



Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Síntese por feixe de íons de *GaN-layer* sobre GaAs

Me. Horácio Coelho Júnior

Porto Alegre – Rio Grande do Sul, 2018.

Me. Horácio Coelho Júnior

**Síntese por feixe de íons de
GaN-*layer* sobre GaAs**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Professor Doutor Rogério Luis Maltez.

Porto Alegre – Rio Grande do Sul, 2018.

CIP - Catalogação na Publicação

Coelho Júnior, Horácio
Síntese por feixe de íons de GaN-layer sobre GaAs /
Horácio Coelho Júnior. -- 2018.
170 f.
Orientador: Rogério Luis Maltez.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-
Graduação em Física, Porto Alegre, BR-RS, 2018.

1. síntese de GaN-layer. 2. implantação de N em
GaAs. 3. TEM. 4. RBS/C. 5. PL. I. Luis Maltez,
Rogério, orient. II. Título.

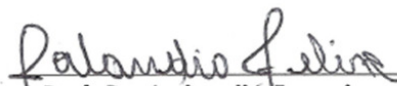
Me. Horácio Coelho Júnior

Síntese por feixe de íons de GaN-layer sobre GaAs

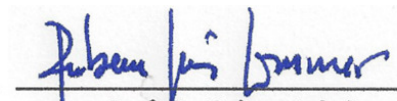
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Professor Doutor Rogério Luis Maltez.

Aprovado em 06 de julho de 2018.



Prof. Dr. Jorlandio Francisco Felix
(Universidade de Brasília)



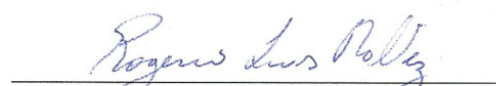
Prof. Dr. Rubem Luis Sommer
(CBPF/RJ)



Prof. Dr. Rubem Erichsen Junior
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)



Prof. Dr. Daniel Lorscheiter Baptista
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)



Prof. Dr. Rogério Luis Maltez
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Prof^a. Dr^a. Rita Maria Cunha de Almeida
Coordenadora de Pós-Graduação
Instituto de Física

“Para quem tem pensamentos fortes, o impossível é uma questão de opinião”.

Alexandre Magno Abrão (Ch-CBJr)

Dedico este trabalho:
aos meus pais,
Tomázia M. da Silva Coelho e
Horácio Coelho Silvério,
à minha irmã, professora Juliana M. da Silva e,
à minha amada, professora Alessandra S. Ferreira.

Agradecimentos

- Ao meu orientador, prof. Dr. Rogério Luis Maltez pelo aceite em conceder-me orientação, e, pelo apoio, compreensão, paciência e amizade, e pelas inesquecíveis lições de aprendizado.
- Aos meus pais: Tomázia M. Silva Coelho e Horácio Coelho Silvério; minha querida irmã: prof^a. Juliana Maria da Silva; minha amada: prof^a. Alessandra dos Santos Ferreira - e a todos os meus familiares e amigos pelo grande apoio prestado, especialmente os nossos exemplos de trabalho e dedicação pelo desenvolvimento do nosso Brasil: nosso advogado, pecuarista e empresário Dr. Adalcino Arruda; nossos empreendedores, pecuaristas e colaboradores do comércio, Luiz A. Arruda, Luiz Arruda, Jardel Silva, José E. Arruda e Leandro Soares; meu grande amigo, colaborador e administrador do ramo automobilístico: Adm. Carlos A. Camargo.
- Ao prof. Dr. Henri H. Boudinov pelo grande apoio prestado ao desenvolvimento deste trabalho de Doutorado, principalmente pelas discussões científicas, amizade e disponibilidade ao livre acesso ao laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.
- Ao prof. Dr. Antônio Marcos H. Andrade e ao Me. Júlio R. Schoffen do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do IF-UFRGS, pelas deposições de Si_3N_4 e experimentos de difração de raios-X.
- Às facilidades do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS e ao grande apoio dos seus excelentes profissionais: Letícia Fernandes, Me. Aline T. Rosa, Mateus M. Göss e Ronei G. Osório. Meus agradecimentos pela amizade e companheirismo.
- Às facilidades do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS e seus grandes profissionais e amigos: Grande e eterno companheiro Paulo Borba (*in*

memoriam), Clodomiro F. Castello, Eng^o. Agostinho A. Bula, Eng^o. Paulo Kovalick e ao prof. Dr. Jhonny F. Dias.

- Aos professores do IF-UFRGS, Dr. Jonder Moraes, Dr. Roberto Silva e Dr. Marco A. Moreira, pelo grande incentivo, aprendizado e amizade, somando veementemente à minha formação, e principalmente ao desenvolvimento deste trabalho de Doutorado.
- Aos excelentes profissionais do corpo técnico e administrativo do IF-UFRGS, Liane Thier Ruschel, Dr^a Patrícia F. Duarte, Walberto J. A. Chuvas, Luis C. Schneider (vidraria), Paulinho (oficina mecânica) e Eraldo (almoxarifado).
- Aos grandes amigos e apoiadores da Universidade de Brasília e Universidade Federal de Catalão: Prof. Dr. Jorlândio Felix, prof. Dr. Ricardo Gargano, prof. Dr. Alexandre A. N. Paula, prof^a. Dr^a Ana Rita Pereira, prof. Dr. Eberth Almeida e prof. Dr. Paulo Alexandre Castro.
- Aos meus grandes e eternos amigos dos cursos de pós-graduação: prof. Me. Eduardo G. Ribas, Me. Sabrina E. Nunes, Dr^a Kellen Pascoal, Me. Luiz Gustavo F. Soares, Me. Eduarda D. Susin, Me. Gabriel Volksweis, Me. Rodrigo Vidmar, Me. Alexandre Silveira, Eng^o. João Abal, Me. Eliasibe Luis, Me. Ataídes Neto, prof. Me. Fábio Silva, prof. Me. Breno Dröse, Dr. Marcus V. Castegnaro, prof. Dr. Sherdil Khan, prof. Dr. José C. Filho (IF-UnB), prof. Dr. Mário A. Altoé (UFES – IF-UnB), prof. Dr. Thiago F. da Cunha (IF-UnB), prof. Dr. Neymar Nepomuceno (IF-UnB), prof. Me. Alisson Xavier (IF-UnB), prof. Dr. José André Filho (IF-UnB) e Dr. Jorge L. Unac (IF-UnB) por tanto conceder-me o aprendizado, apoio e amizade no decorrer da jornada acadêmica de pós-graduação.
- Aos companheiros e amigos “do sul”: Maiquel Grassi, Me. Pabulo Rampelotto, Me. David Drumond (MG), Cláudio Pivoto, Me. Renato Campana (Peru).

- Aos demais professores, colegas e funcionários do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que de alguma forma contribuíram para a realização do presente trabalho.
- À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.
- À Casa do Estudante Universitário Aparício Cora de Almeida (CEUACA), pelo apoio estudantil e social. Agradeço honrosamente aos colegas associados da CEUACA pelo excelente trabalho em prol dos estudantes e da educação do nosso Brasil.

Resumo

O Nitreto de Gálio (GaN) é um semiconductor de gap direto, motivo de numerosas pesquisas científicas, principalmente devido a sua importância na fabricação de dispositivos de alta potência e optoeletrônicas. Ligas de GaN como InGaN e AlGaN, por exemplo, possibilitam a fabricação de LEDs e LASERs azuis. Neste nosso estudo selecionamos o Arseneto de Gálio (GaAs) como um substrato viável para síntese de GaN mediante a permuta de Arsênio (As) por Nitrogênio (N) fundamentada em três passos: a) incorporação de N por implantação iônica em GaAs (à 350, 450 ou 550 °C) em elevadas fluências ($1, 2, 3$ ou 4×10^{17} N/cm²); b) maior estabilidade das ligações Ga-N frente às de Ga-As; e c) expurgo de As da região contendo N implantado mediante recozimentos (à 550, 650, 750, 850 ou 1000 °C) sob fluxo de N₂. Uma capa de ~ 125 nm de Nitreto de Silício (Si₃N₄) foi depositada por *sputtering* sobre o GaAs previamente a implantação à quente: camada de sacrifício que pode ser removida após a síntese. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) demonstraram que, no estado como-implantado da fluência de 3×10^{17} N/cm², formam-se bolhas de N para ambos os lados da interface Si₃N₄/GaAs e a região implantada do GaAs amorfiza. Após um recozimento à 850 °C/5 min, observou-se uma elevada degradação da camada de Si₃N₄, fragilizada pela formação das bolhas de N. Formou-se uma camada contínua de GaN (*GaN-layer*) de ~ 70 nm na sua fase hexagonal, sustentada por “pilares” no substrato GaAs, entre os quais existem extensos vazios. Medidas TEM em alta resolução (HRTEM) e por Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) revelaram que a *GaN-layer* apresenta forte tendência à epitaxia com o substrato GaAs (relações de epitaxia são aqui apresentadas), e regiões estruturalmente espelhadas (i.e., *twins*). SAED sobre os pilares evidenciaram uma fase transicional cúbica, com um parâmetro de rede substancialmente menor ($0,42 \pm 0,01$) nm que o reportado na literatura (0,45 nm). Estudos por Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford e Canalização (RBS/C) mostraram que a *GaN-layer* é rica em N (Ga_{1,00}N_{1,90}, para 3×10^{17} N/cm²) e apresenta canalização (para implantações de 2 e 3×10^{17} N/cm²), confirmando o caráter monocristalino identificado por TEM. Medidas de Fotoluminescência (PL) confirmam emissão na região do *gap* de banda do α -GaN (~ 3,4 eV), bem como bandas associadas a defeitos estruturais do material. Também foi investigado o efeito de campos de tensão provenientes de bolhas de Hélio (He) mediante a realização da síntese a partir de substrato GaAs pré-implantado com He. Neste caso, as bolhas, que se formam no GaAs durante a implantação de N à quente e extinguem-se após recozimentos, limitam a difusão de N para o interior do substrato, conduzindo a formação de uma *GaN-layer* mais espessa (~ 120 nm) e com bem mais N (Ga_{1,00}N_{2,80}). Como consequência, a *GaN-layer* apresentou um caráter mais policristalino.

Palavras-chave: Síntese de *GaN-layer*; implantação de N em GaAs; TEM; RBS/C; PL.

Abstract

The Gallium Nitride (GaN) is a direct gap semiconductor, is issue of numerous scientific research, mainly due to its importance in the manufacture of high power devices and optoelectronic devices. GaN alloys, as InGaN and AlGaN, for example, enable the production of LEDs and blue LASERs. In this study, we have selected Gallium Arsenide (GaAs) as a suitable substrate for GaN synthesis through Arsenic (As) replacement by Nitrogen (N), based on three steps: a) incorporation of N by ion implantation into GaAs (at 350, 450 or 550 °C) at high fluences (1, 2, 3 or 4×10^{17} N/cm²); b) higher stability of the Ga-N bonds compared to the Ga-As ones; and c) purge of As from the region containing implanted N by annealing (at 550, 650, 750, 850 or 1000 °C) under N₂ flow. A 125-nm cap-layer of Silicon Nitride (Si₃N₄) was deposited by sputtering on GaAs prior to the hot implantation: it is a sacrifice layer which can be removed after the synthesis. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analyzes demonstrated that, on the as-implanted state of the fluence of 3×10^{17} N/cm², N bubbles are formed on both sides of the Si₃N₄/GaAs interface and the implanted region of GaAs amorphizes. After annealing at 850 °C/5min, a high degradation of the Si₃N₄ layer was observed, weakened by the formation of N bubbles. A continuous layer of GaN (GaN-layer) of ~ 70 nm was formed in its hexagonal phase, supported by “pillars” on the GaAs substrate, with extensive voids in between them. High-Resolution TEM (HRTEM) and Selected Area Electron Diffraction (SAED) measurements revealed that the GaN-layer exhibits a strong tendency to epitaxy with the GaAs substrate (epitaxial relationships are here presented), and structurally mirrored regions (i.e., twins). SAED on the pillars showed a transitional cubic phase, with a lattice parameter substantially smaller (0.42 ± 0.01) nm than the one reported in the literature (0.45 nm). Rutherford Backscattering Spectrometry studies and Channeling (RBS/C) showed that the GaN-layer is rich in N (Ga_{1.00}N_{1.90}, for 3×10^{17} N/cm²) and presents channeling (for implantations of 2 and 3×10^{17} N/cm²), corroborating the monocrystalline nature identified by TEM. Photoluminescence (PL) measurements confirm emission in the band gap region of α -GaN (~ 3.4 eV), as well as bands associated to structural defects in the material. It was also investigated the effect of strain fields from Helium (He) bubbles through synthesis starting up from He pre-implanted GaAs substrate. In this case, the bubbles, which are formed in the GaAs during the hot N-implantation and are annihilated after annealing, limit the N diffusion into the substrate, leading to the formation of a thicker GaN-layer (~ 120 nm) and with much more N (Ga_{1.00}N_{2.80}). As a result, the GaN-layer presented an aspect more polycrystalline.

Keywords: GaN-layer synthesis; N ion implantation into GaAs; TEM; RBS/C; PL.

Sumário

Agradecimentos	7
Resumo	10
Abstract	11
Sumário.....	12
Lista de abreviaturas	14
Lista de figuras	16
1 Introdução	30
1.1 Motivação do trabalho.....	30
1.2 Estrutura do GaAs	34
1.3 Estrutura do GaN.....	35
1.4 Estudos anteriores sobre a síntese de GaN por implantação de N em GaAs e os objetivos do presente trabalho	36
2 Técnicas utilizadas para a síntese e caracterização da GaN-layer sobre GaAs.....	41
2.1 Implantação iônica.....	41
2.2 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	47
2.3 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford/Canalização (RBS/C)	52
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	58
2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência em sólidos (PL)	69
3 Resultados e discussões.....	73
3.1 GaN-layer por implantação de N em GaAs.....	73
3.1.1 Procedimentos experimentais	73

3.1.2	Caracterização por TEM para a fluência de implantação de 3×10^{17} N/cm ²	75
3.1.3	Caracterização por RBS para a fluência de implantação de 3×10^{17} N/cm ²	95
3.1.4	Estudo das propriedades ópticas da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm ²	100
3.1.5	Estudo de RBS e RBS/C variando a fluência de implantação de N	105
3.1.6	Caracterização óptica variando a fluência de implantação de N	109
3.1.7	Influência da temperatura de implantação com $\phi = 3 \times 10^{17}$ N/cm ²	112
3.1.8	Efeitos da temperatura do RTA na síntese com 3×10^{17} N/cm ² à 450 °C durante a implantação	116
3.2	GaN-layer por implantação de N em GaAs pré-implantado com Hélio	119
3.2.1	Procedimentos experimentais	120
3.2.2	Caracterização por TEM	122
3.2.3	Caracterização por RBS	131
3.2.4	Caracterização por espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	135
4	Conclusões	139
	Apêndice 1: Breve histórico sobre a tecnologia baseada no semicondutor Nitreto de Gálio (GaN) - o LED e o LASER azul.....	151
	Apêndice 2: Artigo publicado relacionado a tese.....	156
	Referências bibliográficas	164

Lista de abreviaturas

AlN	Nitreto de Alumínio
Al ₂ O ₃	Safira
BF	Campo Claro
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
DEEP	<i>Dislocation Elimination by the Epitaxial-Growth with Inverse-Pyramidal Pits</i>
DF	Campo Escuro
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
ELOG	<i>Epitaxial Lateral Overgrowth</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GaAs	Arseneto de Gálio
GaN	Nitreto de Gálio
α -GaN	Fase hexagonal do GaN
β -GaN	Fase cúbica do GaN
GaN-layer	Camada contínua de GaN
H ₃ PO ₄	Ácido Ortofosfórico
HEMT	<i>Hight-Electron-Mobility Transistors</i>
HF	Ácido Fluorídrico
HFET	<i>Field-Effect Transistors</i>
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
HVEE	<i>High Voltage Engineering Europa</i>
HVPE	<i>Hydride Vapor-Phase Epitaxy</i>
IBS	<i>Ion Beam Synthesis</i>
LaB ₆	Hexaboreto de Lantânio
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
MBE	<i>Molecular Beam Epitaxy</i>
MCA	<i>Multi-Channel Analyser</i>
MIS	<i>Metal-Insulator-Semiconductor</i>
MOCVD	<i>Metalorganic Chemical Vapor Deposition</i>
PEOG	<i>Pendeo-Epitaxial Overgrowth</i>

PL	Fotoluminescência
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford
RBS/C	Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford/Canalização
RGB	<i>Red-Green-Blue</i>
RTA	<i>Rapid Thermal Annealing</i>
RUMP	<i>The RBS plotting, analysis and simulation package</i>
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
Si ₃ N ₄	Nitreto de Silício
SiC	Carbeto de Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
SRIM	<i>The Stopping and Range of Ions in Matter</i>
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
V _{Ga}	Vacâncias de Gálio
V _N	Vacâncias de Nitrogênio
Wz	Estrutura cristalina do tipo <i>Wurtzite</i>
Zb	Estrutura cristalina do tipo <i>Zincblend</i>

Lista de Figuras

- Figura 1 – Exemplos de alguns compostos usados na fabricação de diodos emissores de luz (LED, do inglês: *Light-Emitting Diode*) com suas respectivas faixas de emissão em comprimentos de onda. Em destaque nas cores azul e vermelho, algumas possibilidades em se obter ligas a partir do GaN (AlGaN e InGaN) e do GaAs (AlGaAs) além da emissão dos seus respectivos *gap* de energia (~ 360 e 886 nm) - (figura adaptada da referência [9]). 31
- Figura 2 – Estrutura do composto GaAs com indicação do tetraedro formado pela ligação de 4 átomos de As com 1 átomo de Ga (figura adaptada da referência [25]). 35
- Figura 3 – Perspectiva para estrutura hexagonal do GaN em sua fase *Wurtzite* com ênfase para os tetraedros formados a partir das ligações de Ga e N, respectivamente. Indicamos as possibilidades de interstícios com vista para a sequência (ABABABAB...) na rede cristalina (figura adaptada das referências [30, 31]). 36
- Figura 4 – Medidas TEM de campo claro (BF, do inglês: *Bright Field*) em vista transversal e Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED, do inglês: *Selected Area Electron Diffraction*). Em (a) mostra-se a amostra como implantada. Em (b) mostra-se a amostra implantada e recozida à 850 °C/10min. com as estruturas β -GaN e α -GaN enterradas no substrato GaAs. Nas Figuras (a) e (b), as setas em negrito indicam a superfície das amostras. Em c) mostra-se a medida SAED da imagem (b), onde: *spots* em negrito representam o padrão de difração de elétrons do substrato GaAs; as setas em negrito indicam os *spots* de difração da estrutura β -GaN e; a notação de índices representa a indexação dos *spots* de difração da fase α -GaN, como indicado na figura (figura adaptada da referência [19]). 37

Figura 5 – Gráfico da variação da perda de As em at./cm ² em função da temperatura de implantação com os respectivos resultados das amostras tratadas termicamente (figura extraída da referência [20]).	39
Figura 6 – Ilustração esquemática da interação de íons [representados pelas setas (feixe) e quadrados (átomos) em verde] com um sólido cristalino (círculos em vermelho). Feixes iônicos de ~ 10 eV são utilizados para deposição de filmes em materiais, como também para crescimento epitaxial. Íons com ~ 1 keV são também utilizados para desbaste de sólidos. À ~ 100 keV o feixe iônico é principalmente destinado à implantação iônica e, à 1 MeV para análise de superfície de materiais (figura adaptada da referência [40]).	42
Figura 7 – Estrutura básica de um implantador de íons utilizado na técnica de implantação iônica em materiais (figura adaptada da referência [45]).	44
Figura 8 – Esquema demonstrando o poder de freamento eletrônico e nuclear (figura adaptada da referência [48]).	46
Figura 9 – Princípio básico da técnica de RBS. Dois elementos distintos de massas M_A e M_B ($M_A > M_B$) e números atômicos Z_A e Z_B , respectivamente, constituem um sólido qualquer. Um feixe de He [à θ_1 em relação à normal (\hat{n}) da amostra] ao colidir com as partículas do sólido produz retroespalhamento até o detector (à θ_2 em relação à normal (\hat{n}) da amostra e à θ em relação ao detector). A energia característica ($E_n = K_n \cdot E_0$) da colisão é proporcional ao fator cinemático (K_n) dos n elementos situados em uma profundidade t no material. As partículas de He (de massa M_{He}) retroespalhadas passam pelo sistema composto por detector → amplificação → MCA → computador; e um espectro de contagens em função dos canais (em função da energia das partículas) é obtido. A energia ΔE é a diferença entre a energia das partículas retroespalhadas da superfície e interface (linha pontilhada que separa os elementos M_A e M_B). Uma partícula na superfície da amostra, bem como alguns elementos de estudo foram destacados em cor verde para uma análise independente descrita no texto.	48

Figura 10 – Arranjo esquemático demonstrando a configuração experimental para experiências de RBS e RBS/C. O feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incide sobre o cristal, o qual está sobre a plataforma do goniômetro, que proporciona o deslocamento da amostra nas direções indicadas pelas setas giratórias. O detector de estado sólido recebe as partículas retroespalhadas pela amostra. Ao movimentar o cristal através do goniômetro, pode-se obter as seguintes possibilidades de alinhamento em relação ao feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incidente: Aleatório, Planar ou Axial. Utiliza-se o modo aleatório para se obter o espectro RBS, enquanto que os modos de alinhamento planar e axial, obtêm-se espectros RBS/C (figura adaptada das referências [40, 51])..... 54

Figura 11 – Espectros de RBS (em vermelho) e RBS/C (em verde) obtidos de um cristal de GaAs comercial (representado pictoricamente pelos sólidos constituídos por um arranjo ordenado de átomos em cor azul). O espectro de RBS apresenta maior número de contagens devido a configuração de alinhamento aleatória da amostra em relação ao feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incidente. No espectro de RBS/C (RBS/Canalizado) é observado uma drástica diminuição das contagens em relação ao espectro de RBS (ou RBS/Aleatório), conduzido pelo alinhamento favorável aos canais [001] da amostra de GaAs com o feixe, como indicado pela seta pontilhada no sólido. Um pico de superfície no espectro de RBS/C é normalmente observado, e se deve ao primeiro impacto com os átomos da superfície da amostra. H_A e H_C denotam as alturas (contagens) nas respectivas regiões de canais dos espectros RBS e RBS/C..... 55

Figura 12 – Representação esquemática da trajetória (seta alongada em preto) da canalização do íon incidente (círculos em cor branca sobre a seta alongada) em um alvo cristalino (representado pelo arranjo atômico ordenado pelos círculos em cor azul). Os parâmetros da trajetória estão descritos no texto. 56

- Figura 13 – Gráfico do rendimento (em inglês: *Yield*) ou contagens, do retroespalhamento em função da variação angular, obtido através de um experimento de RBS/C. As alturas H_C e H_A representam as contagens (ou rendimento) na melhor posição angular da amostra para canalização e fora dela, respectivamente. (figura adaptada da referência [49])...... 57
- Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Transmissão - TEM. É mostrado uma foto do microscópio JEOL JEM-2010 juntamente com um esquema evidenciando suas partes principais com conjuntos de lentes e aberturas. O feixe é gerado através de um filamento de Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) e conformado pelas lentes condensadoras. O feixe eletrônico interage com a amostra que está em um porta-amostra, o qual se encontra no foco da lente objetiva. A lente objetiva é a principal lente do sistema e define a resolução espacial máxima do microscópio. Consequente o feixe é ajustado pelas lentes intermediárias e projetoras até a formação da imagem ou padrão difração no ecrã (figura adaptada das referências [57, 58])...... 61
- Figura 15 – Modos básicos de operação do TEM a partir de um sistema simplificado de lentes. As lentes intermediárias selecionam o foco para modo imagem ou difração. No modo difração o foco está para o plano da difração (destacados por círculos em vermelho), enquanto que no modo imagem o foco está para o plano da imagem (destacados pelas setas em vermelho). No modo difração a abertura SAED é fundamental quando almeja-se obter o padrão de Difração de Elétrons de uma Área Seleccionada da amostra (figura adaptada da referência [56])...... 62
- Figura 16 – Representação pictórica para a tomada de medidas em campo claro (BF, do inglês: *Bright Field*) e campo escuro (DF, do inglês: *Dark Field*) no TEM. O feixe incidente atravessa a amostra cristalina de espaçamento interplanar d_{hkl} , e depois parte do feixe sofre difração em um ângulo 2θ seguindo a lei de Bragg (eq. 2.4.6) e outra parte é diretamente transmitida. Com o padrão de difração visualizado, seleciona-se com a abertura da

objetiva, o feixe direto [*spot* central, ou (000)] para fazer BF ou um transmitido (algum dos hkl), para se fazer DF (figura adaptada das referências [56, 60]). 64

Figura 17 – Esquema apresentando uma série de padrões na condição de dois feixes, onde cada padrão é escolhido a partir do padrão de difração de uma estrutura cristalina do sólido. O círculo contínuo em preto representa o feixe direto, enquanto que em vermelho, azul, verde e laranja, indicamos os *spots* do feixe difratado com suas respectivas indexações (hkl) (figura adaptada da referência [61]). 65

Figura 18 – Vista simplificada representando a difração de elétrons no TEM. À esquerda temos a ação de um feixe incidente sobre uma amostra cristalina, o qual é difratado através dos planos cristalinos (hkl) e assim configurando um padrão de difração, o qual foi focalizado pelas lentes intermediárias (ver Figura 15) e conseguinte visualizado no ecrã. À direita mostramos a geometria da difração; uma parte do feixe sofre difração e outra é desviada em 2θ pelos planos espaçados com d_{hkl} na rede cristalina; L denota a distância do ponto da difração até o plano da difração da lente objetiva; R_{hkl} é distância entre o *spot* do feixe transmitido (000) e o difratado (hkl). 66

Figura 19 – Representação pictórica da formação dos padrões de Moiré. Em (a) é mostrado o padrão de Moiré do tipo paralelo e, em (b) e (c) os do tipo rotacional e misto, respectivamente. (figura adaptada da referência [56]). 68

Figura 20 – Esboço do aparato experimental utilizado na tomada de medidas dos espectros de Fotoluminescência. No esquema ilustrativo mostra-se a fonte de excitação LASER com os segmentos de reta em azul representando o feixe monocromático interagindo com a amostra, a qual está contida em um porta amostra (que se encontra em uma câmara fechada – não demonstrado na figura) posicionado à $\sim 60^\circ$ em relação ao feixe incidente.

Posteriormente a emissão fotoluminescente característica da amostra (indicado por PL) é focalizada pela lente convergente, passando pelo filtro 290 nm até ser processada pelos seguintes dispositivos: monocromador – fotomultiplicadora – controlador - computador. Na sequência, obtêm-se o resultado da Fotoluminescência como função da intensidade e do comprimento de onda espectral..... 71

Figura 21 – Esquemas apresentando o processo de síntese de GaN por implantação de N em GaAs. Em (a) tem-se o perfil de implantação com os resultados obtidos a partir da simulação SRIM [70]. Em (b) é indicado a região da síntese da GaN-layer após RTA à 850 °C/5min sob fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Em (c) mostra-se a região da GaN-layer exposta à superfície após a remoção da camada de sacrifício utilizando *etching* químico com solução de H₃PO₄..... 75

Figura 22 – Imagens TEM em vista transversal da amostra como-implantada. Em (a) a cabeça de seta indica a superfície da amostra; a interface Si₃N₄/GaAs está entre as regiões 2 e 3; estas regiões são ricas em N. Em (b) temos uma região magnificada de (a), revelando a formação de um sistema de bolhas nas regiões 2 e 3. Em (c) temos uma alta magnificação de (b) mostrando as regiões 2, 3 e 4, com um *zoom* (quadrados contínuos) em cada região evidenciando a estrutura e indicando esquematicamente o local de suas respectivas medidas EDS em (d), (e) e (f), como indicado pelas setas. .. 77

Figura 23 – Em (a) temos uma medida TEM em vista transversal da amostra recozida à 850 °C/5min em fluxo de N₂. Em (b) temos uma micrografia da amostra como-implantada, sendo a mesma imagem da Figura 22 (a), colocada nesta figura para identificar as regiões que se transformaram na GaN-layer durante o recozimento. Em (a) observamos a formação de estruturas piramidais que se estendem da GaN-layer até a camada de Si₃N₄. Em (c) temos uma micrografia em baixa magnificação mostrando a região dos vazios e “pilares” formados abaixo da GaN-layer durante o recozimento.

As cabeças de seta em cada figura identificam a superfície das amostras.	80
Figura 24 – Medidas TEM da amostra recozida à 850 °C/5min em ambiente de N ₂ . Em (a) e (b) temos imagens obtidas em vista transversal. Em (c) e (d) as imagens foram obtidas em <i>plan-view</i> . (a) e (c) são imagens BF 220. (b) e (d) são imagens DF 220. Os círculos contínuos indicam as regiões estressadas da amostra, associadas às regiões onde os “pilares” são formados.	82
Figura 25 – Micrografias TEM em vista transversal da amostra tratada termicamente à 850 °C/5min em ambiente de N ₂ . Em (a) temos uma medida BF 220. Em (b) temos uma imagem DF 0113 da GaN- <i>layer</i> ; esta imagem foi rotada 180° em relação ao plano da imagem (a), promovendo melhor visualização. As cabeças de seta indicam a superfície da amostra em ambas a imagens.	83
Figura 26 – Micrografia em BF 220 obtida em vista transversal da amostra implantada em temperatura de 450 °C e posteriormente recozida à 850 °C durante 5 min. sob fluxo de N ₂ . Em (b) tem-se um espectro de EDS obtido a partir de um feixe de elétrons de ~ 8 nm, correspondente à GaN- <i>layer</i> sintetizada. Em (c) mostra-se a medida de EDS correspondente ao substrato GaAs, como indicado. Em (d) a medida foi realizada na região amorfa ao redor do “pilar”. A cabeça de seta em negrito denota a superfície da GaN- <i>layer</i>	84
Figura 27 – Imagem HRTEM obtida da região de interface entre a GaN- <i>layer</i> e o substrato. A linha pontilhada separa a GaN- <i>layer</i> da matriz GaAs. O <i>insert</i> na figura representa uma maior magnificação da área destacada, como indicado, evidenciando os planos atômicos do GaAs e seu parâmetro de rede.	86
Figura 28 – Imagem HRTEM obtida da região de interface entre a GaN- <i>layer</i> e o substrato. A linha pontilhada separa a GaN- <i>layer</i> da matriz GaAs. O <i>insert</i>	

na figura representa uma maior magnificação da área destacada com menor influência dos padrões de Moiré e, como indicado, os planos atômicos do GaN e seu respectivo parâmetro de rede. 87

Figura 29 – Padrões SAED da GaN-layer sintetizada. Em (a) as cabeças de seta amarelas indicam os *spots* de difração com seus respectivos índices de miller correspondentes ao substrato GaAs cúbico sobre o eixo de zona [110]; círculos em azul correspondem ao padrão da estrutura cúbica do GaN com parâmetro de rede de $(0,42 \pm 0,01)$ nm; os anéis pontilhados representam o resultado de cálculos teóricos baseados nas possíveis distâncias entre os planos cristalinos da fase *Wurtzite* do GaN. Em (b) temos o mesmo padrão de (a), onde agora enfatizamos os eixos de zona indexados a partir de resultados de cálculos baseados na fase *Wurtzite* do GaN para os seguintes eixos de zona (em círculos contínuos): $[01\bar{1}1]$ em vermelho; $[21\bar{3}\bar{1}]$ em amarelo com o seu respectivo padrão de *twin* $[21\bar{3}\bar{1}]$ (em verde e designado por *T*) com $\{002\}$ GaAs sendo a família de planos espelho, ou seja, 180° rotado em torno da direção $[002]$ do substrato GaAs..... 88

Figura 30 – Padrão SAED da GaN-layer sintetizada com vista pelo o eixo de zona $[001]$ do substrato GaAs. As cabeças de seta indicam os *spots* de difração, com seus respectivos índices de miller, correspondentes ao substrato GaAs cúbico. Os círculos em vermelho representam os resultados de cálculos baseados na fase *Wurtzite* do GaN para eixo de zona $[1\bar{1}01]$. Os círculos em verde e designados por *T*, representam o padrão devido a regiões *twin* daquelas com eixo de zona $[1\bar{1}01]$ e tendo como plano espelho a família de planos $\{040\}$ do GaAs, ou seja, regiões rotadas 180° em torno da direção $[040]$ do GaAs..... 92

Figura 31 – Imagem HRTEM da GaN-layer sintetizada revelando a formação de áreas extensas de GaN em sua fase hexagonal sobre a região do vazio..... 94

Figura 32 – Espectro de RBS da amostra $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ (antes dos processos de síntese, ou seja, somente com a deposição de Si_3N_4 sobre GaAs). O espectro em

verde representa a medida de RBS, enquanto que a linha contínua em preto denota a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais.

..... 96

Figura 33 – Espectro de RBS da amostra como-implantada. O espectro em vermelho representa a medida de RBS, enquanto a linha contínua em negrito é a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais. Os *inserts* representam esquematicamente o estado da amostra somente com a deposição ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$) e o conseguinte estado como-implantado com as respectivas camadas originadas a partir do efeito da implantação de N em temperatura de 450 °C, obtidas da saída da simulação. 97

Figura 34 – Espectros de RBS para amostra implantada com N à fluência de 3×10^{17} N/cm² em temperatura de 450 °C seguido de tratamento térmico à 850 °C/5min e *etching* com H_3PO_4 . Em vermelho temos o espectro do substrato GaAs não implantado, utilizado como uma referência. O espectro em azul representa o espectro experimental e o espectro em preto denota a simulação RUMP [52], respectivamente. O espectro em verde mostra a medida de RBS/C revelando o valor de $\chi_{min.} = 63\%$ para a GaN-layer. . 98

Figura 35 – Espectros PL das amostras como-implantada e recozida. Em (a) temos o espectro de um GaN crescido por MOCVD, usado como referência. A linha tracejada (em azul) que se estende do espectro da amostra padrão em (a) até os espectros em (b), indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos os espectros PL da amostra como-implantada com 3×10^{17} N/cm² (em verde escuro) e recozida à 850 °C/5min (em azul); as linhas contínuas em verde claro indicam as bandas (representadas por gaussianas) de emissão por defeitos da amostra como-implantada, enquanto que a gaussiana em azul representa a região do *gap* de banda do GaN; a superposição destas bandas (gaussianas) é representado pela linha contínua em vermelho sobre o espectro em verde escuro; a linha contínua em vermelho sobre o espectro

da amostra recozida também é a superposição de gaussianas com as mesmas posições (porém com, amplitudes diferentes) daquelas apresentadas para amostra como-implantada. $B1$ ($B1A+B1B$), $B2$ e a região do *gap* de banda do GaN, denotam uma representação mais geral em referência ao estudo utilizando as bandas de emissão com perfis gaussianos.101

Figura 36 – Espectro RBS (em cinza) seu ajuste RUMP (linha contínua) obtidos para o estudo da amostra implantada com 1×10^{17} N/cm² e recozida.106

Figura 37 – Espectro RBS (em violeta) e seu ajuste RUMP (em preto) obtidos para o estudo da amostra implantada com 2×10^{17} N/cm² e recozida. Em vermelho o espectro RBS do substrato GaAs. O espectro em verde representa a medida de RBS/C revelando um valor de $\chi_{min.} = 81\%$107

Figura 38 – Espectro RBS (em amarelo escuro) e seu ajuste RUMP (em preto) obtidos para o estudo da amostra implantada com 4×10^{17} N/cm² e recozida. Em vermelho temos o espectro RBS do substrato GaAs.....108

Figura 39 – Espectros PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos o espectro de GaN adquirido por MOCVD, usado como referência. A linha tracejada que se estende do espectro da amostra padrão em (a) até os espectros em (b) indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos os espectros PL das amostras implantadas e recozidas, onde denotamos por 1, 2, 3 e 4 os espectros das amostras com 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} e 4×10^{17} N/cm², respectivamente. Em (b) foi inserido o espectro da matriz GaAs. Denotamos por $B1$ (que se divide em $B1A$ e $B1B$) e $B2$ regiões de bandas de emissão por defeitos, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN, visando facilitar uma análise comparativa.111

Figura 40 – Espectros PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos a medida do GaN referência. Em (b) temos os espectros PL das amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm² à 350 °C, 450 °C e 550 °C durante a

implantação e posteriormente recozidas à 850 °C/5min, respectivamente. Denotamos por *B1* (que se divide em *B1A* e *B1B*) e *B2* regiões de bandas de emissão por defeitos, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN.113

Figura 41 – Medidas RBS e RBS/C das amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm² à 350 °C (a), 450 °C (b) e 550 °C (c) durante a implantação e, posteriormente recozidas à 850 °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min), respectivamente. Em (a), (b) e (c), temos os espectros RBS (em roxo, azul e verde) e suas respectivas medidas RBS/C em vermelho. Os espectros em (b) são aqueles já demonstrados na Figura 34, rerepresentados para novas discussões no decorrer texto. Em (d) apresentamos todos os espectros RBS em um único gráfico.114

Figura 42 – Medidas PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos a medida do GaN referência. Em (b) temos os espectros das amostras com RTA à 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 1000 °C durante 5 minutos (em cinza, verde, lilás, azul e amarelo) em fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Não foi realizado *etching* nas amostras. Inserimos em (b) um gráfico da região dos espectros entre 3,2 e 3,8 eV para melhor visualização.....117

Figura 43 – Medidas RBS e RBS/C das amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm² à 450 °C durante a implantação e, posteriormente tratadas termicamente por RTA à 550 (a), 650 (b), 750 (c), 850 (d) e 1000 (e) °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min), seguido de *etching* com H₃PO₄, respectivamente. Em (a), (b), (c), (d) e (e) os espectros em vermelho representam as respectivas medidas de RBS/C. Os espectros em (d) são aqueles já demonstrados na Figura 34, rerepresentados para novas discussões no decorrer do texto. Em (f) temos todos os espectros RBS em um único gráfico.118

Figura 44 – Esquema apresentando o processo de síntese da GaN-layer por implantação de N em GaAs pré-implantado com He. Em (a) e (b) temos o perfis de implantação com os resultados obtidos a partir da simulação SRIM [70]

utilizando He e conseguinte N, respectivamente. Em (c) indicamos a região da síntese da GaN-layer após RTA à 850 °C/5min sob fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Em (d) temos a região da camada sintetizada e exposta à superfície após a remoção da camada de sacrifício utilizando *etching* químico com solução de H₃PO₄.121

Figura 45 – Imagens TEM da amostra como-implantada. Em (a) temos uma imagem BF 220: setas em amarelo indicam os campos de tensão provenientes das bolhas de He; setas em vermelho indicam o deslocamento da camada de Si₃N₄ do substrato GaAs. Em (b) temos uma imagem DF 220. Em (c) mostramos uma região magnificada da imagem disposta em (a): setas em amarelo indicam os defeitos planares provenientes das bolhas de He no substrato GaAs; setas em preto indicam um contraste típico de bolhas na região da capa de Si₃N₄. Em (d) apresentamos uma micrografia mais magnificada em relação à (c) da região interfacial e em modo *underfocus*, destacando o contraste das bolhas de N (indicadas por setas em preto) situadas na camada de Si₃N₄. As cabeças de seta em (a) e (c) indicam a superfície da amostra.124

Figura 46 – Imagens de microscopia óptica obtidas em *plan-view* da amostra como-implantada. Em (a) mostramos na região destacada em 1, 2 e 3, a junção de bolhas infladas, enquanto que 4, 5, 6 e 7, sugerem que algum N foi liberado para o meio, por conseguinte houve a degradação da camada de sacrifício (mostrado com mais detalhes em 7). Em (b): em 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14, indicamos as bolhas cujo material foi totalmente liberado, porém não houve a permanência da capa de Si₃N₄.125

Figura 47 – Imagens TEM em vista transversal da amostra como-implantada e recozida à 850 °C/5min em fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Em (a) temos uma imagem DF 220. As setas indicam inclusões de GaAs na região da GaN-layer. Em (b) temos uma imagem BF 220. Em (c) temos uma região da amostra como-implantada [Figura 45 (a)] magnificada, mostrando a interface

Si₃N₄/GaAs. A região 3 é onde foi implantado grande parte de N e a região 4 representa o término do perfil de implantação de N, seguindo para o substrato GaAs. Em (d) mostramos uma ampla micrografia em baixa magnificação detalhando a região de vazios, “pilares” e a GaN-layer. As cabeças de seta em (b), (c) e (d) indicam a superfície da amostra.126

Figura 48 – Em (a) temos uma imagem TEM em vista transversal de uma amostra implantada e recozida à 850 °C/5min; (b), (c), (d) e (e) são medidas EDS realizadas sobre as regiões indicadas pelos círculos contínuos, respectivamente. As cabeças de seta em (a) indicam a superfície da amostra em (a).128

Figura 49 – Padrão SAED obtido da região de interface GaN-layer/GaAs. Cabeças de seta em amarelo indicam os *spots* de difração do substrato GaAs com seus respectivos índices de miller. Círculos tracejados em azul correspondem ao padrão indexado teoricamente para estrutura cúbica de GaN com um parâmetro de rede de (0,42 ± 0,01) nm no eixo de zona [110]. Os anéis tracejados representam cálculos teóricos baseados nas possíveis distâncias entre os planos cristalinos para a fase hexagonal do GaN.129

Figura 50 – Micrografia HRTEM obtida da região da GaN-layer, revelando estruturas de GaN embebidas em um meio amorfo. Em (a), (b) e (c) indicamos a indexação das distâncias interplanares de algumas estruturas.....130

Figura 51 – Espectro de RBS da amostra como-implantada. O espectro em vermelho representa a medida de RBS e a linha contínua em negrito representa a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais.133

Figura 52 – Espectro de RBS para amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² (à 450 °C) em Si₃N₄/GaAs pré-implantado com 1×10^{16} He/cm² (temp. amb.), e recozida à 850 °C/5min em fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Visando expor a GaN-layer à superfície, nesta amostra foi feito um *etching* químico com H₃PO₄ [ver Figura 21 (d)]. O espectro em azul representa o espectro experimental e a linha contínua (preta) é a simulação RUMP [52]. Em

vermelho temos o espectro RBS do GaAs. Foi inserido o espectro RBS da Figura 34, ou seja, da amostra sem pré-implantação com He (círculos cheios em cinza).....135

Figura 53 – Espectros PL. Em (a) temos o espectro do GaN referência, visando uma análise comparativa. A linha tracejada indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda (3,4 eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos o espectro da amostra como-implantada em cor verde e recozida à 850 °C/5min em cor azul. Denotamos por *B1* e *B2* regiões de bandas de emissão, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN. ..137

Figura 54 – Evolução da eficiência luminosa [em lumens por Watt (lm/W)] dos dispositivos emissores de luz durante o passar dos séculos (figura adaptada da referência [78]).155

Introdução

1.1 Motivação do trabalho

Estudos sobre semicondutores tem sido uma das principais bases de pesquisa em física aplicada, mais especificamente em física da matéria condensada e ciência dos materiais [1]. Suas aplicações estão presentes, principalmente, em transistores, circuitos integrados, LASERs (do inglês: *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) e em muitas outras tecnologias, além de influenciar pesquisas em vários campos do conhecimento [1].

A existência de um dispositivo semicondutor eficiente sob condições de altas temperaturas de operação, pode promover benefícios ao avanço da eletrônica atual. Dispositivos comumente baseados em Silício (Si), por exemplo, podem ter limitações tecnológicas quando remetidos à altas temperaturas de operação e, por isso operam em sistemas funcionais controlados [2, 3]. Neste contexto tecnológico, materiais que possuem *gap* de banda grande, como Carbetto de Silício (SiC) e Nitreto de Gálio (GaN), por exemplo, são principalmente promissores por apresentarem maior estabilidade térmica [4]. Além disso, a concentração de portadores é menos sensível a maiores variações de temperatura [4, 5].

Nitretos derivados dos grupos III-V se destacam quanto ao desenvolvimento de dispositivos emissores de luz [6-9]. O comprimento de onda característico à emissão de alguns compostos, com ênfase para os nitretos III-V, podem ser observados na Figura 1. Em particular, o composto GaN tem sido motivo de numerosas pesquisas científicas, devido a sua importância na fabricação de dispositivos de alta potência. Adicionalmente, GaN é um material já empregado na tecnologia de LASERs emissores no comprimento de onda do azul, devido a duas de suas importantes características: possuir *gap* de banda grande e direto ($\sim 3,4$ eV à temperatura de ~ 300 K) e elevada estabilidade térmica [2]. Apesar de não ser encontrado na natureza, seu uso na fabricação de LASERs azuis tem sido viabilizada graças ao desenvolvimento de técnicas especiais para a sua síntese em escala industrial [10-13].

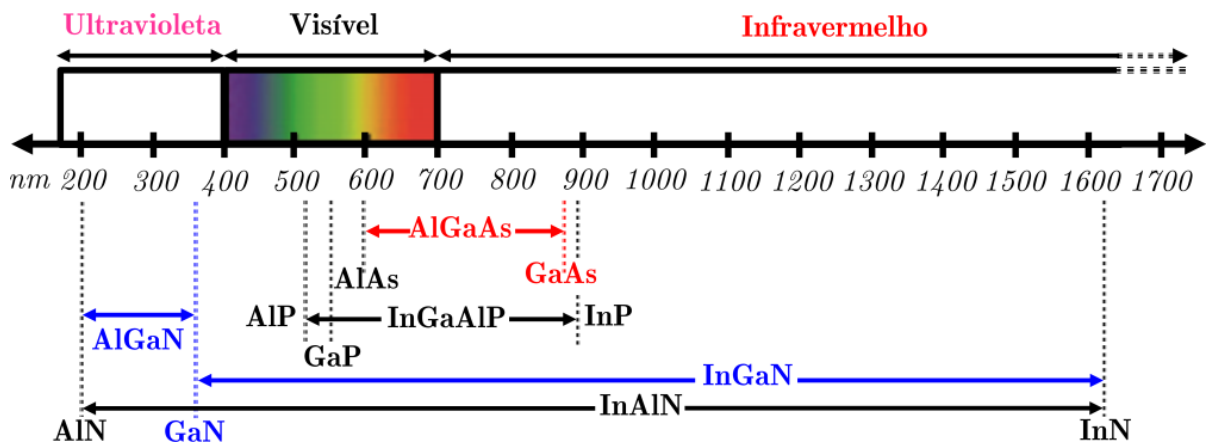


Figura 1 – Exemplos de alguns compostos usados na fabricação de diodos emissores de luz (LED, do inglês: *Light-Emitting Diode*) com suas respectivas faixas de emissão em comprimentos de onda. Em destaque nas cores azul e vermelho, algumas possibilidades em se obter ligas a partir do GaN (AlGaIn e InGaIn) e do GaAs (AlGaAs) além da emissão dos seus respectivos *gap* de energia (~ 360 e 886 nm) - (figura adaptada da referência [9]).

Nitreto de Gálio também exibe excelentes propriedades de transporte eletrônico e mobilidade eletrônica [3]. Além disso, a combinação de GaN com alguns elementos, tais como Índio (In) ou Alumínio (Al), por exemplo, permite a formação de ligas InGaIn e AlGaIn, respectivamente, o que possibilita a fabricação de LEDs, caracterizados por

emissões que se iniciam do vermelho e se estendem até o ultravioleta [2, 14]. Esta importante característica do GaN e suas combinações podem ser observadas na Figura 1.

Como já mencionado, GaN não é encontrado na natureza, sendo o mesmo obtido sinteticamente. Safira (Al_2O_3) é atualmente o substrato usual para o seu crescimento heteroepitaxial. Para tanto, tecnologias especiais foram desenvolvidas, tais como ELOG (do inglês: *Epitaxial Lateral Overgrowth*) [15] e PEOG (do inglês: *Pendeo-Epitaxial Overgrowth*) [16]. Isso porque existe uma tendência para gerar uma elevada densidade de discordâncias no GaN crescido sobre Al_2O_3 : os parâmetros de rede das estruturas GaN e safira diferem de, aproximadamente, 16% [17]. Após a síntese, Al_2O_3 pode ser removido mecanicamente, resultando somente a estrutura GaN [13, 18].

Entre as técnicas empregadas, destaca-se a técnica DEEP (do inglês: *Dislocation Elimination by the Epitaxial-Growth with Inverse-Pyramidal Pits*) onde o GaN é obtido por crescimento heteroepitaxial sobre Arseneto de Gálio (GaAs) [13]. Esta é uma técnica desenvolvida e empregada na fabricação de GaN para fins comerciais por uma empresa japonesa (*Sumimoto Electric*) [13]. Neste método, o GaN é crescido sobre GaAs utilizando a técnica HVPE (do inglês: *Hydride Vapor-Phase Epitaxy*). Uma primeira camada de 60 nm de GaN é crescida à 500 °C e, posteriormente, com a temperatura elevada para 1000 °C, uma segunda camada acima de 50 μm de GaN é obtida. A técnica, no entanto, acarreta a formação de *pits*, do tipo pirâmides invertidas sobre a superfície do GaN. No centro dos *pits* existe uma elevada densidade de defeitos, porém longe deles não. Deste modo, Motoki e colaboradores foram capazes de controlar a posição dos *pits* e abrir áreas de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ com uma densidade de discordâncias abaixo de 10^5 cm^{-2} [13]. Estas áreas ajustam-se aos requisitos para a fabricação de diodos LASERS.

A questão que procede é o porquê do uso de GaAs como substrato. A resposta para isso é que, entre outros possíveis candidatos, tais como, Si, SiC e Al_2O_3 , GaAs é o que possui um coeficiente de expansão térmica mais próximo ao do GaN ($5,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e

$6,0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, respectivamente) [13]. Esta semelhança é muito importante quando almeja-se evitar trincas durante o processo de resfriamento após o crescimento da camada à 1000 °C.

Neste nosso estudo, também selecionamos o GaAs como um material viável para a síntese do GaN por implantação de Nitrogênio (N) no mesmo. Esse tipo de estudo não é novo em nosso grupo, tendo iniciado em 1995, com a implantação direta de N em GaAs [19]. A base desta síntese por implantação de Nitrogênio é relativamente simples e baseia-se fundamentalmente na viabilização de dois processos: a) incorporação de N; b) expurgo de As da região contendo N implantado. Implantação iônica é comumente utilizada na indústria da microeletrônica para incorporar dopantes quando almeja-se estabelecer propriedades elétricas e ópticas em materiais, pois permite a introdução de uma quantidade controlada e precisa de dopantes em um semicondutor [20, 21]. Apesar de não ser uma técnica tradicional para síntese de semicondutores, uma vantagem de uma síntese por implantação em comparação com a técnica descrita no parágrafo anterior, é que ela, em princípio, não necessita da introdução de padrões litográficos e seleção da área para fabricação de chips. Além disso, GaN pode ser sintetizado localmente em uma pequena região específica de um substrato de GaAs por implantação de Nitrogênio em GaAs. Pode assim, ser uma rota para se integrar as tecnologias de Nitreto de Gálio e Arseneto de Gálio em um único chip. Tal integração, pode ter como atrativo oferecer diferentes fontes de emissão de luz, cada uma com seu comprimento de onda característico, todas integradas em um único chip, por exemplo.

Viabilizar a produção de uma camada contínua de GaN (*GaN-layer*) por implantação de N em GaAs, seria o primeiro passo em direção a sintetizarmos ligas relacionadas, tais como, GaAsN, AlGaN e InGaN. A Figura 1 mostra alguns elementos que podem ser combinados (via implantação iônica) com GaN, e assim, eventualmente, obter-se um dispositivo capaz de emitir em grande parte do espectro visível, além da faixa de emissão do substrato GaAs. Uma síntese de GaN sobre GaAs também pode ser empregada para um subsequente crescimento por técnicas comumente utilizadas

nas atuais indústrias tecnológicas, i. e., MOCVD (do inglês: *Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) e MBE (do inglês: *Molecular Beam Epitaxy*). Detalhe o qual se destaca a técnica de implantação iônica como alternativa às técnicas de crescimento epitaxial. Por ser uma técnica essencialmente fora do equilíbrio termodinâmico, permite uma introdução de impurezas além da solubilidade no material.

1.2 Estrutura do GaAs

O início dos estudos sobre GaAs datam no ano de 1920, a partir de pesquisas desenvolvidas pelo cientista norueguês Vitor Moritz Goldschmidt, caracterizando o material como correspondente à estrutura *Zincblend* (Zb)[22, 23]. No entanto, existem estudos mostrando a possibilidade em se obter a fase *Wurtzite* (Wz) do GaAs sob ambiente controlado de temperatura e pressão [24].

Arseneto de Gálio é um importante semiconductor de *gap* direto ($E_g \sim 1,43$ eV), característica que, assim como o GaN, é também empregado na fabricação de dispositivos emissores de luz [26, 27]. A exemplo, a liga AlGaAs pode oferecer emissão luminosa que vai do infravermelho até parte do espectro visível, como observado na Figura 1. Estruturalmente, GaAs cristaliza-se em uma fase cúbica do tipo *fcc* com parâmetro de rede $a = 5,653$ Å, a qual possui densidade de $5,3156$ g/cm³ e raio atômico dos átomos de Gálio (Ga) e Arsênio (As), dados respectivamente por: $r_{As} = 1,15$ Å e $r_{Ga} = 1,30$ Å [22, 28, 29]. A Figura 2 mostra a estrutura cúbica (*fcc*) do composto GaAs.

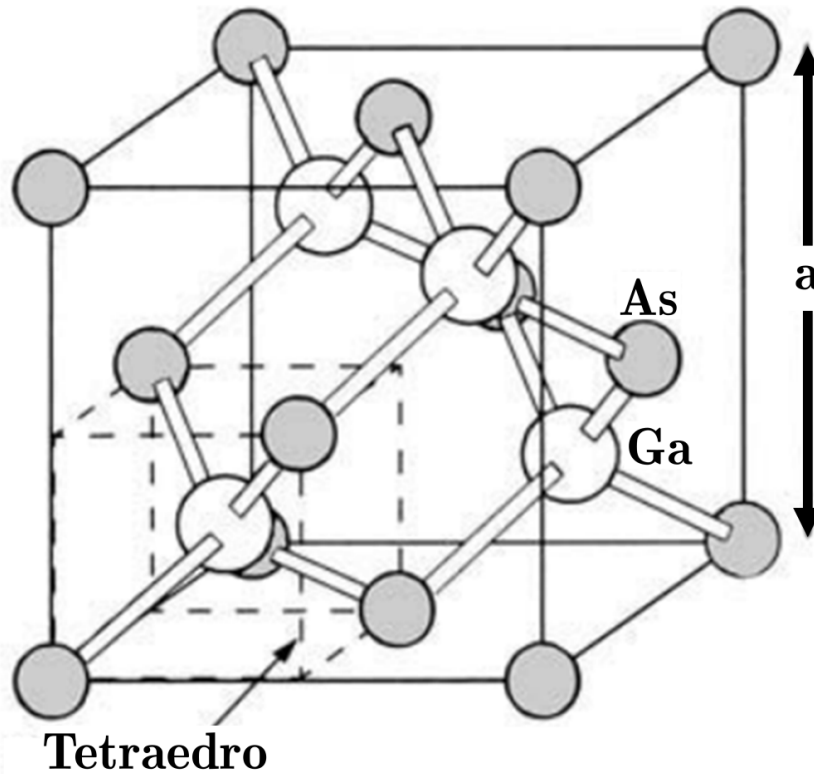


Figura 2 – Estrutura do composto GaAs com indicação do tetraedro formado pela ligação de 4 átomos de As com 1 átomo de Ga (figura adaptada da referência [25]).

1.3 Estrutura do GaN

Em condições usuais de crescimento, a fase termodinamicamente estável do Nitreto de Gálio é a fase hexagonal (α -GaN), ou também conhecida como *Wurtzite*. No entanto, este composto também pode apresentar a fase cúbica (β -GaN), ou também chamada de *Zincblende* [6].

A estrutura α -GaN possui os seguintes parâmetros de rede (à temperatura ambiente) $a = b = 3,189 \text{ \AA}$ e $c = 5,186 \text{ \AA}$ [32]. O parâmetro de rede para sua estrutura cúbica é: $a = 4,510 \text{ \AA}$ [32]. O raio atômico dos átomos de Gálio (Ga) e Nitrogênio (N) são, respectivamente: $r_{\text{Ga}} = 1,30 \text{ \AA}$; $r_{\text{N}} = 0,70 \text{ \AA}$ [32]. Sua densidade é de $6,1 \text{ g/cm}^3$ [4]. Uma perspectiva da estrutura α -GaN é demonstrada na Figura 3, onde são indicados os tetraedros formados a partir das ligações de Ga e N, respectivamente. Na Figura 3

também são apresentadas as possibilidades de interstícios, como indicado por A e B, conduzindo à sequência ABABABABAB... na rede cristalina.

