

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Estudo de Camadas Superficiais de SiC e GaAsN
Sintetizadas por Implantação Iônica em Si e GaAs.

Roberto Moreno Souza dos Reis

*Tese de Doutorado elaborada sob orientação do Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov e do Prof. Dr. Rogério Luís Maltez, e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre
Setembro 2013

*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPQ) e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

AGRADECIMENTOS

- Aos Professores Rogério Maltez e Henri Boudinov pela orientação e dedicação, neste trabalho;
- Aos amigos do Laboratório de Microeletrônica;
- Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica e do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS;
- À minha família e aos meus amigos;
- À todos que, de alguma forma, colaboraram para a execução deste trabalho.

RESUMO

Semicondutores de *gap* de banda grande possuem um vasto campo de aplicação na construção de dispositivos que necessitam operar em alta potência, em alta frequência e em ambientes hostis. Nesse trabalho apresentamos um estudo das sínteses de SiC e GaAsN obtidos, respectivamente, por implantação iônica de C em Si pré-implantado com He, e de N em substratos de GaAs. Uma camada de 110 nm de SiO₂ foi depositada nos substratos antes do processo de implantação. Essa foi removida após a síntese, expondo as camadas à superfície. Para a síntese de SiC, substratos de Si pré-implantados com He foram preparados a fim de gerar um estágio intermediário de substrato do ponto de vista de tensão exercida por esse na camada de SiC em síntese. Apresentamos diferenças entre a síntese do presente trabalho com as sínteses dos trabalhos anteriores, nos quais foram feitas a partir de Si *bulk* (tensão máxima) e a partir de SIMOX (sem tensão). Análises composicionais e estruturais foram feitas por Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Canalização (RBS/C) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Substratos pré-implantados com He nos levaram a uma redução na fluência mínima de C necessária para a síntese de uma camada de SiC estequiométrica, em comparação com o mesmo processo de síntese de SiC em SiO₂/Si utilizando substratos de Si *bulk*. A fluência é comparável àquela necessária na síntese a partir de estruturas SIMOX, porém, a presente síntese apresentou uma importante melhora na qualidade estrutural. Na síntese de GaAsN por implantação de N em SiO₂/GaAs, diferentes temperaturas de implantação foram utilizadas, partindo de temperatura ambiente até 500°C. Tratamentos térmicos em 850°C por 5 min foram feitos e diferenças estruturais foram extensamente estudadas por RBS, Fotoluminescência e TEM. Análise estrutural feita por TEM indica que a temperatura de implantação de 400°C é a mais adequada para a síntese de GaN cristalino. Temperaturas mais baixas que essa aumentam a tendência de formação de ligas GaAsN, no quais, para implantação em temperatura ambiente são amorfas. Condutividade tipo-p foi medida em ligas GaAsN:Mg obtidas por epitaxia de feixe molecular (MBE) e em amostras dopadas com Mg por implantação iônica em GaAsN amorfo obtido por MBE. Também exploramos a possibilidade de obtenção dessas ligas por co-implantação de N e Mg em substratos GaAs em temperatura ambiente.

ABSTRACT

Semiconductors with a large band gap have a wide application in the construction of devices that need to operate at high power, at high frequency and in hostile environments. In this work we present studies about the synthesis of SiC and GaAsN obtained by ion implantation of C into Si pre-implanted with He, and N into GaAs substrates, respectively. About 110 nm of SiO₂ layer was deposited on all substrates previously to the implantation procedures. This layer was removed after synthesis revealing the synthesized layers to the surface. For the SiC synthesis, Si substrates pre-implanted with He were prepared in order to generate an intermediate stress stage as applied by the substrate on the epitaxial SiC in synthesis. We present differences between the current synthesis and those performed in previous works, where synthesis started from Si bulk (maximum stress) and from SIMOX structures (no stress). Compositional and structural analyses were undergone by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Channeling (RBS/C) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Si substrates pre-implanted with He led us to a reduction in the minimum C fluence required for synthesis of a stoichiometric SiC layer, compared to the same SiC synthesis process in SiO₂/Si using Si bulk substrates. Such fluence is comparable to the one required for the synthesis started from SIMOX structures, but the present synthesis now demonstrates an important structural quality improvement. For the GaAsN synthesis by N ion implantation into SiO₂/GaAs, the samples were kept at different implantation temperatures, starting from room temperature (RT) up to 500°C. Thermal treatments at 850°C during 5 min were performed and structural differences were extensively studied by RBS, Photoluminescence and TEM measurements. Structural analysis performed by TEM indicates that the implantation temperature of 400°C is more adequate for the synthesis of a crystalline GaN layer. Lower temperatures enhance the tendency to form GaAsN alloys, which is particularly amorphous for the RT implantation case. In addition, p-doping of GaAsN using Mg was also addressed. P-type conductivity was measured in GaAsN:Mg alloys obtained by Molecular Beam Epitaxy (MBE) and in samples doped by Mg implantation into amorphous GaAsN grown by MBE. We also probed the possibility to obtain such alloys by N and Mg co-implantation into GaAs substrates at room temperature.

SUMÁRIO

Resumo	5
Abstract	6
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	9
Lista de Tabelas e Figuras	11
1 Introdução	20
2 Características dos Sistemas SiC e GaAsN	26
2.1 Propriedades do Sistema SiC.....	26
2.2 Propriedades do Sistema GaAsN.....	28
2.2.1 Características Estruturais das Ligas GaAs _{1-x} N _x	30
2.2.2 Dopagem Tipo-p de Ligas GaAsN por Inclusão de Mg	31
3 Síntese dos Materiais.....	33
3.1 Implantação Iônica na Modificação de Materiais: Nossa síntese	33
3.1.1 SiC por Implantação de C em Si	36
3.1.2 GaAsN por Implantação de N em GaAs	40
3.1.3 Dopagem por Implantação de Mg em ligas GaAsN	42
3.2 Síntese de GaAs _{1-x} N _x : Mg por MBE	43
4 Técnicas de Análise Empregadas.....	46
4.1 Análises por Feixe de Íons	46
4.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford	46
4.1.2 Canalização.....	53
4.2 Fotoluminescência.....	56
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	59
4.3.1 Condição de dois feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro.....	62
4.3.2 Imagens de Alta Resolução.....	66
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM)	67

4.4 Medidas de Efeito <i>Seebeck</i> (Termopar).....	70
5 Resultados e Discussões	72
5.1 Síntese de SiC por Implantação de C em Si pré-implantado com He	72
5.1.1 Estudo Composicional.....	72
5.1.2 Estudo Estrutural	76
5.2 Síntese de GaAsN por Implantação de N em GaAs.....	84
5.2.1 Estudo Composicional.....	84
5.2.2 Estudo das Propriedades Óticas	87
5.2.3 Estudo Estrutural	89
5.3 Síntese de camadas de GaAsN dopadas com Mg	97
5.3.1 Estudo composicional e determinação da condutividade.....	97
5.3.2 Estudo estrutural	103
6 Conclusões.....	112
Referências	117
Anexo I : Lista de Publicações do Autor.....	127

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\frac{dE}{dx}$ - Poder de freamento

\vec{k} - vetor de onda

[S] - Fator de perda de energia

ΔR_p - Desvio padrão do perfil de implantação (*Straggle*)

Å - Angstrom

ADF - *Annular Dark Field*

Al₂O₃ - Safira

BAC - *Band Anti-Crossing*

BC - Banda de condução

BEP - *Beam Equivalent Pressure*

BF - Campo Claro (*Bright Field*)

BV - Banda de Valência

C(x) - Concentração de átomos em função da profundidade

CCD - Dispositivo de Carga Acoplado (*Charge-Coupled Device*)

C_p - Concentração de pico

CVD - *Chemical Vapor Deposition*

DF - Campo Escuro (*Dark Field*)

e.z. - Eixo de Zona

EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy

E_f - Energia de Fermi

f(θ) - Fator de espalhamento atômico

FCC - Cúbico de Face Centrada

FWHM - Largura à meia altura (*Full Width Half Maximum*)

GaAs - Arseneto de Gálio

GaN - Nitreto de Gálio

HMA - *Highly Mismatched Alloys*

HRTEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

IBS - Síntese por Feixe de Íons (*Ion Beam Synthesis*)
LED - *Light Emitting Diode*
MBE - *Molecular Beam Epitaxy*
MOCVD - *Molecular-Organic CVD*
PECVD - *Plasma-Enhanced CVD*
PL - Fotoluminescência
RBS - Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)
RBS/C - Canalização (*Channeling*)
RF - Radio-Frequência
 R_p - Alcance projetado dos íons em um perfil de implantação
S - Coeficiente Seebeck
SAD - Difração de uma Área Seleccionada (*Selected Area Diffraction*)
Si - Silício
SiC - Carbetto de Silício
SIMOX - *Separation by IMplantation of OXYgen*
SRIM - *The Stopping and Range of Ions in Matter*
STEM - Scanning Transmission Electron Microscope
TEAM - Transmission Electron Aberation-correction microscope
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
TF - Transformada de Fourier
 ϵ_e - Seção de choque de freamento eletrônico;
 ϵ_n - Seção de choque de freamento nuclear;
 σ - condutividade
 Φ - Fluência de implantação;
 χ_{\min} - Rendimento mínimo (ou grau de canalização);
 $\Psi_{1/2}$ - Ângulo crítico de canalização

LISTA DE TABELAS E FIGURAS

Tabela I: Amostras sintetizadas por MBE e os parâmetros utilizados. A condutividade σ é apresentada como parâmetro de escolha das amostras mais representativas.....45

Tabela II: Resumo dos resultados obtidos através da simulação dos espectros de RBS mostrando as composições das camadas no estado como-implantado e pós-tratamento térmico de 2 hs à 1250°C.74

Tabela III: Resumo dos grupos de amostras de GaAsN:Mg obtidos por meio dos diferentes processos apresentando suas concentrações.98

Figura 2.1: Diagrama de fase C-Si (adaptado de [69])28

Figura 2.2: Posições atômicas calculadas para (a) N substitucional (b) formação de ligações N-N,(c) Intersticiais N-As e, (d) complexos $As_{Ga}-N_{As}$. Os círculos escuros e claros representam, respectivamente, os átomos de As e Ga.....30

