

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**CARACTERIZAÇÃO DE DANOS E
ACTIVAÇÃO ÓPTICA DE EURÓPIO
IMPLANTADO EM NITRETO DE GÁLIO
POLAR E NÃO-POLAR**

Norberto José Sobral Catarino

Mestrado em Física
Especialização em Física Nuclear e Partículas

2011

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**CARACTERIZAÇÃO DE DANOS E
ACTIVAÇÃO ÓPTICA DE EURÓPIO
IMPLANTADO EM NITRETO DE GÁLIO
POLAR E NÃO-POLAR**

Norberto José Sobral Catarino

Tese co-orientada por:

Doutora Katharina Lorenz e Doutor José Gonçalves Marques

Mestrado em Física
Especialização em Física Nuclear e Partículas

2011

“Crystals are like people, it is the defects in them which tend to make them interesting!”

Colin Humphreys.

Agradecimentos

Começo por agradecer em primeiro lugar a minha orientadora, Doutora Katharina Lorenz, pelos conhecimentos transmitidos, e por todo o tempo disponibilizado para a realização deste trabalho. Gostaria igualmente de agradecer ao co-orientador o Doutor José Gonçalves Marques por aceitar acompanhar-me neste projecto e também pelo acompanhamento a nível pedagógico.

Gostaria igualmente de agradecer a todas as pessoas que me apoiaram durante todo este tempo, nomeadamente aos meus colegas do ITN pelo espírito de camaradagem sempre demonstrado, em particular ao Sérgio Miranda, pelo companheirismo e amizade que demonstrada e ao Doutor Nuno Franco, pela ajuda e esclarecimentos no XRD.

Agradeço ao Instituto Tecnológico e Nuclear e em particular ao Doutor Eduardo Alves, que me deu proporcionou as condições necessárias a realizar dos trabalhos e resultados apresentados nesta tese.

Agradeço também ao Dpto. Física de Materiales, da Universidad Complutense de Madrid, mais concretamente ao Doutor Emilio Nogales por me ter recebido e ajudado na realização das medidas de CL e a sua interpretação.

Este trabalho foi possível graças ao financiamento concebido no âmbito do projecto PTDC/CTM/100756/2008 “Estudos de modificação de nano- e hetero-estruturas de semicondutores de hiato elevado por implantação iónica e irradiação com neutrões”.

Aos meus pais e irmãos pela força e apoio que me deram.

Resumo

O nitreto de gálio (GaN) dopado com Európio (Eu) está a emergir como um novo material para LEDs que emitem na região vermelha do espectro onde os LEDs convencionais baseado nas ligas ternárias de InGaN mostram muito baixa eficiência. Ao mesmo tempo os nitretos não-polares são amplamente estudados para evitar a polarização.

Neste trabalho foi comparar a dopagem com Eu por implantação iónica em filmes de GaN crescido segundo as direcções cristalinas [11-20] (plano-a) e [0001] (plano-c) crescidos sobre o plano-r e plano-c de safira, respectivamente. A fluência variou de 1×10^{14} a $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ a temperatura ambiente (RT) e 500° C . A caracterização estrutural e óptica das amostras implantadas foi realizada utilizando espectrometria de retrodispersão de Rutherford e canalização (RBS/C), a difracção de raios-X (XRD) e a espectroscopia por catodoluminescência (CL).

A acumulação de danos causados pela implantação mostra semelhanças em ambos os materiais revelando a formação de dois picos de danos, um na superfície e uma mais profunda no “bulk”. Além disso, os defeitos de implantação causam uma expansão ao longo da normal à superfície nos dois materiais. Curiosamente, o nível de defeitos, em especial no “bulk”, é substancialmente menor para a-GaN. Em ambos os casos, o Eu é incorporado em posições substitucionais do Ga, a recuperação da rede e a activação óptica é conseguido após tratamento térmico.

palavras-chave

Nitreto de Gálio, Európio, Retrodispersão de Rutherford, Canalização Iónica, Difracção de Raios-X, Catodoluminescência.

Abstract

Europium (Eu) doped GaN is emerging as a new material for LEDs emitting in the red spectral region where conventional InGaN based LEDs show very low efficiencies. At the same time non-polar nitrides are widely studied to avoid polarization.

In this work we compare the Eu doping by ion implantation of GaN layers grown along [11-20] (a-plane) and [0001] (c-plane) crystal directions grown on r-plane and c-plane sapphire, respectively, with fluences ranging from 1×10^{14} to 4×10^{15} at/cm² at room temperature (RT) and 500 °C. Structural and optical characterizations were performed using Rutherford backscattering spectrometry and channelling (RBS/C), X-ray diffraction (XRD) and cathodoluminescence (CL) spectroscopy.

The damage accumulation caused by implantation is showing similarities in both materials revealing the formation of two damage peaks, one at the surface and one deeper in the bulk. Furthermore, the implantation defects cause an expansion along the surface normal in the two materials. Interestingly, the defect level, in particular in the bulk, is substantially lower for a-plane GaN. In both cases, Eu is incorporated on near-substitutional Ga-sites and optical activation is achieved during thermal annealing.

keywords

Gallium Nitride, Europium, Rutherford Backscattering, Ion Channeling, X-ray Diffraction, Cathodoluminescence.

Índice

Agradecimentos	VII
Resumo	IX
palavras-chave	IX
Abstract.....	XI
keywords.....	XI
Glossário de símbolos e siglas.....	III
Lista de figuras	IV
1. Introdução.....	1
2. Propriedades estruturais do Nitreto de Gálio.....	3
2.1 Estrutura cristalina do GaN.....	3
2.2 Implantação em GaN	4
2.3 RE	5
3. Técnicas experimentais	7
3.1 Implantação Iônica.....	7
3.1.1 Simulação de perfil dos íons e de danos de radiação por implantação	7
3.1.2 Implantador	9
3.2 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford	10
3.2.1 Princípios básicos	11
3.2.2 Canalização iônica	15
3.2.3 Equipamento experimental.....	19
3.2.4 Programas de análise.....	23
3.3 Difrração de raios-X.....	24
3.3.1 Princípios básicos.....	24
3.3.2 Difratómetro de raios-X	31
3.4 Catodoluminescência.....	32
3.4.1 Princípios básicos.....	32
3.4.2 Equipamento experimental.....	34
4. Resultados experimentais	36
4.1 Amostras implantadas.....	36
4.2 Acumulação de danos de implantação estudada por RBS	38
4.2.1 Tratamento dos espectros de RBS.....	38
4.2.2 GaN implantado a RT e 0°	42
4.2.3 GaN implantado a RT e 10°	47
4.2.4 GaN implantado a 500 °C.....	50
4.2.5. Influência do tratamento térmico na recuperação de danos	50

4.3 XRD	52
4.3.1 Caracterização do a-GaN	52
4.3.2 Mapas no espaço recíproco	54
4.3.3 Difracção simétrica (2θ - ω).....	56
4.4 Catodoluminescência	58
5. Conclusões finais.....	63
Anexos 1: Detectores.....	64
Anexos 2: Publicação dos resultados deste trabalho	67
Referências	68

Glossário de símbolos e siglas

a-GaN	GaN crescido segundo o plano-a	
ADC	analog to digital coverter	Conversor de analógico para digital
ASL	Amorphous Surface Layer	Camada superficial amorfa
c-GaN	GaN crescido segundo o plano-c	
CL	Cathodoluminescence	Catodoluminescência
GaN	Gallium Nitride	Nitreto de Gálio
HVPE	Hydride Vapor Phase Epitaxy	
ITN	Instituto Tecnológico e Nuclear	
MBE	Molecular Beam Epitaxy	Epitaxia de feixe molecular
MCA	Multichannel Analyzer	Analisador multicanal
NDF	Nuno's Data Furnace	
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry	Espectrometria de retrodispersão de Rutherford
RE	Rare Earth	RE
RSM	Reciprocal Space Maps	Mapa no espaço recíproco
RT	Room Temperature (~ 300 K)	Temperatura ambiente (~ 300 K)
SEM	Scanning electron microscope	Microscópio Electrónico de Varrimento
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter	Paragem e Alcance de Iões na Matéria
XRD	X-ray diffraction	Difracção de Raios-X
χ_{\min}	Rendimento mínimo (do RBS)	
E_g	hiato de energia	
N_I	fluência de iões	
n_{dpa}	número de deslocamentos por átomo (a partir do código SRIM)	

Lista de figuras

Figura 1 Diagrama esquemático da estrutura cristalina wurtzite, mostrando os vários planos e direcções.	3
Figura 2 transições do Eu, e respectivos comprimentos de onda de emissão.	6
Figura 3 Resultado da simulação com o SRIM da distribuição em profundidade de Eu implantado a 300 keV em GaN.	8
Figura 4 Resultado da simulação no SRIM: um ião de Eu 300 keV (trajectória representada a vermelho) em GaN e a cascata de Ga e N (marcadas a azul e verde)	8
Figura 5 Poder de paragem do Eu em GaN, calculados com o SRIM	9
Figura 6 Esquema do implantador de iões existente na Unidade de Física e Aceleradores do ITN	10
Figura 7 Demonstração esquemática de uma colisão elástica de um ião por um núcleo de superfície	11
Figura 8 Representação esquemática dos ângulos sólidos para o cálculo da secção eficaz	13
Figura 9 Poder de paragem do ^4He em GaN, calculado com o SRIM	13
Figura 10 Demonstração esquemática de uma colisão elástica de um ião por um átomo a uma profundidade x .	14
Figura 11 Demonstração esquemática de uma análise em profundidade de um espectro de RBS.	15
Figura 12 Esquema da trajetória das partículas canalizadas	16
Figura 13 Espectros de RBS com partículas de ^4He com energia 2 MeV em a-GaN não implantado, com feixe ao longo de uma direcção aleatória e na direcção $[11\bar{2}0]$.	16
Figura 14 Variação das áreas nos espectros de RBS para vários varrimentos angulares, para a obtenção da direcção de canalização.	17
Figura 15 Variação dos espectros de RBS com partículas de $^4\text{He}^+$ a 2 MeV em GaN virgem variando o ângulo θ perto da direcção $[11\bar{2}0]$.	18
Figura 16 Variação do rendimento com o ângulo θ , definindo $\theta=0$ para χ_{\min}	18
Figura 17 Esquema simplificado do Acelerador “Van de Graaff”.	19
Figura 18 Corte esquemático da Fonte de iões.	20
Figura 19 Representação esquemática das linhas associadas ao acelerador Van de Graaff existente no ITN.	21
Figura 20 Esquema dos dois eixos de rotação usados no suporte das amostras montado na câmara de RBS	22
Figura 21 Diagrama dos componentes electrónicos necessários à detecção dos iões retrodispersos.	23
Figura 22 Derivação da Lei de Bragg usando a geometria da reflexão e aplicando trigonometria.	26
Figura 23 Ilustração da esfera de Ewald	27
Figura 24 Construção da rede recíproca em duas dimensões do plano (100) de uma rede fcc.	28
Figura 25 Representação dos eixos de rotação do goniómetro.	29
Figura 26 Representação dos diferentes varrimentos angulares no espaço recíproco. Mostra-se os mapas do espaço recíproco para duas reflexões, $10\bar{1}5$ (geometria assimétrica) e 0004 (geometria simétrica) para o caso de uma amostra c-GaN [47].	30

Figura 27 Representação das duas geometrias de difracção: simétrica e assimétrica.	30
Figura 28 Fotografia do difractómetro Bruker D8 Discover, existente no ITN.	31
Figura 29 Esquema das componentes principais do difractómetro D8 Discover existente no ITN.	31
Figura 30 Os processos de cátodo-excitação. O feixe de electrões (a) irá gerar pares electrão-lacuna no hospedeiro, e a energia de recombinação dos pares será transferida para os estados ligados do Eu. O feixe de electrões (b) irá bombardear directamente os centros de luminescência do Eu.	33
Figura 31 Profundidade de penetração de electrões em GaN, em função da energia.	34
Figura 32 Sistema experimental para a obtenção de imagens e espectros de CL	35
Figura 33 Esquema de montagem das amostras para implantação, as amostra A e B são de a-GaN e as amostras C e D são de c-GaN, as amostras B e D fazem um ângulo de 10° com A e C.	36
Figura 34 Esquema das componentes do forno tubular existente no ITN	37
Figura 35 Espectro de RBS aleatório após implantação com uma fluência requerida de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm ² a temperatura ambiente e com um ângulo de incidência de 10°.	38
Figura 36 Espectro de RBS aleatório após implantação com fluência requerida de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm ² , o rendimento de cada um dos constituintes está separado por cor.	39
Figura 37 Perfil de Eu obtido a partir do espectro de RBS, mostrado na Figura 36, valores obtidos do NDF	39
Figura 38 Perfil de Eu de a-GaN e c-GaN implantados com incidência normal e uma fluência de $2,4 \times 10^{15}$ Eu/cm ² a RT.	40
Figura 39 Definição das regiões de integração num espectro de RBS segundo uma direcção aleatória e na direcção [11 $\bar{2}$ 0] para uma fluência de $1,9 \times 10^{15}$ Eu/cm ² .	41
Figura 40 Perfil da concentração relativa de defeitos obtido dos espectros de RBS/C da Figura 39 recorrendo ao código DICADA. Também são incluídos os perfis de lacunas e de Eu obtidos pelo SRIM e NDF respectivamente.	41
Figura 41 Espectros de RBS alinhados segundo uma direcção aleatória e segundo a direcção [11 $\bar{2}$ 0], de a-GaN implantado numa gama de fluências de $0,1 \times 10^{15}$ a $4,6 \times 10^{15}$ Eu/cm ² . São marcadas as janelas do Ga e Eu, para a obtenção do rendimento mínimo e para a obtenção da fracção substitucional fs.	43
Figura 42 Rendimento mínimo na região B do Ga em função da fluência de Eu implantada em a-GaN.	43
Figura 43 Espectros de RBS alinhados numa direcção aleatória e segundo a direcção [0001], de c-GaN implantado numa gama de fluências de $0,1 \times 10^{15}$ a $4,2 \times 10^{15}$ Eu/cm ² . São marcadas as janelas do Ga e Eu, para a obtenção do rendimento mínimo.	44
Figura 44 Espectros de RBS numa direcção aleatória, e alinhado segundo a direcção [0001] para o c-GaN e na direcção [11 $\bar{2}$ 0] para o a-GaN não implantadas e implantado com fluência de 5×10^{15} Eu/cm ² .	44
Figura 45 Rendimento mínimo na região do Ga em função da fluência de Eu implantada em a e c-GaN.	45
Figura 46 Perfis das concentrações relativas de defeitos calculados a partir dos espectros de RBS/C apresentados na Figura 41.	45
Figura 47 Máximos da concentração relativa de defeitos para a região da superfície e do "bulk".	46
Figura 48 Densidade integrada de defeitos, na região do Ga, em função da fluência para amostras de a-GaN.	46

Figura 49 Espectros de RBS com o feixe numa direcção aleatória para a-GaN e c-GaN, implantadas a RT com 1×10^{15} Eu/cm ² , com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.	47
Figura 50 Espectros de RBS com o feixe numa direcção aleatória e espectros alinhados segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$ para o a-GaN e c-GaN respectivamente, implantadas a RT com 1×10^{15} Eu/cm ² , com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.	48
Figura 51 Máximo da concentração relativa de defeitos para amostras a-GaN e c-GaN na região B em função da fluência a RT, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.	48
Figura 52 densidade integral de defeitos na sub-rede do Ga em função da fluência de Eu.	49
Figura 53 Fracção substitucional do a-GaN e c-GaN na região do Ga em função da fluência a temperatura ambiente, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal a superfície e o feixe.	49
Figura 54 Espectros de RBS numa direcção aleatória e segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$, do a-GaN e c-GaN, respectivamente, implantado com fluências de $\sim 2 \times 10^{15}$ Eu/cm ² com uma inclinação de 0°.	50
Figura 55 Espectro de RBS numa direcção aleatória e alinhada segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$, do a-GaN e c-GaN, respectivamente, implantado com uma fluência de 2×10^{15} Eu/cm ² e após recozimento a 1000 °C por 20 min, e com fluxo de N ₂ .	51
Figura 56 Rendimento mínimo na região do Ga, para amostras de a-GaN e c-GaN, antes e depois do tratamento térmico	51
Figura 57 Intensidade, normalizadas, das reflexões do GaN e da Safira para um 2θ no intervalo de 64° a 74°.	52
Figura 58 Figuras polares em torno da reflexão $11\bar{2}2$ do a-GaN onde se pode ver a reflexão 1103 do plano-r da safira. Os pontos vermelhos mostram os polos do a-GaN e os azuis representam os polos da r-safira.	53
Figura 59 Dependência da FWHM no varrimento ω para a reflexão $11\bar{2}0$ com o ângulo azimutal.	54
Figura 60 Dependência da intensidade no varrimento ω para a reflexão $11\bar{2}0$ com o ângulo azimutal.	54
Figura 61 Mapas do espaço recíproco da reflexão simétrica $11\bar{2}0$ de uma amostra sem implantação (a) e implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15}$ Eu/cm ² (b).	55
Figura 62 Mapas do espaço recíproco das reflexões $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}2)$ e $(20\bar{2}0)$ de uma amostra sem implantação (a, b e c), implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15}$ Eu/cm ² (d, e e f) e depois do tratamento térmico (g, h e i).	56
Figura 63 Varrimentos 2θ- ω para a reflexão $11\bar{2}0$ medida com o eixo-c paralelo ao plano de dispersão de uma amostra não implantada, implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15}$ Eu/cm ² e depois sujeita ao tratamento térmico.	57
Figura 64 Varrimentos 2θ- ω para a reflexão $11\bar{2}0$ das amostras implantada e sujeitas ao tratamento térmico para diferentes fluências.	57
Figura 65 Distribuição das amostras no porta amostras para CL.	58
Figura 66 Intensidade de CL em função da região da amostra medida.	59
Figura 67 Espectro de CL para uma amostra de a-GaN, implantada com 2×10^{15} Eu/cm ² , é demarcada a região de interesse, correspondente as linhas de emissão de Eu.	59
Figura 68 Espectros de CL para amostra de a-GaN e c-GaN, implantada com 2×10^{15} Eu/cm ² .	60
Figura 69 Espectros de CL para amostras de a-GaN.	60

Figura 70 Integral da intensidade de CL em função da fluência implantada.	61
Figura 71 Espectros de CL para amostras de a-GaN realizados a RT e a 90 K.	61
Figura 72 Integral da intensidade de CL máxima em função da fluência implantada, obtido a 90 K.	62
Figura 73 Desenho das peças desenhadas e construídas para teste do detector fotodíodo.	64
Figura 74 Espectro de decaimento de uma fonte fina de ^{241}Am , com o detector fotodíodo.	65
Figura 75 Espectro de RBS, de um filme fino de Ouro sobre aço, adquirido com dois detectores distintos.	65
Figura 76 Desenho das peças desenhadas e construídas para suporte de dois detectores fotodíodo.	66

1. Introdução

O nitreto de gálio (GaN) e os semicondutores relacionados estão no centro de um dos mais importantes avanços em electrónica e optoelectrónica da última década. Desde o desenvolvimento dos primeiros dispositivos emissores de luz azul, (450 nm), baseados em GaN, por Shuji Nakamura, no início da década de 1990 [1], a atenção mundial voltou-se para os semicondutores compostos de nitretos. Com um brilho até 100 vezes mais intenso do que dispositivos emissores com base em SiC, os nitretos encontram aplicações em diversas áreas que vão desde semáforos a aplicações médicas. Presentemente, lasers violetas baseados em GaN são a base tecnológica da nova geração de armazenamento de dados ópticos e sistemas de entretenimento, como o sistema Blu-ray Disc. Esse novo formato permitiu aumentar a capacidade de armazenamento de informação num disco óptico de 4,7 Gb para cerca de 54 Gb (camada dupla) de informações num disco [2]. Encontram-se outras aplicações tecnologicamente relevantes de GaN nos domínios da electrónica rápida de alta temperatura e alta potência, sendo os transístores de electrões de alta mobilidade (HEMT) um exemplo de tais aplicações.

No entanto, a polarização e as dificuldades de crescimento de InGaN com uma elevada concentração de In impedem a concretização de emissores de luz eficientes no verde e vermelho[3]. Uma alternativa para obter emissão no visível “full colour”, é a dopagem com terras raras (RE). Devido à sua resistência aos danos por radiação, à sua estabilidade térmica e hiato largo directo, o GaN e materiais relacionados são hospedeiros adequados para a dopagem óptica por implantação iónica[4].

As terras-raras têm sido usadas como dopante em fósforos para produzir luminescência numa ampla gama de cores do espectro visível. A luminescência das RE tem origem nas transições electrónicas dentro da camada 4f. Esta está parcialmente preenchida, mas blindada por camadas exteriores totalmente preenchidas, resultando em linhas de emissão de luminescência finas com comprimentos de onda praticamente independente do material hospedeiro. Já o mesmo não se pode dizer da intensidade da luminescência. Os semicondutores clássicos, como Si e GaAs são caracterizados por hiatos de energia relativamente pequenos (1,1 e 1,4 eV). Tais materiais apresentam normalmente uma boa activação óptica das RE a baixas temperaturas. Porém, a temperaturas mais altas a luminescência é, muitas vezes, reduzida consideravelmente. Observa-se empiricamente que esta extinção térmica da luminescência das RE diminui com o aumento do hiato do semiconductor anfitrião [5]. Assim, com o seu hiato de banda larga directa ($E_g=3.510$ eV) [6], o GaN é um hospedeiro interessante para a dopagem óptica com RE.

Apesar do facto do GaN mostrar grande eficiência como hospedeiro para as RE, foram encontrados vários problemas na tentativa de optimização das propriedades do sistema óptico GaN-RE. As técnicas mais comuns para introduzir dopantes em semicondutores apresentam vantagens e desvantagens. A dopagem durante o crescimento, usando por exemplo epitaxia de feixe molecular, não permite controlar a distribuição lateral e, portanto, torna impossível a dopagem localizada. Além disso, a maior desvantagem deste método de dopagem é o limite de solubilidade do dopante no material hospedeiro. A implantação iónica permite resolver ambos os problemas. Podemos controlar a distribuição local do dopante e até mesmo introduzir mais de uma espécie dopante na mesma região, abrindo caminho para a mistura de cor. Outra grande vantagem desta técnica é o facto dos limites de solubilidade poderem ser superados. No entanto, a técnica de implantação iónica apresenta uma desvantagem

importante: os danos estruturais na rede cristalina introduzidos durante a implantação do dopante, prejudicam seriamente o desempenho óptico.

Um dos problemas encontrados na eficiência de emissão de LEDs convencionais de nitreto prende-se com a polarização espontânea e piezoelétrica ao longo do eixo-c na estrutura da wurtzite, especialmente para os comprimentos de onda longos (verde ao vermelho). No entanto, nos últimos anos apareceram no mercado filmes de GaN crescidos em direcções não-polares. As estruturas crescidas segundo direcções não-polares (plano-a ou plano-m) permitem evitar o problema da polarização, mas apresentam ainda uma eficiência de emissão baixa, especialmente para a luz vermelha. A dopagem de GaN com Európio (Eu) apresenta uma alternativa para a obtenção de emissão vermelha intensa e abre o caminho para a tecnologia “full-color” com base nos nitretos [7-9].

Ainda não foram efectuados estudos de implantação iónica nem de dopagem com RE nestes materiais inovadores, este será o objectivo do presente trabalho.

A implantação de c-GaN (crescido no plano-c) já foi estudado anteriormente [4, 10], sendo objectivo deste trabalho efectuar um estudo com o a-GaN (crescido no plano-a), comparar os processos de danificação causados durante a implantação iónica das terras-raras em c-GaN e a-GaN e estudar a activação óptica para melhorar a eficiência de emissão de luz. Podemos assim dizer que a força motriz para este trabalho de investigação, é o estudo estrutural de amostras de a-GaN implantadas com Eu em comparação directa com c-GaN e o relacionamento das propriedades estruturais e ópticas de Európio implantado em GaN, a fim de melhorar a emissão de luz característica.

2. Propriedades estruturais do Nitreto de Gálio

2.1 Estrutura cristalina do GaN

Existem duas estruturas cristalinas comuns para os nitretos do grupo III: a wurtzite e a blenda de zinco. A estrutura cristalina zinblende para nitretos do grupo III é obtida por crescimento epitaxial de filmes finos em substratos cúbicos, como Si e GaAs. A estrutura cristalina wurtzite, termodinamicamente estável para os substratos de GaN e AlN, tem uma célula unitária hexagonal e é caracterizada por duas constantes de rede, “ c ” e “ a ”, a célula unitária contém dois átomos de cada tipo e pertence ao grupo espacial $P6_3mc$. Para a estrutura wurtzite, a sequência de empilhamento para o plano (0001) é ABABABA na direcção [0001], onde A e B representam uma ligação anião-catião como Ga-N.

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da estrutura cristalina wurtzite, mostrando as direcções cristalográficas principais. No sistema cristalino hexagonal é usado um sistema de coordenadas com quatro-eixos para identificar os vários planos e direcções. Os quatro índices são os chamados índices de Miller-Bravais. Um plano é definido por quatro índices, ou seja, (hkil). Como os três vectores de base estão em planos com um ângulo de 120° entre si, temos que $-i = h + k$. Os planos da mesma família são identificados por permutações dos três primeiros índices, como no caso dos índices de Miller no sistema cúbico. De acordo com o sistema de índices de Miller, o plano-c é (0001), o plano-a ($11\bar{2}0$) e respectivas permutações, enquanto o plano-m é denotado pela família de planos ($1\bar{1}00$). Assim há dois planos-c, 6 planos-a e 6 planos-m, como se pode verificar na Figura 1. O plano-c é normal a qualquer um dos planos-a ou m, e podem-se encontrar sempre um par de planos-a e m, que são ortogonais entre si. O plano-c é um plano polar da estrutura cristalina wurtzite, ou seja, teremos sempre uma face de catiões ou uma face de aniões. Os planos-a e m, são não-polares, porque nesses planos, há um igual número de catiões e aniões. O diagrama esquemático da Figura 1 mostra a relação entre os planos a e c, assim como as várias direcções. O eixo c $\langle 0001 \rangle$, é normal ao plano-c, o eixo x, ao longo do eixo a $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, é normal ao plano-a [11].

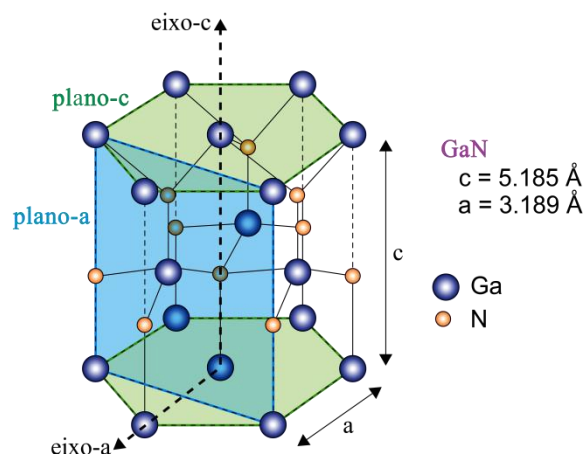


Figura 1 Diagrama esquemático da estrutura cristalina wurtzite, mostrando os vários planos e direcções.

Normalmente os filmes de GaN são obtidos por crescimento heteroepitaxial, ou seja, um processo de deposição epitaxial, em que um material é depositado numa estrutura e/ou substrato quimicamente distinto. As constantes de rede da camada crescida são geralmente

diferentes das do substrato. Esta diferença leva inevitavelmente ao aparecimento de tensões nos filmes por causa da incompatibilidade das constantes da rede e dos coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato. Até recentemente, as camadas de GaN foram crescidas principalmente na orientação do plano-c, em que a direcção de crescimento é ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$. A eficiência quântica das camadas activas, de um LED ou laser, baseadas no plano-c é teoricamente menor do que as crescidas ao longo de direcções não-polares, devido à presença de campos electrostáticos dentro das heteroestruturas. Estes campos são gerados pela descontinuidade da polarização espontânea e piezoeléctrica ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$. Para contornar esse problema, têm sido recentemente realizados estudos, com grande ênfase, no crescimento de filmes não-polares de GaN [12-19].

A tabela seguinte resume as principais características do GaN;

Tabela 1 Principais características do GaN [20]

Estrutura cristalina	Wurtzite
Grupo de simetria	$C_{2v}^4 P6_3mc$
Densidade (g/cm^3)	6,10
Densidade atómica (at/cm^3)	$8,77 \times 10^{22}$
Parâmetro de rede (Å)	a=3,189 c=5,185
Hiato de energia (eV)	3.510 [6] (directo)
Temperatura de Debye ($^{\circ}K$)	365 [21]

Ao longo deste trabalho, iremos discutir o efeito da implantação iónica nas propriedades estruturais e ópticas do a-GaN, crescido sobre o plano-r, $(1\bar{1}02)$, da safira, e comparar os resultados destes filmes de GaN não-polares com o c-GaN, crescido sobre o plano-c, (0001) , da safira. As amostras foram crescidas por epitaxia de fase vapor, com $\sim 3 \mu m$ de espessura, e foram adquiridos à empresa TDI (Oxford Instruments).

2.2 Implantação em GaN

O primeiro trabalho sobre implantação em GaN foi realizado por Pankove e Hutchby na década de 1970 [22]. Eles descreveram sobretudo as propriedades da fotoluminescência numa grande variedade de impurezas implantadas em GaN.

Tan e seus colaboradores [23] observaram que a implantação em amostras de GaN a baixas fluências ($\leq 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) e posteriormente recozidas até $1100 \text{ }^{\circ}C$, cria uma extensa rede de defeitos. Para fluências elevadas ($\geq 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) as implantações podem levar a amorfização. As camadas amorfas recristalizam na faixa de 800 a $1000 \text{ }^{\circ}C$ e formam material policristalino. A estas temperaturas, a pressão de equilíbrio do N para o GaN é muito alta, assim, é necessária uma protecção superficial para evitar a dissociação do GaN. A abordagem mais conveniente passa pelo uso de um encapsulamento de AlN, que pode ser removido selectivamente por etching após o recozimento. Esta técnica é particularmente atraente para o processamento de dispositivos de GaN na fabricação convencional, sem haver necessidade de fornos especializados de alta pressão.

Assim, ao contrário do que acontece na restante indústria dos semicondutores a implantação não está muito desenvolvida para a produção de dispositivos com base em semicondutores de banda larga. Apesar das adversidades impostas pela implantação, foram

relatados protótipos baseados em GaN de transístores de efeito de campo e LEDs utilizando este método [24], ou dopagem magnética para dispositivos de spintrónica com GaN recorrendo a implantação de iões de metais de transição ou de RE [25]. Foi também comunicada a dopagem óptica de iões de RE em nitretos [7].

Devidas às suas potencialidades, diversos grupos investigam a formação de danos de implantação em GaN e os seus efeitos nas propriedades dos materiais [26-28].

Os iões com energia de algumas centenas keV ao penetrarem em materiais, vão criar, em primeira ordem, danos por transferência de energia através de colisões nucleares (perda de energia nuclear). A cascata de colisão vai arrancar átomos de Ga e N, estes ao saírem das suas posições na rede criam lacunas, e vão ocupar posições intersticiais. A cascata cria danos que se mantem após a implantação. As excitações electrónicas devido à perda de energia electrónica, podem por exemplo, mudar o estado de carga de defeitos e influenciar a sua difusão e assim influenciar o número e distribuição dos defeitos mantidos depois da implantação. A difusão de defeitos depende fortemente da temperatura de implantação [29, 27, 26, 4, 30].

