variação da capacitância em função do tempo, para a amostra 6010-aquecida.

8. CONCLUSÃO FINAL

Nosso trabalho de tese consistiu essencialmente, numa primeira etapa, na implementação do sistema DLTS, na sua calibração e testes. Numa segunda etapa passamos então a analisar amostras de GaAs-n crescidas por MOCVD.

Em geral observamos, nas amostras analisadas, a presença de três NP de elétrons com exceção de duas delas em que detetamos somente dois NP. Observamos também o fenômeno da metaestabilidade, primeiramente reportada por Buchwald. Realizamos então um estudo deste fenômeno em função da razão As/Ga, onde observamos que tal fenômeno só ocorre para razões As/Ga altas.

Fizemos então estudos de recozimentos em duas amostras para a determinação da energia de ativação da transformação de um estado metaestável para o outro. Obtivemos energias semelhantes às obtidos por Buchwald. O modelo por ele proposto explica as características elétricas da metaestabilidade, porém, não explica porque para razão As/Ga baixa ela não existe. Propomos então que o nível E1 deve estar relacionado a arsênico intersticial ligado a outro defeito e se quebraria formando os outros estados metaestáveis. Com isso, para As/Ga baixa não teríamos As_i nem a metaestabilidade.

Quanto aos NP observados em alta temperatura (E6 ou E7), acreditamos que sejam o nível EL2 ou o ELO, pois realizamos experiência de fotocapacitância e observamos o fenômeno do fotoquenching, que é a característica desses NP.

DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO DE MÁXIMO OU DE MÍNIMO EM TEMPERATURA PARA O SINAL DLTS.

Partindo das equações 21 e 22, para uma armadilha de portadores majoritários, em material tipo n, ou seja, armadilha de elétrons.

$$S(t_1, t_2) = \frac{N_T}{2N_d} [\exp(-e_n t_2) - \exp(-e_n t_1)] \quad (A1:1)$$

Para acharmos a condição de máximo ou de mínimo em temperatura, devemos derivar a expressão acima e igualarmos a zero, ou seja:

$$\frac{d}{dT} S(t_1, t_2) = 0 \quad (A1:2)$$

mas como $S(t_1, t_2)$ varia explicitamente com e_n , onde T varia explicitamente, temos que inicialmente derivarmos S em relação a e_n e multiplicarmos pela derivada de e_n em relação a T . Temos então que:

$$\frac{dS}{dT} = \frac{N_T}{2N_d} [-(t_2)\exp(-e_n t_2) + (t_1)\exp(-e_n t_1)] \frac{d}{dT} e_n \quad (A1:3)$$

igualando a expressão acima a zero, e sabendo que a derivada do lado direito não se anula obteremos que:

$$e_n^{-1} = \frac{(t_1 - t_2)}{\ln(t_1/t_2)} = \tau_{max}. \quad (A1:4)$$

DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE DE CAPTURA (E_s)

Para a determinação de tal energia devemos inicialmente determinar a seção de choque de captura para determinadas temperaturas. Isto é feito através de medidas da concentração do NP em função do tempo de preenchimento desses NP.

No processo de preenchimento dos NP, podemos considerar que somente c_n é diferente de zero na equação-15; ou seja, o processo de captura de elétrons é dominante. Assim temos que:

$$N(t_p) = N_r[1 - \exp(-c_n t_p)] \quad (A2:1)$$

onde t_p é o tempo de preenchimento dos NP. Então de um gráfico de logaritmo de $N(t_p)/N_r$ versus t_p , podemos obter c_n . Com o auxílio da equação 7 obtém-se a seção de choque de captura.

Repete-se este procedimento para diversas posições do pico em temperatura, ou seja, para diversos valores da janela de amostragem (t_1, t_2). Assim, obtém-se um conjunto de valores de seção de choque em função da temperatura e com o auxílio da equação 8, fazendo-se o gráfico do logaritmo de σ versus o inverso de T obtém-se finalmente a energia de ativação da seção de choque (E_s).

VARIAÇÃO DA ENTALPIA DO SISTEMA.