Figura 3.1: Esquema apresentando as etapas principais do processo de síntese de SiC aplicado nessa tese.38

Figura 3.2: Perfis de implantação simulado pelo software SRIM [98] para (a) átomos de He com energia de 30 keV e (b) átomos de C com energia de 40 keV em substratos $SiO_2(110\text{ nm})/Si$39

Figura 3.3: Simulação do perfil de implantação de N com energia de 50keV em substrato de GaAs obtido pelo software SRIM [98].41

Figura 3.4: Simulação de os perfis de implantação via SRIM [98] de íons de Mg em ligas GaAs: (a) implantação de N em $GaAs_{0,86}N_{0,14}$ (obtido por implantação

de N em GaAs) com energia de 80 keV e (b) implantação de N em GaAs_{0,45}N_{0,55} (obtido por deposição MBE) com energia de 200 keV.42

Figura 3.5: Esquema de uma câmara típica de MBE.44

Figura 4.1: (a) Arranjo experimental típico das análises de RBS. (b) Geometria de colisão do problema de espalhamento associado.47

Figura 4.2: Espectro RBS de contagens em função da energia detectada. A profundidade x é dada pela relação 4.749

Figura 4.3: Espectro RBS de uma amostra constituída de 2 elementos (A e B) de diferentes massas correspondendo a diferentes alturas no espectro RBS (H_A e H_B).52

Figura 4.4: Cristal FCC visto através de diferentes orientações: (a) em um ângulo aleatório de forma que a estrutura pareça amorfa (b) vista através dos planos e (c) vista através de um eixo (Adaptado de [97].)53

Figura 4.5: Espectro típico de RBS apresentando o fenômeno de canalização. A altura do perfil canalizado em uma dada direção cristalina chega entre 2-5% da altura do espectro obtido com a amostra vista como um conjunto aleatório de átomos.54

Figura 4.6: Variação do χ_{\min} em função do ângulo para a canalização no eixo $\langle 100 \rangle$, a linha tracejada e referente a uma curva teórica de ajuste experimental (Adaptado de [104]).55

Figura 4.7: Ilustração do processo de excitação/recombinação de pares elétrons-lacunas em um semicondutor mostrando a termalização, a re-emissão

térmica e a recombinação via emissão de fótons e via centro de recombinação (defeito).56

Figura 4.8: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminescência. O porta amostra possui um filtro UV na entrada do monocromador que bloqueia todas as energias acima de $\sim 4,28$ eV (290 nm), eliminando a influência da fonte de excitação. A CCD envia o espectro através de um controlador para um computador que converte o sinal em um arquivo de texto.58

Figura 4.9: Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão apresentando seus componentes principais.60

Figura 4.10: Figura de difração da estrutura do Si, obtido por simulação, com o feixe incidente no eixo de zona $[0\bar{1}1]$. O vetor \vec{g} tem sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer ponto de difração hkl , neste exemplo a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$62

Figura 4.11: Diagrama mostrando formação das imagens de (a) campo claro e (b) campo escuro.64

Figura 4.12: Aproximação de coluna para uma amostra cristalina.65

Figura 4.13: (a) Diagrama esquemático de um STEM mostrando os seus elementos básicos. (b) padrão de difração de um cristal cúbico simples com um detector de campo claro apresentando nenhum contraste por difração.(c) Região de sobreposição dos discos de difração coberta pelo detector anular de campo escuro.69

Figura 4.14: Princípio das medidas de coeficiente *Seebeck*. (a) configuração da amostra onde T_S é a temperatura do ambiente. A seta indica a direção positiva

do gradiente de tensão. (b) distribuição de temperatura dentro da amostra. (c) distribuição da tensão para um semiconductor tipo-n. (d) distribuição da tensão para um semiconductor tipo-p.71

Figura 5.1: Espectros de RBS/C das amostras de SiO₂/Si implantadas com C até a fluência de $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ em amostras pré-implantadas com (a) $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e (b) $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$, ambas no estado como-implantado. As linhas vermelhas correspondem aos espectros simulados.73

Figura 5.2: Espectros de RBS/C das amostras de Si implantadas com C na fluência de $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ em amostras pré-implantadas com (a) $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e (b) $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ após tratamento térmico. As linhas vermelhas correspondem aos espectros simulados.75

Figura 5.3: Espectro de RBS/C da amostra de Si (sem pré-implantação de He) implantada com C na fluência de $2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ após tratamento térmico. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado (adaptado da Ref. 23).76

Figura 5.4: Imagens TEM obtidas da amostra pré-implantada com He ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) e implantada com C ($2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) no estado como-implantado. Em (a) aplicamos a condição de dois feixes utilizando o plano (220) da estrutura de SiC para obter as imagens de campo claro no qual é possível visualizar o campo de tensão (setas vermelhas). Em (c) apresentamos uma imagem obtida na condição cinemática privilegiando a visualização das bolhas de He. A superfície está indicada pela seta escura.77

Figura 5.5: Imagens TEM obtidas da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, pré implantada com He ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) após tratamento térmico em $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$. Aplicamos a condição de dois feixes utilizando o plano (220) da

estrutura de SiC (220) para obter as imagens de (a) campo claro e (b) campo escuro. A superfície está indicada pela seta escura.79

Figura 5.6: Padrão de difração no eixo de zona [011] obtido da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17}$ C/cm², pré-implantada com He (2×10^{16} cm⁻²) no estado como implantado (a) e, após tratamento térmico à 1250°C/2h(b). As setas vermelhas indicam alguns dos pontos extras referentes a defeitos do tipo “*twin*” da rede de SiC e Si e/ou dupla difração. Os *insets* demonstram o aumento do grau de ordenamento da rede de SiC após tratamento térmico através de um dos pontos de difração da família de planos {111}.80

Figura 5.7: Estudo por TEM de alta resolução ao longo da direção [011] da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17}$ C/cm² e pré-implantada com He (2×10^{16} cm⁻²) no estado como implantado.(a) micrografia apresentando uma visão geral da camada em síntese, (b) micrografia adquirida com maior resolução apresentando detalhes da camada C-1.81

Figura 5.8: Estudo por TEM de alta resolução obtidas na direção [011] para a amostra pré-implantada com He (2×10^{16} cm⁻²) e implantada com C ($2,2 \times 10^{17}$ cm⁻²) após tratamento térmico. (a) Visão geral da camada em síntese, com a superfície indicada pela seta; (b) região magnificada próxima à superfície. A linha pontilhada indica uma inclusão amorfa e as linhas vermelhas indicam um defeito tipo “*twin*”.82

Figura 5.9: Modelo da estrutura obtida nas síntese de SiC baseado nas imagens de TEM.83

Figura 5.10: Espectro RBS amostras GaAs implantadas com N na fluência 3×10^{17} N/cm² em temperatura ambiente (azul) e em 400°C (preto). A linha

vermelha corresponde a simulação de um espectro RBS para um substrato de GaAs puro.85

Figura 5.11: Gráfico apresentando uma estimativa da perda de As em função da temperatura de implantação.86

Figura 5.12: Medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente para amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas diferentes temperaturas de implantação. (a) Medidas no estado como implantado e (b) após tratamento térmico 850°C/5min.88

Figura 5.13: Imagens TEM em vista transversal obtidas através do eixo de zona [011] das amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas temperaturas: (a) ambiente, (c) 200°C, (e) 300°C. Imagens da coluna direita (b), (d) e (f), correspondem às respectivas amostras da coluna esquerda após tratamento térmico 850°C/5min.90

Figura 5.14: Imagens TEM em vista transversal obtidas através do eixo de zona [011] das amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas temperaturas: (a) 400°C, (c) 500°C. Imagens da coluna direita (b) e (d) correspondem às respectivas amostras da coluna esquerda após tratamento térmico 850°C /5min.91

Figura 5.15: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD, através do eixo de zona [011] dos substratos GaAs implantados com N. As difrações (a), (c) e (e) correspondem às amostras como implantadas nas temperaturas ambiente, 200°C e 300°C, respectivamente. As difrações (b), (d) e (f) correspondente às respectivas amostras descritas acima após o tratamento térmico em 850°C /5 min. O anel sobreposto na difração (a) representa a difração em anel de uma estrutura GaAsN com caráter predominantemente amorfo. Setas vermelhas nas

difrações (b),(d) e (f) indicam um dos pontos de difração na direção [111] da estrutura cúbica de GaN.93

Figura 5.16: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD, através do eixo de zona [011] dos substratos GaAs implantados com N (3×10^{17} N/cm²). As difrações (a) e (c) correspondem às amostras como implantadas nas temperaturas de 400°C e 500°C, respectivamente. As difrações (b) e (d) são correspondente às respectivas amostras descritas acima após o tratamento térmico em 850°C/5 min. As setas vermelhas indicam a formação da estrutura de GaN cúbico.....94

Figura 5.17: Imagens de HRTEM obtidas em vista transversal com o feixe alinhado com a direção [011] da estrutura cristalina de GaAs. (a) Amostra implantada em temperatura ambiente e (b) amostra implantada em 300°C. Em ambos os casos as amostras correspondem ao estado após tratamento térmico em 850°C por 5 min em ambiente N₂. A direção da superfície está indicada pela seta.95

Figura 5.18: Imagens de HRTEM obtidas em vista transversal com o feixe alinhado com a direção [011] da estrutura cristalina de GaAs para a Amostra implantada em temperatura em 400°C após tratamento térmico em 850°C por 5 min em ambiente N₂. A direção da superfície está indicada pela seta.96

Figura 5.19: Resultado da medida do coeficiente *Seebeck* (termopar) para amostra do grupo M com concentração GaAs_{0.65}N_{0.35}. O valor negativo correspondente a uma amostra tipo-n em temperatura ambiente (Adaptado de [49]).100

Figura 5.20: (a) Medida de coeficiente *Seebeck* para as amostras GaAsN:Mg com diferentes concentrações atômicas de Mg. Valores positivos indicam

condução via lacunas. (b) Condutividade em função da temperatura para o mesmo conjunto de amostras. Amostra com concentração de Mg de 8% apresentou maior condutividade. As energias de ativação (E_a) estão indicadas na tabela do *inset*. 101

Figura 5.21: Medidas de coeficiente *Seebeck* para as amostras MI-A, GaAs_{0,5}N_{0,5}: 6 at% de Mg e MI-B, GaAs_{0,45}N_{0,55}:Mg. Os valores positivos indicam condutividade tipo-p. 103