Uma das técnicas mais eficazes para estudo de danos por implantação é a microscopia electrónica de transmissão (TEM), visto permitir uma visualização directa de defeitos e a determinação da sua natureza. Outras técnicas, como a Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS)/ canalização (RBS/C), ou a difracção de raios-X (XRD), dispersão de Raman, espectroscopia óptica ou medidas eléctricas, entre outras, permitem determinar os efeitos da radiação na criação de defeitos estruturais, propriedades ópticas ou eléctricas nos materiais. Neste trabalho vamos usar preferencialmente o RBS/C, que permite a determinação das concentrações de defeitos com a profundidade e é utilizada por muitos grupos para investigar danos por implantação em GaN.

O GaN apresenta uma forte componente de recozimento dinâmico durante a implantação de uma grande variedade de espécies de iões, de energias e de temperaturas de implantação. O recozimento dinâmico provoca a recuperação do cristal durante a implantação pela recombinação de elementos intersticiais e lacunas, devido à recombinação de pares próximos, bem como a migração de defeitos de longo alcance. Estes efeitos são fortemente dependentes da temperatura de implantação e dos processos de ionização causados pela irradiação. Tais processos podem ser avaliados em medidas de RBS/C, visto levarem a um aumento não-linear da concentração de defeitos com a fluência de iões. Foram publicados limiares elevados de amorfização para o GaN, devidos a esta dinâmica de recozimento. O GaN amorfiza à temperatura ambiente e a temperaturas mais baixas, como por exemplo, implantado com Ar a 300 keV a 15 °K com uma fluência de 2×10^{16} at/cm² [30]. Mas a descrição dos processos envolvidos na formação e recuperação de danos durante a implantação continuam em debate [31].

2.3 RE

Os iões RE no estado 3+ são, se incorporados num cristal adequado, opticamente activos e revelam emissão de luz numa gama elevada de comprimentos de onda, incluindo no visível.

Favennec [32] mostrou que a extinção óptica dos tricatiões de RE (RE³⁺) aumenta com a temperatura e diminui com o hiato de energia do semiconductor. O hiato de energia do GaN permite a emissão de luz no visível e já foram realizadas dopagens de GaN com iões RE, quer por implantação ionica ou dopagem durante o crescimento, obtendo-se com sucesso a emissão

de luz vermelha (Eu, Pr), verde (Er, Tb) e azul (Tm) [33]. Recentemente surgiu o primeiro LED, que opera a baixa tensão, com base em GaN no qual foi realizado a dopagem com Eu durante o crescimento epitaxial [34]. Os resultados da implantação de RE em GaN foram revistos por K. Lorenz e colaboradores [7].

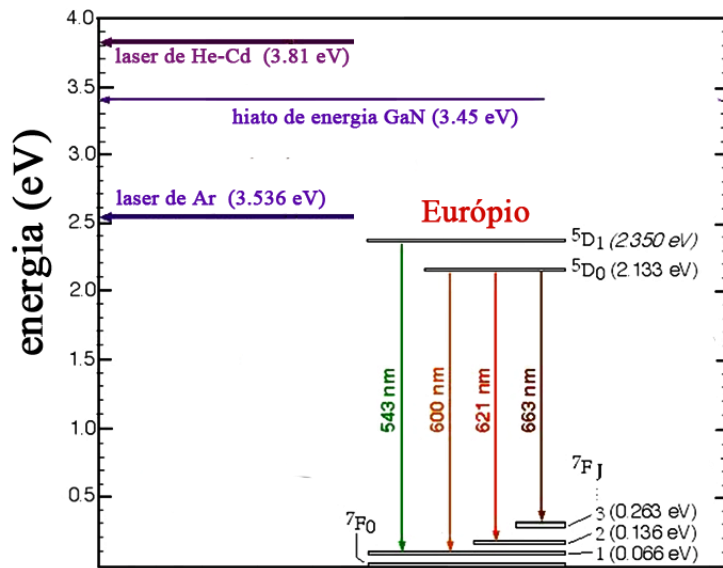


Figura 2 transições do Eu, e respectivos comprimentos de onda de emissão.

Os elementos designados de RE (RE) ou lantanídeos, constituem um grupo que vai do cério ao itérbio, estes só aparecem em estado sólido como dicatiões ou tricatiões.

Os electrões começam a preencher as camadas 4f dos elementos depois de lantânio (número atómico 57) na tabela periódica. A camada 4f nos RE^{3+} é blindada pelas camadas completamente preenchidas 5s e 5p exteriores. Como resultado, os níveis de energia 4f relacionados a RE por acoplamento L-S são sempre os mesmos. As transições darão origem a emissão radiativa ou não radiativa. A energia da emissão deve ser exactamente igual à diferença de energia entre os dois níveis de energia em que a transição ocorre. Além disso, os comprimentos de onda serão pouco afectados pela vizinhança [35]. A Figura 2 mostra as transições radiativas esperadas para o Eu e correspondentes comprimentos de onda de emissão.

3. Técnicas experimentais

3.1 Implantação Iónica

A dopagem de semicondutores com impurezas funcionais é essencial na ciência e tecnologia de semicondutores. Na fabricação de dispositivos electrónicos, a implantação iónica é uma das tecnologias melhor estabelecidas. Isto porque se consegue implantar qualquer elemento em qualquer semicondutor, com ou sem compatibilidade química, assim como também conseguimos controlar com grande precisão concentração e a distribuição desses iões no semicondutor, ajustando respectivamente, a fluência e energia dos iões implantados [36].

A implantação iónica consiste na geração de iões, que são acelerados por um potencial eléctrico e implantados no alvo com energias que variam de centenas de eV a MeV. Este processo induz modificações nas propriedades do sólido de duas formas distintas: pela alteração composicional, devido a introdução de impurezas (dopagem) ou ainda pela alteração estrutural, causada pela transferência de energia dos iões (projecteis) para o alvo.

A utilização de feixes de iões oferece a possibilidade de introduzir uma grande variedade de espécies atómicas, independente de factores termodinâmicos, tornando possível a obtenção de concentrações de impurezas e distribuições que, em muitos casos, não seriam possíveis por dopagem in-situ.

Visto estarmos a bombardear um material com iões, estes ao entrarem no material vão provocar danos na rede cristalina que terão de ser removidos posteriormente. Em particular no caso das RE os defeitos estruturais provocam recombinações não radiativas dos excitões e extinguem a activação óptica das RE. Um dos processos para remover estes danos, em particular o GaN, é o recozimento do material. Os efeitos do recozimento dependem fortemente do tipo e concentração do material implantado e dos danos causados na sua implantação. É esta dependência que torna tão relevante o estudo dos efeitos da implantação para a tecnologia.

3.1.1 Simulação de perfil dos iões e de danos de radiação por implantação

O perfil de Eu implantado a uma energia de 300 keV em GaN pode ser simulado, recorrendo ao programa SRIM [37]. Para tal necessitamos de fornecer os parâmetros de entrada ao programa, estes serão: o ião a ser implantado, assim como a sua energia e ângulo de incidência, dos elementos constituintes do filme, e a sua densidade. Após a simulação pode-se retirar o alcance médio dos iões da ordem dos 55nm como se pode ver na Figura 3, é também possível simular a cascata de danos produzida pela introdução de um ião acelerado na rede cristalina, conforme apresentado na Figura 4, pode-se obter os perfis de energia transferida por ionização ou por recuo nuclear, ou ainda os poderes de paragem do ião implantado, entre outras propriedades.

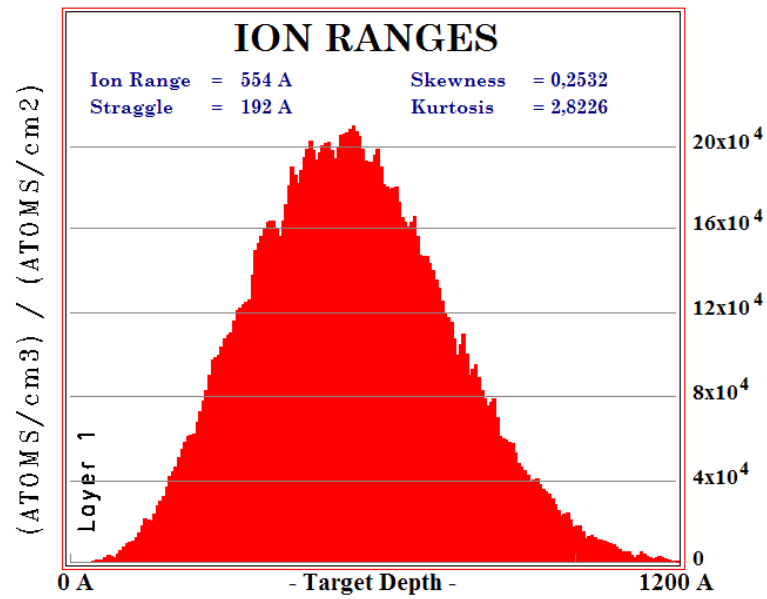


Figura 3 Resultado da simulação com o SRIM da distribuição em profundidade de Eu implantado a 300 keV em GaN.

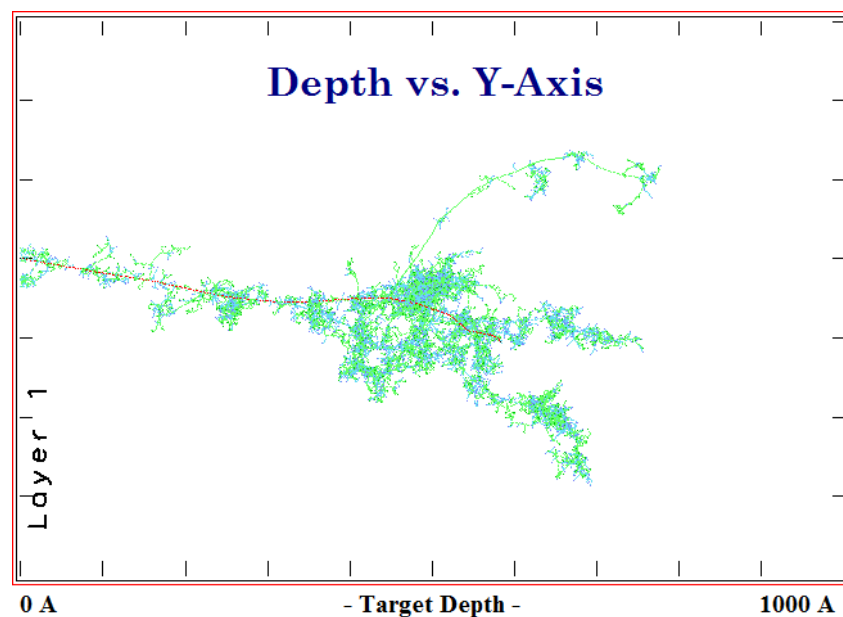


Figura 4 Resultado da simulação no SRIM: um ião de Eu 300 keV (trajectória representada a vermelho) em GaN e a cascata de Ga e N (marcadas a azul e verde)

Os iões incidentes num cristal perdem energia em dois mecanismos distintos; as colisões nucleares, nas quais é transferida energia aos núcleos do sólido iniciando uma cascata de colisões e as colisões electrónicas, nas quais a partícula excita ou ejecta electrões dos átomos do sólido.

A Figura 5 mostra a importância dos dois mecanismos de perda de energia pelos iões de Eu no GaN. Este gráfico mostra que, pelas energias típicas utilizadas para implantação iónica, os danos são maioritariamente provocados pelas colisões nucleares.

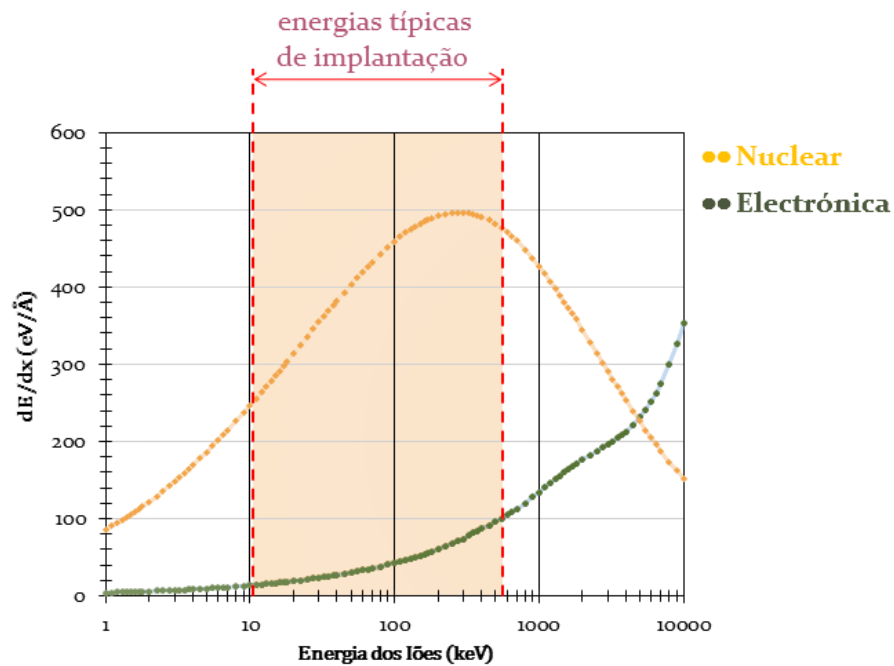


Figura 5 Poder de paragem do Eu em GaN, calculados com o SRIM

Em aplicações típicas, um feixe de iões dopantes é acelerado através de um potencial de 10-1000 kV. A dose de iões é definida como o número de iões implantados por cm^2 na amostra. O fluxo é expresso em unidades de A/cm^2 (ampere por centímetro quadrado). Sendo também usada a taxa de fluxo, dada em unidades de iões por s^{-1}cm^2 .

3.1.2 Implantador

A implantação iónica de Európio em Nitreto de Gálio foi realizada na Unidade de Física e Aceleradores (UFA) do ITN, com um implantador Danfysik, modelo 1090, cujo esquema é apresentado na Figura 6. A fonte de iões utilizada neste implantador é o modelo 921A High Current Source Ion ("Chordis"). Produz uma corrente de feixe estável até 10 mA na configuração utilizada para este estudo e uma tensão máxima de aceleração de 210 kV (50 kV na extracção e mais 160 kV no tubo do acelerador).

O magneto analisador é constituído por um magnete duplo de 90° com resolução de massa $M / \Delta M \approx 150$ a 250. O feixe é monitorizado por uma fenda analisadora e controlado remotamente permitindo assim o controlo da pureza elementar e isotópica do feixe. O feixe pode ser focado por meio de um tripleto de quadrupolos magnéticos com diâmetro entre 10 a 20 mm no alvo, ou pode ser desfocado para maiores dimensões (por exemplo, 100 mm de diâmetro), a fim de minimizar a carga instantânea na superfície da amostra.

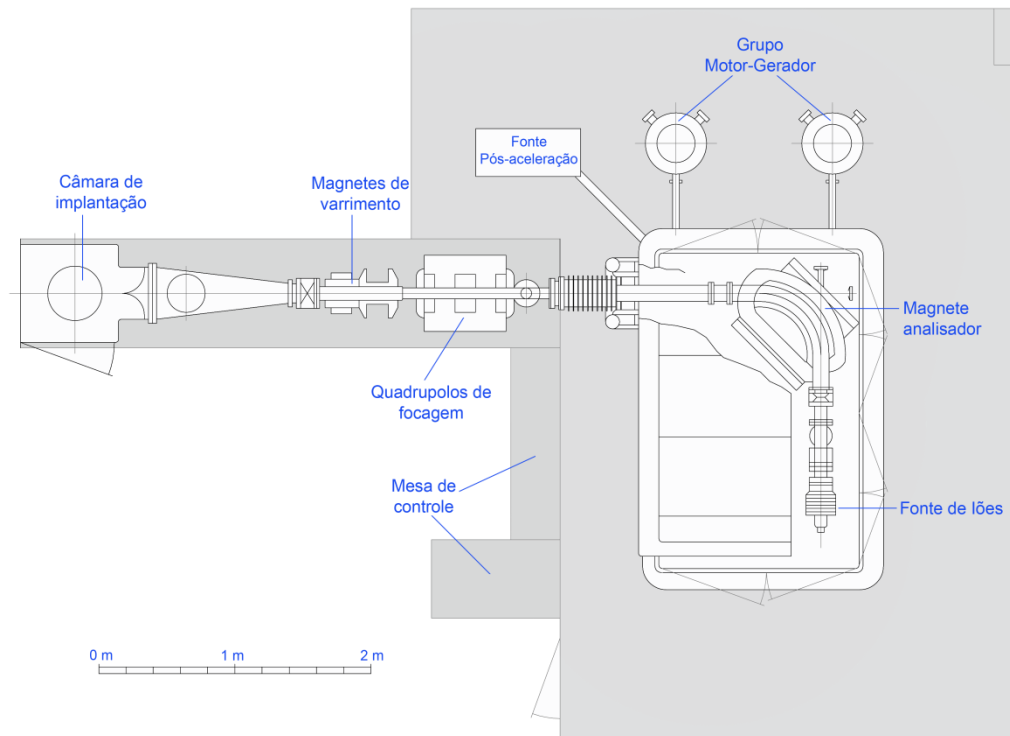


Figura 6 Esquema do implantador de iões existente na Unidade de Física e Aceleradores do ITN

As amostras são colocadas na câmara de implantação, montadas num porta alvos metálico grande (para melhor dissipação do calor), com dois eixos de rotação e que pode ser girado em duas direcções perpendiculares. Para implantações em direcções aleatórias, o porta alvos foi inclinado cerca de 10° , para minimizar a canalização. Para as restantes implantações, o porta alvos foi colocado a cerca de 0° , para maximizar a canalização. A pressão na câmara de implantação permaneceu sempre abaixo de 10^{-4} Pa durante a implantação.

3.2 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford

Para a análise estrutural das várias amostras produzidas para este trabalho, foi utilizada a técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS). Esta técnica permitiu a determinação da fluência de Európio imediatamente após a implantação, bem como o estudo dos perfis de concentração em profundidade. Em conjunto com a canalização iónica, esta técnica é também utilizada para determinar o perfil de defeitos de implantação bem como a localização do Eu na rede de GaN.

Esta técnica baseia-se na conhecida experiência de Geiger e Marsden (1909) na qual foi observada a retrodispersão de partículas α por folhas de Ouro. Estas observações levaram Rutherford a propor um novo modelo para o átomo (1911).

A descoberta da canalização iónica, o desenvolvimento dos aceleradores na década de 60 e o facto de ser uma das técnicas de fácil compreensão, pelo facto de se basear na dispersão elástica num campo de forças central e de não precisar de padrões para efectuar a análise, tornaram a técnica de RBS numa das técnicas mais utilizadas no estudo de materiais.

3.2.1 Princípios básicos

Esta técnica é actualmente muito utilizada no estudo das camadas superficiais de diversos materiais sólidos. Quando se faz incidir um feixe monoenergético de iões de He positivos num sólido, parte destes sofrem grandes alterações na sua trajectória e energia, sendo retrodispersos logo na superfície. A maioria dos iões entra no material e perde energia através de excitações electrónicas, devido às sucessivas colisões com os electrões da amostra em análise. Existe ainda a perda de energia através de colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos dos átomos, mas no RBS só estamos interessados nos iões que fazem apenas uma colisão com um núcleo, os que fazem 2 ou 3 colisões só contribuem para o fundo e não são desejáveis.

Apesar de haver bombardeamento de uma superfície, não se verifica uma ejeção significativa de átomos da amostra durante o processo; razão pela qual se pode considerar o RBS como uma técnica não destrutiva. O estudo relativo à composição da amostra é obtido a partir da análise das partículas dispersas segundo ângulos superiores a 90° , em relação à direcção de incidência; tendo como ponto de partida as diferenças de energia devidas às sucessivas colisões.

São aqui apresentados apenas os princípios mais básicos da técnica. Pode-se encontrar uma descrição mais detalhada em textos clássicos, por exemplo, a [38]

Factor cinemático

Fazendo incidir um feixe monoenergético de iões positivos (He^+) num sólido, parte destes colidem com os núcleos da superfície e sofrem grandes alterações na sua trajectória e energia, Figura 7.

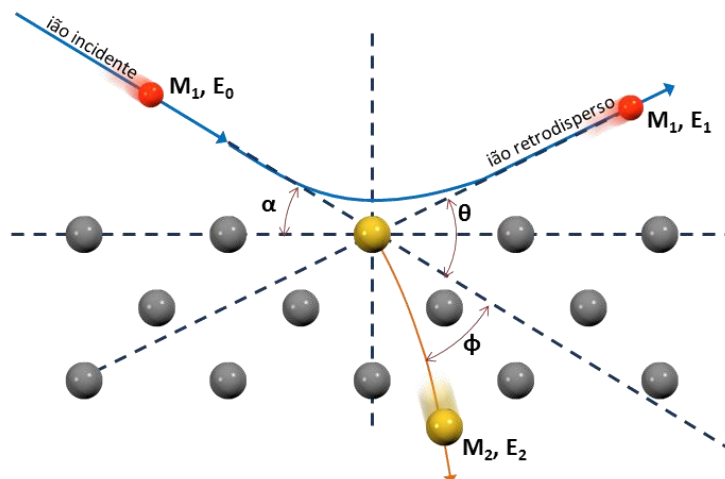


Figura 7 Demonstração esquemática de uma colisão elástica de um ião por um núcleo de superfície

A caracterização pela técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS) baseia-se na dispersão elástica num campo de forças central. Um ião com massa M_1 e energia cinética E_0 , (velocidade v_0), incide com um ângulo α num átomo-alvo com massa M_2 . O ião é retrodisperso com um ângulo θ em relação à direcção incidente, transferindo energia cinética para o núcleo-alvo durante a colisão. O ião retrodisperso possui uma energia cinética E_1 ,

(velocidade v_1), o átomo-alvo recua com uma energia cinética E_2 , (velocidade v_2), e um ângulo ϕ em relação à direcção incidente.

O factor cinemático é derivado considerando a colisão elástica de um ião por um átomo de superfície. Para tal utiliza-se a conservação de energia,

$$M_1 v_0^2 = M_1 v_1^2 + M_2 v_2^2 \quad (1)$$

a conservação do momento paralelo à direcção de incidência, expresso por:

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos\theta + M_2 v_2 \cos\phi \quad (2)$$

e o momento perpendicular à direcção de incidência, dado por:

$$0 = M_1 v_1 \sin\theta - M_2 v_2 \sin\phi \quad (3)$$

A partir destas três equações obtemos a relação entre a velocidade de incidência e de dispersão do ião:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{-\cos\theta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta}}{\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)} \quad (4)$$

A energia de retrodispersão correspondente é calculada recorrendo a expressão para o factor cinemático, que é a razão das energias de incidência e de retrodispersão, $K = \frac{E_1}{E_0}$ ou $K = \frac{M_1 v_1^2}{M_1 v_0^2}$, então:

$$K = \left[\frac{-\cos\theta \pm \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\theta}}{\left(1 + \frac{M_2}{M_1}\right)} \right]^2 \quad (5)$$

Usualmente a equação é rearranjada e considera-se que $M_1 \gg M_2$, fica assim:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{(M_2^2)^2 - M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (6)$$

Notar que este factor só depende do ângulo, das massas da partícula incidente e do material em questão. Estas expressões permitem-nos determinar a massa do núcleo dispersor e consequentemente identificá-lo, bastando para isso determinar a energia das partículas retrodispersas numa dada direcção.

Secção eficaz diferencial

A secção eficaz de dispersão $\sigma(\theta)$ dá-nos a probabilidade de uma partícula incidente ser dispersa segundo um ângulo θ , como representado na Figura 8. Na prática queremos saber a quantidade de partículas, Y , que chegam a um detector, caracterizado por um ângulo sólido Ω , esse numero é dado por:

$$Y = \sigma(\theta)\Omega Q N_s \quad (6)$$

Onde Q é o numero de partículas incidentes e N_s é o numero de átomos por cm^2 do filme.

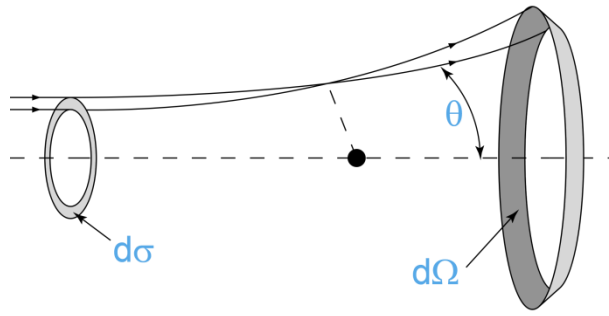


Figura 8 Representação esquemática dos ângulos sólidos para o cálculo da secção eficaz

No caso do RBS, a secção eficaz pode ser aproximada pela expressão da secção eficaz de Rutherford:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (7)$$

Podemos observar que a secção eficaz depende quadraticamente do número atómico do elemento dispersor Z_2 e inversamente com o quadrado da energia do ião incidente. Por outras palavras, iremos ter um maior número de partículas dispersas para elementos mais pesados. Se quisermos aumentar o rendimento, podemos diminuir a energia.

Outro factor importante, é o ângulo de detecção, quanto mais próximo o detector estiver de 180° , mais partículas retrodispersas serão detectadas. Este é a razão principal para a maioria das configurações de detecção terem preferivelmente detectores próximos de 180° em relação ao feixe incidente.

Secção eficaz de paragem

A maioria dos iões não são retrodispersos em átomos de superfície, mas sim em átomos no interior da amostra. Saber a profundidade dos átomos dispersores é uma das maiores vantagens do RBS.

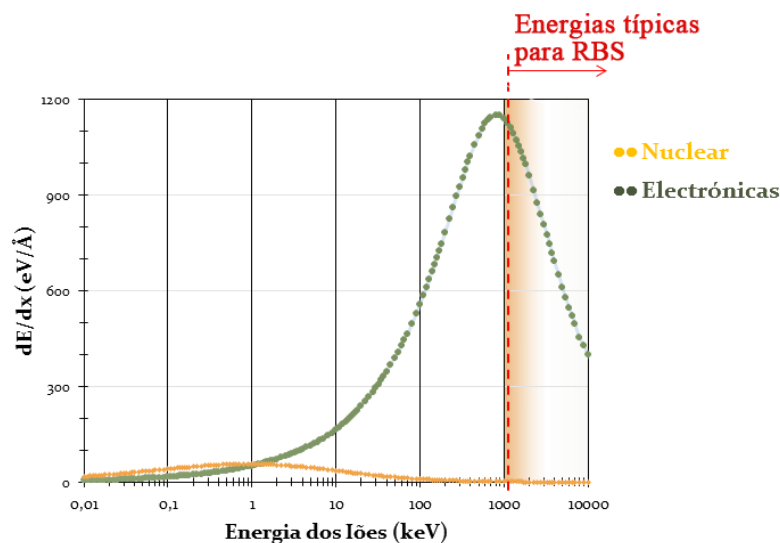


Figura 9 Poder de paragem do ^4He em GaN, calculado com o SRIM

Os iões ao entrarem no material vão perder energia através de interacções electrónicas e nucleares com os electrões e núcleos do alvo. A quantidade de energia perdida por cada uma dessas interacções pode ser obtida recorrendo ao programa SRIM [37].

Observando a Figura 9 podemos ver que para energias superiores a 1000 keV o poder de paragem nuclear é insignificante na maior parte do trajecto no interior do material, assim podemos escrever que a uma determinada profundidade x do material, o ião incidente terá uma energia

$$E' = E_0 - \int_0^{x/\cos\alpha} \frac{dE}{dx} dx \quad (8)$$

onde α é o ângulo de incidência e $\frac{dE}{dx}$ é o poder de paragem electrónico.

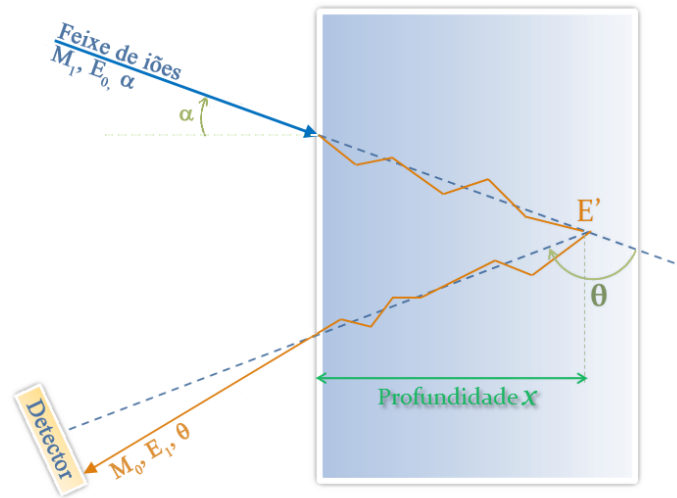


Figura 10 Demonstração esquemática de uma colisão elástica de um ião por um átomo a uma profundidade x .

A Figura 10 representa a trajetória de um ião no interior do material, até este colidir elasticamente com um núcleo do material e o seu trajecto de saída após a colisão. Como a técnica de RBS é uma análise para camadas superficiais, vamos considerar que a taxa de perda de energia dentro do material é constante. Assim sendo a expressão anterior fica com a forma,

$$E' = E_0 - \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \frac{x}{\cos\alpha} \quad (9)$$

Os valores de $\frac{dE}{dx}$ estão tabelados em vários livros [37, 39], ou podem ser obtidos pelo SRIM.

A diferença de energia ΔE entre um ião disperso à superfície e a uma profundidade x , é assim dada por

$$\Delta E = K \Delta E_{in} + \Delta E_{out} \quad (10)$$

Calculando os valores de diferença de energia de entrada ΔE_{in} e de saída ΔE_{out} a partir da Eq. 9, obtemos,

$$\Delta E = \left(\frac{K}{\cos\alpha} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} - \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{dE}{dx} \Big|_{kE_0} \right) x \quad (11)$$

Podemos condensar a equação,

$$\Delta E = [S]x \quad (12)$$

onde

$$[S] = \left(\frac{K}{\cos\theta_0} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} - \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{dE}{dx} \Big|_{kE_0} \right) \quad (13)$$

Assim, de acordo com a Eq. 12, se determinarmos experimentalmente a diferença em energia sabemos a profundidade a que ocorreu a colisão.

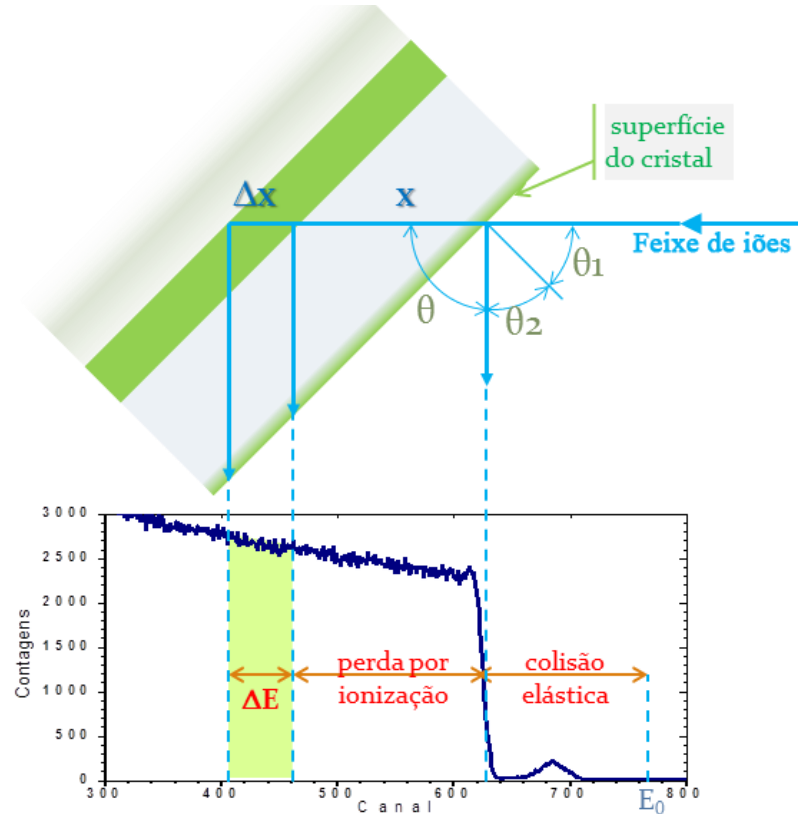


Figura 11 Demonstração esquemática de uma análise em profundidade de um espectro de RBS.