A variação de energia (ΔE) na expressão da razão de emissão (equação-10) é relacionada à energia livre de Gibbs, G , pois estamos num material semiconductor em que a pressão é mantida constante. Então a inclinação da curva de Arrhenius é dada por:

$$\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)}\left(\frac{G}{T}\right)_p = G + \left(\frac{1}{T}\right) \left[\frac{d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} G \right]_p \quad (A3:1)$$

onde substituímos ΔE por G . O segundo termo do lado direito da equação acima é igual a entropia, S , vezes T . Assim o lado direito da eq. A3:1 será igual a $G + TS$ que é definido como entalpia, H . Escrevendo em termos de variações, temos que:

$$\Delta H = G + T\Delta S \quad (A3:2)$$

ou

$$G = \Delta E = \Delta H - T\Delta S \quad (A3:3)$$

que substituindo então na eq. 24 nos dá:

$$e_n = \sigma_n \gamma T^2 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \quad (A3:4)$$

Então, vemos que o que se obtém da curva de Arrhenius é a variação da entalpia do sistema (ΔH) e que na equação-A3:4 está presente o termo da variação da entropia do sistema durante a emissão dos portadores. Usualmente, esse termo é incluído no valor da seção de choque de captura.

APENDICE-4

DETERMINAÇÃO DO VALOR DE "λ" E DA NOVA EXPRESSÃO PARA A CONCENTRAÇÃO DE NP.

Partindo da equação de Poisson, integrando-a duas vezes dentro da região de lâmbda - veja figura 3 obteremos:

$$\frac{\partial^2 V(x)}{\partial x^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon} \quad (A4:1)$$

$$V(w-\lambda) - V(w) = \frac{q}{2\epsilon} \int_{w-\lambda}^w N_d [x - (w-x)] dx \quad (A4:2)$$

mas

$$q[V(w-\lambda) - V(w)] = E_f - E_t \quad (A4:3)$$

substituindo A4-3 em A4-2 e integrando obteremos:

$$E_f - E_t = \frac{N_d q^2 \lambda^2}{2\epsilon} \quad (A4:4)$$

então temos que lâmbda é dado por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\epsilon(E_f - E_t)}{N_d q}} \quad (A4:5)$$

Para determinarmos a nova expressão da concentração de NP, devemos integrar novamente a equação de Poisson, só que agora em toda a região de depleção, ou seja:

$$V_r + V_o = \int_0^{w-\lambda} N_t(x) x dx + \int_0^w N_d(x) x dx \quad (A4:6)$$

Integrando agora a mesma região imediatamente após o pulso de preenchimento do NP, teremos:

$$V_r + V_o = \int_0^{w-\lambda_0} N_t(x) x dx + \int_0^{w-\lambda} N_d(x) x dx \quad (A4:7)$$

igualando as duas expressões acima teremos:

$$\int_w^{w_0} N_d(x) x dx = \int_{w-\lambda_0}^{w-\lambda} N_t(x) x dx \quad (A4:8)$$

Usando agora o fato de que em $w < x < w_0$ $N_d(x)$ tem uma variação

espacial muito lenta e que no intervalo de $w-\lambda < x < w+\lambda$ N_d também tem este comportamento, podemos tirar estes dois termos da integral na expressão (A4-8), e ela se torna trivial, dando o seguinte resultado:

$$\frac{N_d(\omega_0)\omega_0^2 - N_d(w)w^2}{N_d(w)w^2} = \frac{N_d(wm-\lambda_m) \left[\left(\frac{w-\lambda}{w}\right)^2 - \left(\frac{\omega_0-\lambda_0}{w}\right)^2 \right]}{N_d(w)} \quad (A4:9)$$

onde:

$$wm-\lambda_m = \left[\frac{w-\lambda}{2} + \frac{\omega_0-\lambda_0}{2} \right] \quad (A4:10)$$

Usando novamente o fato da variação lenta de N_d , podemos supor que $N_d(\omega_0) \approx N_d(w)$ e eliminarmos este termo do lado esquerdo da igualdade em (A4-9).

Usando agora o fato de que ω_0 e w são muito próximos e substituindo esses termos pelos de capacitância, de acordo com a equação-1, na equação (A4-9), obteremos a seguinte expressão:

$$N_T = \frac{N_d}{\left(\frac{w-\lambda}{w}\right)^2 - \left(\frac{\omega_0-\lambda_0}{w}\right)^2} \frac{2\Delta C}{C_0} \quad (A4:11)$$

mas $\frac{2\Delta C}{C_0} N_d$ é a concentração de NP sem considerarmos o fator " λ ". Com isso chegamos a expressão dada pela equação-28, onde consideramos que " λ " varia muito pouco, imediatamente após a aplicação do pulso, ou seja quando