Figura 5.22: (a) Imagem com contraste-Z da amostra GaAs_{0,60}N_{0,40}: Mg (8 at%) do grupo M, crescida e dopada por MBE. Note a mistura entre as áreas mais claras, com mais As, e escuras com mais N, indicando uma segregação na composição;(b) Imagem de campo claro (BF) da mesma amostra mostrando contraste escuro para os grãos cristalinos satisfazendo a condição de Bragg;(c) Imagem TEM com uma magnificação maior apresentando a formação de uma alta densidade de defeitos planares (setas vermelhas);(d) Imagem STEM de alta resolução apresentando esses defeitos planares em detalhe (setas vermelha). 104

Figura 5.23: Espectro de EELS para a região interior dos grãos (curva vermelha) e exterior (curva escura) adquiridas da região apresentada ao lado. 106

Figura 5.24: Imagens TEM da amostra GaAs_{0,60}N_{0,40}: Mg (1at%) do grupo I (M-C), crescida e dopada por MBE. (a) Imagem de campo claro e (b) imagem em alta resolução apresentando a baixa densidade de regiões amorfas nessa amostra. 107

Figura 5.25: Imagem de TEM em alta resolução da amostra M-A com concentração GaAs_{0,45}N_{0,55}: Mg (10 at%) crescida e dopada por MBE. 108

Figura 5.26: Imagens TEM obtidas da amostra do grupo II obtida por implantação de N com fluência de 3×10^{17} N/cm² e de Mg com fluência 3×10^{16} Mg/cm². (a) Imagem na condição de campo escuro utilizando o ponto de difração [111] da estrutura do GaAs do substrato. (b) Imagem em alta resolução demonstrando a presença de pequenos grãos de GaAs embebidos em uma região amorfizada.109

Figura 5.27: Imagens TEM obtidas da amostra do grupo MI obtida por implantação de Mg com fluência 3×10^{16} Mg/cm² na amostra crescida por MBE (MI-A) (a) Imagem em campo claro. (b) Imagem em alta resolução demonstrando um contraste típico de estrutura amorfa. O padrão de difração é apresentado como *inset* em (a)110

Figura 5.28: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD dos diferentes métodos utilizados na obtenção de ligas GaAsN dopadas com Mg. Em (a) amostra M-A, caracterizada como semi-isolante GaAs_{0,42}N_{0,58}: com 1 at% de Mg, em (b) amostra M-C, GaAs_{0,60}N_{0,40}: com 1 at% de Mg, em (c) amostra M-D, GaAs_{0,60}N_{0,40}: com 8 at% de Mg. (d) apresenta uma TF da região GaAsN:Mg da amostra II-B obtida por implantação de N e Mg. (e) apresenta a difração correspondente à amostra MI-A obtida por implantação de Mg na liga GaAsN obtida por MBE.111

1. INTRODUÇÃO

Estudos sobre semicondutores de *gap* de banda grande surgiram principalmente por dois motivos: a necessidade de se construir dispositivos eletrônicos capazes de operar em altos níveis de potência, em altas temperaturas e em ambientes cáusticos ^[1] e o interesse na fabricação de dispositivos ópticos, especialmente emissores, que atuem nos comprimentos de onda do azul até o ultravioleta (UV) ^[1]. A eletrônica baseada nas tecnologias mais tradicionais de silício (Si) e arseneto de gálio (GaAs) são incapazes de tolerar elevadas temperaturas e ambientes quimicamente hostis devido à geração incontrolável de portadores de cargas intrínsecos e a baixa resistência aos químicos cáusticos ^[1-5].

Os semicondutores carbeto de silício (SiC) e nitreto de gálio (GaN) possuem *gap* de banda grande e, portanto, um vasto campo de aplicação na construção de dispositivos que necessitam operar em alta frequência e alta potência devido a suas excelentes condutividades térmicas, alto campo de ruptura e resistência à ataques químicos ^[1]. Também podem ser utilizados em dispositivos emissores de luz (LEDs). Em particular, GaN e suas ligas, apresentam *gap* de banda direto, o que proporcionou o desenvolvimento da atual tecnologia de lasers emissores no comprimento de onda do azul ^[6-9].

Por não existirem de forma natural, tanto SiC como GaN e suas ligas precisam ser crescidos artificialmente. Os processos mais utilizados para tal são ^[10-14]: Sublimação (utilizado apenas no caso de SiC), epitaxia através de deposição por vapor químico (CVD, MOCVD, PECVD) ou epitaxia por feixe molecular (MBE). GaN necessita ser crescido heteroepitaxialmente sobre um substrato cristalino, sendo safira (Al_2O_3) o mais utilizado. Porém, devido à grande diferença nos parâmetros de rede e nos coeficientes de expansão térmica entre GaN e Al_2O_3 , é criada uma grande densidade de defeitos que se estendem da interface até a superfície. Diferentes soluções tecnológicas já foram sugeridas para se obter GaN com uma densidade superficial de defeitos

menor que 10^8 cm^{-2} [15]. Mesmo com a melhoria obtida através da utilização dessas técnicas, a síntese de um material de boa qualidade cristalina ainda requer processos de alto custo.

SiC e GaN, se sintetizados em matrizes de Si e de GaAs, podem atuar como uma via de integração com tecnologias tradicionais, principalmente com àquela baseada em Si. Por possuir um parâmetro de rede mais próximo ao do GaN (desajuste de 3%) quando comparado ao uso de Al_2O_3 como substrato (desajuste de 13%) [16,17], SiC também pode ser utilizado como substrato para o crescimento heteroepitaxial de GaN. Implantação iônica surge com uma alternativa às técnicas de crescimento epitaxial, tendo em vista o seu alto emprego na indústria de microeletrônica. GaN sintetizado em GaAs por implantação iônica também poderia ser um substrato para o seu subsequente crescimento por técnicas de epitaxia [18,19].

Além de GaN cristalino, também é possível se obter ligas amorfas de $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$. Essas ligas possuem um vasto campo de aplicação em dispositivos fotovoltaicos e suas propriedades serão discutidas posteriormente na seção 2.2. O estudo dessas ligas ocorreu durante o meu estágio de doutorado no *Lawrence Berkeley National Laboratory* (Berkeley/EUA) entre os períodos de Julho/2010 e Outubro/2012 sob supervisão da Dr^a. Zuzanna Liliental-Weber. Durante essa etapa, estudou-se a possibilidade de dopagem com Mg das ligas GaAsN para a obtenção de um semicondutor do tipo-p baseado em tais ligas. Dopagem de Mg por implantação iônica e durante a deposição dos filmes de GaAsN foram testadas. Abaixo seguem os nossos principais sistemas em estudo na presente tese de doutorado:

Síntese de SiC por Implantação de carbono em silício:

Nossos trabalhos anteriores são pontos de partida para essa síntese [20-24]. Entre os quais está um estudo dos mecanismos de síntese de SiC baseado no comportamento de átomos de C em substratos do tipo SIMOX (**S**eparation by

Implantation of Oxygen), no qual mecanismos de redistribuição do C implantado em alta temperatura (600°C) foram propostos. Durante a conversão do Si em SiC, pela implantação de carbono, observamos a formação de uma estrutura constituída de duas sub-camadas. Sugerimos mecanismos nos quais a redistribuição do carbono na síntese a partir de SIMOX é dada por dois fenômenos diferentes: **(i)** migração de C durante a implantação sob alta temperatura da chamada sub-camada 1 (mais superficial), altamente desordenada e com a presença de aglomerados Si-C, para a sub-camada 2 (mais interna), com melhor qualidade cristalina; **(ii)** migração de C para a sub-camada 2 das regiões do Si que formam SiO₂ durante o recozimento, mesmo sendo esta realizada em ambiente quase inerte (Ar com 1% de O₂). Em um trabalho inicial ^[20], verificamos que recozimentos neste tipo de ambiente quase inerte resultavam na síntese de SiC em amostras de Si cobertas com uma camada de 110 nm de SiO₂. Recozimentos em ambientes oxidantes não resultavam em síntese nesse tipo de estrutura, uma vez que a própria camada de SiC em síntese também oxidava. Diferenças na síntese de SiC por implantação iônica em diferentes substratos (Si e SiO₂/Si ^[20,23] e SIMOX ^[21, 22, 24]) foram demonstradas. Foi observado que o controle da fluência de implantação de carbono é um fator muito determinante na qualidade das camadas sintetizadas ^[22], devendo o excesso de carbono ser evitado.

No caso da síntese em SIMOX, a camada superficial de Si, a ser convertida em SiC, está separada do *bulk* por uma camada enterrada de SiO₂. Esse fato torna a camada a ser sintetizada livre de qualquer tensão devido à rede do substrato Si ^[21,22]. No entanto, a completa remoção do substrato acabou por prejudicar a qualidade cristalina do SiC. Concluímos que o sistema necessita de uma região de alto ordenamento cristalino a fim de “guiar” a estrutura em formação. Neste trabalho utilizaremos a síntese de SiC por implantação iônica em substratos pré-implantados com He, a fim de criar um estágio intermediário entre a síntese em Si *bulk* e SIMOX. Além disso, bolhas pressurizadas de He, a partir de implantação de He em Si, mostraram-se

eficazes na redução de defeitos gerados no crescimento de GaN heteroepitaxialmente crescido sobre esse substrato [25,26].

Síntese de GaAsN por implantação de nitrogênio em GaAs:

Estudos anteriores sobre a incorporação de N na rede de GaAs mostram que apenas uma pequena porcentagem de N é incorporada de forma substitucional por métodos convencionais de epitaxia [27]. Isto é consequência da grande diferença de tamanho entre os átomos As e N, o que leva à separação de fase nesse tipo de liga [28-32]. Implantação iônica de N em GaAs, e em outros compostos do grupo III-V, é um método alternativo para obtenção de um maior número de átomos de N substitucionais aos de As a fim de formar GaN e compostos GaAsN com alta concentração de N [33-42]. Foi observada [33] a síntese de GaN por implantação de N à temperatura de 380°C, seguida por tratamento térmico no intervalo entre 850°C e 950°C por 10 min e 2hs

No presente trabalho, exploramos diferentes temperaturas de implantação, entre temperatura ambiente e 500°C, sendo esta considerada muito alta para substratos GaAs. Dessa maneira, poderemos verificar o comportamento desse sistema sob diferentes temperaturas. Outro diferencial do nosso estudo é explorar a formação de GaAsN diretamente na superfície através de um processo semelhante ao aplicado por nós na síntese de SiC [20-24], ou seja, utilizando implantação através de uma capa de SiO₂ a ser removido ao final da síntese.