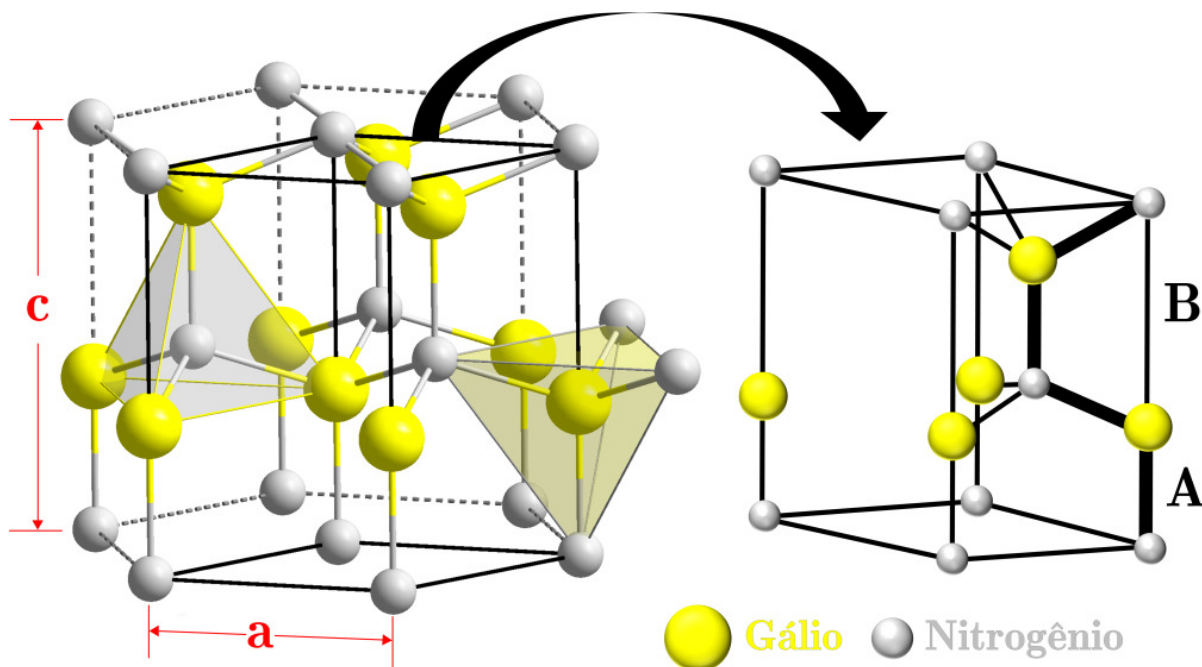


Figura 3 – Perspectiva para estrutura hexagonal do GaN em sua fase *Wurtzite* com ênfase para os tetraedros formados a partir das ligações de Ga e N, respectivamente. Indicamos as possibilidades de interstícios com vista para a sequência (ABABABAB...) na rede cristalina (figura adaptada das referências [30, 31]).

1.4 Estudos anteriores sobre a síntese de GaN por implantação de N em GaAs e os objetivos do presente trabalho

Estudos anteriores sobre a implantação de N em GaAs tiveram seu início pelo menos em 1973 [33]. Naqueles trabalhos os autores apresentaram medidas ópticas que indicaram a possibilidade de substituição de N por As na matriz GaAs por implantação de N, porém, sem alguma evidência da formação da estrutura de GaN.

Ao nosso conhecimento, os primeiros a documentarem a formação de GaN cúbico (fase β) e hexagonal (fase α) enterrados em GaAs por implantação de N foram, Lin,

Maltez e colaboradores [19]. O processo de implantação ocorre com o substrato de GaAs mantido à 380 °C durante a implantação de N, seguido de tratamento térmico à temperatura de 850°C durante 10 minutos [19]. Neste trabalho, os autores utilizaram duas implantações de N, $1,5 \times 10^{17}$ N/cm² e $3,0 \times 10^{17}$ N/cm², respectivamente, ambas em 40 keV de energia de implantação. A Figura 4 mostra a caracterização das fases α -GaN e β -GaN formadas e enterradas em GaAs a partir de medidas Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, do inglês: *Transmission Electron Microscopy*). Na sequência deste trabalho, outros estudos de diferentes grupos eram de alguma forma relacionados a síntese de GaN por implantação, quer apresentado caracterização óptica [34, 35], focando na síntese de clusters de nanoestruturas de GaN embebidas em um amorfo [36] e até mesmo de nanoestruturas sobre uma superfície [37].

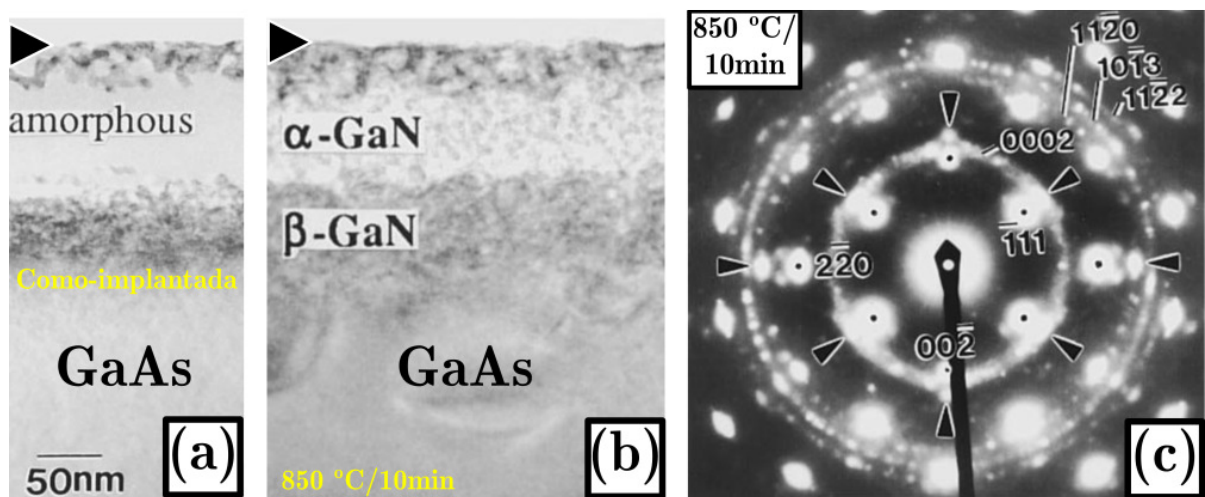


Figura 4 - Medidas TEM de campo claro (BF, do inglês: *Bright Field*) em vista transversal e Difração de Elétron de Área Seleccionada (SAED, do inglês: *Selected Area Electron Diffraction*). Em (a) mostra-se a amostra como implantada. Em (b) mostra-se a amostra implantada e recozida à 850 °C/10min. com as estruturas β -GaN e α -GaN enterradas no substrato GaAs. Nas Figuras (a) e (b), as setas em negrito indicam a superfície das amostras. Em (c) mostra-se a medida SAED da imagem (b), onde: *spots* em negrito representam o padrão de difração de elétrons do substrato GaAs; as setas em negrito indicam os *spots* de difração da estrutura β -GaN e; a notação de índices representa a indexação dos *spots* de difração da fase α -GaN, como indicado na figura (figura adaptada da referência [19]).

Contudo, não temos conhecimento de algum estudo que conclusivamente tenha conseguido sintetizar uma camada contínua de GaN (*GaN-layer*) exposta sobre a superfície de GaAs utilizando a técnica de implantação iônica. É nesse enfoque que retornamos a este projeto.

Mais recentemente, Reis, Maltez e Boudinov continuaram na busca pela síntese de uma camada contínua de GaN, com um caráter mais monocristalino e exposta à superfície do substrato GaAs por implantação de N [20]. Foram exploradas sínteses em diferentes temperaturas de implantação, entre temperatura ambiente e 500 °C. Tratamentos térmicos pós-implantação também foram realizados. Uma capa de sacrifício de Dióxido de Silício (SiO₂) foi utilizada para futuramente ser eliminada por *etching* ao final do processo. Isso revelaria uma suposta camada de GaN para a superfície. Este trabalho, no entanto, não apresentou a mesma estrutura de camada enterrada vista na síntese inicial [19]. O que foi verificado é a formação de nanoestruturas de GaN ou liga do tipo GaAsN, ou seja, não houve uma perda de As tão intensa quanto àquela do trabalho inicial. A Figura 5 apresenta a perda de As das amostras [20], estimada por Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS, do inglês: *Rutherford Backscattering Spectrometry*), para diferentes temperaturas de implantação. A curva em preto representa a perda de As após a implantação e a curva em vermelho indica a perda de As após a amostra implantada ser submetida ao recozimento à 850 °C durante 5 minutos. A maior perda foi para a temperatura de implantação à 500 °C que, no entanto, apresentou uma superfície muito irregular. Mesmo nesta situação, apenas uma quantidade de As correspondente a 30% do N que foi implantado foi expurgado da amostra. Este é um valor bem abaixo do esperado, tendo em vista que no trabalho original [19], provavelmente quase 100% do As foi expurgado da região central do perfil de implantação, pois houve a formação de uma camada enterrada de GaN policristalino (precipitados de α -GaN aleatoriamente orientados). É nesse ponto que o presente trabalho se destaca: investigarmos mais a fundo estas diferenças, aprimorarmos o processo e, finalmente, conseguirmos formar

uma camada contínua de GaN (*GaN-layer*) exposta à superfície do GaAs. A primeira abordagem adotada foi investigar a troca da camada de sacrifício de SiO₂ para Nitreto de Silício (Si₃N₄), o que, como demonstraremos, está sendo um ponto chave para evoluirmos na solução da questão. A necessidade da troca da camada de sacrifício foi originada com base em dois aspectos principais: a) A principal diferença entre o trabalho original [19] e a continuidade [20] está na existência da camada de sacrifício de SiO₂ no último caso [20]; b) Observou-se [20], por TEM, que nas amostras implantadas acima de 300 °C e recozidas, havia uma formação de bolhas no interior da camada de SiO₂. Estas seriam de N, lá implantado, ou de As expurgado pela amostra e que foram retidos pela mesma. Esta observação estaria indicando que a capa de SiO₂ funcionaria como uma barreira de proteção ao GaAs, impedindo o expurgo de As.

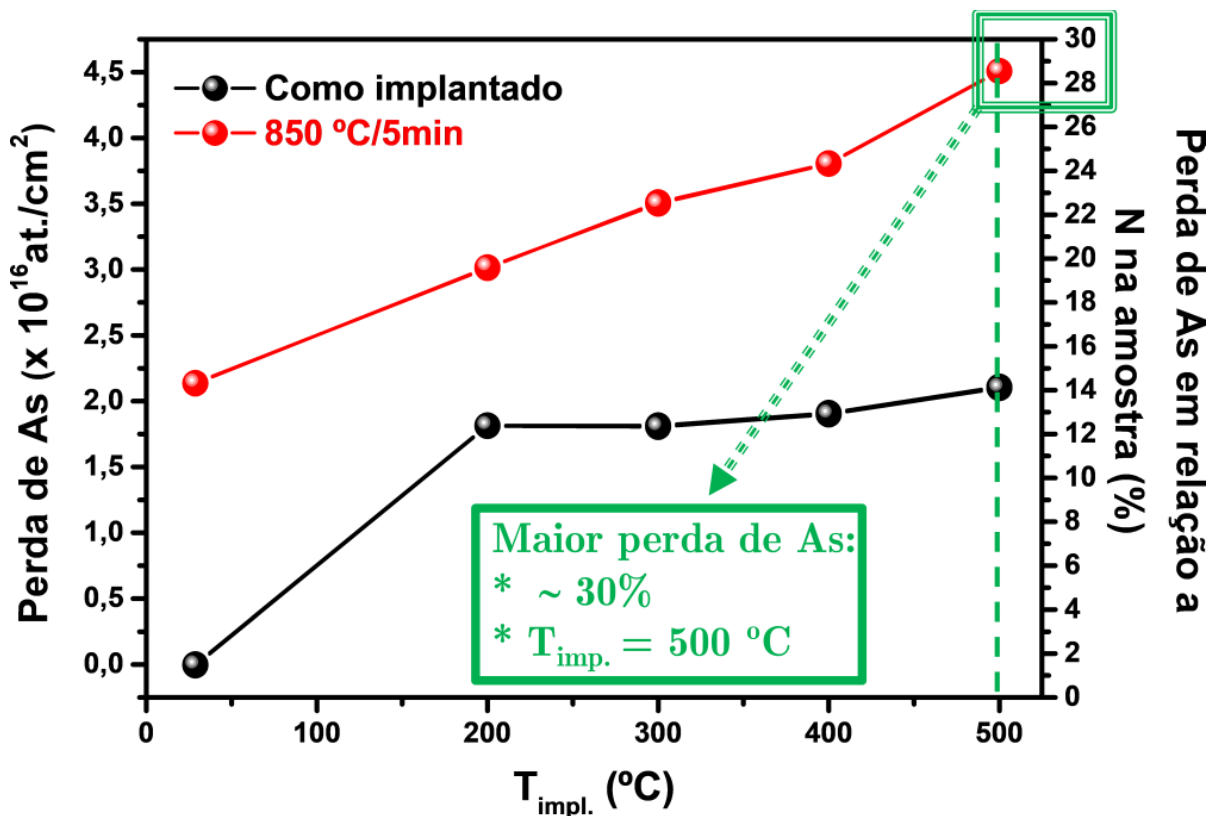


Figura 5 – Gráfico da variação da perda de As em at./cm² em função da temperatura de implantação com os respectivos resultados das amostras tratadas termicamente (figura extraída da referência [20]).

Neste cenário, a pesquisa atual de Doutorado tem por objetivo a síntese de GaN-*layer* por implantação de N em GaAs, agora utilizando Si₃N₄ como camada de sacrifício. Uma vez sintetizada a GaN-*layer*, deve-se dar ênfase à caracterização por meio da técnica de TEM, RBS, RBS canalização (RBS/C, do inglês: RBS / *Channeling*) e, Fotoluminescência (PL, do inglês: *Photoluminescence*) devido ao apelo optoeletrônico do semicondutor GaN.

Técnicas utilizadas para a síntese e caracterização da GaN-*layer* sobre GaAs

Neste capítulo descrevemos sobre o processo de síntese por implantação iônica, ou também conhecida como síntese por feixe de íons (IBS, do inglês: *Ion Beam Synthesis*), bem como as técnicas de caracterização utilizadas para obtenção dos resultados pertinentes a este trabalho de Doutorado.

2.1 Implantação iônica

Quando um material é bombardeado por íons que foram acelerados por um campo elétrico e conformados em um feixe iônico, dependendo da energia, a ação destes no composto em estudo pode apresentar algumas possibilidades distintas: a) íons de baixa energia (~ 10 eV) podem repousar sobre a superfície de um sólido, sendo este processo conhecido como deposição por feixe iônico, o qual é bastante utilizado em crescimento de materiais para formação de epitaxia; b) o material alvo pode perder seus próprios átomos constituintes pela ação dos íons incidentes (~ 1 keV), sendo comumente empregado no desbaste de materiais, por exemplo, na preparação de amostras para

análise por TEM, onde um feixe de Argônio (Ar) de ~ 3 keV é utilizado para diminuir a espessura das amostras e, neste caso o processo também é favorecido por uma incidência rasante do feixe sobre a amostra; c) íons com energia de até ~ 100 keV ficam retidos no material alvo, sendo este processo conhecido por implantação iônica; d) íons com energia superiores à 1 MeV podem ser utilizados principalmente em análise composicional de materiais, a exemplo, na técnica de RBS (ver seção 2.2) [38]. A Figura 6 mostra uma representação pictórica destas diferentes configurações quanto a interação de íons com a matéria, assim, relacionando a energia do feixe para os diferentes casos. Aos íons incidentes que foram retidos (caso c), dizemos que foram implantados, sendo o efeito dominante em condições usuais de irradiação [38, 39].

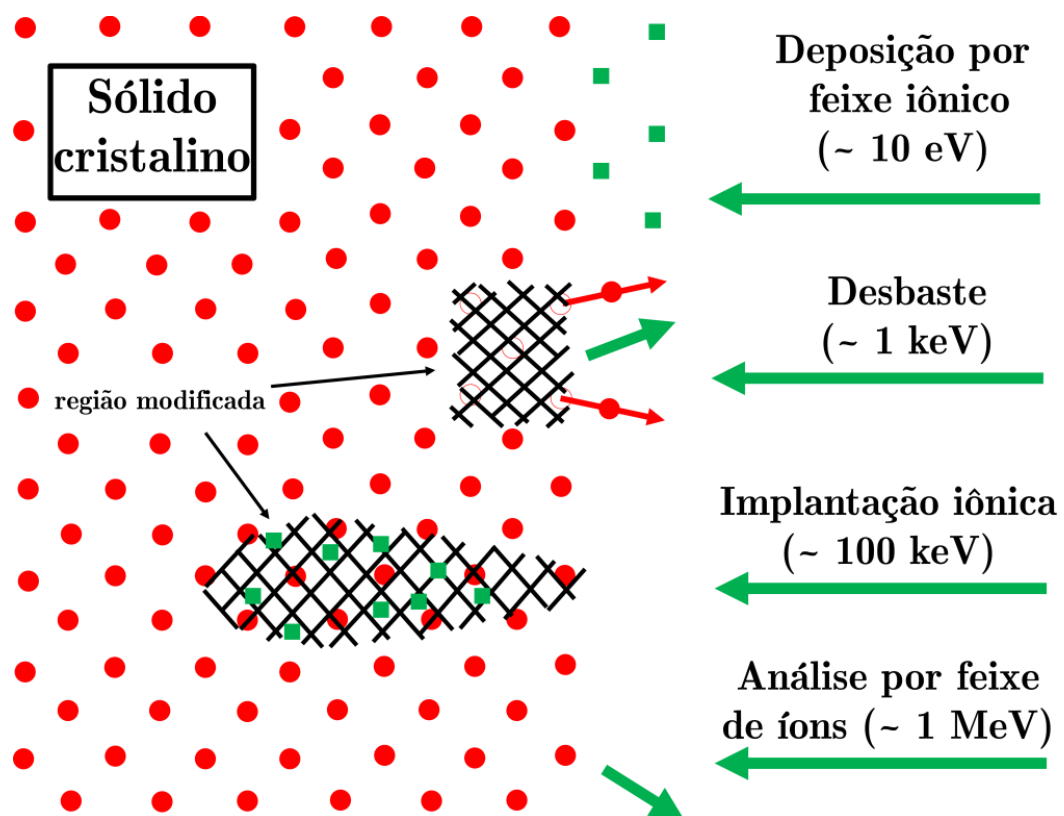


Figura 6 – Ilustração esquemática da interação de íons [representados pelas setas (feixe) e quadrados (átomos) em verde] com um sólido cristalino (círculos em vermelho). Feixes iônicos de ~ 10 eV são utilizados para deposição de filmes em materiais, como também para crescimento epitaxial. Íons com ~ 1 keV são também utilizados para desbaste de sólidos. À ~ 100 keV o feixe iônico é principalmente destinado à implantação iônica e, à 1 MeV para análise de superfície de materiais (figura adaptada da referência [40]).

Historicamente, o cientista estadunidense Russell Shoemaker Ohl promoveu no ano de 1952, um maior interesse da comunidade científica pela técnica de implantação iônica, ao observar melhores resultados nas propriedades elétricas de semicondutores submetidos à implantação de íons [41]. No entanto, não se sabe ao certo os indícios da descoberta deste fenômeno. Trabalhos relacionados a esta técnica evidenciam os físicos Ernest Rutherford e Niels Bohr como protagonistas da invenção [42, 43]. Porém, foi o estadunidense William Bradford Shockley que observou efeitos químicos através da implantação de íons em semicondutores. Pesquisa que obteve registro em 1945 através da patente intitulada: *Forming Semiconductive Devices by Ionic Bombardment* [41-44].

No processo de implantação de íons, ao incidirem em materiais, as partículas perdem energia ao penetrarem no alvo, até serem incorporadas no mesmo. Esse processo balístico pode alterar as propriedades químicas e físicas do composto. Entre as principais características da técnica destacam-se: controle da fluência de implantação; produção de feixe monoenergético e livre de contaminação; controle da profundidade média de penetração dos íons na amostra em estudo. Este último se dá através da escolha adequada da energia dos íons incidentes, o que resulta na implantação de íons com perfis aproximadamente gaussianos [20, 38, 41].

Considerada como um processo fora do equilíbrio termodinâmico, implantação iônica tem a capacidade de sintetizar novos materiais com composições e estruturas além da solubilidade química dos compostos. Portanto, além de amplamente utilizada na indústria da microeletrônica como uma técnica de dopagem, também existe um grande interesse em usá-la como um método na produção de novos materiais.

Em IBS faz-se uso de um implantador de íons que, basicamente, é estruturado por subsistemas acoplados, descritos pela seguinte sequência de processos: 1 – fonte de íons; 2 – extração do feixe monoenergético e separação das massas; 3 – aceleração das partículas; 4 – conformação do feixe e varredura; 5 – câmara de implantação [38]. A Figura 7 mostra, pictoricamente, a configuração básica de um implantador de íons.

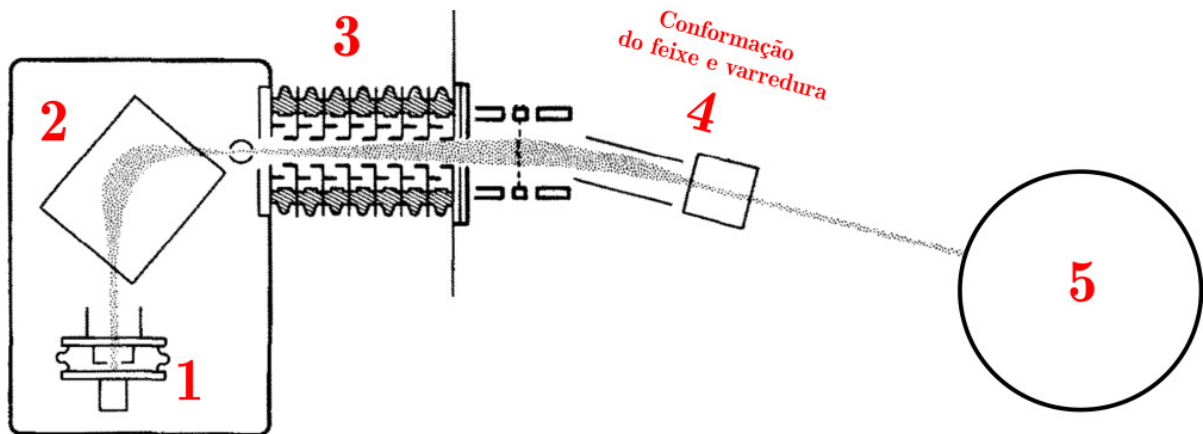


Figura 7 – Estrutura básica de um implantador de íons utilizado na técnica de implantação iônica em materiais (figura adaptada da referência [45]).

Ao se destinar aceleradores para análise de materiais, utiliza-se os efeitos de segunda ordem das partículas incidentes com um material alvo, que, no caso do RBS, é o seu retroespalhamento pelo átomo alvo, que podem ser medidos por meio analítico visando obter informações dos elementos constituintes do sistema em estudo. Dentre estes efeitos, destaca-se a técnica de RBS, pela qual é possível determinar a espessura, posição e concentração de camadas individuais em alvos estruturados por multicamadas. Neste contexto, a análise de materiais por feixe de íons (IBA, do inglês: *Ion Beam Analysis*) possuem as seguintes vantagens: geralmente são não-destrutivas e tipicamente multielementares e, através de pequenas quantidades de material (da ordem de miligramas), pode-se obter detecção da ordem de angstroms à micrometros [38].

Em geral os íons incidentes ao penetrarem no alvo transferem energia à medida que interagem com átomos e elétrons do sólido. A energia das partículas aceleradas diminui proporcionalmente ao seu movimento aleatório no composto alvo e a taxa de perda de energia (dE/dx) do íon energético que se move através de um sólido é determinada a partir das interações dos íons incidentes com os átomos e elétrons do substrato. Essa taxa de perda de energia (dE/dx) em um alvo é conhecida como poder de freamento (em inglês: *Stopping Power*) do alvo para um dado projétil e para uma dada energia E . O seu cálculo teórico é possível porque foram desenvolvidas rotinas com base na teoria de Ziegler, Biersack e Littmark (ZBL), que permitiu o seu cálculo para qualquer

combinação projétil alvo com um erro estimado abaixo de 10% [46]. Logo, a perda de energia dos íons incidentes em um sólido é descrita da seguinte forma [47]:

$$\frac{dE}{dx} = N\mathfrak{E}(E) \quad (2.1.1).$$

onde N representa o número de átomos do alvo por unidade de volume e, $\mathfrak{E}(E)$ é descrito da seguinte forma:

$$\mathfrak{E}(E) = \mathfrak{E}_{nuclear} + \mathfrak{E}_{eletrônico} \quad (2.2.2).$$

$\mathfrak{E}(E)$ é conhecido como seção de choque de freamento (em inglês: *Stopping Cross-Section*), e é composto pela soma da seção de choque de freamento nuclear e eletrônico. Em implantação iônica, como mencionado anteriormente, geralmente faz-se o uso de partículas massivas e com energia da ordem de keV, onde o poder de freamento predominante é o nuclear [38]. A Figura 8 sumariza a importância de cada componente ao dE/dx total como função da energia do íon normalizada pela sua massa atômica [48].

Em sua trajetória, o íon sofre uma série de colisões dentro do alvo, até chegar ao seu repouso; o alcance máximo avaliado através da perda de energia é estimada pela integração de todas as interações entre átomos do alvo e os íons incidentes por [47]:

$$R(E) = \int_0^E \frac{dE}{N\mathfrak{E}(E)} \quad (2.2.3).$$

A componente do alcance total $R(E)$ projetada na direção da normal à superfície do alvo é descrita como R_p e a distribuição dos íons no sólido pode ser aproximada por uma função gaussiana com dispersão ΔR_p , definida pelo desvio padrão σ da gaussiana [47, 49]. Assim, em uma aproximação gaussiana descrita em termos do R_p e ΔR_p , a concentração de íons em uma profundidade x para uma fluência de íons incidentes (ϕ = íons/cm²) em um alvo é dada por [20, 47]:

$$C(x) = C_p \exp \left[-\frac{(x-R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right] \quad (2.1.4).$$

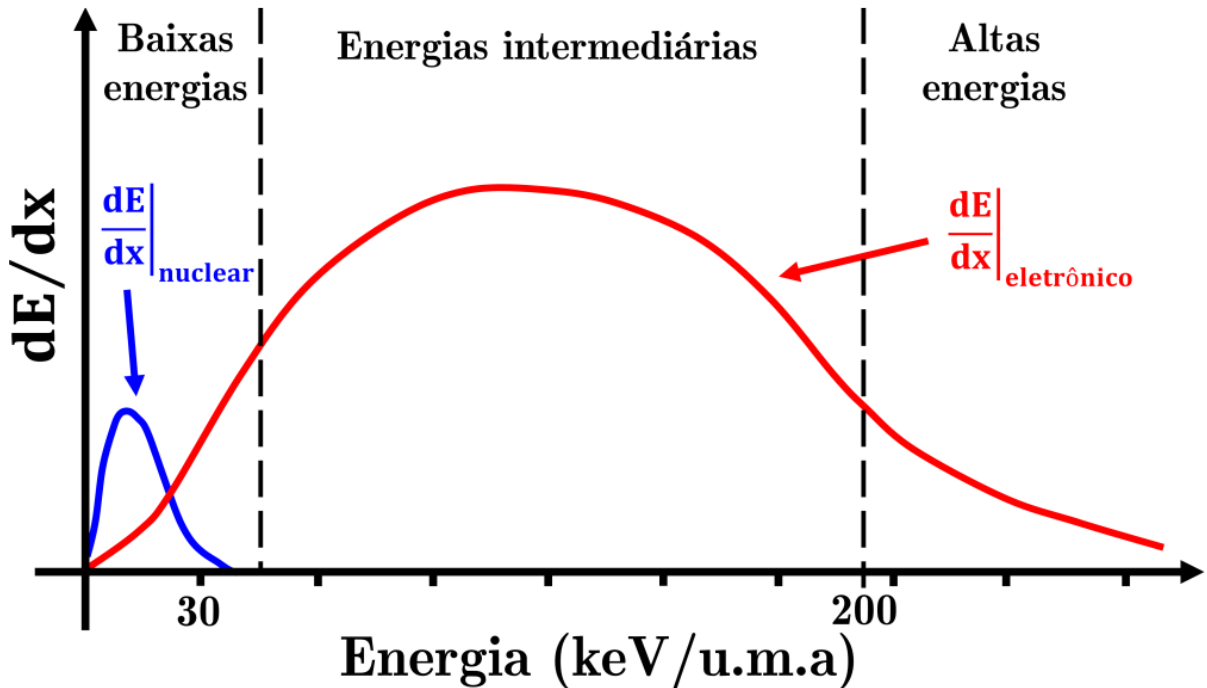


Figura 8 – Esquema demonstrando o poder de freamento eletrônico e nuclear (figura adaptada da referência [48]).

Observa-se que a fluência de implantação ϕ é definida pela integral da gaussiana em toda dimensão x . A partir da integração da eq. 2.1.4, chega-se a uma expressão prática em termos da concentração de picos da distribuição (C_p), fluência de implantação ϕ (ou dose) e o ΔR_p , por [20, 47]:

$$C_p = \frac{\phi}{2,5 \cdot \Delta R_p} \quad (2.1.5).$$

Uma rotina de trabalho comum em implantação iônica é utilizar-se de um programa computacional para calcular o alcance (R_p) e a dispersão (ΔR_p) dos íons projetados no alvo a ser implantado. Neste trabalho foi utilizado o programa SRIM (do inglês: *The Stopping and Range of Ions in Matter*) [46] para obter os parâmetros R_p e ΔR_p e conseguinte efetuar o cálculo da fluência de implantação (ϕ), necessária para se obter o valor requerido de C_p .

2.2 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

RBS é um método comumente utilizado em análise de regiões logo abaixo da superfície de sólidos (até $\sim 1 \mu\text{m}$) e possui por vantagem principal ser um método não destrutivo e bastante sensível para quantificação composicional, como também possui uma elevada resolução em profundidade ($\sim 100 \text{ \AA}$) [38, 50].

A Figura 9 mostra uma representação pictórica abordando o princípio básico da Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS). A técnica se baseia na colisão elástica entre um feixe monoenergético (da ordem de MeV) de íons leves [tipicamente de Hélio duplamente ionizado ($^4\text{He}^{++}$)] com os átomos da região de superfície de um alvo [38, 50]. A energia dos íons retroespalhados é medida em um ângulo θ do retroespalhamento (tipicamente de $\sim 170^\circ$) em relação ao feixe iônico incidente ($\theta = 0^\circ$ é o sentido do feixe, e $\theta = 180^\circ$ é o sentido oposto ao feixe, como observado na Figura 9). Um detector de Silício é utilizado para contar e medir a energia das partículas retroespalhadas.

Para se obter o espectro característico do retroespalhamento, o sinal proveniente do detector é amplificado e processado por um analisador MCA (do inglês: *Multi-Channel Analyser*), onde existe uma relação linear entre a energia (E_d) de detecção e o número do canal (C) do MCA onde a contagem é registrada, dada por [20]:

$$E_d = L \cdot C + B \quad (2.2.1),$$

onde L e B são constantes. Destaca-se aqui o parâmetro L , denominado largura em energia de um canal de registro. O espectro obtido é disposto de contagens por canal. Um diagrama esquematizando uma medida de RBS, desde um evento de espalhamento até o processamento dos dados é apresentado na Figura 9.

Como apresentado na Figura 9, as energias de detecção do projétil retroespalhado ($\theta > 90^\circ$) $E_{1,A}$, $E_{2,A}$, $E_{1,B}$ e $E_{2,B}$ dependem da massa dos átomos constituintes da amostra como também da profundidade (t) onde ocorreram as colisões. A profundidade é determinada analisando a perda de energia dos íons durante o seu trajeto de entrada e

saída da amostra. Logo, a partir da teoria ZBL (mencionada na seção anterior) é possível determinar a perda de energia (dE/dt) e obter o perfil de concentração dos elementos e a composição da amostra na região de superfície [51].

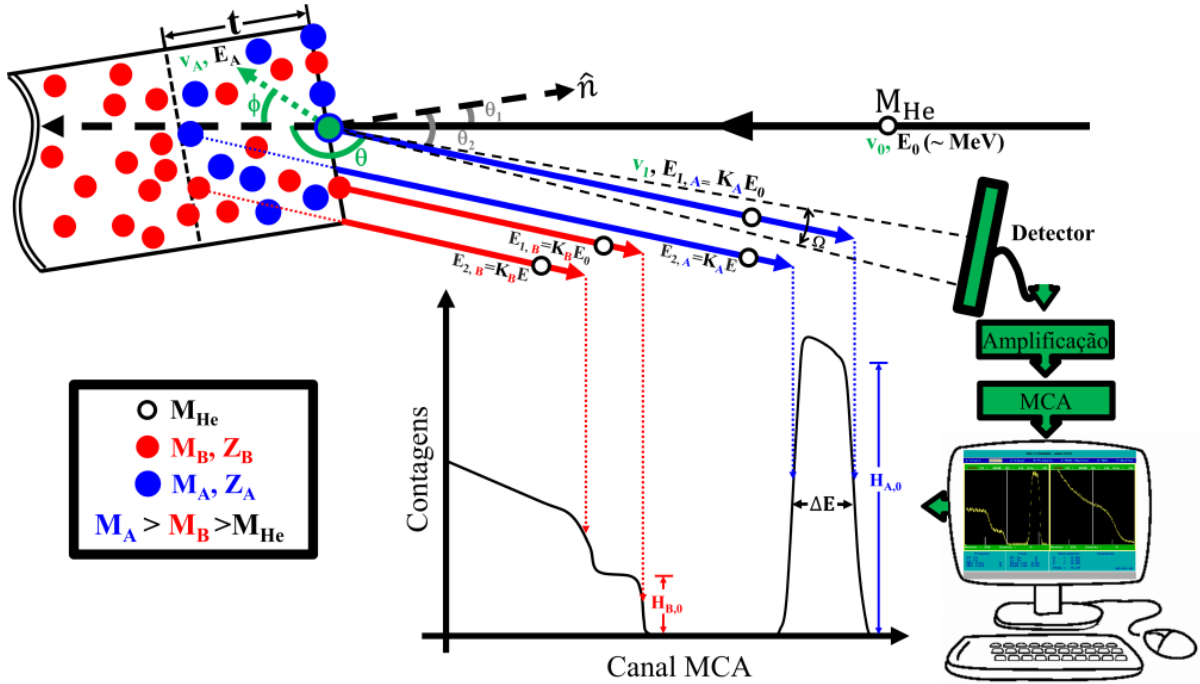


Figura 9 – Princípio básico da técnica de RBS. Dois elementos distintos de massas M_A e M_B ($M_A > M_B$) e números atômicos Z_A e Z_B , respectivamente, constituem um sólido qualquer. Um feixe de He [à θ_1 em relação à normal (\hat{n}) da amostra] ao colidir com as partículas do sólido produz retroespalhamento até o detector (à θ_2 em relação à normal (\hat{n}) da amostra e à θ em relação ao detector). A energia característica ($E_n = K_n \cdot E_0$) da colisão é proporcional ao fator cinemático (K_n) dos n elementos situados em uma profundidade t no material. As partículas de He (de massa M_{He}) retroespalhadas passam pelo sistema composto por detector \rightarrow amplificação \rightarrow MCA \rightarrow computador; e um espectro de contagens em função dos canais (em função da energia das partículas) é obtido. A energia ΔE é a diferença entre a energia das partículas retroespalhadas da superfície e interface (linha pontilhada que separa os elementos M_A e M_B). Uma partícula na superfície da amostra, bem como alguns elementos de estudo foram destacados em cor verde para uma análise independente descrita no texto.

RBS é fundamentado em colisões binárias. Com base na Figura 9, analisaremos então a interação binária entre um íon do feixe em um átomo alvo, como aquele destacado em verde sobre a superfície. Nele supõe-se um projétil de massa M_{He} que se move com velocidade inicial constante (v_0) até colidir com uma partícula em repouso

de massa M_A (destacada em cor verde). Na interação, considera-se uma colisão elástica clássica, obedecendo os princípios de conservação de energia e *momentum* linear [49]. A razão entre a energia E_0 do projétil incidente e sua energia elástica de retroespalhamento $E_{1,A}$ (ou $E_{1,B}$) por átomos da superfície é então definida pelo fator cinemático K , dado por [38]:

$$K_A = \frac{E_{1,A}}{E_0} \quad \left(\text{ou } K_B = \frac{E_{1,B}}{E_0} \right) \quad (2.2.2).$$

Pode ser demonstrado [49] que existe uma relação entre K e as massas do íon incidente (M_{He}) retroespalhado em um ângulo θ e a massa M_A do átomo espalhador do alvo (destacado em cor verde), da seguinte forma [49]:

$$K_A(\theta, M_{He}, M_A) = \left\{ \frac{\left[1 - \left(\frac{M_{He}}{M_A} \right)^2 \sin^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_{He}}{M_A} \right) \cos \theta}{1 + \left(\frac{M_{He}}{M_A} \right)} \right\}^2 \quad (2.2.3).$$

Para retroespalhamentos que ocorreram em uma profundidade t (ver Figura 9), as partículas incidentes possuem uma energia menor, que depende do poder de freamento dE/dt . É possível relacionar a profundidade t em que ocorreu um espalhamento com um átomo A do alvo, medindo $E_{2,A}$ (energia de um átomo espalhado a uma profundidade t). A diferença de energia, $\Delta E = E_{1,A} - E_{2,A} = K_A \cdot E_0 - E_{2,A}$, é proporcional a profundidade t , que é calculada pela seguinte equação [49]:

$$t = \frac{\Delta E}{[S]_A^{alvo}} \quad (2.4.4),$$

onde,

$$[S]_A^{alvo} = \left(\frac{K_A}{\cos \theta_1} \right) \frac{dE}{dt} \Big|_{E_0} + \left(\frac{1}{\cos \theta_2} \right) \frac{dE}{dt} \Big|_{K_A \cdot E_0} \quad (2.2.5),$$

é o fator de perda de energia do projétil no alvo quando este é retroespalhado pelo átomo alvo A . Nesta equação, $\frac{dE}{dt} \Big|_{E_0}$ e $\frac{dE}{dt} \Big|_{K_A \cdot E_0}$ são o poder de freamento das partículas ao penetrarem e ao saírem do alvo, respectivamente, onde θ_1 e θ_2 são os ângulos do feixe em relação à normal da amostra, nos caminhos de entrada e saída, respectivamente. Na referida equação para $[S]_A^{alvo}$, adotou-se a aproximação de energia

de superfície, na qual dE/dt é considerado constante durante a trajetória de penetração do íon no sólido e avaliado na energia do feixe E_0 . Na sua trajetória de saída, dE/dt é avaliado na energia $K_A \cdot E_0$ com o valor de K_A relacionado ao elemento químico do alvo com o qual ocorreu o espalhamento [49].

Na eq. 2.2.5, o fator $[S]_A^{alvo}$ pode também ser discutido em termos do fator seção de choque de freamento $[\mathfrak{E}]_A^{alvo}$, definido por [20]:

$$[\mathfrak{E}]_A^{alvo} = \frac{[S]_A^{alvo}}{N} \quad (2.2.6),$$

onde N é densidade volumétrica dos átomos do alvo (átomos/cm³). Pode-se, similarmente reescrevê-lo da seguinte forma [20, 51]:

$$[\mathfrak{E}]_A^{alvo} = \left(\frac{K_A}{\cos\theta_1} \right) \mathfrak{E}|_{E_0} + \left(\frac{1}{\cos\theta_2} \right) \mathfrak{E}|_{K_A \cdot E} \quad (2.2.7),$$

onde \mathfrak{E} é a seção de choque de freamento avaliada nas energias de entrada (E_0) e saída ($K_A \cdot E$) dos íons incidentes (M_{He}), respectivamente, conforme definido na seção 2.1.

Considerando-se colisões binárias, a seção de choque para que uma partícula incidente seja espalhada em um ângulo sólido Ω definido pelo detector (ver Figura 9), é descrita pela seção de choque de espalhamento diferencial de Rutherford que, para $M_A > M_{He}$, é dada por [49]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{(Z_{He})(Z_A)(e^2)}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4\theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\left(\frac{M_{He}}{M_A} \right) \sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos\theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\left(\frac{M_{He}}{M_A} \right) \sin\theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.2.8),$$

onde Z_{He} e Z_A são os números atômicos do projétil e do alvo, respectivamente, sendo E a energia do projétil imediatamente antes da colisão. A probabilidade seria obtida ao se integrar $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ no ângulo sólido Ω do detector conforme estabelecido pela geometria do espalhamento na Figura 9. Fazemos a seguinte análise na equação 2.2.4: i) $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é proporcional a Z_{He}^2 , indicando que a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento do número atômico dos átomos do feixe; ii) $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é proporcional à Z_A^2 , mostrando que a

sensibilidade da técnica também tem maior eficiência para elementos constituintes do alvo de maior Z (que são os mais massivos); iii) $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ é inversamente proporcional ao inverso do quadrado da energia ($\propto E^{-2}$) do projétil e, deste modo, a sensibilidade aumenta com a penetração da partículas incidentes no alvo [49].

Dependendo da espessura do sólido a ser analisado por RBS, o espectro apresenta a forma de degraus, como aqueles indicados por $H_{A,0}$ e $H_{B,0}$ na Figura 9, onde cada um deles referem-se ao retroespalhamento por um átomo alvo de massa M_A e M_B , respectivamente, tal que $M_A > M_B$. Neste contexto, para uma amostra bielementar de composição A_mB_n , os degraus $H_{A,0}$ e $H_{B,0}$, respectivamente obtidos no espectro RBS a partir do retroespalhamento com o feixe incidente (M_{He}) podem ser analisados pelas seguintes equações [20, 51]:

$$H_{A,0} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \right|_{E_0} \Omega QL}{[\mathcal{E}]_A^{AB}} \frac{m}{\cos\theta_1} \quad (2.2.9),$$

$$H_{B,0} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_B} \right|_{E_0} \Omega QL}{[\mathcal{E}]_B^{AB}} \frac{n}{\cos\theta_1} \quad (2.2.10),$$

onde $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_0}$ é a seção de choque diferencial (eq. 2.2.8) entre os íons incidentes e os átomos A e B da amostra, respectivamente; Ω é o ângulo sólido como previamente definido na Figura 9, Q é o número total de íons incidentes no material, L é a largura em energia até um canal do MCA, e $[\mathcal{E}]_i^{AB}$ (onde i é o elemento espalhador) é o fator seção choque de freamento (eq. 2.2.7) no composto bielementar (AB) devido a um retroespalhamento pelo elemento A ou B [20].

Para o cálculo da seção de choque de freamento $[\mathcal{E}]_i^{AB}$ de um alvo multielementar, utilizou-se a seção de choque de freamento molecular, também conhecida como regra de Bragg, onde [20, 46, 51]:

$$\mathcal{E}(A_mB_n) = m\mathcal{E}_A + n\mathcal{E}_B \quad (2.2.11),$$

sendo \mathcal{E}_i as seções de choque de freamento nas substâncias puras A e B (monoelementares). Quando se faz uso da relação de Bragg, a densidade a ser usada na

relação 2.2.6 passa a ser a densidade das “moléculas” $A_m B_n$, ou seja, $N \rightarrow N_{A_m B_n}$. Note que, por simplicidade referimos aqui a substâncias bielementares (AB), mas as equações são aplicáveis a amostras de qualquer número de elementos constituintes.

Contudo, é possível obter a proporção m/n de um material com elementos A e B a partir da razão de $H_{A,0}/H_{B,0}$ (eqs. 2.2.9 e 2.2.10), assim, eliminando a necessidade em se conhecer os termos Q , L e Ω [20, 51]:

$$\frac{m}{n} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_B} \right|_{E_0} [\mathcal{E}]_A^{AB} H_{A,0}}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \right|_{E_0} [\mathcal{E}]_B^{AB} H_{B,0}} \quad (2.2.12),$$

Em nossos experimentos foi utilizado o acelerador de partículas TANDEM HVEE (do inglês: *High Voltage Engineering Europa*) de 3 MeV [38] do laboratório de implantação iônica da UFRGS, a fim de obter o feixe monoenergético para os experimentos de RBS. Posteriormente, as informações através dos espectros foram obtidas utilizando o software RUMP [52]. Este programa calcula os espectros de RBS com base em expressões teóricas similares as aqui apresentadas [49] tendo como parâmetros de entrada, os parâmetros do feixe, geometria do espalhamento (que são conhecidos), bem como a estrutura e composição da amostra. Em uso típico do RUMP [52], modificamos as características da amostra até que o espectro calculado reproduza o espectro experimental.

2.3 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford/Canalização (RBS/C)

Na seção anterior apresentamos um esquema (Figura 9) partindo do princípio em que os átomos do material se encontram aleatoriamente arranjados no sólido, ou seja, um amorfo. No entanto, em muitos casos, os alvos possuem uma estrutura cristalina, onde espaçamentos atômicos de longo alcance contribuem para que os íons do feixe incidente sejam conduzidos sem um espalhamento significativo. Para que isso aconteça,

é necessário alinhar o feixe em relação às direções cristalinas principais da amostra. Nestas direções, uma amostra apresenta “canais” que guiam os projéteis com uma seção de choque de espalhamento reduzido a $\sim 5\%$ em relação àquela referente à situação de um amorfo. Esse tipo de canalização é conhecido por axial. Existe também as chamadas canalizações planares, onde os átomos do alvo são “canalizados” pelo feixe como dispostos ao longo dos planos. Nesta situação a queda nas contagens estaria na faixa de $\sim 50\%$. A Figura 10 mostra estas possibilidades de canalização aqui mencionadas. Ao efeito desta interação entre partículas incidentes em um material alvo cristalino, dá-se o nome de RBS/C [38, 40, 51]. Em geral, a técnica de RBS/C é uma variante do RBS, empregada no caso de alvos cristalinos perfeitos (ver Figura 11), bem como no estudo de camadas amorfas sobre cristais e investigação de defeitos pontuais (interstícios – ocupação de átomos substitucionais) em estruturas cristalinas [40].

Uma experiência de RBS/C necessita do mesmo aparato utilizado na técnica de RBS, entretanto, é necessário a adição de um manipulador de cristal de alta precisão, ou seja, um goniômetro. O esquema designado pela Figura 10 mostra a estrutura de um goniômetro o qual fornece rotação para que os eixos do cristal em análise por RBS/C possam ser alinhados com o feixe incidente com uma precisão de $\sim 0,05^\circ$ [40, 51].

No estudo dos efeitos de canalização é de suma importância obter um espectro RBS o mais próximo possível de um arranjo amorfo (ou aleatório, como mostrado na Figura 10) e compará-lo com o espectro canalizado (RBS/C). A Figura 11 mostra espectros de RBS e RBS/C obtidos de uma amostra de GaAs comercial, a qual foi utilizada como matriz na síntese de GaN sobre GaAs (001).

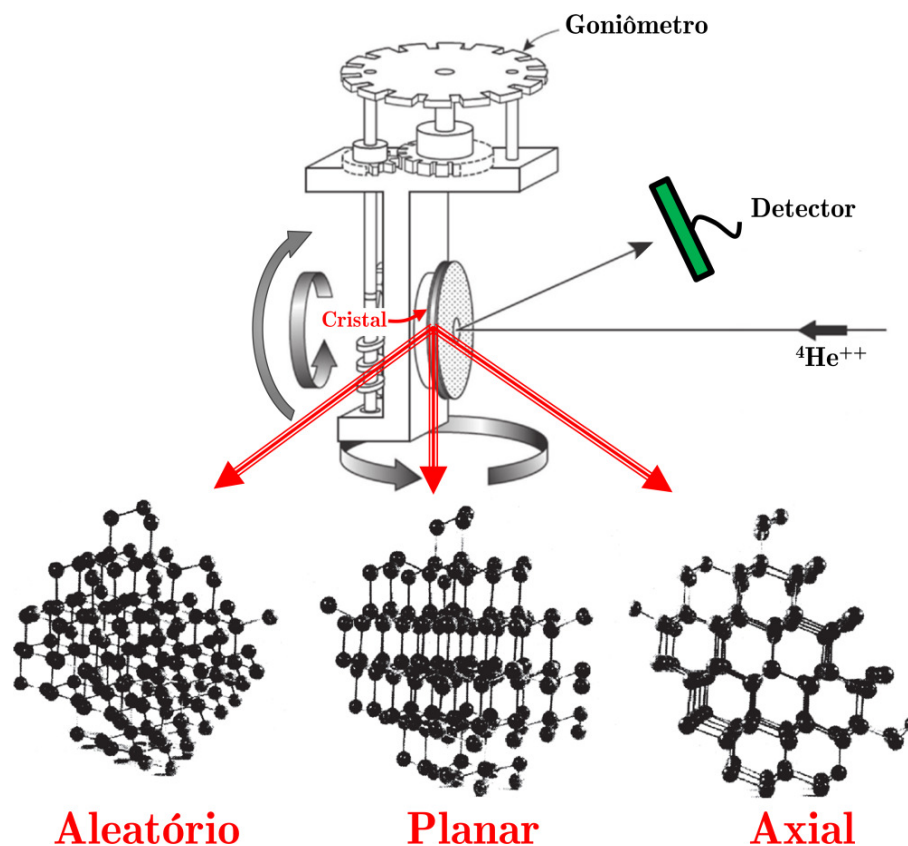


Figura 10 - Arranjo esquemático demonstrando a configuração experimental para experiências de RBS e RBS/C. O feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incide sobre o cristal, o qual está sobre a plataforma do goniômetro, que proporciona o deslocamento da amostra nas direções indicadas pelas setas giratórias. O detector de estado sólido recebe as partículas retroespalhadas pela amostra. Ao movimentar o cristal através do goniômetro, pode-se obter as seguintes possibilidades de alinhamento em relação ao feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incidente: Aleatório, Planar ou Axial. Utiliza-se o modo aleatório para se obter o espectro RBS, enquanto que os modos de alinhamento planar e axial, obtêm-se espectros RBS/C (figura adaptada das referências [40, 51]).

Os efeitos da canalização iônica foram previstos por Stark no ano de 1912, com formulação teórica proposta por Lindhard (1965) e Morgan (1973), sendo também aferido computacionalmente por Robinson (1963) [38]. Pode-se demonstrar que um íon de número atômico Z_1 direcionado por um pequeno ângulo Ψ pelos espaçamentos atômicos em um cristal de número atômico Z_2 , é guiado por uma série de colisões suaves com os átomos da rede, de modo a ser canalizado. Tal situação é indicada pela seta preta na Figura 11 (para RBS/C), a qual representa um movimento oscilatório quando

a trajetória do projétil é guiada pelos canais no sólido. Reapresentamos esta perspectiva de forma mais ampla e com mais detalhes na Figura 12.

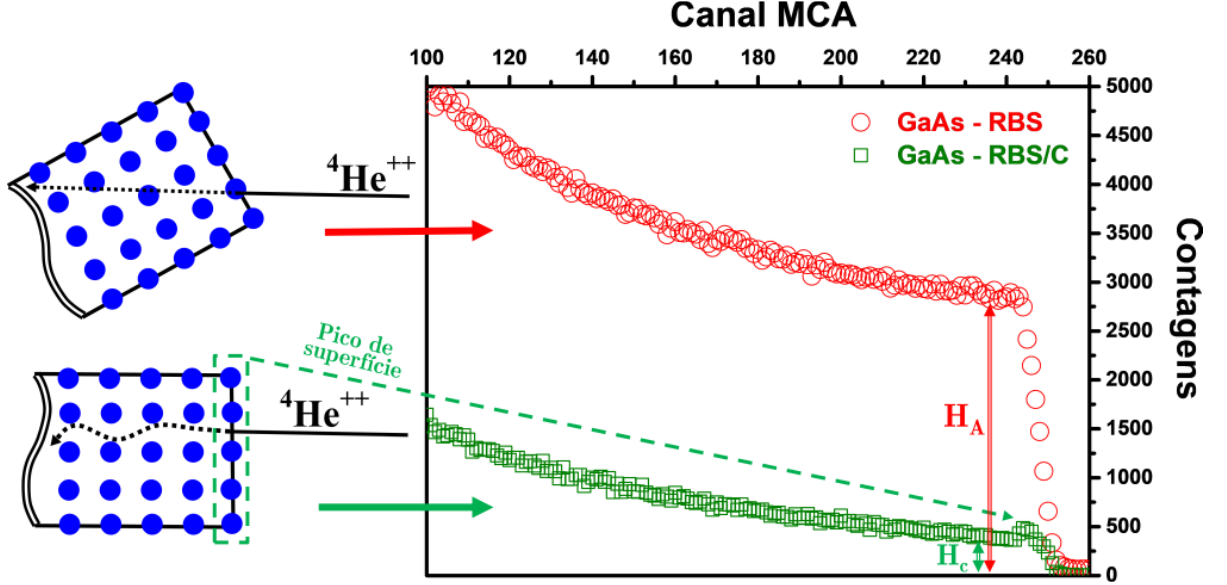


Figura 11 – Espectros de RBS (em vermelho) e RBS/C (em verde) obtidos de um cristal de GaAs comercial (representado pictoricamente pelos sólidos constituídos por um arranjo ordenado de átomos em cor azul). O espectro de RBS apresenta maior número de contagens devido a configuração de alinhamento aleatória da amostra em relação ao feixe de ${}^4\text{He}^{++}$ incidente. No espectro de RBS/C (RBS/Canalizado) é observado uma drástica diminuição das contagens em relação ao espectro de RBS (ou RBS/Aleatório), conduzido pelo alinhamento favorável aos canais [001] da amostra de GaAs com o feixe, como indicado pela seta pontilhada no sólido. Um pico de superfície no espectro de RBS/C é normalmente observado, e se deve ao primeiro impacto com os átomos da superfície da amostra. H_A e H_C denotam as alturas (contagens) nas respectivas regiões de canais dos espectros RBS e RBS/C.

Em geral o efeito de canalização pode ser entendido como uma série de colisões elásticas binárias de pequenos ângulos [38]. A Figura 12 mostra uma representação da trajetória do íon incidente em um cristal perfeito, visando o estudo de um modelo clássico de colisão. Assumindo que em sua trajetória a partícula incidente ao colidir com os átomos da rede produz espalhamento em pequenos ângulos Ψ , os íons do feixe são governados por um potencial transversal, o qual foi proposto por Lindhard [38, 40]:

$$V_T(\rho) = \frac{1}{d} \int V \left[(\rho^2 + x^2)^{\frac{1}{2}} \right] dx \quad (2.3.1),$$

onde ρ é a distância entre o íon incidente e o átomo da rede, x é a distância percorrida a partir da superfície e d é o espaçamento atômico. O potencial para um espalhamento binário é descrito pela formula de Thomas-Fermi [38, 40]:

$$V(r) = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{r} \right) \cdot \varphi \left(\frac{r}{a} \right) \quad (2.3.2),$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos íons incidentes e dos átomos do alvo, respectivamente, e é a carga do elétron, $\varphi \left(\frac{r}{a} \right)$ é a função blindagem de Thomas-Fermi com r sendo a distância entre os núcleos atômicos do sistema binário e a o espaçamento da blindagem.

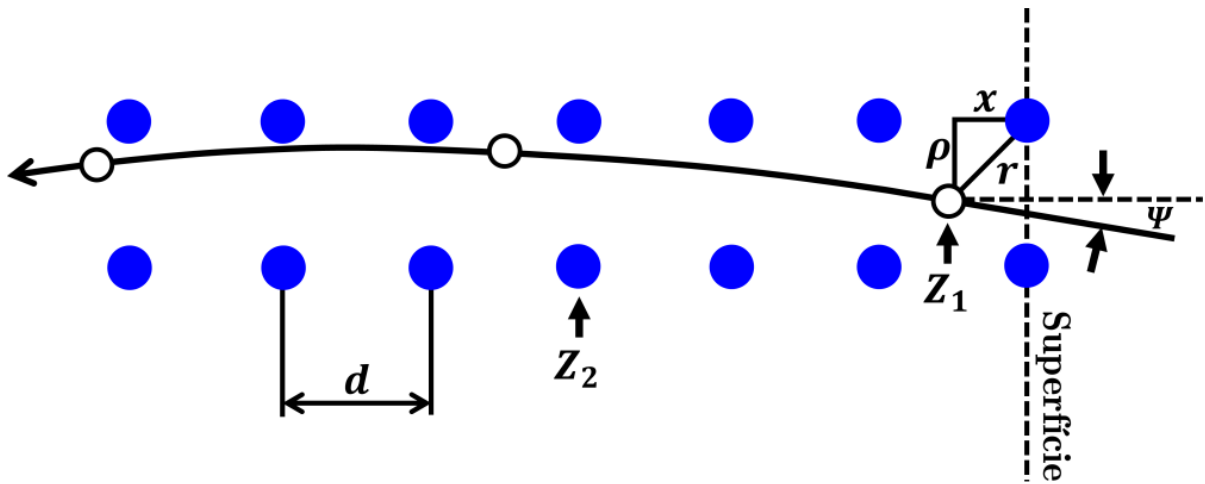


Figura 12 – Representação esquemática da trajetória (seta alongada em preto) da canalização do íon incidente (círculos em cor branca sobre a seta alongada) em um alvo cristalino (representado pelo arranjo atômico ordenado pelos círculos em cor azul). Os parâmetros da trajetória estão descritos no texto.

A condição favorável para a canalização iônica é estabelecida se o ângulo de incidência do feixe iônico Ψ em relação à orientação do cristal for menor que um ângulo crítico ψ_c , que é definido como o ângulo máximo entre os íons incidentes em um canal axial ou planar para que o feixe permaneça em sua trajetória guiada no sólido [51]. Na canalização axial, o ângulo crítico $\psi_{c,a}$ é expresso pela seguinte equação [38]:

$$\psi_{c,a} = k \sqrt{\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{E_0 \cdot d}} \quad (2.3.3),$$

onde k é uma constante relacionada à energia E_0 do íon incidente, Z_1 e Z_2 são os números atômicos do íon incidente e do átomo do alvo, respectivamente, e é a carga do elétron e d a distância entre os átomos (ver Figura 12).