$$\lambda_0 = \lambda \quad (A4:12)$$

V - REFERÊNCIAS

- [1] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2ª ed., (Wiley, New York, 1981) pg. 334-338
- [2] H. Kressel, Semiconductor and Semimetals, 16, capt. 1, Academic Press (1981)
- [3] A. G. Berg, P. J. Dean, Proc. IEEE; 60, 186, (1972)
- [4] A. G. Milnes, Deep Impurities in Semiconductors, (Wiley-New York, 1973), pag. 226
- [5] C. J. Sah, W. W. Chan, H. S. Fu, J. W. Walker, Appl. Phys. Lett., 20, 193, (1972)
- [6] C. T. Sah, F. Forbes, L. L. Rousier, A. F. Jr. Tasch, Solid-State Electron., 12, 759, (1970)
- [7] D. L. Loose, Appl. Phys. Lett., 21, 54, (1972)
- [8] D. V. Lang, J. Appl. Phys., 45, 3014, (1974)
- [9] D. V. Lang, J. Appl. Phys., 45, 3023, (1974)
- [10] Ref. 1, pag. 81
- [11] G. L. Miller, D. V. Lang, L. C. Kimerling, Ann. Rev. Sc., 7, 377, (1977)
- [12] W. Walukiewicz, J. Lagowski, H. C. Gatos, J. Appl. Phys., 53, 769, (1982)
- [13] W. R. Buchwald, N. M. Johnson, L. P. Trombetta, Appl. Phys. Lett., 50, 1007, (1987)
- [14] E. E. Wagner, D. E. Mars, G. Hon, G. B. Stingfellow, J. Appl. Phys., 51, 5434, (1980)
- [15] P. K. Bhattacharya, S. Subramanian, M. J. Ludowise, J. Appl. Phys., 55, 3664, (1984)
- [16] G. Guillot, S. Loualich, A. Nouailhat, G. M. Martin, Defects and Radiations Effects in Semiconductors, Inst. Phys. Ser., 59, 323, (1980)
- [17] Y. Yuba, K. Gamo, K. Murakami, S. Namba, Defects and Radiation Effects in Semiconductors, Inst. Phys. Conf. Ser. 59, 392, (1980)
- [18] M. Henini, B. Tuck, C. J. Pauli, Solid-St. Electron., 29, 483, (1986)
- [19] H. Lefèvre, M. Schulz, IEEE Trans. Electron Devices, 24, 937, (1977)

- [20] M. E. Werner, A. S. Jordan, J. Appl. Phys., 43, 1767, (1972)
- [21] L. Samuelson, P. Omling, J. Titzte, H. G. Grimmeiss, J. Crystal Growth, 55, 164, (1981)
- [22] D. V. Lang, A. Y. Cho, A. C. Gossard, M. Ilegems, W. Wiegmann, J. Appl. Phys., 47, 2558, (1976)
- [23] S. Dhar, K. S. Seo, P. K. Bhattacharya, J. Appl. Phys., 58, 4216, (1985)
- [24] G. M. Martin, A. Mitonneau, A. Mircea, Electr. Lett., 13, 191, (1977)
- [25] E. Weber Semi-insulating III-V Material (Shiva), 296, (1984)
- [26] H. J. Bardleben, J. C. Bourgoin, D. Stievenard, Phys. Rev. B, 36, 7671, (1987)
- [27] M. Taniguchi, T. Ikoma, J. Appl. Phys., 54, 6448, (1983)
- [28] J. Lagowski, D. G. Lin, T. Aoyama, H. C. Gatos, Appl. Phys. Lett., 44, 336, (1984)
- [29] M. Jaros, Adv. Phys., 29, 409, (1980)
- [30] D. J. Wolford, S. Modesti, B. G. Streetman, Inst. Phys. Conf. Ser. 65, 501, (1983)
- [31] A. Yahata, M. Nakajima, J. J. Appl. Phys., 23, 1313, (1984)
- [32] J. L. Hartke, J. Appl. Phys., 39, 4871, (1968)
- [33] J. C. Bourgoin, M. Lannoo, Point Defects in Semiconductor II, Experimental Aspects, Springer Series in Solid-State Sciences, Cap. 9, 22, 247, (Springer, Berlin, Heidelberg, New York - 1981)
- [34] H. J. von Bardleben, J. C. Bourgoin, D. Stievenard, Phys. Rev. B, 36, 7671, (1987)
- [35] G. Vincent, D. Bois, A. Chantre, J. Appl. Phys., 53, 3643, (1982)