Utilizando esta relação, podemos estabelecer uma escala de profundidade a partir da energia das partículas retrodispersas. Na Figura 11 apresenta-se uma representação esquemática entre a profundidade a que ocorre a dispersão no material e a sua localização no espectro de RBS. Podemos observar que quanto mais no interior do cristal for a colisão menor vai ser a energia no espectro.

3.2.2 Canalização iónica

Conceitos básicos

Uma variante do RBS é a canalização iónica. É particularmente útil para a caracterização de materiais monocristalinos, pois dá informações sobre a sua qualidade cristalina [40]. Além disso, pode ser determinado o local na rede cristalina onde se encontram os dopantes. Para entender o conceito desta técnica, olhemos para a Figura 12. A partícula incidente é guiada por meio de interações de pequeno ângulo ao longo dos canais formados por fileiras de átomos ou planos no cristal. O tipo mais comum de canalização é a canalização chamada axial onde um feixe de partículas é alinhado e guiado através do eixo principal de um cristal.

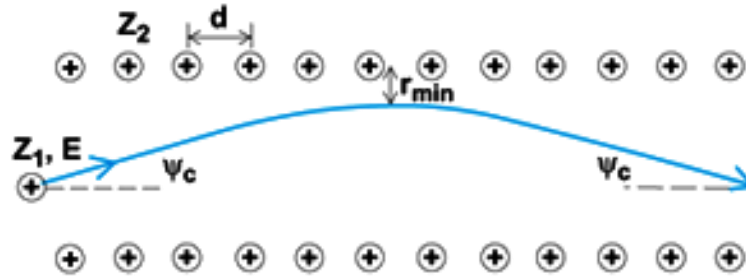


Figura 12 Esquema da trajetória das partículas canalizadas

A partícula é guiada pelo potencial eléctrico criado pelo alinhamento estrutural de longo alcance dos núcleos dos átomos. No caso mais simples este potencial é considerado como um potencial contínuo de Coulomb. A canalização depende muito da direcção do feixe de partículas em relação ao eixo do cristal. O mesmo é dizer que, depende do ângulo de incidência do feixe de partículas. Neste sentido, um dos conceitos mais importantes na canalização está definida: o ângulo crítico (Ψ_c), este é o ângulo acima do qual a canalização de partículas não é possível.

Mesmo no caso de um feixe de partículas perfeitamente alinhado com o eixo de um cristal “perfeito”, há sempre uma fracção de partículas incidentes que são retrodispersas, as que incidem directamente nas linhas atómicas. O rendimento mínimo χ_{min} para um cristal perfeito é dado por [41],

$$\chi_{min} = (\pi r_{min}^2) / A = \pi r_{min}^2 n d \quad (15)$$

onde πr_{min}^2 é a área de impacto em torno da linha atómica (a partícula têm de se manter a uma distancia mínima r_{min} da linha atómica ou será dispersa) e $A = 1/(nd)$ é a área superficial por linha atómica (n é a densidade atómica e d é a distância entre os átomos na linha).

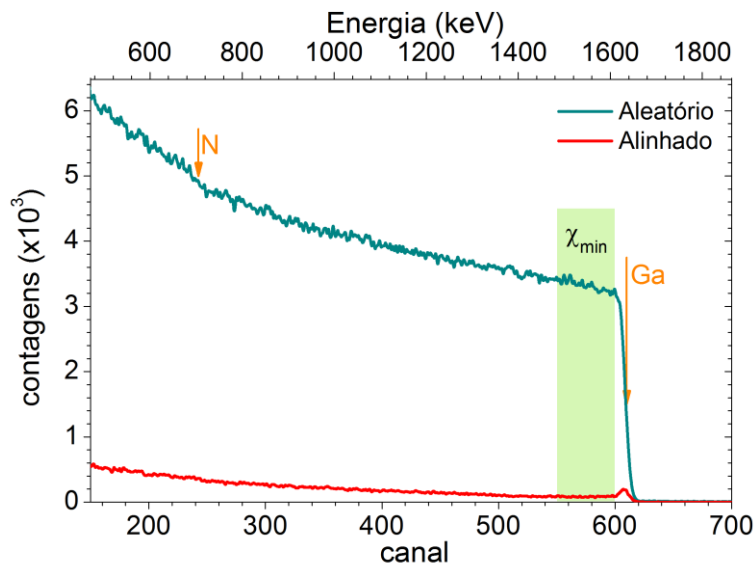


Figura 13 Espectros de RBS com partículas de ^4He com energia 2 MeV em a-GaN não implantado, com feixe ao longo de uma direcção aleatória e na direcção $[11\bar{2}0]$.

Fez-se uma adaptação do conceito de χ_{min} do cristal perfeito para o cristal real, e o que se mede. O χ_{min} é derivado da razão de um espectro em modo de canalização por um segundo numa direcção aleatória. É calculado usando uma pequena zona perto do pico de superfície, como a representada na Figura 13.

$$\chi_{min} = A_a / A_r \quad (15)$$

sendo A_a e A_r , as áreas dos espectros alinhado e random (aleatório), respectivamente. Valores típicos de χ_{min} para nitretos variam entre 1% e 5%, quanto mais baixo este valor maior a qualidade cristalina.

Na Figura 13, estão representados dois espectros RBS, um ao longo de uma direcção de não canalização (aleatória) e numa direcção de canalização ($[11\bar{2}0]$, neste caso). É clara a diferença entre os rendimentos destes dois espectros reforçando o facto de que quando o feixe é perfeitamente alinhado ao longo de uma direcção axial o número de partículas retrodispersas é consideravelmente menor.

No caso de amostras implantadas os defeitos criados na zona implantada aumentam o número de partículas retrodispersas e directamente o rendimento no espectro alinhado, tornando assim o rendimento mínimo uma maneira de quantificar os danos da implantação.

Orientação do cristal

A direcção de canalização é encontrada por meio de espectros de RBS, alinhando o ângulo do feixe incidente com um dos eixos principais da rede cristalina. Nos espectros de RBS são registadas as áreas numa região do espectro em função do ângulo de incidência do feixe. São feitos vários varrimentos angulares em torno do valor esperado de modo a minimizar o número de contagens obtido nessas áreas. Um exemplo do processo é: realizar um primeiro varrimento em ϕ para encontrar um plano, um segundo varrimento em θ ao longo do plano encontrado para encontrar o eixo e um último varrimento em ϕ para confirmar a posição certa do plano, este processo é representado na Figura 14.

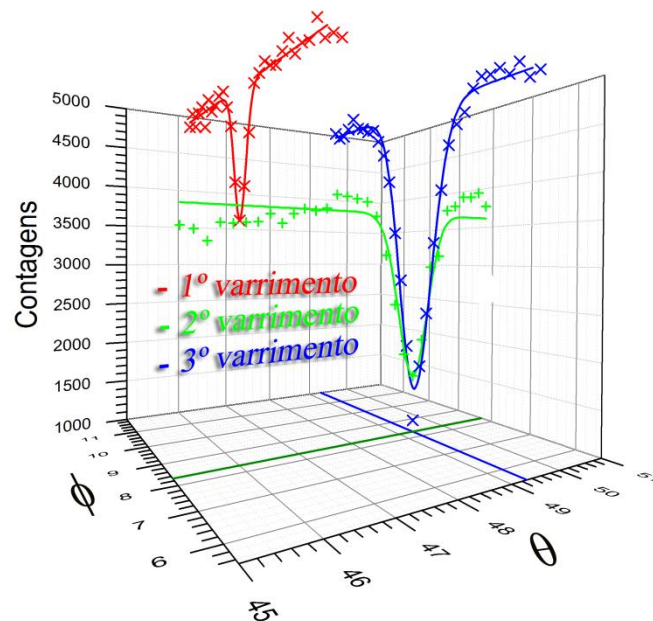


Figura 14 Variação das áreas nos espectros de RBS para vários varrimentos angulares, para a obtenção da direcção de canalização.

Em seguida o espectro alinhado é acumulado na posição (θ , ϕ) encontrada. Para o espectro na direcção aleatória, a amostra é inclinada por 5° e rodada em ϕ durante a medida. Os espectros na direcção de canalização e aleatória são adquiridos para a mesma quantidade de carga, depositada na amostra, no nosso caso foram adquiridos espectro com $5 \mu\text{c}$.

Para a orientação da amostra só se registam as áreas dos espectros, sendo guardado o espectro para os valores angulares para os quais o número de partículas retrodispersas é menor. Porém este processo pode ser também usado para localização dos átomos na rede, nesse caso são guardados todos os espectros, e feito tratamento das áreas para elementos específicos, tal medição é mostrada na Figura 15 para uma amostra virgem (amostra não implantada) de GaN.

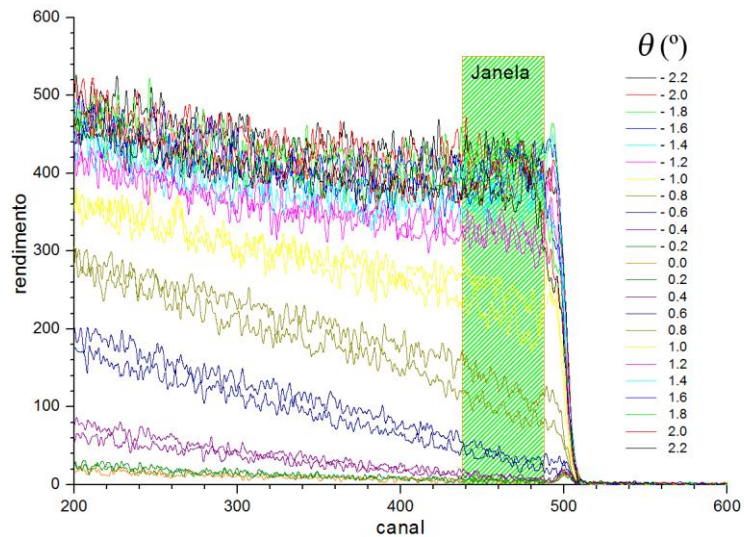


Figura 15 Variação dos espectros de RBS com partículas de $^4\text{He}^+$ a 2 MeV em GaN virgem variando o ângulo θ perto da direcção [1120].

Em termos práticos, é feito um conjunto de espectros de RBS como representado na Figura 15, variando o ângulo entre a direcção do feixe e a direcção do cristal pretendida. O resultado da área normalizada na janela indicada na Figura 15 em função do ângulo de incidência é representado na Figura 16, este processo designa-se por varrimento angular.

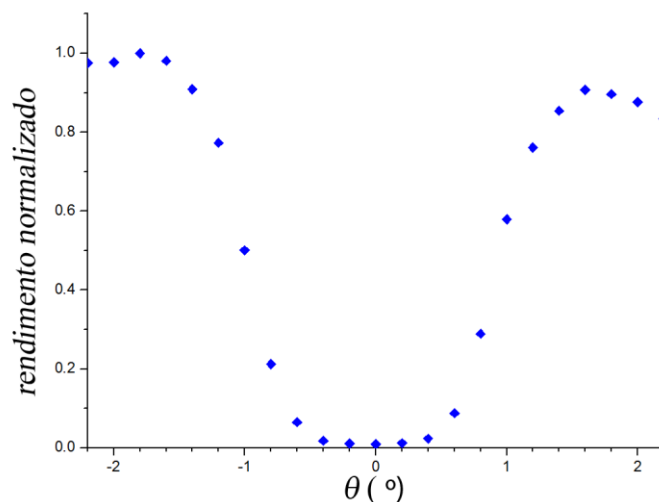


Figura 16 Variação do rendimento com o ângulo θ , definindo $\theta=0$ para χ_{min}

Com a canalização é também possível identificar o local na rede das impurezas em cristais monocristalinos, isso é efectuado colocando janelas na região do espectro correspondente à impureza pretendida e observando como varia o seu comportamento com respeito ao filme.

3.2.3 Equipamento experimental

Acelerador de Van de Graaff

O acelerador “*Van de Graaff*” está instalado no laboratório de feixes de iões do ITN. Trata-se de um Modelo AN-2500 Type-A, fabricado pela “*High Voltage Engineering Europe*”. É um acelerador electrostático horizontal, com capacidade para atingir tensões no terminal da ordem dos 3MV. O acelerador encontra-se dentro de um cilindro metálico (denominado de tanque) que é pressurizado com uma mistura de dois gases em igual proporção, o hexafluoreto de enxofre (SF_6) e o azoto (N_2), cuja função é de isolamento eléctrico (evitar descargas entre o terminal e o tanque). Com este acelerador podem ser produzidos feixes de Hidrogénio (H^+) e Hélio (He^+) ionizados.

Em aplicações de Física Nuclear as linhas e câmaras encontram-se normalmente a pressões inferiores à pressão atmosférica, para evitar dispersão do feixe de iões ou mesmo a supressão das partículas na colisão com moléculas de ar. Estas pressões são normalmente inferiores a $2 \cdot 10^{-6}$ mbar (será usada a notação em mbar, uma vez que os aparelhos de medida usados vêm escalados nesta unidade). Aumentando o vazio reduzimos significativamente a dispersão dos iões pelas moléculas de ar aumentando assim a vida média do feixe. A pressão medida no tubo acelerador aquando da aceleração do feixe é da ordem dos 10^{-6} mbar.

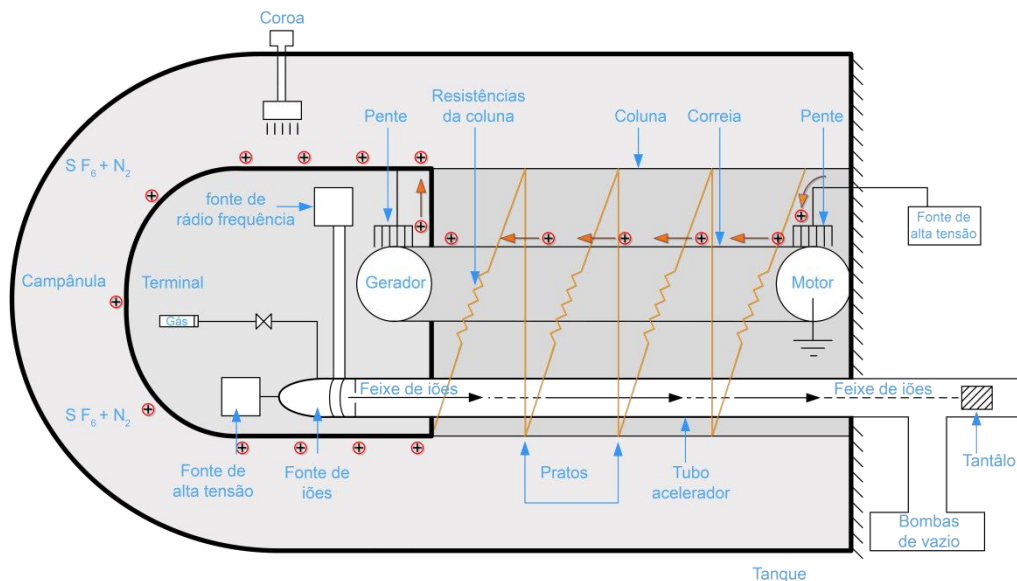


Figura 17 Esquema simplificado do Acelerador “*Van de Graaff*”.

Na Figura 17 encontram-se esquematizados alguns dos componentes que constituem um acelerador “*Van de Graaff*”. Entre eles é necessário referir a importância da coluna que tem como função manter a estabilidade eléctrica e mecânica do terminal, estabelecer um campo eléctrico para aceleração dos iões e envolver o tubo acelerador de vidro, que é mantido em vazio.

A fonte de alta tensão, também designada por fonte de carga na correia, tem como função injectar cargas na superfície da correia. A fonte de alta tensão está colocada no potencial de referência, as cargas são debitadas na correia e recolhidas no terminal por fricção através de pentes electrostáticos. O transporte das cargas permite colocar no terminal uma tensão

positiva da ordem de alguns MV muito superior à fonte de alta tensão que é da ordem de alguns kV. Por sua vez, o movimento da correia vai accionar o gerador que tem como função alimentar a electrónica localizada no terminal a uma tensão muito elevada.

A diferença de potencial, que se estabelece do terminal para a terra, é usada posteriormente para acelerar os iões produzidos numa fonte de iões colocada no terminal. Esta diferença de potencial é constante, dependendo dos parâmetros de controlo da máquina, e é aplicada de forma uniforme do terminal para a terra. Isto consegue-se através de uma cadeia resistiva que forma um divisor resistivo que se encontra no interior da coluna. A Figura 17 mostra a constituição do acelerador.

A tensão do terminal depende do balanço entre o número de cargas que aí são depositadas e do número de cargas que são retiradas, de acordo com a lei de conservação da carga. Uma das formas de controlar esta tensão é a partir da corrente de fugas para o potencial da terra devido ao acoplamento capacitivo entre os dois potenciais. Considerando este último, esta corrente é praticamente desprezável menos num dos dispositivos de controlo que se denomina de coroa. A coroa é constituída por um braço móvel com uma extremidade voltada para o terminal, na qual estão colocadas pequenas agulhas. Quando a tensão no terminal é constante, a corrente de coroa vai depender da distância entre a coroa e o terminal. É possível realizar um movimento de aproximação (coroa “*In*”) ou de afastamento (coroa “*Out*”) da coroa através um motor existente no exterior do tanque. Com isto consegue-se regular a corrente de coroa, isto é, a corrente de fugas entre o terminal e o potencial da terra.

Variando o afastamento entre a coroa e o terminal, consegue-se controlar a amplitude da tensão no terminal. A corrente de coroa é utilizada também para estabilização da tensão do terminal.

A fonte de iões está colocada dentro do terminal, bem como todos os componentes de controlo.

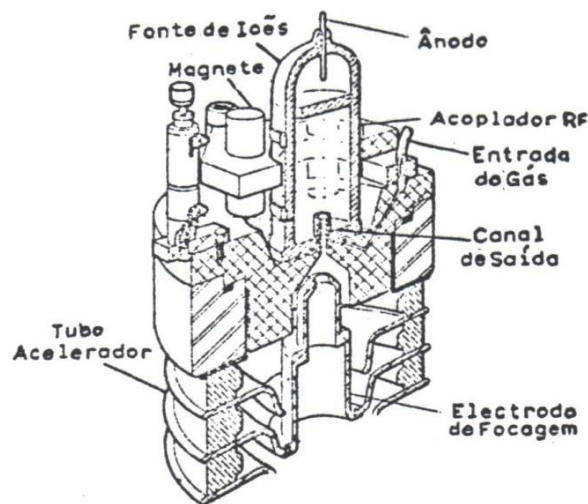


Figura 18 Corte esquemático da Fonte de iões.

Para acender a fonte de iões (i.e. produzir um plasma) é necessário injectarmos gás no seu interior, o que provoca um aumento do valor obtido na leitura do vazio, uma vez que esse gás entra no tubo acelerador. Para manter a fonte acesa e o feixe estável, a leitura do vazio deve situar-se entre $[4 \times 10^{-6} - 10^{-5}]$ mbar. A ionização do gás dentro da fonte de iões é realizada tendo por base uma antena de Rádio Frequência que funciona a 100 MHz, com uma potência de 60 W e que está localizada dentro do terminal. O gás encontra-se em quatro garrafas, sendo duas de He e duas de H. O gás é injectado por acção de válvulas, termo-mecânicas, de modo a criar um plasma na fonte de iões junto a qual irá ficar confinado.

Uma vez ionizado o gás dentro da fonte, os iões são extraídos por intermédio da aplicação de um campo eléctrico que é criado entre os extremos da fonte por aplicação de uma alta-tensão (aproximadamente 2 kV) entre o terminal do ânodo e a saída da fonte.

Após passar pelo tubo acelerador, o feixe de iões passa por um colimador circular isolado electricamente (denominado de íris) com um diâmetro de aproximadamente 3 cm. Um amperímetro ligado ao colimador, verifica a dispersão do feixe. Considera-se o feixe focado quando a corrente da íris é aproximadamente zero.

Após passar pelo colimador circular, o feixe de iões é controlado num anteparo colocado no seu caminho (denominado de Tântalo, devido ao material de que é feito). O Tântalo é um material de alto ponto de fusão, ou seja, resistente ao aquecimento e é um bom condutor, este alvo está ligado a um amperímetro que tem como função medir a corrente do feixe de iões.

A leitura da corrente do alvo de tântalo permite ao utilizador saber se o feixe está realmente focado. Quando se varia a focagem, a leitura da corrente do tântalo varia. O utilizador sabe que o feixe está focado quando a corrente medida no tântalo é máxima.

Sistema de focagem

O feixe gerado no acelerador pode ser direccionado para três linhas Figura 19, designadas por RBS, PIXE e microsonda, através da deflexão magnética num magneto à saída do acelerador, ajustando a intensidade e direcção do campo do magnete deflector, o campo magnético é medido por uma sonda magnética (NMR probe).

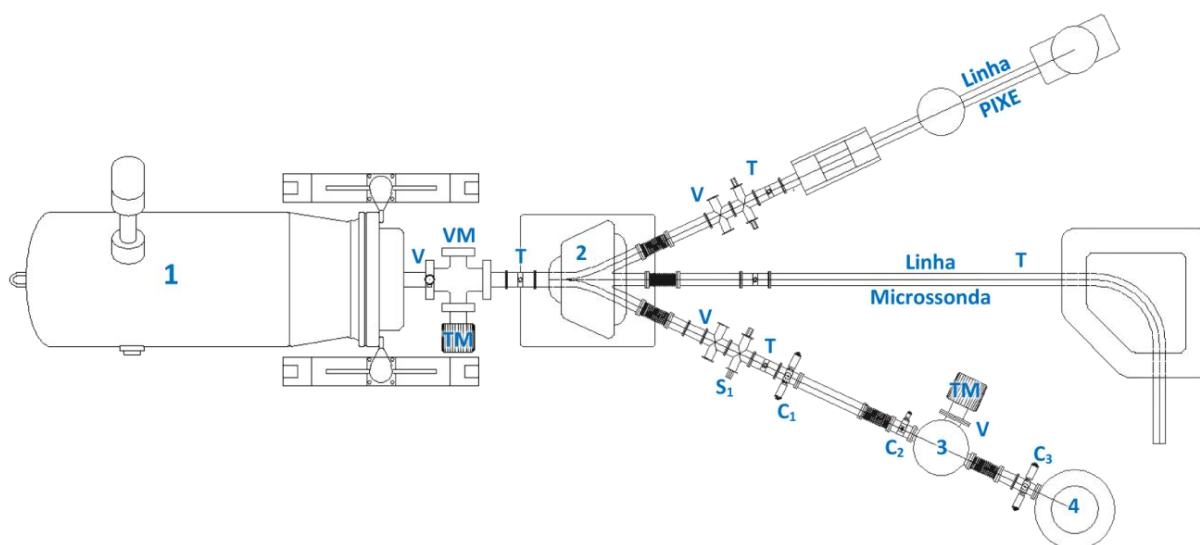


Figura 19 Representação esquemática das linhas associadas ao acelerador Van de Graaff existente no ITN. [1 – Acelerador Van de Graaff; 2 – magnete 25° (deflector); 3, 4 – Câmaras experimentais de RBS; V – válvulas de vácuo; TM – Bomba de vácuo turbomolecular; S1 – slits de estabilização; C1, C2, C3 – colimadores do feixe; VM – Manómetro; T – Interceptor de feixe.]

As componentes mais importantes do sistema experimental são representadas na Figura 19. As “*Slit*” são peças idênticas aos alvos de tântalo, colocadas uma em cada lado da linha, frente a frente, de modo a que o feixe passe pelo meio, mas incidindo ligeiramente em ambas. O seu objectivo é obter em cada uma corrente proporcional ao desvio lateral do feixe, sendo esta corrente realimentada no estabilizador, podendo-se assim, manter o feixe estável controlando a tensão do terminal.

Câmara

As amostras medidas na câmara de RBS foram montadas num goniómetro, como mostrada na Figura 20. O goniómetro é motorizado e possui dois eixos de rotação, permitindo passos de $0,04^\circ$ em ϕ , ou seja rotação no plano vertical da amostra, e passos de $0,02^\circ$ em θ , ou plano horizontal da amostra. Ambos os motores são controlados por computador e associados ao sistema de aquisição, permitindo assim a automatização de varrimentos angulares. A configuração cónica do suporte das amostras permite ângulos de incidência inferiores a $\pm 58^\circ$. A câmara é mantida em vácuo por meio de uma bomba turbo molecular.

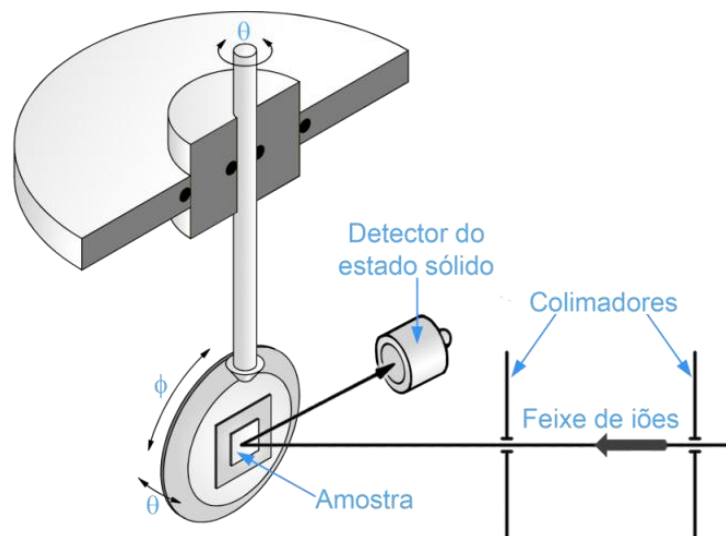


Figura 20 Esquema dos dois eixos de rotação usados no suporte das amostras montado na câmara de RBS

O feixe antes de entrar na câmara e atingir a amostra passa por um par de colimadores (C1 e C2) que o limita a uma área eficaz de 1 mm^2 . Estes estão colocados a $1,45 \text{ m}$ entre eles, limitando a divergência angular a cerca de 2 msr e permitindo uma dispersão da energia do feixe abaixo de $0,1 \%$. Os iões retrodispersados são detectados a 140° , em relação à direcção de incidência do feixe, por meio de um detector de Si de estado sólido com uma área activa de cerca de $3,4 \text{ msr}$ e com uma resolução energética de cerca de 15 keV , em condições normais.

No âmbito deste trabalho foi desenvolvido um sistema de suporte de mais dois detectores, conforme descrito no Anexo 1. Alguns deles foram usados por um curto período de tempo, por isso os dados aqui apresentados, referem-se sempre ao detector descrito acima.

A amostra é polarizada positivamente, ($V_{\text{pol}} \sim 180 \text{ V}$), por meio de uma série de baterias de modo a minimizar a emissão de electrões secundários induzida pelo bombardeamento do feixe. Deste modo a corrente do feixe é medida directamente no alvo. No presente estudo a corrente do feixe é mantida abaixo dos 4 nA , preferencialmente entre 2 e 3 nA , de modo a minimizar o efeito de acumulação de cargas e de “pile up” durante a medida.

Aquisição de dados

Os iões de ${}^4\text{He}^+$ retrodispersos, após colidirem com o detector geram um pulso eléctrico proporcional à energia do ião. O sinal do detector é enviado para um pre-amplificador, e deste a um amplificador linear acoplado a um conversor analógico-digital (ADC) e a um analisador multicanal (MCA). O MCA divide a região de energia pretendida em pequenos intervalos (canais) cada um representando um pequeno intervalo de energia da ordem dos keV (tipicamente 1 keV a 3 keV). Os iões que chegam ao detector em cada intervalo de energia são somados e representados. Obtemos assim um espectro de RBS, que não é mais que o número de partículas retrodispersas em cada intervalo de energia ou canal.

Um diagrama do sistema de aquisição é apresentado na Figura 21.

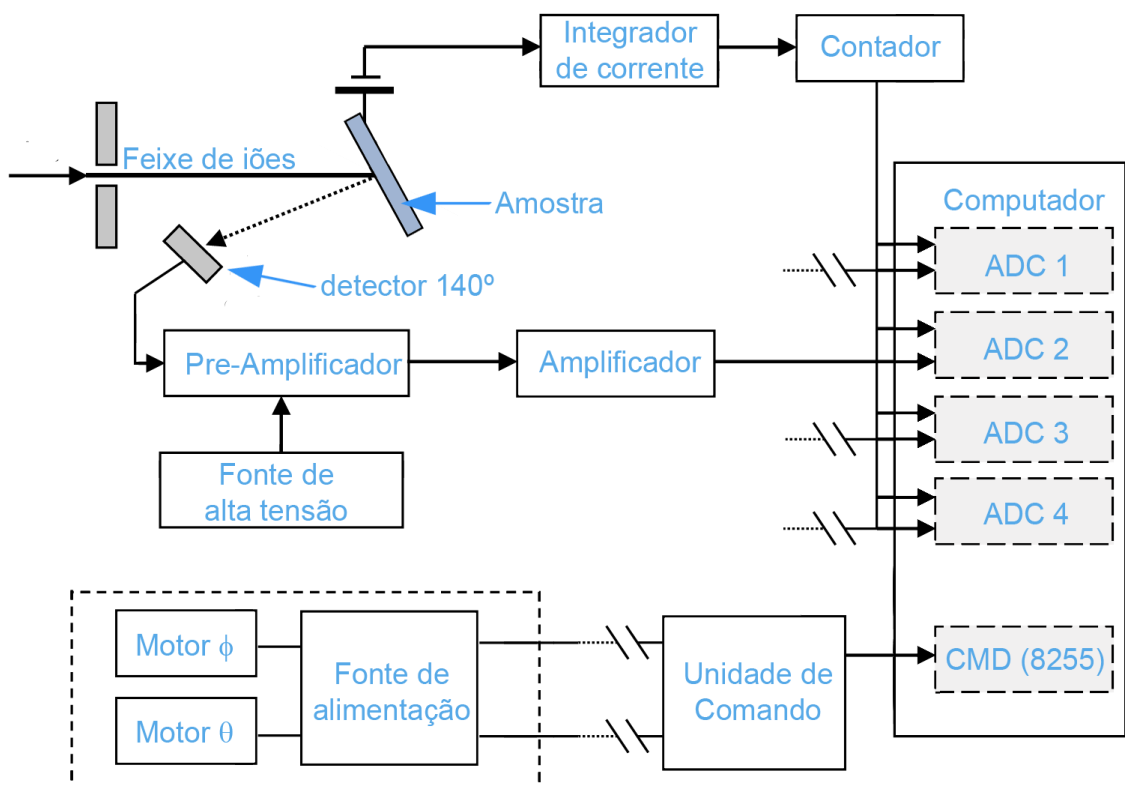


Figura 21 Diagrama dos componentes electrónicos necessários à detecção dos iões retrodispersos.