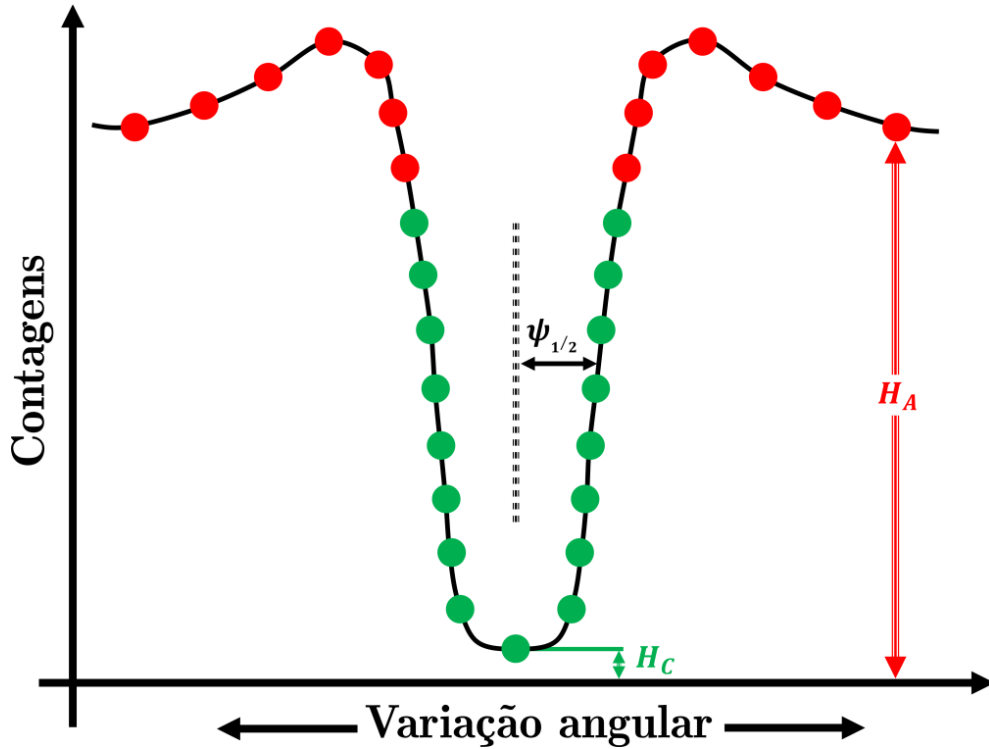


Figura 13 – Gráfico do rendimento (em inglês: *Yield*) ou contagens, do retroespalhamento em função da variação angular, obtido através de um experimento de RBS/C. As alturas H_C e H_A representam as contagens (ou rendimento) na melhor posição angular da amostra para canalização e fora dela, respectivamente. (figura adaptada da referência [49]).

Experimentalmente, o ângulo crítico axial de canalização é determinado através de medidas de RBS como função da varredura angular executada por um goniômetro (Figura 10) em torno de um eixo cristalino principal da amostra. Nas medidas experimentais o ângulo crítico axial corresponde à metade da largura angular à meia altura ($\psi_{1/2}$) do gráfico de contagens versus varredura angular, como demonstrado na Figura 13. Neste contexto, surge o conceito de rendimento mínimo (em inglês: *minimum Yield*), $\chi_{min.}$, obtido através da seguinte razão [49]:

$$\chi_{min.} = \frac{H_C}{H_A} \quad (2.3.4),$$

onde H_C e H_A correspondem às alturas (contagens ou rendimento) obtidas em determinadas regiões de canais nos espectros de RBS/C e RBS, respectivamente, como demonstrado na Figura 11.

Em uma canalização axial de um cristal perfeito, o espectro de RBS/C (canalizado) pode apresentar um decréscimo de até 50 vezes nas contagens em relação ao espectro de RBS (aleatório), apresentando um pico de superfície bem definido. Na canalização planar a queda de rendimento é de aproximadamente 5 vezes e normalmente não apresenta o pico de superfície [20].

O melhor valor possível do parâmetro $\chi_{min.}$ não é igual para todos os sistemas, e deve ser extraído caso a caso, a partir de um material de excelente qualidade cristalina. Porém, uma comparação direta entre os valores de $\chi_{min.}$ obtidos por diferentes amostras de um mesmo sistema, é uma maneira quantitativa de classifica-los em termos de sua qualidade cristalina: o cristal com menor $\chi_{min.}$ é aquele com menos defeitos estruturais.

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

O sistema cuja finalidade básica é transformar um objeto em uma imagem, pode ser chamado de microscópio [53]. Usualmente, o interesse funcional em utilizar-se um microscópio é obter imagens muito maiores que o objeto em análise [53]. Assim, a microscopia se baseia na interação de partículas ou de radiação eletromagnética com a matéria.

Em 1931 Ernst Ruska e seu orientador de Doutorado Max Knoll haviam obtido um aparato que hoje é considerado a invenção do microscópio eletrônico [54]. Em 1933 Ruska construiu um microscópio de transmissão que já apresentava maior resolução que o microscópio óptico. Somente em 1986 a Academia Real Sueca de Ciências conferiu o prêmio Nobel de Física à Ruska pelos trabalhos em óptica eletrônica e pela idealização do primeiro microscópio eletrônico, dividindo o prêmio com os cientistas Gerd Binning

e Heinrich Rohrer da IBM em Zurique, os quais contribuíram com a proposta de um microscópio de varredura por tunelamento [54]. Em 1935, Von Borries, Ruska e Carl Zeiss discutiam a comercialização de microscópios eletrônicos na Alemanha, e no ano de 1936 sua produção foi estabelecida pela *Metropolitan Vickers* na Inglaterra [54]. O primeiro microscópio eletrônico das américas foi operado por James Hillier e Albert Prebus na Universidade de Toronto no Canadá no de 1938. No Brasil os primeiros microscópios eletrônicos foram adquiridos em 1947 da empresa RCA, sendo instalados na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e no Instituto Oswaldo Cruz no Rio de Janeiro [54]. Por volta de 1976 iniciavam-se trabalhos científicos envolvendo microscopia eletrônica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Durante o recebimento da sua premiação em 1986, Ruska chegou a mencionar sobre o trabalho de Louis de Broglie, que em 1924 havia se baseado na explicação de Einstein para o efeito fotoelétrico ($E=h.v$), propondo em sua tese de Doutorado a existência de ondas associadas a matéria, onde o caráter ondulatório do elétron com comprimento de onda λ fora descrito da seguinte forma [54, 55]:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_0 v} \quad (2.4.1),$$

com h sendo a constante de Plank, m_0 , v e p denotam a massa, velocidade e *momentum* do elétron. Clinton J. Davisson e George P. Thompson obtiveram o prêmio Nobel de Física de 1937 por contribuírem para a demonstração da natureza ondulatória dos elétrons e consigo aos fundamentos experimentais do microscópio eletrônico [54].

Em um microscópio eletrônico, a partir de um sistema de vácuo, elétrons podem ser ejetados através de um filamento aquecido (emissão termiônica), que posteriormente são acelerados na coluna do microscópio por uma diferença de potencial V , sendo a energia potencial final dos elétrons proporcional a sua energia cinética por [56]:

$$E = \frac{m_0 v^2}{2} \quad (2.4.2),$$

onde m_0 e v são a massa e a velocidade do elétron.

Combinando a eq. 2.4.1 com a eq. 2.4.2, obtemos:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0E}} \quad (2.4.3).$$

A equação 2.4.3 indica que quanto maior a voltagem de aceleração do elétron, menor será o seu comprimento de onda. Deste modo, é importante destacar que o comprimento de onda se torna comparável às dimensões de um átomo. Entretanto, para potenciais de aceleração maiores que 100 keV, efeitos relativísticos devem ser levados em conta, então, a eq. 2.4.3 é reescrita da seguinte forma [56]:

$$\lambda_{rel.} = \frac{h}{\sqrt{2m_0E \left(1 + \frac{E}{2(m_0c^2)}\right)}} \quad (2.4.4).$$

Assim, em um potencial de extração de 200 kV, por exemplo, é possível obter elétrons com um comprimento de onda de 0,0025 nm [56], e podem atravessar espessuras abaixo de 3000 Å em um sólido, sendo possível obter detalhes estruturais de materiais a um nível nanométrico [55, 59].

Um TEM é basicamente composto por uma coluna que é mantida por um sistema de vácuo por bomba iônica ($\sim 10^{-7}$ Torr), onde se localiza uma fonte de elétrons (canhão de elétrons), um sistema de lentes eletromagnéticas, aberturas, um porta amostra capaz de transladar e girar sob dois eixos. Além disso, dispositivos de visualização e registro de imagens (CCD, do inglês: *Charge-Coupled Device*) e um sistema de fontes de tensão, também compõem o TEM [57]. Um esquema simplificado da estrutura de um sistema TEM (JEOL JEM-2010) pode ser visualizado através da Figura 14. As lentes eletromagnéticas são, usualmente, bobinas cilíndricas onde o nível de corrente nas mesmas definem o seu ponto focal. Deste modo, a resolução espacial de um TEM é muito influenciada pela escolha do canhão de elétrons e pela sua lente objetiva. O físico alemão Ernst Karl Abbe [56] propôs a seguinte relação para a resolução espacial do TEM:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \text{ sen } \beta} \quad (2.4.5),$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, μ é o índice de refração do meio e $\text{sen}\beta$ é o seno da metade do ângulo do cone de iluminação captado pela lente objetiva que, é maior quanto menor for o seu comprimento focal.

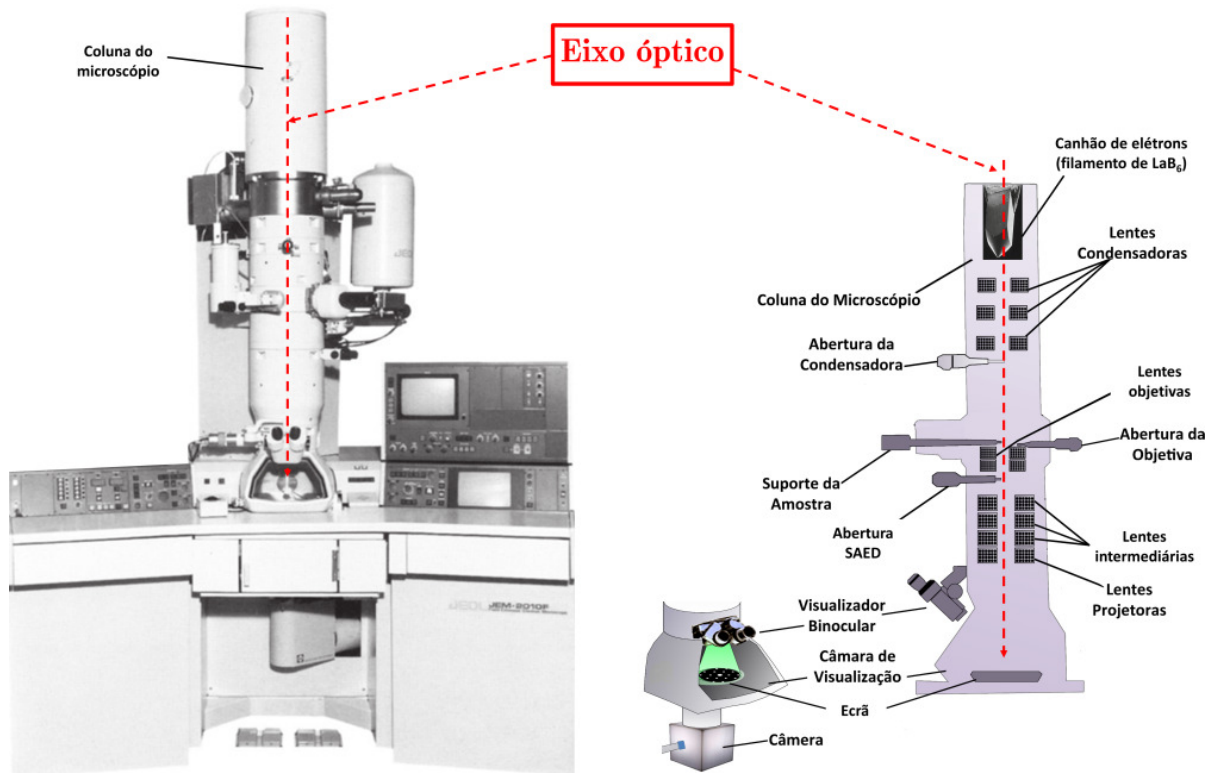


Figura 14 – Microscópio Eletrônico de Transmissão - TEM. É mostrado uma foto do microscópio JEOL JEM-2010 juntamente com um esquema evidenciando suas partes principais com conjuntos de lentes e aberturas. O feixe é gerado através de um filamento de Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) e conformado pelas lentes condensadoras. O feixe eletrônico interage com a amostra que está em um porta-amostra, o qual se encontra no foco da lente objetiva. A lente objetiva é a principal lente do sistema e define a resolução espacial máxima do microscópio. Conseqüente o feixe é ajustado pelas lentes intermediárias e projetoras até a formação da imagem ou padrão difração no ecrã (figura adaptada das referências [57, 58]).

O microscópio utilizado para a caracterização TEM das amostras deste trabalho de Doutorado, possui como fonte de elétrons um cristal de Hexaboreto de Lantânio [LaB_6 , (ver Figura 14)] aquecido e uma lente objetiva de médio poder de resolução. Desta forma, no modo de mais alta resolução, ele é capaz de determinar planos cristalinos espaçados com $\sim 0,2$ nm.

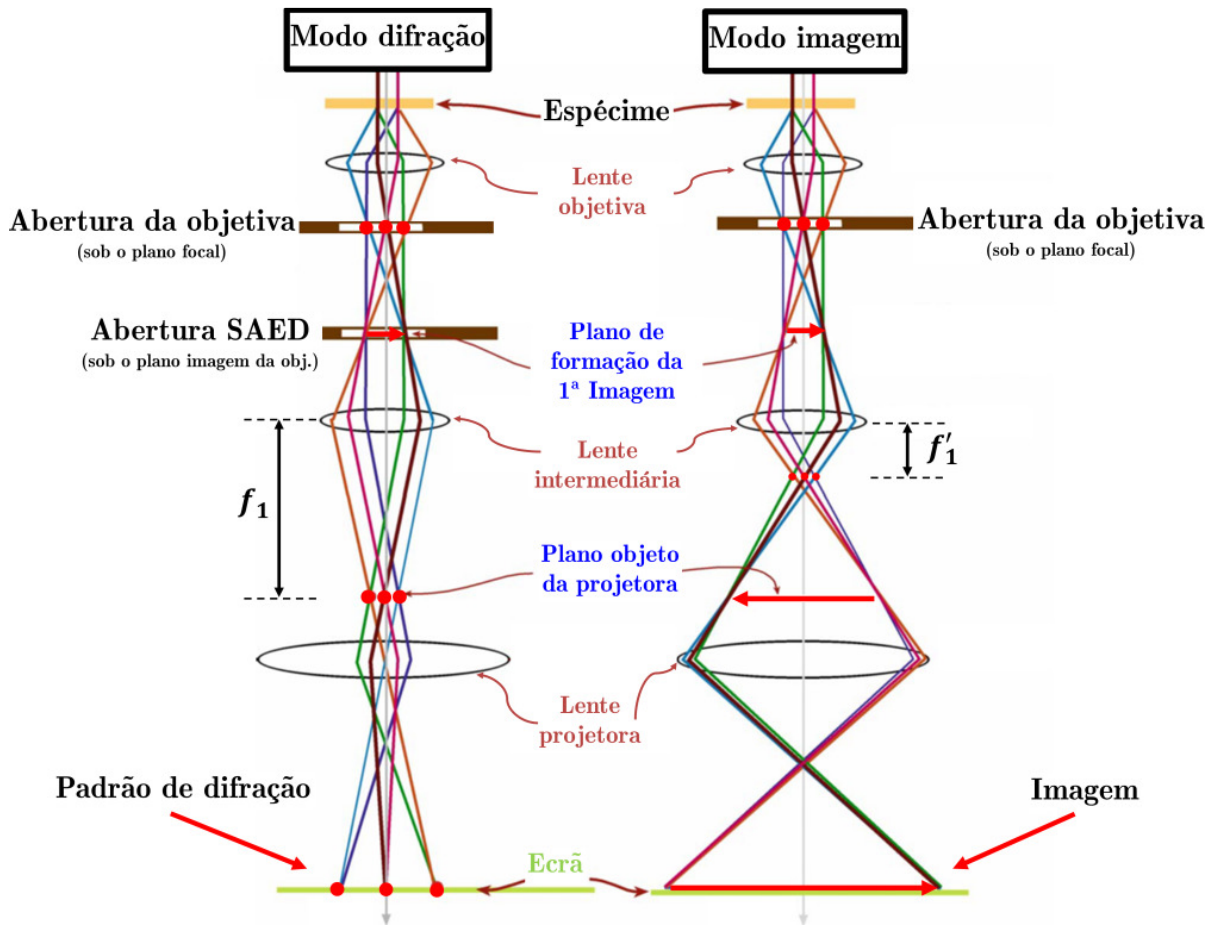


Figura 15 – Modos básicos de operação do TEM a partir de um sistema simplificado de lentes. As lentes intermediárias selecionam o foco para modo imagem ou difração. No modo difração o foco está para o plano da difração (destacados por círculos em vermelho), enquanto que no modo imagem o foco está para o plano da imagem (destacados pelas setas em vermelho). No modo difração a abertura SAED é fundamental quando almeja-se obter o padrão de Difração de Elétron de uma Área Seleccionada da amostra (figura adaptada da referência [56]).

A Figura 15 mostra dois aspectos fundamentais básicos de operação do TEM a partir de um sistema simplificado de lentes: o modo imagem e o modo difração. No modo imagem o foco da lente intermediária (f'_1) está mais curto de modo a situar o seu plano-imagem sobre o plano-objeto da lente projetora. No modo difração o foco da lente intermediária (f_1) é maior, de modo a coincidir com o plano-objeto da lente projetora. Na primeira situação é projetada a imagem no ecrã, enquanto que, na segunda é o padrão de difração que é projetado, sendo este, definido pela abertura SAED.

Em análise de materiais cristalinos utilizando o TEM, após incidir na amostra, uma parte do feixe sofre difração tendo desvios angulares maiores conforme estabelece a lei de Bragg (eq. 2.4.6), e outra parte é diretamente transmitida (feixe direto). É possível se obter imagens utilizando um feixe difratado ou um feixe direto. Escolhido o feixe (direto ou difratado), quando retornado ao modo imagem, as imagens obtidas são imagens de campo claro (BF) ou de campo escuro (DF), conforme a respectiva escolha realizada pela abertura da objetiva, conforme estabelecido na Figura 15. A imagem obtida apresentará regiões claras e escuras, no modo BF as regiões escuras tem sua formação advinda dos elétrons que sofreram um maior desvio angular em relação ao feixe diretamente transmitido, e por conseguinte foram interceptados pela abertura da objetiva, como mostra a Figura 16. Por outro lado, no modo DF* a abertura da objetiva selecionou um feixe que sofreu um maior desvio angular (que proporcionaram regiões escuras no modo BF).

Usualmente, as micrografias TEM clássicas são obtidas utilizando a técnica conhecida como condição de dois feixes (em inglês: *Two Beam Condition*) para a realização de BF e DF. Isso porque a condição de dois feixes possui uma abordagem teórica bem estabelecida para interpretação das imagens [62].

Para se obter uma condição de dois feixes, para um plano hkl específico, é necessário inclinar a amostra $\sim 10^\circ$ fora da condição de Bragg ótima para obtenção do padrão de difração. Essa inclinação deve ser de tal maneira a permitir que a condição de Bragg permaneça para o plano difrator hkl , deixando os demais *spots* muito menos intensos. Idealiza-se uma situação como equivalente a existência de apenas dois feixes após a transmissão pela amostra, a saber: o feixe (000) (ou diretamente transmitido) e o feixe hkl (difratado). Então, quando nos referimos a BF 200 ou DF 200, por exemplo, subentende-se que as imagens foram obtidas em uma situação onde tem-se o feixe (000) e (200) somente, como pode ser observado na Figura 17.

* Em medidas de DF não centrado, utiliza-se uma técnica em que o feixe difratado é posicionado no eixo óptico do TEM.

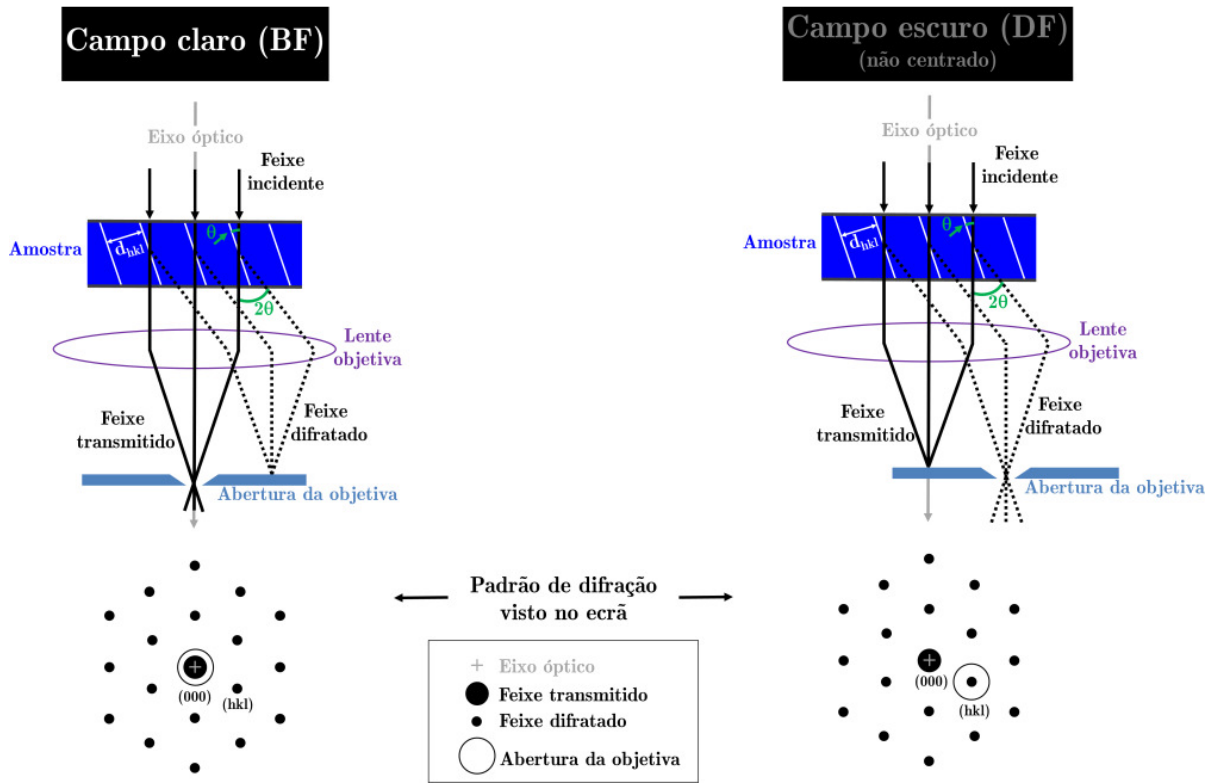


Figura 16 – Representação pictórica para a tomada de medidas em campo claro (BF, do inglês: *Bright Field*) e campo escuro (DF, do inglês: *Dark Field*) no TEM. O feixe incidente atravessa a amostra cristalina de espaçamento interplanar d_{hkl} , e depois parte do feixe sofre difração em um ângulo 2θ seguindo a lei de Bragg (eq. 2.4.6) e outra parte é diretamente transmitida. Com o padrão de difração visualizado, seleciona-se com a abertura da objetiva, o feixe direto [*spot* central, ou (000)] para fazer BF ou um transmitido (algum dos hkl), para se fazer DF (figura adaptada das referências [56, 60]).

A difração de elétrons no TEM se dá basicamente pela relação de Bragg [60, 63]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (2.4.6).$$

Uma abordagem simplista da aplicação da eq. 2.4.6 é demonstrada na Figura 18. O feixe incidente sofre difração obedecendo a lei de Bragg ao interagir com sólido cristalino (de distâncias interplanares d_{hkl}), formando um padrão de difração de elétrons característico do material com *spots* à distância R_{hkl} em relação ao *spot* central (000) para um padrão projetado em um anteparo à uma distância L , denominado comprimento de câmera. Da Figura 18 segue que a relação angular para θ muito pequeno entre o feixe direto e o feixe difratado é dado por [59]:

$$2\theta = \frac{R_{hkl}}{L} \quad (2.4.7).$$

Para $n = 1$ com θ muito pequeno ($\text{sen}\theta \approx \theta$), a partir das eq. 2.4.6 e 2.4.7 chega-se a seguinte expressão [53, 60]:

$$R_{hkl} \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda \quad (2.4.8),$$

onde λL é a constante de câmara.

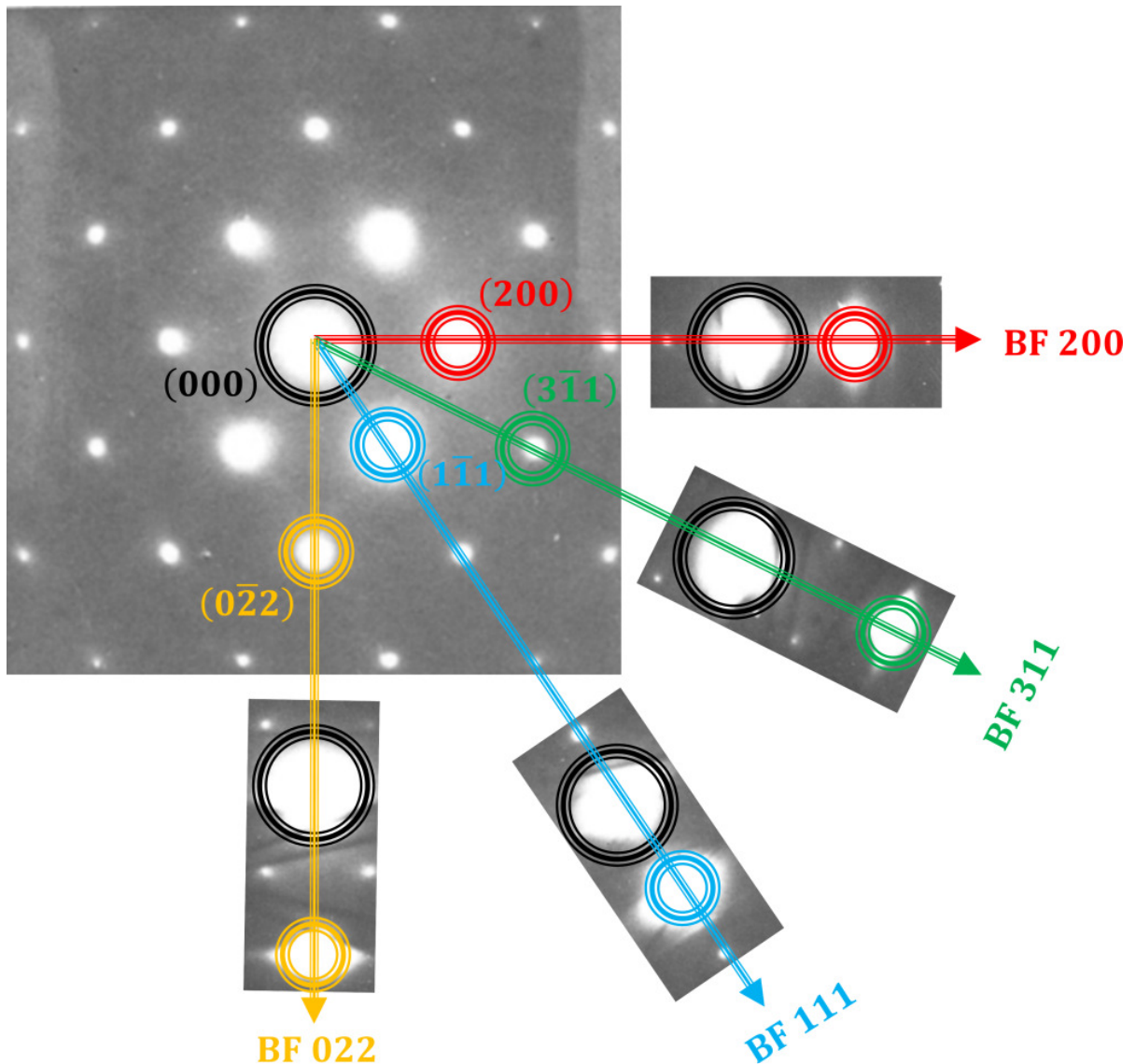


Figura 17 – Esquema apresentando uma série de padrões na condição de dois feixes, onde cada padrão é escolhido a partir do padrão de difração de uma estrutura cristalina do sólido. O círculo contínuo em preto representa o feixe direto, enquanto que em vermelho, azul, verde e laranja, indicamos os *spots* do feixe difratado com suas respectivas indexações (hkl) (figura adaptada da referência [61]).

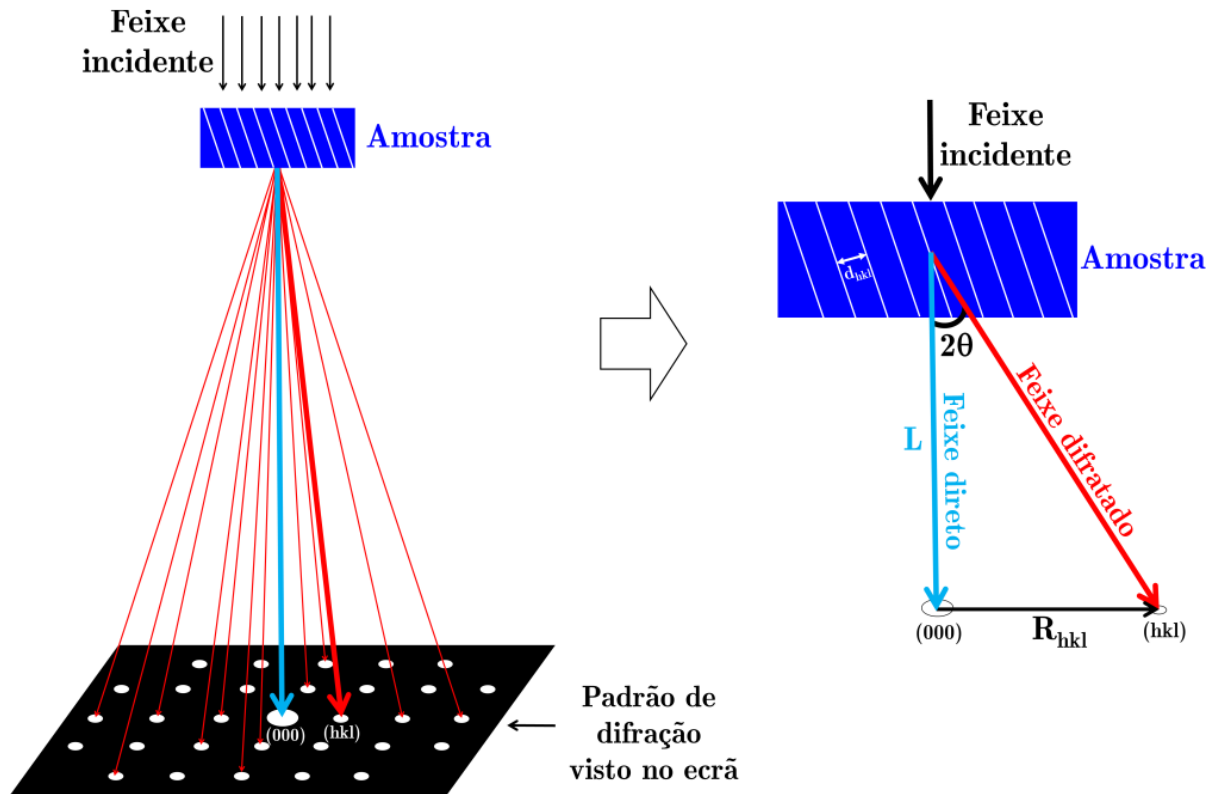


Figura 18 – Vista simplificada representando a difração de elétrons no TEM. À esquerda temos a ação de um feixe incidente sobre uma amostra cristalina, o qual é difratado através dos planos cristalinos (hkl) e assim configurando um padrão de difração, o qual foi focalizado pelas lentes intermediárias (ver Figura 15) e conseguinte visualizado no ecrã. À direita mostramos a geometria da difração; uma parte do feixe sofre difração e outra é desviada em 2θ pelos planos espaçados com d_{hkl} na rede cristalina; L denota a distância do ponto da difração até o plano da difração da lente objetiva; R_{hkl} é distância entre o *spot* do feixe transmitido (000) e o difratado (hkl).

Como mostrado na Figura 15, uma aplicação comum do TEM no modo difração é seu uso em Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED). Nesse modo o feixe de elétrons é delimitado a ser proveniente de uma região seleccionada da amostra, introduzindo-se uma abertura no plano de formação da primeira imagem (ver Figura 15). A figura de difração obtida pode ser mapeada em seu plano através do conhecido vetor da rede recíproca g_{hkl} , que possui módulo inversamente proporcional à distância interplanar d_{hkl} dos planos hkl do material em estudo [60, 61]. Assim, para a indexação dos *spots* de difração característicos da amostra como aquele mostrado na Figura 18, um processo de calibração pode ser realizado a partir de uma estrutura conhecida para

se determinar a constante de câmara λL da eq. 2.4.8, [55, 61]. Durante a medida, o microscópio fornece um valor nominal de L , mas no nosso caso sempre efetuamos uma calibração com *spots* conhecidos do substrato GaAs.

Medidas de HRTEM (do inglês: *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) são realizadas levando a amostra à uma condição de inclinação em que o feixe coincida precisamente com uma direção cristalina do cristal, a qual é denominada eixo de zona [64]. Nesta situação, obtêm-se uma configuração de múltiplos feixes difratados, que é o padrão de difração associado àquele eixo de zona. A imagem obtida ao se retornar ao modo imagem é uma imagem HRTEM caso estejamos em uma magnificação superior à 300 K e com o microscópio perfeitamente alinhado, principalmente o astigmatismo da objetiva corrigido ao extremo e, além disso, sob uma área da amostra inferior à 300 Å, bem como uma lente objetiva capaz de resolver os planos cristalinos de interesse. De uma maneira simplista podemos dizer que uma imagem HRTEM é o resultado da interferência das múltiplas ondas que sofreram interferência pelos planos hkl do cristal. Porém, uma única coluna de átomos também apresentaria um contraste no microscópio. O ângulo difratado é muito pequeno, de maneira que à grandes distâncias da amostra existe a interferência da onda principal na direção do feixe e a onda espalhada, a qual apresenta uma fase diferente da original. A diferença de fase é normalmente $\pi/2$, mas através da lente objetiva pode-se melhorar o contraste introduzindo-se uma fase adicional $+\pi/2$. O contraste obtido é então chamado contraste de fase. Logo, a imagem HRTEM é obtida pelo contraste de fase.

Em sistemas cristalinos é comum ocorrer a sobreposição de dois cristais, bem como surgir defeitos estruturais de longo alcance que se estendem pela rede cristalina. É possível estudar os efeitos destes comportamentos estruturais dos materiais utilizando microscopia eletrônica de alta resolução. Geralmente, a sobreposição característica dos cristais distintos no sólido ocasiona a formação de padrões de Moiré em imagens de HRTEM [56]. As principais características observadas nas micrografias contendo padrões de Moiré são a observação de batimentos (separados por uma distância D ,

como indicado na Figura 19) na região de sobreposição das estruturas. Existem padrões de Moiré do tipo paralelo, rotacional e misto [56].

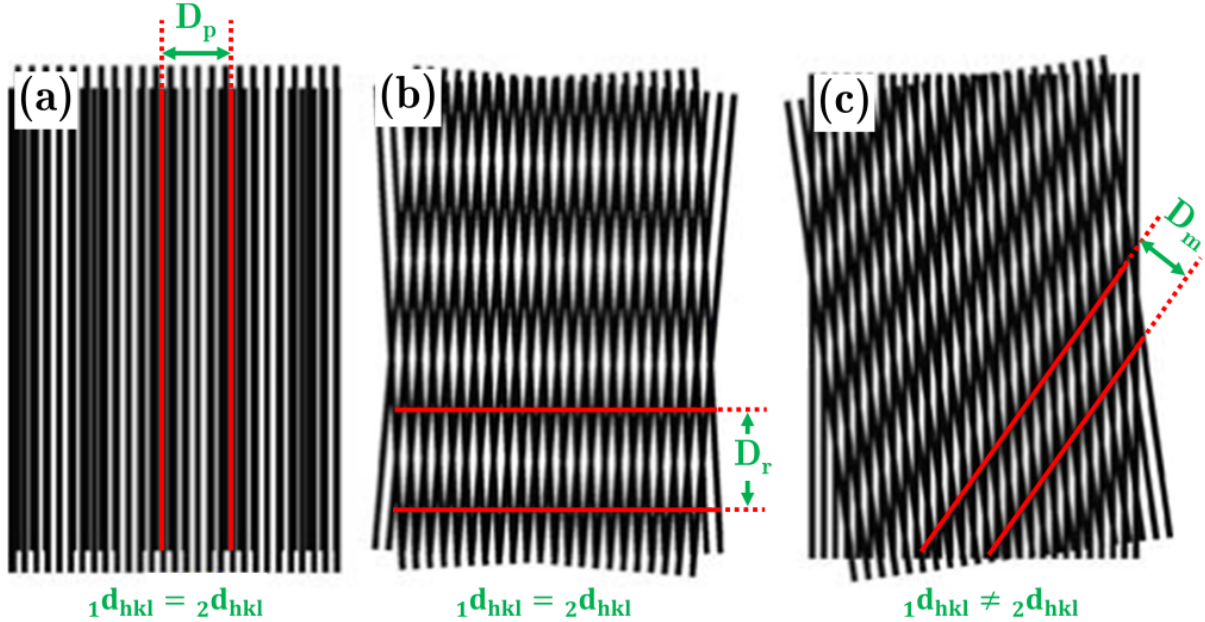


Figura 19 – Representação pictórica da formação dos padrões de Moiré. Em (a) é mostrado o padrão de Moiré do tipo paralelo e, em (b) e (c) os do tipo rotacional e misto, respectivamente. (figura adaptada da referência [56]).

As Figuras 19 (a), (b) e (c) mostram um esquema representando a formação de padrões de Moiré. Na Figura 19 (a) estruturas com d_{hkl} distintos (${}_1d_{hkl}$ e ${}_2d_{hkl}$) se sobrepõem paralelamente, assim, formando um padrão de Moiré do tipo paralelo. O padrão é formado por linhas de Moiré espaçadas por uma distância D_p , dada pela seguinte equação [62]:

$$D_p = \frac{{}_1d_{hkl} \cdot {}_2d_{hkl}}{{}_1d_{hkl} - {}_2d_{hkl}} \quad (2.4.9),$$

onde ${}_1d_{hkl}$ e ${}_2d_{hkl}$ são as distâncias interplanares de estruturas distintas (1 e 2), respectivamente. A Figura 19 (b) mostra outra formação do padrão de Moiré para duas estruturas idênticas (${}_1d_{hkl} = {}_2d_{hkl} = d_{hkl}$), sobrepostas e levemente rotadas de um ângulo β , entre si. Nesta configuração tem-se um padrão de Moiré do tipo rotacional, cuja distância D_r entre as linhas de Moiré é dada por [62]:

$$D_r \approx \frac{d_{hkl}}{\beta} \quad (2.4.10).$$

Na Figura 19 (c) a possibilidade de formação do padrão de Moiré é semelhante a situação demonstrada na Figura 19 (b), porém, agora as estruturas são distintas ($d_{hkl} \neq d_{hkl}$). Neste arranjo o padrão de Moiré é do tipo misto, e a distância D_m é dada por [62]:

$$D_m \approx \frac{d_{hkl} \cdot d_{hkl}}{\left[(d_{hkl} - d_{hkl})^2 + d_{hkl}^2 \cdot d_{hkl}^2 \cdot \beta^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4.11).$$

Através de um detector de estado sólido incluso no TEM localizado próximo à amostra, é possível identificar os elementos constituintes da estrutura em estudo a partir da energia de emissão de raios-X característicos da amostra. Esta caracterização é conhecida como EDS (do inglês: *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) [56]. No presente trabalho, o feixe de elétrons é conformado em aproximadamente 8 nm de diâmetro para estudar uma determinada região do composto.

Por tudo isso, Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma ferramenta comumente utilizada em ciência dos materiais, sendo fundamental para estudo microestrutural e morfológico de sólidos.

No desenvolvimento deste projeto de pesquisa, as análises por TEM foram realizadas a partir de um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM-2010 (Figura 14) com potencial de aceleração de 200 kV. Este equipamento pertence ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

2.5 Espectroscopia de Fotoluminescência em sólidos (PL)

Quando uma fonte de excitação óptica possibilita a luminescência em alguns materiais, o processo de emissão luminosa é denominado Fotoluminescência (PL, do inglês: *Photoluminescence*) [65]. Basicamente, a espectroscopia de Fotoluminescência

pode ser utilizada para avaliar a estrutura de materiais a partir do comprimento de onda de emissão, intensidade da luz emitida e outras propriedades ópticas [66].

O mecanismo de Fotoluminescência é resultado da absorção de um fóton, o qual propicia a geração de pares elétron-lacuna e, durante o processo de recombinação destes pares, pode acontecer a emissão de diferentes comprimentos de onda característicos do material. Os elétrons e lacunas gerados termalizam para o fundo da banda de condução e topo da banda de valência, respectivamente [65, 67]. Como a conservação de *momentum* deve ser verificada, é nos semicondutores de *gap* direto que é mais provável acontecer uma recombinação radioativa de par elétron-lacuna característica do *gap* de banda da estrutura em estudo [68].

Geralmente, em sistemas semicondutores a PL pode ocorrer por recombinações intermediárias, através de níveis de defeitos dentro do *gap*. Em alguns casos também pode ocorrer emissão excitônica. Por sua vez, um *éxciton*, assim como o fônon, é considerado uma quasipartícula [65]. Sua formação se dá através da interação coulombiana entre um elétron e uma lacuna, que podem se propagar livremente dentro do material ou se ligar à impurezas do cristal [65, 67].

Para estudar a Fotoluminescência característica da síntese de GaN-*layer* sobre GaAs, foi utilizado como fonte de excitação um LASER de estado sólido (Crylas, modelo FQCW 266), com emissão no comprimento de onda 266 nm. A radiação monocromática interage com a amostra, a qual se encontra dentro de uma câmara fechada e isolada de luz externa (exceto a da fonte de excitação). O resultado da interação produz a emissão fotoluminescente característica da estrutura em estudo. Esta é processada por um monocromador (marca: Acton – modelo: Acton SpectraPro 2300i – grade: 1200 gr/mm), e o rendimento para cada comprimento de onda (λ), em passos de ~ 1 nm, é avaliado por uma por uma fotomultiplicadora [69]. Um filtro passa-baixa foi colocado na entrada do monocromador a fim de bloquear algum sinal acima de $\sim 4,27$ eV. O espalhamento principal do LASER pela superfície da amostra é dirigido para a parede da câmara fechada. O sistema eletrônico é sincronizado e controlado por

um computador, que, ao final registra um espectro de intensidade versus comprimento de onda λ .

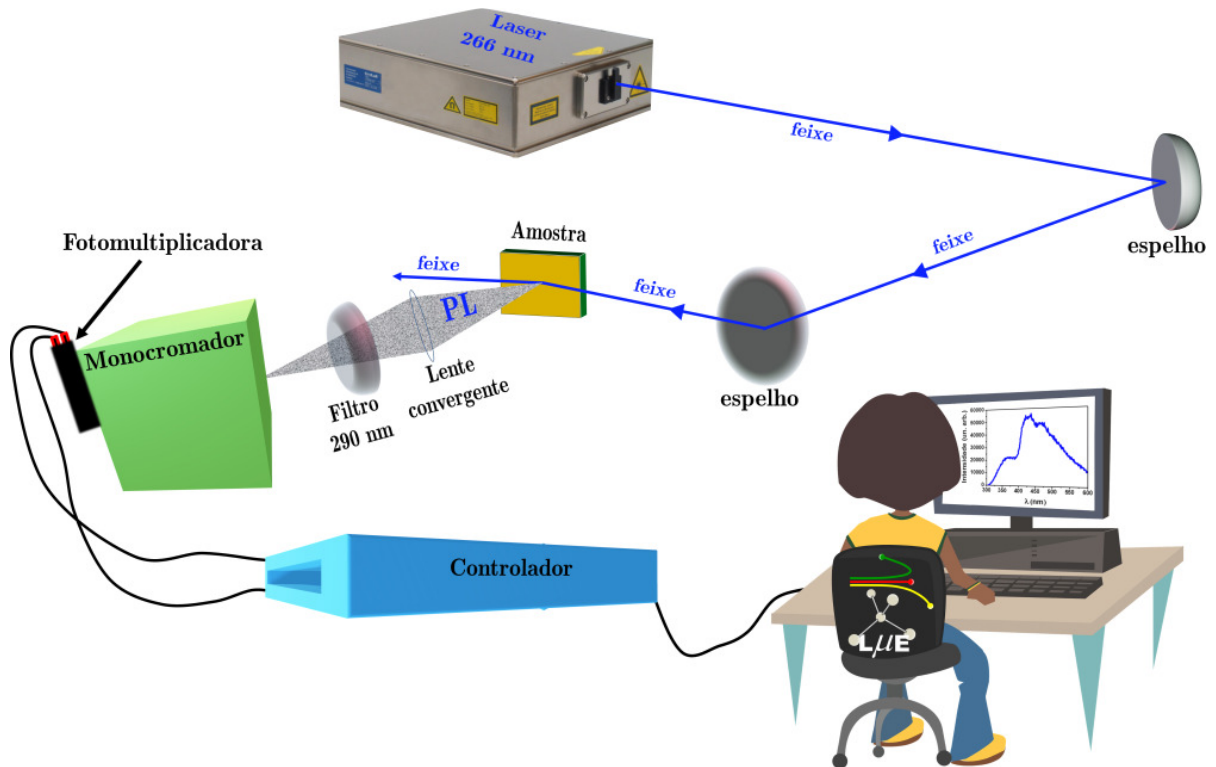


Figura 20 – Esboço do aparato experimental utilizado na tomada de medidas dos espectros de Fotoluminescência. No esquema ilustrativo mostra-se a fonte de excitação LASER com os segmentos de reta em azul representando o feixe monocromático interagindo com a amostra, a qual está contida em um porta amostra (que se encontra em uma câmara fechada – não demonstrado na figura) posicionado à $\sim 60^\circ$ em relação ao feixe incidente. Posteriormente a emissão fotoluminescente característica da amostra (indicado por PL) é focalizada pela lente convergente, passando pelo filtro 290 nm até ser processada pelos seguintes dispositivos: monocromador – fotomultiplicadora – controlador - computador. Na sequência, obtêm-se o resultado da Fotoluminescência como função da intensidade e do comprimento de onda espectral.

Na Figura 20 apresentamos um esquema ilustrativo do sistema de medidas de Fotoluminescência. Este esquema experimental representa o procedimento da tomada de medidas de fotoluminescência obtidas para caracterizar opticamente o *gap* de banda característico da GaN-*layer* sintetizada sobre GaAs, como também os níveis de defeitos

no *gap* de energia. O equipamento utilizado pertence ao laboratório de Implantação Iônica/Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

Resultados e discussões

Este capítulo é dedicado a apresentação dos resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização composicional, estrutural, morfológica e óptica da GaN-*layer* sobre GaAs.

3.1 GaN-*layer* por implantação de N em GaAs

Nesta seção apresentamos os procedimentos experimentais e os resultados obtidos pertinentes a síntese da GaN-*layer* por implantação de N em GaAs.

3.1.1 Procedimentos experimentais

Para a síntese da GaN-*layer* foram utilizadas *wafers* (ou substrato) de GaAs (001) semi-isolantes. Como protocolo, as *wafers* de GaAs antes de qualquer procedimento experimental foram submetidas por limpeza química através da imersão sequencial em tricloroetileno (C_2HCl_3), acetona $CH_3(CO)CH_3$ e propanol (C_3H_8O), respectivamente

[20]. Em seguida, os substratos de GaAs foram submetidas à deposição de ~ 125 nm de Si_3N_4 utilizando um *Magnetron Sputtering* modelo AJA Orion-8 UHV do laboratório de conformação nanométrica da UFRGS.

Como mencionado no capítulo introdutório, o presente trabalho também foi projetado a partir de pesquisas anteriores desenvolvidas em nosso grupo de pesquisa, onde demonstrou-se [19, 20] a formação de precipitados de GaN em GaAs. Abordamos agora a possibilidade de sintetizar uma camada contínua de GaN (*GaN-layer*) exposta à superfície após a remoção da capa de Si_3N_4 . Para esta finalidade, os estudos através de simulações SRIM [70] demonstraram que à 50 keV o pico de implantação de N possui alcance médio de ~ 116 nm em relação a superfície do substrato GaAs (i. e., na interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$), com dispersão lateral de ~ 75 nm. Esquemas destinados a representar pictoricamente o perfil de implantação na estrutura $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$, bem como o processo de síntese, são demonstrados na Figura 21.

As implantações foram realizadas utilizando o implantador HVEE 500 kV do laboratório de Implantação Iônica da UFRGS. A implantação com N foi feita com o sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ mantido à temperatura de 450 °C.

Após a implantação de N as amostras passaram por tratamento térmico à temperatura de 850 °C em ambiente de N_2 (2,5 Nl/min) durante 5 minutos. Este processo de recozimento rápido é conhecido como RTA (do inglês: *Rapid Thermal Annealing*).

O sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaN}/\text{GaAs}$ [Figura 21 (b)] passou por *etching* químico com solução de Ácido Ortofosfórico (H_3PO_4) visando expor a estrutura de GaN à superfície [Figura 21 (c)]. Para esta finalidade as amostras foram colocadas em uma solução com H_3PO_4 mantido à 60 °C. Após a imersão das amostras, as mesmas permaneceram por 1 hora sob o agente *etching* até a temperatura ambiente.

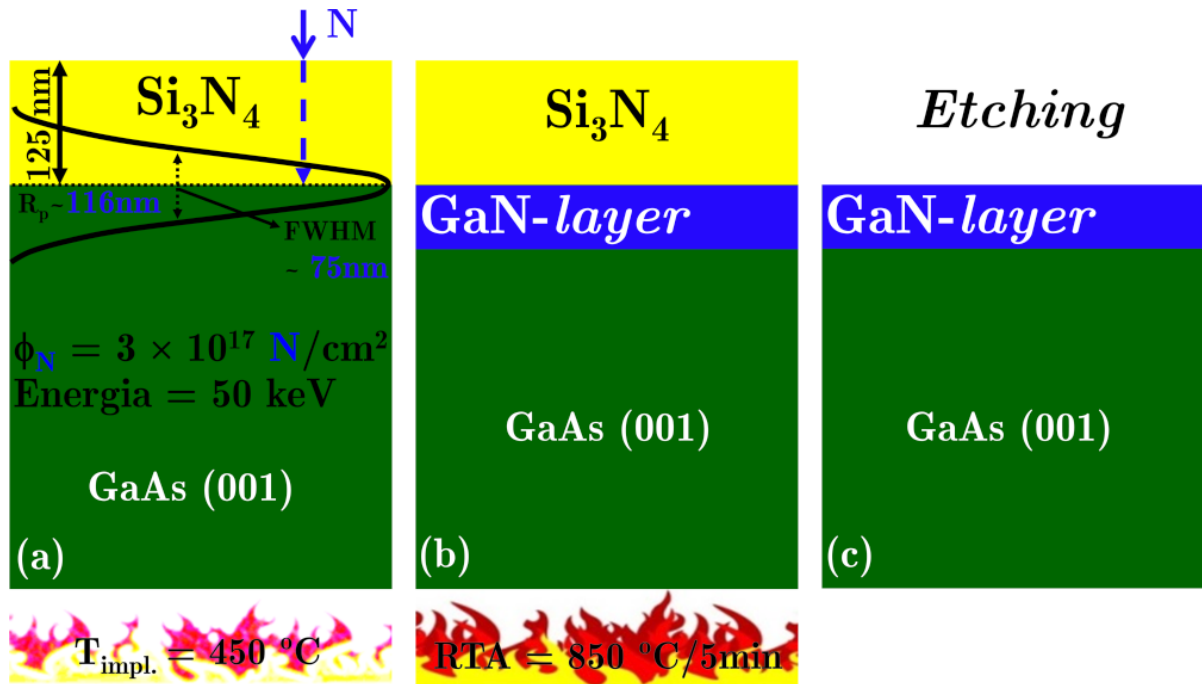


Figura 21 – Esquemas apresentando o processo de síntese de GaN por implantação de N em GaAs. Em (a) tem-se o perfil de implantação com os resultados obtidos a partir da simulação SRIM [70]. Em (b) é indicado a região da síntese da GaN-layer após RTA à 850 °C/5min sob fluxo de N₂ (2,5 Nl/min). Em (c) mostra-se a região da GaN-layer exposta à superfície após a remoção da camada de sacrifício utilizando *etching* químico com solução de H₃PO₄.

O processo de limpeza das amostras (tricloroetileno, acetona e propanol), bem como o *etching* químico e os tratamentos térmicos, foram realizados em uma sala limpa por meio das facilidades do laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física da UFRGS.

3.1.2 Caracterização por TEM para a fluência de implantação de 3×10^{17} N/cm²

As Figuras 22 (a), (b) e (c) são imagens BF 220 em vista transversal da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² conforme apresentado na seção 3.1.1. As micrografias foram obtidas na condição de dois feixes com o feixe difratado pelos planos {220} da estrutura GaAs. Na Figura 22 (a) observamos que a implantação de N promoveu uma

estrutura do tipo camadas, como indicado pelas regiões 1, 2, 3 e 4. A cabeça de seta indica a superfície da amostra. A região de interface ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$) está compreendida entre as regiões 2 e 3. Deste modo, as regiões 1 e 2 correspondem a camada de Si_3N_4 , enquanto as regiões 3 e 4 estão no substrato GaAs. A Figura 22 (b) representa uma região magnificada da Figura 22 (a), mostrando com mais detalhes a estrutura das regiões 2, 3 e 4. Na Figura 22 (c) observamos estes detalhes em mais alta definição com a imagem obtida no modo HRTEM. As Figuras 22 (d), (e) e (f) são espectros EDS obtidos com o feixe de elétrons de 8 nm direcionado para as regiões 2, 3 e 4, como esquematicamente representado pelas áreas destacadas e magnificadas na Figura 22 (c), respectivamente.

Na Figura 22 (a), a soma das espessuras das camadas 1 e 2 possuem ~ 130 nm. Este resultado corrobora muito bem com o resultado da análise RBS à frente (ver Figura 32), que avaliou uma camada de ~ 120 nm de Si_3N_4 sobre o semicondutor GaAs antes da implantação de N, assim, reforçando que as camadas 1 e 2 pertencem a capa de Si_3N_4 enquanto as camadas 3 e 4 pertencem ao substrato GaAs. Logo, a interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ está entre as camadas 2 e 3.

Como descrito na seção anterior (ver Figura 21), os estudos por simulação SRIM [70] revelaram que, para a implantação de N em 125 nm de Si_3N_4 sobre GaAs, o perfil da distribuição gaussiana está centrado em ~ 116 nm da superfície da amostra, com *FWHM* (do inglês: *Full Width at Half Maximum*) de 75 nm. Portanto, os íons de N foram implantados em ambas as partes da interface, ou seja, tanto na região 2 quanto na região 3 [Figura 22 (a)], com o *FWHM* da distribuição gaussiana disposto nestas duas regiões. A síntese foi realizada sob um regime de alta fluência e temperatura (450 °C durante a implantação de N). Os resultados SRIM [70] são simplesmente uma aproximação de primeira ordem para avaliar a profundidade e a dispersão de N durante a implantação, visto que o software SRIM [70] é um código adequado para estudo de implantação de íons dopantes em materiais, com o sistema mantido em temperatura ambiente. Para dar uma ideia de quão alta é a fluência de N empregada neste estudo,

fazemos a seguinte análise: se nenhuma redistribuição de N tivesse ocorrido durante a implantação de íons (como assumido no código SRIM[70]), ter-se-ia quase 80 at.% de N na concentração de pico (C_p). Obviamente, existe a dispersão lateral de N durante a implantação à 450 °C, e o perfil terá uma concentração distribuída em camadas (ao invés de gaussiano), sendo assim consistente com a morfologia revelada pelas imagens TEM na Figura 22 (a).