Ligas GaAsN dopadas com Mg

Apesar da dificuldade de incorporação de N em matrizes de GaAs por métodos convencionais [28-32], é possível produzir ligas amorfas de GaAs_{1-x}N_x dentro do intervalo de concentração 0,17<x<0,75 pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE).

Esse material pode ser crescido em diferentes substratos como Si, GaAs e quartzo ^[43-45], o que reduz seu custo de fabricação. Uma variação monotônica na energia do *gap* de banda de 0,8 eV até 3,4 eV com a composição (x) de N é observada mesmo quando uma estrutura amorfa é obtida ^[44]. Esse tipo de estrutura apresenta vantagens na fabricação de células solares multi-junção por não formar defeitos estruturais devido ao descasamento com o parâmetro de rede do substrato utilizado no crescimento, uma vez que tratam-se de ligas amorfas. Tais defeitos são prejudiciais ao desempenho do dispositivo final. No entanto, para aplicações fotovoltaicas, é necessária a síntese de ligas tipo-p e tipo-n. Entre todos os semicondutores, Si é o que tem sido utilizado com maior sucesso na fabricação de dispositivos fotovoltaicos, já que é possível a obtenção de Si em ambas as dopagens, tanto no estado amorfo quanto no estado poli cristalino ^[46,47]. Porém, o intervalo limitado do *gap* de banda do Si e a baixa condutividade reduzem a sua eficiência. Devido ao *gap* de banda estendido das ligas de GaAs_{1-x}N_x, esse material possui um grande potencial de aplicação em dispositivos fotovoltaicos, pois possibilita a conversão de uma maior faixa espectral de luz em foto-corrente, aumentando, assim, a eficiência.

Ligas GaAsN são intrinsecamente tipo-n em temperatura ambiente devido a alta eletro-afinidade do N. Elas podem ser sintetizadas tanto no estado cristalino ^[48] quanto no amorfo ^[49], e a condutividade tipo-n pode ser obtida através de dopagem por Si. Assim, nesse trabalho, apresentamos a possibilidade de obtenção de ligas GaAsN amorfas do tipo-p, para tal investigamos três métodos diferentes: **(i)** crescimento por MBE com a dopagem incluída no processo através da incorporação de Mg; **(ii)** dopagem por implantação iônica com Mg de ligas GaAsN amorfas, previamente crescidas por MBE; **(iii)** co-implantação de N e Mg em matrizes de GaAs. Um estudo estrutural detalhado juntamente com medidas elétricas, para confirmação da natureza dos portadores majoritários, nos possibilita a compreensão dos mecanismos regentes no processo de dopagem dessas ligas.

O próximo capítulo apresenta maiores detalhes sobre as modificações nas estruturas de Si, devido à inclusão de C; e de GaAs devido à inclusão de N, assim como o processo de obtenção das ligas GaAsN amorfas do tipo-p e a dopagem com Mg. O capítulo 3 descreve a síntese dos materiais estudados, e o capítulo 4 apresenta as técnicas de análise utilizadas. Os resultados e as discussões serão apresentados no Capítulo 5, e as conclusões do trabalho no Capítulo 6. No Anexo I estão listadas as publicações do autor.

2. CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS SiC E GaAsN

Nesse capítulo apresentaremos as principais características relacionadas aos materiais estudados na presente tese. Primeiramente apresentaremos as modificações na estrutura e nas propriedades do Si devido à inclusão de C em matrizes de Si. Após, discutiremos as modificações em matrizes de GaAs por inclusão de N abordando as propriedades estruturais de acordo com a quantidade de N incorporada. Ao final, apresentaremos a possibilidade de se obter uma dopagem tipo-p das ligas GaAsN através de inclusão de átomos de Mg.

2.1 Propriedades do Sistema SiC

A presença dos átomos de carbono nas matrizes de silício influencia suas propriedades semicondutoras ^[50], atuando preferencialmente como um átomo substitucional, cuja solubilidade próxima ao ponto de fusão do silício é de 10^{17} at/cm³ e desprezível em temperatura ambiente ^[51]. Devido à interação de átomos de carbono com o silício intersticial ^[51,52], a presença desses possui um impacto sobre a concentração dos átomos intersticiais e inibe processos indesejáveis tais como a formação de defeitos secundários em matrizes de silício submetidas à implantação iônica ^[53]. A partir da concentração típica 3×10^{16} at/cm³, o carbono forma precipitados de SiC estequiométricos ^[54].

Carbono é um átomo pequeno, altamente eletronegativo e quimicamente reativo, com tendência para formar ligações com Si, possivelmente em complexos de defeitos, em impurezas ou em interações com defeitos pontuais ^[50]. A redução do comprimento de ligação para 1,89 Å, comparado com a Si-Si que é de 2,35 Å ^[54], indica que ele é prontamente incorporado na matriz de Si, especialmente na presença de alguns tipos de defeitos. Os defeitos na rede têm um papel de diminuir a barreira de potencial entre um estado inicial metaestável intersticial e o estado termodinâmico mais favorável, aumentando a

probabilidade da incorporação de C nas matrizes de Si ^[53]. A alta eletronegatividade do C implica em um caráter iônico nas ligações com Si.

As ligações C-Si possuem uma entalpia de formação equivalente à energia de ligação ou à energia de dissociação de 4,50 eV, sendo próxima a do Si-Si (4,55 eV). Ambas as energias, entretanto, são bem menores que das ligações C-C (6,24 eV). Estas últimas são favorecidas especialmente quando carbono é implantado em silício em concentrações que excedem a estequiometria 1:1 ^[50]. Observamos em um trabalho anterior ^[22] que, durante a síntese por implantação iônica, a estabilidade das ligações C-C é a principal razão da dificuldade de obtenção de SiC de boa qualidade se comparado com o tensionamento de rede devido ao desajuste entre Si e SiC. Dessa forma, é necessário que as fluências de implantação de C não ultrapassem o máximo requisitado para a correspondente síntese. Esse resultado está coerente com outros encontrados na literatura ^[21-23, 55-68]. É interessante observar que C pode formar ligações duplas ou triplas e estruturas tais como anéis de benzeno, assim como estruturas do tipo folhas de grafite e de diamante. O raio covalente do C é menor que o do Si, de modo que causa um decréscimo no parâmetro de rede e contrai o volume ao agir como um átomo substitucional ^[68]. É importante notar que a transformação de um dado volume de Si em SiC não envolve uma grande mudança na densidade atômica do Si (N_{Si}), visto que a densidade atômica do SiC ($N_{SiC} = 4,83 \times 10^{22}$ at/cm³) é apenas 3,4% menor que a do silício ($N_{Si} (c-Si) = 5,00 \times 10^{22}$ at/cm³) ^[68]. Portanto, a conversão de um certo volume de Si em SiC requer principalmente a adição de um número de átomos de C iguais ao de Si.

Um diagrama de fase proposto ^[69] para o sistema C/Si é apresentado na Figura 2.1. Notamos que em baixas concentrações de C e abaixo da temperatura de fusão do Si ($T < 1415^{\circ}C$), temos a formação de precipitados de SiC e a presença de solução sólida de C (denotados como α) na matriz de Si. Acima de $1415^{\circ}C$, ambas as estruturas são mantidas com o fato de que, nessa situação, o Si puro já está em seu estado líquido. Para concentrações de C que

excedem a estequiometria, teremos a formação de SiC, além de compostos formados puramente por C (denotados como β) e Si residual. Para temperaturas acima de 2830°C apenas os compostos formados puramente por C estarão presentes.

Como uma alternativa à formação de SiC, dependendo da energia interfacial, uma simples coleção de átomos de C e de Si na forma de aglomerados de C-Si podem também ser encontrados [50].

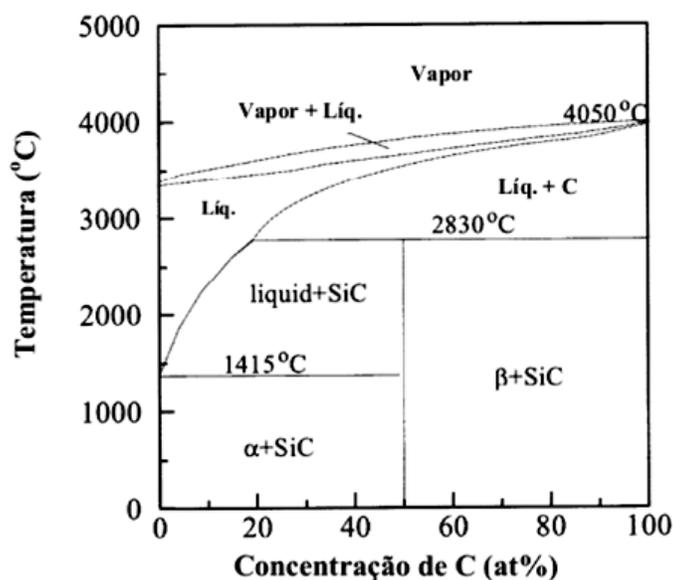


Figura 2.1: Diagrama de fase C-Si (adaptado de [69])

2.2 Propriedades do Sistema GaAsN

Resultados conflitantes têm sido reportados sobre os mecanismos de incorporação de N em matrizes de GaAs. A solubilidade termodinâmica de N em GaAs é extremamente baixa ($< 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) à 600°C [70,71] devido a formação de uma fase secundária de GaN. Filmes epitaxiais de GaAsN cristalino crescidos entre 400-650°C com concentração de N de até 10% já foram obtidos [72-78]. Porém, a origem física da baixa solubilidade de N observada experimentalmente ainda não é completamente compreendida.