3.2.4 Programas de análise

NDF

O NDF (Nuno's Data Furnace) é um código em DOS, dedicada à análise de espectros de RBS, ERDA (Elastic recoil detection analysis), PIXE (Particle induced x-ray emission), NRA (Nuclear Reaction Analysis) não ressonante, e os dados de Pige (Particle induced γ -ray emission) para qualquer ião, qualquer alvo, qualquer geometria e número de espectros [42].

É utilizado para quantificar a composição das amostras pelo ajuste de um espectro simulado aos dados experimentais. O NDF determina o perfil de profundidade que leva ao melhor ajuste. Este código tem um extenso banco de dados de secções eficazes de dispersão, bem como de poderes de paragem. As entradas para o programa são as condições experimentais usadas e informações sobre os elementos químicos presentes no alvo, cujo montante será ajustado para dar o melhor ajuste dos dados experimentais.

Dicada

Neste trabalho usamos as medidas de Canalização de RBS para quantificar os defeitos decorrentes da implantação de Európio no Nitreto de Gálio. O código DICADA (“Dechannelling In Crystals And Defect Analysis”) é um código analítico desenvolvido em Jena para analisar os dados da canalização e quantificar o efeito de descanalização pelos defeitos da implantação [43]. Ele compara os espectros alinhados dos cristais implantados com os obtidos a partir de um cristal não implantado (virgem), e calcula o número de defeitos, de um tipo específico, em função da profundidade, que pode causar a descanalização observada.

Para extrair o perfil de defeitos a partir dos espectros de RBS/C, é determinada a variação do rendimento mínimo ($\Delta\chi_{\min} = Y_{\text{al}}/Y_{\text{ra}} - Y_{\text{al}}^{\text{virgem}}/Y_{\text{ra}}^{\text{virgem}}$) em função da profundidade. Onde Y_{al} , Y_{ra} , $Y_{\text{al}}^{\text{virgem}}$ e $Y_{\text{ra}}^{\text{virgem}}$ representam os rendimentos dos espectros alinhados e aleatórios, do filme, implantado e da amostra virgem, respectivamente [44].

Neste estudo consideramos que os defeitos têm um deslocamento aleatório dos sítios substitucionais o que é verdade para defeitos pontuais, aglomerados de defeitos pontuais ou áreas amorfas.

3.3 Difraccção de raios-X

3.3.1 Princípios básicos

Radiação X

Röntgen denominou como “raios-X” a misteriosa radiação que descobriu em, por não ter meios de determinar se esta radiação era constituída de partículas ou ondas. Não era possível mostrar que eram partículas pois os raios-X não eram desviados quando passavam por um campo eléctrico ou magnético. Portanto se os raios-X fossem constituídos por partículas, estas seriam neutras.

Até ao início do século XX não foi possível mostrar que os raios-X eram ondas, pois não se observava difracção quando estes passavam pelas fendas ou redes de difracção disponíveis na época. Conclui-se assim que, se os raios-X fossem ondas, o seu comprimento de onda teria de ser muito curto, da ordem de apenas alguns angstroms, ou seja, da ordem de grandeza do

diâmetro atômico. Para essas dimensões não era possível construir redes de difracção como as utilizadas para observar a difracção da luz.

Em 1912 Max von Laue propôs que um sólido cristalino poderia ser uma rede de difracção adequada para os raios-X, visto que estes apresentam uma disposição regular de átomos cujo espaçamento entre os planos atômicos seria de poucos angstroms. Laue colocou um pequeno monocristal em frente a um feixe de raios-X e observou num filme colocado em frente um conjunto de pontos característicos dos máximos de difracção da radiação pelo cristal, demonstrando o carácter ondulatorio dos raios-X. Os raios-X seriam portanto radiação electromagnética de comprimento de onda ultra-curto. Max von Laue ganhou o prémio Nobel de Física de 1914 por esta descoberta.

A posição dos pontos de Laue depende das características da rede cristalina e do comprimento de onda do raios-X incidentes. Portanto era necessário entender como se formam os máximos de difracção para se obterem informações sobre a estrutura do cristal ou sobre o raios-X incidentes. Este mistério foi resolvido pelos ingleses William Henry Bragg e William Laurence Bragg, pai e filho, a partir da proposta de M. von Laue. Enquanto W. L. Bragg desenvolveu a teoria que explica a XRD por cristais, definindo o que hoje é conhecida como Lei de Bragg, o seu pai W. H. Bragg, desenvolveu o primeiro espectrómetro de raios-X. Por este trabalho os Bragg receberam o prémio Nobel de 1915.

Em seguida são apresentados os princípios básicos da técnica de XRD. Uma descrição mais detalhada é feita, por exemplo, na referência [45].

XRD

Bragg percebeu que cada plano de átomos do cristal se comportava como uma superfície reflectora, o raios-X incidentes em cada plano atômico do cristal são reflectidos conforme a lei da reflexão (o ângulo dos raios reflectidos é igual a ângulo dos raios incidentes), mas os raios que são reflectidos em planos diferentes do cristal percorrem caminhos diferentes, gerando uma diferença de fase entre os raios difractados nos diferentes planos. Esta diferença de fase poderá produzir interferência construtiva ou destrutiva, dependendo do comprimento de onda dos raios-x, do ângulo de incidência e do espaçamento entre planos atômicos sucessivos do cristal. Quando a diferença de fase entre os raios reflectidos nos diferentes planos atômicos for um número inteiro de comprimento de onda ($n\lambda$), teremos interferência construtiva. É esta a condição que define a Lei de Bragg:

A lei de Bragg pode ser derivada facilmente considerando as condições necessárias para fazer as fases dos feixes coincidirem, quando o ângulo de incidência iguala o ângulo de reflexão. O feixe incidente está em fase e paralelo até o ponto no qual o feixe incide na primeira camada de átomos, parte deste é disperso e o restante continua até a camada seguinte onde ele é também disperso e assim sucessivamente. O feixe disperso na segunda camada viaja uma distância extra igual a $d\sin(\theta)$. Esta distância extra deve ser um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) para que as fases das duas dispersões sejam as mesmas:

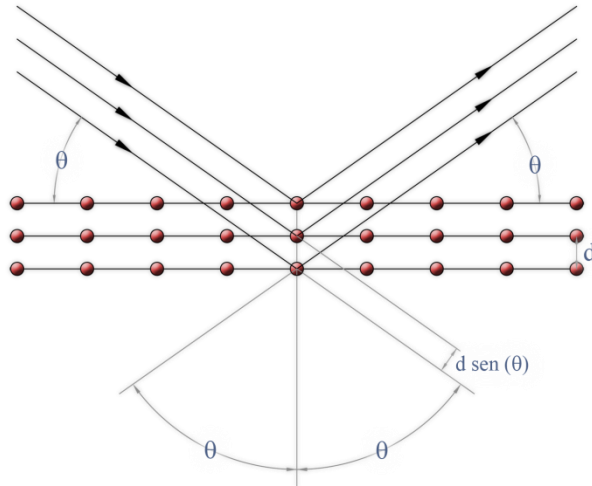


Figura 22 Derivação da Lei de Bragg usando a geometria da reflexão e aplicando trigonometria.

Usando a Figura 22 para visualização da geometria, podemos expressar a Lei de Bragg na equação:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (16)$$

O processo de reflexão é aqui descrito em termos de raios incidentes e reflectidos, cada um fazendo um ângulo θ com um plano fixo do cristal. As reflexões ocorrem a partir de planos fixos num ângulo θ com respeito ao feixe incidente e gera um feixe reflectido com um ângulo de 2θ do feixe incidente.

É possível descrever o espaçamento d descrito pelos índices h, k, l , característicos da célula unitária, reescrevendo a lei de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}(\theta)} \quad (17)$$

Portanto é possível, determinando os valores do 2θ saber a distância entre planos e assim o parâmetro de rede do cristal.

As intensidades das reflexões são determinadas pela distribuição dos electrões na célula unitária. A maior densidade electrónica encontra-se em torno de átomos, portanto, as intensidades dependem do tipo de átomos que temos e onde estão localizados na célula unitária. Planos com alta densidade electrónica irão reflectir fortemente, planos com baixa densidade electrónica resultam em intensidades mais fracas.

Espaço recíproco

Podemos dizer que o espaço recíproco é a forma mais intuitiva de perceber os fenómenos de difracção, este foi formulado em 1913 por Ewald. A construção de Ewald é uma representação geométrica da conservação de energia durante o espalhamento, ou seja, $|\vec{k}_i|^2 = |\vec{k}|^2$ ou $|\vec{k}_i| = |\vec{k}|$, onde $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$ é o vector de onda do feixe incidente. Por outro lado o momento também deve ser conservado, resultando na condição de difracção, $\vec{k} = \vec{k}_i + \Delta\vec{k} = \vec{k}_i + G_{hkl}$, isto é, a diferença de fase entre o feixe incidente e o espalhado, $\Delta\vec{k}$, deve ser igual a um vector da rede recíproca, G_{hkl} . A conservação de energia implica que tanto a onda

incidente como a onda dispersa, têm os extremos dos seus vectores de onda sobre uma esfera de raio $|\vec{k}_i|$, chamada esfera de Ewald e ilustrada na Figura 23.

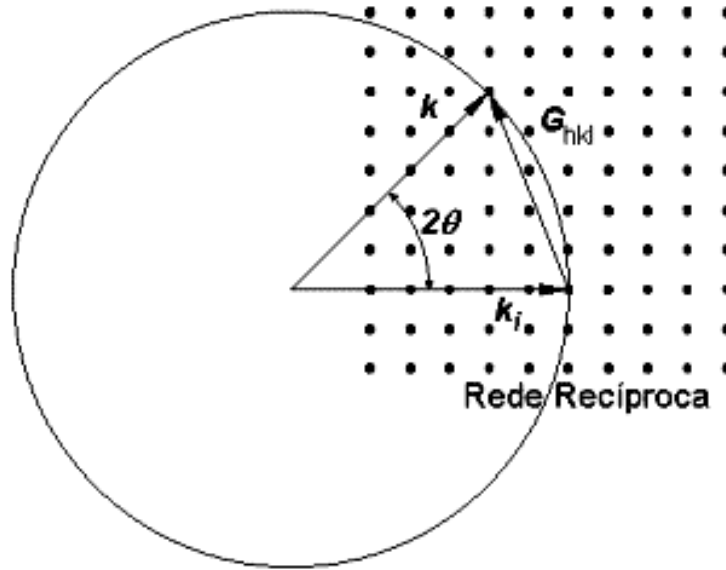


Figura 23 Ilustração da esfera de Ewald

Uma boa aproximação para visualização do fenómeno é dizermos que a dispersão ocorre numa rede bidimensional. No espaço recíproco tridimensional, uma rede cristalina é descrita pelos seus vectores base, \vec{A}^* , \vec{B}^* e \vec{C}^* dados pela relação:

$$\vec{A}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{B}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \vec{C}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V} \quad (18)$$

onde, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os vectores base da rede directa com volume unitário $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$.

Como uma rede bidimensional é descrita por apenas dois vectores base, o terceiro vector, normal à superfície é nulo, isto é, o espaçamento entre os pontos da rede recíproca na direcção normal é 1, acarretando uma degenerescência dos pontos da rede em linhas perpendiculares à superfície. Com isto a rede recíproca da superfície da amostra é dada por:

$$\vec{A}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{A} \quad \vec{B}^* = 2\pi \frac{\vec{n} \times \vec{a}}{A} \quad (19)$$

onde $A = (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{n}$ é a área da célula unitária superficial e \vec{n} é o versor normal à superfície.

Com isto, o vector da rede recíproca da superfície, representando uma rede bidimensional de linhas normais a esta superfície, pode ser escrito como $G_{hkl} = h\vec{A}^* + k\vec{B}^*$. A Figura 24 mostra a construção da rede recíproca em duas dimensões do plano (100) de uma rede cubica de faces centradas (fcc), mais simples de visualizar, e na qual muitos dos compostos, como o silício, cristalizam.

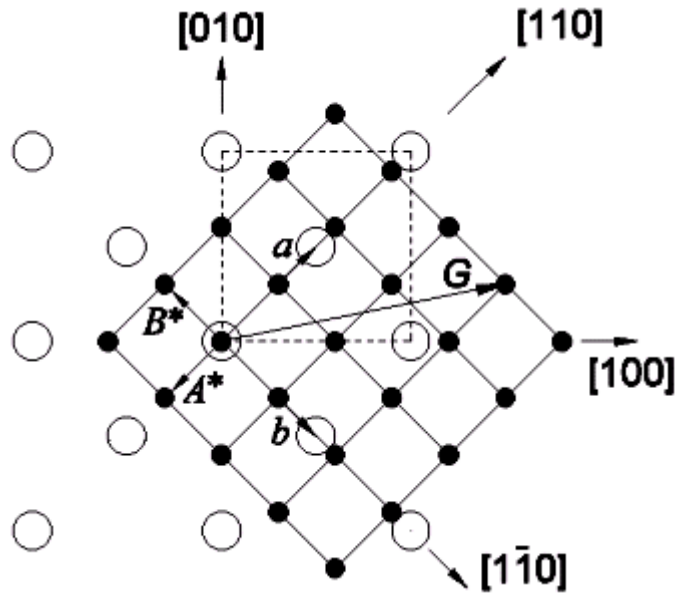


Figura 24 Construção da rede recíproca em duas dimensões do plano (100) de uma rede fcc.

Na figura pode-se observar que os vectores aproximam-se da origem de acordo com o recíproco dos valores de d_{hkl} , definido como o vector que aponta desde a origem na célula unitária até um ponto perpendicular ao primeiro plano da família (hkl), definido como [46]:

$$d_{hkl}^* = \frac{1}{|d_{hkl}|} \quad (20)$$

Na Figura 24, observa-se esta reconstrução no espaço recíproco, em que qualquer vector neste espaço, designado pelo conjunto de planos de Bragg, pode ser decomposto nas suas componentes. No caso dos nitretos, com estrutura hexagonal, o espaçamento interplanar para o plano (hkl) pode ser relacionado com as constantes da rede hexagonal, a e c, no espaço real [47]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (21)$$

Tipo de varrimentos

Usualmente para medidas de XRD as amostras são colocadas num difractómetro com quatro-eixos de rotação, conforme mostrados na Figura 25. De acordo com o movimento dos motores, é nos permitido percorrer o espaço recíproco ao longo de um varrimento unidimensional.

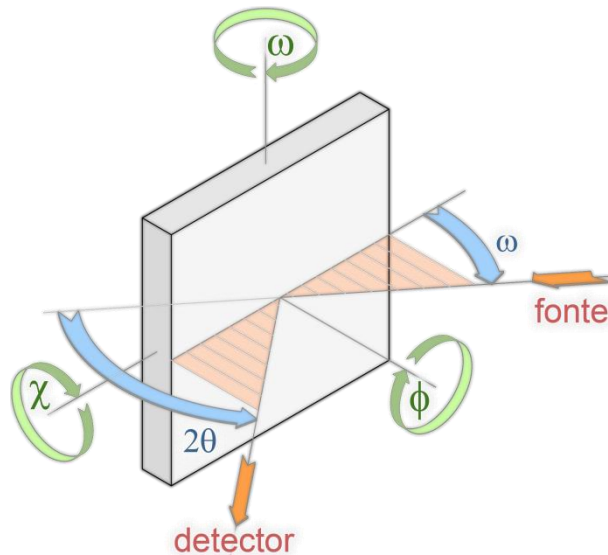


Figura 25 Representação dos eixos de rotação do goniómetro.

O varrimento mais comum são os varrimentos designados de “rocking curve”, este é um varrimento angular em torno do eixo ω , e pode ser feita de duas maneiras distintas [47]:

- **varrimento ω** : O detector permanece estacionário e a amostra roda em torno de ω . Em termos do espaço recíproco o vector traça um arco com centro na origem, usualmente este varrimento é designado de “rocking curve”.
- **varrimento 2θ - ω** : A amostra roda ω e o detector 2θ , com um rácio entre os dois ângulos 1:2. No espaço recíproco equivale ao vector que se afasta da origem.

Podem ainda ser feitos mais alguns varrimentos:

- **varrimento 2θ** : A fonte e amostra permanecem estacionárias e é o detector que faz o varrimento. No espaço recíproco é o equivalente a percorrer um arco da circunferência de Ewald, este varrimento é conhecido por “detector scan”.
- **varrimento Q** : Para realizar este tipo de varrimento é necessário o uso de software para controlo do varrimento, no nosso caso é feito recorrendo ao Wizard, da Bruker D8. Para realizar os varrimentos em 2θ e ω em rácios não inteiros, através da realização do varrimento ao longo de qualquer direcção. Desta forma é possível realizar o mapeamento da região desejada, através dos chamados “mapas do espaço recíproco”.
- **varrimento ϕ** : Para realizar este varrimento mantemos a fonte e o detector com um ângulo bem definido e roda-se a amostra em torno da sua normal.
- **varrimento χ** : O procedimento é semelhante ao varrimento ϕ , mantemos a fonte e o detector com um ângulo bem definido e roda-se a amostra em torno do feixe incidente.

Para visualização dos diferentes varrimentos no espaço recíproco descritos anteriormente observe-se a Figura 26, onde são também representados dois mapas no espaço recíproco (RSMs), um simétrico, e um segundo assimétrico para o caso de uma amostra c-GaN.

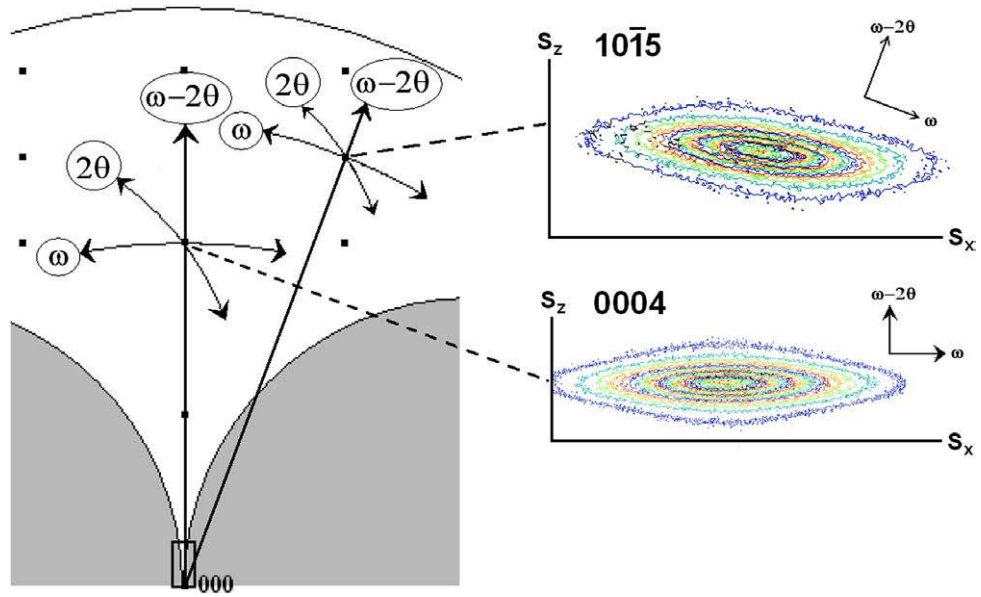


Figura 26 Representação dos diferentes varrimentos angulares no espaço recíproco. Mostra-se os mapas do espaço recíproco para duas reflexões, $10\bar{1}5$ (geometria assimétrica) e 0004 (geometria simétrica) para o caso de uma amostra c-GaN [47].

Geralmente são representadas duas geometrias na XRD, geometria simétrica e assimétrica, como se representa na Figura 27. Ambas as geometrias têm os vectores incidente e difractado no plano perpendicular à amostra diferindo apenas os ângulos que estes fazem relativamente à amostra. Assim na geometria simétrica medem-se os planos paralelos à superfície e na geometria assimétrica planos que fazem um ângulo com a superfície.

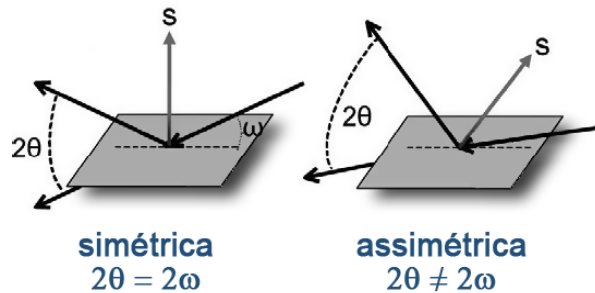


Figura 27 Representação das duas geometrias de difracção: simétrica e assimétrica.

No caso do varrimento simétrico das amostras de GaN crescidas ao longo do plano-a, apenas os planos com $l=0$ são mapeados, o que pela expressão (21) resulta que, neste tipo de simetria, apenas obtemos informação sobre o parâmetro de rede a , como se pode ver pela expressão:

$$d_{hk0}^2 = \frac{3}{4} \frac{a^2}{h^2+k^2+hk} \quad (22)$$

Ou pondo em evidencia o parâmetro de rede a , e sabendo que neste caso a distancia é inversamente proporcional ao q_y no espaço recíproco, temos que:

$$a^2 = \frac{4}{3} \frac{h^2+k^2+hk}{q_y^2} \quad (23)$$

Da expressão podemos ver que um aumento do parâmetro de rede a implica uma diminuição do parâmetro q_y , e vice-versa. Logo esta é uma boa geometria para a verificação da variação deste parâmetro de rede.

No caso do mapeamento assimétrico a informação obtida diz respeito às três componentes da célula unitária (a , b e c).

3.3.2 Difratómetro de raios-X

O difratómetro de raios-X utilizado foi o difratómetro de alta resolução, Bruker D8 Discover, localizado no ITN.

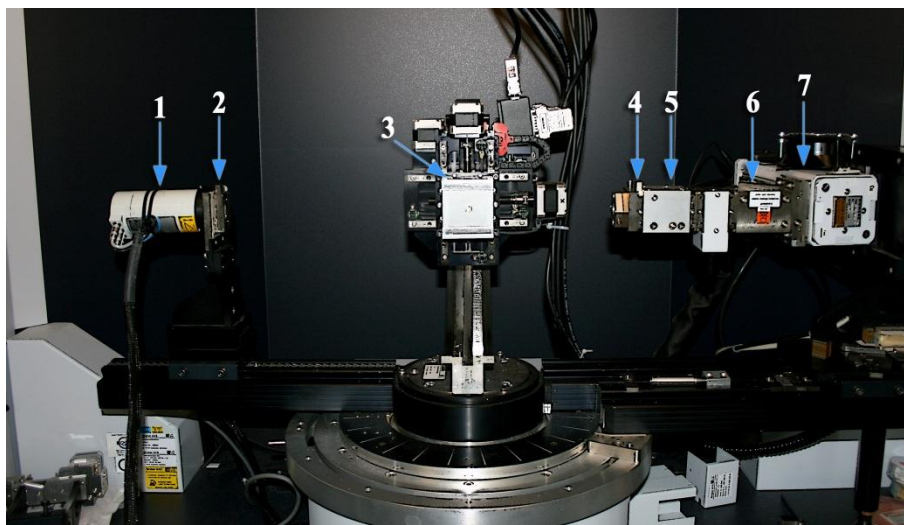


Figura 28 Fotografia do difratómetro Bruker D8 Discover, existente no ITN.

O difratómetro está equipado com uma fonte com ânodo de cobre, um monocromador de duplo cristal, Ge (220), um detector de cintilação e um goniómetro Bruker de 6 eixos. Na Figura 28 mostra-se uma fotografia e na Figura 29 um esquema com os componentes básicos do difratómetro, respectivamente.

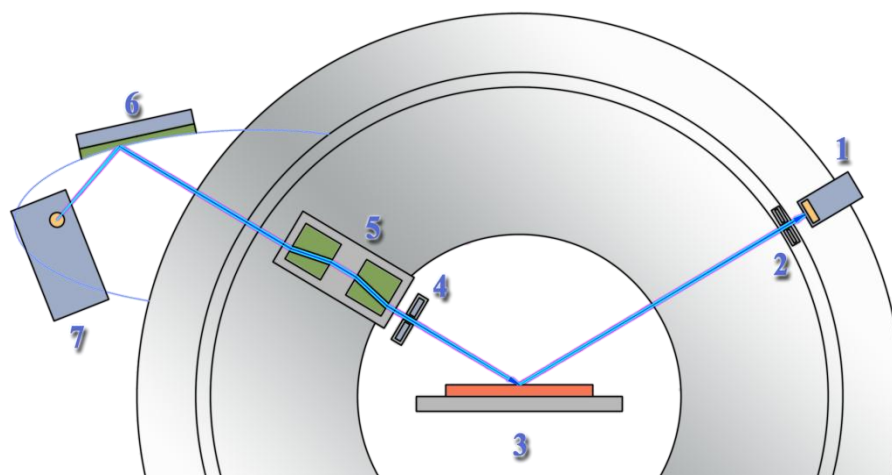


Figura 29 Esquema das componentes principais do difratómetro D8 Discover existente no ITN.

Podemos resumir o difractor, em 7 componentes principais, conforme descrito na Figura 28 e na Figura 29:

- 1) Detector de cintilação;
- 2) Colimador de 0,1 mm;
- 3) Goniómetro com 3 eixos de movimento angular (ϕ , ω , χ), usados para executar os varrimentos e 3 eixos lineares (x , y , z) que controlam o porta amostra e assim servem para o posicionamento da amostra em relação ao feixe;
- 4) Colimador de 0,2 mm;
- 5) Monocromador com 2 cristais de germânio (220), que selecciona os comprimentos de onda apenas a linha de emissão $K_{\alpha 1}$ do cobre e limita a divergência vertical do feixe;
- 6) Espelho parabólico de Göbel, para focagem do feixe e tornando-o paralelo e monocromático;
- 7) Fonte de raios-X, com ânodo de Cu.

3.4 Catodoluminescência

3.4.1 Princípios básicos

Luminescência é o processo onde um sistema num estado excitado emite fótons, como forma de relaxamento para um estado de menor energia. Se o semiconductor é puro, a recombinação será entre electrões na banda de condução e lacunas na banda de valência. Se a temperatura for suficientemente baixa os pares electrão-lacuna irão formar um estado ligado, formando uma partícula chamada de excitão. A recombinação do excitão dará origem a um pico fino de luminescência, com a energia do hiato menos a energia de ligação dos excitões. Se o semiconductor contém impurezas, isso possibilita novos caminhos de recombinação, através dos estados da impureza.

Existem vários métodos de excitação de semicondutores possíveis, sendo exemplo destes: som (sonoluminescência), luz (fotoluminescência), calor (termoluminescência), feixes de electrões (catodoluminescência), ou feixes de iões (ionoluminescência), etc.

Tipicamente, a forma para explorar as estruturas de semicondutores são aqueles que medem a sua fotoluminescência e cinética por foto-excitação (fotoluminescência). Recentemente, o interesse em catodoluminescência tem aumentado significativamente em linha com o rápido desenvolvimento da optoelectrónica. Os lasers semicondutores de alta eficiência, e os LEDs que precisam de fabricar heteroestruturas de dimensão lateral de vários microns exigem novas técnicas com alta resolução espacial para predeterminar a física da luminescência e para controlar as impurezas activas durante o processo de crescimento [48]. A catodoluminescência satisfaz essa demanda.

Existem dois métodos para excitar os centros de luminescência por via da cátodo-excitação. O primeiro é o explicado anteriormente, e passa pela excitação de banda a banda: a colisão entre os electrões do feixe e os do material anfitrião irá criar os pares electrão-lacuna (feixe de electrões (a) na Figura 30). Posteriormente a energia será transferida para o centro de luminescência do dopante através de diferentes processos de transferência de energia.

O segundo processo de excitação por cátodo-excitação é semelhante ao anterior, mas neste caso os electrões do feixe colidem directamente nas impurezas de RE para excitar os iões (feixe de electrões (b) na Figura 30). A profundidade de penetração dos electrões no material dependente da energia do feixe. Quanto maior a energia do feixe, mais profundo penetram os electrões. Portanto, as camadas dopadas mais superficiais da amostra terão melhor eficiência quântica de catodoluminescência.

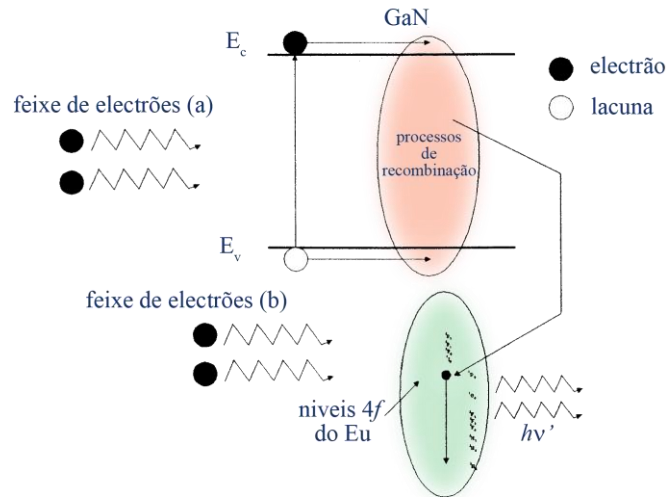


Figura 30 Os processos de cátodo-excitação. O feixe de electrões (a) irá gerar pares electrão-lacuna no hospedeiro, e a energia de recombinação dos pares será transferida para os estados ligados do Eu. O feixe de electrões (b) irá bombardear directamente os centros de luminescência do Eu.

A penetração de electrões em sólidos é estudada há mais de cem anos. Em 1971, Kanaya e Okayama publicaram um artigo que explora os fenómenos e as teorias da penetração e perda de energia dos electrões no estado sólido [49]. Pode-se calcular a profundidade que o feixe de electrões irá penetrar no interior das amostras pela equação (24) proposta pelo Kanaya Okayama.

$$R = 0.0276 \cdot \frac{A \cdot \left(\frac{E_0}{1000}\right)^{\frac{5}{3}}}{\rho \cdot Z^{0.889}} \quad (24)$$

onde R é a profundidade de penetração (μm), A é a massa atómica da nossa amostra de nitreto de gálio, E_0 é a energia do feixe de electrões que bombardeiam a amostra (eV), ρ é a densidade (g/cm^3) e Z é o número atómico.

Esta equação foi originalmente proposto para materiais puros como o cobre, alumínio etc. No entanto a equação também é válida para compostos. Para isso, é necessário apenas colocar a soma dos pesos atómicos do gálio e do azoto em 'A' como o peso atómico de amostra ($A = 14.007 + 69.72 = 83.727$) e a soma dos números atómicos em 'Z' ($Z = 7 + 31 = 38$), na equação (24). Na Figura 31 é traçada a profundidade de penetração dos electrões em função da energia.