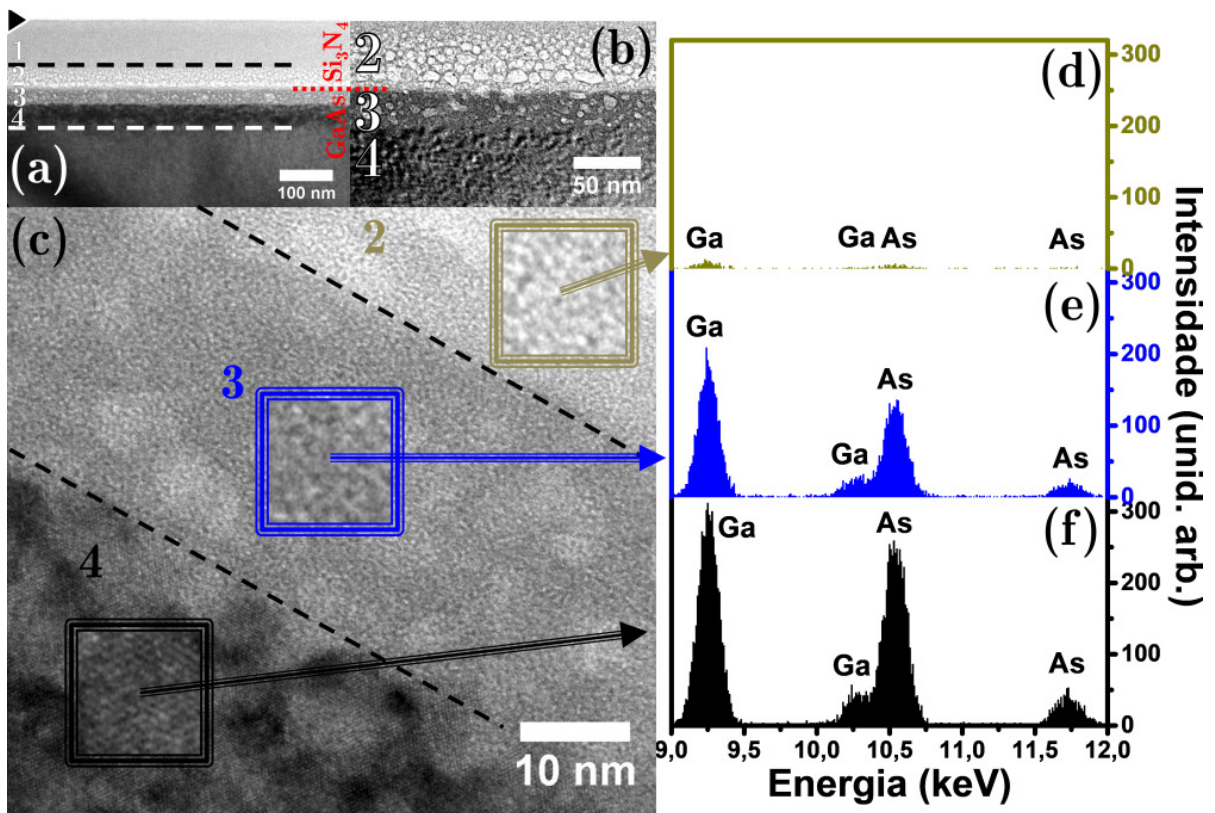


Figura 22 - Imagens TEM em vista transversal da amostra como-implantada. Em (a) a cabeça de seta indica a superfície da amostra; a interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ está entre as regiões 2 e 3; estas regiões são ricas em N. Em (b) temos uma região magnificada de (a), revelando a formação de um sistema de bolhas nas regiões 2 e 3. Em (c) temos uma alta magnificação de (b) mostrando as regiões 2, 3 e 4, com um *zoom* (quadrados contínuos) em cada região evidenciando a estrutura e indicando esquematicamente o local de suas respectivas medidas EDS em (d), (e) e (f), como indicado pelas setas.

Particularmente, na Figura 22 (b) nitidamente observamos que as regiões 2 e 3 são também compostas por um sistema de bolhas (mais evidente na região 2), fortemente caracterizadas por áreas levemente mais claras e em forma de círculos ou elipses. De

acordo com os resultados obtidos através dos estudos por simulação SRIM[70], também discutidos na seção 3.1.1, as camadas 2 e 3 correspondem à regiões extremamente ricas em Nitrogênio onde, exatamente nesta área da amostra estamos observando o contraste de bolhas. Assim, apenas por uma avaliação morfológica e composicional existe uma forte indicação das bolhas serem de N: i) N e As são os elementos gasosos do sistema; ii) a morfologia das bolhas nas regiões 2 e 3 são similares tanto em diâmetro quanto em densidade, sugerindo que elas são compostas pelo mesmo tipo de gás ou mistura; iii) a camada 2 não possui As em sua composição, ou seja, é a região que compõe a camada de Si_3N_4 ; iv) as camadas 2 e 3 estão situadas na região de maior concentração de N implantado. A confirmação de que o conteúdo das bolhas é Nitrogênio pode ser verificada através da análise EDS, a qual demonstra que o elemento As está de fato restrito ao substrato GaAs [Figura 22 (e)] e, não difundiu para a camada de sacrifício de Si_3N_4 [Figura 22 (d)] durante a implantação a quente. Isso é discutido nos parágrafos seguintes.

A Figura 22 (d) mostra um espectro EDS da região 2, ou seja, o resultado da medida de raios-X característicos da região onde houve a formação das bolhas na camada de Si_3N_4 . EDS demonstra que não existe As nessa região (tampouco Ga). Por outro lado, a Figura 22 (e) mostra o espectro EDS da região 3, onde vemos em grande intensidade espectral a presença de As, ou seja, obviamente o elemento As realmente está somente no substrato GaAs. Demonstra-se ainda um sinal de As comparável ao elemento Ga. Uma vez confirmado que o As está restrito à camada 3, e sabendo que o sistema de bolhas é similar em ambas, o elemento constituinte das bolhas pode ser somente N, que, a propósito foi implantado em ambas camadas (2 e 3). Entretanto, uma avaliação direta da presença de N por raios-X característicos emitidos não é possível no nosso sistema: são de muito baixa energia para serem detectados pelo nosso aparato EDS.

Na Figura 22 (c) observamos que a estrutura da região 4 apresenta um aspecto cristalino em relação às regiões 2 e 3, enquanto as regiões 2 e 3 propriamente

apresentam contrastes distintos entre si. Estas análises são melhor compreendidas e visualizadas através dos *inserts* nas regiões 2, 3 e 4 na Figura 22 (c). A região 3 na Figura 22 (a) possui ~ 35 nm de espessura, sendo uma região altamente danificada devido à implantação de N, assim apresentando um caráter amorfo. Este fato é uma forte indicação que a temperatura de 450 °C não foi suficiente para manter a cristalinidade desta região altamente implantada. Além disso, como demonstrado por EDS, o Arsênio ainda se encontra restrito à região implantada no substrato GaAs e, portanto, tem-se algo como uma liga GaAsN com inclusões de bolhas de N. $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ ($0,17 < x < 0,75$) é mais estável na fase amorfa e, acima de 75% de N (rico em N) pode apresentar grãos de GaN [71]. De fato, os resultados PL [seção 3.1.4, Figura 35 (b)] indicam emissão na região de *gap* de banda do GaN, sugerindo sua nucleação no estado da amostra como-implantada. Adicionalmente, a Figura 22 (b) mostra que a GaN-layer não foi formada durante a implantação. A camada 4 na Figura 22 (a) possui ~ 40 nm, caracterizada como uma região de GaAs danificado, que é algo típico no final do perfil de implantação. Podemos observar áreas escuras na região 4 da Figura 22 (c), interpretadas como sendo aglomerados de interstícios de átomos, que usualmente ocorre no final do alcance da implantação de íons. Interstícios são consequências da ação balística dos átomos no final do perfil de implantação. Embora essa região seja uma camada danificada, a camada 4 é cristalina, sendo observados os planos cristalinos do substrato GaAs [região magnificada na Figura 22 (c)].

Nos parágrafos seguintes descreve-se o efeito do recozimento pós-implantação nas amostras, onde foram observadas mudanças estruturais marcantes. Depois do recozimento, houve a formação de uma camada distinta com ~ 70 nm de espessura, como mostrado nas Figuras 23 (a) e (c). Como demonstraremos, essa camada contínua é a GaN-layer formada durante o recozimento. Estas micrografias TEM em vista transversal são da amostra recozida à 850 °C/5min em fluxo de N_2 . As imagens foram obtidas na condição de dois feixes sendo o feixe difratado aquele devido aos planos $\{220\}$ da estrutura GaAs. A Figura 23 (b) é a mesma imagem da Figura 22 (a), a qual

foi inserida para indicar as regiões que se transformaram na GaN-layer durante o recozimento.

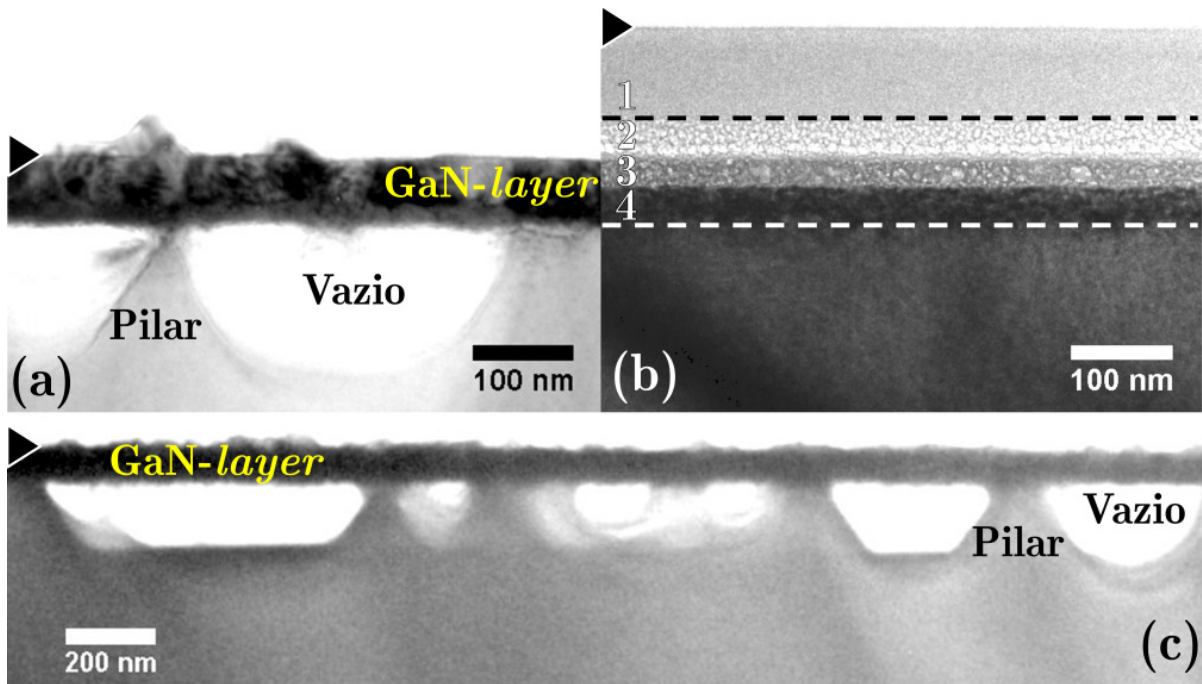


Figura 23 – Em (a) temos uma medida TEM em vista transversal da amostra recozida à 850 °C/5min em fluxo de N₂. Em (b) temos uma micrografia da amostra como-implantada, sendo a mesma imagem da Figura 22 (a), colocada nesta figura para identificar as regiões que se transformaram na GaN-layer durante o recozimento. Em (a) observamos a formação de estruturas piramidais que se estendem da GaN-layer até a camada de Si₃N₄. Em (c) temos uma micrografia em baixa magnificação mostrando a região dos vazios e “pilares” formados abaixo da GaN-layer durante o recozimento. As cabeças de seta em cada figura identificam a superfície das amostras.

Comparando a Figura 23 (a) com a Figura 23 (b) nota-se que a GaN-layer sintetizada é formada abaixo da interface original, entre as regiões 2 e 3. Portanto, a camada é originada das regiões 3 e 4 previamente formadas durante a implantação à 450 °C. Como pode ser observado, a capa de Si₃N₄ não está presente na Figura 23 (a). Sabendo que a amostra não passou pelo processo de *etching* com solução de H₃PO₄, verifica-se que o RTA degradou severamente a camada de sacrifício, assim, restando uma fina camada de Si₃N₄ remanescente em algumas regiões [ver Figura 26 (a)] e, em outras áreas, a sua ausência. Este fenômeno pode ter ocorrido devido à fragilização estrutural do Si₃N₄ pela formação das bolhas de N, combinado com uma pressão

adicional sobre a mesma em consequência de uma forte perda de As. O recozimento à 850 °C não somente potencializa a perda de As como também pode aumentar o tamanho das bolhas de N (*Coarsening* [38]) já formadas na implantação.

A Figura 23 (c) é uma imagem obtida em baixa magnificação visando também mostrar os vazios formados abaixo da GaN-layer. Observa-se que o RTA produziu estes grandes vazios [(400 ± 150) nm de diâmetro e (260 ± 130) nm de profundidade, em média]. Basicamente, eles foram formados abaixo da região de defeitos, ou seja, abaixo da camada 4, no substrato GaAs. A visão mais ampla mostrada pela Figura 23 (c) sugere que, em uma idealização, a GaN-layer é suportada por “pilares” formados na matriz GaAs. Possivelmente estas estruturas de vazios se formaram devido à migração de átomos de Ga para a síntese de GaN nas regiões (3 e 4) ricas em N, durante o recozimento. Na conversão, uma vez que a densidade atômica do GaN é duas vezes maior que a do GaAs ($8,9 \times 10^{22}$ at./cm³ e $4,4 \times 10^{22}$ at./cm³, respectivamente), haveria um déficit de Ga na GaN-layer se não houvesse um fluxo extra por migração de Ga advinda do substrato GaAs (abaixo da camada 4).

Algumas irregularidades acima da superfície do GaN podem ser observadas na Figura 23 (a). Comparando esta figura com a Figura 23 (b) (da amostra como implantada), sugere-se que as irregularidades consistem da nucleação de GaN na camada de sacrifício de Si₃N₄, mais precisamente na camada 2 da interface. Isso confirma que, de fato, o elemento Ga teria alta mobilidade durante um recozimento à 850 °C, até mesmo capaz de migrar para a camada de Si₃N₄, caso contrário GaN não nuclearia na capa.

Na Figura 24 apresentamos medidas de TEM da amostra recozida à 850 °C/5min em ambiente de N₂ (mesma amostra da Figura 23). As Figuras 24 (a) e (b) são micrografias obtidas em vista transversal, enquanto as Figuras 24 (c) e (d) foram obtidas em *plan-view*. A Figura 24 (a) é similar à Figura 23 (a), porém em mais baixa magnificação. As Figuras 24 (a) e (c) são imagens BF 220 obtidas na condição de duplo feixe sendo o feixe difratado aquele devido aos planos {220} do substrato GaAs,

enquanto as Figuras 24 (b) e (d) são imagens em campo escuro, i. e., DF 220, obtidas na mesma condição de imagem e áreas como nas Figuras 24 (a) e (c), respectivamente. A confirmação da formação da GaN-layer vem por análise SAED apresentada na Figura 29 adiante, onde foram também identificadas algumas possibilidades de epitaxia entre os sistemas GaN-layer/GaAs.

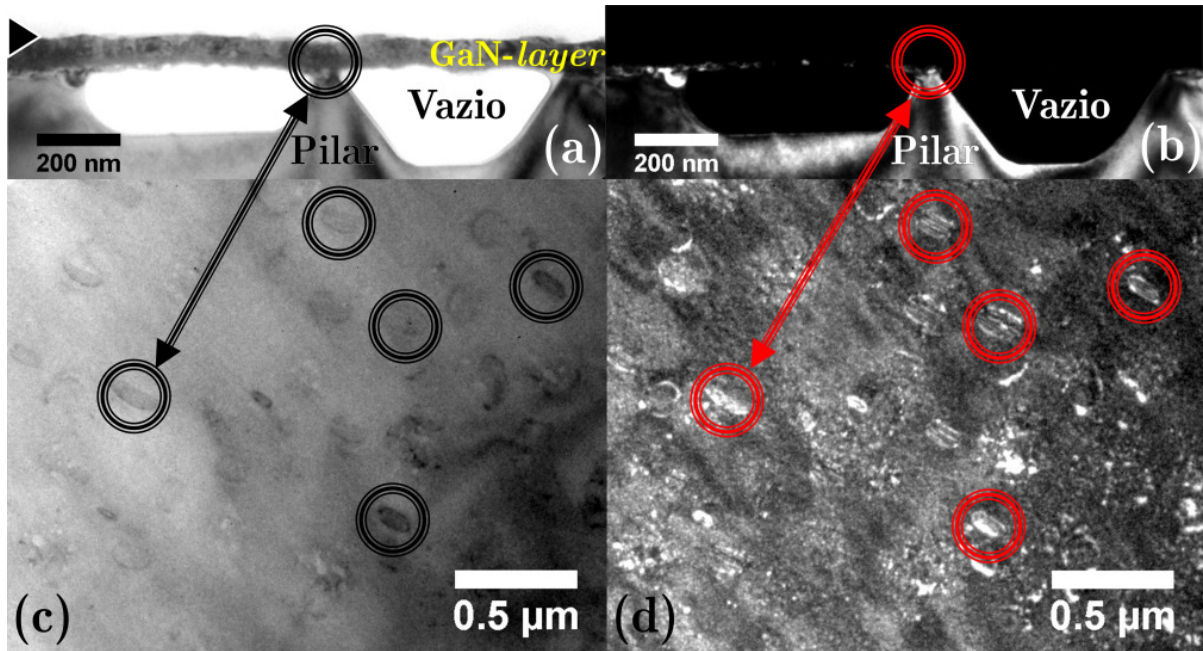


Figura 24 – Medidas TEM da amostra recozida à 850 °C/5min em ambiente de N₂. Em (a) e (b) temos imagens obtidas em vista transversal. Em (c) e (d) as imagens foram obtidas em *plan-view*. (a) e (c) são imagens BF 220. (b) e (d) são imagens DF 220. Os círculos contínuos indicam as regiões estressadas da amostra, associadas às regiões onde os “pilares” são formados.

Nas Figuras 24 (c) e (d), obtidas em *plan-view*, observamos estruturas tipo lóbulos, destacadas através de contrastes distintos na imagem. Estes lóbulos correspondem às regiões dos “pilares” mostrados nas imagens em vista transversal das Figuras 24 (a) e (b), como indicado pelos círculos contínuos e associados pelas setas às imagens em *plan-view* nas Figuras 24 (c) e (d), respectivamente. Os lóbulos, em condições de dois feixes, representam um contraste típico de regiões estressadas, possivelmente originados de inclusões de GaN em GaAs ou vice-versa, na região de interface. Sabemos que a GaN-layer está sobre uma estrutura de vazios e “pilares”, distribuídas sequencialmente e

intercaladamente ao longo da amostra. Inferimos a distância média entre estes lóbulos como sendo aproximadamente o diâmetro dos vazios. Logo, o valor encontrado foi de (350 ± 200) nm, sendo consistente com o valor de (400 ± 150) nm para a largura média dos vazios, medido através de imagens TEM em vista transversal (Figura 23).

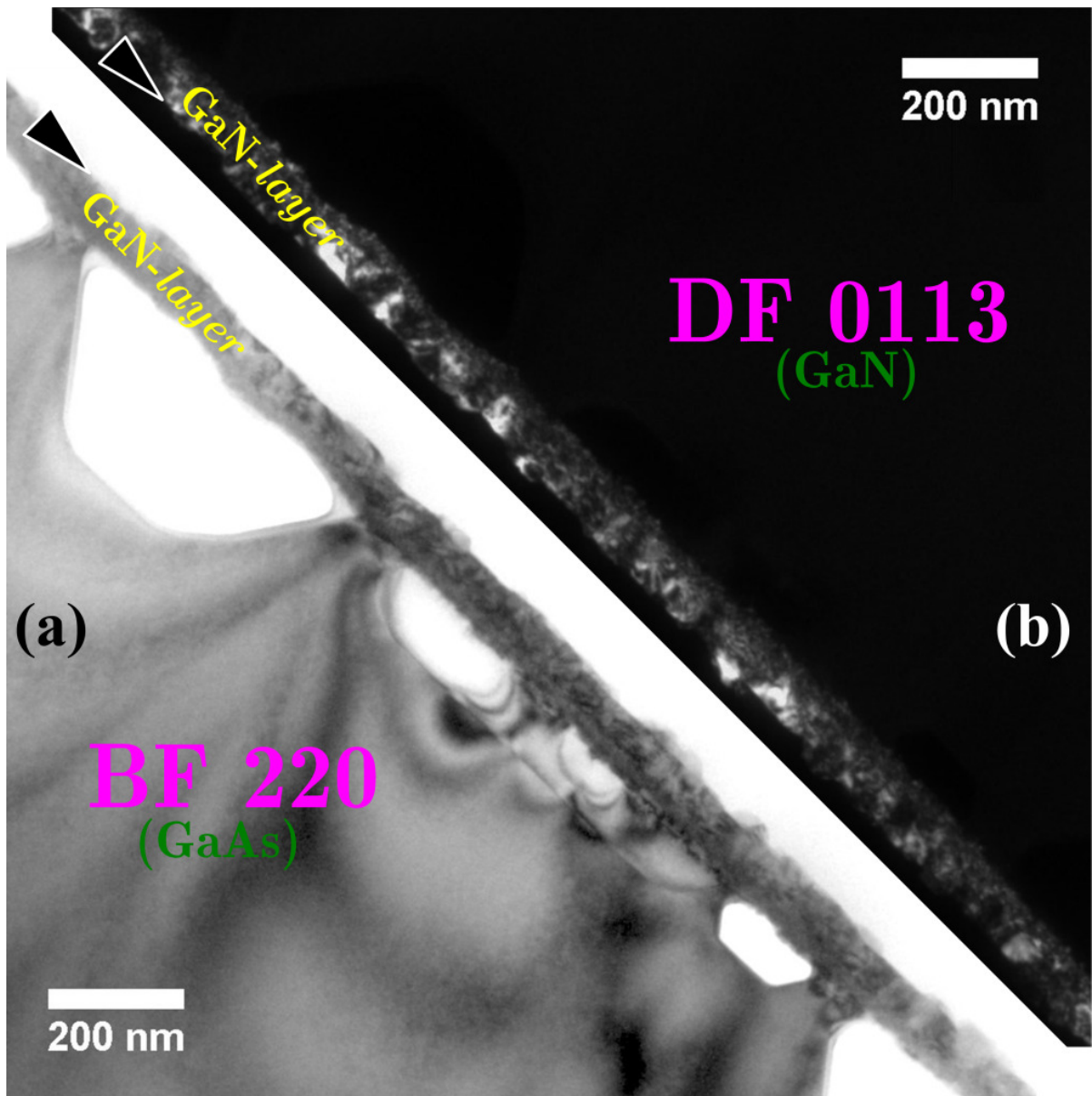


Figura 25 – Micrografias TEM em vista transversal da amostra tratada termicamente à 850 °C/5min em ambiente de N₂. Em (a) temos uma medida BF 220. Em (b) temos uma imagem DF 0113 da GaN-layer; esta imagem foi rotada 180° em relação ao plano da imagem (a), promovendo melhor visualização. As cabeças de seta indicam a superfície da amostra em ambas a imagens.

Na Figura 25 mostramos mais medidas TEM em vista transversal da amostra recozida à 850 °C/5min em ambiente de N₂. A micrografia da Figura 25 (a) é uma BF 220 como antes. A Figura 25 (b) é uma imagem DF diferenciada, pois foi obtida na condição de feixe duplo sendo o feixe difratado àquele devido os planos {0113} da GaN-layer. Contrariamente à Figura 24 (b), na Figura 25 (b) a GaN-layer pode agora ser visualizada, pois é uma imagem formada a partir dos elétrons que sofreram difração pelos planos da GaN-layer. Assim, diretamente analisamos por DF que o substrato GaAs e a camada sintetizada são realmente distintas. Além disso, observa-se que a GaN-layer não é uma estrutura livre de defeitos, existem muitas falhas de empilhamento, por exemplo, os quais discutiremos mais adiante através das análises SAED e de Fotoluminescência para esta amostra. Por causa disso, esta camada contínua não pode ser visualizada como um branco contínuo.

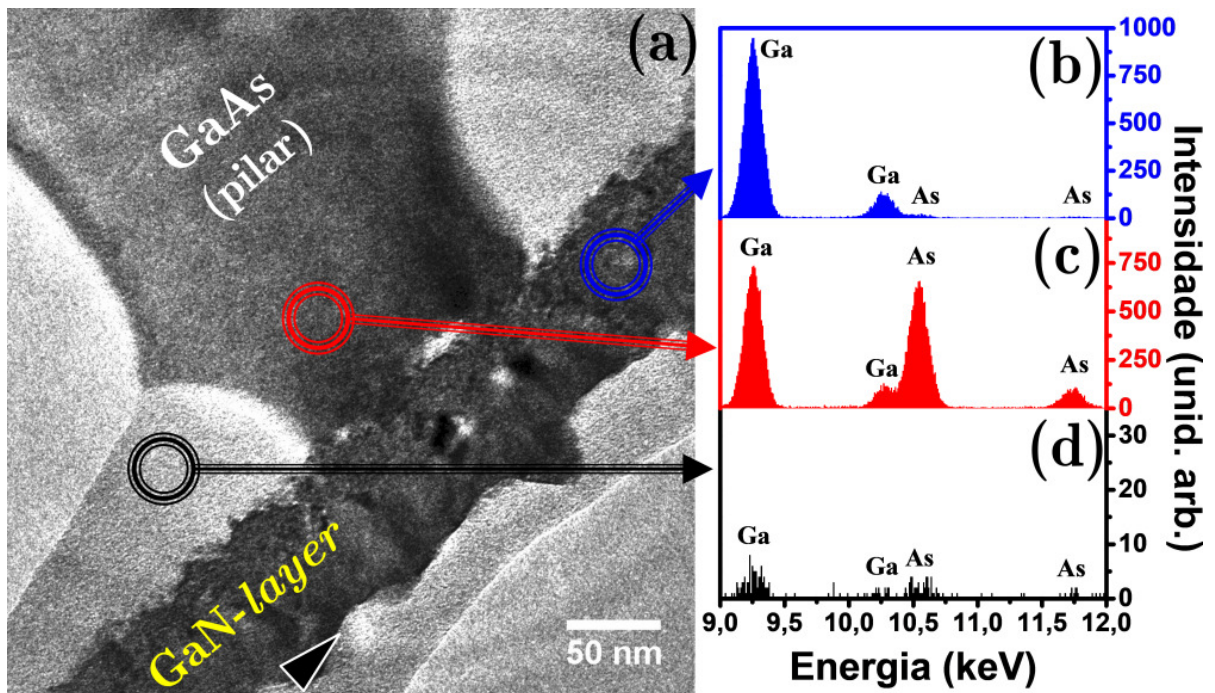


Figura 26 – Micrografia em BF 220 obtida em vista transversal da amostra implantada em temperatura de 450 °C e posteriormente recozida à 850 °C durante 5 min. sob fluxo de N₂. Em (b) tem-se um espectro de EDS obtido a partir de um feixe de elétrons de ~ 8 nm, correspondente à GaN-layer sintetizada. Em (c) mostra-se a medida de EDS correspondente ao substrato GaAs, como indicado. Em (d) a medida foi realizada na região amorfa ao redor do “pillar”. A cabeça de seta em negrito denota a superfície da GaN-layer.

Na Figura 26 apresentamos medidas TEM em vista transversal da amostra recozida como também suas respectivas medidas EDS. Na Figura 26 (a) os círculos contínuos indicam, pictoricamente, a região onde o feixe foi incidido sobre a amostra. A cabeça de seta na parte inferior da imagem indica a superfície da amostra. A Figura 26 (c) exibe o espectro EDS obtido do substrato GaAs, ou seja, na região dos “pilares”. Como observado, a concentração de As é comparável à de Ga. Complementarmente, a Figura 26 (b) exibe o espectro EDS obtido da GaN-layer sintetizada, mostrando que a concentração de As foi reduzida praticamente a zero. A Figura 26 (d) mostra o espectro EDS obtido da região amorfa situada ao redor do “pilar”. Embora o sinal seja muito fraco, a medida indica a presença de Ga e As nestas regiões. Uma vez que o N não é detectável pelo nosso sistema EDS, existe uma possibilidade de que essas regiões sejam ligas amorfas de GaAsN e GaAs não amorfo. Consequente, podemos observar na Figura 26 (a) uma fina camada de Si_3N_4 remanescente, sobre a GaN-layer. Como mencionado anteriormente, esta camada de sacrifício foi severamente degradada durante o recozimento à 850 °C e, como pode ser observado, esta camada remanescente é bastante fina em relação à camada original [ver Figura 22 (b)] e de espessura não uniforme. A degradação provavelmente também favoreceu a perda de As da matriz GaAs durante o recozimento, perda que não foi verificada durante a implantação à quente.

A Figura 27 e a Figura 28 são imagens HRTEM obtidas da região dos “pilares”, ou seja, da interface entre a GaN-layer e o substrato. As linhas pontilhadas em ambas imagens separam a GaN-layer e o substrato GaAs (o “pilar” que sustenta a GaN-layer). Na Figura 27 podemos observar que existe uma região amorfa ao redor do “pilar”, assim como aquela região observada na Figura 26 (a) referente ao EDS da Figura 26 (d). Nota-se que exatamente na interface GaN-layer/GaAs há uma área laminar e amorfa. O *insert* nesta figura mostra uma maior magnificação da região indicada, mostrando os planos cristalinos do GaAs, em particular, em destaque as distâncias interplanares dos planos {111} do substrato-“pilar”.

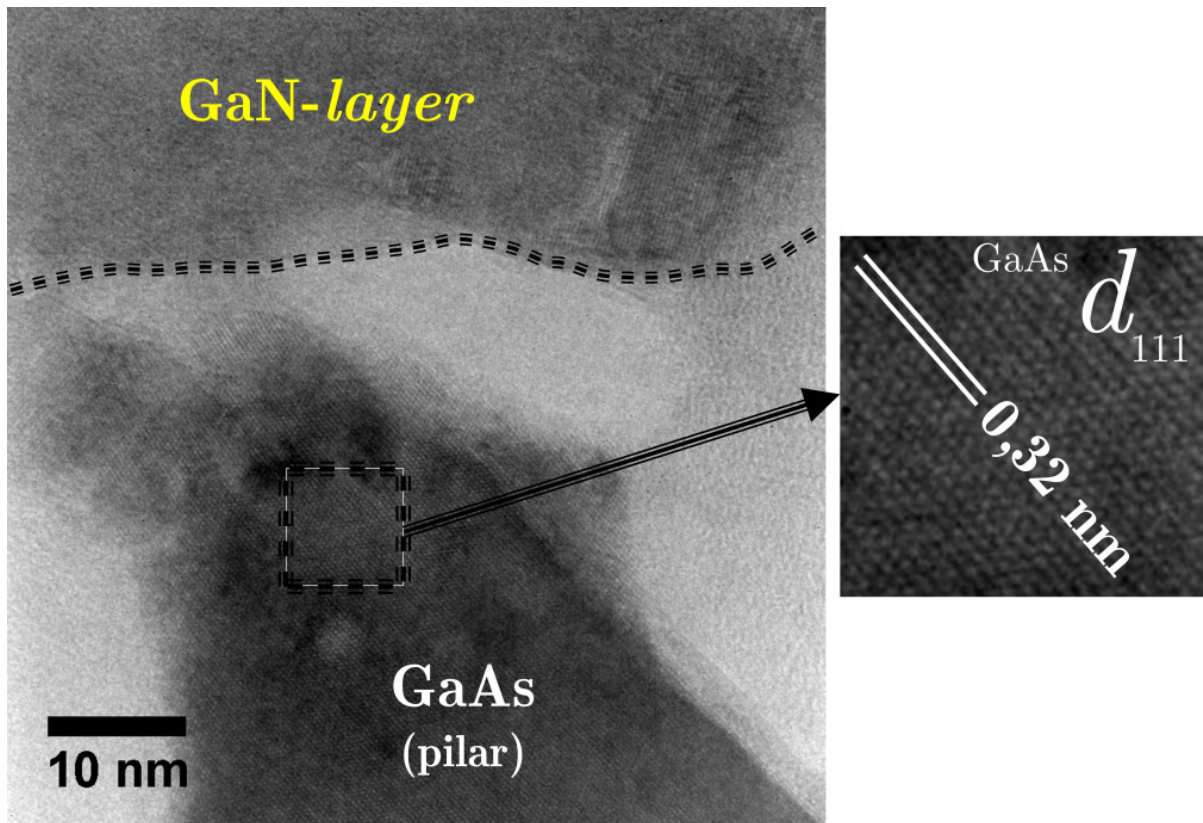


Figura 27 - Imagem HRTEM obtida da região de interface entre a GaN-layer e o substrato. A linha pontilhada separa a GaN-layer da matriz GaAs. O *insert* na figura representa uma maior magnificação da área destacada, como indicado, evidenciando os planos atômicos do GaAs e seu parâmetro de rede.

Por outro lado, a Figura 28 mostra os detalhes da GaN-layer. Nesta figura há regiões com franjas de Moiré formadas a partir da superposição de regiões de GaN distintamente orientadas. É interessante notar que as franjas de Moiré aparecem mesmo para as regiões levemente rotadas entre si. Assim, a sua presença não significa que a GaN-layer seja policristalina, mas sim que a síntese resultou em GaN que não é perfeitamente monocristalino. Contrariamente a um policristal, aqui temos regiões monocristalinas de GaN rotadas umas às outras, mas intimamente correlacionadas. Esta análise é também compreendida pela Figura 25 (b), onde observamos uma diversidade destas regiões rotadas, caracterizadas por contrastes distintos na GaN-layer. Devido às franjas de Moiré, os planos cristalinos do GaN não são facilmente vistos, principalmente devido a sua estrutura ser muito mais compacta em relação ao GaAs (já nos limites do microscópio utilizado neste experimento). No entanto, em

algumas regiões em que o efeito dos padrões de Moiré são mais suaves, é possível distinguir os planos cristalinos do GaN, como aquele observado no *insert* da Figura 28, mostrando uma região de GaN com baixa interferência das franjas de Moiré, sendo possível identificar a família de planos $\{0110\}$ da estrutura hexagonal do semiconductor GaN.

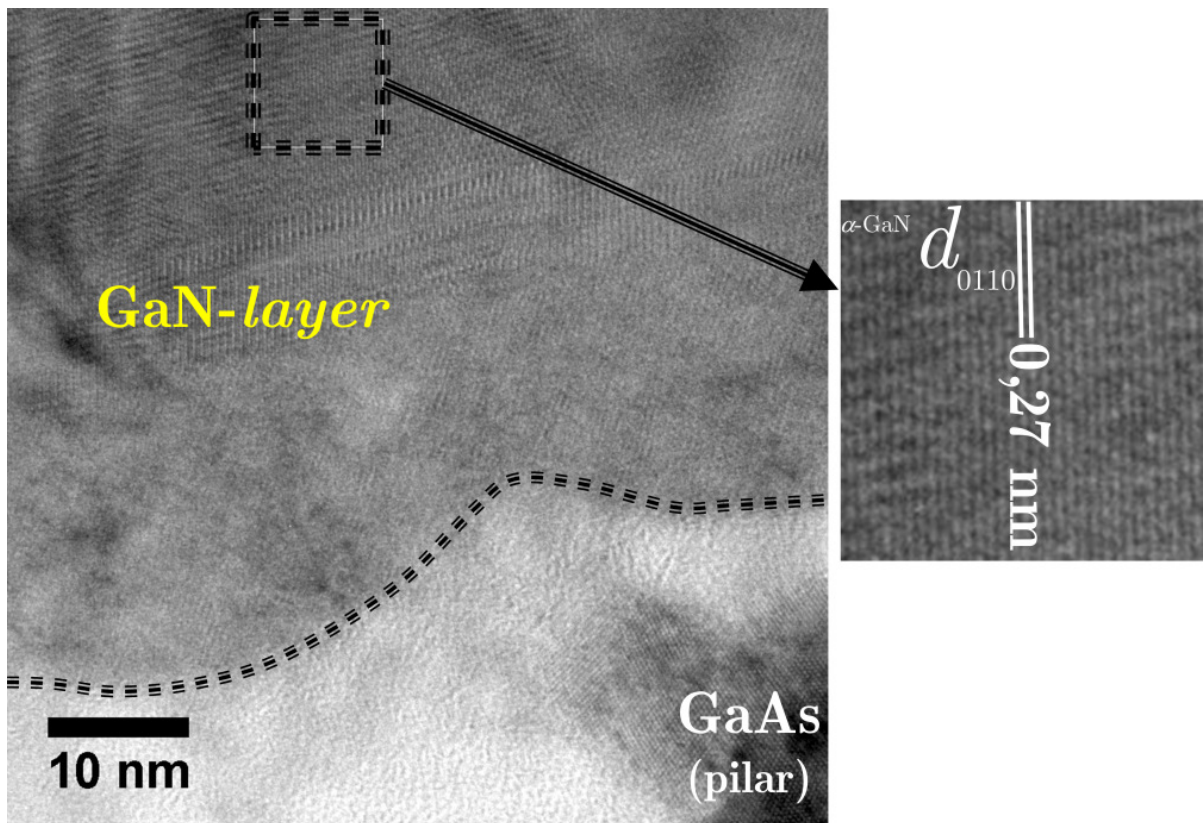


Figura 28 - Imagem HRTEM obtida da região de interface entre a GaN-layer e o substrato. A linha pontilhada separa a GaN-layer da matriz GaAs. O *insert* na figura representa uma maior magnificação da área destacada com menor influência dos padrões de Moiré e, como indicado, os planos atômicos do GaN e seu respectivo parâmetro de rede.

As Figuras 29 (a) e (b) são padrões de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) obtidos da região da interface entre a GaN-layer e a região do “pilar” localizado no substrato GaAs em seu eixo de zona $[110]$. A partir das análises desses padrões, foi possível avaliar a relação de epitaxia entre as regiões monocristalinas distintas de GaN como também destas em relação ao eixo de zona do substrato GaAs. A medida foi

realizada selecionando uma área da camada sobre um “pilar” para a difração de elétrons, onde encontra-se a interface GaN-layer/GaAs. Observa-se que a Figura 29 (a) não exibe um padrão de anéis, que são típicos de estruturas policristalinas, porém, apresenta um conjunto complexo de *spots* de difração de elétrons bastante discretos. Desta forma, diretamente confirmamos que a GaN-layer não é policristalina. A Figura 29 evidencia uma coexistência de regiões diferentemente orientadas de uma mesma fase cristalográfica, ou de diferentes fases, embora também ordenadas.

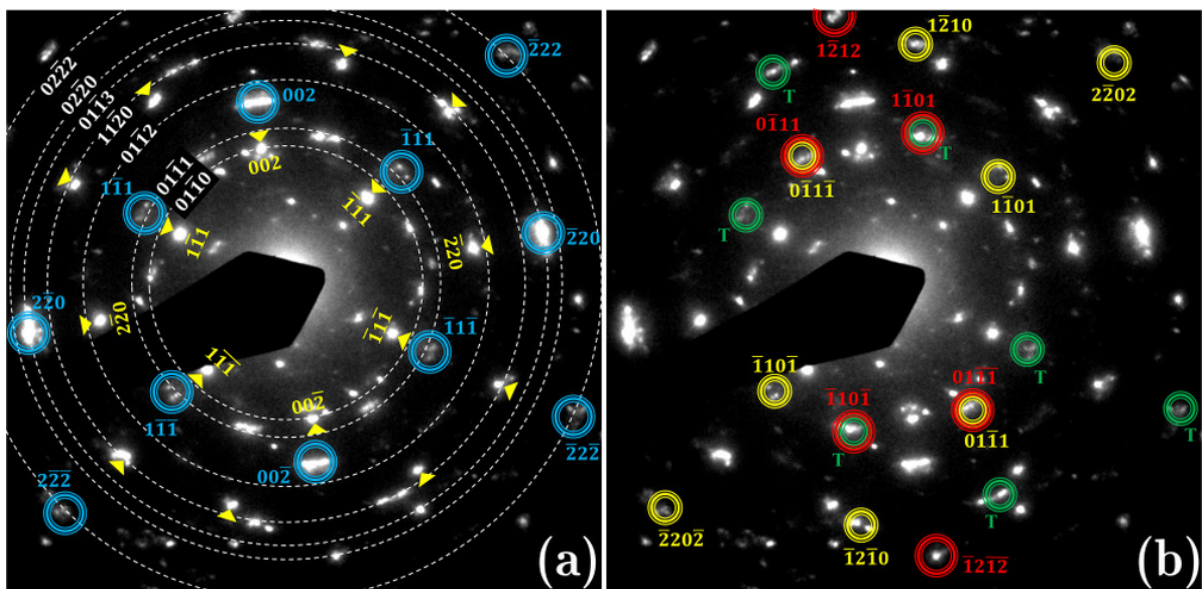


Figura 29 – Padrões SAED da GaN-layer sintetizada. Em (a) as cabeças de seta amarelas indicam os *spots* de difração com seus respectivos índices de miller correspondentes ao substrato GaAs cúbico sobre o eixo de zona [110]; círculos em azul correspondem ao padrão da estrutura cúbica do GaN com parâmetro de rede de $(0,42 \pm 0,01)$ nm; os anéis pontilhados representam o resultado de cálculos teóricos baseados nas possíveis distâncias entre os planos cristalinos da fase *Wurtzite* do GaN. Em (b) temos o mesmo padrão de (a), onde agora enfatizamos os eixos de zona indexados a partir de resultados de cálculos baseados na fase *Wurtzite* do GaN para os seguintes eixos de zona (em círculos contínuos): $[01\bar{1}1]$ em vermelho; $[21\bar{3}\bar{1}]$ em amarelo com o seu respectivo padrão de *twin* $[21\bar{3}\bar{1}]$ (em verde e designado por *T*) com $\{002\}$ GaAs sendo a família de planos espelho, ou seja, 180° rotado em torno da direção $[002]$ do substrato GaAs.

As imagens da Figura 29 foram calibradas a partir do padrão de difração do substrato GaAs com seu parâmetro de rede conhecido ($a = 0,565$ nm). A calibração foi

realizada independentemente, utilizando cada família de *spots* $\{002\}$, $\{220\}$ e $\{111\}$ da matriz GaAs, resultando em uma margem de erro menor que 0,3% entre uma calibração e outra.

Os círculos em azul na Figura 29 (a) caracterizam especificamente um padrão epitaxial de uma fase cúbica, levando-se em conta as seguintes premissas: ele replica o padrão do substrato GaAs cúbico (cabeças de seta em amarelo) em todas as direções, porém mais afastados do *spot* central da imagem, em uma proporção aproximadamente constante: 1,35, 1,32 e 1,38 para a família de *spots* $\{111\}$, $\{002\}$ e $\{220\}$ do GaAs, respectivamente. Estes *spots* caracterizam uma fase cúbica de GaN com um parâmetro de rede de $(0,42 \pm 0,01)$ nm. Isso demonstra que temos regiões cristalinas de GaN cúbico nas áreas de transição GaAs \rightarrow GaN, i. e., nos “pilares”, que estão completamente epitaxiais ao substrato GaAs. Em relação à fase β -GaN (cúbica) reportada na literatura [2, 19], cujo parâmetro de rede é $\sim 0,45$ nm, obtivemos um parâmetro de rede substancialmente menor. As regiões cúbicas aqui observadas podem ser consideradas uma nova fase de transição ainda não reportada.

Na Figura 29 (a) os anéis tracejados em branco representam cálculos teóricos baseados nos parâmetros de rede do GaN em sua fase hexagonal (α -GaN). Muitos dos *spots* da GaN-layer estão sobre, ou muito próximos, a estes anéis. Assim, estes *spots* estão fortemente associados aos parâmetros de rede da fase *Wurtzite* do GaN. Todavia, no que diz respeito ao conjunto de *spots* destacados pelos círculos contínuos em azul, discutidos anteriormente e caracterizados como uma fase cúbica, fica evidente que os *spots* mais intensos (002) e $(00\bar{2})$ não se encaixam no padrão teórico dos anéis da fase hexagonal, confirmando nossa interpretação sobre a existência de regiões com uma fase cúbica do GaN. Além disso, vemos que a família de *spots* $\{111\}$ e $\{220\}$ desta fase cúbica do GaN estão de acordo com a previsão teórica para os anéis $01\bar{1}1$ e $01\bar{1}3$ da rede hexagonal (anéis pontilhados em branco). Isso sustenta uma interpretação de que a fase cúbica, seria uma fase transicional entre o GaAs cúbico e o GaN hexagonal, pois ela,

apesar de apresentar simetria cúbica, possui planos condizentes com os da GaN hexagonal.

Na Figura 29 (b) temos o mesmo padrão experimental, porém dando ênfase na determinação de regiões hexagonais de GaN epitaxialmente relacionadas ao substrato GaAs. Este novo estudo é completamente correlacionado ao estudo anterior, uma vez que a área explorada é ampla e contém superposição de uma série de regiões monocristalinas de GaN. Logo, alguns pontos que não foram abordados na análise anterior serão agora discutidos. Assim, foram obtidas as seguintes relações epitaxiais com os eixos da estrutura cúbica do GaAs que, quando combinadas, reproduzem satisfatoriamente os resultados experimentais: i) $[002]_{\text{GaAs}} = [1\bar{2}12]_{\text{GaN}}$, $[\bar{2}20]_{\text{GaAs}} = [20\bar{2}0]_{\text{GaN}}$, e $[110]_{\text{GaAs}} = [01\bar{1}1]_{\text{GaN}}$; ii) $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{GaAs}} = [\bar{1}10\bar{1}]_{\text{GaN}}$, $[1\bar{1}3]_{\text{GaAs}} = [0\bar{1}1\bar{1}]_{\text{GaN}}$, e $[110]_{\text{GaAs}} = [21\bar{3}\bar{1}]_{\text{GaN}}$; iii) uma relação de *twins* descrita em ii) ao redor da direção $[002]_{\text{GaAs}}$, ou seja, com $\{002\}_{\text{GaAs}}$ sendo o plano espelho.

Conclui-se assim que, ao mesmo tempo os padrões SAED demonstram a formação de uma fase cúbica bem como uma forte tendência em formar GaN hexagonal seguindo relações epitaxiais ao substrato de GaAs e não algo completamente aleatório. É possível ter acontecido uma nucleação inicial da fase cúbica já no estado como implantado. Observamos que a fase de partida da conversão é apresentada na Figura 23 (b), onde a camada 3 é praticamente um amorfo e a camada 4 um cristal de GaAs danificado.

As curvas da Figura 35 (b) a serem discutidas com mais detalhes adiante, são medidas PL realizadas em uma amostra implantada com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$, onde a curva em vermelho representa a medida da amostra como implantada e em azul após tê-la submetido a um recozimento à $850 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{min}$. A linha tracejada corresponde a emissões associadas ao *gap* de banda do GaN ($\sim 3,4 \text{ eV}$). No entanto, é uma banda bastante alargada que pode incluir emissões da fase cúbica do GaN, cujo *gap* está entre 3,2 e 3,3 eV, sendo assim inconclusivo sobre a fase formada. Estas medidas PL indicam que o GaN começa a nuclear já no estado como implantado, possivelmente na camada 3 que é onde se encontra a maior concentração de N. Ao se realizar recozimentos à $850 \text{ }^\circ\text{C}$, a

região 4 serviria como um guia, indicando a direção cristalina preferencial para futuras nucleações e crescimento dos precipitados já nucleados na camada 3. Por isso obtêm-se uma GaN-*layer* que não é policristalina. À medida que os grãos começam a crescer eles transformam-se na fase hexagonal [19]. Uma transformação intermediada por uma fase cúbica foi observada em um trabalho anterior [19]. No entanto, o parâmetro de rede da fase cúbica transicional é agora menor $[(0,42 \pm 0,01) \text{ nm}]$.

Distintamente do trabalho anterior [19], no presente estudo, demonstramos a síntese de uma camada contínua de GaN (GaN-*layer*), formada sobre o semicondutor GaAs, e não precipitados enterrados em GaAs (como reportado na referência [19]). Deste modo, é interessante revisar o que foi reportado na referência [19]. Os autores mostraram [19] que apenas os precipitados de GaN cúbico menores que $\sim 5 \text{ nm}$ de diâmetro formaram-se epitaxialmente. Os precipitados maiores apresentaram um padrão de anéis bem definidos nas medidas SAED, coerentes com a fase hexagonal. Ou seja, por serem anéis, não existem direções preferenciais de epitaxia. Assim, vemos que a síntese de precipitados de GaN enterrados em uma matriz de GaAs é diferente da formação de uma GaN-*layer* sobre a superfície do semicondutor GaAs. Possivelmente a principal diferença é que o Si_3N_4 foi muito permeável à difusão de As, o que facilitou a sua substituição por N durante a implantação a quente, seguido de tratamento térmico.

Traçando-se um paralelo com o presente trabalho, na implantação de N diretamente em GaAs [19], o seu equivalente à camada de sacrifício aqui adotada, seria o próprio GaAs em vez da camada de Si_3N_4 empregada neste trabalho. Logo, verifica-se que o Si_3N_4 é mais permeável à perda de As que o próprio GaAs. Outra razão relevante para se obter uma GaN-*layer* essencialmente epitaxial e não de precipitados de GaN em GaAs, tampouco GaAsN amorfo, é o fato de que, escolhendo Si_3N_4 como capa de sacrifício, aproveita-se a característica de um material que pode evitar a perda de N, uma vez que a capa tem uma enorme quantidade de N, o que também mantém a pressão parcial do N suficientemente elevada sob um recozimento em alta temperatura

(850 °C). Este fato também pode ser verificado nos ajustes RBS para a amostra como-implantada, mostrado na seção seguinte, onde os resultados apresentam uma grande quantidade de N na interface, mesmo sob temperatura de 450 °C durante a implantação. Contudo, enfatizamos que a medida SAED da Figura 29 não é uma difração de precipitados de GaN enterrados em GaAs, mas sim de uma GaN-layer sobre o substrato de GaAs, de regiões percoladas e distintamente orientadas, onde verificam-se regras de epitaxia.

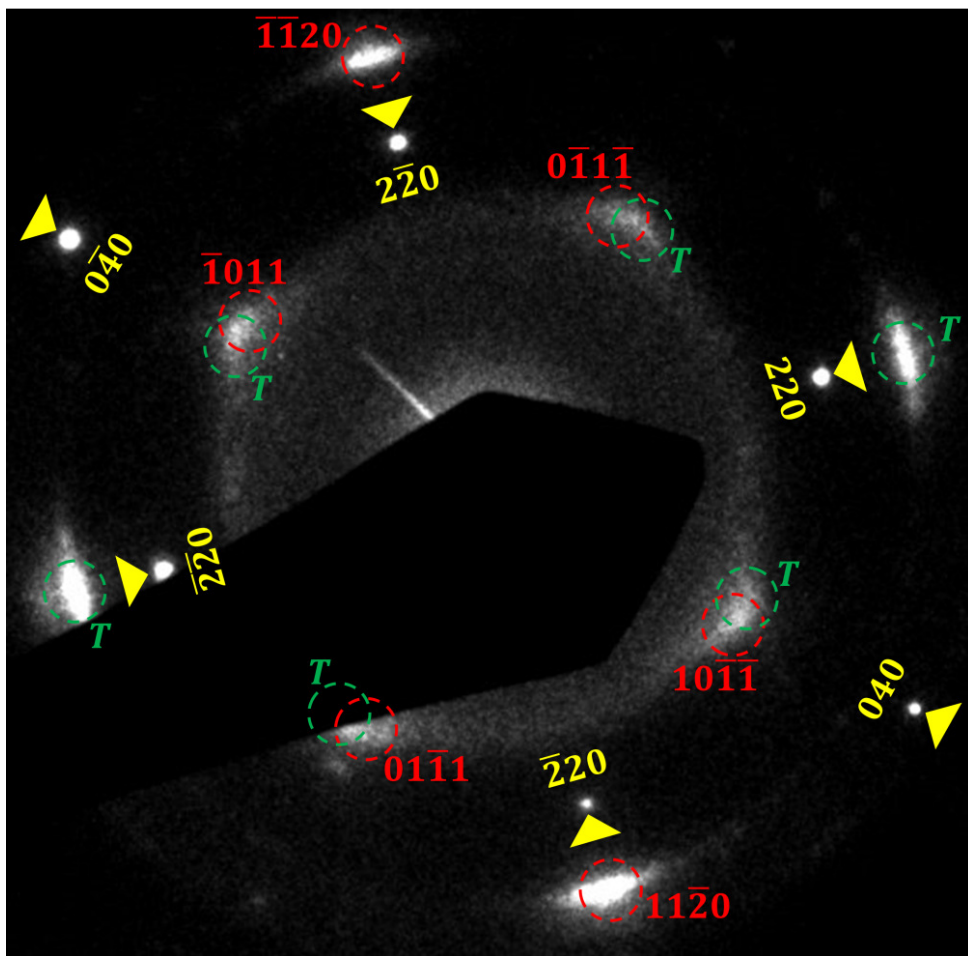


Figura 30 – Padrão SAED da GaN-layer sintetizada com vista pelo o eixo de zona [001] do substrato GaAs. As cabeças de seta indicam os *spots* de difração, com seus respectivos índices de miller, correspondentes ao substrato GaAs cúbico. Os círculos em vermelho representam os resultados de cálculos baseados na fase *Wurtzite* do GaN para eixo de zona [1 $\bar{1}$ 01]. Os círculos em verde e designados por *T*, representam o padrão devido a regiões *twin* daquelas com eixo de zona [1 $\bar{1}$ 01] e tendo como plano espelho a família de planos {040} do GaAs, ou seja, regiões rotadas 180° em torno da direção [040] do GaAs.

Com a mesma finalidade do estudo relacionado à Figura 29 (b), fá-lo-emos também com a mesma abordagem na Figura 30, onde agora apresentamos uma imagem SAED obtida a partir do eixo de zona [001] do substrato GaAs, ou seja, abordamos a análise tomando como referencial a amostra em *plan-view* [como aquela mostrada através das imagens das Figuras 24 (c) e (d)]. A calibração na Figura 30 foi realizada a partir do padrão de difração do substrato GaAs, utilizando *spots* da família {220} e {040} da matriz GaAs.

Na Figura 30 os *spots* do substrato GaAs estão indicados através das cabeças de seta em amarelo com seus respectivos índices. Observamos claramente uma relação de epitaxia entre os sistemas GaN-layer/GaAs. Para avaliar esta premissa indexamos o padrão de *spots* do GaN tomando como base os resultados de cálculos teóricos para a fase *Wurtzite* do GaN. Identificamos que para a estrutura GaN o eixo de zona equivalente é o $[1\bar{1}01]$, cujo padrão é aquele dos círculos pontilhados vermelhos. Temos ainda a coincidência da direção $[2\bar{2}0]_{\text{GaAs}} = [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$. O padrão experimental é reproduzido se combinarmos a esse, um padrão de *twin* (em verde e designado por *T*) que tem por família de planos espelho {040} os planos $(0\bar{4}0)$ e (040) do GaAs, ou seja, 180° rotado em torno da direção [040] do substrato GaAs. É interessante observar que, a difração da Figura 30 obtida em *plan-view* é de uma área que consiste basicamente da GaN-layer (entre os “pilares”). Como resultado, obteve-se um padrão de difração menos complexo que aquele sobre um “pilar” (Figura 29). Este padrão, corrobora o afirmado anteriormente, de que não se trata de uma GaN-layer policristalina. Além disso, fora das regiões dos “pilares” não foi detectado a presença da fase cúbica, o que também corrobora o argumento de que ela é uma fase de transição para a fase hexagonal.

A Figura 31 é uma imagem HRTEM obtida de uma área da GaN-layer sobre a região dos vazios, ou seja, fora da região de “pilares”. As cabeças de seta indicam as regiões de fronteira da GaN-layer. Outra diferença desta medida em relação às medidas anteriores dispostas na Figura 27 e Figura 28, também é a espessura da região escolhida para análise, que é muito mais fina. Como a região disposta pela Figura 31 é

extremamente fina, o contraste da imagem é bastante suave. Por outro lado, por se tratar de uma área que não está sobre um “pilar”, ou seja, distante de interfaces GaN-layer/GaAs, ela está menos sujeita à influência do substrato. Espera-se assim, que a qualidade estrutural do GaN nessas regiões seja melhor, conforme indicado pelo padrão de difração da Figura 30, que é menos complexa. Além disso, a influência das franjas de Moiré também diminui, pois, sendo uma região muito fina da GaN-layer (comparado à uma região típica qualquer da amostra), diminui-se a probabilidade de superposição de regiões distintas de GaN.

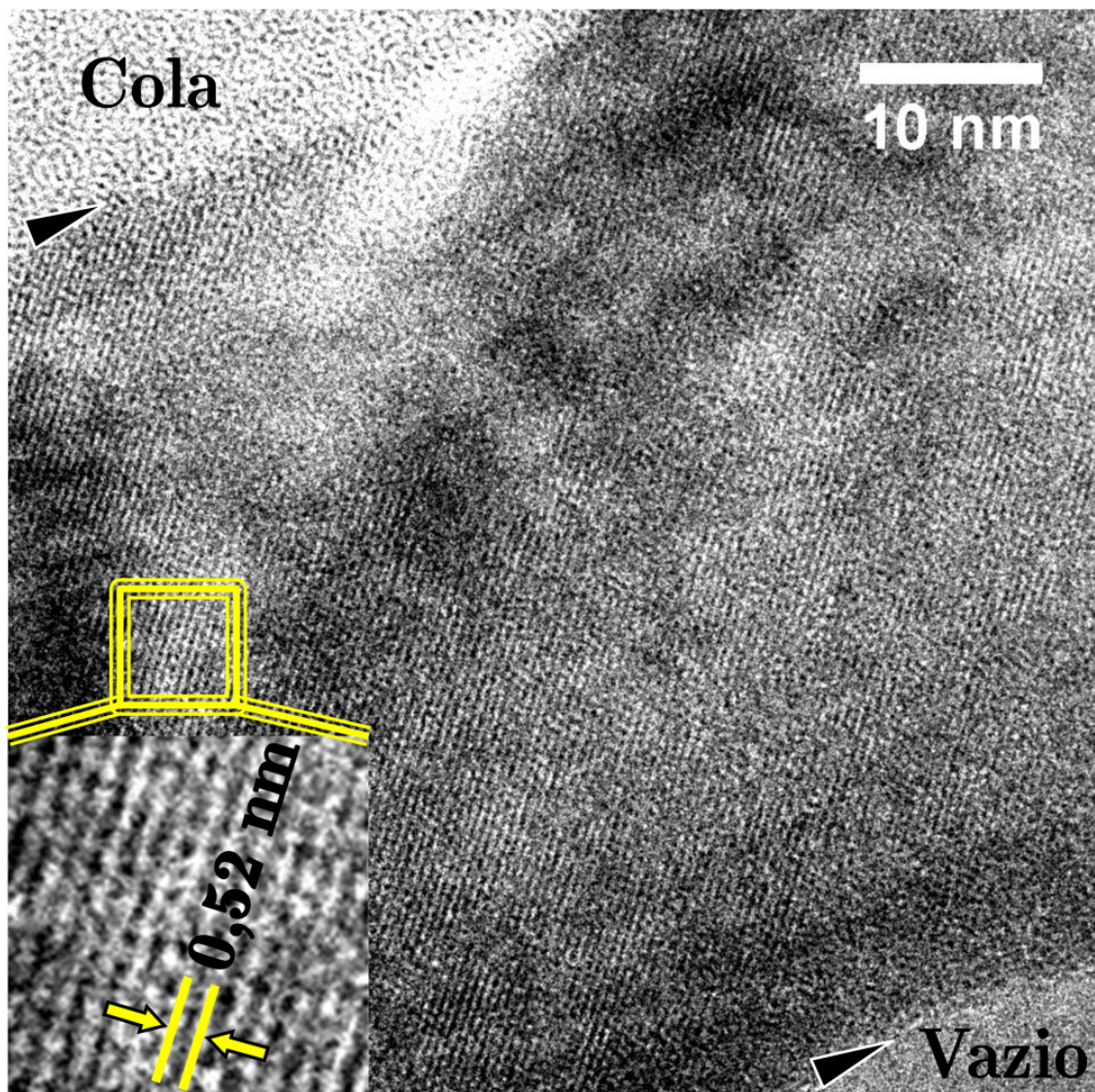


Figura 31 – Imagem HRTEM da GaN-layer sintetizada revelando a formação de áreas extensas de GaN em sua fase hexagonal sobre a região do vazio.