Os defeitos relacionados ao N variam conforme sua concentração por duas maneiras fundamentais: **(i)** os defeitos dominantes não são os mesmos,

(ii) as propriedades eletrônicas dos principais defeitos são qualitativamente diferentes. Alguns desses principais defeitos são ilustrados na Figura 2.2 e comparados ao caso onde temos o átomo de N em um sítio substitucional [Figura 2.2 (a)]. No caso de formação de intersticiais do tipo N-N, uma molécula de N_2 substitui um átomo de As, de forma que cada átomo de N possui coordenada tripla [Figura 2.2 (b)]. A presença de estruturas do tipo N-N é um caso importante e de necessária compreensão devido à forte energia de ligação entre átomos de N e seu tamanho diminuto. Seu comprimento de ligação é de 1,39 Å, comparado com 1,10 Å da molécula N_2 . O caso de formação de N-As intersticial [Figura 2.2 (c)], uma variação do tipo N-N, possui um comprimento de ligação 1,85 Å. No caso de pares $As_{Ga}-N_{As}$ [Figura 2.2(d)], N-As atrai As_{Ga} pois N-As está associado com uma tensão compressiva devido ao pequeno tamanho do átomo N, enquanto As_{Ga} está associado com a deformação elástica devido aos elétrons orbitais extras não ligados [Figura 2.2 (d)] . O par $As_{Ga}-N_{As}$ possui uma energia de ligação de 0,5 eV. Portanto, a presença de As_{Ga} isolado é raro em altas concentrações de N. A separação N-As no caso $As_{Ga}-N_{As}$ é de 2,86 Å, 47% maior que a soma dos raios atômicos. Outro possível caso (não representado) é o par $(V_{Ga}-N_{As})_{nn}$, apesar de serem vizinhos próximos, a energia de ligação ($<0,05$ eV) é insignificante.

Apesar da troca de N por As em crescimentos epitaxiais a baixas temperaturas ser termodinamicamente desfavorável, foi verificado que ao utilizar-se a técnica de implantação iônica para a inserção de N em matrizes de GaAs, mantidas em uma temperatura de $\sim 400^\circ\text{C}$ durante o processo, a síntese de GaN enterrado em uma matriz de GaAs é observada [33]. O processo de implantação está fora do equilíbrio termodinâmico e, portanto, pode levar à inclusão de uma concentração de N muito além do limite de solubilidade. É importante salientar que a temperatura de 400°C é considerada elevada para o processo de implantação, porém é baixa no processo de crescimento epitaxial. Essa síntese ocorre principalmente devido a dois fatores: (i) uma vez formado, a ligação Ga-N é termodinamicamente mais estável que a Ga-As (entalpias de

formação: $\Delta H(\text{GaN}) = -1.32 \text{ eV}$ e $\Delta H(\text{GaAs}) = -0.74 \text{ eV}$ [71]); (ii) existe uma forte tendência dos átomos de As difundirem para fora da amostra em temperaturas superiores a 250°C devido a alta volatilidade dessa espécie. Essas condições tornam viável o processo de síntese de GaN através da troca As-N durante implantação a quente de N em GaAs.

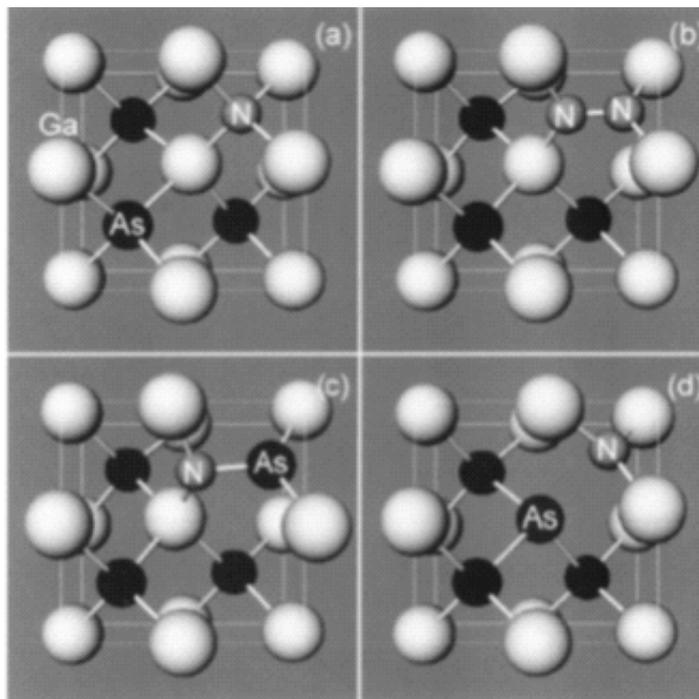


Figura 2.2: Posições atômicas calculadas para (a) N substitucional, (b) formação de ligações N-N, (c) Intersticiais N-As, e (d) complexos $\text{As}_{\text{Ga}}\text{-N}_{\text{Ga}}$. Os círculos escuros e claros representam, respectivamente, os átomos de As e Ga (adaptado de [71])

2.2.1 Características Estruturais das Ligas $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$

Ligas semicondutoras formadas através da substituição de átomos com grande diferença de eletronegatividade e/ou tamanho são conhecidas como “*Highly Mismatched Alloys*” (HMA’s) [79]. Devido a grande diferença na miscibilidade, os HMA’s consistem tipicamente de uma matriz semicondutora com a substituição de uma pequena fração de átomos isovalentes distintos. Os HMA’s mostram uma grande redução no *gap* de banda e uma mudança drástica em sua estrutura eletrônica comparada à matriz do qual foi gerada. Um dos mais notáveis materiais que se encaixam nessa classe é o $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ rico em

As, no qual uma forte redução no *gap* de banda de até 180 meV por %mol de N já foi observada [80-83].

A forte dependência do *gap* de banda com a concentração de N nas ligas III-V-N tornou esse material interessante para aplicação em dispositivos optoeletrônicos [84,85] e em células solares híbridas de alta eficiência [86,87]. A dependência do *gap* de banda é descrita pela interação entre os estados localizados de N e a banda de estados estendidos na matriz do semicondutor III-V, sendo base do modelo *anticrossing* (modelo BAC) [80,88]. Foi demonstrado [79,89] que o crescimento de filmes de GaAs_{1-x}N_x através de toda a composição 0 < x < 1 pela técnica de MBE é possível ao utilizarmos baixa temperatura. Observou-se que conforme se reduzia a temperatura de crescimento de 550°C até 100°C, a incorporação de As aumentava [79]. Por exemplo, para uma temperatura de crescimento de ~550°C, a composição de N foi de x = 0,96 enquanto que para temperatura de deposição de 100°C, a composição de N foi de x = 0,3. Também foi observado que conforme a variação de x a estrutura modifica, de modo que para valores de x aproximadamente entre 0,17 e 0,75 a estrutura é amorfa. No limite x > 0,75, ou seja, rico em N, a estrutura apresenta grãos cristalinos de GaN. Porém, para valores de x < 0,17, ou seja, rico em As, observa-se uma estrutura formada por grãos de GaAs [89].

2.2.2 Dopagem Tipo-P de Ligas GaAsN por Inclusão de Mg

Como mencionado no Capítulo 1, as ligas GaAs_{1-x}N_x possuem propriedades interessantes do ponto de vista de aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Para superar a deficiência das ligas obtidas a partir de Si amorfo na fabricação de células solares multi-junção, tais como baixa condutividade (~ 10⁻²- 10⁻¹ S/cm) e energia do *gap* de banda limitado a valores entre 1,3 eV e 1,8 eV [90,91]. Em dispositivos fotovoltaicos (células solares) a maior eficiência de conversão de fótons em foto-corrente ocorre para um pequeno intervalo de energia ao redor da energia do *gap* de banda do material utilizado [92]. Portanto, é importante que tenhamos um material com uma grande abrangência de

valores de energia do *gap* de banda, dessa forma é possível aumentar a eficiência do dispositivo final através do uso de diferentes camadas absorvedoras, cada uma dessas em um intervalo específico de energia.

No entanto, a habilidade em modificar materiais semicondutores a fim de obtermos tipo-p e tipo-n é imprescindível para aplicações em dispositivos eletrônicos, e a obtenção de dopagem tipo-p nas ligas amorfas de GaAs ainda é uma dificuldade. Essa pode ser explicada teoricamente por mecanismos de auto-compensação, fato que acabou por reduzir o interesse em semicondutores amorfos compostos ^[93,94]. Porém, para semicondutores amorfos baseados em N a dopagem pode ser facilitada devido a baixa densidade dos estados no meio do *gap* de banda ^[95].

Como citado anteriormente, as ligas GaAsN são intrinsecamente tipo-n em temperatura ambiente, no entanto, na presente tese demonstramos a possibilidade de obtermos ligas GaAsN amorfas do tipo-p através da dopagem com Mg.

3. SÍNTESE DOS MATERIAIS

Esse capítulo apresenta os princípios experimentais das principais técnicas empregadas na síntese de nossas amostras. As técnicas utilizadas para síntese foram:

- (1) Implantação iônica; utilizada para síntese das estruturas de SiC, por implantação de C em Si, para a síntese das estruturas de GaAsN, através de implantação de N em GaAs e, também para dopagem do GaAsN com Mg.
- (2) Epitaxia por feixe molecular (MBE)^{*}; utilizada na deposição das camadas de GaAsN com Mg durante o crescimento, e sem Mg (para posterior dopagem por implantação).

3.1 Implantação iônica na Modificação de Materiais: Nossa Síntese.

A implantação iônica é um processo em que íons são acelerados em um campo elétrico conformados em um feixe, e implantados num material alvo ^[96]. Tanto a implantação de íons, como a transferência de energia cinética para o sólido, provocam modificações químicas e/ou estruturais, podendo alterar propriedades mecânicas, elétricas e físicas.

Esta técnica possui características tais como:

- Feixe mono-energético livre de contaminação por se utilizar uma técnica de separação de massas;
- Controle da fluência de implantação, por integração da corrente do feixe implantado, com precisão de $\pm 1\%$;
- Controle da profundidade média de penetração dos íons através da escolha da energia cinética de implantação, possibilitando a implantação de diferentes íons com perfis aproximadamente gaussianos em um mesmo alvo.

* Amostras preparadas na *University of Nottingham* (Nottingham/Inglaterra) pelo grupo do Prof. Dr. S. Novikov e Prof. Dr. C.T. Foxon através de colaboração com o grupo de materiais eletrônicos do *Lawrence Berkeley National Laboratory* (Berkeley/Estados Unidos), do qual fiz parte durante estágio de doutorado.