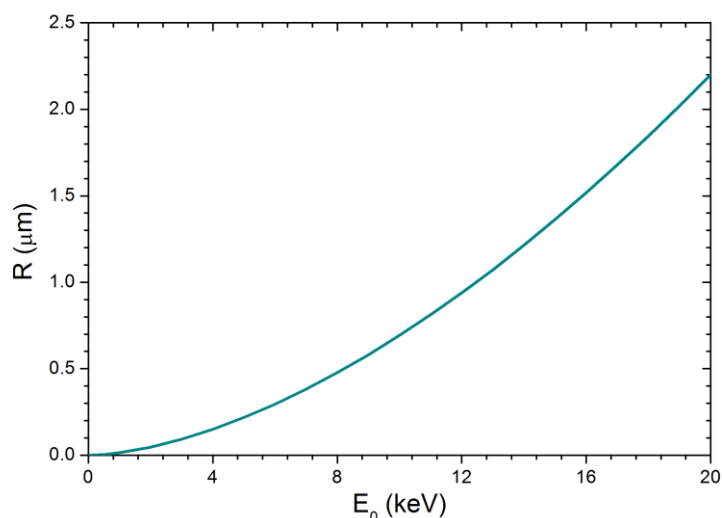


Figura 31 Profundidade de penetração de electrões em GaN, em função da energia.

3.4.2 Equipamento experimental

Neste trabalho foram utilizados dois microscópios electrónico de varrimento (SEMs) para as medida de CL, um Hitachi S-2500 e um Leica 440 Stereoscan. O sistema consiste em adaptar uma lente e uma janela de Fluoreto de Cálcio (CaF) num SEM através do qual recolhemos os fotões gerados no material. Para isso foi introduzida na câmara do microscópio uma lente óptica que foca a luz para a janela. A lente e a janela são de CaF, como mencionado acima, para minimizar as absorções possíveis no ultravioleta. O microscópio Hitachi S-2500 possui um sistema de controlo de temperatura, que consiste de uma combinação de azoto líquido, azoto gasoso e uma termoresistência, que nos permite trabalhar numa faixa de temperatura entre 80 K e 512 K.

Usando a técnica de CL podemos obter imagens pancromáticas, monocromática ou somente espectros. Para a aquisição dos espectros de CL utilizamos um CCD (charge-coupled device) PMA-11 Hamamatsu, com um espectrómetro incorporado e uma gama de detecção espectral de 300 a 800 nm. Os fotões procedentes da amostra chegam a esta câmara através de um guia de luz, desde a janela de CaF do microscópio. A imagem monocromática ajuda a identificar os centros luminescentes com resolução espacial. Para a sua obtenção é colocado um monocromador entre a janela e o detector. Seleccionando o comprimento de onda apropriado no monocromador, o detector só vai ver esse comprimento de onda seleccionado. Assim, a imagem formada será composta por apenas um tipo de radiação e permite analisar a distribuição espacial dos centros radiativos que causam essa emissão.

Os espectros de CL permitem a identificação de diferentes processos radiactivos na amostra. Pode ser feita posteriormente uma análise mais detalhada dos espectros, de onde podemos determinar os comprimentos de onda das bandas de emissão. A aquisição dos espectros de CL é feito através da modificação do dispositivo descrito acima, é inserido um monocromador entre a janela e o detector. No nosso caso, usamos um monocromador Oriel 78215 onde os valores do comprimento de onda podem ser seleccionando por computador através de uma ligação RS232. O monocromador é equipado com uma rede de difracção comutável, dependendo da faixa espectral a analisar. A rede de difracção usada cobre uma gama espectral entre 300-800 nm. O computador controla a rotação da rede e, ao mesmo tempo, adquire o valor do sinal através de uma placa de aquisição de dados, para um

determinado comprimento de onda. O detector está acoplado à saída do monocromador. Assim obtemos o espectro de CL, adquirindo o sinal do detector em função do comprimento de onda.

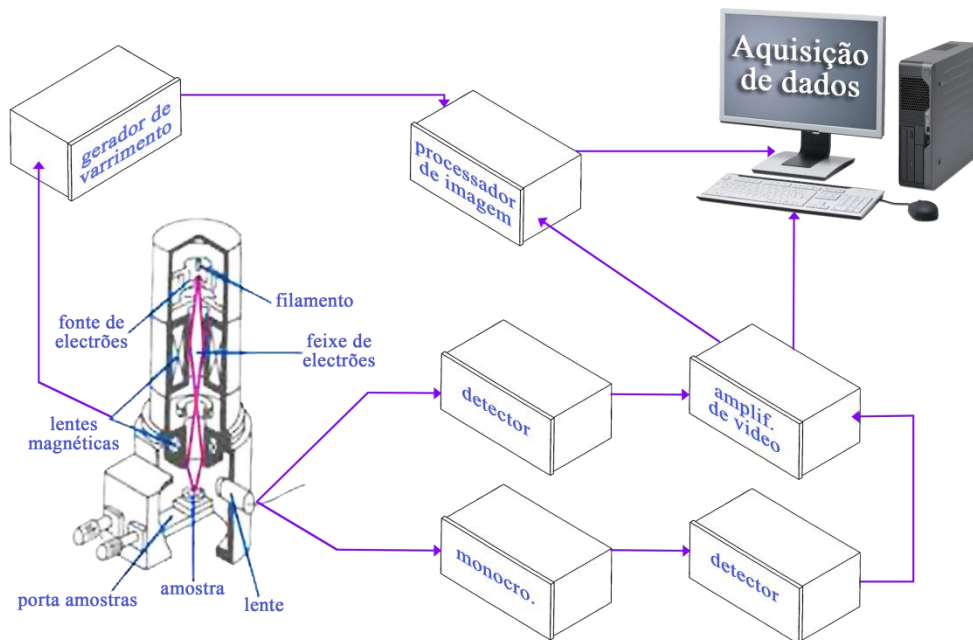


Figura 32 Sistema experimental para a obtenção de imagens e espectros de CL

Na Figura 32 apresenta-se um esquema simplificado do sistema experimental usado para a obtenção de imagens e espectros de CL.

4. Resultados experimentais

4.1 Amostras implantadas

Implantação

Para este trabalho foram adquiridas bolachas da empresa TDI (Oxford Instruments) de c-GaN e a-GaN crescidos por epitaxia em fase vapor, sobre o plano-c e sobre o plano-r da safira, respectivamente, com 3 μm de espessura.

As amostras foram implantadas com Eu a 300 keV e fluências de $0,1 \times 10^{15}$ a $4,0 \times 10^{15}$ at/cm^2 . Foram utilizadas duas geometrias de implantação com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal a superfície e o feixe. As implantações foram efectuadas à temperatura ambiente (RT) ou a 500°C .

Na Tabela 2 constam as amostras implantadas, organizadas segundo fluências, temperatura e inclinação durante a implantação.

Tabela 2 Fluências, temperaturas e inclinações usadas durante a implantação de Eu em GaN

		a-GaN				c-GaN			
		0°		10°		0°		10°	
Temperatura		R.T.	500°C	R.T.	500°C	R.T.	500°C	R.T.	500°C
Fluência (at/cm^2)	$1,00 \times 10^{14}$	○		○	●	○		○	
	$5,00 \times 10^{14}$	○		○	●	○		○	
	$7,50 \times 10^{14}$	○		○		○		○	
	$1,00 \times 10^{15}$	○	●	○	●	○	●	○	
	$2,00 \times 10^{15}$	○	●	○	●	○	●	○	
	$3,00 \times 10^{15}$	○	●	○		○	●	○	
	$4,00 \times 10^{15}$	○	●	○		○	●	○	

Foram usadas duas geometrias diferentes para o caso das amostras implantadas a temperatura ambiente (RT). A implantação a 10° evita a canalização e resulta em perfis melhor definidos. Por outro lado, foi mostrado por Vantomme e colaboradores [50] que implantar ao longo do eixo c pode diminuir os danos da implantação. Assim, a maioria das amostras foram implantadas em grupos de 4 amostras, 2 de a-GaN e 2 de c-GaN, montadas conforme descrito na Figura 33, de modo a garantir que fossem depositadas fluências iguais nos 4 filmes.

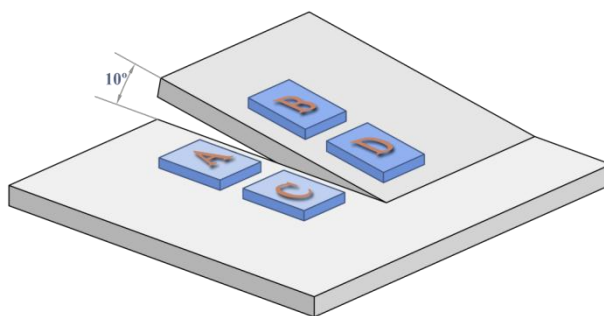


Figura 33 Esquema de montagem das amostras para implantação, as amostra A e B são de a-GaN e as amostras C e D são de c-GaN, as amostras B e D fazem um ângulo de 10° com A e C.

Recozimento

Após implantação as amostras de GaN são geralmente opticamente inativas. Os defeitos da implantação funcionam como caminhos de recombinação não radiativa para excitações e extinguem tanto a luminescência do material hospedeiro como das emissões das RE. É necessário um tratamento térmico para remover os defeitos e activar opticamente os iões RE. A regra empírica dos semicondutores estabelece que a remoção de danos de implantação deverá ocorrer eficientemente com um tratamento térmico pelo menos dois terços da temperatura de fusão do material (em Kelvin) ou seja $\sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ no caso do GaN. No entanto, a temperaturas tão elevadas o N, que é mais volátil, começa a difundir para fora das amostras e induzir a dissociação do material. Foi determinada que o GaN inicia a dissociação a temperaturas tão baixas quanto $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ [51].

O efeito do tratamento térmico do GaN na intensidade de emissão das RE e a forma espectral tem sido intensamente estudada. Os melhores resultados foram obtidos para recozimentos acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando métodos especiais para proteger a superfície, tais como cobrir a superfície com uma camada fina de AlN ou de GaN [52] ou utilizando pressões extremamente altas de azoto [8].

As amostras implantadas foram sujeitas a um tratamento térmico à temperatura de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ num forno tubular, com um fluxo de azoto, durante um período de 20 min. A superfície das amostras implantadas foi protegida colocando sobre estas uma outra amostra de GaN face-a-face de modo a minimizar a difusão de azoto da rede do GaN.

Os recozimentos foram realizados num forno tubular móvel, instalado no ITN, conforme fotografia e esquema da Figura 34.

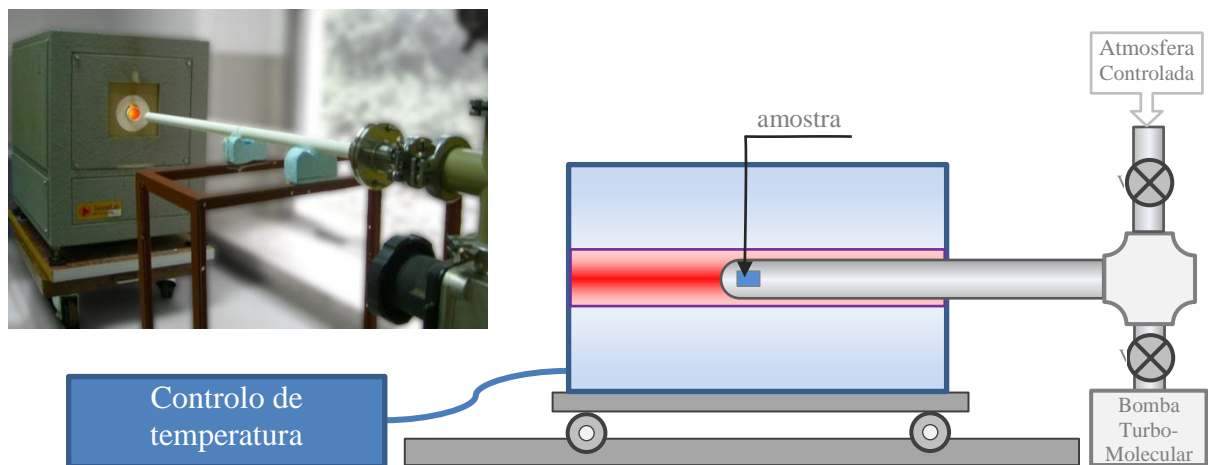


Figura 34 Esquema das componentes do forno tubular existente no ITN

O forno encontra-se montado sobre carris de modo a permitir que as amostras sejam colocadas de modo directo, ou seja sejam colocadas com o forno já à temperatura desejada, permitindo assim taxas de aquecimento e arrefecimento elevadas. O tratamento térmico neste forno pode ser feito em vácuo ($p < 10^{-4}$ mbar) mantido por uma bomba de vácuo turbo, ou através da introdução do gás pretendido para uma determinada atmosfera. A bomba de vácuo, aquando de tratamentos a atmosfera controlada, é usada para fazer a lavagem do sistema. Na Tabela 3 constam as amostras tratadas termicamente, organizadas segundo fluências e inclinação.

Tabela 3 Fluências e inclinações das amostras implantadas com Eu em GaN, sujeitas a tratamento térmico.

Fluência	Direção de crescimento	1,0E+14 /cm ²	1,0E+15 /cm ²	2,0E+15 /cm ²	4,0E+15 /cm ²
0° inclinação	plano-a	aganEu#16	aganEu#14a	aganEu#15a	aganEu#20a
	plano-c	cganEu#02a	cganEu#06a	cganEu#03a	cganEu#08a
10° inclinação	plano-a	aganEu#06a	aganEu#08a	aganEu#21a	aganEu#24a
	plano-c	cganEu#07a	cganEu#12a	cganEu#14a	cganEu#13a

4.2 Acumulação de danos de implantação estudada por RBS

4.2.1 Tratamento dos espectros de RBS

Para a análise estrutural e determinação da concentração de defeitos nas amostras em estudo é utilizada a técnica de RBS que nos permite também determinar a fluência implantada e a profundidade implantada.

O espectro RBS obtido de uma amostra a-GaN após a implantação com fluência requerida de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm², está representado na Figura 35.

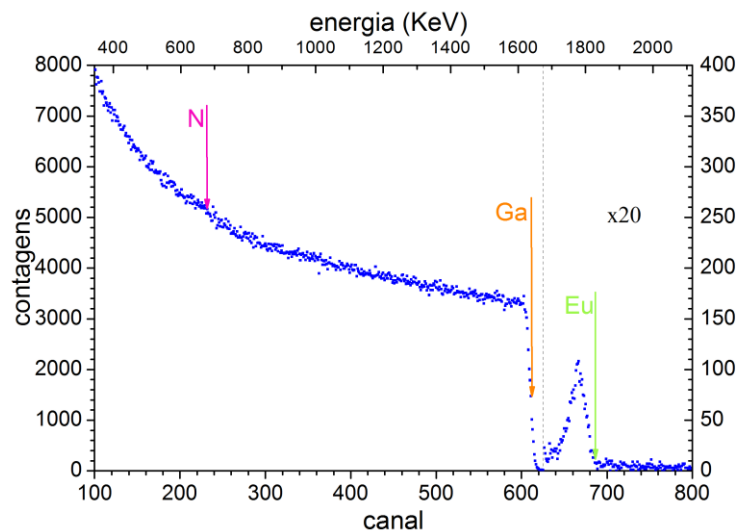


Figura 35 Espectro de RBS aleatório após implantação com uma fluência requerida de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm² a temperatura ambiente e com um ângulo de incidência de 10°.

Para a análise dos espectros de RBS é essencial sabermos a correspondência entre canal e energia, no caso do presente estudo isso foi feito através de uma das amostras de GaN, de uma amostra de Nitreto de Alumínio (AlN) e de um filme fino de óxido de Tântalo (Ta), de onde tiramos os canais correspondentes as barreiras de superfície do Al, Ga e do Ta. Sabendo que utilizamos um feixe de He com uma energia de 2000 keV e que o detector faz um ângulo de 140° em relação ao feixe incidente, podemos calcular o factor cinemático para cada um dos elementos e a energia de dispersão correspondente. Os valores utilizados na amostra da Figura 35 são representados na Tabela 4.

Tabela 4 valores para calibração em energia dos espectros de RBS

elemento	massa atômica	K	E (keV)	canal
Al	26,982	0,589658	1179,312	430
Ga	69,72	0,8162627	1631,525	608
Ta	180,948	0,924839	1849,662	695

A partir dos valores da Tabela 4 tiramos que:

$$E \text{ (keV)} = 2,532(\text{keV/ch}) \times \text{ch} + 91,146(\text{keV}) \quad (1)$$

Usando o programa de ajuste NDF podemos obter o perfil dos elementos presentes na amostra. Este programa de simulação entra em conta com o poder de paragem do ião (He) no material alvo (GaN), calculado com o SRIM. Podemos assim separar o espectro RBS nas diferentes contribuições dos elementos, conforme representado no gráfico da Figura 36.

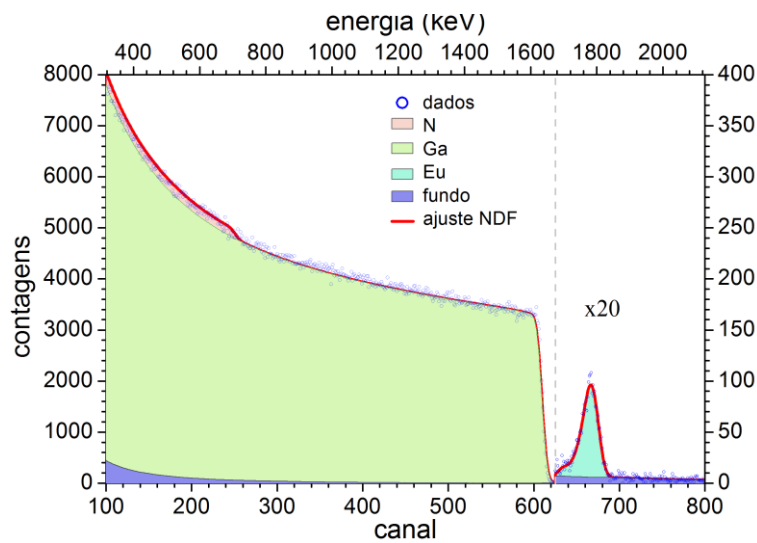


Figura 36 Espectro de RBS aleatório após implantação com fluência requerida de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm², o rendimento de cada um dos constituintes está separado por cor.

No nosso caso estamos particularmente interessados no perfil do elemento dopante, o Európio. O NDF dá-nos directamente o perfil do Eu em profundidade na amostra, Figura 37.

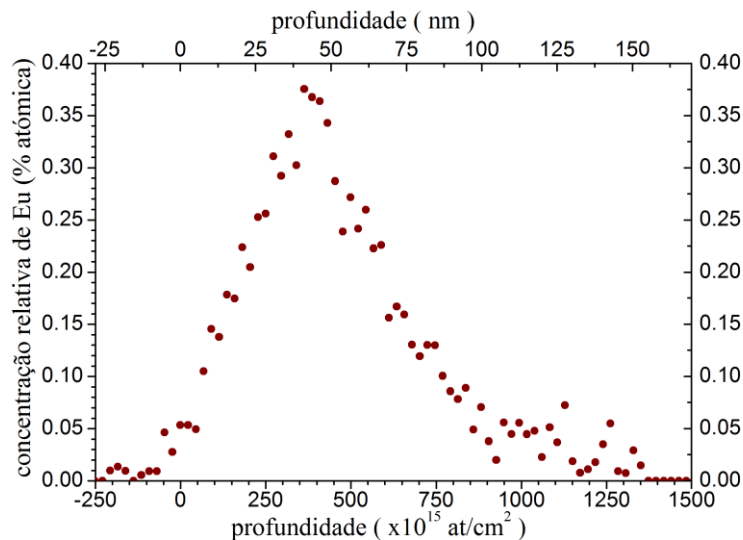


Figura 37 Perfil de Eu obtido a partir do espectro de RBS, mostrado na Figura 36, valores obtidos do NDF

A área abaixo da curva representa a fluência implantada, neste caso, como foi já referido, foi requerida uma fluência de $2,0 \times 10^{15}$ Eu/cm². A fluência medida é $1,76 \times 10^{15}$ Eu/cm², que está dentro do erro na medição da corrente e da área de implantação do implantador devido a variação de corrente e dispersão do feixe.

Para uma melhor comparação do a-GaN e c-GaN é importante garantir que a fluência e perfil de európio em ambos os materiais sejam semelhantes; tal é feito e representado na Figura 38. Os perfis de Eu das duas amostras de a-GaN e c-GaN implantadas com $2,4 \times 10^{15}$ Eu/cm² são completamente sobrepostos.

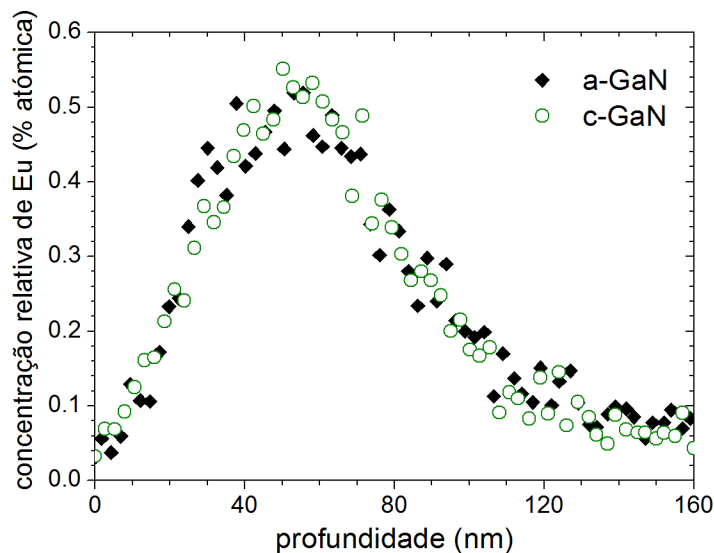


Figura 38 Perfil de Eu de a-GaN e c-GaN implantados com incidência normal e uma fluência de $2,4 \times 10^{15}$ Eu/cm² a RT.

Os perfis são obtidos através do programa de ajuste NDF; dele podemos retirar também a fluência implantada, representada na Figura 38. Relativamente à fluência, era esperado que fosse a mesma, visto as amostras terem sido implantadas ao mesmo tempo. Contudo, o perfil poderia ser diferente nas duas amostras, se houvesse canalização dos iões durante a implantação.

Defeitos de implantação e fracção substitucional

A qualidade cristalina e a sua variação com a implantação é quantificada pelo rendimento mínimo χ_{min} . Esta grandeza é dada pelo quociente entre a área do espectro alinhado na direcção axial e a área do espectro aleatório, numa janela que corresponde a zona implantada. Assim sendo, quando menor for χ_{min} melhor será a qualidade cristalina do material. As amostras virgens de a-GaN, usadas neste trabalho, tem um χ_{min} de cerca de 2,5% no sinal do Ga, para o caso de c-GaN obtivemos um χ_{min} de cerca de 1,6% no sinal do Ga.

A Figura 39 mostra os espectros de RBS/C segundo uma direcção aleatória e na direcção $[11\bar{2}0]$ para a-GaN implantado com uma fluência de $1,9 \times 10^{15}$ Eu/cm². Para comparação, está incluído um espectro alinhado numa amostra virgem. Vê-se claramente um aumento significativo do rendimento de retrodispersão no espectro alinhado da amostra implantada, devido aos defeitos induzidos pela implantação.

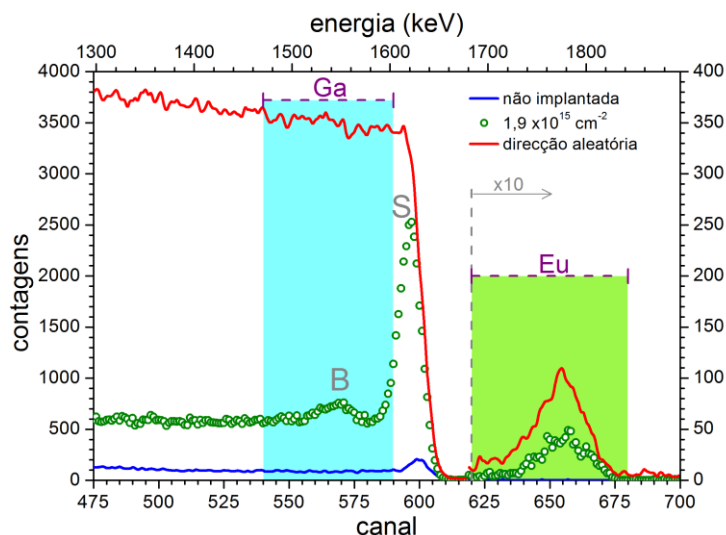


Figura 39 Definição das regiões de integração num espectro de RBS segundo uma direcção aleatória e na direcção [1120] para uma fluência de $1,9 \times 10^{15}$ Eu/cm².

Para melhor interpretação dos gráficos vamos definir duas zonas de defeitos. Na Figura 39 representam-se as duas zonas de defeitos criados durante a implantação, uma na superfície, marcada como S, e outra designada de “bulk”, marcada como B, que se estende no interior do material até ao limite do alcance dos iões de Eu implantados. Na zona S o rendimento mínimo aumenta de ~5 % para ~70% e na zona B de ~2% para ~21%.

Para extrair os perfis de defeitos dos espectros RBS/C e assim quantifica-los teve-se em conta a descanalização criada pelos danos causadas nas camadas mais superficiais, usando o código DICADA e assumindo uma temperatura de Debye 365 K [21]. Utilizando o código DICADA nos espectros da Figura 39, que temos usado como exemplo, obtemos o perfil representado no gráfico da Figura 40.

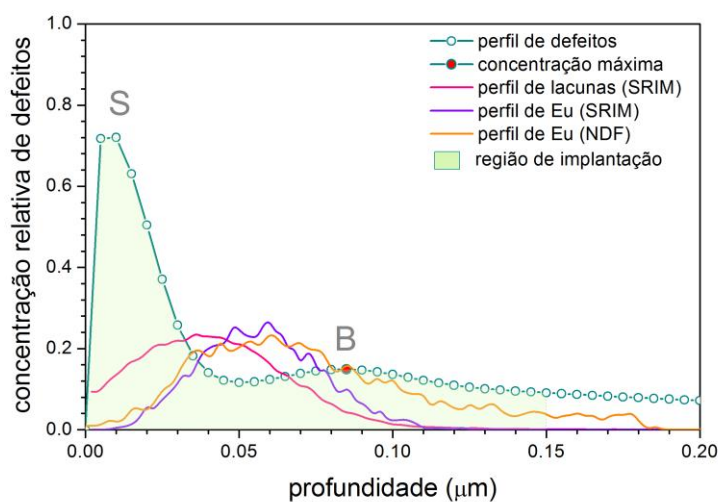


Figura 40 Perfil da concentração relativa de defeitos obtido dos espectros de RBS/C da Figura 39 recorrendo ao código DICADA. Também são incluídos os perfis de lacunas e de Eu obtidos pelo SRIM e NDF respectivamente.

Pelo perfil da concentração relativa de defeitos, são melhor identificadas as duas zonas de defeitos, identificadas por S e B para as zonas de superfície e bulk, respectivamente. Na Figura 40 está representada a região de interesse, que vai da superfície da amostra ao máximo

do alcance dos iões implantados. Está marcado também o ponto para o qual se regista a concentração máxima de defeitos, na região onde se situam os iões implantados, o bulk.

Na Figura 40 foram incluídos em escala arbitrária os perfis de lacunas de Ga obtidos do SRIM, bem como o perfil de Eu medido e obtido do SRIM. Vê-se que os máximos dos picos S e B não correspondem nem a zona com o máximo de deposição de energia por colisões nucleares, nem a zona com mais Eu. Este tipo de comportamento vê-se muitas vezes em materiais com altas taxas de recozimento dinâmico, correspondendo a migração de defeitos. Os defeitos difundem-se durante a implantação e podem recombinar-se ou acumular-se em zonas distintas. Na Figura 40, como no caso do c-GaN [4], observa-se que os defeitos são capturados na superfície. Para a zona B, foi mostrado pelo c-GaN a formação de uma rede de falhas de empacotamento. Esta modificação da microestrutura pode influenciar o perfil dos defeitos [31].

Medindo em conjunto o rendimento mínimo do Ga, com o rendimento mínimo do Eu pode-se estimar a fracção substitucional do Eu. A partir da comparação dos valores de χ_{min} do dopante com o de um dos elementos do filme (Ga), segundo diferentes direcções cristalinas, é nos possível identificar a posição relativa, do dopante na rede.

O rendimento de retrodispersão no Eu diminui no espectro alinhado da Figura 39, indicando que a maioria do Eu está incorporado em posições substitucionais da rede. No caso de c-GaN foi mostrado que as RE ocupam preferencialmente o sítio do Ga [53]. A fracção substitucional do dopante obtém-se a partir da relação:

$$f_{sub} = \frac{1 - \chi_{min}^{dopante}}{1 - \chi_{min}^{filme}}$$

Seria mais correcto dizer que é a fracção de iões Eu localizados ao longo do eixo medido, uma vez que a medição não é sensível a deslocamentos ao longo desse eixo, quando se mede apenas numa direcção de canalização. Embora para amostras muito danificadas a interpretação do número obtido para f_s se torne pouco clara, esta análise de dados fornece indicações úteis sobre a incorporação do Eu na rede. Para o caso da amostra da Figura 39, que estamos a usar como exemplo, temos uma fracção substitucional de cerca de 80%, utilizando janelas para o Ga e Eu em toda a zona dopada, como indicado na Figura 39.

4.2.2 GaN implantado a RT e 0°

Na Figura 41 apresentam-se os espectros de RBS/C para amostras crescidas segundo o plano-a, implantadas a temperatura ambiente e normalmente à superfície do filme, numa gama de fluências compreendida entre $0,1 \times 10^{15}$ Eu/cm² e 5×10^{15} Eu/cm², assim como o espectro para uma amostra não sujeita a implantação e o espectro da amostra com maior fluência medida numa direcção aleatória para comparação. A partir desta figura é possível observar os danos causados na zona implantada do GaN, assim como o aumento deste com o aumento da fluência implantada.

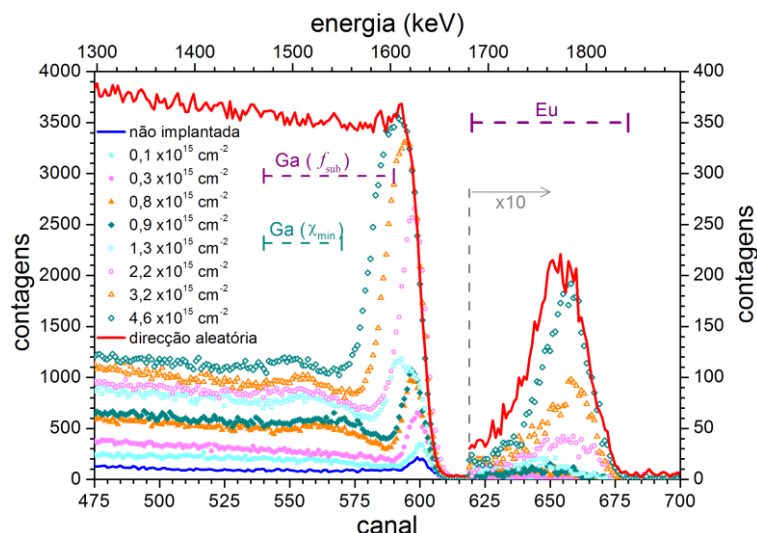


Figura 41 Espectros de RBS alinhados segundo uma direcção aleatória e segundo a direcção $[1\bar{1}20]$, de a-GaN implantado numa gama de fluências de $0,1 \times 10^{15}$ a $4,6 \times 10^{15}$ cm^{-2} . São marcadas as janelas do Ga e Eu, para a obtenção do rendimento mínimo e para a obtenção da fracção substitucional f_s .