A abordagem anterior para realização da imagem HRTEM da Figura 31, nitidamente revelou uma extensa região epitaxial de GaN em sua fase hexagonal. O *insert* na figura representa uma maior magnificação da área destacada na imagem, evidenciando as distâncias interplanares (0001) do α -GaN, indexadas com 0,52 nm. Entretanto, não foi encontrado nenhum rastro da fase cúbica do GaN e tampouco GaAs residual.

3.1.3 Caracterização por RBS para a fluência de implantação de 3×10^{17} N/cm²

As análises de composição elementar por RBS foram feitas utilizando um feixe de He duplamente ionizado ($^4\text{He}^{++}$), com energia de 1,2 MeV. Através dos espectros de RBS foi possível determinar a composição e espessura da GaN-*layer* sintetizada.

A Figura 32 mostra um espectro típico de RBS (espectro em verde) adquirido da amostra de GaAs com a camada de Si₃N₄ depositada em sua superfície (Si₃N₄/GaAs). Este é o espectro da amostra antes do início da síntese. O espectro experimental obtido é uma superposição de Si, Ga e As. O elemento N é muito leve em relação aos demais, e por isso seu sinal, que ocorre no canal ~ 100, é muito baixo, ficando encoberto pelos outros sinais muito intensos. Desta forma, N não é resolvido em nossos espectros de RBS. No entanto, a sua presença, ou não, na amostra, interfere na altura dos outros sinais dos elementos constituintes e, por isso, pode ser avaliado indiretamente. Por outro lado, o elemento Si não é tão leve e sua presença pode ser diretamente observada a partir do canal ~ 180 (e abaixo, até o canal ~ 155, conforme indicado na Figura 32). A linha contínua é a simulação obtida pelo software RUMP [52] a partir do espectro experimental de RBS (em verde). O início do espectro (~ canal 250) indica o retroespalhamento do feixe de $^4\text{He}^{++}$ pelos átomos de Ga e As, praticamente superpostos no espectro total devido à proximidade entre suas massas atômicas, apresentando um único degrau. Os ajustes via simulação RUMP [52] desta amostra demonstraram que a

camada depositada de Si_3N_4 possui aproximadamente 120 nm de espessura (como mostrado no *insert* da Figura 32), em acordo com nossa necessidade e corroborando muito bem com as medidas TEM (ver seção 3.1.2).

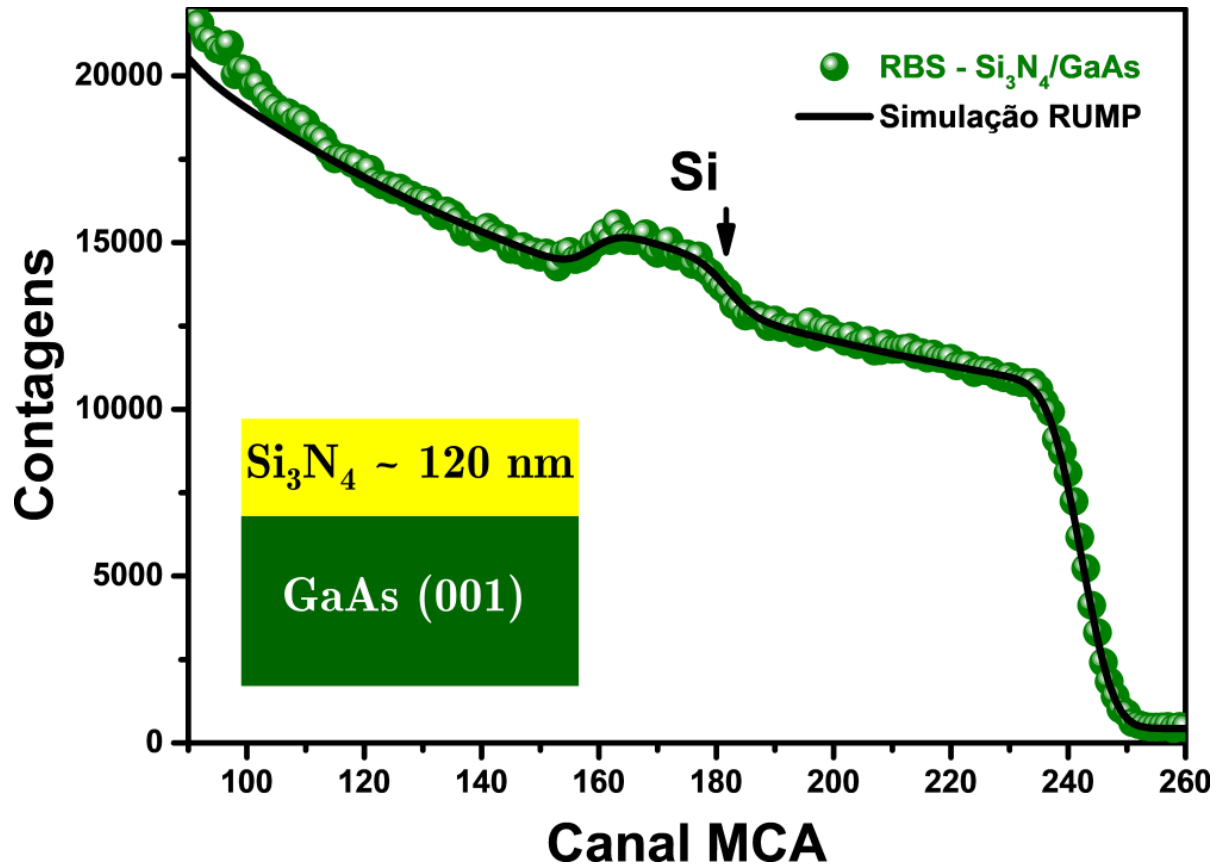


Figura 32 - Espectro de RBS da amostra $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ (antes dos processos de síntese, ou seja, somente com a deposição de Si_3N_4 sobre GaAs). O espectro em verde representa a medida de RBS, enquanto que a linha contínua em preto denota a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais.

O espectro de RBS e seu ajuste, apresentados na Figura 33, correspondem ao retroespalhamento da amostra de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ implantada com íons de N à fluência de $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ com o sistema mantido à 450 °C. A simulação RUMP [52] mostrou que a camada de sacrifício de Si_3N_4 sofreu severa modificação. A partir e para abaixo do canal 200 é observada uma sutil mudança na região da interface da amostra com o Si_3N_4 , devido a presença de Nitrogênio implantado.

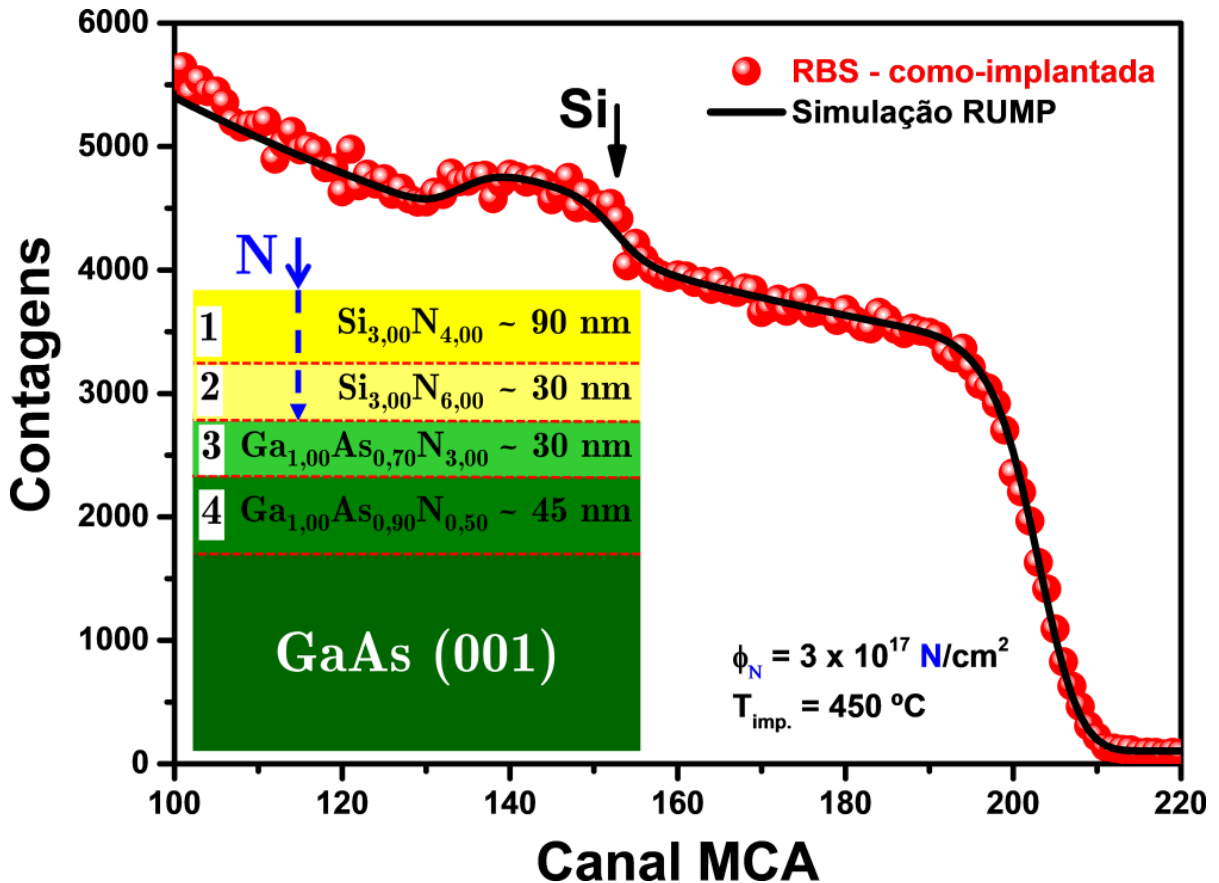


Figura 33 – Espectro de RBS da amostra como-implantada. O espectro em vermelho representa a medida de RBS, enquanto a linha contínua em negrito é a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais. Os *inserts* representam esquematicamente o estado da amostra somente com a deposição ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$) e o consequente estado como-implantado com as respectivas camadas originadas a partir do efeito da implantação de N em temperatura de 450 °C, obtidas da saída da simulação.

Na Figura 33 foi introduzido um *insert* para mostrar pictoricamente o estado antes da implantação ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$) bem como a modificação ocorrida no sistema após a implantação de N à 450 °C. Portanto, para simular o espectro RBS da Figura 33 foram definidas 4 camadas visando o melhor ajuste na simulação. Como observado, depois da primeira camada de 90 nm de Si_3N_4 , uma camada de 30 nm rica em N é identificada. Posteriormente temos a camada 3, mostrando ser uma liga de 30 nm de $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,70}\text{N}_{3,00}$, corroborando com as análises TEM apresentados na Figura 22. Isso reforça o fato de que, durante a implantação em temperatura de 450 °C, os átomos de As possivelmente iniciam sua volatilização do substrato e os átomos de N tomam sua inclusão no perfil

de implantação. No entanto, o As ainda se encontra em grande quantidade na amostra, dividindo espaço com o N implantado. Consequente, podemos ver que na camada 4 encontra-se o final do perfil de implantação [ver Figura 22 (a)], sendo uma liga com bem menos N e quase sem perda de As ($\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,90}\text{N}_{0,50}$).

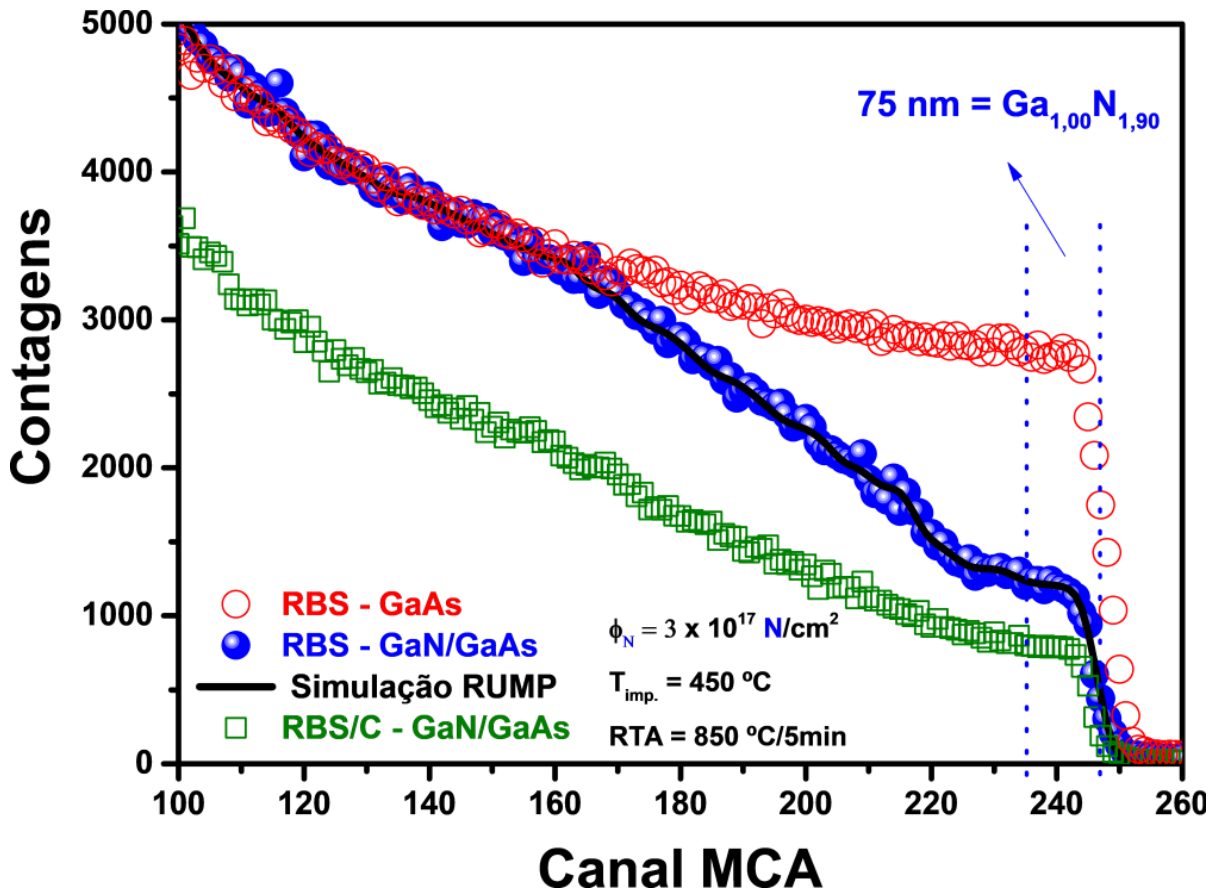


Figura 34 – Espectros de RBS para amostra implantada com N à fluência de $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ em temperatura de 450 °C seguido de tratamento térmico à 850 °C/5min e *etching* com H_3PO_4 . Em vermelho temos o espectro do substrato GaAs não implantado, utilizado como uma referência. O espectro em azul representa o espectro experimental e o espectro em preto denota a simulação RUMP [52], respectivamente. O espectro em verde mostra a medida de RBS/C revelando o valor de $\chi_{\text{min.}} = 63\%$ para a GaN-layer.

A Figura 34 mostra o ajuste RUMP (linha contínua em preto) obtido a partir do espectro experimental (em azul) do retroespalhamento da amostra implantada com N na fluência de $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ em temperatura de 450 °C seguido de tratamento térmico à 850 °C/5min em ambiente de N_2 (2,5 NI/min). Nesta figura, a fim de demonstrar a

modificação do espectro, apresentamos também o espectro (em vermelho) de uma medida realizada em um substrato GaAs não implantado.

Visando expor a GaN-layer à superfície, uma vez que a síntese foi concluída, foi realizado, previamente à medida, um *etching* químico com Ácido Ortofosfórico nesta amostra [ver esquema na Figura 21 (c)]. Assim, uma camada de ~ 75 nm de GaN rica em Nitrogênio ($\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{1,90}$) pôde ser exposta à superfície. Isso resultou na presença de um marcante degrau bem definido entre os canais 235 e 250, como observado na Figura 34. Isso demonstra que praticamente a totalidade de As foi expelida da amostra pelo recozimento, dando lugar às ligações Ga-N. Subsequente à região de superfície de ~ 75 nm, foi caracterizada uma região de aproximadamente 490 nm correspondente à uma liga GaAsN (de composição ~ $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,40}\text{N}_{1,00}$). Isso está de acordo com uma região interfacial, mostrando grande perda de As na região dos “pilares” e substrato adentro.

Redirecionamos a análise da Figura 34 para espectro de RBS/C (em verde). Observamos notoriamente uma significativa redução do número de contagens em praticamente todos os canais do espectro. A canalização foi obtida levando em conta uma estatística de contagens na região do substrato GaAs (~ canal 160). Assim, diretamente inferimos que existe uma forte tendência de epitaxia entre os sistemas GaN-layer/GaAs, pois a região da GaN-layer no espectro (~ 75 nm) reduziu sensivelmente a sua altura se comparado ao espectro aleatório (em azul). A razão de contagens entre o espectro canalizado (em verde) e o aleatório (em azul) na região da GaN-layer revelou um $\chi_{min.}$ de 63%, o que demonstra qualidade cristalina relativamente mensurável do semicondutor GaN sobre a matriz GaAs. De fato, esta análise corrobora os estudos realizados através das medidas de TEM discutidas na seção anterior para esta mesma fluência de implantação de N.

3.1.4 Estudo das propriedades ópticas da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm²

Apresentamos os resultados da caracterização óptica da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² sob temperatura de 450 °C, bem como o efeito do tratamento térmico à 850 °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min) na emissão PL. Após o RTA a amostra passou por *etching* com HF (Ácido Fluorídrico) e água deionizada na proporção 1:2 durante 30 segundos sob imersão.

As análises das propriedades ópticas dos materiais foram feitas através dos espectros de energia obtidos por meio da técnica de espectroscopia de Fotoluminescência. O aparato experimental utilizado está disposto na Figura 20. As medidas foram tomadas em temperatura ambiente e a fonte de excitação LASER utilizada corresponde ao comprimento de onda 266 nm com potência ajustada para ~ 1 mW.

O espectro da Figura 35 (a) mostra a emissão PL do GaN crescido sobre Al₂O₃ por MOCVD, inserido como referência nas análises das amostras em estudo, principalmente na região do *gap* de banda direto (em ~ 3,4 eV), região indicada através de uma linha pontilhada (em azul) que se estende por toda a figura (esta amostra padrão será considerada em todo estudo PL do presente trabalho). A Figura 35 (b) mostra os espectros PL da amostra como-implantada (em verde) e recozida (em azul).

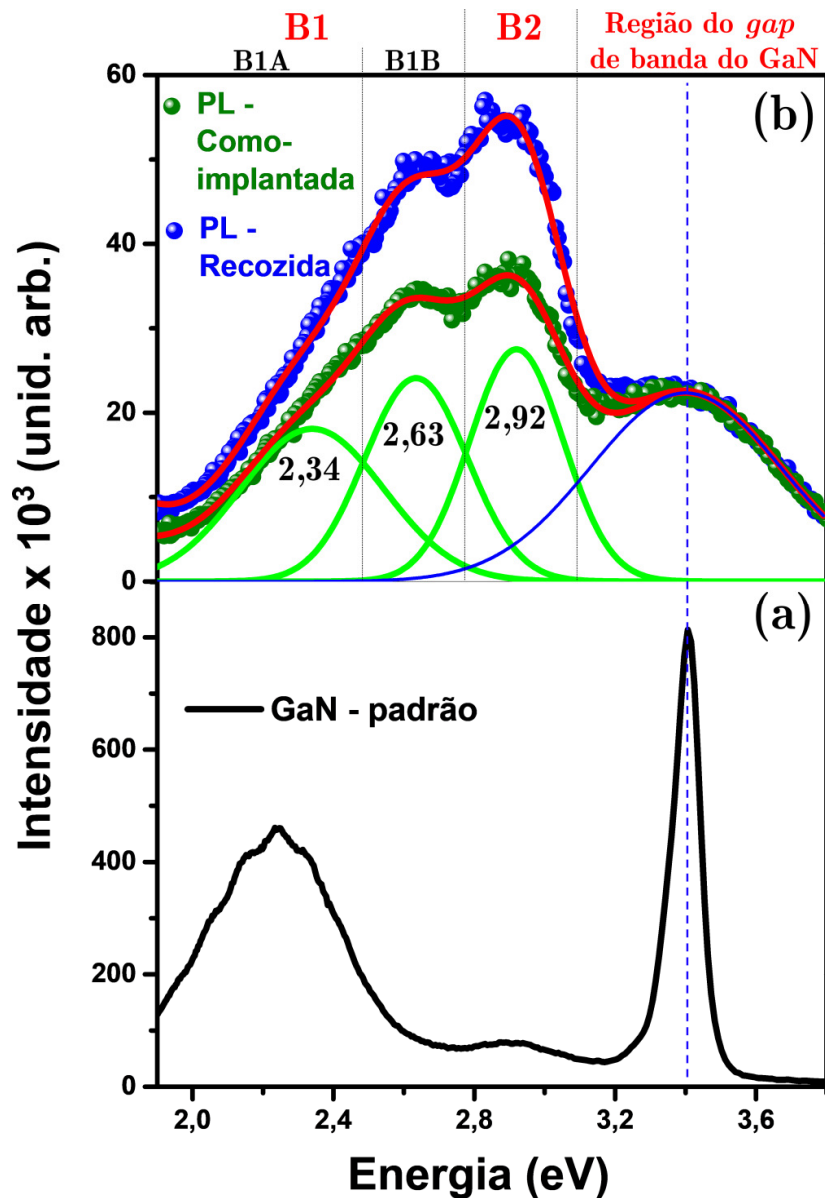


Figura 35 – Espectros PL das amostras como-implantada e recozida. Em (a) temos o espectro de um GaN crescido por MOCVD, usado como referência. A linha tracejada (em azul) que se estende do espectro da amostra padrão em (a) até os espectros em (b), indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos os espectros PL da amostra como-implantada com 3×10^{17} N/cm² (em verde escuro) e recozida à 850 °C/5min (em azul); as linhas contínuas em verde claro indicam as bandas (representadas por gaussianas) de emissão por defeitos da amostra como-implantada, enquanto que a gaussiana em azul representa a região do *gap* de banda do GaN; a superposição destas bandas (gaussianas) é representado pela linha contínua em vermelho sobre o espectro em verde escuro; a linha contínua em vermelho sobre o espectro da amostra recozida também é a superposição de gaussianas com as mesmas posições (porém com, amplitudes diferentes) daquelas apresentadas para amostra como-implantada. *B1* (*B1A*+*B1B*), *B2* e a região do *gap* de banda do GaN, denotam uma representação mais geral em referência ao estudo utilizando as bandas de emissão com perfis gaussianos.

Em uma simples análise da Figura 35 (b), observamos diferenças significativas entre a amostra que sofreu tratamento térmico (espectro em azul) e a amostra que passou somente pelo processo de implantação (espectro em verde escuro), basicamente, na região das bandas associadas a defeitos. Por outro lado, tomando por base a amostra referência [Figura 35 (a)], temos emissão do tipo banda-banda (em $\sim 3,4$ eV) para ambas amostras. Particularmente, a existência de uma emissão na região do *gap* de banda no espectro da amostra como-implantada indica que a nucleação de GaN iniciou durante a implantação à 450 °C. Esse caso foi discutido antecipadamente na seção 3.1.2 em conjunto com os resultados das medidas TEM para esta amostra. Como a região de emissão associada ao *gap* de banda do GaN é bastante alargado ($FWHM \sim 0,63$ eV), a medida PL mostrou-se inconclusiva sobre a fase formada. No entanto, as imagens TEM nas Figuras 23 (a) e (b) deixam evidente que a GaN-layer é formada somente após recozimento à 850 °C e não no estado como-implantado. Assim, outro ponto importante a ser considerado, é que as medidas PL também são inconclusivas sobre a síntese ter formado a GaN-layer ou não. No nosso sistema, PL aparentemente avalia muito mais um ambiente de curto alcance espacial do que de longo alcance, pois a emissão espectral na região do *gap* de banda da amostra como-implantada e após recozimento são idênticos.

Foi verificado que vacâncias de Gálio (V_{Ga}), vacâncias de Nitrogênio (V_N) e níveis profundos em GaN podem originar as bandas de defeitos (em $\sim 2,34$, $2,63$ e $2,92$ eV) observadas na Figura 35 [35, 72]. De acordo com Dhara e colaboradores [35], a região de emissão compreendida entre $\sim 2,5$ a $3,0$ eV pode ser originada a partir de defeitos relacionados à vacâncias de Nitrogênio (V_N) em estruturas de GaN embebidas em um amorfo. Entretanto, em [72] os autores descrevem a origem da emissão da região compreendida entre $\sim 2,0$ a $3,0$ eV sendo possivelmente originárias de vários tipos de defeitos: vacâncias de Ga (V_{Ga}) e de N (V_N) em um sistema não-estequiométrico; aglomerados de V_{Ga} ; ou ainda, particularmente, em $3,03$ eV, pode ser devido à recombinação de *excitons*. Em nosso estudo, temos uma situação onde devemos ter uma

elevada concentração de V_{Ga} e aglomerados de V_{Ga} devido ao fato de termos uma GaN-layer rica em N, conforme visto por RBS. Para avaliar a região de defeitos e a região do *gap* de banda na emissão PL das amostras, fizemos uso de ajustes baseados em quatro perfis gaussianos conforme apresentado na Figura 35 (b). Eles reproduzem muito bem os espectros experimentais. As linhas contínuas em verde claro representam as gaussianas com suas respectivas posições, como indicado. Destacamos a gaussiana que representa a região do *gap* de banda em cor azul. Na Figura 35 (b), as linhas contínuas vermelhas correspondem aos ajustes obtidos pela superposição dos perfis gaussianos. Estes perfis referem-se ao ajuste para o espectro da amostra como-implantada. Fizemos o mesmo procedimento para o espectro da amostra recozida, porém não apresentamos os perfis gaussianos. Os resultados dos ajustes estão apresentados na Tabela 1, onde pode-se observar a amplitude de cada gaussiana e o seu respectivo *FWHM*. Observa-se na tabela que a mudança do espectro da amostra como-implantada para a recozida se dá somente no aumento da intensidade das gaussianas, ficando constantes a posição e *FWHM*. Desta forma, indicando que a região proveniente da emissão por *éxcitons* bem como V_{Ga} (ou V_N) são maximizadas com a formação da GaN-layer, o que nos parece razoável pois, como vimos por TEM, saímos de uma situação praticamente amorfa para uma cristalina onde defeitos como vacâncias e *éxcitons* tem uma manifestação clara do que em um amorfo.

Tabela 1 – Resultados dos parâmetros dos ajustes (em verde claro) apresentados na Figura 35.

Bandas	Posição (eV)	FWHM (eV)	Intensidade $\times 10^3$ (un. arb.)	
			Como-implantada	Recozida
B1A	2,34	0,48	18,1	24,3
B1B	2,63	0,34	24,1	34,6
B2	2,92	0,31	27,5	44,3
<i>Gap</i>	3,40	0,63	22,3	22,5

Afim de estabelecer uma maneira mais geral de análise que permita seu uso para os demais casos apresentados adiante, optamos por definir três bandas de emissão. A banda $B1$ tem uma emissão principal entre $\sim 1,8$ e $2,8$ eV, sendo composta de duas bandas, aqui demonstradas por $B1A$ ($\sim 1,8$ à $2,5$ eV) e $B1B$ ($\sim 2,5$ à $2,8$ eV). A banda $B2$ tem uma emissão entre $\sim 2,8$ e $3,1$ eV (que pode incluir uma emissão por *éxcitons*) e, acima temos a região de emissão corresponde ao *gap* de banda do GaN que, nos nossos espectros consiste em um pico largo ($FWHM \sim 0,63$ eV) centrado em $3,4$ eV. Notamos estas 3 regiões também na emissão da amostra de GaN padrão onde, porém, a banda $B1$ está restrita a uma região de mais baixa energia e estende-se somente até $\sim 2,5$ eV. Considerando que esta amostra é estequiométrica e de melhor qualidade estrutural, percebe-se uma correlação entre a qualidade estrutural do GaN com a extensão em $B1$, bem como uma muito pequena contribuição de $B2$. Aqui gostaríamos de notar uma característica observada na análise PL destas amostras [Figura 35 (b)], por TEM as situações estruturais da amostra implantada à 450 °C e da implantada e recozida, são totalmente diferentes, pois, antes do recozimento não existe a *GaN-layer*, ou seja, apenas uma estrutura com caráter amorfo [ver Figura 23 (b)]. Nota-se que a *GaN-layer* (somente obtida após o recozimento) gerou um aumento da região espectral associada à $B1$ e $B2$, enquanto que a região do *gap* de banda praticamente não se alterou. Em particular a banda $B2$ que, entre outras interpretações, pode ser associada a *éxcitons* ou vacâncias de Gálio [72][35], a qual apresentou um ligeiro aumento em intensidade que o verificado para $B1$.

A *GaN-layer* é obtida somente após recozimento [ver Figura 23 (a)]. Logo, a assinatura óptica da formação da camada não veio pelo aumento da emissão no *gap* de banda, mas por um aumento das bandas $B1$ e $B2$ no espectro, com a banda $B2$ ligeiramente mais evidente.

3.1.5 Estudo de RBS e RBS/C variando a fluência de implantação de N

Nesta seção mostramos um estudo variando a fluência de implantação de N utilizando a técnica de RBS para caracterização. Apresentamos os resultados para as fluências de implantação de N de 1×10^{17} , 2×10^{17} e 4×10^{17} N/cm² à 450 °C durante a implantação. Conseqüente, todas as amostras passaram por tratamento térmico à 850 °C/5min (sob fluxo de N₂ à 2,5 Nl/min) e posteriormente *etching* com solução de H₃PO₄, ou seja, as amostras passaram pelo mesmo processo de síntese pictoricamente representado na Figura 21, onde agora analisamos os efeitos da variação da fluência de implantação. Na Figura 36, Figura 37 e Figura 38 apresentamos os espectros RBS juntamente com seus ajustes RUMP[52]. Sobre cada medida RBS foi inserido um espectro (padrão) obtido do substrato GaAs (em vermelho) para viabilizar uma análise comparativa. Os espectros em verde, quando apresentados, denotam as medidas de RBS/C.

A Figura 36 mostra o espectro RBS da amostra implantada com 1×10^{17} N/cm² (em cinza). Observamos veementemente que para esta fluência de implantação não obtivemos o marcante degrau como àquele visto na Figura 34. Entretanto, observamos uma sutil modificação na região do GaAs com N implantado, mais precisamente na região compreendida entre os canais 200 e 220. Esta análise fica mais evidente comparando o espectro (em cinza) da amostra com o espectro (em vermelho) da matriz GaAs.

Outro aspecto marcante na Figura 36 é a presença da camada de Si₃N₄ que, para este caso, resistiu ao processo de síntese e ao *etching*. Veremos que para as amostras de maior fluência de N não é percebido uma presença significativa de Si₃N₄ após *etching*. Isso indica que a camada de Si₃N₄ foi fragilizada com o aumento da concentração de N na mesma. A simulação RUMP [52] (linha contínua) mostra que houve uma modificação na camada de sacrifício e no substrato GaAs junto à interface com Si₃N₄, onde o melhor ajuste pelo programa é para o seguinte sistema de camadas: 1) ~ 140

nm = $\text{Si}_{3,00}\text{N}_{4,60}\text{Ga}_{0,12}\text{As}_{0,12}$; 2) ~ 80 nm = $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,98}\text{N}_{0,15}$. Neste cenário, levantamos a hipótese em que fendas (ou rachaduras) foram originadas na capa e assim deixando o substrato visível ao feixe, pois, os elementos Ga e As estão presentes no ajuste da camada 1. Observamos também, um aumento da espessura original da camada de ~ 120 nm (ver Figura 32) para ~ 140 nm. A camada seguinte contém uma menor quantidade de N. Através das análises por RBS, conclui-se que não ocorreu a síntese da GaN-layer para a dose de 1×10^{17} N/cm². Entretanto, medidas por espectroscopia de Fotoluminescência apresentadas na seção seguinte, mostram evidências de uma pequena nucleação de GaN.

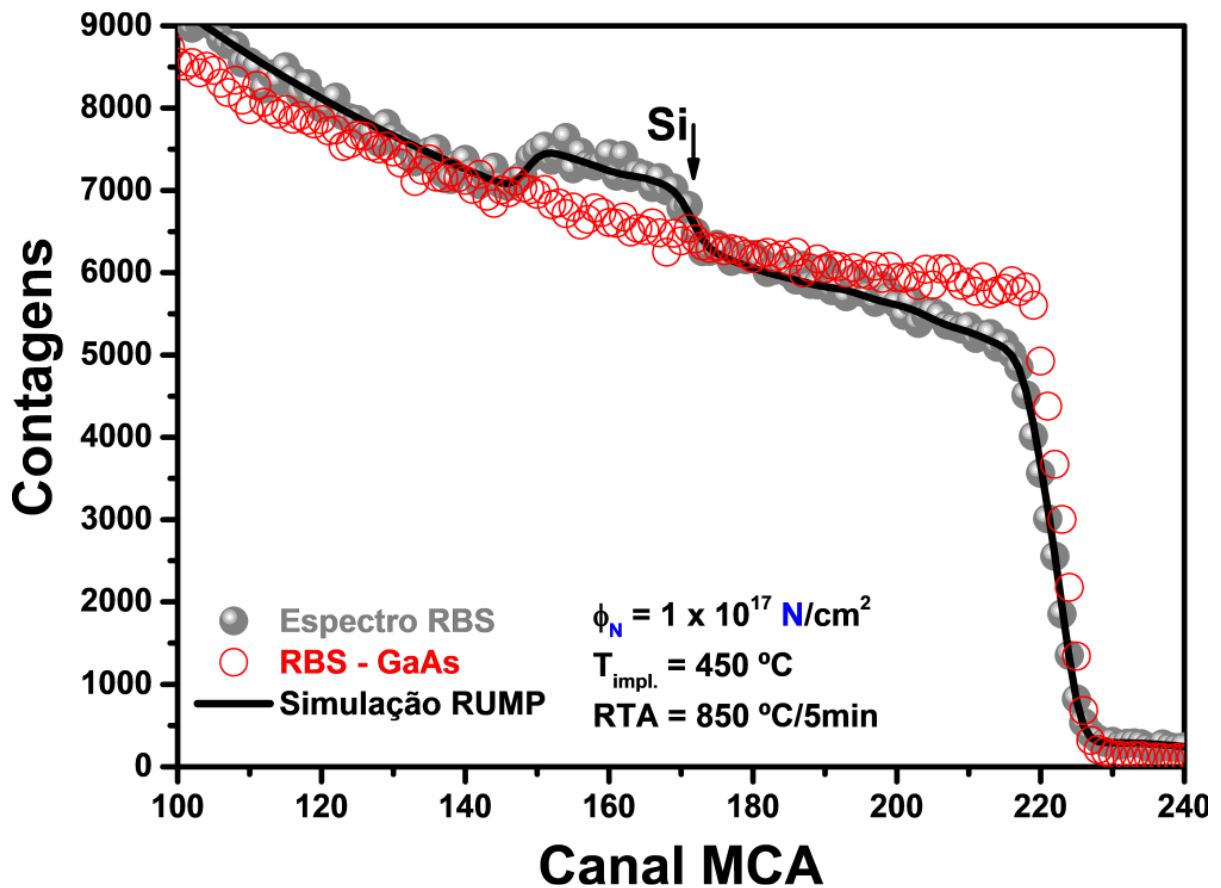


Figura 36 – Espectro RBS (em cinza) seu ajuste RUMP (linha contínua) obtidos para o estudo da amostra implantada com 1×10^{17} N/cm² e recozida.

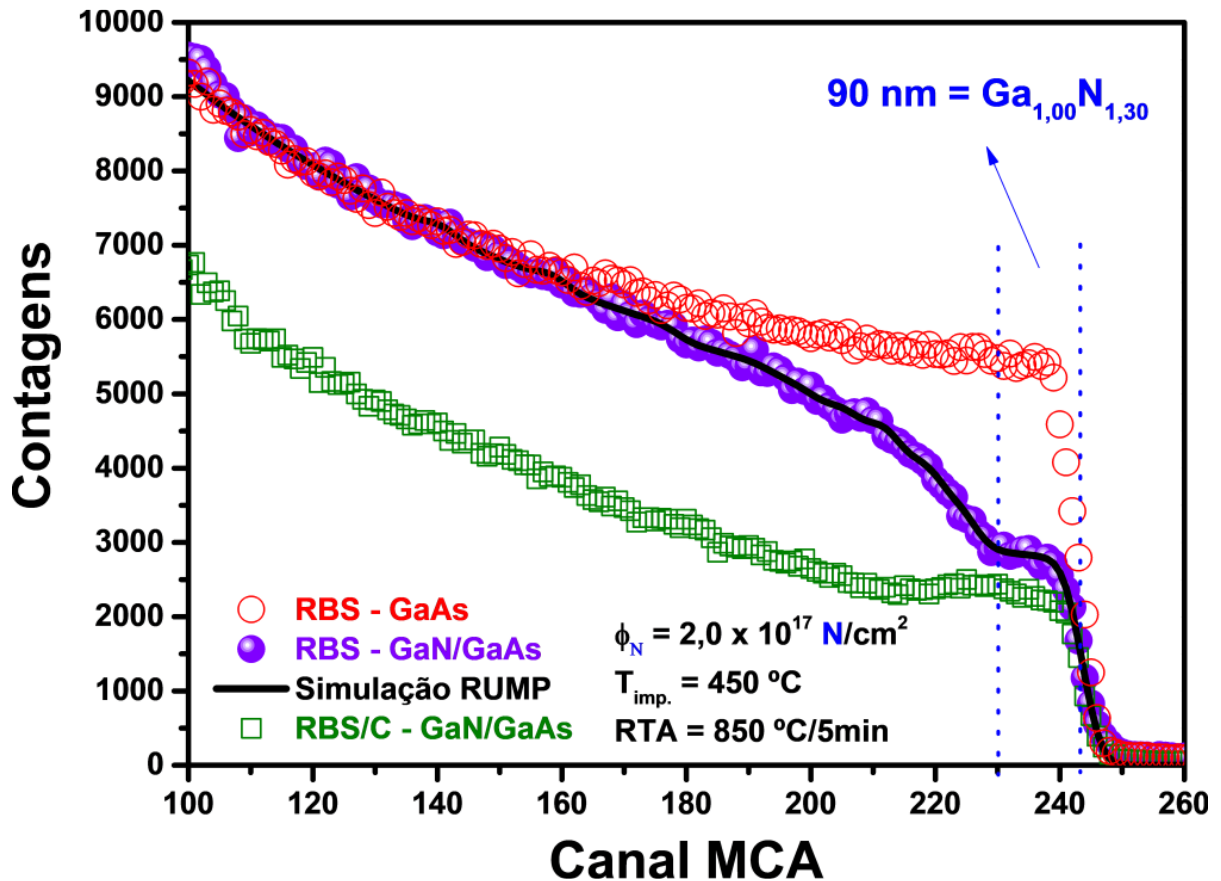


Figura 37 – Espectro RBS (em violeta) e seu ajuste RUMP (em preto) obtidos para o estudo da amostra implantada com $2 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ e recozida. Em vermelho o espectro RBS do substrato GaAs. O espectro em verde representa a medida de RBS/C revelando um valor de $\chi_{\text{min.}} = 81\%$.

Redirecionamos nosso estudo para a Figura 37, em análise, a amostra implantada com $2 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$. Nesse caso observamos agora um degrau bem definido no espectro, compreendido entre os canais ~ 230 e 240 . Evidentemente, este detalhe não existia no espectro da amostra implantada com $1 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$. Além disso, observamos a canalização da estrutura através de uma medida de RBS/C, notoriamente evidenciando a região da GaN-layer sintetizada em relação ao substrato GaAs. Portanto, está claro que variações de 10^{17} N/cm^2 na fluência de implantação acarreta em mudanças estruturais sensíveis na amostra. Na figura descrevemos os resultados obtidos através dos ajustes RUMP [52], correspondentes à 90 nm de GaN superficial, rico em N ($\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{1,30}$). Foi encontrado um $\chi_{\text{min.}}$ de 81% na região da GaN-layer, usado para avaliar a qualidade cristalina da estrutura sintetizada. Em comparação com os resultados

obtidos para a amostra implantada com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ (ver Figura 34), aquela apresenta uma melhor cristalinidade da GaN-layer, com um $\chi_{min.}$ de 63%. Entretanto, é a de $2 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ que apresenta uma maior proximidade com a composição estequiométrica. O maior $\chi_{min.}$ observado na Figura 37 pode estar indicando a existência de uma maior ocorrência de estruturas rotadas ao longo da GaN-layer, que aqueles observados no caso com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$.

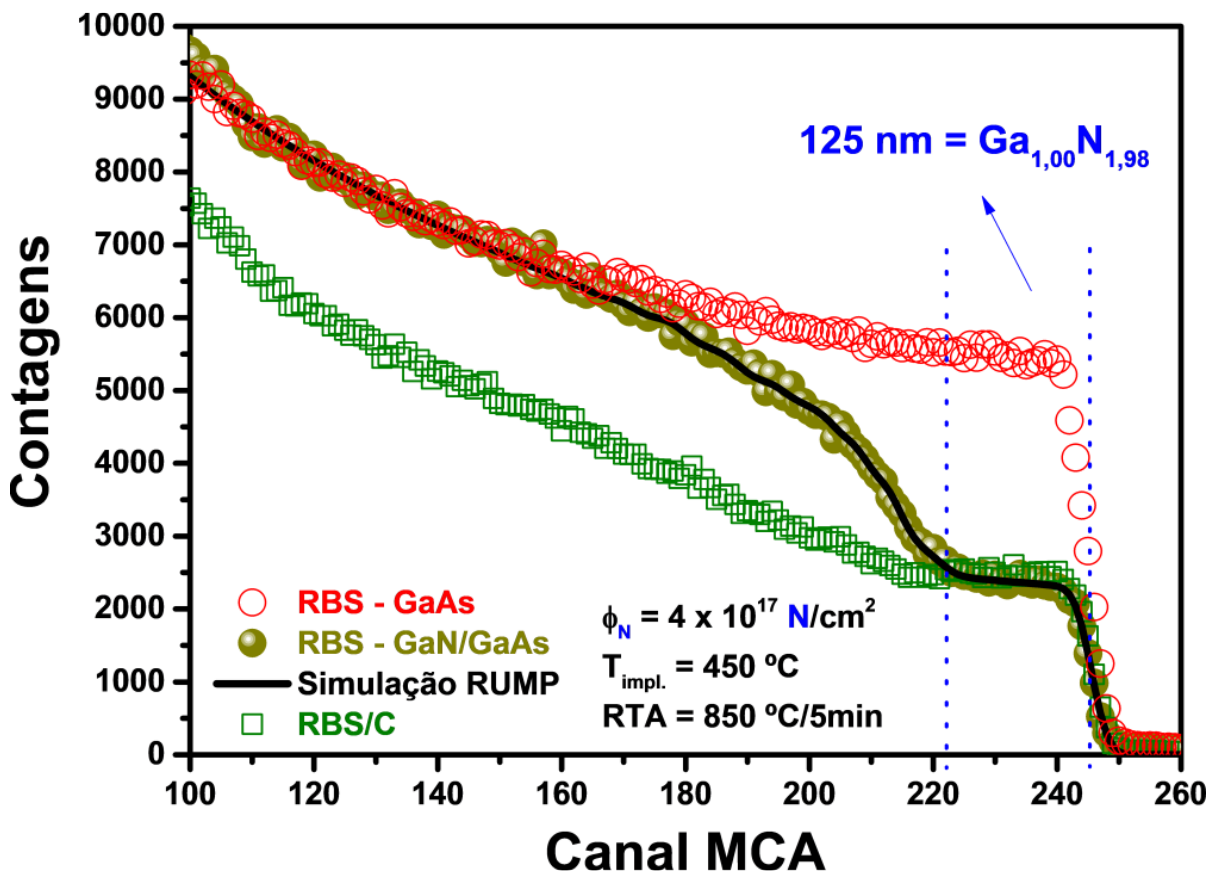


Figura 38 – Espectro RBS (em amarelo escuro) e seu ajuste RUMP (em preto) obtidos para o estudo da amostra implantada com $4 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ e recozida. Em vermelho temos o espectro RBS do substrato GaAs.

Na Figura 38 apresentamos os resultados das análises RBS da amostra implantada com $4 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$. Assim como observado na Figura 34 e Figura 37, também observamos claramente um degrau na superfície da amostra, entre os canais ~ 220 e 250 . Os ajustes RUMP [52] mostraram a formação de uma GaN-layer espessa, com \sim

120 nm de $\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{1,98}$. A medida de RBS/C demonstrou que a região da GaN-layer não apresenta nenhum grau de cristalinidade. Como já mencionado anteriormente, isso pode indicar uma maior ocorrência de estruturas rotadas (*twins*) na GaN-layer, o que dificulta uma canalização na estrutura. Por outro lado, neste caso teríamos ~ 100 at.% de concentração de N no pico do perfil de implantação se não ocorresse distribuição de N durante a implantação e, portanto, pode ter ocorrido a síntese de regiões amorfas e ricas em N, com regiões cristalinas de GaN.

Através dos estudos RBS relacionados às doses de implantação de 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} (na seção 3.1.2) e 4×10^{17} N/cm² [com concentrações de pico (C_p) estimadas pelo programa SRIM [46] de ~ 26 at.%, 52 at.%, 80 at.% e 105 at.%, respectivamente], verificamos que o caso que resultou em uma síntese com maior grau de cristalinidade ($\chi_{min.} = 63\%$) foi a de fluência de 3×10^{17} N/cm². De fato, as análises TEM demonstraram a formação de uma camada contínua e cristalina de GaN para esta fluência. Observamos ainda que a fluência de 3×10^{17} N/cm² resultou praticamente na mesma composição de N encontrada para a dose de 4×10^{17} N/cm², porém a GaN-layer é de menor espessura. Assim, acreditamos que para fluências acima de 3×10^{17} N/cm², os maiores efeitos balísticos da implantação são prejudiciais para a formação da GaN-layer.

3.1.6 Caracterização óptica variando a fluência de implantação de N

Nesta seção apresentamos os resultados pertinentes a caracterização óptica das amostras implantadas com 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} e 4×10^{17} N/cm² sob temperatura de 450 °C seguido de tratamentos térmicos à 850 °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min), (mesmas amostras estudadas na seção 3.1.5). Praticamente todas as amostras passaram por *etching* com H₃PO₄, exceto a amostra com 3×10^{17} N/cm², onde foi

realizado *etching* com HF e água deionizada na proporção 1:2 durante 30 segundos de imersão (mesma amostra estudada na seção 3.1.4).

A configuração do sistema e seus ajustes para a tomada de medidas das propriedades ópticas dos materiais, segue com as mesmas descrições apresentadas na seção 3.1.4, onde também consideramos as discussões mencionadas a partir da literatura pesquisada, como também definimos as bandas $B1$ ($B1A+B1B$), $B2$ e região do *gap* de banda do GaN, conforme apresentado na Figura 35.

A Figura 39 (b) mostra os espectros PL das amostras implantadas com 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} e 4×10^{17} N/cm² e recozidas (em cinza, lilás, azul e amarelo escuro, respectivamente). Imediatamente observamos um comportamento distinto entre os espectros, associado às diferentes doses de N implantado. Além disso, é marcante a emissão do tipo banda-banda (em $\sim 3,4$ eV) em praticamente todos os espectros, exceto para amostra com 1×10^{17} N/cm². Não é observado nenhuma emissão PL (espectro em vermelho) da matriz GaAs. A assinatura óptica das amostras com 2×10^{17} e 3×10^{17} N/cm² (em lilás e azul, respectivamente) são semelhantes na região do *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV). A amostra com 4×10^{17} N/cm² (espectro em amarelo escuro) apresenta maior intensidade de emissão PL na região de defeitos, proporcionalmente à região do *gap* de banda. A emissão na região do *gap* de banda do GaN é, no entanto, apenas um pouco maior para amostra com 4×10^{17} N/cm² comparado com os espectros das amostras com 2×10^{17} N/cm² e 3×10^{17} N/cm². Este comportamento parece estar associado à qualidade estrutural do material, haja visto que não foi observado grau de cristalinidade nas medidas RBS/C para a amostra com 4×10^{17} N/cm², conforme apresentado e discutido na seção anterior. Por outro lado, as amostras correspondentes aos espectros 2 e 3 da Figura 39 (b) mostraram, respectivamente, um $\chi_{min.}$ de 81% e 63% nas análises de RBS/C, indicando, assim, uma maior proporção de regiões cristalinas de boa qualidade frente àquelas com defeitos, do que as do caso com 4×10^{17} N/cm².

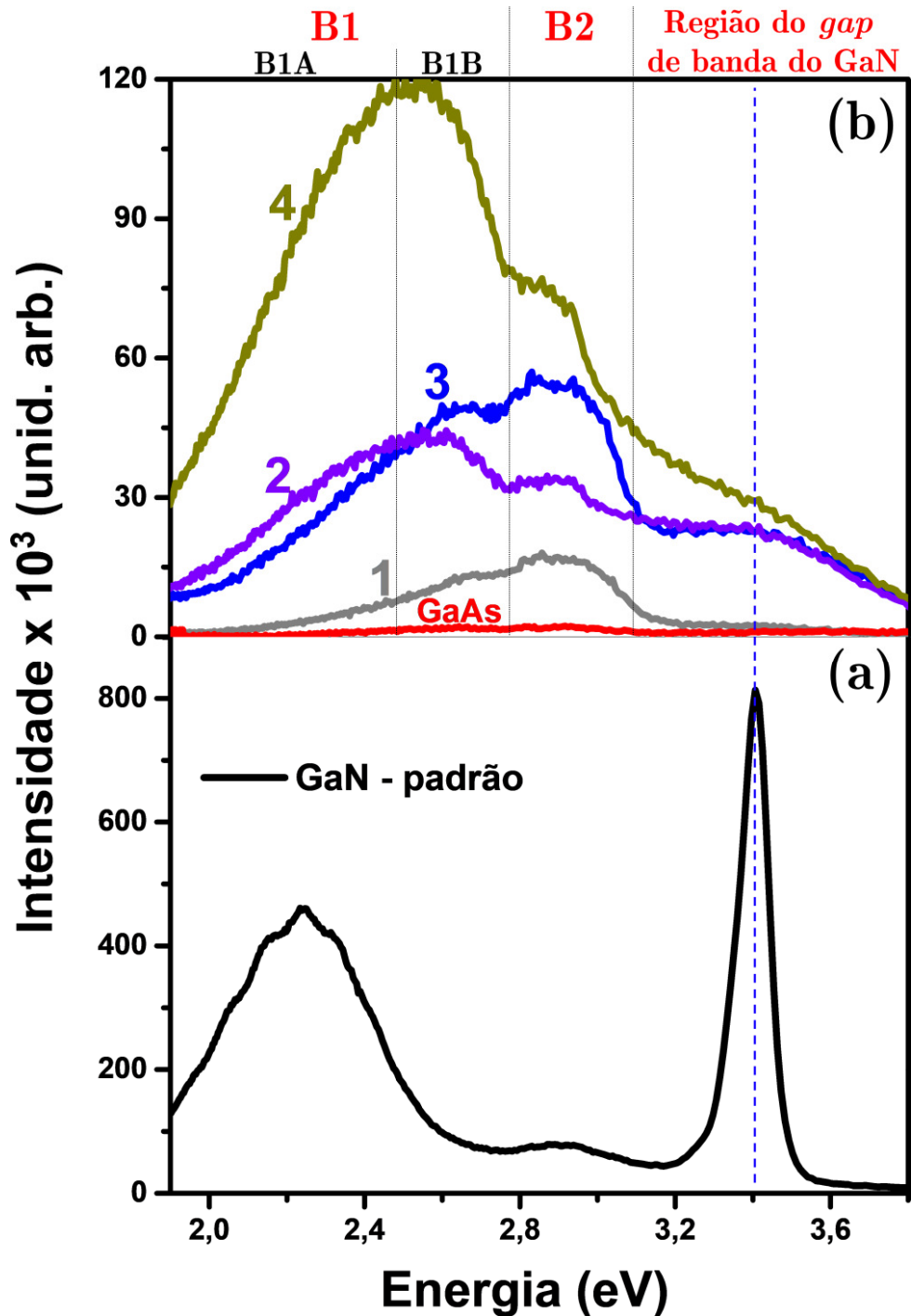


Figura 39 – Espectros PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos o espectro de GaN adquirido por MOCVD, usado como referência. A linha tracejada que se estende do espectro da amostra padrão em (a) até os espectros em (b) indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda (~ 3,4 eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos os espectros PL das amostras implantadas e recozidas, onde denotamos por 1, 2, 3 e 4 os espectros das amostras com 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} e 4×10^{17} N/cm², respectivamente. Em (b) foi inserido o espectro da matriz GaAs. Denotamos por *B1* (que se divide em *B1A* e *B1B*) e *B2* regiões de bandas de emissão por defeitos, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN, visando facilitar uma análise comparativa.

Para amostra com 1×10^{17} N/cm² (espectro em cinza) é observado apenas a emissão associada à defeitos. Este resultado obtido por PL está coerente com os resultados RBS apresentados na seção anterior, onde observamos que a formação da GaN-layer ocorre a partir de 2×10^{17} N/cm². Na fluência de 1×10^{17} N/cm² obtemos preferencialmente desordem do sistema.

Com relação ao comportamento das bandas associadas à defeitos (comparando *B1* e *B2* entre si) observamos que a banda *B1* é predominantemente majoritária, principalmente no caso com 4×10^{17} N/cm², porém, a banda *B2* aumenta em relação à *B1* à medida que a fluência diminui até 1×10^{17} N/cm². Isso parece indicar que a banda *B2* pode ter sua origem na recombinação de *éxcitons* [72], conforme possibilidade discutida na seção 3.1.4, partindo-se do pressuposto de que a ocorrência de *éxcitons* demanda pela existência de regiões de melhor cristalinidade.

Conclui-se assim que, de modo geral, o estudo utilizando espectroscopia de Fotoluminescência corrobora muito bem com os resultados TEM obtidos para a amostra com 3×10^{17} N/cm², como também com os resultados de RBS e RBS/C.

3.1.7 Influência da temperatura de implantação com $\phi = 3 \times 10^{17}$ N/cm²

Nesta seção apresentamos os efeitos da condição de temperatura da amostra durante a implantação de N em Si₃N₄/GaAs. Estudamos as propriedades ópticas e estruturais de amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm² às temperaturas de 350 °C, 450°C (mesma temperatura de implantação das amostras analisadas por TEM na seção 3.1.2) e 550 °C, durante a implantação. Estas amostras foram posteriormente recozidas à 850 °C/5min em fluxo de N₂ (2,5 Nl/min), seguido de *etching* com H₃PO₄, respectivamente. As mesmas configurações experimentais juntamente com as mesmas considerações teóricas efetuadas sobre as medidas e análises PL nas seções 3.1.4 e 3.1.6 são também aqui reconsideradas.