Durante a penetração do íon alvo, a sua energia cinética diminui devido a interações com os núcleos dos átomos que constituem o átomo alvo e com seus elétrons (livres ou ligados). A razão da perda de energia média pela distância percorrida é chamada de poder de freamento e é dada por ^[97]:

$$\frac{dE}{dx} = N[\varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)], \quad (3.1)$$

onde, $\varepsilon_n(E) = \left(\frac{1}{N}\right) \left(\frac{dE}{dx}\right)_n$ (3.2) e $\varepsilon_e(E) = \left(\frac{1}{N}\right) \left(\frac{dE}{dx}\right)_e$ (3.3) são, respectivamente, a seção de choque de freamento nuclear e eletrônico, e N a densidade volumétrica de átomos do alvo (átomos/cm³). As seções de choque de freamento (Eq. 3.2 e Eq. 3.3) são definidas como a perda de energia para uma dada intensidade areal de átomos alvo, em geral eV.cm⁻². O poder de freamento e a seção de choque de freamento estão relacionados da seguinte forma ^[97]:

$$\frac{dE}{dx} = N\varepsilon, \quad (3.4)$$

Devido à natureza estatística dos processos de transferência de energia, mesmo que a energia cinética inicial seja a mesma para todos os íons incidentes, encontraremos uma distribuição final de átomos implantados em função da profundidade no alvo. Em primeira ordem, distribuições gaussianas podem ser usadas para modelar a distribuição em profundidade dos íons implantados, e a concentração de átomos como função da profundidade, $C(x)$, pode ser escrita da seguinte forma ^[97]:

$$C(x) = C_p \exp\left[-(x - R_p)^2 / 2\Delta R_p^2\right], \quad (3.5)$$

onde R_p é definido como alcance projetado do íon, que é a profundidade média de implantação dos íons dentro da amostra, ΔR_p o desvio padrão da distribuição (*straggling*) e C_p a concentração de pico dos íons implantados.

A integral desta distribuição, sobre todas as possíveis profundidades x , é a fluência de implantação (Φ). Desta forma, a concentração de pico C_p está relacionada com a fluência Φ e com o “*straggling*” (ΔR_p) por:

$$C_p = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\Phi}{\Delta R_p}, \quad (3.6)$$

O alcance projetado e o desvio padrão do perfil de implantação podem ser calculados teoricamente, mediante o uso de rotinas computacionais baseadas em simulações de Monte Carlo e em equações analíticas semi-empíricas. Neste trabalho foram utilizadas simulações dos perfis de implantação feitas com o programa SRIM (*The Stopping and Range of Ions in Matter*)^[98] que faz uso de um método de Monte Carlo. Esse programa considera o alvo como um sólido amorfo, e adota o modelo ZBL (“Ziegler, Biersack e Littmark”)^[98] para o potencial de interação dos íons energéticos com a matéria. O procedimento ZBL baseia-se no uso de um potencial de interação interatômico universal para o cálculo da seção de choque de freamento nuclear (ϵ_n). Em princípio, qualquer combinação projétil-alvo é bem descrita por este potencial universal. Para o cálculo da seção de choque de freamento eletrônico (ϵ_e), o procedimento ZBL adota um processo de escalonamento, cujos parâmetros de entrada são as seções de choque de freamento eletrônico para o hidrogênio em diferentes meios^[98].

A técnica de implantação iônica é um método atrativo para aplicação em sínteses de diferentes estruturas a partir da modificação de materiais por inclusão de diferentes átomos em matrizes. No entanto, seu principal emprego é na dopagem de materiais semicondutores na indústria de microeletrônica por ser um método altamente limpo e com total controle da fluência. Como citado no Capítulo 1, utilizamos essa técnica para a obtenção de camadas de SiC por implantação de C em Si, e camadas de GaAsN por implantação de N em GaAs. A síntese destes materiais por implantação iônica é composta de dois processos básicos: **(i)** implantação de altas fluências de N e C, e **(ii)** tratamento térmico para a redistribuição dos átomos implantados. A temperatura do alvo durante a implantação é um fator chave na determinação da estrutura a ser obtida no estado como-implantado, que posteriormente será a condição de partida para um tratamento térmico. Nesse trabalho também utilizamos implantação iônica para efetuar a dopagem tipo-p em camadas de GaAsN por implantação de Mg. Nas subseções seguintes apresentamos detalhes dos processos de síntese e

dopagem empregados na presente tese.

3.1.1 SiC por Implantação de C em Si

Foi demonstrado ^[54] que a formação de camadas epitaxiais de SiC enterradas em Si por implantação é viável, porém a temperatura de implantação necessita ser suficientemente alta (400–800°C) a fim de evitar a formação de camadas completamente amorfas que podem resultar em SiC policristalino após tratamento térmico. Uma temperatura de implantação muito alta, por exemplo 950°C, leva à formação direta de camadas de SiC cristalino, porém com baixa qualidade de superfície e interfaces extremamente rugosas ^[67]. As melhores estruturas são obtidas com o alvo a uma temperatura não muito maior, ou igual à 600°C, seguido de um recozimento por algumas horas a uma temperatura de 1250°C ^[99]. Para temperaturas de implantação de 500°C e fluências da ordem de 10^{17} C/cm² ^[100], uma amorfização na camada inicia-se na profundidade no qual se tem o pico máximo de concentração de C e, para temperaturas de implantação em torno de 330-440°C, a camada amorfa se estende dentro de um intervalo de profundidade em que a concentração de carbono excede a 17%, relacionando a presença da fase amorfa com a concentração de C mais elevada.

Em trabalhos anteriores ^[20-24] estabelecemos uma técnica de síntese de camadas SiC expostas à superfície. Para tal, foram feitas implantações de C em substratos de Si previamente oxidados a fim de obtermos estruturas do tipo SiO₂/SiC/Si. Dessa forma, as camadas de SiC podem ser expostas à superfície por uma simples remoção química da cobertura de SiO₂ com ácido fluorídrico (HF). Realizamos também a síntese de camadas SiC partir de implantações em substratos tipo SIMOX ^[21,22,24]. Assim, obtemos camadas de SiC isoladas eletricamente do seu substrato Si por ter sido sintetizado entre duas camadas de SiO₂.

Nestes trabalhos ^[20-24], exploramos dois casos extremos do ponto de vista de tensão de rede. Existe uma substancial diferença entre os parâmetros de

rede da camada em síntese de SiC [$a_{3C-SiC}=4,36 \text{ \AA}$] e o substrato Si [$a_{Si}=5.43 \text{ \AA}$]. Substratos do tipo SIMOX fazem com que a camada de SiC em síntese esteja livre de qualquer tensionamento pela presença da rede do substrato Si. Entretanto, na síntese diretamente em Si, a rede do substrato age constantemente na camada de SiC durante o processo de síntese e no posterior tratamento térmico. No presente trabalho, exploramos uma situação intermediária de tensionamento da rede de Si na camada em síntese a partir da formação de uma camada de bolhas pressurizadas de He.

Na Ref. [25], utilizou-se Si(111) pré-implantados com He como substrato para o crescimento heteroepitaxial de estruturas AlN/GaN (crescidas por MBE em temperaturas de aproximadamente 650°C). Foi observado um redirecionamento de uma fração das discordâncias interfaciais para o interior do substrato Si devido a uma interação com as discordâncias emitidas pelas bolhas de He. Dessa forma, ocorreu uma redução das discordâncias que cruzam a camada de GaN crescida epitaxialmente, melhorando assim a sua qualidade cristalina. Nossa proposta é avaliar se este tipo de abordagem, baseada em emissão de discordâncias por um sistema de bolhas imersas no substrato, pode resultar em alguma melhoria da qualidade cristalina de uma camada de SiC sintetizada por implantação de C em Si.

As principais etapas do processo aplicado no trabalho da presente tese estão ilustradas na Figura 3.1. Os experimentos foram realizados em lâminas de Si com a face correspondendo ao plano (111). Antes de qualquer procedimento de implantação, recozimento ou oxidação, as amostras sempre passaram por um procedimento inicial de limpeza com solução contendo $\text{H}_2\text{O}(\text{DI}), \text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_4\text{OH}$ na proporção (4:1:1). Posteriormente elas foram submetidas a uma solução de $\text{H}_2\text{O}(\text{DI}) + \text{HF}(40\%)$ na proporção (10:1), em temperatura ambiente, para remoção do óxido nativo. Após limpas, as amostras foram submetidas a um processo de oxidação seca a fim de produzir uma camada de 110 nm de SiO_2 que é o passo inicial do processo que desenvolvemos.

Posteriormente, as implantações de He foram feitas utilizando uma

energia de 30 keV, com fluências de 1×10^{16} He/cm² e 2×10^{16} He/cm², nas amostras SiO₂/Si(111) em temperatura ambiente [Figura 3.1(a)]. A seguir, implantações de C com energia de 40 keV foram feitas com as amostras mantidas a temperatura de 600°C [Figura 3.1(b)]. Para tanto, utiliza-se um sistema de aquecimento *in situ* a partir de uma lâmpada halógena. As bolhas de He pressurizadas se mantêm estáveis até temperaturas entre 600-700°C [25], portanto essas bolhas são formadas e estão presentes super-pressurizadas durante implantações de C à 600°C. Após implantações de He e C, as amostras são submetidas a um tratamento térmico a 1250°C por 2hs em ambiente de Ar (1%O₂) [Figura 3.1(c)]. Finalmente, a camada de SiC é exposta a superfície pela remoção química da capa de SiO₂ utilizando HF, revelando a estrutura final [Figura 3.1(d)].