Pelos espectros de RBS das amostras de a-GaN implantadas normalmente a superfície, vê-se que há um aumento de retrodispersão com a fluência implantada. Para fluências superiores a 2×10^{15} Eu/cm^2 o espectro atinge o rendimento aleatório nas camadas mais superficiais, zona S. Geralmente isto é considerado sinal de amorfização da amostra. Observando com mais atenção a zona do Eu, zona ampliada do espectro, na Figura 41, vemos o mesmo comportamento para o sinal do Eu, para canais mais elevados, que corresponde a zonas mais próximas da superfície, o espectro alinhado, sobrepõe-se ao espectro obtido para uma direcção aleatória.

Podemos representar a desordem na rede provocada pela implantação, através do rendimento mínimo, em função da fluência implantada. Para tal estabelecemos uma janela na região do Ga entre os canais 540 a 570. Esta janela é escolhida para quantificar a qualidade cristalina e os danos de implantação na zona B, no bulk da amostra. O resultado desta escolha é representado na Figura 42.

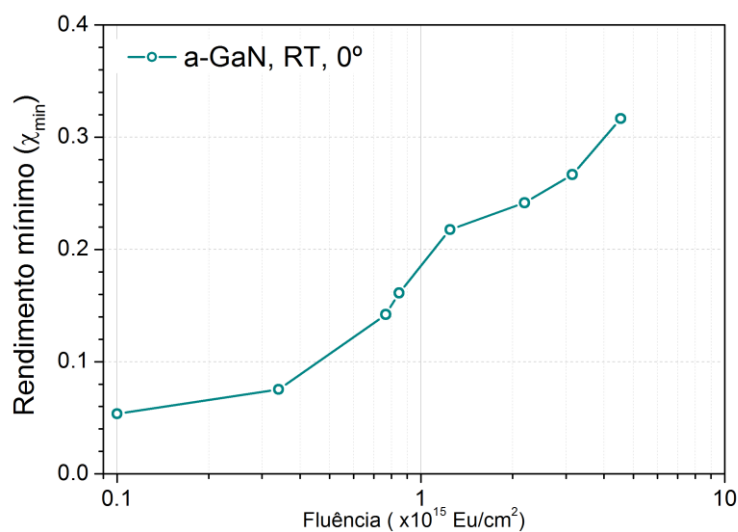


Figura 42 Rendimento mínimo na região B do Ga em função da fluência de Eu implantada em a-GaN.

Na Figura 43 representam-se os espectros de RBS/C para amostras crescidas segundo o plano-c, implantadas a temperatura ambiente e normalmente à superfície do filme, numa gama de implantação compreendida entre $0,1 \times 10^{15}$ Eu/cm² e $4,5 \times 10^{15}$ Eu/cm², assim como o espectro para uma amostra não sujeita a implantação e o espectro medido numa direcção aleatória para comparação. Vemos assim, como no caso anterior, que os danos causados na superfície do Ga aumentam com o aumento da fluência implantada e que como no a-GaN vimos uma distribuição de defeitos bimodal com um pico na superfície e outro no bulk.

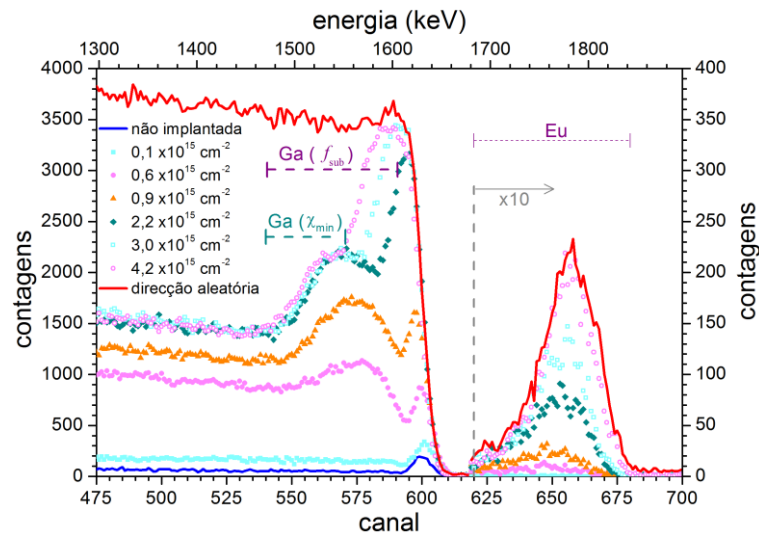


Figura 43 Espectros de RBS alinhados numa direcção aleatória e segundo a direcção [0001], de c-GaN implantado numa gama de fluências de $0,1 \times 10^{15}$ a $4,2 \times 10^{15}$ cm⁻². São marcadas as janelas do Ga e Eu, para a obtenção do rendimento mínimo.

Apesar destas semelhanças qualitativas entre a Figura 41 e a Figura 43m podemos concluir que o comportamento das amostras crescidas segundo o plano-a e segundo o plano-c são muito diferentes, sendo que as amostras crescidas segundo o plano-a mantêm melhor qualidade cristalina para fluências mais elevadas.

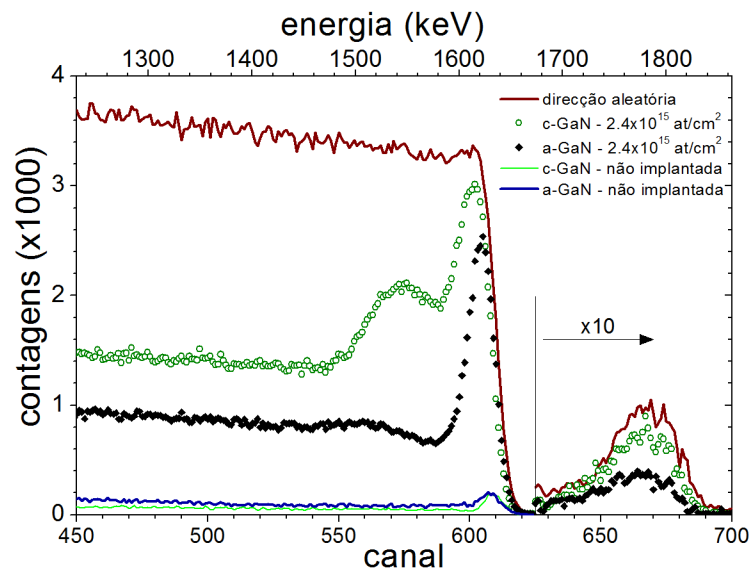


Figura 44 Espectros de RBS numa direcção aleatória, e alinhado segundo a direcção [0001] para o c-GaN e na direcção [11 $\bar{2}$ 0] para o a-GaN não implantadas e implantado com fluência de 5×10^{15} Eu/cm².

Pela comparação directa dos espectros de RBS das amostras de a-GaN e c-GaN na Figura 44, podemos observar que a criação de danos nas camadas superficiais, região S, tem um

comportamento semelhante, embora na região B onde fica situado o Eu, isso não acontece. No caso do c-GaN há uma maior produção de danos, o que pode ser observado medindo o rendimento mínimo do Ga nesta região, conforme representado na Figura 45.

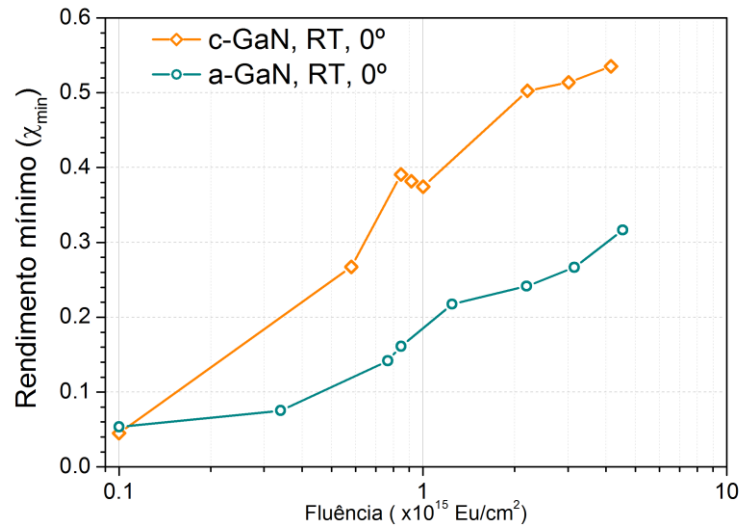


Figura 45 Rendimento mínimo na região do Ga em função da fluência de Eu implantada em a e c-GaN.

Observando a Figura 44 podemos ver que na zona do Eu (aumentada 10x) o rendimento das amostras alinhadas segundo o eixo normal à superfície, em comparação com o obtido numa direcção aleatória é muito mais baixo no caso do a-GaN do que no c-GaN. Isto indica que a fracção substitucional é maior no a-GaN.

Foram calculados os perfis de defeitos utilizando o código DICADA, para todos os espectros adquiridos. No caso dos espectros de RBS representados na Figura 41 resultam os perfis representados na Figura 46.

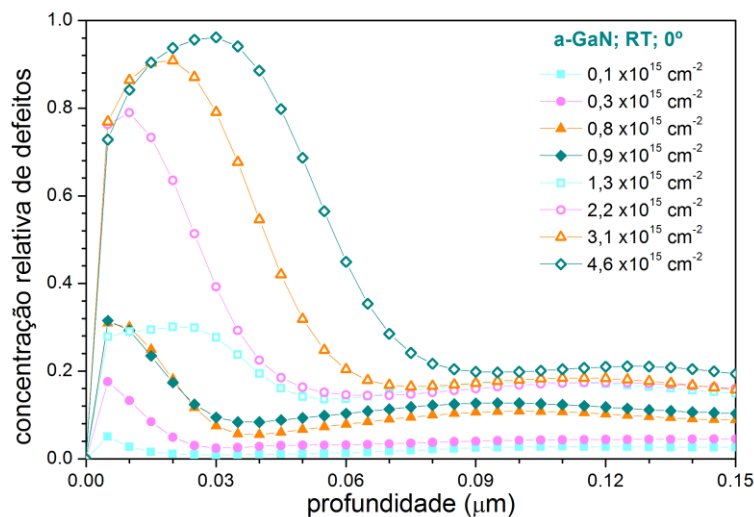


Figura 46 Perfis das concentrações relativas de defeitos calculados a partir dos espectros de RBS/C apresentados na Figura 41.

Pela análise do gráfico da Figura 46 vemos que, a concentração de defeitos é próxima de 1 para fluências mais elevadas junto à superfície da amostra, o que geralmente é considerado como sinal de amorfização da amostra nesta zona.

Na Figura 47 representamos o máximo da concentração de defeitos das duas regiões em função da fluência para as amostras da Figura 46

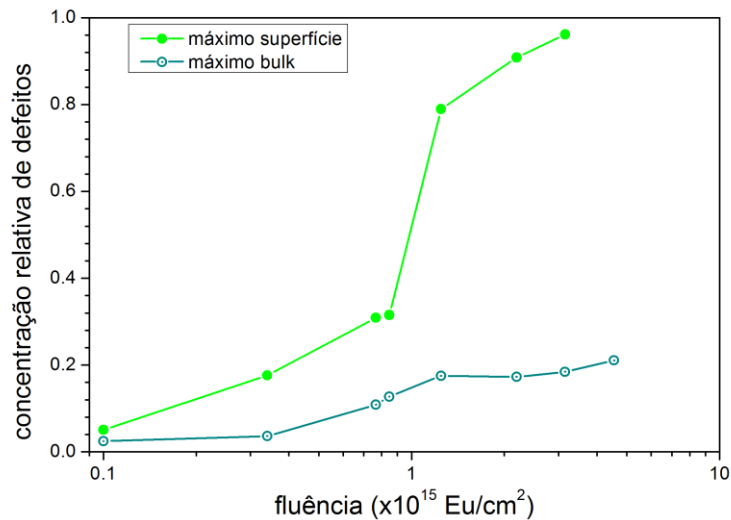


Figura 47 Máximos da concentração relativa de defeitos para a região da superfície e do "bulk".

O valor máximo da concentração de defeitos na região S, pode ser afectada pela resolução do sistema. Se a camada fortemente danificada correspondente a zona S no espectro for mais fina do que a resolução em profundidade ($\sim 15 \text{ nm}$ na superfície), o pico não atinge o nível do espectro aleatório. Tal aconteceu no espectro da amostra implantada com $1.3 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ que foi adquirido numa altura em que o detector estava no fim da sua vida útil e a sua resolução tinha piorado significativamente. Estas variações podem ser contornadas, se integrarmos a área numa região de interesse, que não seja sensível a resolução do detector. Para a Figura 48 foram integrados o número de defeitos em toda a zona implantada. Este é um bom método para quantificar o número de defeitos nas amostras, mas não distingue as duas zonas diferentes de danos.

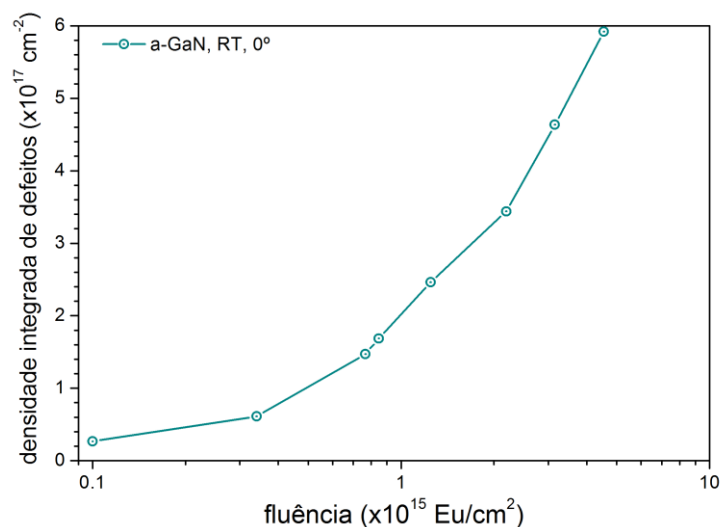


Figura 48 Densidade integrada de defeitos, na região do Ga, em função da fluência para amostras de a-GaN.

O valor máximo de defeitos obtido para a zona do "bulk" pode ser interpretado do mesmo modo que o rendimento mínimo obtido directamente dos espectros de RBS, fazendo uma comparação directa entre a Figura 45 e a Figura 47. No caso do valor máximo, é mais fácil

escolher o valor a retirar, o que não acontece com o rendimento mínimo, devido a dificuldade em definir uma janela para a obtenção do mesmo. Assim, a partir deste ponto vamos usar o valor máximo da concentração de defeitos. Passaremos a quantificar os danos das amostras através do integral da concentração de defeitos e do máximo da concentração de defeitos na zona B.

4.2.3 GaN implantado a RT e 10°

A Figura 49 apresenta os espectros de RBS/C segundo uma direcção aleatória, dum conjunto de 4 amostras implantadas com uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^{-2}$. Os perfis de Eu da amostras de a-GaN e c-GaN implantadas na mesma configuração estão sobrepostos. No entanto, nas amostras implantadas ao longo do eixo, a concentração máxima de Eu é mais baixa e os perfis estendem-se para maiores profundidade, porque os iões são canalizados ao longo do canal.

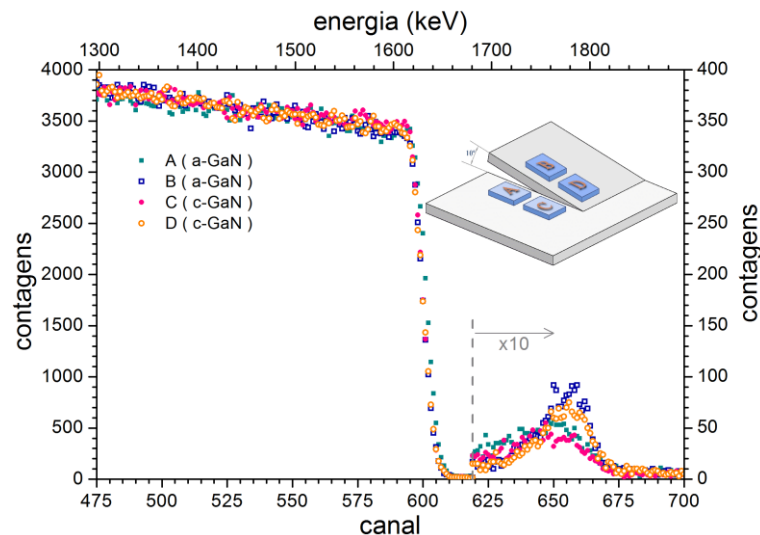


Figura 49 Espectros de RBS com o feixe numa direcção aleatória para a-GaN e c-GaN, implantadas a RT com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.

É esperado que ao diminuir a probabilidade de canalização aumentemos a probabilidade de colisões e de criar danos. A Figura 49 mostra uma comparação directa de a-GaN e c-GaN implantadas a 0 e 10°.

Da comparação directa dos quatro espectros implantados ao mesmo tempo, podemos ver nitidamente que a implantação a 10° causa muitos mais danos na superfície mas menos descanalização, nos dois tipos de materiais. Os danos estendem-se para profundidades maiores, uma vez que os iões penetram estas camadas mais profundas para o caso das implantações ao longo do eixo. Como foi já referido, há uma grande diferença na resistência aos danos dos filmes, mostrando-se que o a-GaN é muito mais resistente a danos por implantação.

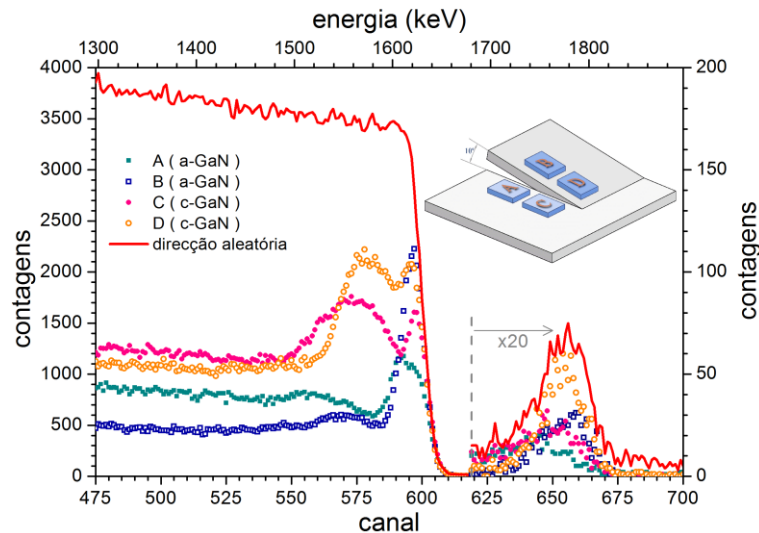


Figura 50 Espectros de RBS com o feixe numa direcção aleatória e espectros alinhados segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$ para o a-GaN e c-GaN respectivamente, implantadas a RT com $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.

A Figura 51 mostra o máximo da concentração relativa de defeitos na região B em função da fluência para amostras de a-GaN e c-GaN, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe. No caso do c-GaN, o máximo sobe rapidamente até uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$; a partir desse ponto o aumento é semelhante ao a-GaN. Para fluências intermédias vê-se uma diminuição do nível máximo de defeitos como esperado, no entanto par fluências elevadas este efeito positivo diminui, provavelmente por causa de descanalização do feixe na zona S muito danificada.

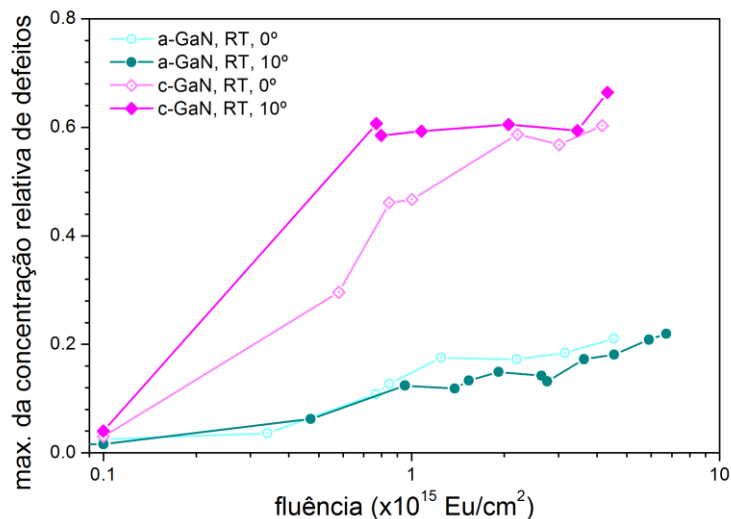


Figura 51 Máximo da concentração relativa de defeitos para amostras a-GaN e c-GaN na região B em função da fluência a RT, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal e a superfície e o feixe.

No caso do a-GaN a geometria de implantação não tem grande efeito na concentração de defeitos na zona B; até parece aumentar ligeiramente para implantações ao longo do eixo. A alta taxa de canalização visível no espectro pode ser indicação duma outra microestrutura dos defeitos criados, como por exemplo os criados por falhas de empacotamento.

A quantificação de danos, como referido anteriormente, é feita por integração do perfil de danos. Essa integração foi feita entre a superfície e a profundidade máxima a que se encontram os iões implantados, neste caso, de 0 a 150 nm.

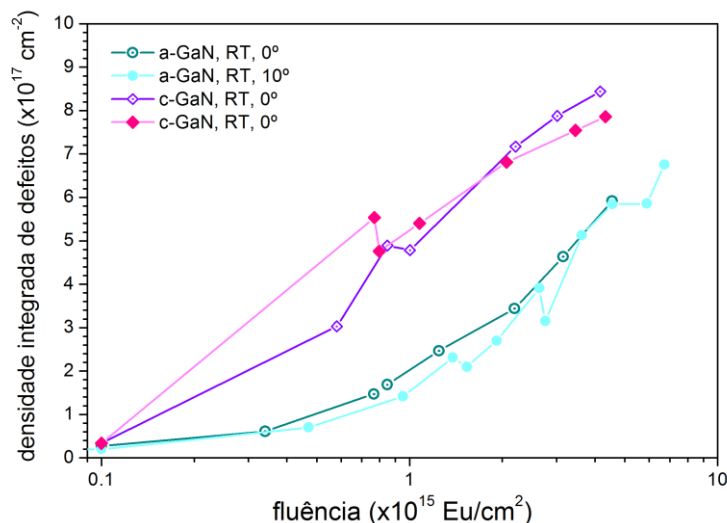


Figura 52 densidade integral de defeitos na sub-rede do Ga em função da fluência de Eu.

No gráfico da Figura 52 é notória a diferença entre a-GaN e c-GaN, sendo que o c-GaN acumula uma maior quantidade de defeitos que o a-GaN. Quando analisamos a densidade integrada, Figura 52, em comparação com o rendimento mínimo, Figura 51, não vemos uma diferença tão grande nos danos no c-GaN, com a inclinação de implantação, o que nos indica que não é o número total de defeitos que é reduzido, na implantação ao longo do eixo, mas sim a distribuição dos defeitos que se estendem para maiores profundidades.

A fracção substitucional em função da fluência medida, resulta no gráfico da Figura 53.

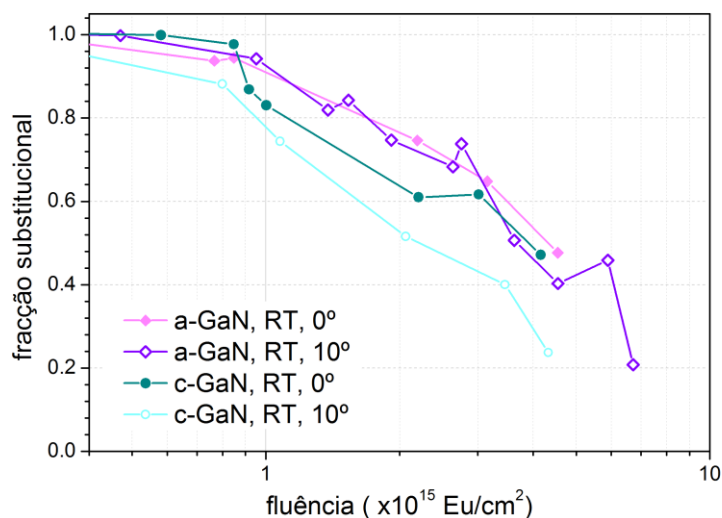


Figura 53 Fracção substitucional do a-GaN e c-GaN na região do Ga em função da fluência a temperatura ambiente, com uma inclinação de 0° e 10° entre a normal a superfície e o feixe.

Na Figura 53 vemos que para baixas fluência a fracção substitucional é da ordem dos 100% e vai baixando com o aumento da fluência para a e c-GaN e independentemente da geometria de implantação. Esta diminuição é mais acentuada nas amostras crescidas segundo o plano-c.

4.2.4 GaN implantado a 500 °C

Nesta secção verificamos a importância do recozimento dinâmico durante a implantação. Na Figura 54 mostramos a comparação entre a implantação de uma amostra de a-GaN e c-GaN a RT e 500 °C.

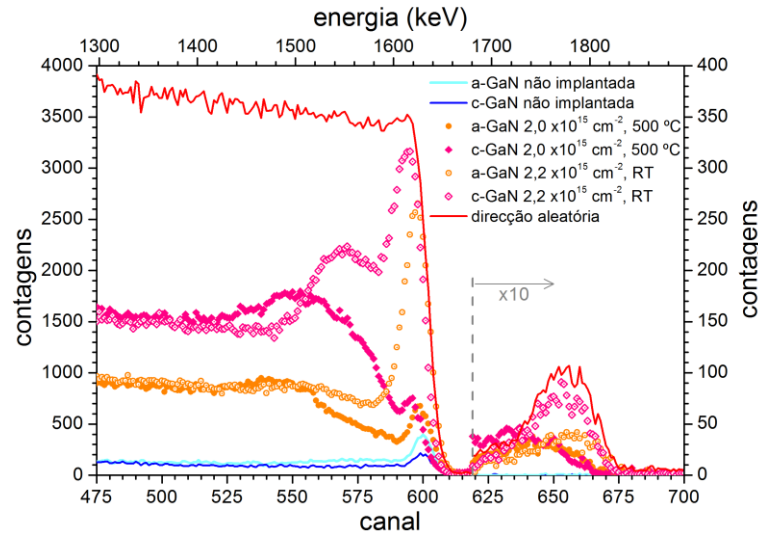


Figura 54 Espectros de RBS numa direcção aleatória e segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$, do a-GaN e c-GaN, respectivamente, implantado com fluências de $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ com uma inclinação de 0° .

Vemos que para implantações a 500 °C os danos de superfície nos dois materiais são muito reduzidos, do que os observados no caso da implantação a RT. Do mesmo modo que a RT, as amostras de a-GaN revelam maior resistência a danos de implantação na zona do “bulk”. Na zona B vê-se uma diminuição significativa de danos no caso do c-GaN, no entanto para o caso de a-GaN as diferenças mínimas.

Da medida de danos das amostras implantadas a 500 °C, podemos concluir que o recozimento dinâmico, resultou numa diminuição significativa dos danos de implantação, particularmente a superfície. Pode-se ainda dizer na zona B só se vê um aumento significativo do recozimento dinâmico a 500°C no caso de c-GaN. É uma indicação que o recozimento dinâmico no a-GaN já é considerável a temperatura ambiente o que resulta em níveis de danos mais baixos do que para o c-GaN. O aumento da temperatura até 500°C não provoca recozimento dinâmico mais eficaz.

4.2.5. Influência do tratamento térmico na recuperação de danos

Como referido anteriormente, as amostras implantadas foram sujeitas a um tratamento térmico à temperatura de 1000°C num forno tubular com um fluxo de azoto durante um período de 20 min. A superfície das amostras foi protegida colocando sobre estas uma outra amostra de GaN face-a-face de modo a minimizar a difusão de azoto da rede do GaN.

O resultado da recuperação de danos, devido ao tratamento térmico é visível nos espectros de RBS na Figura 55.

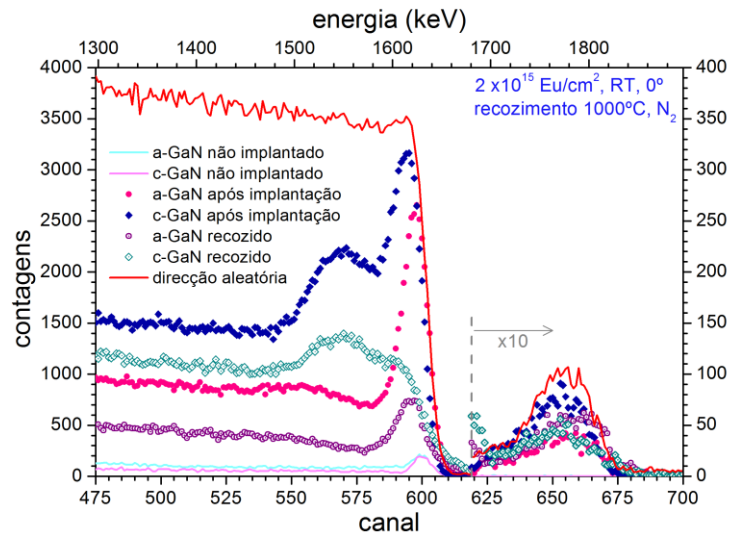


Figura 55 Espectro de RBS numa direcção aleatória e alinhada segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ e $[0001]$, do a-GaN e c-GaN, respectivamente, implantado com uma fluência de $2 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e após recozimento a 1000°C por 20 min, e com fluxo de N_2 .

Da observação da Figura 55 é notória a recuperação dos danos, em toda a zona implantada. No entanto os danos, principalmente para fluências mais elevadas, são de difícil recuperação, e não os conseguimos recuperar a estas temperaturas.

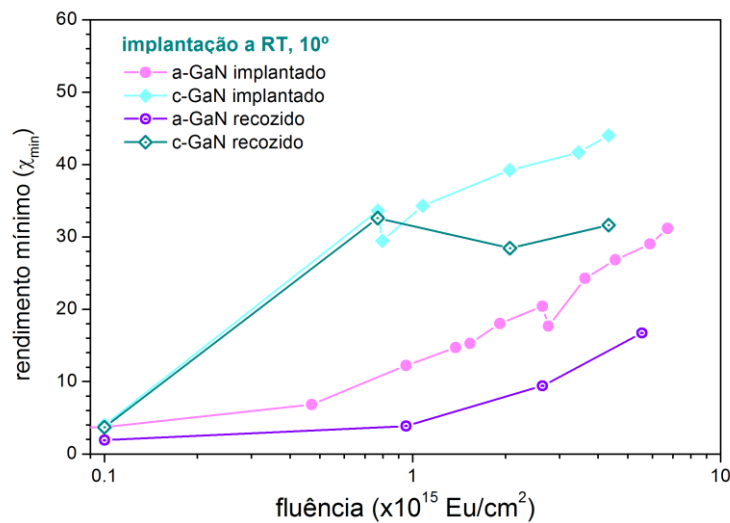


Figura 56 Rendimento mínimo na região do Ga, para amostras de a-GaN e c-GaN, antes e depois do tratamento térmico

Na Figura 56 representa-se o rendimento mínimo de um conjunto de amostras de a-GaN e c-GaN implantadas a 10° , onde podemos observar que a recuperação de danos em ambos os casos é eficiente. Porém uma recuperação completa foi obtida só no caso do a-GaN para a fluências mais baixa. Neste caso o rendimento mínimo depois da implantação corresponde ao valor duma amostra virgem.