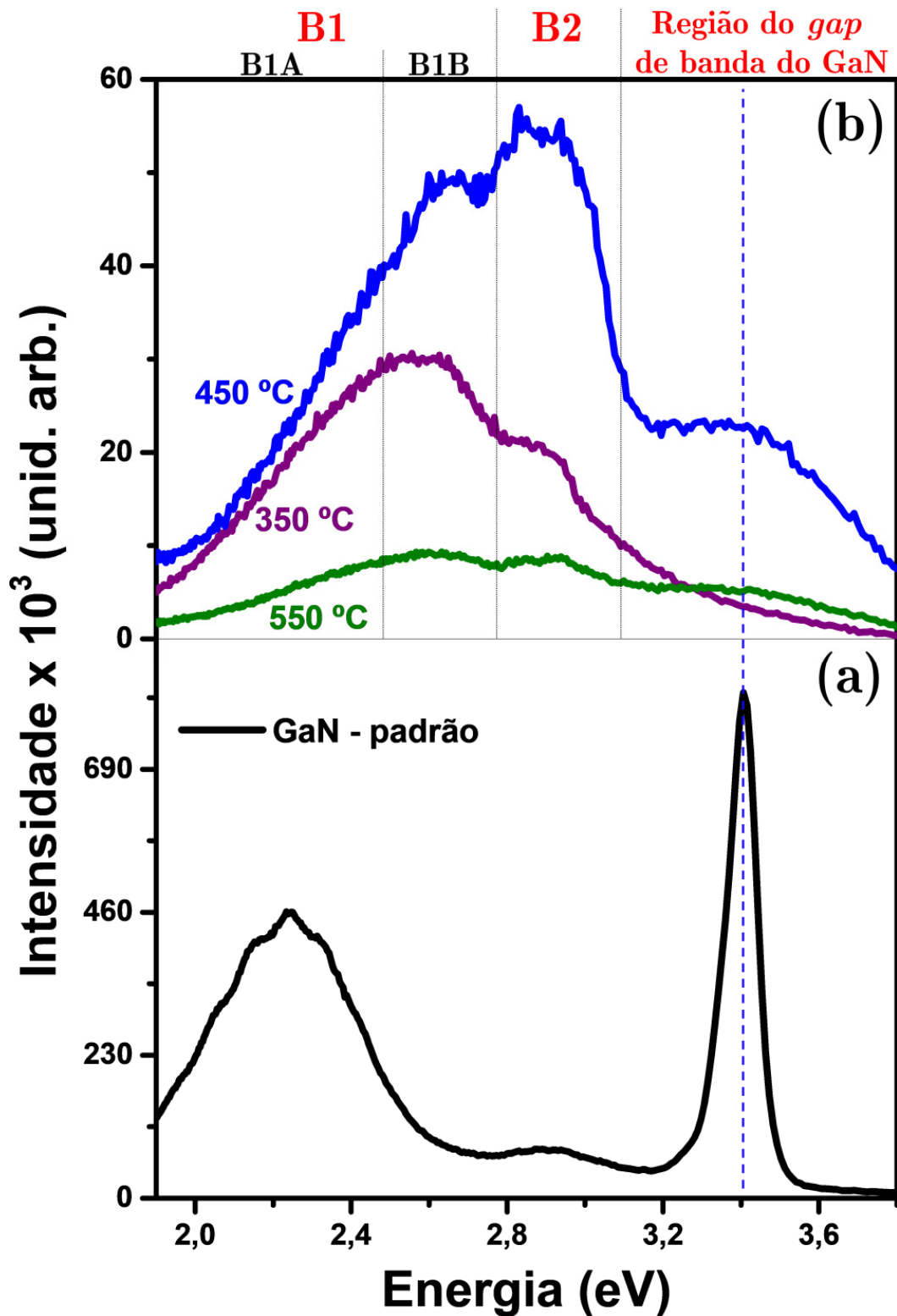


Figura 40 – Espectros PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos a medida do GaN referência. Em (b) temos os espectros PL das amostras implantadas com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ à 350 °C, 450 °C e 550 °C durante a implantação e posteriormente recozidas à 850 °C/5min, respectivamente. Denotamos por B1 (que se divide em B1A e B1B) e B2 regiões de bandas de emissão por defeitos, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN.

A Figura 40 (a) mostra o espectro obtido da amostra referência, enquanto a Figura 40 (b) mostra os espectros obtidos das amostras após recozimento à 850 °C/5min. A região de defeitos para amostra implantada à 550 °C (em verde) possui quase a mesma importância no espectro que à região de emissão banda-banda, enquanto que para a amostra implantada à 450 °C é a emissão devido à região de defeitos. As bandas *B1* e *B2* predominam sobre o *gap* de banda, apesar da razão das emissões [(região do *gap* de banda)/(defeitos)] ser maior para amostra implantada à 550 °C. A amostra implantada à 450 °C apresenta uma maior intensidade global de emissão espectral, aproximadamente 6 vezes mais intensa, inclusive na região de emissão do *gap* de banda. Observamos que a amostra implantada à 350 °C praticamente apresenta apenas emissão por defeitos e quase nenhuma na região do *gap* de banda.

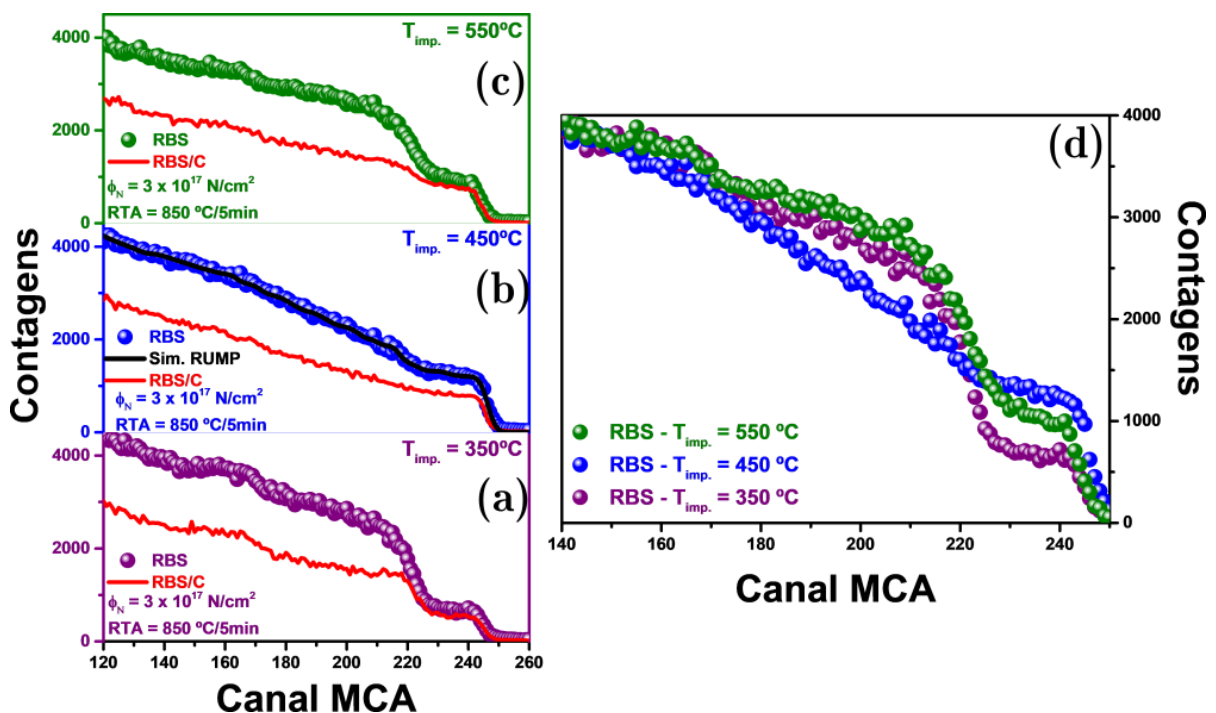


Figura 41 – Medidas RBS e RBS/C das amostras implantadas com $3 \times 10^{17} N/cm^2$ à 350 °C (a), 450 °C (b) e 550 °C (c) durante a implantação e, posteriormente recozidas à 850 °C/5min em ambiente de N_2 (2,5 Nl/min), respectivamente. Em (a), (b) e (c), temos os espectros RBS (em roxo, azul e verde) e suas respectivas medidas RBS/C em vermelho. Os espectros em (b) são aqueles já demonstrados na Figura 34, reapresentados para novas discussões no decorrer texto. Em (d) apresentamos todos os espectros RBS em um único gráfico.

No que diz respeito à qualidade estrutural das amostras, apresentamos nas Figuras 41 (a), (b) e (c) medidas de RBS (em roxo, azul e verde) com seus espectros RBS/C (em vermelho) das amostras implantadas nas temperaturas de 350 °C, 450 °C (mesmos espectros da Figura 34) e 550 °C, respectivamente. Em um aspecto geral podemos observar que a temperatura de implantação é muito importante na síntese, uma vez que está evidente que apenas a amostra implantada à 450 °C apresenta canalização na região da GaN-layer, i. e., contagens substancialmente mais baixas na medida de RBS/C. A partir dos espectros RBS/C (em vermelho) das Figuras 41 (a), (b) e (c), vemos que à 350 °C e 550 °C temos um baixo percentual de canalização. Porém, as análises PL para estas amostras (Figura 40), principalmente para a amostra implantada à 550 °C, exibem emissão característica na região do *gap* de banda do GaN, indicando que houve formação de GaN. Isso indica que a estrutura formada sobre a matriz GaAs para as temperaturas de 350 °C e 550 °C podem ter um caráter amorfo ou policristalino.

A temperatura de implantação de 450 °C foi mais adequada também para produzir uma amostra mais perto da estequiometria. Para observar isso, podemos comparar os espectros de RBS, como apresentado na Figura 41 (d). Nesta figura, vamos nos referenciar ao espectro da amostra implantada à 450 °C (em azul) para qual foi feito um estudo por simulação RUMP (apresentado na seção 3.1.3 com auxílio da Figura 34, pg. 98) que demonstrou uma camada de composição $\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{1,90}$. A região do espectro correspondente a GaN-layer sintetizada é o degrau definido entre os canais ~ 225 a 250. Um aumento de concentração de N na GaN-layer se manifestou por uma redução na altura desse degrau. Portanto, percebe-se que tanto a amostra implantada à 350 °C como a implantada à 550 °C, resulta em camadas com composição ainda mais ricas em N do que verificado à 450 °C, que já apresenta N em excesso.

Constata-se assim, que a temperatura de implantação mais adequada a partir dos nossos estudos, é a temperatura de implantação à 450 °C. A região do *gap* de banda (~ 3,4 eV) foi devidamente mais intenso para esta amostra em relação às demais.

3.1.8 Efeitos da temperatura do RTA na síntese com 3×10^{17} N/cm² à 450 °C durante a implantação

Apresentamos o estudo dos efeitos da temperatura do RTA nas propriedades ópticas e estruturais das amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm² à 450°C durante a implantação, utilizando as técnicas de RBS, RBS/C e PL. As amostras como-implantadas foram recozidas à 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 1000 °C durante 5 minutos em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min), respectivamente. As mesmas configurações experimentais juntamente com as análises teóricas efetuadas sobre as medidas e análises PL discutidas nos tópicos anteriores também são reconsiderados neste novo estudo. As amostras utilizadas para as medidas PL não passaram pela etapa de *etching* [ver Figura 21 (c)], enquanto que para as medidas RBS e RBS/C as amostras passaram por *etching* com H₃PO₄.

A Figura 42 (b) mostra os espectros obtidos das amostras implantadas e recozidas à 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 1000 °C durante 5 min. Observamos que a emissão PL é praticamente idêntica para os recozimentos à 550 °C, 650 °C e 750 °C, onde está presente uma emissão na região do *gap* de banda do GaN (~ 3,4 eV) para todos esses recozimentos. No entanto, para os recozimentos acima de 850 °C a situação começa a mudar, onde a região de defeitos toma uma maior intensidade. Conforme considerado ao final da seção 3.1.4, esse aumento na região de defeitos foi de fato a assinatura óptica da formação da GaN-layer. No que se refere a temperatura de 1000 °C, a emissão PL parece indicar uma degradação substancial da amostra, possivelmente por uma volatilização excessiva de As, devido a temperatura exageradamente alta para o substrato GaAs. No entanto, mesmo para esta amostra, se observa emissão na região do pico característico do *gap* de banda (~ 3,4 eV), sendo mais evidente a presença das bandas *B1* e *B2*, ambas com grande alargamento, o que parece estar associado a uma degradação estrutural.

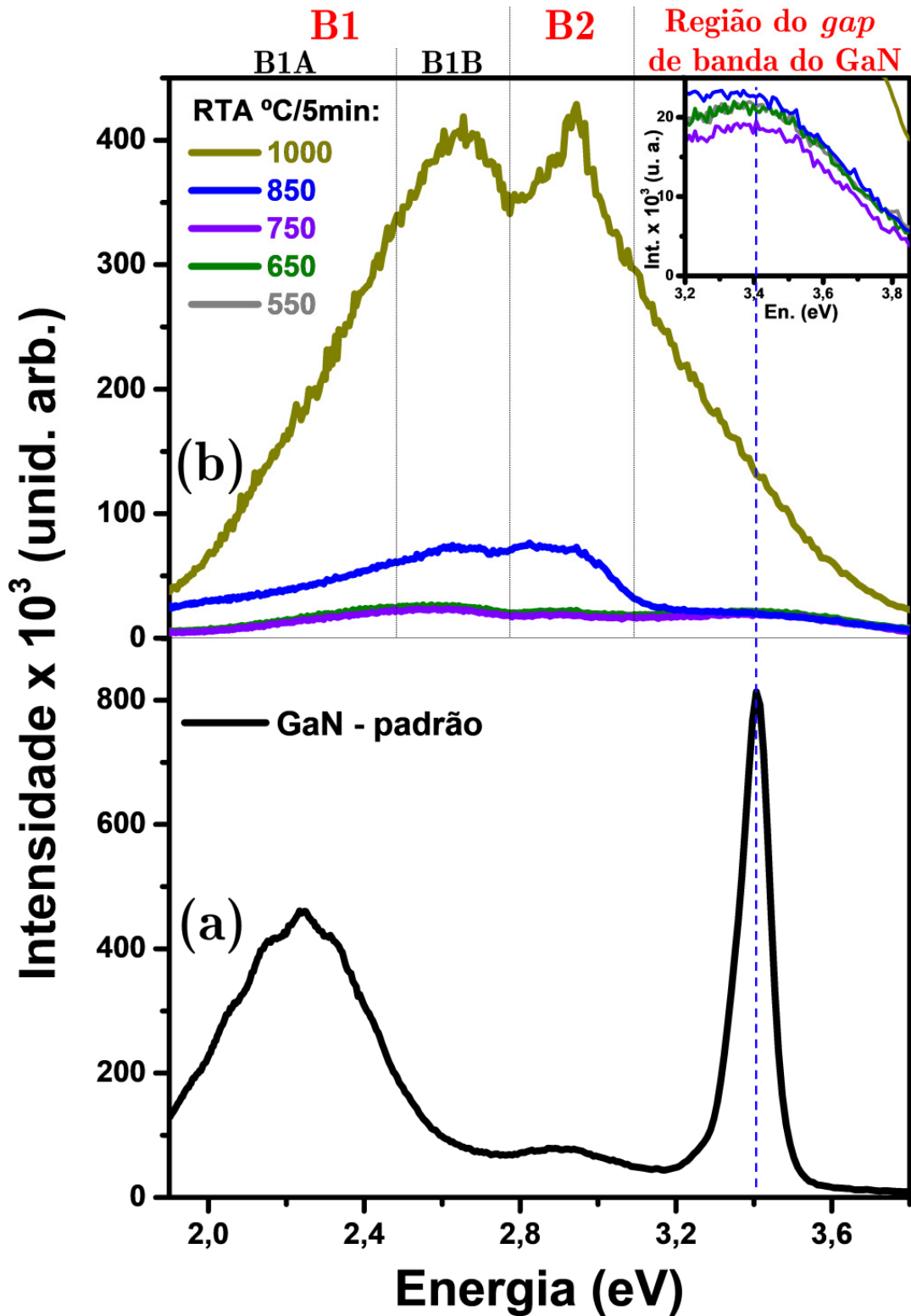


Figura 42 – Medidas PL das amostras implantadas e recozidas. Em (a) temos a medida do GaN referência. Em (b) temos os espectros das amostras com RTA à 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 1000 °C durante 5 minutos (em cinza, verde, lilás, azul e amarelo) em fluxo de N_2 (2,5 Nl/min). Não foi realizado *etching* nas amostras. Inserimos em (b) um gráfico da região dos espectros entre 3,2 e 3,8 eV para melhor visualização.

Contextualiza-se, portanto, que na Figura 42 (b) as propriedades fotoluminescentes parecem permanecer constantes nas temperaturas de 550 °C, 650 °C e 750 °C, apresentando comportamentos distintos a partir de 850 °C. O fato dos recozimentos serem realizados com a capa de Si₃N₄ presente (sem *etching*), possivelmente protege a superfície da amostra quanto à uma volatilização de As somente até 750 °C.

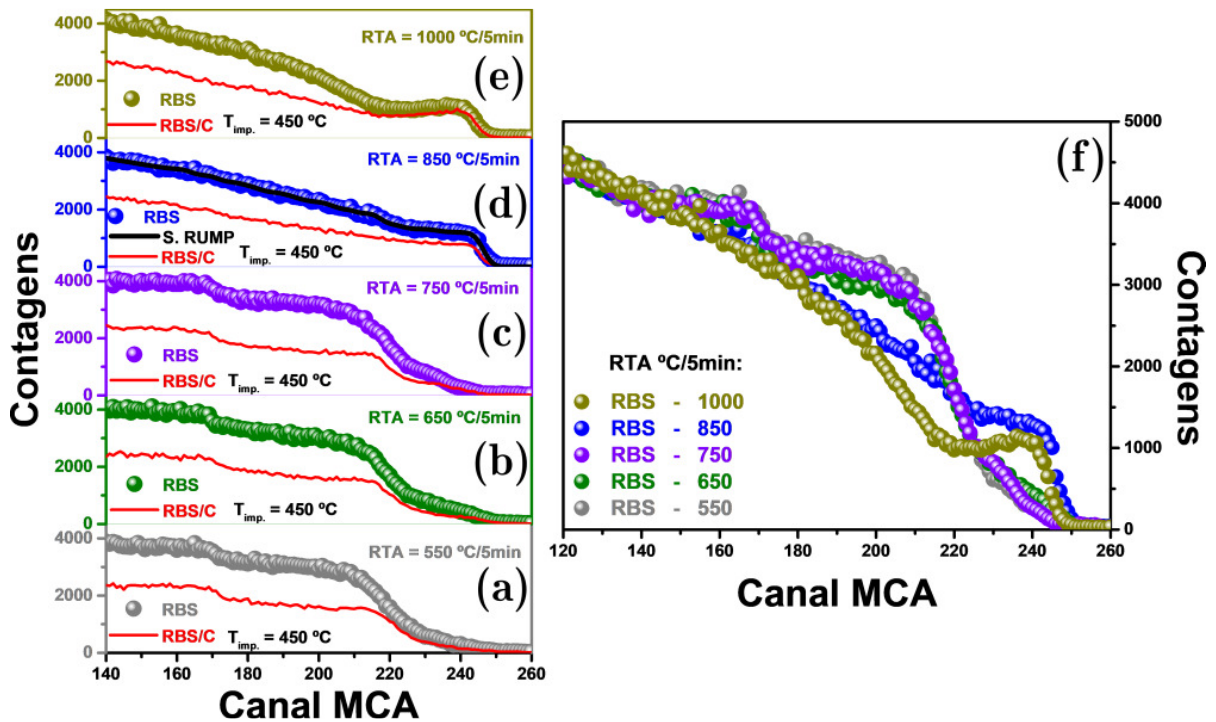


Figura 43 – Medidas RBS e RBS/C das amostras implantadas com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ à 450 °C durante a implantação e, posteriormente tratadas termicamente por RTA à 550 (a), 650 (b), 750 (c), 850 (d) e 1000 (e) °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min), seguido de *etching* com H₃PO₄, respectivamente. Em (a), (b), (c), (d) e (e) os espectros em vermelho representam as respectivas medidas de RBS/C. Os espectros em (d) são aqueles já demonstrados na Figura 34, reapresentados para novas discussões no decorrer do texto. Em (f) temos todos os espectros RBS em um único gráfico.

A Figura 43 mostra os espectros RBS (em cinza, verde, lilás, azul e amarelo) e suas respectivas medidas RBS/C (em vermelho) das amostras estudadas na Figura 42 (b). Lembrando que para o estudo RBS as amostras passaram por *etching* com H₃PO₄. Podemos observar através das medidas de RBS uma notória modificação na superfície das amostras (~ canal 220 a 250). Analogamente ao comportamento dos resultados PL,

os espectros são semelhantes até a temperatura de 750 °C. Somente para a temperatura de 850 °C temos a definição do degrau que caracteriza a formação da GaN-*layer*. Na Figura 43 (f) comparamos todas as medidas de RBS em um único gráfico, ficando mais evidente a modificação. O espectro da amostra recozida à 850 °C (em azul), já foi discutido na seção 3.1.3 e agora é reapresentado, sendo neste que foram feitas as análises RUMP, como também é o que apresenta maior efeito de canalização. No entanto, ao que tudo indica, o recozimento à 1000 °C também resultou na formação da GaN-*layer*, porém, com uma degradação da mesma. Nela podemos ter um policristal ou cristais embebidos em um amorfo, ou seja, à 1000 °C obtêm-se a formação da GaN-*layer* com maior concentração de defeitos, como de fato demonstrado pelo aumento das bandas B1 e B2 e pelo fato dessa camada apresentar nenhum grau de canalização [ver Figura 43 (e)]. Um comportamento análogo ao da amostra tratada à 1000 °C também foi observado nos espectros PL da amostra com 4×10^{17} N/cm² [ver Figura 39 (b)] e da amostra com pré-implantação com He [estudo apresentado mais adiante na seção 3.2 - ver Figura 50 associada à Figura 53 (b)], onde obtemos formação da GaN-*layer* porém sem evidências de algum grau de cristalinidade como aquela observada pela medida de RBS/C para amostra da Figura 43 (f). À 550 °C, 650 °C, 750 °C provavelmente obtemos o sinal PL dos centros de nucleação de GaN (tendendo à formação da GaN-*layer*) similarmente ao comportamento obtido para amostra no estado como-implantado, cujo espectro PL associado foi demonstrado na Figura 35 (b).

3.2 GaN-*layer* por implantação de N em GaAs pré-implantado com Hélio

Nesta seção apresentamos os procedimentos experimentais e os resultados dos estudos de caracterização da síntese de GaN-*layer* por implantação de N em GaAs pré-implantado com Hélio (He).

3.2.1 Procedimentos experimentais

Foi verificado anteriormente que bolhas de He pressurizadas no interior de um substrato de Si usado para o crescimento epitaxial de GaN por MOCVD [sistema do tipo GaN/AlN/Si, onde o Nitreto de Alumínio (AlN) é uma camada *buffer*], viabiliza a formação de GaN com melhor qualidade cristalina [73]. Resumidamente, uma das principais motivações da referida pesquisa era diminuir as discordâncias geradas na interface (AlN/Si) direcionando-as, tanto quanto possível, para a superfície das bolhas no substrato de Si em vez de cruzarem o GaN para chegar a sua superfície. Basicamente, os campos de tensão oriundos da formação das bolhas de He, direcionam as discordâncias geradas na interface para o substrato de Si, assim melhorando a qualidade cristalina da camada de GaN crescida. Nesta mesma vertente, nosso grupo de pesquisa têm estudado a possibilidade em aprimorar a técnica para maior eficiência ao seu uso [20, 74, 75]. Neste contexto, em nosso trabalho também utilizamos o sistema de bolhas de Hélio pressurizadas para avaliar a síntese de GaN-*layer* por implantação de N em GaAs pré-implantado com He.

Na síntese foram utilizadas *wafers* de GaAs (001) semi-isolantes, as quais passaram pelo mesmo protocolo descrito na seção 3.1: limpeza das *wafers* em tricloroetileno, acetona e propanol [20]; deposição de ~ 125 nm de Si_3N_4 sobre GaAs.

Foi utilizado praticamente o mesmo processo de implantação descrito pela Figura 21, com um diferencial em que neste novo estudo foi utilizado uma pré-implantação com He no sistema $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$. A implantação de He foi feita através da camada de Si_3N_4 .

Antes das implantações com He e, sequencialmente N, também foram realizados estudos utilizando o programa computacional SRIM [70]. Um esquema destinado a representar pictoricamente os perfis de implantação na estrutura $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$, bem como o processo de síntese, é demonstrado na Figura 44. Como observado no esquema [Figura 44 (a)], o alcance médio projetado de uma implantação de 1×10^{16} He/cm² com

energia de 75 keV corresponde à ~ 410 nm. Efetuada a pré-implantação com He, a sequência do processo de síntese se torna análoga àquela estudada na seção 3.1, onde os estudos através de simulações SRIM demonstraram que à 50 keV o pico de implantação de N na interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ possui alcance médio de ~ 116 nm em relação à superfície, com dispersão lateral de ~ 75 nm, assim, rerepresentados na Figura 44 (b).

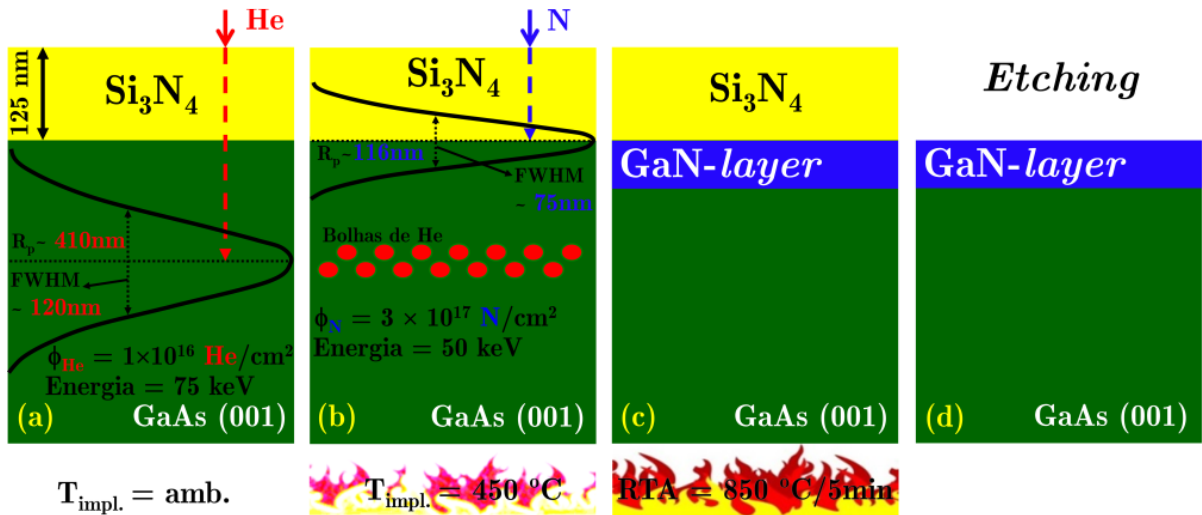


Figura 44 – Esquema apresentando o processo de síntese da GaN-layer por implantação de N em GaAs pré-implantado com He. Em (a) e (b) temos o perfis de implantação com os resultados obtidos a partir da simulação SRIM [70] utilizando He e conseguinte N, respectivamente. Em (c) indicamos a região da síntese da GaN-layer após RTA à 850 °C/5min sob fluxo de N_2 (2,5 Nl/min). Em (d) temos a região da camada sintetizada e exposta à superfície após a remoção da camada de sacrifício utilizando *etching* químico com solução de H_3PO_4 .

Comparando a Figura 44 (a) com a Figura 44 (b), observamos que a distribuição média dos íons de He está à 285 nm da interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$, ou seja, em torno da interface onde ocorrerá a formação da GaN-layer após tratamento térmico, como representado na Figura 44 (c). Nas seções 3.2.2 e 3.2.3 demonstraremos que a região de síntese da GaN-layer é de ~ 120 nm (abaixo da interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$). Assim, verificamos que a formação das bolhas de He ocorreu à 165 nm distante da região onde é sintetizada a estrutura de GaN. Comparando estes estudos prévios com os estudos anteriores relacionados ao sistema GaN/AlN/Si [73], estamos em proximidade ao

melhor resultado reportado no caso da referência [73], i. e., ~ 130 nm de distanciamento das bolhas de He da interface GaN/AlN.

A implantação com He foi feita à temperatura ambiente enquanto a implantação com N foi feita com o sistema Si₃N₄/GaAs pré-implantado com He mantido à temperatura de 450 °C. Após a implantação de N as amostras passaram por tratamento térmico à temperatura de 850 °C em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min) durante 5 minutos. O sistema Si₃N₄/GaN/GaAs [Figura 44 (c)] passou por *etching* químico com solução de H₃PO₄ visando expor a estrutura de GaN à superfície [Figura 44 (d)].

3.2.2 Caracterização por TEM

Na Figura 45 mostramos imagens TEM em vista transversal da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² à 450 °C durante implantação em Si₃N₄/GaAs pré-implantado com (as etapas da síntese estão dispostas esquematicamente na Figura 44). As imagens foram obtidas na condição de dois feixes com o feixe difratado pelos planos {220} da estrutura GaAs. A cabeça de seta indica a superfície da amostra. Observamos claramente na Figura 45 (a) a camada de Si₃N₄ sobre o substrato GaAs, que está severamente deformada. A Figura 45 (b) é uma imagem DF 220 obtida nas mesmas condições de feixe da Figura 45 (a) (e na mesma área), assim mostrando mais detalhes da região correspondente à matriz GaAs. A Figura 45 (c) representa uma região magnificada da Figura 45 (a). Nela observamos regiões distintas, denominadas, 1, 2, 2B e 3, configurando uma estrutura de camadas, provenientes da implantação de N naquela região. Verifica-se na região 2 (abrangente desde a linha tracejada em branco até a linha tracejada em preto) um contraste típico de bolhas (indicado pelas setas em preto). A Figura 45 (d) foi obtida em modo *underfocus* visando melhor contraste e visualização das bolhas. Diferentemente do observado no caso sem pré-implantação com He (seção 3.1), agora as bolhas estão formadas principalmente na camada de Si₃N₄,

correspondendo a ~ 40 nm acima da interface. Essas bolhas formaram-se junto ao perfil da distribuição de N implantado {conforme simulação SRIM [70] – ver Figura 44 (b)} e, deste modo, assume-se que o conteúdo das bolhas é Nitrogênio. Para esta conclusão também se tomou como base e semelhança o caso da implantação sem pré-implantação com He, discutido na seção 3.1. Ainda em relação ao estudo anterior, fica evidente o surgimento de uma camada adicional dentro do Si_3N_4 junto à interface com o GaAs. Denominaremos esta camada adicional de $2B$. Esta camada aparenta ser uma imensa “bolha” de N (podendo conter As) possivelmente formada pela coalescência de bolhas menores. A linha imaginária não uniforme sobre a camada $2B$ seria a superfície dessa imensa bolha. Observa-se que a camada 3 de agora, corresponde a camada 4 do caso sem pré-implantação de He. A camada 3 das Figuras 23 (a) e (c), aqui não existe, pois agora não temos um GaAs amorfizado com bolhas de N. Outra observação é que aqui precisamos definir uma outra região 4 como uma região adicional dentro do substrato GaAs, que contém inclusões planares de He dentro do substrato. Percebe-se assim, que as bolhas de He se formaram à 450°C , ou seja, durante a implantação de N à quente. Por isso o efeito do campo de tensão gerado por elas em seu entorno já é percebido. É provável que o campo de tensão das bolhas de He tenham forçado a difusão de N implantado no lado do GaAs para o lado do Si_3N_4 , vindo a formar grandes bolsões de N (camada $2B$) e a extinção da camada de GaAs amorfa e com bolhas de N [antiga camada 3 da Figura 22(a)]. A capa pode ter sofrido maior degradação devido às sucessivas implantações (He e N) ou pela presença de um grande campo de tensão gerado pela pressurização das bolhas de He dentro do substrato, pois apenas com a implantação de N a degradação não ocorre na mesma intensidade (uma discussão mais rica em detalhes está descrita na seção 3.1). Para nós, a última possibilidade seria mais provável.

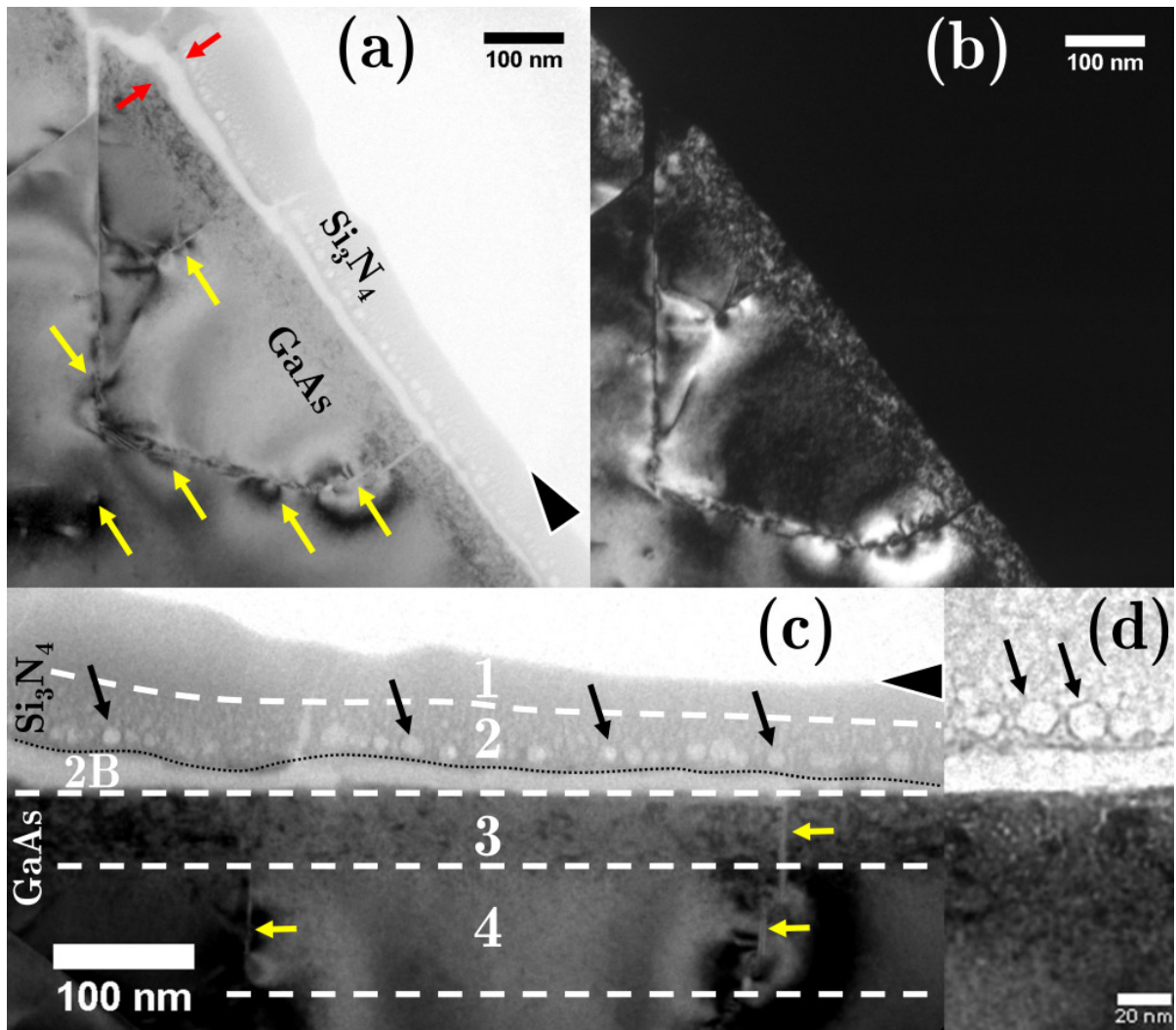


Figura 45 – Imagens TEM da amostra como-implantada. Em (a) temos uma imagem BF 220: setas em amarelo indicam os campos de tensão provenientes das bolhas de He; setas em vermelho indicam o deslocamento da camada de Si_3N_4 do substrato GaAs. Em (b) temos uma imagem DF 220. Em (c) mostramos uma região magnificada da imagem disposta em (a): setas em amarelo indicam os defeitos planares provenientes das bolhas de He no substrato GaAs; setas em preto indicam um contraste típico de bolhas na região da capa de Si_3N_4 . Em (d) apresentamos uma micrografia mais magnificada em relação à (c) da região interfacial e em modo *underfocus*, destacando o contraste das bolhas de N (indicadas por setas em preto) situadas na camada de Si_3N_4 . As cabeças de seta em (a) e (c) indicam a superfície da amostra.

Na Figura (45), na região 4, já dentro da matriz GaAs, é notória a presença de defeitos planares estendidos, causados pela presença das bolhas de He [indicado pelas setas amarelas nas Figuras 45 (a) e (c)], seguido por campos de tensão ao redor dos mesmos. A região de formação das bolhas de He corrobora os resultados almejados a

partir dos estudos teóricos utilizando o programa SRIM [70], como disposto no esquema da Figura 44 (a). Identificamos estes defeitos como sendo devido a inclusões planares de He super pressurizadas. Algumas destas bolhas planares de He chegam até a interface da mostra, como indicado pelas setas em amarelo na Figura 45 (c). Este comportamento das bolhas de He é bastante similar ao encontrado em estudos realizados anteriormente [73, 74].

Na Figura 46 apresentamos imagens de microscopia óptica obtidas em *plan-view* [vista normal à superfície da amostra, representada pelo esquema da Figura 44 (b)] da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² à 450 °C durante implantação em Si₃N₄/GaAs pré-implantado com 1×10^{16} He/cm². Diretamente observamos um aspecto não uniforme da superfície da amostra, evidenciando diferentes contrastes com várias formas geométricas aproximadamente circulares. Podemos interpretar estas formas como sendo a formação de bolhas infladas. Destacamos em sequência numérica algumas destas bolhas distintas. Na Figura 46 (a), em 1, 2 e 3 temos uma sobreposição de bolhas. Nas Figuras 46 (b) e (c) em 4, 5, 6 e 7 percebe-se um contraste que sugere uma liberação parcial do gás presente nas bolhas, o que as levou a desinflar.

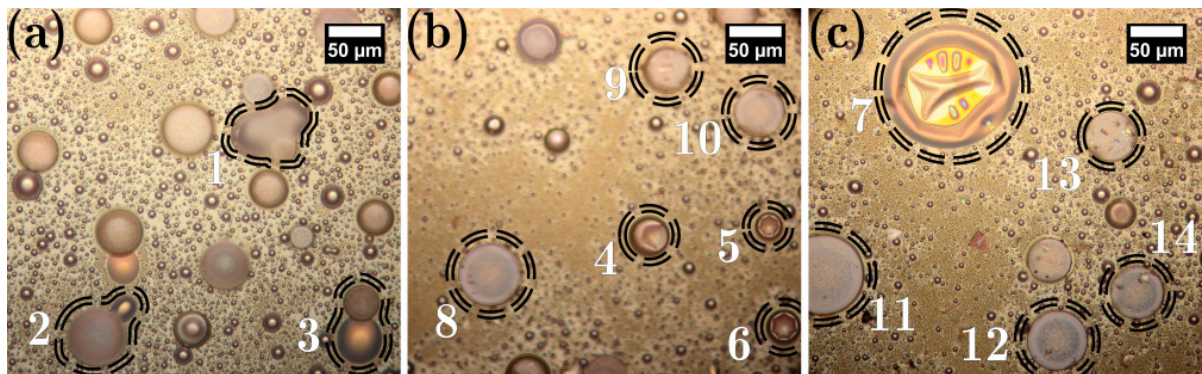


Figura 46 – Imagens de microscopia óptica obtidas em *plan-view* da amostra como-implantada. Em (a) mostramos na região destacada em 1, 2 e 3, a junção de bolhas infladas, enquanto que 4, 5, 6 e 7, sugerem que algum N foi liberado para o meio, por conseguinte houve a degradação da camada de sacrifício (mostrado com mais detalhes em 7). Em (b): em 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14, indicamos as bolhas cujo material foi totalmente liberado, porém não houve a permanência da capa de Si₃N₄.

É possível ainda que o conteúdo das bolhas da Figura 46 seja constituído por uma mistura de N e As; mas, espera-se uma maior concentração de N. A diferença nos contrastes nos faz acreditar ainda em um terceiro tipo de situação, representada pelos números 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14, onde teria ocorrido a total liberação de As e N seguido de total degradação da camada de Si_3N_4 .

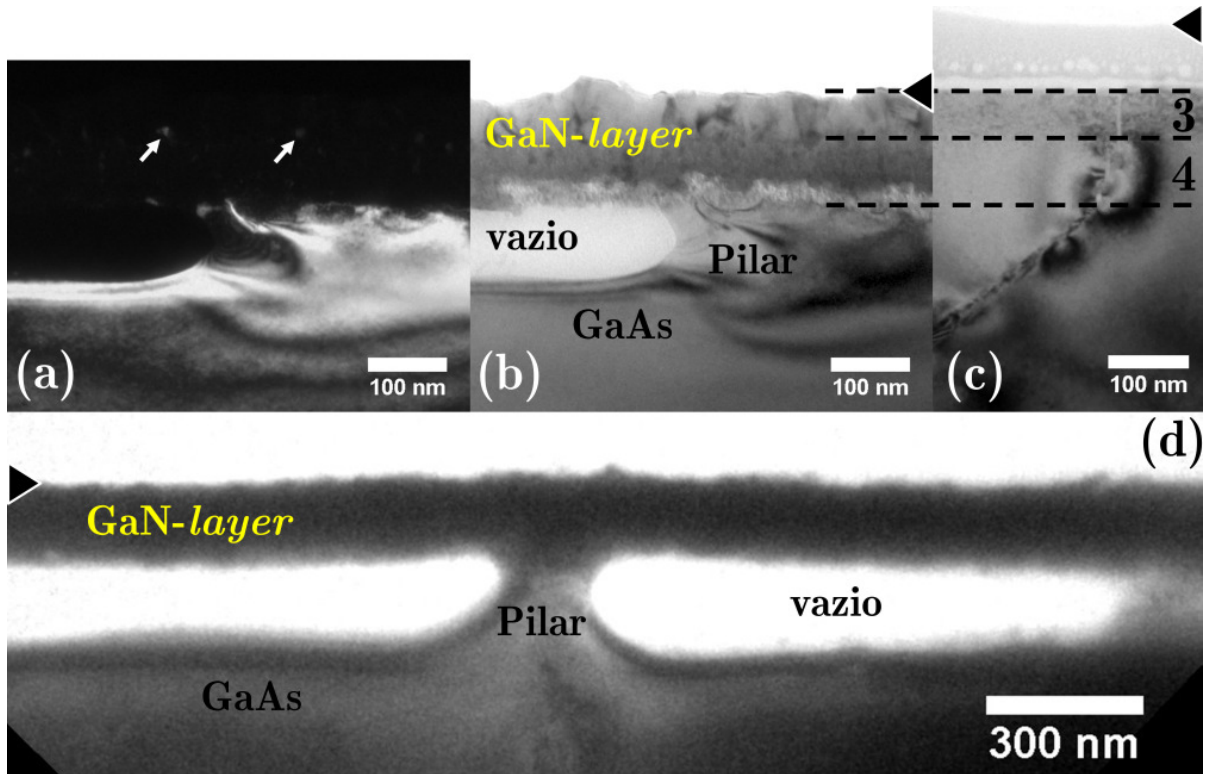


Figura 47 - Imagens TEM em vista transversal da amostra como-implantada e recozida à 850 °C/5min em fluxo de N_2 (2,5 Nl/min). Em (a) temos uma imagem DF 220. As setas indicam inclusões de GaAs na região da GaN-layer. Em (b) temos uma imagem BF 220. Em (c) temos uma região da amostra como-implantada [Figura 45 (a)] magnificada, mostrando a interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$. A região 3 é onde foi implantado grande parte de N e a região 4 representa o término do perfil de implantação de N, seguindo para o substrato GaAs. Em (d) mostramos uma ampla micrografia em baixa magnificação detalhando a região de vazios, “pilares” e a GaN-layer. As cabeças de seta em (b), (c) e (d) indicam a superfície da amostra.

Apresentamos na Figura 47, imagens TEM em vista transversal da amostra implantada com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ (à 450 °C), em $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ pré-implantado com $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ (temp. amb.), e recozida à 850 °C/5min em fluxo de N_2 (2,5 Nl/min). A Figura 47 (a) é uma imagem DF 220 obtida na condição de dois feixes com o feixe

difratado pelos planos {220} da estrutura GaAs. Na Figura 47 (b) temos uma micrografia BF 220 obtida nas mesmas condições de feixe da medida (a). A Figura 47 (c) representa uma região magnificada da amostra como implantada [Figura 45 (a)] reapresentada aqui para comparação. Depois do recozimento, as regiões 3 e 4 da amostra como-implantada se transformaram em uma única camada, como indicado pelas linhas tracejadas que se estendem da Figura 47 (c) para Figura 47 (b). Nota-se que na região 4 está o final do perfil de implantação de N [ver Figura 21 (b)]. Além disso, na região 4 também se formaram algumas bolhas planares de He. No entanto, bolhas e defeitos estendidos por elas gerados são observados até em maiores profundidades da amostra (~ 470 nm).

Uma alternância de regiões de vazio e de substrato GaAs são claramente observados na Figura 47 (d). Basicamente, estes vazios foram formados no substrato, abaixo da região 4 [ver Figura 47 (c)]. Na Figura 47 (d) é evidente que a camada fica sustentada pelos “pilares” entre os vazios. Este caso é bastante semelhante à situação discutida nas Figuras 23 (a) e (c), onde foi verificado que os vazios se formaram devido à migração dos átomos de Ga do substrato para a síntese da GaN-*layer*.

A Figura 48 mostra os resultados TEM/EDS em vista transversal da amostra recozida à 850 °C/5min pós-implantações (mesma amostra da Figura 47). Observa-se na Figura 48 (a) que existe uma camada residual de Si₃N₄ que resistiu ao recozimento à 850 °C. Porém, também verificamos que mesmo após o recozimento também existem regiões com esta camada de sacrifício ausente [Figura 47 (b) e (d)].

Espectros de EDS relacionados à amostra implantada e recozida à 850 °C/5min foram obtidos e encontram-se nas Figuras 48 (b)-(e). Os espectros dispostos nas Figuras 48 (d) e (e) representam as medidas de EDS obtidas na GaN-*layer* e no substrato GaAs, respectivamente, e os círculos tracejados na imagem [Figura 47 (a)] indicam as áreas analisadas. Pode-se observar que a concentração de As diminui praticamente à zero na GaN-*layer* sintetizada [Figura 48 (d)], enquanto que a concentração de Ga apresenta intensidade espectral semelhante e ligeiramente maior que a medida de EDS referente

ao substrato GaAs [Figura 48 (e)]. Assim, indicando que os átomos de As foram quase totalmente substituídos por átomos de N durante o recozimento. Além disso, verifica-se através da Figura 48 (c) que em algumas regiões da amostra, abaixo da região de síntese de GaN, ainda permanece uma fina camada amorfa de GaAs residual (ou, liga GaAsN), visto pela baixa intensidade do espectro EDS.

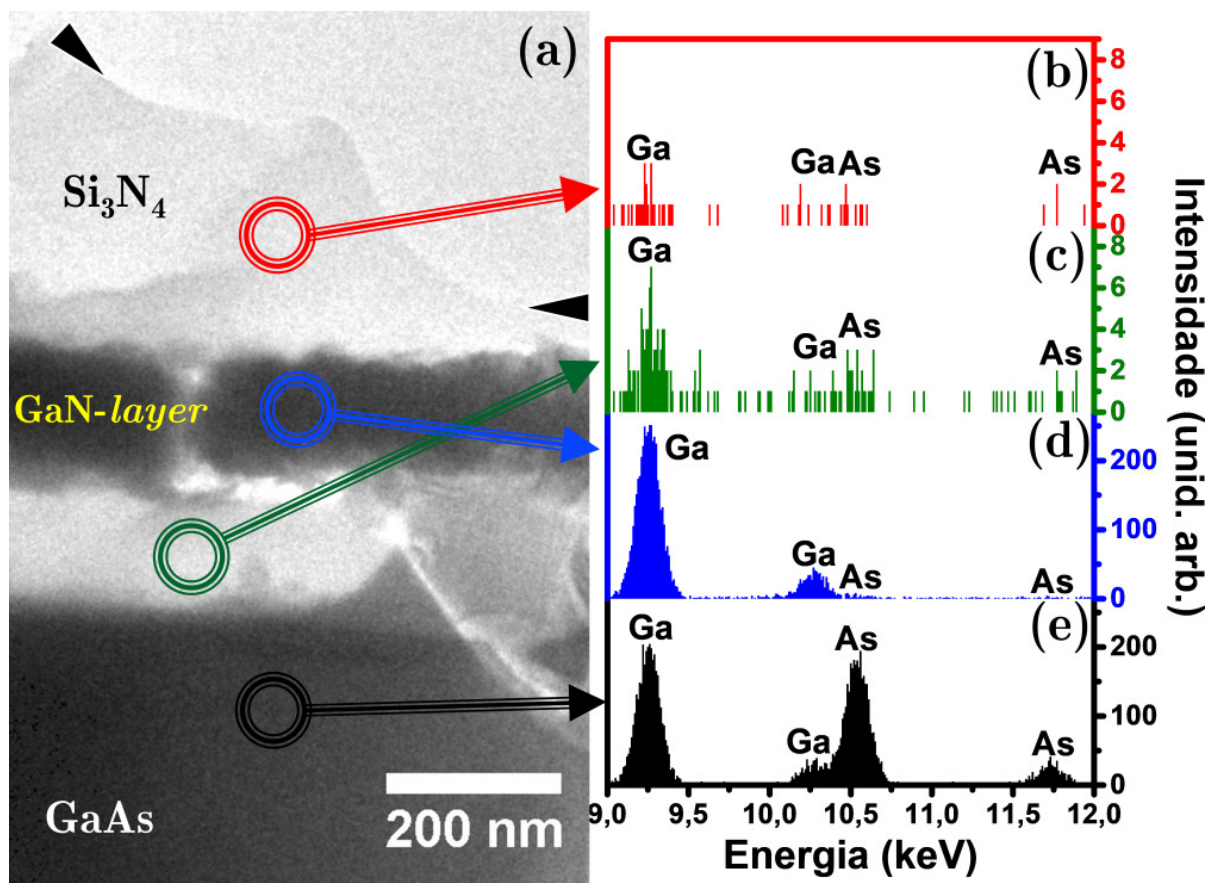


Figura 48 – Em (a) temos uma imagem TEM em vista transversal de uma amostra implantada e recozida à 850 °C/5min; (b), (c), (d) e (e) são medidas EDS realizadas sobre as regiões indicadas pelos círculos contínuos, respectivamente. As cabeças de seta em (a) indicam a superfície da amostra em (a).

Através da análise de medidas SAED caracterizamos as estruturas de GaN sintetizadas relacionando-as com o substrato GaAs. Para esta finalidade o padrão SAED apresentado na Figura 49 foi obtido com o feixe de elétrons incidindo sobre a região da interface GaN-layer/“pilar” [ver Figura 47 (d)]. A imagem foi calibrada a

Fica evidente na Figura 49 que alguns pontos de difração, que não são do GaAs cúbico, encontram-se sobre, ou muito próximos, aos anéis tracejados. Assim, conseguimos demonstrar, que cristais de GaN hexagonal (α -GaN) compõem a GaN-layer sintetizada. Entretanto, também encontramos um padrão SAED correspondente à uma estrutura cúbica do GaN. Os círculos em azul representam os cálculos teóricos para o padrão GaN em sua fase cúbica, porém com parâmetro de rede de $(0,42 \pm 0,01)$ nm, sendo significativamente inferior ao encontrado na literatura (0,45 nm) [76]. Isso demonstra uma relação de epitaxia com as fases cúbicas das estruturas GaN e GaAs alinhadas.

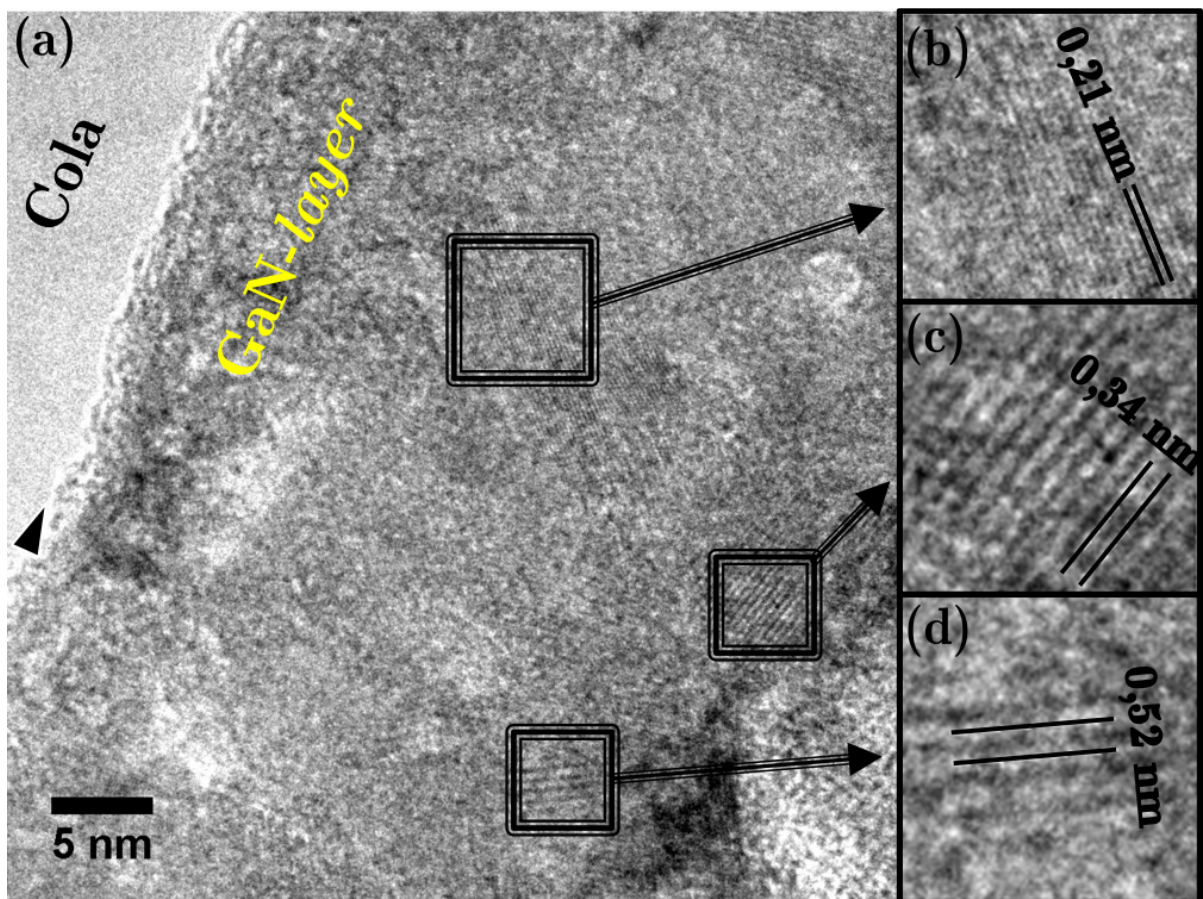


Figura 50 – Micrografia HRTEM obtida da região da GaN-layer, revelando estruturas de GaN embebidas em um meio amorfo. Em (a), (b) e (c) indicamos a indexação das distâncias interplanares de algumas estruturas.

A Figura 50 (a) é uma imagem HRTEM obtida da região correspondente ao topo da GaN-*layer* sintetizada. Em um primeiro aspecto, identificamos a formação de estruturas embebidas em um meio amorfo, o que corrobora com o comportamento policristalino observado na medida SAED (Figura 49). Algumas destas estruturas foram destacadas e ampliadas, e assim disponíveis pelas Figuras 50 (b), (c) e (d). Um procedimento foi realizado para a calibração da imagem a partir do substrato GaAs.

Na Figura 50 (b) mostramos as distâncias interplanares com $d_{hkl} = 0,21$ nm, caracterizadas como sendo os planos {200} da estrutura cúbica do GaN com parâmetro de rede de $(0,42 \pm 0,01)$ nm, em acordo com as análises SAED (Figura 49) para este sistema. A Figura 50 (c) exhibe um franjamento com $d_{hkl} = 0,34$ nm, que é uma região de GaAs remanescente e bastante estressada, haja visto que para os planos {111} do GaAs temos $d_{hkl} = 0,33$ nm. As setas na Figura 47 (a) indicam possíveis inclusões de GaAs na GaN-*layer*, reforçando essa conclusão. A Figura 50 (d) apresenta as distâncias interplanares dos planos {0001} de GaN em sua fase hexagonal ($d_{hkl} = 0,52$ nm). Contudo, no presente caso, obtemos uma GaN-*layer* contendo regiões amorfizadas, cristalinas de GaN e inclusões de GaAs remanescentes.

3.2.3 Caracterização por RBS

As análises de composição elementar por RBS foram feitas utilizando um feixe de $^4\text{He}^{++}$ e com energia de 1,2 MeV. Através dos espectros de RBS foi possível determinar a composição e espessura da GaN-*layer*.

O espectro de RBS, e seu ajuste apresentado na Figura 51, correspondem ao retroespalhamento da amostra como-implantada, mesma apresentada pela Figura 45 (em vista transversal) e Figura 46 (imagens de microscopia óptica). A simulação RUMP mostrou que a camada de sacrifício sofreu intensa degradação. Para simular o espectro (Figura 51) foi definida uma camada de ~ 135 nm de composição $\text{Si}_{2,30}\text{N}_{3,50}\text{Ga}_{0,75}\text{As}_{0,60}$,

visando otimizar o ajuste na simulação. Este resultado, no entanto, não significa que houve uma mistura entre as camadas promovido por irradiação, mas existem áreas de Nitreto de Silício muito finas ou sem Si_3N_4 [tais como as regiões circulares 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 da Figura 46 (c)], rachaduras, e outras onde o Si_3N_4 continua espesso. Logo, do ponto de vista do feixe de íons de $^4\text{He}^{++}$, átomos de Ga e As são percebidos como se estivessem na superfície da amostra, ou seja, foram detectados porque estão expostos ou muito próximos da superfície. Depois da primeira camada de ~ 135 nm, uma camada de 140 nm de composição $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,75}\text{N}_{0,50}$ foi identificada. Essa camada interna é o sinal de um retroespalhamento combinado: uma parte é daquelas regiões de onde o feixe precisou atravessar um Si_3N_4 espesso, combinada com aquela parte retroespalhada das regiões mais profundas de GaAs descoberto. Chamamos à atenção que, uma análise composicional precisa das camadas 1, 2 e 3 como definido pela Figura 45 (c) não é possível, pois a medida de RBS é uma média das regiões degradadas com as menos degradadas.