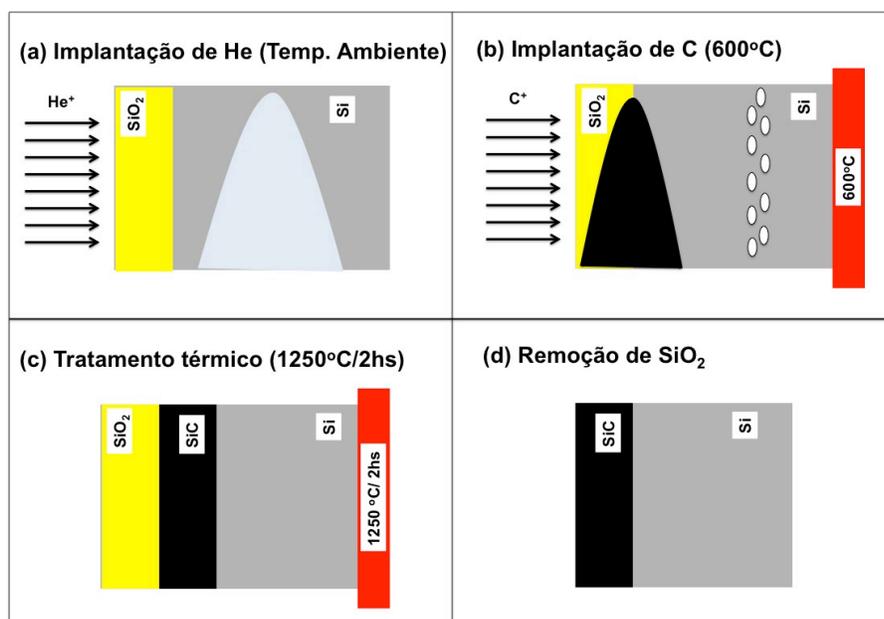


Figura 3.1: Esquema apresentando as etapas principais do processo de síntese de SiC aplicado no presente trabalho.

Conforme nos mostra a simulação da distribuição média em profundidade dos íons de He implantados utilizando o programa SRIM [98] [Figura 3.2(a)], a energia de 30 keV resulta em um pico de distribuição de He localizado aproximadamente 287 nm abaixo da superfície (~170 nm do pico de implantação de C). De acordo com que foi previamente estabelecido em

trabalhos anteriores [20-24] e como veremos no Capítulo 5, a camada de Si sintetizada possui uma espessura mínima de $\sim 40\text{nm}$, portanto o pico de He implantado está distante $\sim 130\text{ nm}$ da futura interface SiC/Si. Esse distanciamento de 130 nm mostrou-se eficiente para o processo de crescimento heteroepitaxial estrutural de AlN/GaN^[25].

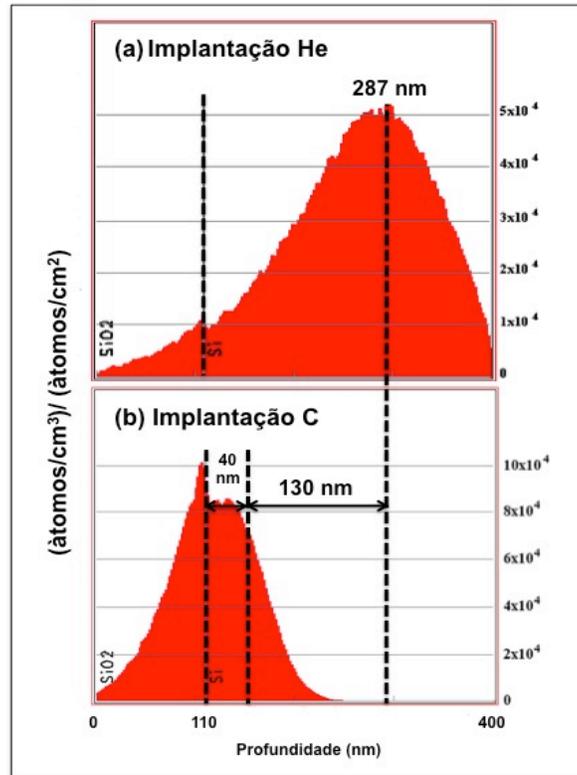


Figura 3.2: Perfis de implantação simulado pelo software SRIM^[98] para (a) átomos de He com energia de 30 keV e (b) átomos de C com energia de 40 keV em substratos SiO₂(110 nm)/Si.

Como mencionado anteriormente, o acerto na quantidade de C para obter a conversão de Si em SiC é um fator importante. Portanto, medidas parciais da composição das camadas em síntese através da técnica de RBS, após passos de implantação com fluência de $\sim 5 \times 10^{16}\text{ C/cm}^2$, auxiliaram a definir a fluência final de implantação de C. A síntese ocorre para a fluência total de $2,2 \times 10^{17}\text{ C/cm}^2$.

A Figura 3.2 (b) (simulação por programa SRIM^[98]) mostra que a energia de 40 keV resulta em um alcance projetado (R_p) de 116 nm e dispersão lateral

(FWHM) de 84 nm para os íons de C implantados, ou seja, a máxima concentração de C está localizada próxima da interface SiO₂/Si(111). As implantações foram feitas com a amostra inclinada em um ângulo de aproximadamente 7° em relação o feixe para evitar qualquer efeito de canalização.

3.1.2 GaAsN por Implantação de N em GaAs

O princípio da síntese de GaAsN, através de implantação iônica, baseia-se na troca As-N nas matrizes de GaAs. A viabilidade deste processo é dada pela menor energia de ligação Ga-As que, sob alta temperatura, se torna instável frente à formação de regiões de GaN por inclusão de átomos de N. Em um trabalho anterior^[33], implantações de N enterrado em GaAs, utilizando uma temperatura de 380°C, resultaram em regiões contendo precipitados amorfos. Tratamentos térmicos no intervalo de temperatura entre 850-950°C fazem com que esses precipitados cristalizem em estruturas de GaN predominantemente cúbicas. Com o aumento da fluência de implantação para $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, uma camada contínua e enterrada de aproximadamente 80 nm é produzida. Nesse caso, o tratamento térmico levou a formação de uma camada mais contínua de GaN cristalino, porém com o surgimento de regiões com estrutura hexagonal.

Baseado no processo aplicado na síntese de SiC por implantação de C em Si (Seção 3.1.1), na presente tese exploramos a possibilidade de obtermos camadas de GaN expostas à superfície. Esse processo viabilizaria o posterior uso da camada sintetizada como substrato para crescimento de outros materiais, bem como a transferência para outros substratos via técnica de fusão entre duas camadas, conhecido como “*wafer bonding*”.

Os experimentos desse trabalho foram realizados em lâminas de GaAs semi-isolantes com a face orientada na direção [001]. Antes de qualquer procedimento de implantação, as amostras sempre passaram por um procedimento inicial de limpeza que consiste nos seguintes passos: Tricloroetileno (C₂HCl₃), Acetona e Etanol. Após limpeza, as amostras foram

submetidas a um processo de deposição de ~ 120 nm SiO_2 , por CVD.

As implantações de N foram efetuadas utilizando energia de 50 keV nas fluências de $1,5 \times 10^{17}$ N/cm² e 3×10^{17} N/cm². A fim de explorar diferentes temperaturas de implantação, as amostras foram implantadas nas seguintes temperaturas: ambiente, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C. Os parâmetros foram escolhidos para abranger fluências de implantação empregadas anteriormente, porém com a diferença de estarmos investigando o processo de síntese em diferentes temperaturas e, para síntese de uma camada superficial ao invés de enterrada. O estudo da síntese em diferentes temperaturas de implantação também foi motivado pelo interesse nas ligas amorfas de GaAsN, visto que dessa maneira podemos determinar a temperatura no qual as camadas se mantêm amorfizadas pela implantação. De acordo com simulação utilizando o programa SRIM [98] apresentada na Figura 3.3, o pico de implantação de N está localizado na interface SiO_2/GaAs à uma distância de 120nm (R_p) relativa à superfície, com dispersão lateral (FWHM) de 39 nm. Após o processo de implantação, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 850°C em um ambiente de N_2 por 5 minutos.

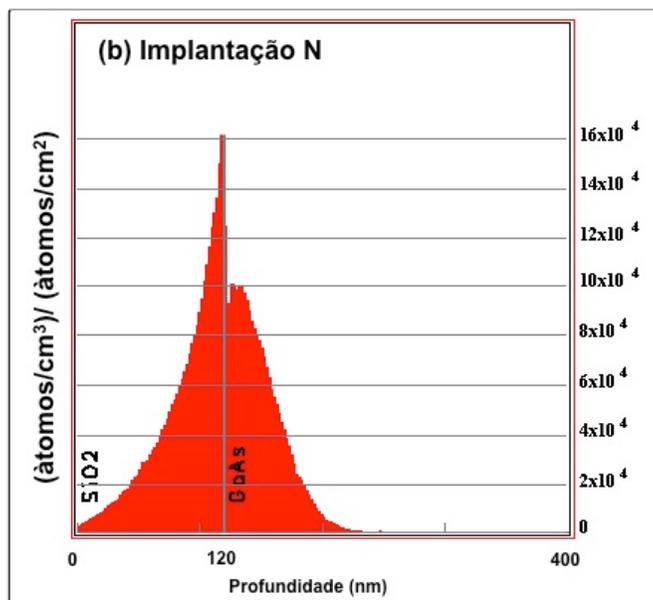


Figura 3.3: Simulação do perfil de implantação de N com energia de 50keV em substrato de GaAs obtido pelo software SRIM [98].

3.1.3 Dopagem por Implantação de Mg em Ligas GaAsN.

No presente trabalho, implantação iônica foi um dos métodos utilizados para dopagem com Mg das ligas GaAsN. Essas ligas foram preparadas de tal maneira a obtermos estruturas *quasi*-amorfos. Como mencionado na seção 2.2.2, ligas de GaAsN amorfas possuem vantagens na produção de dispositivos fotovoltaicos. Os processos de implantação foram feitos em temperatura ambiente para que efeitos de recristalização fossem minimizados apenas àqueles induzidos pelo próprio feixe de íons implantados (IBIEC)^[101].

Um conjunto de amostras foi obtido através de implantação de N seguido por implantação de Mg em matrizes de GaAs. Nesse conjunto, íons de N foram implantados utilizando feixe com energia de 50 keV e fluências de $1,5 \times 10^{17}$ N/cm² e 3×10^{17} N/cm², repetindo o processo apresentado na seção 3.1 para a síntese de GaAsN em temperatura ambiente. Íons de Mg com energia de 80 keV e fluência de 3×10^{16} Mg/cm² foram utilizados para dopagem. A Figura 3.4(a) apresenta a simulação via SRIM ^[98] da implantação de Mg, a energia aplicada corresponde a um $R_p \sim 122$ nm que se sobrepõe ao pico de implantação do N. A capa de SiO₂ de 120 nm sobre o substrato GaAs, utilizado durante o processo de implantação de N, foi mantido para a dopagem com Mg.