Em alguns casos vê-se uma ligeira redução da concentração de Eu depois do recozimento. Esta é mais pronunciada para fluências mais elevadas do a-GaN implantada ao longo do eixo. Um factor em ter em conta é o facto de não termos informação localizada da fluência, mas sim uma média na área de incidência do feixe, que corresponde a cerca de 1 mm^2 , mas por observação directa, vemos que o tratamento térmico não é homogénio, e os

bordos das amostras são diferentes, devido principalmente ao facto da protecção colocada em cima da amostra, fazer melhor a sua função no centro que nos bordos.

4.3 XRD

Os defeitos de implantação criam tensões na rede cristalina. Como o XRD é muito sensível a pequenas variações dos parâmetros de rede é uma técnica poderosa para medir as tensões provocadas pela implantação. Em filmes finos de c-GaN por exemplo a implantação provoca uma expansão do parâmetro de rede c [54]. O parâmetro a no entanto não varia. O efeito de implantação nos parâmetros de rede no caso do a-GaN foi objectivo deste trabalho.

Este estudo foi efectuado recorrendo a XRD de alta resolução (HRXRD-high-resolution X-ray diffraction) a temperatura ambiente no difractómetro D8 Discover presente no ITN. Os resultados apresentados nesta secção referem-se a amostras implantadas na direcção de crescimento dos filmes de a-GaN. Para as implantações realizadas a um ângulo de incidência de 10° com respeito a direcção de crescimento, os resultados de XRD apresentam resultados indistintos.

4.3.1 Caracterização do a-GaN

Foram medidas figuras polares numa amostra virgem para confirmar a boa qualidade das amostras e orientação do plano-a. As figuras polares, são feitas fixando os ângulos da fonte, e do detector, que correspondem a um determinado grupo de planos (hkl) e variando a orientação da amostra durante a medida, essa variação é descrita segundo os ângulos χ e ϕ .

O valor de 2θ necessário para esse grupo de planos pode ser obtido recorrendo ao programa CaRIne Crystallography 3.1., que calcula a intensidade, normalizada, para um grupo de planos. Como pretendemos fazer uma figura polar em torno do grupo de planos (11 $\bar{2}$ 2) do GaN, procuramos reflexões perto de $2\theta = 69^\circ$:

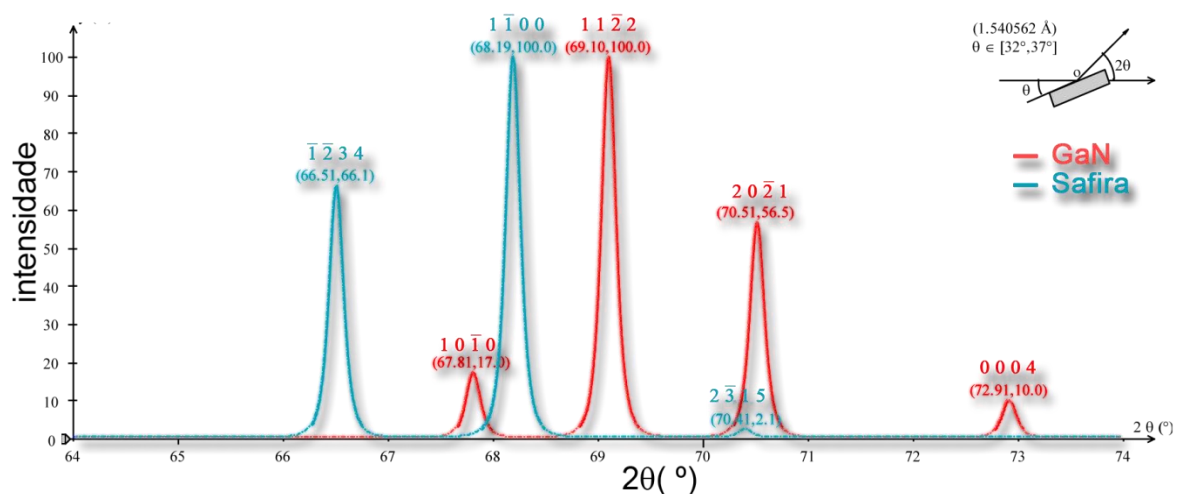


Figura 57 Intensidade, normalizadas, das reflexões do GaN e da Safira para um 2θ no intervalo de 64° a 74° .

A análise com XRD permite ver mais do que camadas superficiais, e consegue-se “ver” todo o filme, de GaN até ao substrato. o que torna possível “ver” a safira. Assim, podemos

verificar a orientação do filme de a-GaN na safira, recorrendo às “figuras polares”, podendo-se ter a orientação interplanos do GaN e da safira. Como podemos verificar na Figura 57, além da reflexão do GaN pretendida, temos mais 2 grupos de reflexões que devem aparecer, visto o nosso detector cobrir um ângulo de $\pm 2^\circ$. O mesmo se deverá verificar com os três grupos de reflexões da safira.

A Figura 58 mostra a figura polar obtida experimentalmente, onde se sobrepõem os polos obtidos recorrendo ao programa CaRIne Crystallography 3.1.

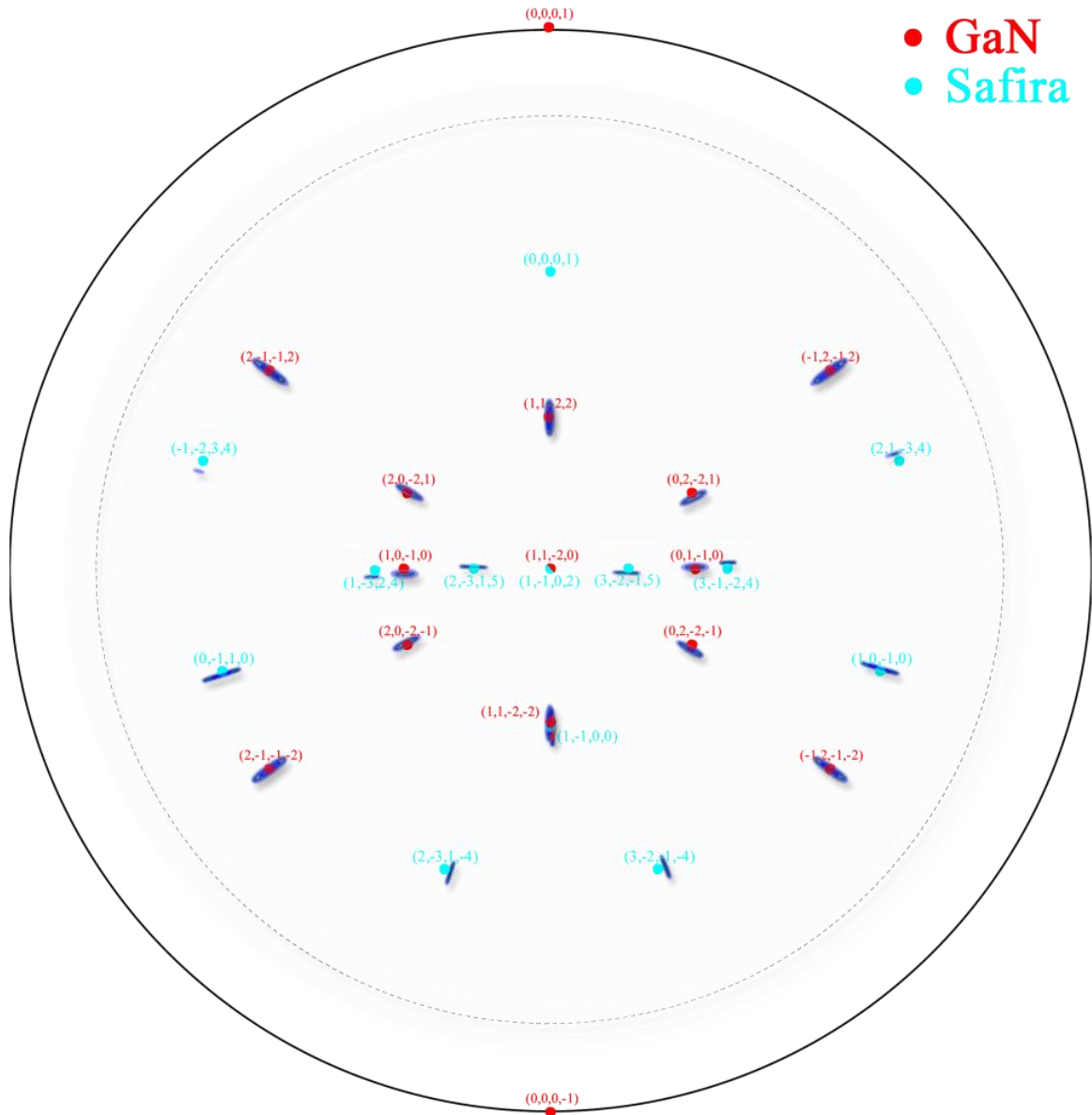


Figura 58 Figuras polares em torno da reflexão $11\bar{2}2$ do a-GaN onde se pode ver a reflexão $1\bar{1}03$ do plano-r da safira. Os pontos vermelhos mostram os polos do a-GaN e os azuis representam os polos da r-safira.

As figuras polares são optimizadas para uma determinada reflexão, que no caso da Figura 58 foi em torno da reflexão $(11\bar{2}2)$. Esta é caracterizada por seis polos de máxima intensidade reflectindo a simetria hexagonal da wurtzite do GaN [55]. Apesar da reflexão ser em torno de uma reflexão do GaN, é possível observar reflexões características da safira, como é o caso da reflexão $\{1\bar{1}00\}$ que tem valores muito próximos a reflexão $\{11\bar{2}2\}$ do a-GaN. Podemos assim confirmar que é a-GaN e que há só uma fase.

Foram realizados varrimentos em ω para a reflexão $11\bar{2}0$ orientando o eixo-c do cristal com o plano de dispersão dos raios-X, isto porque este varrimento mostra uma grande variação com a largura a meia altura (FWHM) da reflexão com o ângulo entre a direcção do feixe e o eixo-c do material, conforme mostrado na Figura 59.

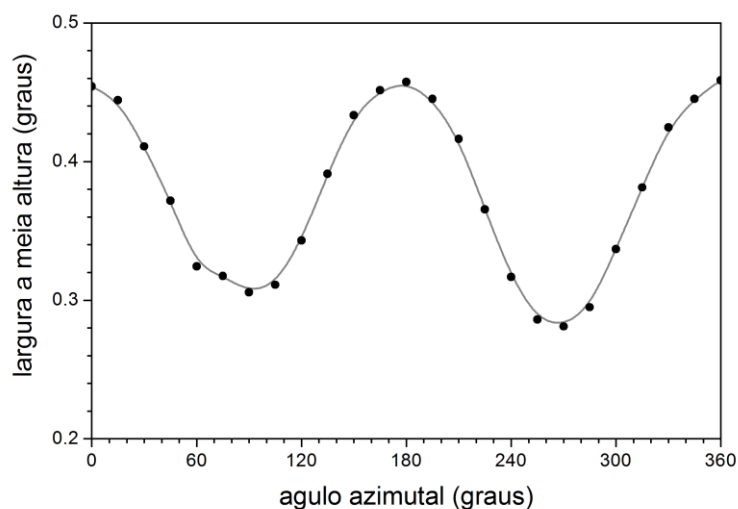


Figura 59 Dependência da FWHM no varrimento ω para a reflexão $11\bar{2}0$ com o ângulo azimutal.

Além da dependência da FWHM com o ângulo azimutal, há também uma dependência na intensidade, conforme mostrado na Figura 60.

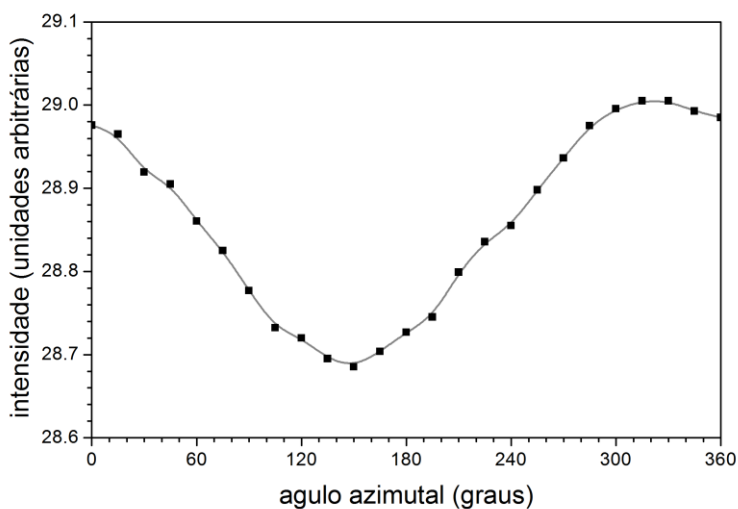


Figura 60 Dependência da intensidade no varrimento ω para a reflexão $11\bar{2}0$ com o ângulo azimutal.

Assim sendo escolheu-se a direcção paralela ao eixo c , que é facilmente encontrado tomando por referência a reflexão 0006 da safira para efectuar medidas da reflexão $11\bar{2}0$.

4.3.2 Mapas no espaço recíproco

Os mapas no espaço recíproco (RSMs) permitem-nos uma análise visual rápida dos danos e alterações do filme. Os mapas são realizados efectuando varrimentos em ω com um determinado passo, e para cada passo é realizado um varrimento em 2θ , para cada ângulo de

incidência. Fazendo uma justaposição sequencial do conjunto dos espectros obtemos o que designamos de mapa do espaço recíproco.

A Figura 61 mostra as alterações introduzidas pela implantação no RSM para a direcção $[11\bar{2}0]$.

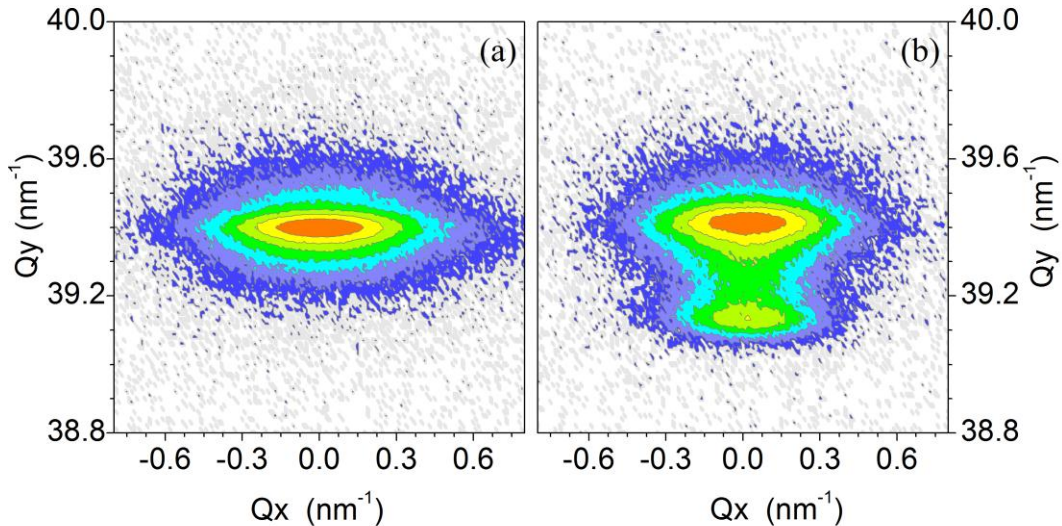


Figura 61 Mapas do espaço recíproco da reflexão simétrica $11\bar{2}0$ de uma amostra sem implantação (a) e implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (b).

Na amostra implantada observa-se o aparecimento de um segundo pico por baixo do principal, que nos indica que a implantação leva a um aumento no parâmetro de rede a , conforme a expressão 23. A Figura 61 mantém ainda o pico principal com grande intensidade, isto porque os raios-X penetram muitas camadas de GaN, e estas não são danificadas pela implantação

Da reflexão no plano $(11\bar{2}0)$ não podemos inferir sobre os outros dois parâmetros de rede, por isso foram feitos mapas para outras reflexões $(20\bar{2}0)$ e $(11\bar{2}2)$ que nos dão informação sobre a variação no espaçamento entre os planos segundo as direcções m e c , respectivamente [56]. Devido ao crescimento heteroepitaxial há uma anisotropia das tensões o que faz com que o cristal não seja hexagonalmente perfeito ($a \neq b$) [57].

Na Figura 62 podemos ver os RSMs da reflexão simétrica $(11\bar{2}0)$ e das reflexões assimétricas $(20\bar{2}0)$ e $(11\bar{2}2)$ para uma amostra implantada com uma dose de $1 \times 10^{14} \text{ Eu/cm}^2$ e comparar com o mapa em torno da mesma reflexão depois da amostra ter sido sujeita ao tratamento térmico.

Após a implantação as camada onde esta ocorreu da origem a um pico adicional em todas as RSM em posições mais baixas de Q_y , o que reflecte uma expansão da rede ao longo da direcção $[11\bar{2}0]$ (direcção a). Os valores do Q_x dos mapas $(11\bar{2}2)$ e $(20\bar{2}0)$ são proporcionais ao inverso do espaçamento dos planos ao longo da direcção- c e m , respectivamente. Como não são observadas deformações dos RSMs ao longo de Q_x , mostramos que os danos de implantação no GaN crescido ao longo do plano- a leva a uma expansão apenas ao longo da direcção a , enquanto os espaçamentos da rede em direcções perpendiculares permanecem inalterados.

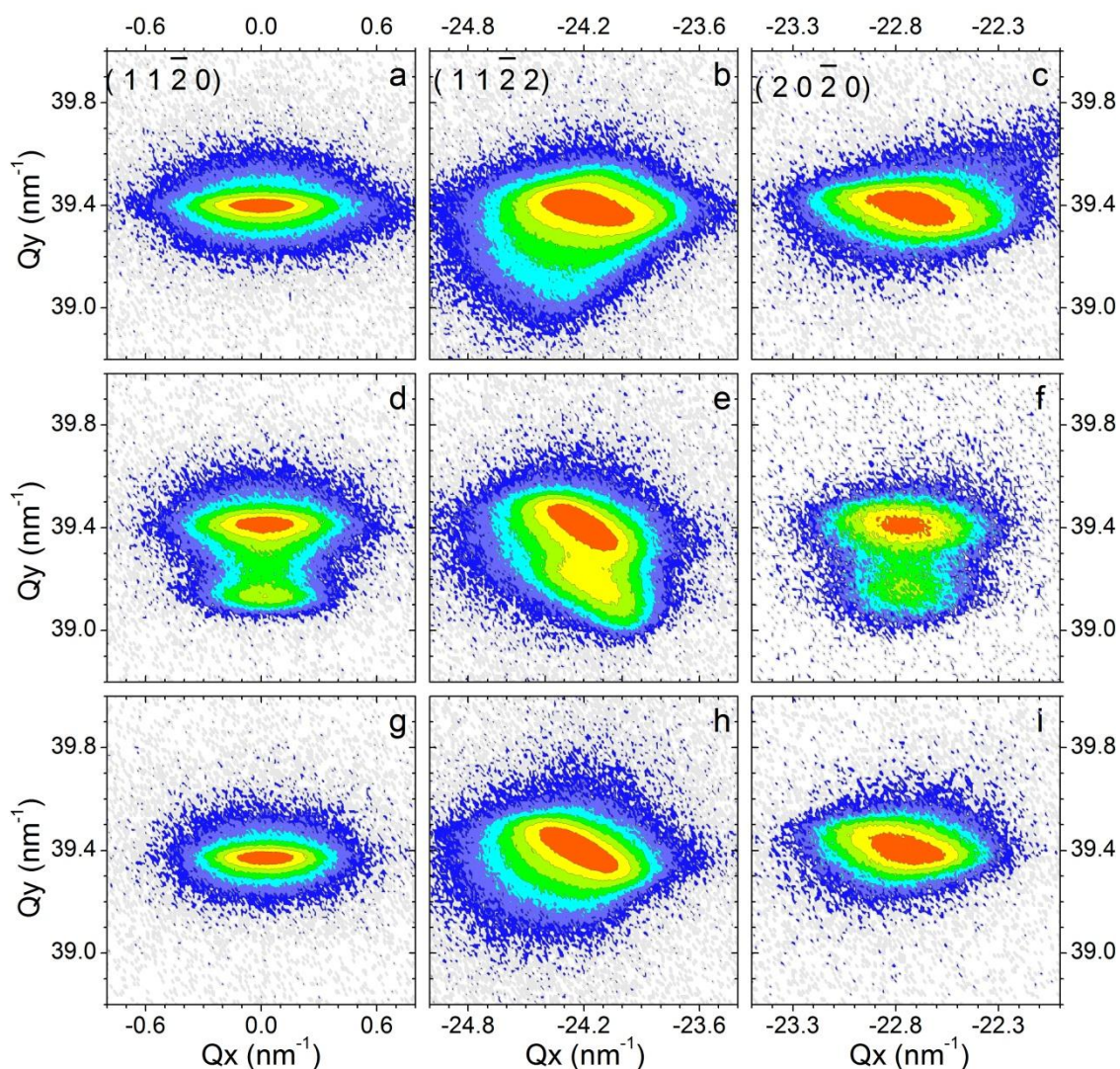


Figura 62 Mapas do espaço recíproco das reflexões $(11\bar{2}0)$, $(11\bar{2}2)$ e $(20\bar{2}0)$ de uma amostra sem implantação (a, b e c), implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (d, e e f) e depois do tratamento térmico (g, h e i).

Este resultado é contrário ao que acontece nos danos de radiação ou implantação em GaN crescido segundo o plano-c, que leva a uma forte expansão do parâmetro de rede c, e o parâmetro de rede a se mantém constante [8, 58, 59].

Da Figura 62 sabemos ainda que as deformações na rede devidas a implantação são removidas eficazmente pelo tratamento térmico uma vez que o pico secundário foi removido e os RSM ficaram iguais aos RSM da amostra virgem.

4.3.3 Difraccção simétrica ($2\theta-\omega$)

Uma outra maneira de visualizar a deformação ao longo da direcção perpendicular à superfície é através da realização de varrimentos $2\theta-\omega$. O varrimento em $2\theta-\omega$ para a reflexão $11\bar{2}0$, corresponde a um corte vertical dos RSM anteriores.

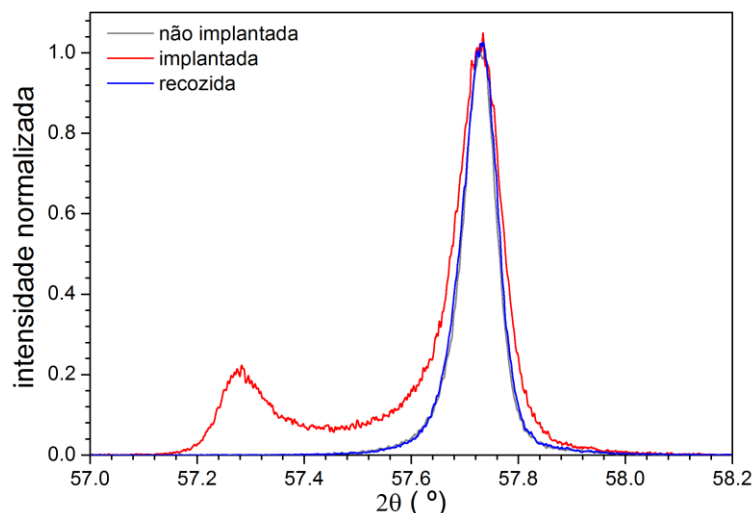


Figura 63 Varrimentos $2\theta-\omega$ para a reflexão $11\bar{2}0$ medida com o eixo-c paralelo ao plano de dispersão de uma amostra não implantada, implantada com uma fluência de $0,1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ e depois sujeita ao tratamento térmico.

Na Figura 63 representam-se os varrimentos em $2\theta-\omega$ para a reflexão $(11\bar{2}0)$, das mesmas amostras representadas na Figura 62, e onde se pode observar com maior detalhe a deformação causada pela implantação. Vê-se claramente o segundo pico para ângulos 2θ abaixo do pico do GaN não implantado. Depois do recozimento as curvas da amostra virgem e da amostra implantada e recozida são completamente sobrepostas. É de salientar que neste caso a recuperação da estrutura cristalina, no que diz respeito a distância interplanar é totalmente recuperada.

Foram efectuados os varrimentos em $2\theta-\omega$ para a reflexão $(11\bar{2}0)$ de uma série de filmes implantados com fluência de $0,1$ a $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, representados na Figura 64, onde podemos ver que o tratamento térmico é bastante eficiente nestas amostras, visto conseguir recuperar a qualidade cristalina da rede, conforme pretendido. No entanto a recuperação completa só foi obtida para fluências mais baixas.

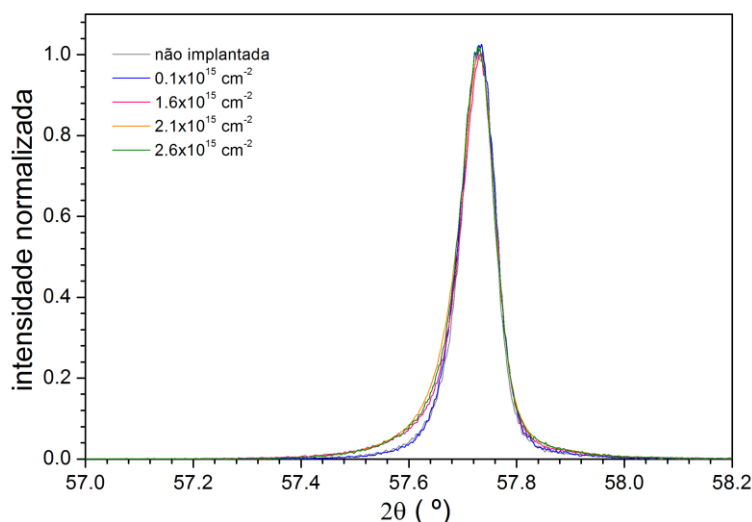


Figura 64 Varrimentos $2\theta-\omega$ para a reflexão $11\bar{2}0$ das amostras implantada e sujeitas ao tratamento térmico para diferentes fluências.

Como referido no início desta secção, esta recuperação é válida tanto para amostras implantadas segundo a direcção de crescimento do filme como para implantações fazendo 10° com esta direcção.

4.4 Catodoluminescência

Como foi referido anteriormente, neste trabalho foram utilizados microscópios electrónicos de varrimento para as medida de CL, um Hitachi S-2500 e um Leica 440 Stereoscan. O microscópio Hitachi S-2500 possui um sistema de controlo de temperatura, que consiste de uma combinação de azoto líquido, azoto gasoso e uma termoresistência, que nos permite trabalhar numa faixa de temperatura de entre 80 K e 512 K.

As amostras foram montadas num porta amostras, que é comum aos dois microscópios, como se mostra na Figura 65, onde é indicado o número atribuído a cada amostra. O nome real de cada uma é indicado na Tabela 5.



Figura 65 Distribuição das amostras no porta amostras para CL.

Tabela 5 Descrição das amostras medidas por CL, sendo identificados pelos numeração da Figura 65.

implantação	recozimento	Fluência (at/cm ²)	número	nome
300 keV; R.T.	1000°C; 1 atm	4×10 ¹⁵	1	a-Gan:Eu#20_a
			2	c-Gan:Eu#08_a
		2×10 ¹⁵	3	a-Gan:Eu#15_a
			4	c-Gan:Eu#03_a
		1×10 ¹⁵	5	a-Gan:Eu#14_a
			6	c-Gan:Eu#06_a
		1×10 ¹⁴	7	a-Gan:Eu#16_a
			8	c-Gan:Eu#02_a

As amostras foram fixadas com fita de carbono, adicionalmente foi colocada tinta de prata a fazer de ponte condutora entre a parte do filme e o porta amostras. Este é um aspecto importante da montagem, visto que na ausência de escoamento de cargas, depositadas pelo feixe de electrões na amostra, irá ocorrer acumulação de cargas e consequentemente descargas para a câmara, o que leva a interferências no sistema de visualização e medida.

As amostras foram inicialmente medidas no SEM Leica 440 numa gama espectral entre as 300-800 nm, a RT e um potencial de aceleração dos electrões de 10 kV. Porém, as amostras não são homogéneas na emissão, o que dificulta a aquisição dos espectros. Na Figura 66 mostra-se a variação da intensidade de emissão para duas zonas, indicadas na

imagem de SEM, de uma amostra de a-GaN implantada com 1×10^{14} Eu/cm² e recozidas a 1000 °C.

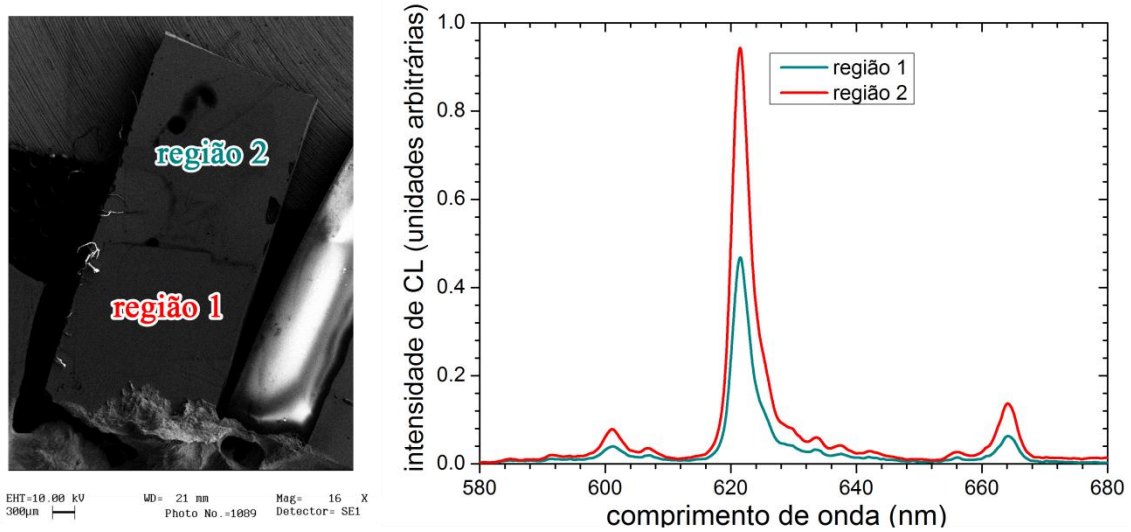


Figura 66 Intensidade de CL em função da região da amostra medida.

As amostras foram depois medidas no Hitachi S-2500 numa gama espectral entre as 300-800 nm, a RT e um potencial de aceleração dos electrões de 10 kV, e são essas medidas que passaremos a tratar. Na Figura 67 representa-se um dos espectros nessa gama espectral.

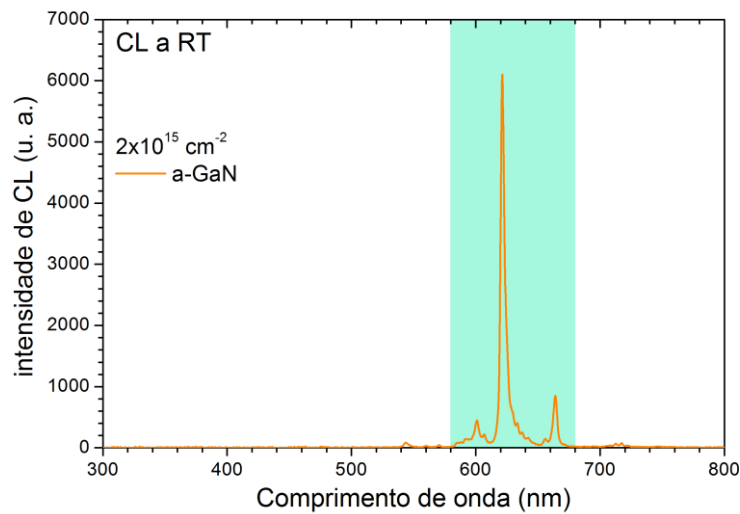


Figura 67 Espectro de CL para uma amostra de a-GaN, implantada com 2×10^{14} Eu/cm², é demarcada a região de interesse, correspondente as linhas de emissão de Eu.