De uma forma global, nossos resultados indicam que, na amostra como implantada, os átomos de As encontram-se ainda em grande quantidade, dividindo espaço com o N implantado e que, a região do GaAs junto a interface com Si_3N_4 tem menos N que a equivalente sem pré-implantação de He: antes obteve-se $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,70}\text{N}_{3,00}$ (ver *insert* na Figura 33) e agora $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,75}\text{N}_{0,50}$; um fator ~ 6 vezes menor. Isto está em acordo com nossa análise anterior por TEM [ver Figura 45 (c)], onde argumentamos de que era provável que o campo de tensão das bolhas de He tivessem forçado a difusão de N implantado no lado do GaAs para o lado do Si_3N_4 , e deste modo originando os grandes “bolsões” de N na interface.

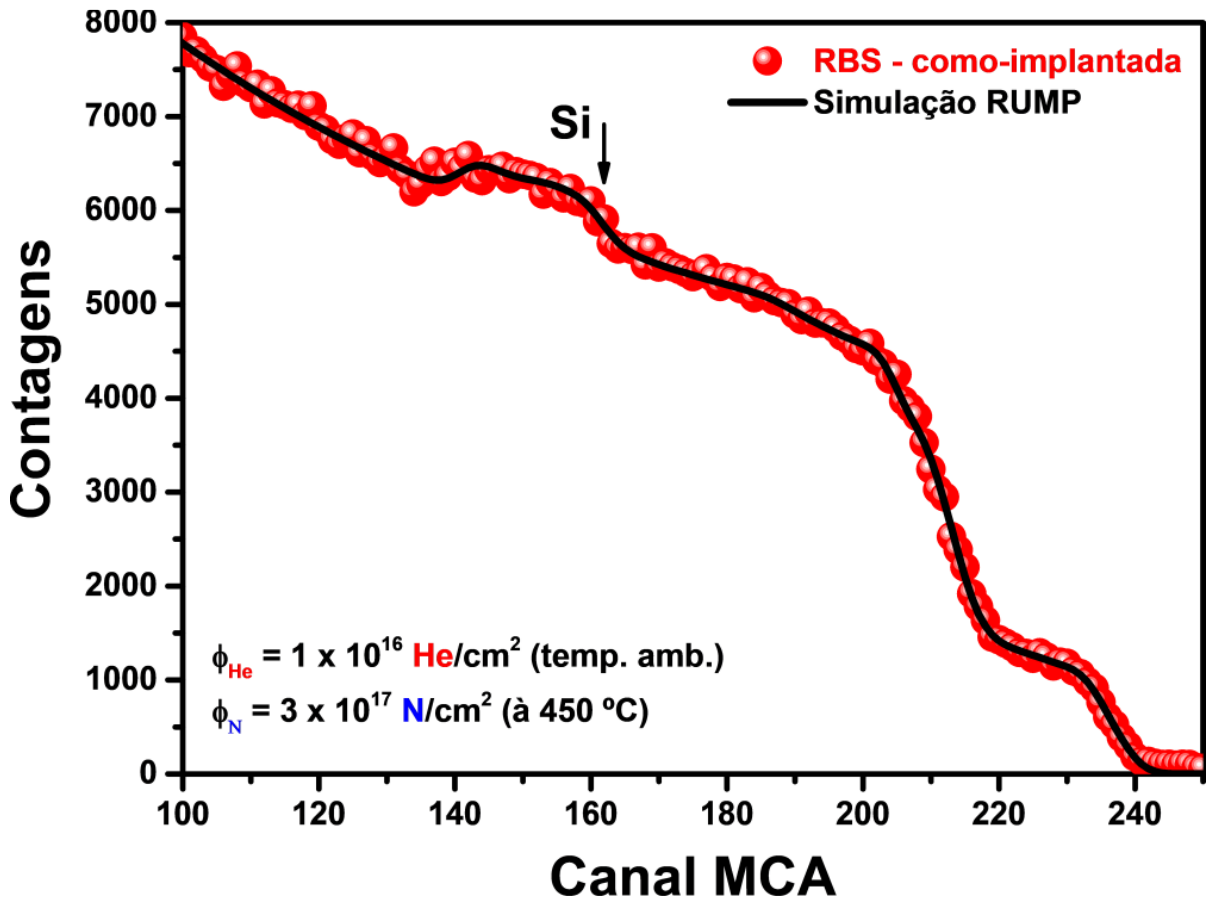


Figura 51 – Espectro de RBS da amostra como-implantada. O espectro em vermelho representa a medida de RBS e a linha contínua em negrito representa a simulação RUMP [52] obtida a partir dos dados experimentais.

A Figura 52 mostra o ajuste RUMP a partir do espectro experimental do retroespalhamento da amostra implantada e tratada termicamente à 850 °C/5min [situação correspondente às imagens TEM das Figuras 47 (a), (b) e (d)]. Visando expor a GaN-layer à superfície, uma vez que a síntese foi concluída, foi realizado um *etching* químico com Ácido Ortofosfórico nesta amostra [ver esquema na Figura 21 (d)]. Deste modo, a GaN-layer de ~ 120 nm pôde ser exposta à superfície, sendo esta, rica em N ($\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{2,80}$). Isso resultou na presença de um marcante degrau bem definido entre os canais ~ 230 e 250. É possível que tenha sido essa quantidade de N acima da estequiometria que tenha gerado regiões amorfizadas na GaN-layer, tendendo ao estado policristalino. O degrau é evidente quando comparamos o espectro RBS da síntese (em azul) com o espectro RBS de uma amostra de GaAs (em vermelho). Isto é verificado

porque quase a totalidade de As foi expelida da amostra pelo recozimento, dando lugar às ligações Ga-N. Subsequente à região de superfície de ~ 120 nm, foi caracterizada uma região de aproximadamente 80 nm correspondente à uma liga GaAsN (de composição $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,60}\text{N}_{1,50}$). Isto está de acordo com a região interfacial observada na Figura 47 (d), que contém vazios (muitos com um amorfo recobrindo a sua parede interna) e “pilares”. Nela, a quantidade do elemento As aumenta, e diminui a do N (final do perfil de implantação). Notamos ainda que houve perda de As até ~ 290 nm adentro, correspondendo à região interfacial dos vazios. Se observarmos a Figura 47 (c) podemos estimar que a região de discordâncias gerada pela formação das bolhas de He se estendem até aproximadamente 400 nm abaixo da GaN-layer. A Figura 52 revela uma perda de As até ~ 370 nm abaixo da camada sintetizada, ou seja, na mesma região que sofreu danificação por consequência da pré-implantação com He.

Na Figura 52 é interessante comparar o espectro da amostra previamente implantada com He com o espectro da amostra sem pré-implantação com He. Apesar da perda de As se estender até ~ 370 nm para ambos, as regiões estão muito melhor definidas no caso da pré-implantação com He, principalmente a região que contém os vazios. Aparentemente a pré-implantação com He dificultou a difusão do N para o interior da amostra, ocasionando uma maior concentração de N na região mais interfacial (até \sim canal 220). Sabemos por simulação SRIM [70] que o pico de implantação de He está a ~ 410 nm [com *FWHM* de 120 nm - ver Figura 44 (a)] que, descontando-se ~ 125 nm da camada de Si_3N_4 , corresponderia à profundidade de ~ 285 nm (com *FWHM* de 120 nm). Então, entre ~ 125 e 200 nm de profundidade na amostra, encontra-se a região interfacial contendo os vazios. Conclui-se, assim, que esta região dos vazios ficou restrita para a região à um dos lados de formação das bolhas de He.

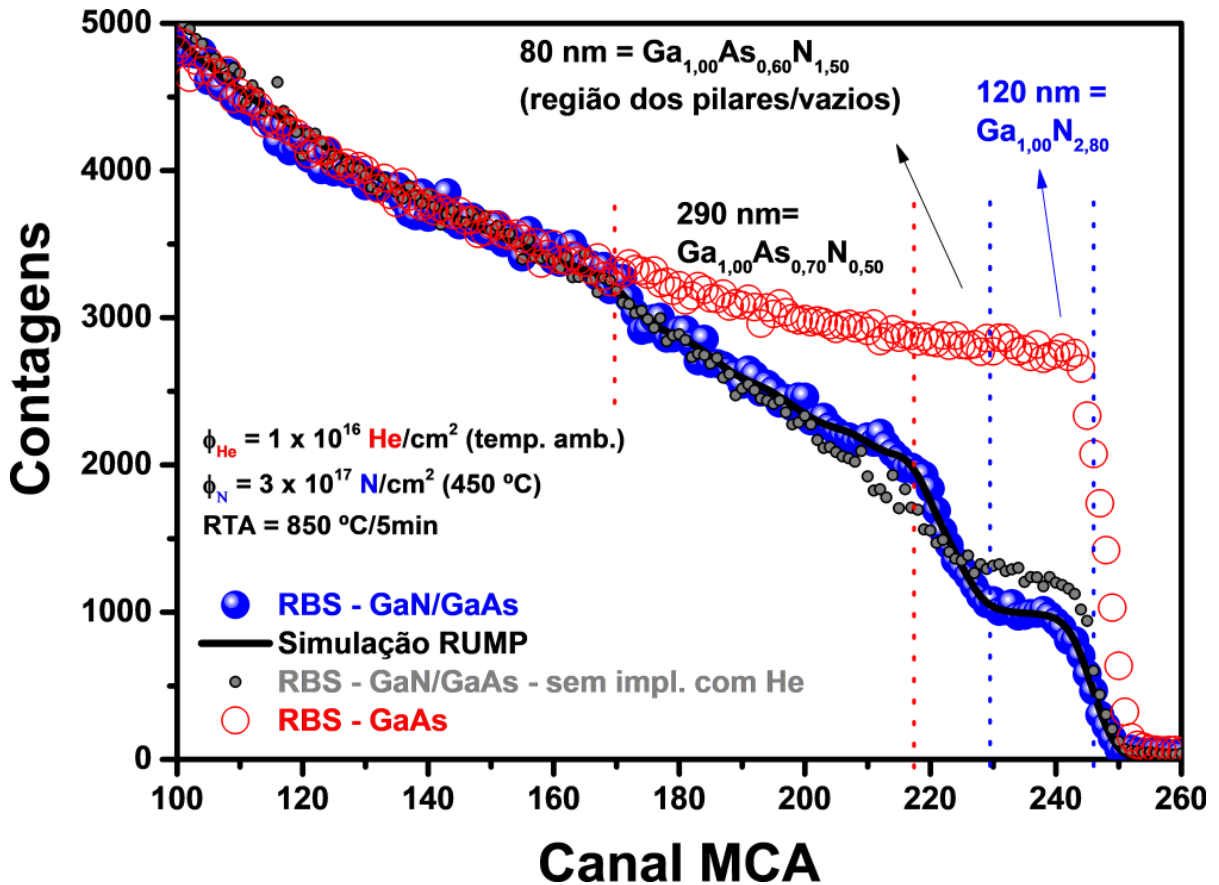


Figura 52 - Espectro de RBS para amostra implantada com $3 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$ (à 450 °C) em $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ pré-implantado com $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ (temp. amb.), e recozida à 850 °C/5min em fluxo de N_2 (2,5 NI/min). Visando expor a GaN-layer à superfície, nesta amostra foi feito um *etching* químico com H_3PO_4 [ver Figura 21 (d)]. O espectro em azul representa o espectro experimental e a linha contínua (preta) é a simulação RUMP [52]. Em vermelho temos o espectro RBS do GaAs. Foi inserido o espectro RBS da Figura 34, ou seja, da amostra sem pré-implantação com He (círculos cheios em cinza).

3.2.4 Caracterização por espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Apresentamos os estudos relacionados às propriedades ópticas da GaN-layer [Figura 47 (b) e (d)] através dos espectros de energia obtidos por meio da técnica de espectroscopia de Fotoluminescência. As mesmas configurações experimentais juntamente com as análises teóricas efetuadas sobre as medidas e estudos discutidos na seção 3.1.4 são reconsiderados nestas novas análises.

A Figura 53 (b) mostra os espectros obtidos da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² (à 450 °C) em Si₃N₄/GaAs pré-implantado com 1×10^{16} He/cm² (à temperatura ambiente). Apresentamos o espectro da amostra no estado como-implantado (em verde) como também após tratamento térmico a 850 °C/5min (em azul). O espectro da Figura 53 (a) representa a medida de GaN utilizada como referência.

Observa-se na Figura 53 que tomando por base a amostra referência [Figura 53 (a) - GaN-padrão], temos emissão do tipo banda-banda (em $\sim 3,4$ eV) nos espectros da amostra como-implantada (em verde) e recozida (em azul), como disposto na Figura 53 (b). Como já discutido nos estudos de espectroscopia de Fotoluminescência da seção 3.1.4, neste novo processo de síntese também observamos os picos do *gap* de banda bem como a presença das bandas *B1* e *B2*. Traçando um paralelo com os resultados TEM discutidos na seção 3.1.2 com seus respectivos resultados PL na seção 3.1.4 com este novo caso (com pré-implantação com He), agora não verificamos uma estrutura de camadas no substrato GaAs no estado como-implantado (como àquela vista na Figura 22), porém, a emissão do *gap* de banda é também verificada na medida PL para amostra como-implantada. Isso foi observado já nos estudos prévios (seção 3.1.4) e conclui-se que PL não é apropriado para definir se uma GaN-*layer* cristalina foi sintetizada ou não. Essa emissão parece estar mais vinculada à regiões de GaN de curto alcance, tais como centros de nucleação na região prestes a ser convertida. Por TEM verificamos que o presente caso, i. e., com pré-implantação de He, resulta em uma GaN-*layer* tendendo a um amorfo com nanoestruturas de GaN embebidas. O correspondente espectro PL mostra uma intensificação das bandas *B1* e *B2* com o recozimento, e um substancial aumento da emissão na região do *gap* de banda.

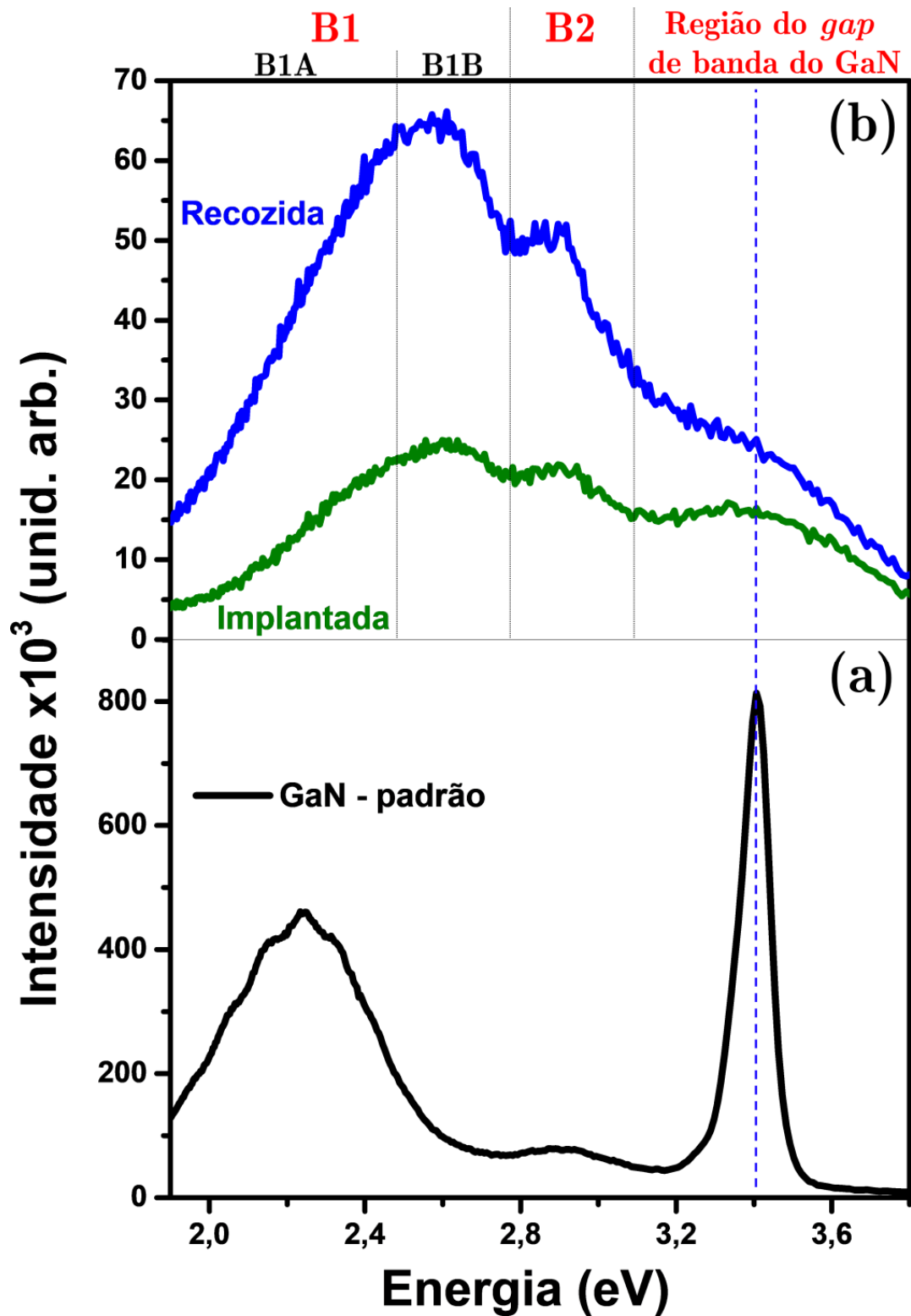


Figura 53 – Espectros PL. Em (a) temos o espectro do GaN referência, visando uma análise comparativa. A linha tracejada indica a região de emissão correspondente ao *gap* de banda (3,4 eV) do GaN na fase *Wurtzite*. Em (b) temos o espectro da amostra como-implantada em cor verde e recozida à 850 °C/5min em cor azul. Denotamos por *B1* e *B2* regiões de bandas de emissão, como também indicamos a região de *gap* de banda do GaN.

Anteriormente [seção 3.1.4 - Figura 35 (b)] a emissão do *gap* de banda não aumentou após o recozimento. Para aquele caso (sem pré-implantação com He), a mesma intensidade da região do *gap* de banda foi observada para a amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² como também para a amostra recozida à 850 °C/5min, apesar das medidas TEM demonstrarem a formação de uma GaN-*layer* cristalina [ver Figura 23 (a) e (b)]. Aqui, diferentemente, a emissão na região do *gap* de banda do GaN intensifica-se em cerca de 50%, o que parece indicar que o recozimento aumentou o número de centros de nucleação (ou de nanocristais de GaN).

No que diz respeito à emissão pelas bandas de defeitos, no presente caso elas se intensificam, como verificado anteriormente. A diferença mais marcante é que agora a banda *B2* é bem menos intensa que a *B1*, enquanto que no caso sem pré-implantação de He *B2* superava *B1* [conforme apresentado na Figura 35 (b)].

Existe uma semelhança no espectro da amostra pré-implantada com He [Figura 53 (b)] com aquele da amostra implantada com 4×10^{17} N/cm² do caso sem pré-implantação de He [ver Figura 39 (b)]. Como se 3×10^{17} N/cm² no caso pré-implantado com He correspondesse ao caso com 4×10^{17} N/cm² sem pré-implantação. Novamente chegamos a um indicativo de que o efeito das bolhas de N foi o de inibir a difusão de N para o interior da amostra e contê-lo na região mais superficial do GaAs. Também podemos inferir que a amostra com 4×10^{17} N/cm² possa ter uma estrutura relativamente amorfizada com nanocristais de GaN, como aqui observado.

Conclusões

Seção 3.1: GaN-layer por implantação de N em GaAs

Estudos por simulação SRIM revelam que, para implantações de N à 50 keV em 125 nm de Si_3N_4 sobre GaAs, o perfil da distribuição gaussiana está centrado em ~ 115 nm da superfície da amostra, com *FWHM* de ~ 75 nm. Logo, os íons de N estariam implantados em ambas as partes da interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$, ou seja, tanto na região do Si_3N_4 quanto na região do GaAs, com o *FWHM* da distribuição gaussiana disposto nestas duas regiões.

Análises TEM em vista transversal mostram que uma implantação de N à 450 °C produz uma estrutura de camadas, as quais foram classificadas em regiões 1, 2, 3 e 4, com um sistema de bolhas verificado nas regiões 2 e 3. Associando os estudos prévios por simulação SRIM como as análises TEM, conclui-se que o conteúdo das bolhas nas camadas 2 e 3 correspondem a regiões extremamente ricas em Nitrogênio, sendo que as regiões 1 e 2 estão na camada de Si_3N_4 , enquanto que as regiões 3 e 4 estão no substrato GaAs. De fato, medidas EDS realizadas nas regiões 2 e 3 confirmam que os elementos Ga e As estão restritos, e com uma presença marcante, à região 3. Uma vez confirmado que o As está restrito à camada 3 e sabendo que o sistema de bolhas é similar em ambas

(2 e 3), o elemento constituinte das bolhas pode ser somente N, que, a propósito foi implantado em ambas camadas (2 e 3). Além disso, as análises por HRTEM das regiões 2, 3 e 4, demonstraram que a região 3 (~ 35 nm, aproximadamente metade do *FWHM* previsto por simulação SRIM) é altamente danificada devido à implantação de N, assim apresentando um caráter amorfo. Este fato é uma forte indicação de que a temperatura de 450 °C não foi suficiente para manter a cristalinidade desta região altamente implantada. O Arsênio ainda se encontrava restrito à região implantada no substrato GaAs e, portanto, tem-se algo como uma liga GaAsN com inclusões de bolhas de N na região 3. A região 4 (~ 40 nm) apresentou um aspecto cristalino em relação às regiões 2 e 3, caracterizada como uma região de GaAs danificado, de aglomerados de interstícios de átomos como consequências da ação balística dos átomos no final do perfil de implantação. Adicionalmente, análises por RBS utilizando simulação RUMP corroboram muito bem com as análises TEM, mostrando que a camada de sacrifício de Si_3N_4 sofreu severa modificação na região da interface devido à presença de N implantado nesta região, bem como uma acentuada perda de As no lado do GaAs que, no entanto, ainda se apresenta em grande concentração.

Medidas TEM em vista transversal demonstraram que após tratamento térmico por RTA à 850 °C/5min em ambiente de N_2 (2,5 Nl/min), as camadas 3 e 4 mencionadas no parágrafo anterior foram convertidas em uma GaN-*layer* com ~ 70 nm de espessura. Acredita-se que o RTA degradou severamente a camada de sacrifício (correspondente às regiões 1 e 2), assim, restando uma camada de Si_3N_4 remanescente em algumas regiões e, em outras áreas, a sua ausência. Esta degradação pode estar ligada à formação das bolhas de N na camada 2, que entraram em coalescência durante o RTA à 850 °C/5min. O recozimento à 850 °C não somente teria aumentado o tamanho das bolhas de N, já formadas na implantação, como potencializado a perda de As da camada 3 (lado do GaAs) através de uma camada de Si_3N_4 que se encontrava altamente fragilizada. Abaixo da GaN-*layer* houve a formação de uma região de vazios [(400 ± 150) nm de diâmetro e (260 ± 130) nm de profundidade, em média] intercaladas com

regiões do substrato GaAs, as quais foram denominadas “pilares”, pois estes sustentam a GaN-layer. Essas estruturas de vazios se formaram devido à migração de átomos de Ga para a síntese da GaN-layer nas regiões (3 e 4) ricas em N, durante o recozimento. Medidas TEM *plan-view* em BF e DF também demonstraram a região de “pilares” por um contraste típico de regiões estressadas, possivelmente originados de inclusões de GaN em GaAs ou vice-versa, na região de interface. Além disso, medidas TEM em vista transversal na condição de feixe duplo sendo o feixe difratado àquele devido os planos {0113} da GaN-layer, reforçam que substrato GaAs e a camada sintetizada são realmente distintas. Entretanto, observou-se que a camada apresenta alta densidade de defeitos do tipo falhas de empilhamento e regiões suficientemente rotadas entre si para o surgimento de franjas de Moiré. Algumas irregularidades acima da superfície da GaN-layer foram observadas, sugerindo uma nucleação de GaN também na camada de sacrifício de Si₃N₄, mais precisamente na camada 2 (estado como-implantado) da interface. Isso confirma que, de fato, o elemento Ga teria alta mobilidade durante um recozimento à 850 °C, até mesmo capaz de migrar para a camada de Si₃N₄, caso contrário GaN não nuclearia na capa, e fundamenta sua migração a partir do substrato dando origem aos vazios.

Análises EDS na região dos “pilares” e na GaN-layer confirmam que o elemento As está restrito somente ao substrato GaAs. Medidas HRTEM nesta região evidenciaram a interface entre GaN/GaAs a partir da indexação de ambas estruturas. A região da GaN-layer mostrou ser uma região de grande concentração de padrões de Moiré formados a partir da superposição de regiões de GaN distintamente orientadas. Além disso, medidas SAED revelaram um conjunto complexo de *spots* de difração de elétrons bastante discretos, confirmando que a GaN-layer sintetizada não é policristalina. A partir destes foram identificadas algumas possibilidades de epitaxia entre as regiões monocristalinas distintas de GaN hexagonal (α -GaN) em relação ao eixo de zona [110] do substrato GaAs. Um padrão epitaxial de uma fase cúbica, com um parâmetro de rede substancialmente menor ($0,42 \pm 0,01$) nm que o reportado na literatura (0,45 nm),

demonstra regiões cristalinas de GaN cúbico completamente epitaxiais ao substrato GaAs nas áreas de transição GaAs \rightarrow GaN, i.e., nos “pilares”. Devido ao substancialmente mais baixo parâmetro de rede, viemos a considerá-la uma fase de transição ainda não reportada. Imagens HRTEM na região fora dos “pilares”, ou seja, distante de interfaces GaN-*layer*/GaAs, logo, sobre os vazios, evidenciaram somente os planos cristalinos da fase hexagonal do GaN, com nenhum rastro da fase GaN cúbica e tampouco GaAs residual, reforçando que a região dos “pilares” é uma região de transição para uma GaN-*layer* hexagonal.

A formação de uma camada de GaN, bem como a qualidade cristalina da síntese foi estudada através de medidas de RBS e RBS/C. Estudo RBS/C em função da fluência de implantação, de 1×10^{17} , 2×10^{17} , 3×10^{17} e 4×10^{17} N/cm² (implantadas à 450 °C e posteriormente recozidas à 850 °C/5min, respectivamente), demonstrou que a síntese com maior grau de cristalinidade ($\chi_{min.} = 63\%$) foi para a fluência de 3×10^{17} N/cm². Uma qualidade cristalina tão mensurável do semiconductor GaN sobre a matriz GaAs, é uma evidência que corrobora os estudos realizados através de medidas de TEM, que demonstrou uma camada contínua e cristalina de GaN com uma forte tendência de epitaxia entre os sistemas GaN-*layer*/GaAs, e, portanto, não se trata de um sistema policristalino. Através de análises RUMP de medidas de RBS, identificou-se uma camada de ~ 75 nm de GaN rica em Nitrogênio (Ga_{1,00}N_{1,90}), ou seja, a totalidade de As foi expelida daquela região pelo recozimento, dando lugar às ligações Ga-N. Observou-se ainda que a fluência de 4×10^{17} N/cm² resulta em praticamente uma mesma composição de N que a encontrada para a dose de 3×10^{17} N/cm², em uma maior espessura, onde, porém, não foi observado nenhum grau de cristalinidade ($\chi_{min.} = 100\%$). Assim, acredita-se que para fluências acima de 3×10^{17} N/cm² os maiores efeitos balísticos da implantação são prejudiciais para a formação da GaN-*layer*.

O estudo das propriedades ópticas das amostras implantadas sob temperatura de 450 °C, bem como o efeito do tratamento térmico à 850 °C/5min em ambiente de N₂ (2,5 Nl/min) na emissão PL, revelou uma emissão na região do *gap* de banda do GaN

(em $\sim 3,4$ eV), como também bandas de emissão por defeitos em uma ampla faixa espectral (de $\sim 1,8$ eV até $\sim 3,1$ eV), ambas bastante alargadas. A existência de emissão na região do *gap* de banda já no espectro da amostra como-implantada indicou que a nucleação de GaN inicia durante a implantação à 450 °C. Porém, as análises TEM deixaram evidente que a GaN-layer é formada somente após recozimento à 850 °C e não no estado como-implantado. As medidas PL também se mostraram inconclusivas sobre a fase da GaN-layer formada, devido a emissões bastante alargadas ($FWHM \sim 0,63$ eV). A formação das bandas alargadas na região de defeitos ($FWHM \sim 0,4$ eV) foi associada principalmente devido a elevada concentração de vacâncias de Gálio (V_{Ga}) e aglomerados de V_{Ga} , sabendo que a composição da GaN-layer é rica em N, conforme visto por RBS. A existência de muitos defeitos estruturais acaba por definir uma ordem cristalina de curto alcance espacial que provavelmente ocasiona um alargamento da própria emissão do *gap* de banda. Consequentemente não é possível resolver emissões provenientes da fase GaN cúbica ou hexagonal. Verificou-se também que, a formação da GaN-layer (somente obtida após o recozimento) gerou um aumento da região espectral associada às bandas de defeitos, enquanto que a região do *gap* de banda praticamente não se alterou. Logo, a assinatura óptica da formação da GaN-layer não veio pelo aumento da emissão no *gap* de banda, mas por um aumento das bandas associadas a defeitos. Isso pode parecer contra-intuitivo em uma primeira análise, mas deixa de ser se argumentamos que defeitos cristalinos como por exemplo, *éxcitons*, que são definidos em cristais e não em amorfos.

As medidas PL corroboraram muito bem com os resultados RBS e RBS/C. Todas as amostras apresentaram emissão PL na região do *gap* de banda do GaN (3,4 eV), porém com intensidade quase nula para amostra com 1×10^{17} N/cm² em relação às demais: é observado praticamente apenas emissão associada à defeitos. Esse resultado está coerente com os resultados RBS apresentados, pois a formação da GaN-layer ocorre a partir de 2×10^{17} N/cm². Na fluência de 1×10^{17} N/cm² obtemos preferencialmente desordem do sistema. A emissão das amostras implantadas com 2×10^{17} N/cm² (χ_{min} .

= 81%) e 3×10^{17} N/cm² ($\chi_{min.} = 63\%$) são semelhantes na região do *gap* de banda, sendo apenas um pouco maior para amostra com 4×10^{17} N/cm². Este comportamento parece estar adequado com emissões do *gap* de banda resultante de regiões ordenadas de curto alcance espacial, haja visto que não foi observado grau de cristalinidade nas medidas RBS/C para a amostra com 4×10^{17} N/cm², exceto de que se tratava de uma GaN-*layer* mais espessa.

Os efeitos da condição de temperatura da amostra, durante implantações de 3×10^{17} N/cm² em Si₃N₄/GaAs, nas propriedades ópticas e estruturais também foram estudadas. As temperaturas de 350 °C, 450°C e 550 °C durante a implantação foram a variante do estudo. Observou-se emissão PL na região do *gap* de banda do GaN em todas as amostras estudadas, no entanto, a emissão da amostra implantada à 350 °C foi muito baixa e praticamente apresenta apenas emissão por defeitos. Por outro lado, as emissões associadas as regiões de defeitos estruturais foram bem observadas em todas, e as bandas associadas à defeitos predominaram sobre a do *gap* de banda. A amostra implantada à 550 °C demonstrou a mais baixa emissão de defeitos entre elas, quase de mesma importância no espectro que àquela da sua região banda-banda. A amostra implantada à 350 °C apresentou uma emissão por defeitos de intensidade intermediária, enquanto que, a amostra implantada à 450 °C, apresentou a maior emissão predominante devido à região de defeitos. Apesar da razão das emissões [(região do *gap* de banda)/(defeitos)] ser maior para amostra implantada à 550 °C, a amostra implantada à 450 °C apresenta uma bem maior intensidade global de emissão espectral, sendo aproximadamente 6 vezes mais intensa, inclusive na região de emissão do *gap* de banda. No que diz respeito à qualidade estrutural das amostras, os estudos por RBS e RBS/C demonstraram que, em um aspecto geral, a temperatura de implantação é muito importante na síntese, uma vez que apenas a amostra implantada à 450 °C apresenta canalização na região da GaN-*layer*. Às temperaturas de 350 °C e 550 °C foi obtido um muito baixo percentual de canalização. Porém, as análises PL destas amostras, principalmente para a amostra implantada à 550°, exibiram emissão

característica na região do *gap* de banda do GaN, indicando que, houve formação de GaN. Conclui-se que a estrutura formada sobre a matriz GaAs para as temperaturas de 350 °C e 550 °C podem ter um caráter amorfo ou policristalino, constando que tanto a amostra implantada à 350 °C como a implantada à 550 °C, resulta em camadas com composição ainda mais ricas em N do que verificado à 450 °C, que já apresenta N em excesso. Em geral, a temperatura de implantação mais adequada a partir dos nossos estudos é a temperatura de implantação à 450 °C. A região do *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV) foi devidamente mais intenso para esta amostra em relação às demais.

Efeitos da temperatura do RTA nas propriedades ópticas e estruturais de amostras implantadas com 3×10^{17} N/cm², mantidas à 450°C durante a implantação, foram também estudados. Para tanto, amostras como-implantadas foram recozidas à 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C e 1000 °C durante 5 minutos em ambiente de N₂ (2,5 NI/min), respectivamente. Foi observada a emissão PL na região do *gap* de banda do GaN, como também a presença das bandas associadas a defeitos estruturais, em todas as amostras estudadas. Para os recozimentos acima de 850 °C o comportamento na região de defeitos toma uma maior intensidade. Como discutido anteriormente, esse aumento na região de defeitos foi de fato a assinatura óptica da formação da GaN-layer. Na temperatura de 1000 °C, no entanto, a emissão PL parece indicar uma degradação substancial da amostra, possivelmente por uma volatilização excessiva de As, devido a temperatura exageradamente alta para o substrato GaAs. Mesmo para esta amostra observou-se emissão na região do pico característico do *gap* de banda ($\sim 3,4$ eV), sendo mais evidente a presença das bandas associadas a defeitos estruturais. O fato dos recozimentos serem realizados com a capa de Si₃N₄ presente (sem *etching*), possivelmente protege a superfície da amostra quanto à uma volatilização de As somente até 750 °C. Através das medidas de RBS observou-se uma notória modificação na superfície de todas as amostras estudadas. Analogamente ao comportamento dos resultados PL, os espectros RBS foram todos muito semelhantes até a temperatura de 750 °C. Somente para a temperatura de 850 °C temos a definição do degrau que

caracteriza a formação da GaN-layer e o recozimento à 1000 °C também resultou na formação de uma camada de GaN, porém com uma degradação da mesma, onde pode-se ter um policristal ou cristais embebidos em um amorfo, ou seja, à 1000 °C obtêm-se a formação de uma GaN-layer com maior concentração de defeitos, como de fato demonstrado pelo aumento das bandas associadas a defeitos estruturais. Um comportamento na emissão PL análogo ao da amostra tratada à 1000 °C também foi observado nos espectros PL da amostra com 4×10^{17} N/cm² e da amostra com pré-implantação com He, onde obtemos formação da GaN-layer, porém sem evidências de algum grau de cristalinidade, como aquela observada pela medida de RBS/C para amostra com 3×10^{17} N/cm². Contudo, à 550 °C, 650 °C, 750 °C provavelmente obtemos o sinal PL dos centros de nucleação de GaN (tendendo à formação da GaN-layer) similarmente ao comportamento obtido para amostra no estado como-implantado.

Seção 3.2: GaN-layer por implantação de N em GaAs pré-implantado com Hélio

Imagens TEM em vista transversal da amostra implantada com 3×10^{17} N/cm² à 450 °C durante implantação em Si₃N₄/GaAs pré-implantado com 1×10^{16} He/cm² (à temperatura ambiente) demonstraram a formação de regiões distintas denominadas, 1, 2, 2B e 3, configurando uma estrutura de camadas provenientes da implantação de N. As camadas 2B e 3 compõem a interface, com a camada 2B para o Si₃N₄ e a camada 3 para o GaAs. Diferentemente do observado no caso sem pré-implantação com He, o sistema de bolhas foi formado principalmente na camada de Si₃N₄, correspondendo a ~ 40 nm acima da interface, junto ao perfil da distribuição de N implantado. Para esta conclusão também se tomou como base e semelhança o caso da implantação sem pré-implantação de He. Na camada 2B formou-se um bolsão de N (podendo conter As) possivelmente formado pela coalescência de bolhas menores (que são vistas ao longo da camada 2, acima da 2B dentro do Si₃N₄). A camada 3 de agora, corresponde à camada

4 do caso sem pré-implantação de He, uma vez que não se teve uma região de GaAs amorfizada contendo bolhas de N. Uma região 4 adicional foi definida dentro do substrato GaAs contendo inclusões de bolhas de He. As bolhas de He formaram-se à 450 °C durante a implantação de N à quente seguido da formação de campos de tensão que forçaram a difusão de N implantado no lado do GaAs para o lado do Si₃N₄, vindo a formar os grandes bolsões de N (camada 2B) e a extinção da camada de GaAs amorfa com bolhas de N, como fora observado no caso sem pré-implantação de He. A capa de Si₃N₄ sofreu severa degradação, pela formação dos grandes bolsões de N em 2B bem como pela presença de um grande campo de tensão gerado pela pressurização das bolhas de He dentro do substrato. De fato, imagens de microscopia óptica da superfície da amostra como-implantada revelaram a eclosão de bolhas, em acordo com a interpretação de “bolsões” de N ao longo da camada 2B. Medidas de RBS da amostra como-implantada, juntamente com a simulação RUMP, também revelaram que a camada de sacrifício sofreu intensa degradação, e são coerentes com a existência de áreas de Nitreto de Silício muito finas ou sem Si₃N₄, rachaduras, e outras onde o Si₃N₄ continuou espesso. Além disso, os resultados indicam que os átomos de As encontram-se ainda em grande quantidade e dividindo espaço com o N implantado no substrato (camada 3). Essa região do GaAs junto a interface com Si₃N₄ tem menos N que a equivalente sem pré-implantação de He: antes obteve-se Ga_{1,00}As_{0,70}N_{3,00} e agora Ga_{1,00}As_{0,75}N_{0,50}; um fator ~ 6 vezes menor. Isto está em acordo com a análise anterior por TEM, onde foi argumentado que era provável que o campo de tensão das bolhas de He tivesse forçado a difusão de N implantado no lado do GaAs para o lado do Si₃N₄, e deste modo originando os grandes “bolsões” de N na interface.

Análises TEM mostraram que após recozimento à 850 °C/5min em fluxo de N₂ (2,5 Nl/min) se obtém uma estrutura semelhante ao observado na situação sem pré-implantação com He, onde as regiões 3 e 4 da amostra como-implantada se transformaram em uma única camada e, abaixo dela, verificou-se uma alternância de regiões de vazio e de substrato GaAs (“pilares”). Como para o caso sem implantação

de He, os espectros de EDS indicaram que se trata de uma GaN-layer onde os átomos de As foram quase totalmente substituídos por átomos de N durante o recozimento. Além disso, verificou-se que em algumas regiões da amostra, abaixo da região de síntese de GaN, ainda permaneceu uma fina camada amorfa de GaAs residual (ou, liga de GaAsN). As análises SAED das estruturas de GaN sintetizadas com o substrato GaAs, ou seja, da região da interface GaN-layer/“ pilar”, evidenciaram um caráter policristalino a partir da diversidade de *spots* de difração originados da estrutura. Entretanto, foi novamente indexado um padrão SAED correspondente à uma estrutura do GaN em sua fase cúbica com parâmetro de rede significativamente inferior ao encontrado na literatura [(0,42 ± 0,01) nm, frente à 0,45 nm], demonstrando uma relação de epitaxia com as fases cúbicas das estruturas GaN e GaAs alinhadas. Alguns pontos de difração, que não são do GaAs cúbico, foram indexados e demonstraram que cristais de GaN hexagonal (α -GaN) compõem a GaN-layer sintetizada. De fato, a imagem HRTEM obtida da região correspondente ao topo da GaN-layer demonstra a formação de estruturas cristalinas de GaN, e inclusões de GaAs remanescentes, embebidas em um meio amorfo, o que corrobora com o comportamento policristalino observado na medida SAED. Distâncias interplanares com $d_{hkl} = 0,21$ nm e 0,52 nm, caracterizadas, respectivamente, como sendo os planos {200} da estrutura cúbica do GaN com parâmetro de rede de (0,42 ± 0,01) nm e dos planos {0001} do GaN em sua fase hexagonal foram identificadas e corroboram as análises SAED para este sistema. Adicionalmente, análises de composição elementar por RBS, juntamente com seu ajuste por simulação RUMP, demonstram que a GaN-layer é rica em N ($\text{Ga}_{1,00}\text{N}_{2,80}$) e possui ~ 120 nm de espessura. Acreditamos que tenha sido essa quantidade de N acima da estequiometria que tenha gerado regiões amorfizadas na GaN-layer, tendendo ao estado policristalino. Subsequente à região de superfície de ~ 120 nm, foi caracterizada uma região de aproximadamente 80 nm correspondente à uma liga GaAsN (de composição $\text{Ga}_{1,00}\text{As}_{0,60}\text{N}_{1,50}$), em acordo com a região interfacial observada por TEM, que contém vazios (muitos com um amorfo recobrindo a sua parede interna) e “pilares”. Notou-se

ainda que houve perda de As até ~ 370 nm abaixo da GaN-*layer*, ou seja, na mesma região que sofreu danificação por consequência da pré-implantação com He. Além disso, a região dos vazios ficou restrita à profundidade acima de onde havia ocorrido a formação das bolhas de He. Comparando a perda de As da amostra previamente implantada com He com o espectro da amostra sem pré-implantação com He, conclui-se que, apesar da perda de As se estender até ~ 370 nm para ambos, as regiões estão muito melhor definidas no caso da pré-implantação com He, principalmente a região que contém os vazios. Esses detalhes novamente nos permitem concluir que uma pré-implantação com He dificulta a difusão do N para o interior da amostra, ocasionando uma maior concentração de N na região mais interfacial.

Medidas PL da amostra no estado como-implantado como também após tratamento térmico a $850\text{ }^\circ\text{C}/5\text{min}$ apresentaram emissão na região do *gap* de banda do GaN (em $\sim 3,4$ eV) em ambos espectros, bem como a presença das bandas de emissão associada a defeitos estruturais. Sabendo-se que não foi verificado uma estrutura de camadas no substrato GaAs no estado como-implantado (como àquela vista sem a pré-implantação com He), e mesmo assim existe uma emissão correspondente ao *gap* de banda para amostra como-implantada, conclui-se novamente que PL não é a técnica mais apropriada para definir se uma GaN-*layer* cristalina foi sintetizada ou não. Confirma-se assim que essa emissão parece estar mais vinculada à regiões de GaN de curto alcance, tais como centros de nucleação na região prestes a ser convertida. Por TEM foi verificado que a pré-implantação de He resulta em uma GaN-*layer* semelhante a um amorfo com nanoestruturas de GaN embebidas após o recozimento e, de fato, seu correspondente espectro PL mostrou uma intensificação das bandas de defeitos com o recozimento, mas também um substancial aumento da emissão na região do *gap* de banda. Por outro lado, para o caso sem pré-implantação de He a emissão do *gap* de banda não aumentou após o recozimento. Para aquele caso (sem pré-implantação com He), a mesma intensidade da região do *gap* de banda foi observada para a amostra como-implantada com 3×10^{17} N/cm² como também após recozida à $850\text{ }^\circ\text{C}/5\text{min}$,

apesar das medidas TEM demonstrarem a formação de uma GaN-layer cristalina. Diferentemente, para as amostras pré-implantadas com He, a emissão na região do *gap* de banda do GaN intensifica-se em cerca de 50%, o que parece indicar que o recozimento aumentou o número de centros de nucleação (ou de nanocristais de GaN). No que diz respeito à emissão pelas bandas de defeitos, no presente caso (com pré-implantação de He) elas se intensificam. A diferença mais marcante é que agora a banda de defeitos *B2* é bem menos intensa que a *B1*, enquanto que no caso sem pré-implantação de He, *B2* superava *B1*. Além disso, existe uma semelhança no espectro da amostra pré-implantada com He com aquele da amostra implantada com 4×10^{17} N/cm² do caso sem pré-implantação de He: como se 3×10^{17} N/cm² no caso pré-implantado com He correspondesse ao caso com 4×10^{17} N/cm² sem pré-implantação, novamente indicando que o efeito das bolhas de He foi o de inibir a difusão de N para o interior da amostra e contê-lo na região mais superficial do GaAs. Conclui-se também que a amostra com 4×10^{17} N/cm² possa ter uma estrutura relativamente amorfizada com nanocristais de GaN, como observado por TEM para amostra com 3×10^{17} N/cm² no caso pré-implantado com He e recozida.

Breve histórico sobre a tecnologia baseada no semicondutor Nitreto de Gálio (GaN) - o LED e o LASER azul

No século XX vários trabalhos foram desenvolvidos sobre materiais emissores de luz, devidamente motivados pelas características apresentadas quando alguns compostos são submetidos à um campo elétrico externo [8, 77]. Neste sentido, vários sistemas foram investigados, dentre os quais, nitretos compostos por elementos como Alumínio, Gálio e Índio se destacaram quanto suas características como emissores de luz [8].

No ano de 1907 foi publicado o primeiro artigo relacionado à emissão de luz através de um semicondutor. Pesquisa que concedeu aos cientistas Henry J. Round e Guglielmo Marconi, o prêmio Nobel de Física do ano de 1909 [78, 79].

Em 1962, Holonyak e Bevacqua produziram o primeiro diodo emissor de luz com emissão no comprimento de onda do vermelho. Fenômeno obtido através da síntese do composto GaAsP. A descoberta foi publicada ainda no primeiro volume do periódico *Applied Physics Letters* [8, 80]. Dois anos depois, LEDs de GaP caracterizados pela emissão no comprimento de onda na faixa do verde foram desenvolvidos [8]. Por conseguinte, o progresso na produção científica baseada em LEDs tornou-se

impulsionada, proporcionando um avanço na tecnologia e viabilizando melhor qualidade de vida à população mundial. Ao que se inclui os benefícios demonstrados pela combinação dos LEDs vermelho-verde, LEDs infravermelho-vermelho (destinados à tecnologias dos meios de comunicação como também para gravações por meio dos fenômenos da óptica) [80].

Por outro lado, uma tecnologia impulsionada por uma visão futurista, tomou as propriedades da estrutura GaN, como sendo consideradas promissoras para a próxima geração de materiais semicondutores [81]. Neste âmbito, iniciaram-se pesquisas científicas à síntese deste composto.

O primeiro *report* relacionado à produção de GaN é datado em 1932 [80]. No entanto, somente em 1969 (sete anos depois da descoberta do diodo de emissão no vermelho), foi obtida a síntese de GaN sobre um substrato de safira, utilizando a técnica HVPE² [8, 82]. Nakamura e Krames descrevem o desenvolvimento da tecnologia baseada em GaN sob os seguintes aspectos: Uma primeira geração, a qual representa as descobertas fundamentais que permitiram o desenvolvimento de dispositivos baseados em GaN sobre substratos, como a safira, por exemplo, e então chamados de LEDs de primeira geração e; uma segunda geração, direcionada à fabricação de dispositivos que se beneficiam de substratos de GaN de alta qualidade, ou seja, GaN *freestanding* e não mais sobre safira (obtidos pelo desenvolvimento de técnicas especiais), levando à formação de estruturas com melhor desempenho tecnológico devidamente correlacionadas à excelentes características da matriz de crescimento (GaN com baixa densidade de defeitos) [82].

Na década de 1960, muitos cientistas tentaram sintetizar cristais de nitretos pertencentes ao grupo III-V, com o objetivo de obter o LED azul, pois ainda era a fonte

² HVPE é um precursor dos reatores modernos do MOCVD, e a diferente entre ambos se dá basicamente por:

- No HVPE, um fluxo de vapor de ácido clorídrico (HCl) sobre Ga fundido produz GaCl, que é transportado por um tubo, o qual está um substrato sob fluxo de amônia (NH₃): No substrato ocorre a reação de GaCl com NH₃ tendo como produto o GaN [90].
- No MOCVD, um precursor composto organometálico [Ga(CH₃)₃ (trimetil Gálio)] reage com NH₃ sobre um substrato que está aquecido à 1000 °C.

de emissão indisponível para compor o sistema RGB (do inglês: *Red-Green-Blue*) das cores primárias [80]-pg2. Entretanto, o primeiro LED azul utilizando GaN em sua estrutura foi apresentado em 1971 por Pankove e colaboradores, registrando a descoberta através de uma patente [8, 80, 83, 84]. O dispositivo apresentava estrutura tipo metal-isolante-semicondutor (MIS, do inglês: *Metal-Insulator-Semiconductor*), e foi fabricado utilizando a técnica de crescimento HVPE, envolvendo uma reação química de GaCl e amônia (NH₃) [ver nota de rodapé (2) da página 152] [85]. Em contrapartida, no ano de 1973, o cientista Akasaki combinou as técnicas de crescimento MBE com HVPE visando obter GaN livre de discordâncias, pois pretendia-se melhorar a qualidade cristalina do composto sintetizado [84, 86]. Posteriormente contínuas pesquisas sobre técnicas de crescimento foram desenvolvidas.

Amano e Akasaki descobriram que uma camada *buffer* de AlN mantida em alta temperatura foi substancialmente benéfica para a síntese de GaN com baixa densidade de defeitos [84]. Concomitante ao desenvolvimento de GaN de melhor qualidade estava a dificuldade em obtê-lo com dopagem tipo-*p*. Os substratos GaN iniciais, com grande densidade de defeitos, eram intrinsecamente de natureza tipo-*n*. Nakamura utilizou tratamento térmico de GaN dopado com Magnésio (Mg) em ambiente de Nitrogênio, onde obteve uma camada tipo-*p* da estrutura. Em 1991, este mesmo pesquisador publicou o primeiro trabalho sobre o LED azul baseado em GaN através de uma junção *p-n* [84]. Em 1994, LEDs azuis já eram disponíveis comercialmente. A dopagem tipo-*p* do GaN, no entanto, fica menos problemática com o advento de substratos de GaN alta qualidade [12].

Historicamente, a primeira técnica baseada em engenharia de defeitos que viabilizou a fabricação dos primeiros LASERS semicondutores azuis, mesmo em substratos de safira, foi a chamada técnica ELOG [87]. Esta técnica consiste em crescer GaN em um substrato de safira e posteriormente produzir tiras de ~ 5 nm de SiO₂ e assim iniciando a síntese de GaN nas “janelas” da estrutura [11, 88].

Em aplicações práticas, o desenvolvimento do LASER azul possibilitou avanço na tecnologia de displays e principalmente na fabricação de LASERs com emissão no comprimento de onda na faixa de emissão de 450 nm. Deste modo, o LASER azul com estrutura InGaN com emissão de 450 nm é possível através do crescimento lateral por ELOG em um substrato de GaN [87].

Eventualmente, a aplicação dos LEDs baseados em GaN é disponível quando combinado com algum nitreto do grupo III, crescidos em substratos de safira. Logo, uma importante aplicação desta tecnologia pode ser indicada aos LASERs azul-violeta, por exemplo, os quais são comumente utilizados em dispositivos *Blu-ray*, onde uma parte da estrutura do dispositivo é composta por uma camada de GaN, a qual é crescida em matrizes de Al₂O₃ ou em cristais de GaAs [80].

Atualmente, transistores de alta potência, alta frequência e alta mobilidade eletrônica (HEMTs, do inglês: *Hight-Electron-Mobility Transistors*) compostos por GaN em substratos de SiC, fazem parte da estrutura optoeletrônica de telefones móveis [80, 85]. Heterojunções compostas por AlGaN/GaN em substratos de Si já são uma realidade na fabricação de transistores de efeito de campo (HFETs, do inglês: *Field-Effect Transistors*). Contudo, a principal característica tecnológica envolvendo pesquisas com GaN, é obter múltiplas funcionalidades em um único dispositivo através de um reduzido consumo de energia. Por exemplo, lâmpadas de LED podem ter eficiência luminosa de 300 lm/W (lumens por Watt), enquanto, comparado à antiga tecnologia de lâmpadas fluorescentes que fornecia apenas 70 lm/W de eficiência [89]. A Figura 54 mostra a evolução a respeito da eficiência luminosa de dispositivos emissores de luz no decorrer dos séculos.

Neste cenário, até o ano de 2011, aproximadamente 3.400 artigos acadêmicos relacionados à estrutura GaN haviam sido publicados [80]. Adicionalmente, o mercado de displays construídos com base em GaN, para o ano de 2012 obtinha previsão de 1 bilhão de dólares em rendimentos [80]. Contudo, o potencial em dispositivos baseados em GaN foi além do limite da produção de LEDs, sendo também promissores em um

vasto campo de aplicação em dispositivos de alta potência, alta frequência, LASERs diodos e dispositivos fotovoltaicos (quanto à formação de ligas), como mencionado anteriormente [80].

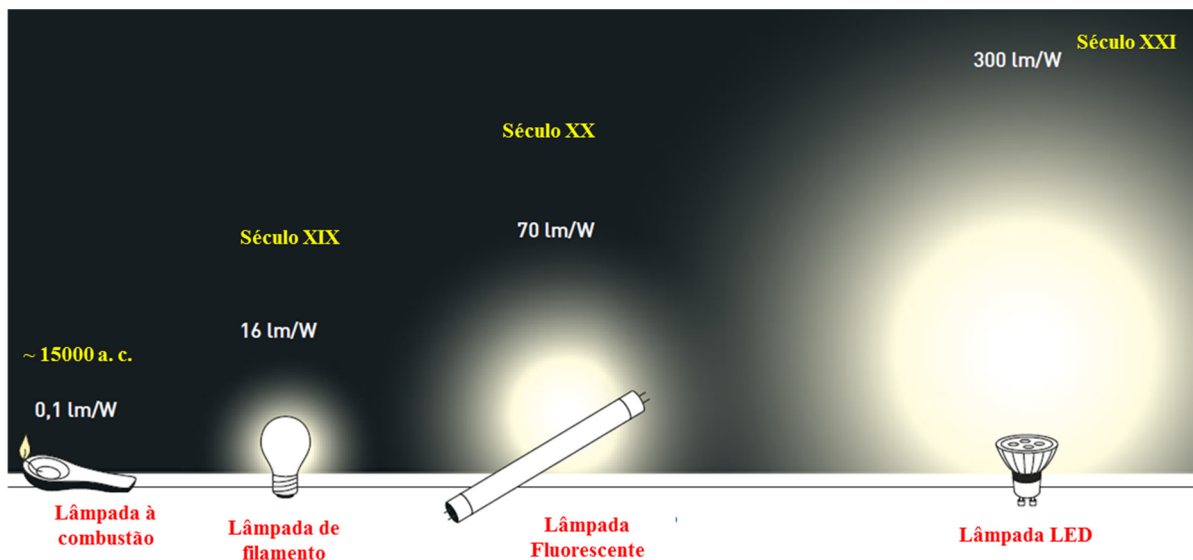


Figura 54 – Evolução da eficiência luminosa [em lumens por Watt (lm/W)] dos dispositivos emissores de luz durante o passar dos séculos (figura adaptada da referência [78]).

No mês de outubro do ano de 2014, a Academia Real de Ciências da Suécia anunciou três grandes cientistas japoneses, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, para serem laureados com o prêmio Nobel de Física, devido ao desenvolvimento dos LEDs azuis baseados em GaN [78, 79, 84].

Apêndice **2**

Artigo publicado relacionado a tese



Synthesis of a GaN nanolayer on (001) GaAs by N ion implantation



H. Coelho-Júnior, J.H.R. dos Santos, R.L. Maltez*

Instituto de Física, Laboratório de Implantação Iônica/Microeletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre 91501-970, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Gallium nitride
Ion beam synthesis
Nitrogen
Ion implantation
Transmission Electron Microscopy
Rutherford Backscattering Spectrometry

ABSTRACT

N^+ ions at 50 keV were implanted up to a fluence of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ into a (001) GaAs substrate capped by a 125-nm Si_3N_4 layer obtained by sputtering deposition. The $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ system was kept at 450 °C during ion implantation. Nitrogen bubbles were present on both sides of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ interface of the as-implanted sample, which showed a layered structure. In addition, the N-implanted region on the GaAs side was almost amorphous. By subsequent thermal annealing at 850 °C for 5 min under N_2 flow, we were able to synthesize a GaN nanolayer with the wurtzite structure. We also identified cubic-structured GaN with a lattice parameter of $(0.42 \pm 0.01) \text{ nm}$, which is significantly smaller than the one reported in the literature (0.45 nm) for the GaN zinc-blend phase.

1. Introduction

Silicon (Si) - and especially Gallium Arsenide (GaAs) - based devices cannot operate at high temperatures [1] whereas semiconductors such as Gallium Nitride (GaN) and Silicon Carbide (SiC) are promising materials for this kind of application [2]. In particular, GaN wide and direct band gap (3.4 eV for the wurtzite phase and 3.3 eV for the zinc-blend one, at room temperature) allows its use in high-power electronic devices with high breakdown voltages and high thermal conductivity [3,4]. Additionally, the combination of GaN with In (InGaN) or Al (AlGaIn) permits the manufacture of Light-Emitting Diodes (LEDs) with colors that run from red to ultra-violet [5]. Furthermore, blue InGaN-based lasers on sapphire are available on the market [6], where special growth techniques such as Epitaxial Lateral Over Growth (ELOG) have to be employed to obtain a GaN material with low density of threading dislocations [6–10]. Dislocations are formed because of the large misfit between GaN and sapphire (about 16%), which is the usual substrate for GaN epitaxial growth. Further techniques have also been developed such as Pendeo-Epitaxy OverGrowth (PEOG), Dislocation Elimination by the Epitaxial Growth with Inverse Pyramidal Pits (DEEP), and Advanced-DEEP (A-DEEP) [11–13]. The A-DEEP has been adopted to commercially produce standalone GaN [14]. In the latter, the chosen substrate is GaAs due to its much more similar thermal-expansion coefficient, which is closer to the GaN one when compared with other candidates (sapphire, SiC, and Si).