Visto os espectros de CL serem adquiridos para quantificar a activação óptica do Eu, vamos só representar os mesmos, numa gama espectral de 580 a 680 nm, para assim facilitar a identificação das emissões e possíveis desvios. Assim sendo representamos na Figura 68 o espectro de CL de a-GaN e c-GaN, implantados com a mesma fluência. Os espectros foram neste caso normalizados ao pico de 621 nm, a fim de visualizar possíveis diferenças na forma espectral.

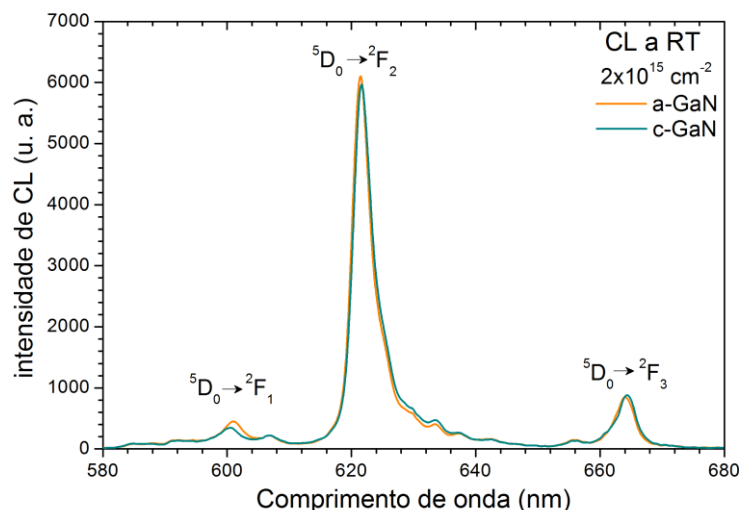


Figura 68 Espectros de CL para amostra de a-GaN e c-GaN, implantada com 2×10^{14} Eu/cm².

Como esperado, a emissão em ambos os materiais é semelhante, sobrepondo-se os dois espectros quase na totalidade, com uma pequena diferença na transição $^5D_0 \rightarrow ^2F_1$.

Para diminuir o erro da intensidade devido à sua variação com a zona da amostra, foram adquiridos vários espectros de CL, para cada uma das amostras, e feita a média. A Figura 69 representa a variação dos espectros de CL, em função de fluência de Eu implantada em a-GaN. Os espectros representados são uma média de vários espectros obtidos numa zona de boa qualidade visível no SEM..

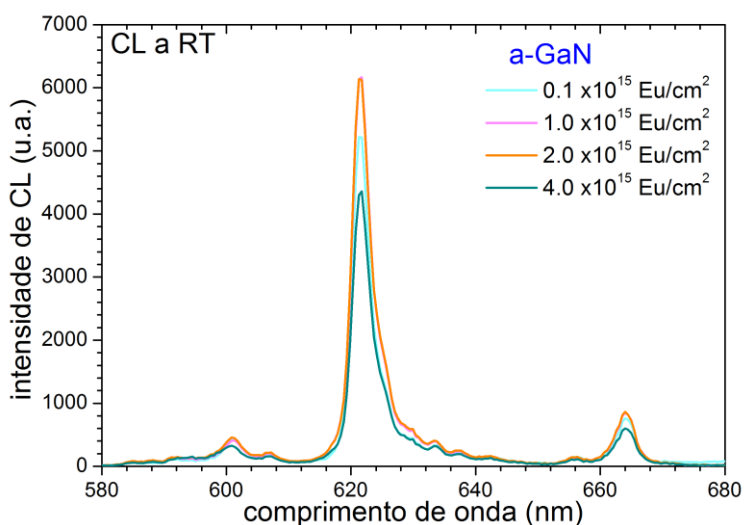


Figura 69 Espectros de CL para amostras de a-GaN.

Como se pode ver pela Figura 69 a forma do espectro não varia, mas a intensidade de emissão varia muito. O mesmo acontece no caso das amostras de c-GaN.

Podemos contabilizar a intensidade de emissão através do integral em torno do pico de 621 nm, assim, na Figura 70 representa-se este valor em função da fluência implantada, para os materiais a-GaN e c-GaN.

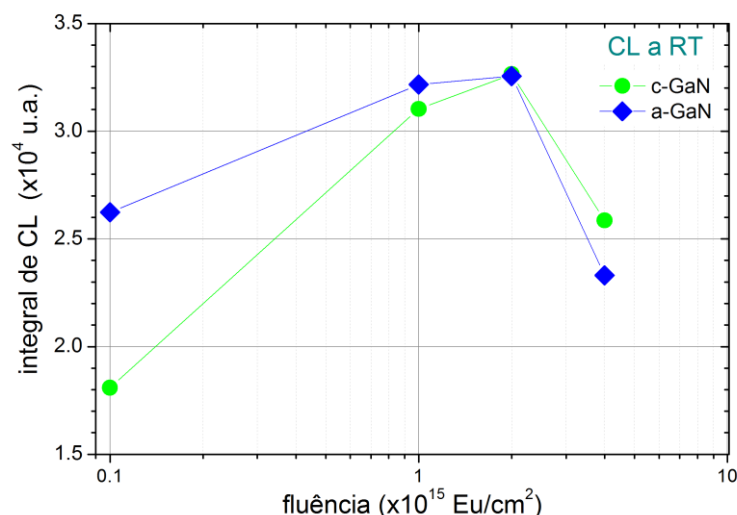


Figura 70 Integral da intensidade de CL em função da fluência implantada.

A intensidade de CL aumenta com a fluência de implantação, mas diminui para valores de fluência mais elevados, devido a danos graves e irreversível na rede. O a-GaN apresenta características de CL ligeiramente melhores que o c-GaN para fluências baixas de acordo com as propriedades estruturais.

Os valores, e comportamento da intensidade para o c-GaN, são idênticos ao já observado em estudos anteriores [4].

Para estas amostras foi feito o mesmo estudo de CL, mas a baixa temperatura (LT), neste caso a ~ 90 K. Na Figura 71 representam-se os espectros CL de uma amostra de a-GaN obtidos a RT e a ~ 90 K.

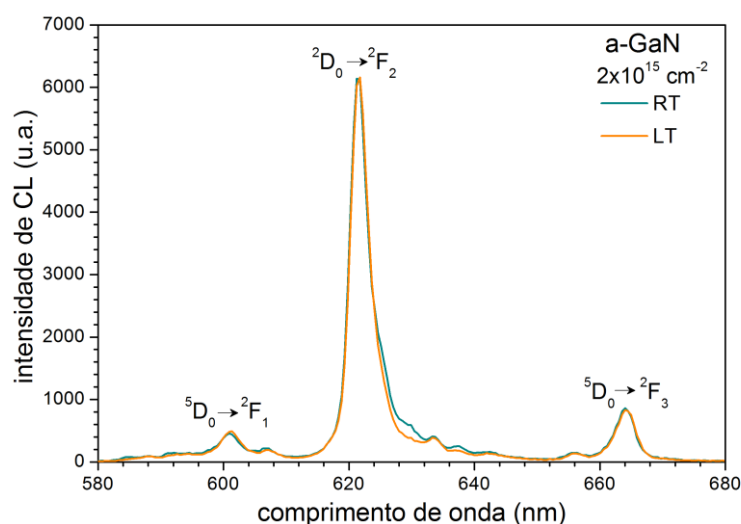


Figura 71 Espectros de CL para amostras de a-GaN realizados a RT e a 90 K.

Neste caso não se verifica uma variação significativa dos espectros, será preciso ir a temperaturas mais baixas para se verem alterações.

Como efectuado para o caso dos espectros de CL realizados a RT, no caso das medidas a LT podemos contabilizar o integral em torno do pico de 621 nm. Na Figura 70 representa-se este valor em função da fluência implantada, para os materiais a-GaN e c-GaN.

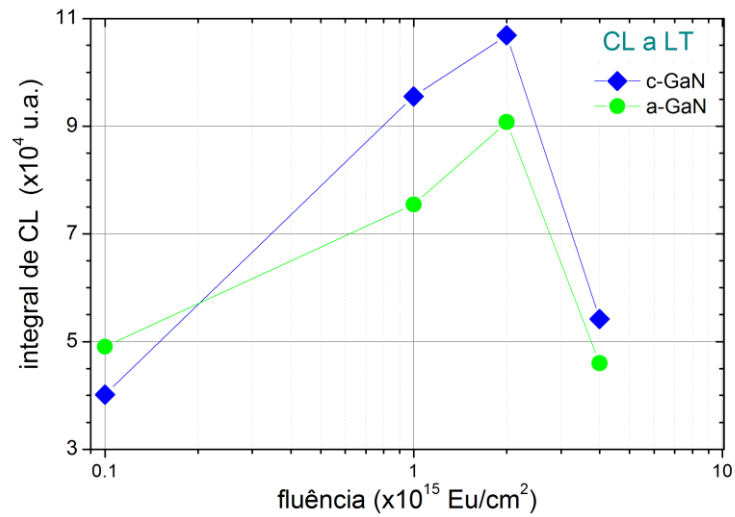


Figura 72 Integral da intensidade de CL máxima em função da fluência implantada, obtido a 90 K.

O comportamento é semelhante ao observado pelas medidas realizadas a RT, sendo que a esta temperatura o c-GaN mostra melhores propriedades ópticas que o a-GaN. Porém, para podermos tirar conclusões sobre os centros opticamente activos, seria necessário realizar as medidas, a uma temperatura mais baixa e com alta resolução.

5. Conclusões finais

No presente trabalho foi feito um estudo das modificações induzidas por implantação do Eu em amostras de Nitreto de Gálio, crescidas segundo o plano-c (c-GaN) e segundo o plano-a (a-GaN). As amostras foram implantadas com diferentes fluências de Európio, segundo duas direcções de implantação relativamente à normal das superfícies e a temperaturas diferentes.

Em relação à criação de danos na amostra, verifica-se que as amostras de c-GaN sofrem muitos mais danos que as de a-GaN, permitindo-nos afirmar que o a-GaN suporta uma maior fluência de Európio, mantendo a mesma qualidade cristalina em relação ao c-GaN. Nos dois materiais é possível diminuir os danos fazendo implantações ao longo do eixo central, para minimizar as colisões com os átomos da rede, ou implantando a temperaturas elevadas para aumentar o recozimento dinâmico.

Foi observada uma outra diferença entre os dois materiais na medição de tensões induzidas pelos defeitos de implantação. No caso do c-GaN estas tensões provocam uma expansão do parâmetro de rede c, sem alteração do parâmetro de rede a. Ao contrario, no a-GaN observa-se um aumento do parâmetro a, sem alteração do parâmetro c.

A fracção substitucional depende fortemente da quantidade de danos no material, assim em geral a fracção substitucional é perto de 100% para baixas fluências e diminui para fluências elevadas. Para fluências altas a fracção substitucional é maior no caso de a-GaN.

Neste trabalho mostramos que o recozimento é eficiente para a recuperação estrutural das amostras, depois da implantação, e que após o tratamento térmico as amostras implantadas com fluências mais baixas ficam com uma qualidade cristalina semelhante à das amostras virgens. No entanto para fluências mais elevadas ($> 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) uma parte dos danos são retidos na rede. Neste caso são necessárias temperaturas acima de 1000 °C para a recuperação da rede. No entanto isto requer medidas adicionais para suprimir a difusão de azoto da amostra.

O tratamento térmico resultou na activação óptica de todas as amostras, que mostraram emissões intensa de luz no vermelho, típicas do Eu, mesmo a temperatura ambiente. As medidas de CL revelam um aumento da luminescência com a fluência de implantação, mas que diminui para fluências mais elevadas, devido a danos graves e irreversível na rede. Podemos afirmar que a amostra de a-GaN apresenta características de CL ligeiramente melhores para fluências baixas de acordo com as propriedades estruturais.

Anexos 1: Detectores

Nos períodos que decorreram as medidas para este trabalho, foram feitas alterações de modo a substituir/acrescentar alguns dos detectores existentes na câmara de RBS/C da sala do acelerador Van De Graff. Este trabalho não faz parte da presente tese, mas contribui para o seu resultado, por isso é aqui apresentado.

A câmara de RBS era inicialmente composta por dois detectores; um a 140° , em relação à direção de incidência do feixe, sendo este um detector de Si de estado sólido com um ângulo sólido de cerca de 3,4 msr e com uma resolução em energia de cerca de 15 keV; outro a cerca de 180° , designado de “anular”, também este um detector de Si de estado sólido com um ângulo sólido de cerca de 19 msr e com uma resolução em energia de cerca de 19 keV.

O detector anular, tem um tempo de vida muito reduzido, cerca de 2 meses, e um custo elevado, de mais de 1000 €. Foram feitos testes a detectores fotodíodos para substituir, o detector anular. Para tal, foi montado um detector fotodíodo a -140° . Para estes testes foi feita uma flange, e um sistema de suporte para o detector, conforme representado na Figura 73.

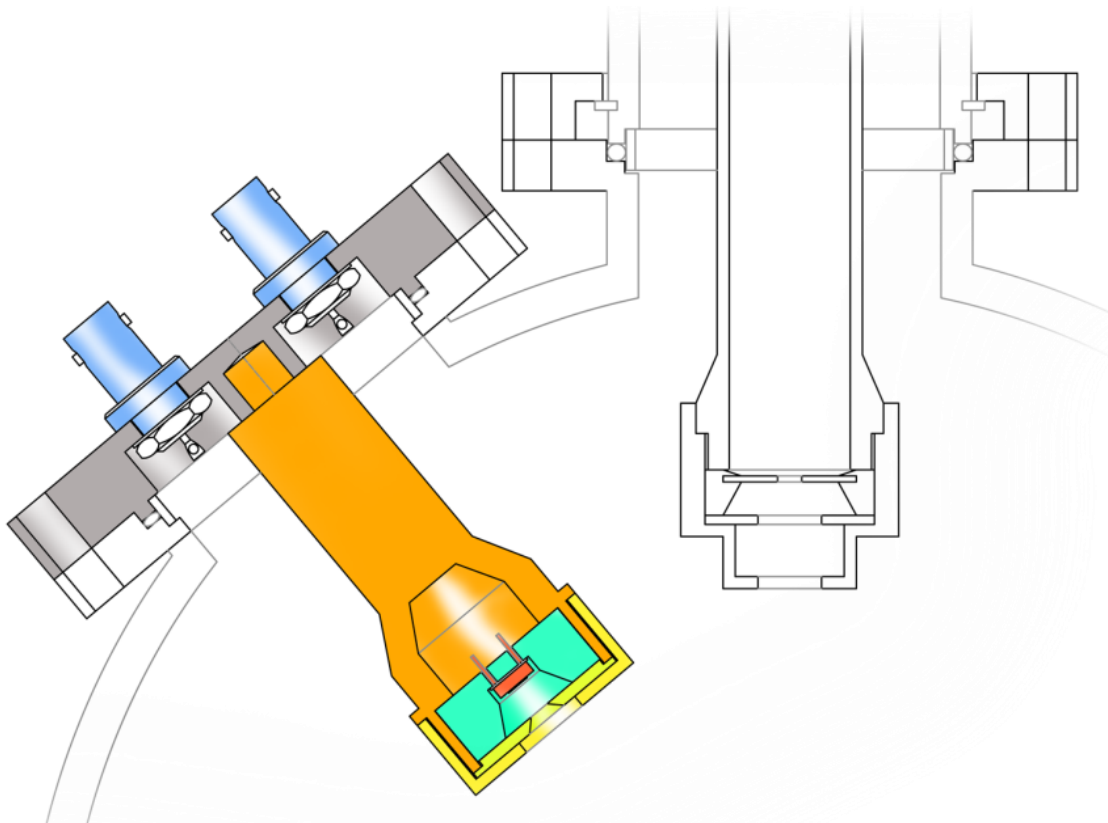


Figura 73 Desenho das peças desenhadas e construídas para teste do detector fotodíodo.

Para testar a resolução foi feito um teste com uma fonte de ^{241}Am , que decai por emissão de α com 5,486 MeV, cujo espectro é representado na Figura 74.

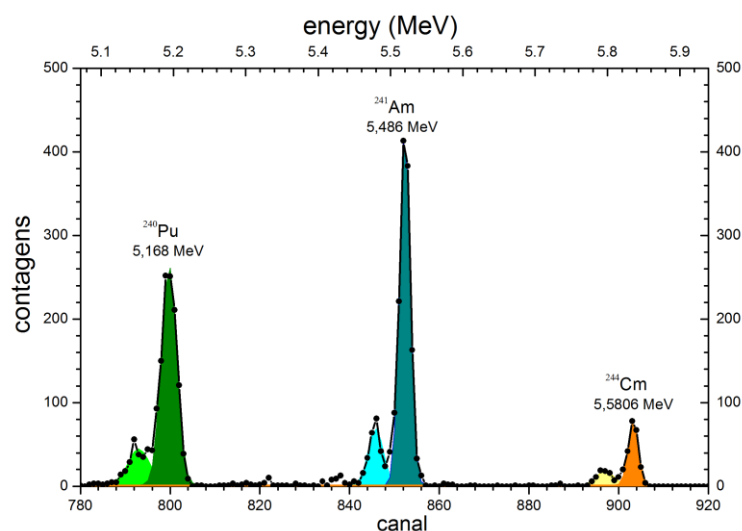


Figura 74 Espectro de decaimento de uma fonte fina de ^{241}Am , com o detector fotodíodo.

A resolução¹ em energia para o pico de ^{241}Am é de 18 keV, sendo destes 8 keV ruído² electrónico. A resolução obtida é bastante promissora, já que este detector já tinha sido utilizado para outras aplicações. Foram realizados testes de RBS com um filme fino de Ouro sobre aço cujo resultado é apresentado na Figura 75.

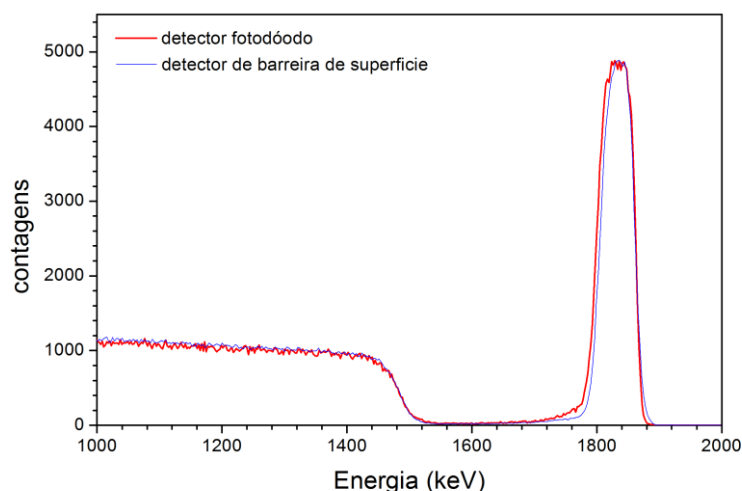


Figura 75 Espectro de RBS, de um filme fino de Ouro sobre aço, adquirido com dois detectores distintos.

Como podemos observar pelo gráfico da Figura 75 o espectro adquirido pelo fotodetector, revela ter a mesma resolução que o detector de barreira de superfície.

Depois do sucesso deste detector, decidimos substituir o detector anular, para tal, foram adquiridos dois detectores, um da Hamamatsu e um ThorLab, ambos com uma área activa de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, foi necessário proceder a substituição do suporte do detector existente, por um que pudesse suportar os novos detectores. Foi feito um sistema de suporte para o detector, conforme desenho da Figura 76.

¹ A resolução é a largura a meia altura (FWHM) do ajuste ao pico espectral de 5,486 MeV de uma fonte fina de ^{241}Am , medido com o detector photodiode e fonte em vácuo, com a tensão indicado, e a contribuição do ruído do sistema de amplificação.

² O Ruído é a largura a meia altura (FWHM) do ajuste ao pico espectral de uma linha do gerador de pulsos ligado a entrada do detector no pre-amplificador, sendo o ruído devido ao sistema amplificador do sistema.

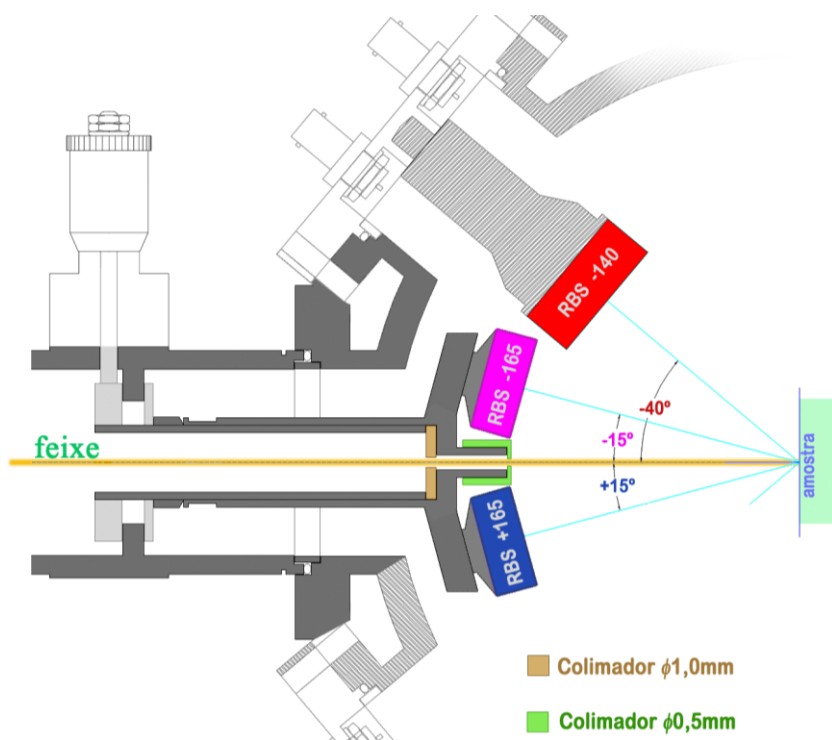


Figura 76 Desenho das peças desenhadas e construídas para suporte de dois detectores fotodíodo.

Os detectores foram montados a 165° com respeito a direcção de incidência do feixe, visto que a dimensão dos detectores, não nos permitem aumentar o ângulo, para mais próximo de 180° . Actualmente é esta a geometria existente na câmara de RBS/C.

Anexos 2: Publicação dos resultados deste trabalho

Artigos

“Enhanced dynamic annealing in a-plane GaN during Eu implantation”; N. Catarino, N. Franco, V. Darakchieva, E. Alves, J. G. Marques, K. Lorenz, artigo submetido no Journal of Physics D: Applied Physics

Conferências

Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS), Nice, France, 8 – 13 de Maio de 2011, Symposium F: Group III nitrides and their heterostructures for electronics and photonics; “Damage formation and optical activation of Eu-implanted non-polar and polar GaN”, N. Catarino, E. Nogales, N. Franco, V. Darakchieva, B. Méndez, E. Alves, K. Lorenz

9th International Conference on Nitride Semiconductors, ICNS-9, Glasgow, U.K., 10 – 15 de Julho de 2011 “Non-polar GaN as host for rare earth ions”, N. Catarino, K. Lorenz, N. Franco, V. Darakchieva, E. Alves, E. Nogales, B. Méndez, J. Rodrigues, T. Monteiro, P. Edwards, K. P. O’Donnell, B. Lacroix, P. Ruterana

Referências

- [1] Shuji Nakamura and Shigefusa F. Chichibu, *Introduction to Nitride Semiconductor Blue Lasers and Light Emitting Diodes* (CRC Press, 2000)
- [2] F. A. Ponce and D. P. Bour *Nature*, 386, 351 (1997)
- [3] H. Masui, S. Nakamura, S. P. DenBaars and U. K. Mishra *IEEE Trans. Electron Devices* 57, 88 (2010)
- [4] K. Lorenz, N. P. Barradas, E. Alves, I. S. Roqan, E. Nogales, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, F. Gloux and P. Ruterana *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 165103 (2009)
- [5] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet and Y. Le Guillou 25, 718 (1989)
- [6] T. Yao, Hong S.-K. and (Eds.), *Oxide and Nitride Semiconductors Processing, Properties, and Applications* (Springer, Berlin Heidelberg, 2009)
- [7] K. P. O'Donnell and V. Dierolf (eds.), *Rare-Earth Doped III-Nitrides for Optoelectronic and Spintronic Applications* (Springer, Dordrecht, 2010)
- [8] I. S. Roqan, K. P. O'Donnell, R. W. Martin, P. R. Edwards, S. F. Song, A. Vantomme, K. Lorenz, E. Alves and M. Boćkowski *Phys. Rev. B* 81, 085209 (2010)
- [9] U. T. Schwarz and M. Kneissl *Phys. Status Solidi (RRL)* A44 (2007)
- [10] K. Lorenz, E. Alves, I. S. Roqan, K. P. O'Donnell, A. Nishi-kawa, Y. Fujiwara and M. Boćkowski *Appl. Phys. Lett.*, 97, 111911 (2010)
- [11] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Thomson Brooks/Cole, California, 1976)
- [12] M. D. Craven, P. Waltereit, J. S. Speck and S. P. DenBaars *Appl. Phys. Lett.*, 84, 496 (2004)
- [13] M. D. Craven, S. H. Lim, F. Wu, J. S. Speck and S. P. DenBaars *Appl. Phys. Lett.*, 81, 469 (2002)
- [14] N. Grandjean, B. Damilano, S. Dalmaso, M. Leroux, M. Laugt and J. Massies *J. Appl. Phys.*, 86, 3714 (1999)
- [15] H. M. Ng *Appl. Phys. Lett.*, 80, 4369 (2003)
- [16] P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K. H. Ploog *Nature (London)*, 406, 865 (2000)
- [17] R. R. Vanfleet, J. A. Simmons, H. P. Maruska, D.W. Hill, M. M. C. Chou and B. H. Chai. 83, 1139 (2003)
- [18] T. Koida, S. F. Chichibu, T. Sota, M. D. Craven, B. A. Haskell, J. S. Speck, S. P. DenBaars and S. Nakamura *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3768 (2004)
- [19] T. Paskova, (ed), *Nitrides with Nonpolar Surfaces* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007)
- [20] Hadis Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, Voll: Materials Properties, Physics and Growth* (Wiley-VCH, 2008)
- [21] B. A. Danilchenko, T. Paszkiewicz, S. Wolski, A. Jeżowski and T. Plackowski *Appl. Phys. Lett.*, 89, (2006)

- [22] J. I. Pankove and J. A. Hutchby *Appl. Phys. Lett.* , 24, 281 (1974)
- [23] H. H. Tan, J. S. Williams, J. Zou, D. J. H. Cockayne, S. J. Pearton, J. C. Zolper and R. A. Stall *Appl Phys Lett* 72, 1190 (1998)
- [24] S. J. Pearton, C. R. Abernathy and F. Ren, *Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics* (Springer, London, 2006)
- [25] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim and L. A. Boatner *J. Appl. Phys.* 93, 1 (2003)
- [26] S. O. Kucheyev, J. S. Williams and S. J. Pearton *Mater. Sci. Eng. R*, 33, 51 (2001)
- [27] S. O. Kucheyev, J. S. Williams and C. Jagadish *Vacuum*, 73, 93 (2004)
- [28] C. Ronning, E. P. Carlson and R. F. Davis *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 351, 349 (2001)
- [29] E. Alves, E. Rita, U. Wahl, J. G. Correia, T. Monteiro, J. Soares and C. Boemare *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 206, 1047 (2003)
- [30] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alves, K. Gärtner and W. Wesch *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 206, 1028 (2003)
- [31] P. Ruterana, B. Lacroix and K. Lorenz *J. Appl. Phys.*, 109, 1 (2001)
- [32] P. N. Favennec, H. L'Haridon, M. Salvi, D. Moutonnet and Y. Le Guillou *Electronics Lett.*, 25, 718 (1989)
- [33] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D. S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang and R. Jones *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, 8, 749 (2002)
- [34] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai and Y. Fujiwara *Appl. Phys. Express*, 2, 071004 (2009)
- [35] B. M. Walsh, N. P. Bames and B. D. Bartolo *J. Appl. Phys.*, 83, 1 (1993)
- [36] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006)
- [37] J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon Pr, 1985)
- [38] W. Chu, *Backscattering Spectroscopy* (Academic Pr, 1978)
- [39] J. R. Tesmer and M. A. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (Materials Research Society, 1995)
- [40] L.C. Feldman and J.W. Rodgers *J. Appl. Phys.*, 41, 3776 (1970)
- [41] Günter Schatz and Alois Weidinger, *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications* (Wiley, 1996)
- [42] N.P. Barradas, C. Jaynes and R.P. Webb *Appl. Phys. Lett.*, 71, 291 (1997)
- [43] K. Gärtner and A. Uguzzoni *Nucl. Instr. and Meth. B* 67, 189 (1992)
- [44] K. Gärtner *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 227, 522 (2005)
- [45] P. F. Fewster, *X-Ray Scattering from Semiconductors* (Imperial College Press 2003)
- [46] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials* (Wiley-VCH, 1999)
- [47] M. A. Moram and M. E. Vickers *Rep. Prog. Phy*, 72, 036502 (2009)

- [48] B.G. Yacobi and D.B. Holt, *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids* (Springer, 1990)
- [49] K. Kanaya and S. Okayama *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 5, 43 (1972)
- [50] A. Vantomme, S. M. Hogg, M. F. Wu, B. Pipeleers, M. Swart, S. Goodman, D. Auret, K. Iakoubovskii, G. J. Adriaenssens, K. Jacobs and I. Moerman *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 175–177, 148 (2001)
- [51] J. Bartels, K. Freitag, J. G. Marques, J. C. Soares and R. Vianden *Hyp. Int.*, 120, 397 (1999)
- [52] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, S. Dalmaso, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, S. Ruffenach and O. Briot *Appl. Phys. Lett.*, 85, 2712 (2004)
- [53] U. Wahl, E. Alves, K. Lorenz, J.G. Correia, T. Monteiro, B. De Vries, A. Vantomme and R. Vianden *Mat. Sci. Eng. B*, 105, 132 (2003)
- [54] B. Pipeleers, S. M. Hogg and A. Vantomme *J. Appl. Phys.*, 98, 123504 (2005)
- [55] J.W. Gerlach, D. Schrupp, K. Volz, M. Zeitler, B. Rauschenbach and A. Anders *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 148, 406 (1999)
- [56] T. Detchprohm, M. Zhu, Y. Li, Y. Xia, L. Liu, D. Hanser and C. Wetzel *Journal of Crystal Growth*, 311, 2937 (2009)
- [57] V. Darakchieva, P. P. Paskov, T. Paskova, E. Valcheva, B. Monemar and M. Heuken *Appl. Phys. Lett.*, 82, 703 (2003)
- [58] K. Lorenz, M. Peres, N. Franco, J. G. Marques, S. M. C. Miranda, S. Magalhães, T. Monteiro, W. Wesch, E. Alves and E. Wendler *Proc. of SPIE* 7940, 79400O-1 (2011)
- [59] C. Liu, B. Mensching, K. Volz and B. Rauschenbach *Appl. Phys. Lett.*, 71, 2313 (1997)

Sítios na internet sobre nitretos:

<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/index.html>

<http://www.ecse.rpi.edu/shur/>

<http://www.msm.cam.ac.uk/GaN/>