It would be interesting to have different light sources integrated in the same chip by building, for example, GaN-based structures on a GaAs

substrate. N ion implantation into GaAs can be a way to achieve this purpose. GaAs has about 20% of lattice misfit with the GaN zinc-blend phase (practically as high as sapphire, which is about 16%). However, GaN and GaAs thermal-expansion coefficients are closer, $5.5 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ and $6.0 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, respectively, i.e., only 9% higher for GaAs. This is useful to avoid cracks under thermal processes. On the other hand, the thermal-expansion coefficient of sapphire is $7.0 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, i.e., 30% higher than the GaN one.

Nevertheless, the production of a GaN structure by N ion implantation with good crystalline quality, especially epilayers, has not yet been successful [1,2,15,16].

In this work, we aimed to produce a GaN layer through N implantation into a 120-nm Si_3N_4 cap layer obtained by sputtering deposition on top of a (001) GaAs substrate. The following facts suggested this approach [15]. Firstly, Ga–N bonds are more stable than the Ga–As ones, which should favor the substitution of As by N atoms. Secondly, As is more volatile than Ga, which also facilitates the As replacement by N under hot implantation followed by thermal annealing. Then we synthesized a continuous and basically epitaxial GaN nanolayer by N implantation. Furthermore, it was done on top of GaAs and not buried in a substrate, which has been the typical case concerning ion implantation synthesis. By following this procedure, we were able to identify a transient GaN cubic phase with a lattice parameter of $(0.42 \pm 0.01) \text{ nm}$. This lattice parameter is significantly smaller than the one reported in the literature for the GaN zinc-blend phase (0.45 nm).

* Corresponding author.

E-mail address: maltez@if.ufrgs.br (R.L. Maltez).

2. Experimental procedure

N^+ ions at 50 keV were implanted up to a fluence of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ using the 500-kV ion implanter from High Voltage Engineering Europa of the Ion Implantation Laboratory at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). At this energy, the projected range of the N ions is just about the thickness of the Si_3N_4 layer [17]. In order to minimize implantation damage as well as initiate As replacement by N, the sample was kept at 450 °C during ion implantation. Afterwards, the sample was subjected to Rapid Thermal Annealing (RTA) at 850 °C for 5 min under N_2 flow (2.5 Nl/min). The use of N_2 gas kept the partial pressure of the N sufficiently high, thus minimizing possible out-diffusion of the implanted N and helping its incorporation in the sample. Cross-sectional Transmission Electron Microscopy (TEM) samples were prepared by mechanical polishing and dimpling followed by ion polishing at shallow angle (about 6°). TEM imaging, Selected Area Diffraction (SAD), and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were performed through a JEOL JEM-2010 transmission electron microscope operated at 200 kV of acceleration voltage from the Center for Microscopy and Microanalysis at UFRGS. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) was employed to evaluate the overall composition of the synthesized sample. It was carried out by using a 1.2-MeV He^{2+} ion beam produced by the 3-MV Tandem accelerator from High Voltage Engineering Europa of the Ion Implantation Laboratory at UFRGS. Samples dedicated to RBS analysis suffered etching prior the measurements. It was performed using an orthophosphoric solution (H_3PO_4), cooling down at room temperature from 60 °C (maximum temperature) for 1 h.

3. Results and discussions

Fig. 1 (a) displays cross-sectional TEM micrograph of the as-implanted sample. It is a bright-field image taken close to a two-beam condition for the (220) planes of the GaAs structure. The arrow head at the upper left side of Fig. 1 (a) indicates the sample surface. We can

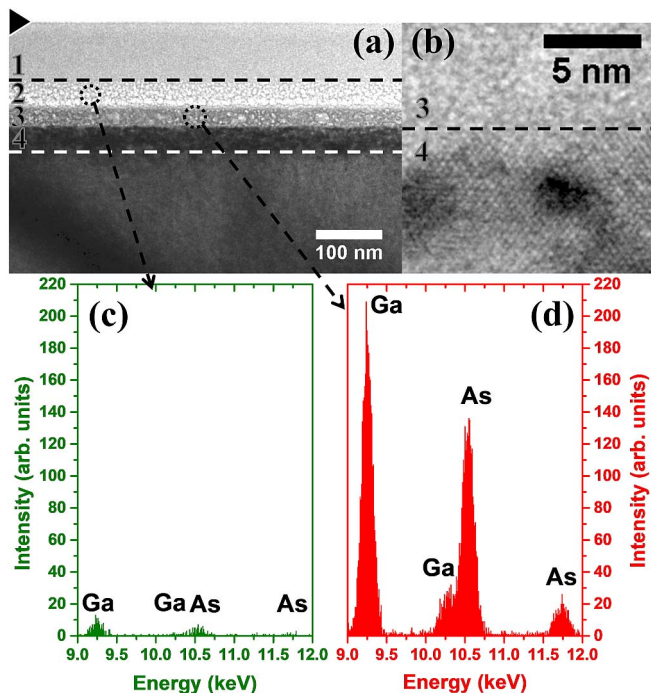


Fig. 1. (a) Cross-sectional TEM micrograph of the as-implanted sample. The arrow head indicates the sample surface. The $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ interface is the interface between layers 2 and 3. These regions are rich in nitrogen and a bubble system was formed in both. In (b), a high magnification of (a) is shown for the region between layers 3 and 4. In (c) and (d), we show EDS spectra from layers 2 and 3.

promptly observe the formation of a layered structure due to the N ion implantation. Fig. 1 (b) is a larger magnification of Fig. 1 (a) from an area showing the interface between layers 3 and 4. Fig. 1 (c) and (d) are EDS spectra obtained through an 8-nm electron beam impinging on the middle of layers 2 and 3, respectively, as schematically sketched in Fig. 1 (a).

The TEM image in Fig. 1 (a) shows four distinct layers. The one close to the surface is layer 1, whereas the deepest one is layer 4. The GaAs substrate is below layer 4. We drew a dashed line between layers 1 and 2. The thickness of these layers together is about 130 nm, which is the Si_3N_4 -cap-layer thickness. It was also measured independently as 120 nm by Rutherford Backscattering Spectrometry (not shown). Layers 1 and 2 belong to the original Si_3N_4 cap layer while layers 3 and 4 belong to the GaAs substrate. Thus, the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$ interface is the interface between layers 2 and 3.

Results of SRIM [17] simulation for N implantation assuming a Si_3N_4 cap layer of 125 nm on top of GaAs show a Gaussian profile centered at the depth 116 nm (projected range) from the surface with a full-width at half-maximum (FWHM) of 75 nm. N was implanted on both sides of the interface between layers 2 and 3, with the FWHM of the Gaussian distribution taking up these two layers. As our synthesis was performed under a high-fluence regime and at high temperature (450 °C implantation), the SRIM results are just a first order approximation to evaluate the N depth and its dispersion, since it is a code adequate for ion doping (low-fluence implantation) at room temperature. To give an idea of how high is the N fluence employed: if no N redistribution had occurred during ion implantation (as assumed in SRIM code), we would have had almost 80 at.% of N at the peak. Obviously, N spreads laterally during implantation at 450 °C, and the profile will approach a step concentration one instead of a Gaussian, consistent with the layered morphology revealed by TEM images in Fig. 1 (a).

As stated before, layer 2 belongs to the original Si_3N_4 cap, whereas layer 3 is part of the GaAs substrate. Fig. 1 (a) additionally tells us that both layers contain bubbles, revealed by slightly lighter areas in the form of circles or ellipses. According to SRIM, layers 2 and 3 are extremely rich in nitrogen, and it is exactly within them we are observing the bubbles contrast. There is a strong indication that these bubbles are filled with N due to the following reasons: i) the bubbles are either filled with N or As, or both, since they are the gaseous elements here; ii) the morphologies of the bubbles in layers 2 and 3 are very similar, both in diameter and in density, indicating that they are filled by the same kind of gas or mixture; iii) there is no As in layer 2; iv) layers 2 and 3 are situated where most of the N ions were implanted. The confirmation that N is the element filling the bubbles comes from EDS analysis, which demonstrates that As is only located on the GaAs side (layer 3), and has not diffused toward the Si_3N_4 cap (layer 2). The results are presented in Fig. 1 (c) and (d). Fig. 1 (c) shows an EDS from layer 2, i.e., bubbles formed at the Si_3N_4 side, where there is no As. The spectrum does not show significant presence of As (nor Ga). On the other hand, Fig. 1 (d) shows the EDS spectrum of layer 3, where As is expected to be, i.e., the measurement was carried on the GaAs side. The spectrum in Fig. 1 (d) clearly demonstrates our capability to measure As content, showing a signal comparable to the Ga one, as expected for a GaAs material. Once confirmed that As is only present in layer 3 but not in layer 2, and the bubble systems in both are similar, the element filling the bubbles can only be N, which, by the way, was implanted into both layers. Unfortunately, the characteristic X-ray emitted from N atoms has very low energy, and cannot be directly detected by our EDS apparatus.

From Fig. 1 (a) and its higher magnification, Fig. 1 (b), it is evident that layers 3 and 4 are structurally very distinct from each other, although both are formed on the GaAs side. Fig. 1 (b) is a high-resolution TEM (HRTEM) of the interface between layers 3 and 4. From Fig. 1 (a) it was found that layer 3 is about 35-nm wide and is highly damaged. In fact, in the HRTEM presented in Fig. 1 (b), it can be observed that layer

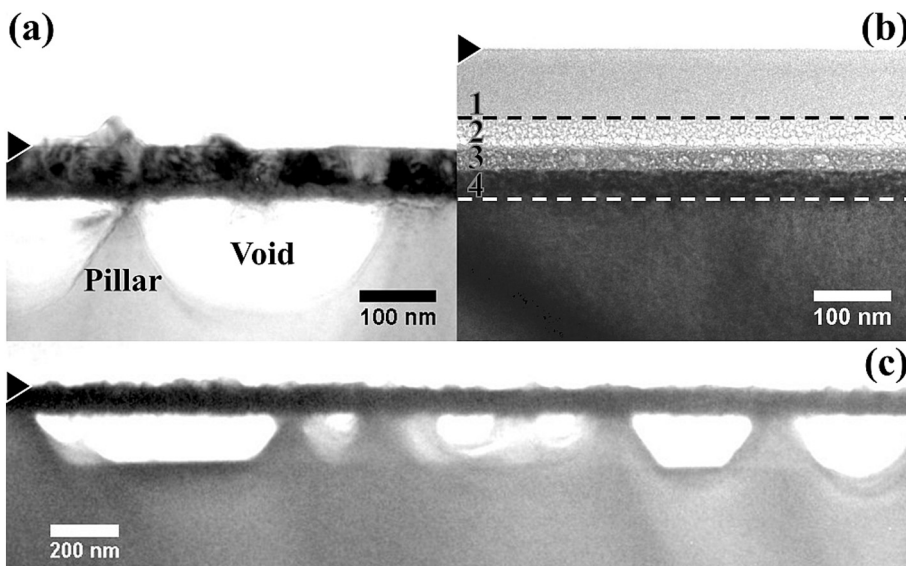


Fig. 2. Cross-sectional TEM micrographs of the sample (a) annealed at 850 °C for 5 min under N₂ low and (b) as-implanted (the same as Fig. 1 (a), placed here to make it easier to identify the changes of the layers under annealing). The arrow head indicates the sample surface in each figure. In (a) we see pyramidal structures extending from the GaN synthesized layer into the Si₃N₄ side. (c) is a lower magnification showing voids formed in the underneath structure of the synthesized layer.

3 is amorphous, which indicates that 450 °C was not high enough to keep this heavily N implanted region crystalline. Additionally, Fig. 1 (b) shows that the GaN crystal layer had not already been formed during ion implantation. Fig. 1 (a) reveals that layer 4 is about 40-nm wide and an end-of-range defective region in the GaAs substrate. The darker areas in region 4 (Fig. 1 (b)) can be interpreted as clusters of interstitial atoms, which usually occur at the end of range of implantations. Interstitials are consequence of the ballistic knock-out of atoms from the region before the end-of-range one. Even though layer 4 is defective, it is still essentially crystalline, as demonstrated by the HRTEM displayed in Fig. 1 (b), where we can see the lattice image contrast from a GaAs crystal.

After annealing, a very distinct layered structure took place, as shown in Fig. 2 (a) and (c). They are cross-sectional TEM micrographs of the sample annealed at 850 °C for 5 min. As before, they are bright-field images taken close to a two-beam condition for the (220) planes of the GaAs structure. Fig. 2 (b) is the same as Fig. 1 (a), placed here to make easier to identify the structural modification of the layers under thermal annealing. Although the Si₃N₄ cap is not seen in this image, no etching was performed. Annealing severely degraded the cap layer, and some areas have very little Si₃N₄ cap left or nothing at all. It may have occurred as consequence of the As out-diffusion (from the N-rich surface) promoted by the annealing at 850 °C. As it will be demonstrated, the layer resulting from the annealing was a continuous GaN layer of about 70-nm thickness. By comparing Fig. 2 (a) and (b), we can see that this synthesized GaN nanolayer is formed below the original interface between layers 2 and 3. Thus, the synthesized layer is formed by both, layered regions 3 and 4 previously seen in the as-implanted state.

Fig. 2 (c) is a lower magnification that aims to demonstrate that voids were formed underneath the synthesized layer. It shows that the annealing produced large voids [(400 ± 150) nm in diameter and (260 ± 130) nm deep on average]. Basically, the voids were formed beneath the end-of-range defective layer 4, in the GaAs substrate. The wider view showed by Fig. 2 (c) suggests that the synthesized layer was supported by pillars made up of GaAs. We believe that the structure of voids was formed due to migration of Ga atoms from the substrate in order to supply the required amount of Ga atoms for the conversion of the N-rich layers 3 and 4 into GaN during the annealing. In this conversion, since the GaN atomic density is twice as high as the GaAs one, namely, 8.9×10^{22} at/cm³ versus 4.4×10^{22} at/cm³, we would have had a deficit of Ga if no additional Ga would have come from the GaAs substrate (below layer 4). Some irregularities above the synthesized GaN surface can be observed in Fig. 2 (a). Comparison of this figure with Fig. 2 (b) (as-implanted sample) suggests that the irregularities

consist of GaN nucleated on the Si₃N₄ side of the interface (layer 2). This confirms that, in fact, Ga would be mobile at 850 °C annealing, even enough to migrate into the Si₃N₄, otherwise GaN would not be nucleated on that side.

Fig. 3 shows a plan-view TEM image of the annealed sample taken in a two-beam condition for the (220) planes of the GaAs structure. We can distinct black lobes (dashed circles) which are caused by stressed inclusions of GaN in GaAs and vice-versa at the interface, since in TEM at two-beam condition such black lobes are typical of stressed inclusions in a matrix. These areas with black lobes correspond to the pillars originated from the pillars we circled some of them with dashed lines on the image. Among them, there is the area of the GaN layer over the voids (see Fig. 2 (a) and (c) for a cross-section view). From this image, the mean diameter of the voids (Fig. 2 (a) and (c)) is equal to the mean distance between the black lobes (pillars). We found the value of (350 ± 200) nm for the latter, which is consistent with the value of (400 ± 150) nm, obtained from measurements on the cross-section TEM images (Fig. 2 (c)) for the mean diameter of the voids.

Fig. 4 presents a RBS spectrum from a N-implanted and

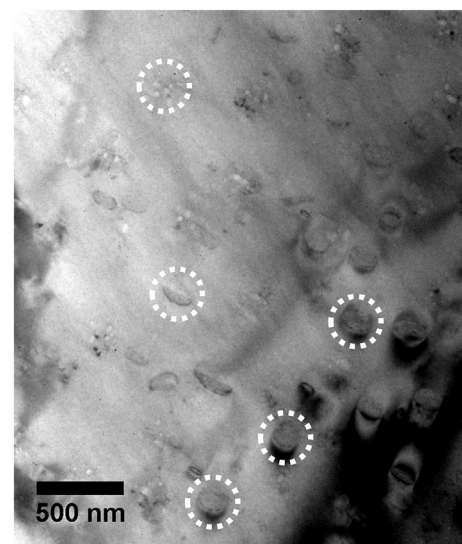


Fig. 3. Plan-view TEM micrograph of the sample annealed at 850 °C for 5 min under N₂ flow. Some circles were drawn to indicate the typical contrast caused by stress around the pillars.

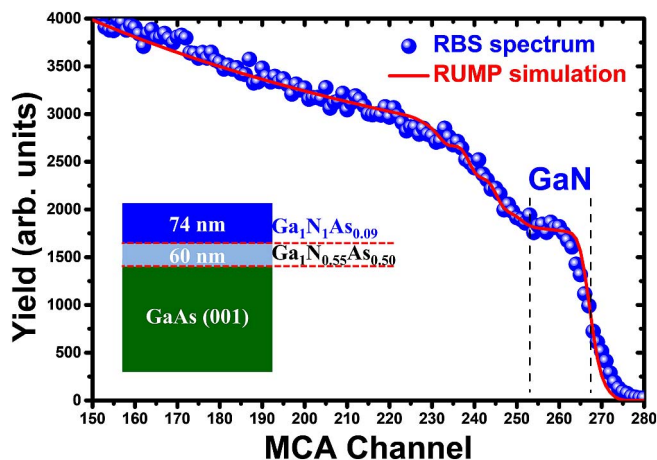


Fig. 4. RBS spectrum from a N-implanted and subsequently annealed sample. Full circles correspond to the measured RBS spectrum and the line (red on the on-line version) corresponds to the RBS simulation performed by the RUMP code [18]. The simulation was obtained using a model of sample as input which is shown in the inset. The step starting at around channel 267 up to channel 253 (dashed lines) demonstrates a strong As loss during the annealing. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

subsequently annealed sample. This measurement was performed after etching of the Si_3N_4 -cap with orthophosphoric solution. The signals from the He backscattered from Ga and As superpose due to the proximity of their masses. The step in the signal, starting at around channel 267 up to channel 253, indicates a strong loss of As during the annealing. Along with the measured RBS spectrum, we present a RBS simulation performed by the RUMP code [18]. The simulation was obtained using as input the model of sample shown in Fig. 4. The model proposed fits very well the experimental RBS spectrum, which means that the thickness and the composition of the synthesized layer are 74 nm and $\text{Ga}_1\text{N}_1\text{As}_{0.09}$, respectively. The layer thickness corresponding to the extension of this step is 74 nm, corroborating the one measured by TEM (70 nm). On the other hand, as composition does not depend on density, RBS is appropriate for composition determination. Although N is very light, not being detectable by RBS, its presence affects the RBS signal of Ga and As, requiring that N concentration be taken into account in the simulation. The RBS measurement shows that a GaN layer ($\text{Ga}_1\text{N}_1\text{As}_{0.09}$) was formed on GaAs and that about 9% of the As atoms remained in the synthesized layer.

We would like to emphasize that the incorporation of N was complete, since we obtained the correct proportion of Ga to N atoms. On the other hand, since Ga belongs to the group III, while N and As both belong to the group V, the structure has a deficit of elements of group III, which means that the synthesized layer has a high concentration of Ga vacancies. The main point in this discussion is that we have synthesized a very distinct layer with a composition very close to the GaN one, with the correct proportion of Ga to N atoms, but still with some As present (about 9% of the total amount of anionic elements). We would also like to highlight that this study is not about GaN precipitates formed in GaAs, but rather about a $\text{Ga}_1\text{N}_1\text{As}_{0.09}$ crystalline alloy, with the GaN structure, or, alternatively, a defective GaN layer containing inclusions of As or GaAs.

In Fig. 5 we present cross-sectional TEM and EDS performed on the annealed sample. In Fig. 5 (a) we indicate the regions which were probed by EDS, where the surface of the synthesized layer is at the bottom right corner of the TEM image (indicated by the black arrow). Fig. 5 (c) exhibits the EDS spectra obtained from the GaAs substrate in the pillars region. It shows that the concentration of As is almost as high as the Ga one. Complementarily, Fig. 5 (b) exhibits the EDS spectra obtained from the synthesized layer, showing that the concentration of As in it dropped to practically zero, which is in complete accordance

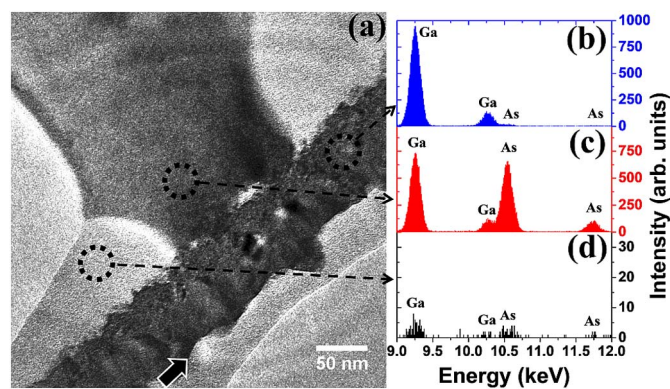


Fig. 5. (a) Cross-sectional TEM micrograph of the annealed sample; (b) and (c) are EDS spectra measured on the synthesized nanolayer and substrate, respectively. (d) corresponds to EDS spectra from amorphous regions surround by the pillar structure.

with the RBS analysis. Fig. 5 (d) shows EDS results from amorphous regions surrounded by the pillars structure. Although the signal is very weak, it indicates a very low amount of Ga and As in these regions. Since N is not detectable by our EDS system, it is possible that these regions are made of amorphous GaAsN rather than amorphous GaAs. We can also observe in Fig. 5 (a) a remaining Si_3N_4 layer on the surface of the synthesized layer. As mentioned before, the Si_3N_4 cap layer was severely degraded during the annealing and, in this analyzed region, the remaining Si_3N_4 layer is very narrow and wavy. Its degradation probably also favored As loss from GaAs.

Figs. 6 and 7 are HRTEM on a pillar region focusing on the interface between the synthesized layer and the substrate. A dashed line was inserted on each, separating the GaN layer from the GaAs substrate (the “pillar” of the GaN layer). Fig. 6 focuses on the interface, where we can observe that there is some amorphous area around the pillars, the same type seen in Fig. 5 (a). Note that exactly at the interface GaN/GaAs there seems to be a laminar amorphous area. At the bottom side of this figure we placed an inset from the pillar showing a zoom of its structure and evidencing the GaAs lattice planes, in particular, the interplanar distance of the 111 planes was highlighted in the inset.

On the other hand, Fig. 7 shows details of the GaN layer. In this figure there are a number of regions with Moiré fringes due to the superposition of differently oriented GaN regions. It is interesting to note that Moiré fringes appear even for regions lightly rotated with respect to each other. Thus, its presence does not mean that the layer is polycrystalline. On the contrary, they are monocrystalline regions closely related to each other. Therefore, in our case, the direct lattice of the GaN is not easily seen, because the GaN structure is much more compact than the GaAs one (close to the resolution of our microscope), and because we do not have synthesized a perfectly monocrystalline GaN, but rather regions of GaN tilted with respect to each other. However, in some regions in which the Moiré is weak or not present, it is possible to see the lattice image of the GaN, as the one inside the square drawn in Fig. 7. On the upper side of this figure, we placed a zoom from that square as an inset: it shows the lattice image of the GaN regions without the Moiré fringes, being possible to identify the $[01\bar{1}0]$ family planes of the hexagonal GaN structure.

From SAD patterns analysis we characterized the epitaxial matching between distinct monocrystalline GaN regions and also in relation to the GaAs-substrate cubic-axis. It was done selecting a GaN area for diffraction over a pillar, where we can find the layer/substrate interface. Fig. 8 (a) and (b) are SAD patterns taken from the interface region between the GaN and the GaAs. Fig. 8 (a) does not show a ring pattern, but a complex set of discrete spots. That confirms that our layer is not polycrystalline. Fig. 8 is consistent with the coexistence of a number of differently oriented regions of the same crystallographic phase or different phases even though aligned.

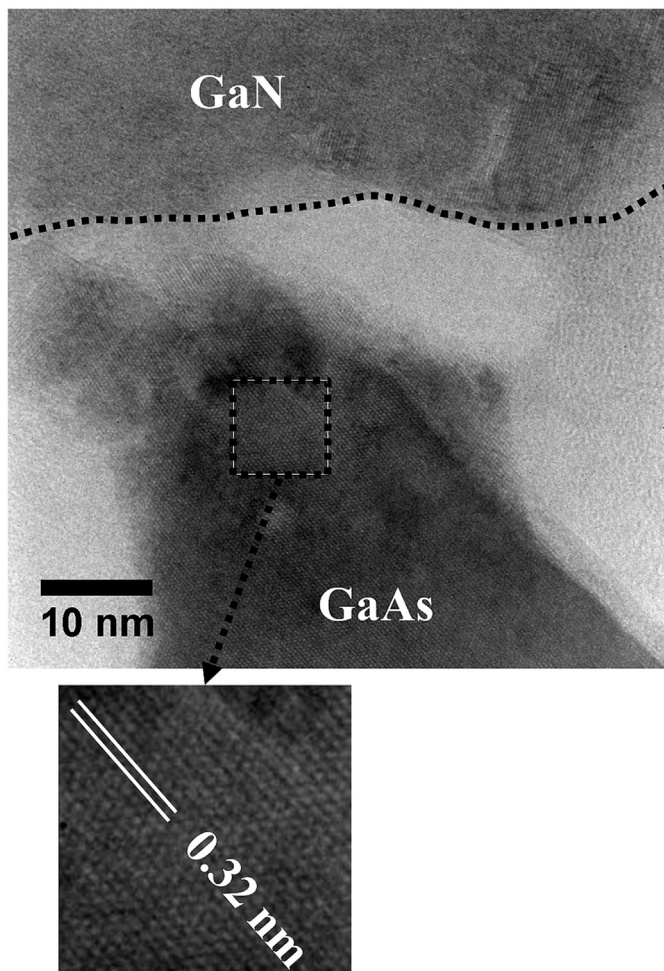


Fig. 6. High-resolution TEM micrograph at the interface between the synthesized layer and the substrate. The dashed line separates the GaN nanolayer from the GaAs substrate. On the bottom side of this figure we placed an inset from the pillar, showing a zoom of its structure and evidencing the GaAs lattice planes.

In Fig. 8 (a) we marked the spots due to diffraction from the GaAs substrate by arrow heads (yellow in the on-line version) and used them to calibrate our SAD image using the known lattice parameter of GaAs (0.565 nm). We performed calibration procedure independently for 002, 220 and 111 GaAs family of spots, and they all agreed, showing differences of less than 0.3%. We circled some specific experimental spots from the synthesized layer with dashed lines (blue in the on-line version). This blue set is characteristic of an epitaxial cubic phase: they replicate the cubic GaAs pattern (yellow arrow heads) in all directions, but always lie farther from the center by a ratio roughly constant: 1.35, 1.32, and 1.38 for the 111, 002, and 220 GaAs family spots, respectively. They represent a GaN cubic phase with a measured lattice parameter of (0.42 ± 0.01) nm, which is substantially lower than the lattice parameter for the GaN zinc-blend phase reported in the literature (about 0.45 nm) [5,15]. This demonstrates that we have crystalline regions of cubic GaN in these transitional areas. This cubic-GaN regions could be considered a new transient phase still not reported in the literature. These regions are completely epitaxial to the GaAs substrate.

In Fig. 8 (a) we also drew dashed rings (in white) based on the theoretical lattice parameters of the hexagonal (wurtzite) phase of GaN. Most of the experimental spots from the synthesized layer fall over (or close to) the rings, thus associated with lattice parameters of the GaN wurtzite phase. However, concerning the set of spots highlighted by the blue circles discussed in the previous paragraph, it is clear that the two intense 002 and $00\bar{2}$ spots are exceptions, and do not fit in the

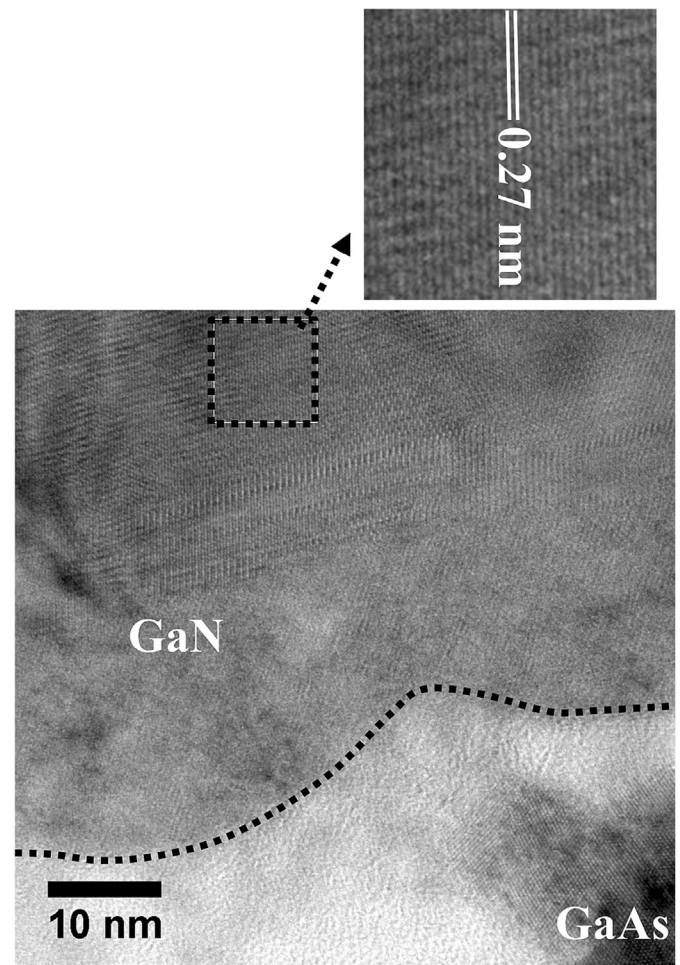


Fig. 7. High-resolution TEM micrograph of the interface between the synthesized layer and the substrate. The dashed line separates the GaN nanolayer from the GaAs substrate. On the upper side of this figure we placed a zoom from that square as an inset showing the lattice image of the GaN regions without the Moiré patterns, which shows the $[01\bar{1}0]$ family planes of the GaN hexagonal structure.

theoretical ring pattern of the hexagonal phase, hence confirming our previous interpretation according to which there are regions of a new GaN cubic phase. In addition, the fact that the spots from the 111 and 220 families of this new identified GaN cubic phase are in agreement with the theoretical previsions for hexagonal lattice parameters (white dashed rings), enforce our interpretation of that being a transitional phase between the cubic GaAs and the hexagonal GaN: it would be easier for an structural change to occur if some planes of the precursor structure perfectly coincide with the final one. At the same time, it demonstrates a strong tendency to form hexagonal GaN following epitaxial relations to the GaAs substrate and not something completely random as observed in polycrystalline layers.

In Fig. 8 (b), we focus on explaining the same experimental pattern in terms of hexagonal GaN regions epitaxially related to the GaAs substrate. Note that this second explanation does not exclude the previous one, since we have probed a large area with superposition of a number of monocrystalline regions of GaN. Here we can explain some spots still not addressed in the previous analysis. We were able to find at least three epitaxial relationship to the GaAs cubic direction that, when combined, satisfactorily reproduces our experimental results: (i) $[002]_{\text{GaAs}} = [1\bar{2}12]_{\text{GaN}}$, $[\bar{2}20]_{\text{GaAs}} = [20\bar{2}0]_{\text{GaN}}$, and $[110]_{\text{GaAs}} = [01\bar{1}1]_{\text{GaN}}$; (ii) $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{GaAs}} = [\bar{1}10\bar{1}]_{\text{GaN}}$, $[1\bar{1}3]_{\text{GaAs}} = [0\bar{1}1\bar{1}]_{\text{GaN}}$, and $[110]_{\text{GaAs}} = [21\bar{3}\bar{1}]_{\text{GaN}}$; (iii) the twin of relationship (ii) around $[002]_{\text{GaAs}}$, i.e., with $(002)_{\text{GaAs}}$ as mirror plane. This strong tendency to epitaxy was not seen in the previous work of Lin et al. (1995) [15], where GaN precipitates were buried in GaAs. Although we are here reporting a GaN layer formed on GaAs

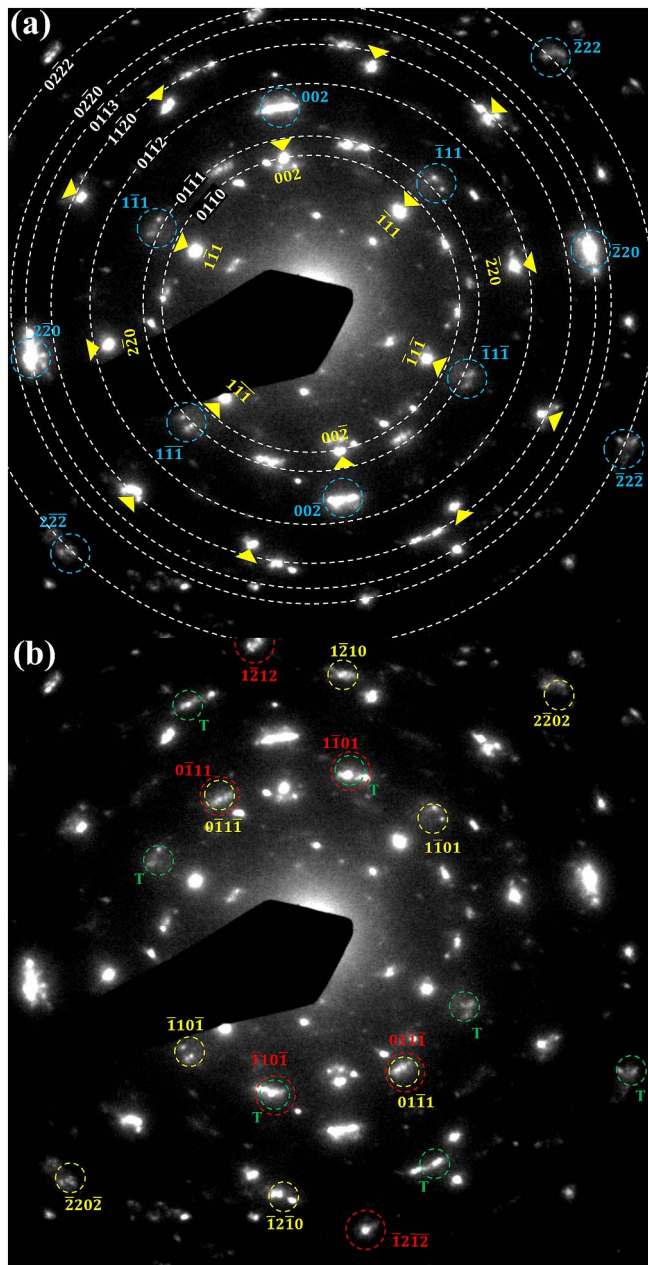


Fig. 8. SAD patterns from the synthesized layer. (a) Yellow arrow heads indicate the diffraction spots from the GaAs substrate; blue circles (on-line version) mark the spots corresponding to a cubic-structured GaN with a lattice parameter of (0.42 ± 0.01) nm; the rings are the result of calculations based on the possible distances between crystalline planes of the wurtzite phase of GaN. (b) The circles are the result of calculations based on the wurtzite phase of GaN for the $[01\bar{1}1]$ zone axis (red in the on-line version), $[21\bar{3}\bar{1}]$ zone axis (yellow in the on-line version), and the twin of $[21\bar{3}\bar{1}]$ pattern with (002) GaAs as the mirror plane, i.e., 180° rotation with respect to the $[002]$ direction of GaAs (green in the on-line version). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and not GaN precipitates in GaAs (as reported in reference [15]), it is interesting to check if buried GaN precipitates have a tendency to align with the GaAs matrix. It was reported in [15] that only GaN cubic precipitates smaller than about 5 nm in diameter were epitaxial and larger precipitates showed a well-defined ring pattern in the SAD, with no tendency to preferential directions. Then, the synthesis of GaN precipitates buried in a GaAs matrix is different from the one of a layer of GaN on the GaAs surface. We believe that the main difference is that the Si_3N_4 is very permeable to the As out-diffusion, which has clearly facilitated the As replacement by N under hot implantation followed by thermal annealing. In the case of the N implantation into GaAs,

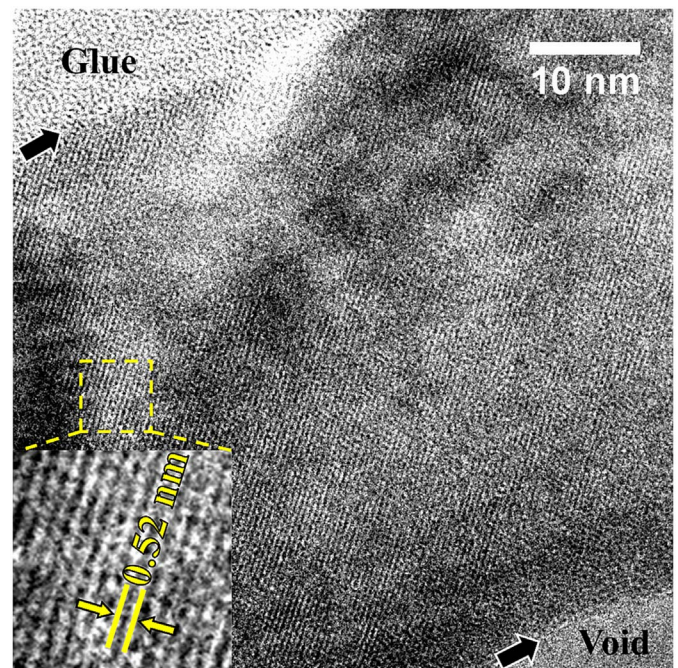


Fig. 9. High-resolution TEM micrograph of the synthesized layer revealing formation of extended areas of wurtzite-structured GaN.

the equivalent to the sacrifice cap here adopted was GaAs itself instead of the Si_3N_4 layer employed in this work. This leads us to the conclusion that Si_3N_4 is more permeable to As than GaAs itself. Another important reason for obtaining an essentially epitaxial GaN layer here, and not GaN precipitates in GaAs, nor amorphous GaAsN, is the fact that, by choosing the Si_3N_4 as the sacrifice cap, we also chose a material that can avoid N loss, since the cap has a huge amount of N, which keeps the partial pressure of the N sufficiently high under the annealing at high temperature (850°C).

We would like to stress that this is not a diffraction from GaN precipitates buried in GaAs, but rather from distinctly oriented regions from a GaN layer on a GaAs substrate.

Finally, Fig. 9 is a HRTEM image taken from an area over a large void. The arrow on the upper left side indicates the sample surface. The difference here from the previous HRTEM images presented in Figs. 6 and 7 is the area and the thickness selected for the TEM analysis. First, the area is not over a pillar as before, but over a void. Secondly, the region shown in Fig. 9 is extremely thin, which is also a reason for its smooth contrast. By doing this, we expect to observe an improved quality of the GaN structure in Fig. 9 (it is an area less subjected to the influence of the substrate mismatch, since the interface GaN/GaAs is not below it), and also avoid the Moiré fringes because we are decreasing the probability of superposition of distinct GaN regions (if the area is thin enough for the sample thickness to be comparable to the typical size of one region). Apparently our approach was correct, since we were able to identify extensive epitaxial hexagonal GaN regions, as the one shown in Fig. 9. The figure inset is a higher magnification of the dashed area. It shows the (0001) lattice spacing of GaN (0.52 nm). Nevertheless, we did not find here the GaN cubic phase neither residual GaAs. This seems to corroborate the hypothesis that the cubic GaN detected in this work is a transient phase (with a smaller lattice parameter), and being so, it appears just near the GaAs pillar areas to minimize the interface stress.

4. Conclusion

In summary, we synthesized a continuous GaN nanolayer by N implantation into a Si_3N_4 cap layer on top of a (001) -GaAs substrate followed by thermal annealing. This nanolayer has the wurtzite crystal

structure, which shows a strong tendency toward epitaxy. A transient GaN cubic phase with a lattice parameter of (0.42 ± 0.01) nm was also identified. In order to provide the required Ga for the GaN-nanolayer synthesis, voids structures were formed underneath the synthesized layer.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Brazilian agencies CNPq and CAPES. Sputtering depositions were performed using the facilities of the Laboratório de Conformação Nanométrica, Instituto de Física – UFRGS. TEM measurements and their sample preparation were performed using the facilities of the Centro de Microscopia e Microanálise – UFRGS. The authors would like to express their sincere thanks to Prof. H.I. Boudinov of the Universidade Federal do Rio Grande do Sul for his scientific support and helpful discussions.

References

- [1] V. Baranwal, R. Krishna, F. Singh, A. Tripathi, A.C. Pandey, D. Kanjilal, Synthesis of GaN phase by ion implantation, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5317–5319.
- [2] S. Amine, G. Ben Assayag, C. Bonafos, B. De Mauduit, H. Hidriss, A. Claverie, Ion beam synthesis of GaN precipitates in GaAs, *Mater. Sci. Eng. B* 93 (2002) 10–14.
- [3] Y. Arakawa, Progress in GaN-based quantum dots for optoelectronics applications, *IEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 8 (2002) 823–832.
- [4] A. Di Carlo, Tuning optical properties of GaN-based nanostructures by charge screening, *Phys. Status Solidi A* 183 (2001) 81–85.
- [5] H. Morkoç, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, Large-band-gap SiC, III–V nitride, and II–VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1363–1398.
- [6] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, N. Sawaki, Selective growth of wurtzite GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy, *J. Cryst. Growth* 144 (1994) 133–140.
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S.I. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, InGaN/GaN/AlGaIn-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 211–213.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, K. Chocho, InGaIn/GaN/AlGaIn-based laser diodes with cleaved facets grown on GaN substrates, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 832–834.
- [9] A. Sakai, H. Sunakawa, A. Usui, Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2259–2261.
- [10] A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, A.A. Yamaguchi, Thick GaN epitaxial growth with low dislocation density by hydride vapor phase epitaxy, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) L899–L902.
- [11] T.S. Zheleva, S.A. Smith, D.B. Thomson, K.J. Linthicum, P. Rajagopal, R.F. Davis, S.D. Lester, F.A. Ponce, M.G. Craford, D.A. Steigerwald, Pendeo-epitaxy: a new approach for lateral growth of gallium nitride films, *J. Electron. Mater.* 28 (1999) L5–L8.
- [12] K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, H. Seki, Preparation of large GaN substrates, *Mater. Sci. Eng. B* 93 (2002) 123–130.
- [13] K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, N. Matsumoto, Dislocation reduction in GaN crystal by advanced-DEEP, *J. Cryst. Growth* 305 (2007) 377–383.
- [14] K. Motoki, Development of gallium nitride substrates, *SEI Tech. Rev.* 70 (2010) 28–35.
- [15] X.W. Lin, M. Behar, R. Maltez, W. Swider, Z.W. Liliental, J. Washburn, Synthesis of GaN by N ion implantation in GaAs (001), *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2699–2701.
- [16] H.-J. Woo, G.-D. Kim, H.-W. Choi, J.-K. Kim, Structural and optical characterization of GaN nanostructures formed by N^+ implantation into GaAs at various temperature, *J. Korean Phys. Soc.* 60 (2012) 383–387.
- [17] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM Company, 2008.
- [18] L.R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis, *Nucl. Instr. Meth. B* 15 (1986) 227–231.

Referências bibliográficas

- [1] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Semiconductors: A pillar of pure and applied physics, *J. Appl. Phys.*, vol. 117, n° 11, 2015.
- [2] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, and M. Burns, Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.*, vol. 76, n° 3, pp. 1363–1398, 1994.
- [3] S. J. Pearton *et al*, *Gallium Nitride Processing for Electronics, Sensors and Spintronics*: Springer-Verlag, 2006.
- [4] R. Quay, *Gallium Nitride Electronics*: Springer-Verlag, 2008.
- [5] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, and F. Ren, GaN: Processing, defects, and devices, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, n° 1, pp. 1-78, 1999.
- [6] H. Morkoç, *Nitride semiconductors and devices*: Springer-Verlag, 1999.
- [7] M. Beeler, E. Trichas, and E. Monroy, III-nitride semiconductors for intersubband optoelectronics: a review, *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 28, n° 7, pp. 1-26, 2013.
- [8] H. P. Maruska and W. C. Rhines, A modern perspective on the history of semiconductor nitride blue light sources, *Solid. State. Electron.*, vol. 111, pp. 32–41, 2015.
- [9] S. Chattopadhyay, A. Ganguly, K. H. Chen, and L. C. Chen, One-dimensional group III-nitrides: Growth, properties, and applications in nanosensing and nano-optoelectronics, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 34, pp. 224–279, 2009.
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with cleaved facets grown on GaN substrates, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 6, pp. 832-834, 1998.
- [11] S. Nakamura, Blue light emitting laser diodes, *Thin Solid Films*, vol. 343–344, pp. 345–349, 1999.
- [12] S. Nakamura, First laser diodes fabricated from III–V nitride based materials, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 43, pp. 258–264, 1997.

- [13] K. Motoki, Development of gallium nitride substrates, *SEI Tech. Rev.*, n° 70, pp. 28–35, 2010.
- [14] S. J. Pearton, F. Ren, P. Zhang, and K. P. Lee, Fabrication and performance of GaN electronic devices, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 30, n° 3–6, pp. 55–212, 2000.
- [15] O.-H. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva, and R. F. Davis, Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, n° 18, pp. 2638–2640, Nov. 1997.
- [16] T. S. Zheleva, S. A. Smith, D. B. Thomson, K. J. Linthicum, P. Rajagopal, R. F. Davis, S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, Pendeco-Epitaxy: A new approach for lateral growth of gallium nitride films, *J. Electron. Mater.*, vol. 28, n° 4, pp. L5–L8, 1999.
- [17] H. Strite, S., Morkoç, GaN, AlN, and InN: A review, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 10, n° 4, pp. 1237–1266, 1992.
- [18] D. Ehrentraut, E. Meissner, and M. Bockowski, *Technology of Gallium Nitride Crystal Growth*, vol. 3, n° 6. 2010.
- [19] X. W. Lin, M. Behar, R. Maltez, W. Swider, Z. Liliental Weber, and J. Washburn, Synthesis of GaN by N ion implantation in GaAs (001), *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, n° 18, pp. 2699–2701, Oct. 1995.
- [20] R. M. S. dos Reis, Estudo de Camadas Superficiais de SiC e GaAsN Sintetizadas por Implantação Iônica em Si e GaAs. Porto Alegre, Tese de Doutorado (Física) - Universidade Federal do Rio Grande do sul: UFRGS, 2013.
- [21] C. Ronning, E. . Carlson, and R. . Davis, Ion implantation into gallium nitride, *Phys. Rep.*, vol. 351, pp. 349–385, 2001.
- [22] J. S. Blakemore, Semiconducting and other major properties of gallium arsenide, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, n° 10, pp. R123-R181, 1982.
- [23] V. M. Goldschmidt, Crystal Structure and Chemical Constitution, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 25, n° 253, pp. 253-283, 1929.
- [24] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, Observation of a wurtzite form of gallium arsenide, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 21, pp. 18–21, 2005.
- [25] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Third. Ed.: Wiley and Sons, 2007.
- [26] D. Fisher and I. Bahl, *Gallium Arsenide IC Applications Handbook*, vol. 1.:

Academic Press, 1995.

- [27] O. Wing, *Gallium Arsenide Digital Circuits*: Kluwer Academic Publishers, 1990.
- [28] S. N. Mohammad and H. Morkoç, Progress and Prospects of Group-III Semiconductors, *PRog. Quant. Electr.*, vol. 20, n° 516, pp. 361–525, 1996.
- [29] J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals, *J. Chem. Phys.*, vol. 41, n° 10, pp. 3199–3204, 1964.
- [30] T. Kente and S. D. Mhlanga, Gallium nitride nanostructures: Synthesis, characterization and applications, *J. Cryst. Growth*, vol. 444, pp. 55–72, 2016.
- [31] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 1. 2009.
- [32] M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, I. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, and T. S. Cheng, Lattice parameters of gallium nitride, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 1, pp. 73–75, 1996.
- [33] A. H. Kachare, Ion-implanted nitrogen in gallium arsenide, *J. Appl. Phys.*, vol. 44, n° 10, pp. 4393–4399, 1973.
- [34] Y. A. Bumai, D. S. Bobuchenko, A. N. Akimov, L. A. Vlasukova, and A. R. Filipp, Optical properties of GaN synthesized by implantation of nitrogen ions into GaAs, *Vacuum*, vol. 78, n° 2–4, pp. 119–122, 2005.
- [35] S. Dhara, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, S. Kalavathi, K. G. M. Nair, G. M. Hsu, L. C. Chen, K. H. Chen, K. Santhakumar, and T. Soga, Optical characterization of GaN by N⁺ implantation into GaAs at elevated temperature, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 26, pp. 1–3, 2005.
- [36] A. W. Wood, R. R. Collino, P. T. Wang, Y. Q. Wang, and R. S. Goldman, Formation and transformation of embedded GaN nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 20, p. 203113, May 2012.
- [37] V. M. Mikoushkin, V. V. Bryzgalov, S. Y. Nikonov, A. P. Solonitsyna, and M. M. Brzhezinskaya, Formation of GaAsN/GaN cluster nanostructures on the surface of GaAs by the implantation of low-energy nitrogen ions, *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.*, vol. 6, n° 6, pp. 971–974, 2012.
- [38] B. Schmidt and K. Wetzig, *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*: Springer, vol. 29, n° 23. 2013.
- [39] S. Felch, M. Current, and M. Taylor, Ion Implantation for Semiconductor

- Devices: The Largest Use of Industrial Accelerators, in *Proceedings of PAC 2013, Pasadena, CA USA.*, 2013, pp. 740–744.
- [40] Leonard C. Feldman; James W. Mayer; S. Thomas Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*. 1982.
- [41] J. F. Gibbons, Ion implantation in semiconductors-Part I Range distribution theory and experiments, *Proc. IEEE*, vol. 56, n° 3, p. 295, 1968.
- [42] L. Wegmann, Historical perspective and future trends for ion implantation systems, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*, vol. 189, n° 1, pp. 1–6, Oct. 1981.
- [43] L. N. Large, Ion implantation: A new method of doping semiconductors-I, *Contemp. Phys.*, vol. 10, n° 3, pp. 277–298, 1969.
- [44] J. F. Ziegler, *Ion Implantation, Science and Technology*: Academic Press, 1984.
- [45] P. H. Rose, A history of commercial implantation, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B6*, vol. 6, 1985.
- [46] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, and J. P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, n° 11–12, pp. 1818–1823, 2010.
- [47] M. Nastasi and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*: Springer, 2006.
- [48] R. L. Maltez, Estudos da Formação, Estabilidade e Ordenamento da Fase γ -FeSi₂, Produzida pela Técnica de Implantação Iônica. Porto Alegre, Tese de Doutorado (Física) - Univerisidade Federal do Rio Grande do Sul: UFRGS, 1996.
- [49] W.-T. Chu, J. W. Mayer, and M. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*: Elsevier, 1978.
- [50] J. Perrière, Rutherford Backscattering Spectrometry, *Vacuum*, vol. 37, pp. 429–432, 1987.
- [51] M. Nastasi, J. Mayer, and Y. Wang, *Ion Beam Analysis, Fundamentals and Applications: Ion Stopping*: CRC Press, 2014.
- [52] L. R. Doolittle, A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 15, n° 1–6, pp. 227–231, 1986.
- [53] Peter J. Goodhew, John Humphreys, and Richard Beanland, *Electron*

- Microscopy and Analysis*: Taylor and Francis, Third. Ed., 2001.
- [54] M. Farina, *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*: Livraria da Física, 2010.
- [55] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*: Springer, 2005.
- [56] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*: Springer, 2009.
- [57] W. A. Mannheimer, *Microscopia dos Materiais: Uma introdução*: e-papers, 2002.
- [58] J. B. do Amaral and P. C. Branco, *Microscópio Eltrônico de Transmissão*, 2018. [Online]. Available: <http://lab-siviero.icb.usp.br/biocel/modulos/Técnicas/#O-microscopio-eletronico-de-transmissao%0A>. [Accessed: 21-Feb-2018].
- [59] S. et al Amelinckx, *Electron Microscopy - principles and fundamentals*: Wiley and Sons, 1997.
- [60] J. W. Edington, *The Operation and Calibration of the Electron Microscope*. London: Macmillan Education, 1974.
- [61] J. W. Edington, *Electron Diffraction in the Electron Microscope*: Macmillan Education, 1975.
- [62] J. W. Edington, *Interpretation of Transmission Electron Micrographs*: Macmillan Education, 1975.
- [63] J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*: Macmillan Education, 1976.
- [64] D. Shindo and K. Hiraga, *High-Resolution Electron Microscopy for Materials Science*: Springer, 1998.
- [65] M. Fox, *Optical properties of solids*: Oxford University Press, 2001.
- [66] J.-J. et al Huang, *Nitride semiconductor light- emitting diodes (LEDs)*: Woodhead Publishing, 2014.
- [67] J. Singh, *Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures*: Cambridge University Press, 2003.
- [68] H. Morkoç, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices - Electronic and Optical Processes in Nitrides*: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

- [69] A. G. Wright, *The Photomultiplier Handbook*: Oxford University Press, 2017.
- [70] J. F. et al Ziegler, *SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter*. Library of Congress - USA, 2008.
- [71] Z. Liliental-Weber, R. dos Reis, A. Levander, K. M. Yu, W. Walukiewicz, S. V. Novikov, and C. T. Foxon, Wurtzite-to Amorphous-to Cubic Phase Transition of GaN_{1-x}As_x Alloys with Increasing as Content, *Solid State Phenom.*, vol. 186, pp. 74–77, 2012.
- [72] G. Santana, O. de Melo, J. Aguilar-Hernández, R. Mendoza-Pérez, B. Marel Monroy, A. Escamilla-Esquivel, M. López-Sópez, F. de Moure, L. A. Hernández, and G. Contreras-Puente, Photoluminescence study of gallium nitride thin films obtained by infrared close space vapor transport, *Materials*, vol. 6, n° 3, pp. 1050–1060, 2013.
- [73] Z. Liliental-Weber, R. L. Maltez, J. Xie, and H. Morkoç, Propagation of misfit dislocations from AlN/Si interface into Si, *J. Cryst. Growth*, vol. 310, n° 17, pp. 3917–3923, 2008.
- [74] L. G. Matos, R. M. S. Dos Reis, and R. L. Maltez, Ne-He bubble formation in co-implanted Si(111) substrates, *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 465–469, 2013.
- [75] L. Matos, Comportamento térmico de bolhas híbridas de ne-he produzidas por implantação iônica em Si. Porto Alegre, Dissertação de Mestrado (Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do sul: UFRGS, 2012.
- [76] H. Coelho-Júnior, J. H. R. dos Santos, and R. L. Maltez, Synthesis of a GaN nanolayer on (001) GaAs by N ion implantation, *Thin Solid Films*, vol. 642, pp. 129–135, Nov. 2017.
- [77] I. Akasaki, Nitride semiconductors-impact on the future world, *J. Cryst. Growth*, vol. 239, n° 237–239, pp. 905–911, 2002.
- [78] I. Akasaki, H. Amano, A. Nobel, and W. Akasaki, Blue LEDs – Filling the world with new light, *R. Swedish Acad. Sci. Nobel Prize Phys.*, 2014.
- [79] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, Efficient blue light-emitting diodes leading to bright and energy-saving white light sources, *Sci. Backgr. Nobel Prize Phys.* 2014, vol. 50005, pp. 1–9, 2014.
- [80] T-Y Seong et al, *III-Nitride BAsed Light Emitting Diodes and Applications*, vol. 53. 1989.

- [81] D. W. Runton and B. Trabert, History of GaN, *IEEE Microw. Mag.*, Special Issue, pp. 82–93, 2013.
- [82] S. Nakamura and M. R. Krames, History of gallium-nitride-based light-emitting diodes for illumination, *Proc. IEEE*, vol. 101, n° 10, pp. 2211–2220, 2013.
- [83] J. I. Pankove, E. A. Miller, D. Richman, and J. E. Berkeyheiser, Electroluminescence in GaN, *J. Lumin.*, vol. 4, n° 1, pp. 63–66, 1971.
- [84] Y. Nanishi, Nobel Prize in Physics: The birth of the blue LED, *Nat. Photonics*, vol. 8, n° 12, pp. 884–886, 2014.
- [85] H. Amano, Growth of GaN on Sapphire via Low-Temperature Deposited Buffer Layer and Realization of p-Type GaN by Mg Doping Followed by Low- Energy Electron Beam Irradiation, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 87, Issue: December, pp. 43–53, 2014.
- [86] I. Akasaki, Key inventions in the history of nitride-based blue LED and LD, *J. Cryst. Growth*, vol. 300, n° 1, pp. 2–10, 2007.
- [87] S. Nakamura, *The Blue Laser Diode - The Complete Story*: Springer, 2000.
- [88] O. Nam, M. D. Bremser, T. S. Zheleva, and R. F. Davis, Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy, *J. Electron. Mater.*, vol. 71, n° 18, pp. L5–L8, 1997.
- [89] E. F. Schubert, Solid-State Light Sources Getting Smart, *Science*, vol. 308, n° 5726, pp. 1274–1278, 2005.
- [90] H. Morkoç, *Nitride Semiconductors and Devices*: Springer, vol. 32, 1999.