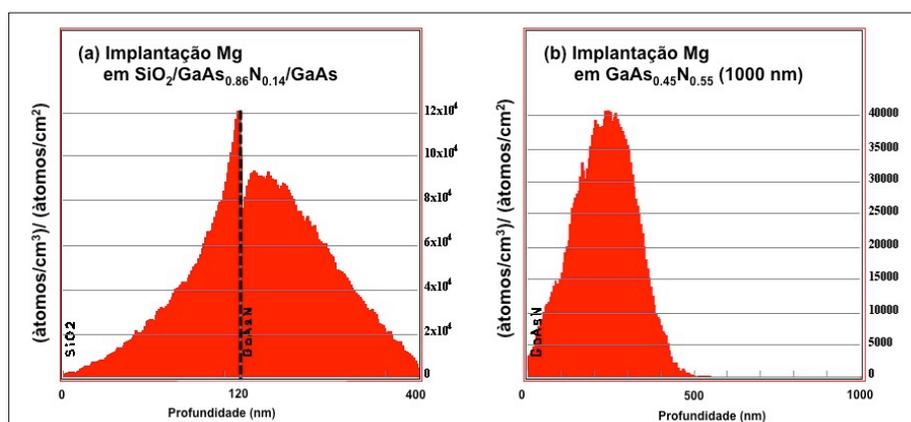


Figura 3.4: Simulação de os perfis de implantação via SRIM ^[98] de íons de Mg em ligas GaAs: (a) implantação de N em GaAs_{0.86}N_{0.14} (obtido por implantação de N em GaAs) com energia de 80 keV e (b) implantação de N em GaAs_{0.45}N_{0.55} (obtido por deposição MBE) com energia de 200 keV.

Outro conjunto de amostra foi obtido via deposição por MBE de ligas GaAsN (ver seção seguinte). Foi utilizado uma pressões de fluxo de N $\sim 1,5 \times 10^{-5}$ Torr, de fluxo de As $\sim 7,5 \times 10^{-6}$ Torr e fluxo de Ga $\sim 1,5 \times 10^{-7}$ Torr. A temperatura de deposição variou de 200°C a 600°C, variando a concentração x de N da camada depositada. Para a dopagem, íons de Mg foram implantados utilizando energia de 200 kV e fluência de 3×10^{16} Mg/cm². Essa energia resulta em um alcance projetado de 230 nm para os filmes com densidade de 5,77 g/cm³ (Figura 3.4(b)). Essa densidade é correspondente a filmes com concentração de GaAs_{0,45}N_{0,55} e espessura de 1000 nm, calculados de acordo com resultados previamente obtidos via RBS.

3.2 Síntese de GaAs_{1-x}N_x: Mg por MBE (Molecular Beam Epitaxy)

MBE é uma técnica para crescimento epitaxial via interação de um ou vários feixes atômicos ou moleculares que ocorrem na superfície de um substrato aquecido (cristalino em maioria). Em um sistema de epitaxia por feixe molecular, os elementos que se deseja depositar são colocados em células de efusão e evaporados, em alguns casos sublimados, através de um sistema de filamentos resistivos. Controladores eletrônicos de potência e sensores (termopares) são usados para manter a temperatura constante das células de modo a gerar um fluxo estável de material. Na frente das células estão localizados os obturadores mecânicos que permitem que os feixes sejam interrompidos quando necessários, permitindo o crescimento de camadas alternadas de diferentes materiais com interfaces abruptas. A Figura 3.5 apresenta um esquema de um MBE típico. A disposição geométrica das células na câmara de ultra alto vácuo é feita de forma que todos os feixes se cruzem na posição em que o substrato é colocado. Na superfície do substrato ocorrem todos os processos químicos e físicos relacionados ao crescimento, dos quais podemos citar a adsorção dos átomos ou moléculas, a migração superficial (difusão), dissociação de moléculas, incorporação dos átomos na rede e

desadsorção térmica das espécies não incorporadas.

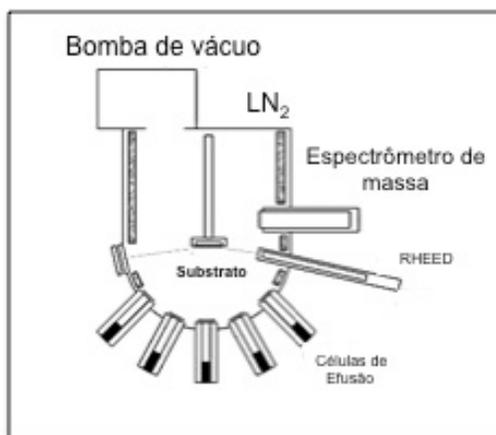


Figura 3.5: Esquema de uma câmara típica de MBE.

A superfície do substrato ou da última camada epitaxial crescida é repleta de regiões de alta probabilidade de interação. Essas regiões podem ser chamadas de sítios de superfície, criados por ligações químicas pendentes ou vacâncias. É através desses sítios que ocorre o processo de incorporação de átomos ou de moléculas no substrato, acompanhando o arranjo cristalino do substrato. A desadsorção térmica das espécies não incorporadas é fundamental no processo de crescimento, pois garante a estequiometria das camadas crescidas, por exemplo, a proporção 1:1 na incorporação de gálio e arsênio para formar uma camada de GaAs.

Neste trabalho, a técnica de MBE foi empregada para síntese de dois conjuntos distintos de amostras: **(i)** camadas $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ dopadas com Mg durante o crescimento; **(ii)** camadas $\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$ amorfo para posterior dopagem com Mg via implantação iônica. Para tal síntese, foi utilizado um sistema de MBE assistido por plasma (MOD-GENIII) onde uma fonte de plasma ativado por RF provém o N, e o elemento Ga é utilizado como a fonte de grupo-III. Foram estudadas diferentes variações nas pressões equivalentes dos feixes (BEP) de As, Ga, N e Mg(para dopagem), em diferentes temperaturas. Como o objetivo também era obter camadas amorfas, a temperatura máxima aplicada durante a deposição foi de 600°C, considerada baixa para MBE. Estudos sistemáticos

variando os parâmetros de deposição foram feitos mantendo ao menos dois deles constantes. Foram exploradas diversas combinações desses parâmetros e as amostras mais representativas desse conjunto estão descritas na Tabela I. As amostras dopadas com Mg durante o crescimento apresentadas nessa tabela foram escolhidas a fim de apresentarmos as diferenças estruturais em função de diferentes valores de condutividade (σ), de 0 S.cm^{-1} (semi-isolante) até 9 S.cm^{-1} e em função da concentração de Mg na camada (ver Seção 5.3)

Para posterior dopagem através de implantação iônica de Mg, outro conjunto de amostras foi crescido sem fluxo de Mg. Elas apresentam uma estrutura amorfa, conforme resultados apresentados na referências [79] e [89]. Os valores de concentração x de N para essas ligas ($\text{GaAs}_{1-x}\text{N}_x$) são de aproximadamente $x = 0,50$ e $x = 0,55$ para as amostras MI-A e MI-B, respectivamente.

A pressão equivalente utilizada para o fluxo de N foi de aproximadamente $1,5 \times 10^{-5}$ Torr para todas as amostras apresentadas nesse trabalho.

Tabela I: Amostras depositadas por MBE e os parâmetros utilizados. A condutividade σ é apresentada como parâmetro de escolha das amostras mais representativas.

Amostra	BEP Ga (Torr)	BEP As (Torr)	BEP Mg (Torr)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$
M-A	$\sim 2,2 \times 10^{-7}$	$\sim 3,3 \times 10^{-7}$	$\sim 6,6 \times 10^{-9}$	300	0
M-B	$\sim 2,2 \times 10^{-7}$	$\sim 7,4 \times 10^{-6}$	0	313	0.001
M-C	$\sim 2,2 \times 10^{-7}$	$\sim 7,4 \times 10^{-6}$	$\sim 1,5 \times 10^{-9}$	313	0.029
M-D	$\sim 2,2 \times 10^{-7}$	$\sim 2,0 \times 10^{-6}$	$\sim 6,6 \times 10^{-9}$	300	0.17
M-E	$\sim 1,5 \times 10^{-7}$	$\sim 6,0 \times 10^{-6}$	$\sim 4,5 \times 10^{-9}$	600	2,47
Crescidas sem fluxo de Mg para posterior dopagem via implantação					
Amostra	BEP Ga (Torr)	BEP As (Torr)	BEP Mg (Torr)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\sigma (\text{S.cm}^{-1})$
MI-A	$\sim 1,5 \times 10^{-7}$	$\sim 7,5 \times 10^{-6}$	-	200	-
MI-B	$\sim 1,5 \times 10^{-7}$	$\sim 7,5 \times 10^{-6}$	-	320	-

4 TÉCNICAS DE ANÁLISE EMPREGADAS

Esse capítulo apresenta os princípios das análises experimentais empregadas. De uma maneira sintética, procura-se dar ênfase aos conceitos mais relacionados com o presente trabalho. As análises empregadas nessa tese foram os seguintes:

- (1) Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS);
- (2) Canalização(RBS/C);
- (3) Fotoluminescência (PL);
- (4) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM);
- (5) Medidas de Efeito *Seebeck* (Termopar).

As técnicas (1) e (2) são apresentadas separadamente na seção seguinte sobre análises por feixe de íons.

4.1 Análises por Feixe de Íons

4.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford

É uma técnica analítica utilizada para caracterização de materiais baseada em eventos de colisão entre um projétil (íon) e os átomos do alvo (amostra). Ao incidir-se um feixe de íons monoenergético sobre um determinado alvo, o efeito dominante é a penetração desses íons na amostra devido aos processos de colisão em baixo ângulo (ver em Seção 3.1 sobre implantação iônica). Porém, espalhamentos em ângulos maiores que 90° , ou retroespalhamento, também ocorrem se o projétil tiver massa inferior à do átomo alvo. Um arranjo experimental típico é esquematizado na Figura 4.1(a), onde um feixe monoenergético é dirigido sobre a amostra a ser analisada. Além da energia e corrente do feixe, outros parâmetros experimentais importantes são: o ângulo de espalhamento ϕ , entre a direção do feixe e a do detector, e o ângulo sólido de detecção Ω [Figura 4.1 (b)].

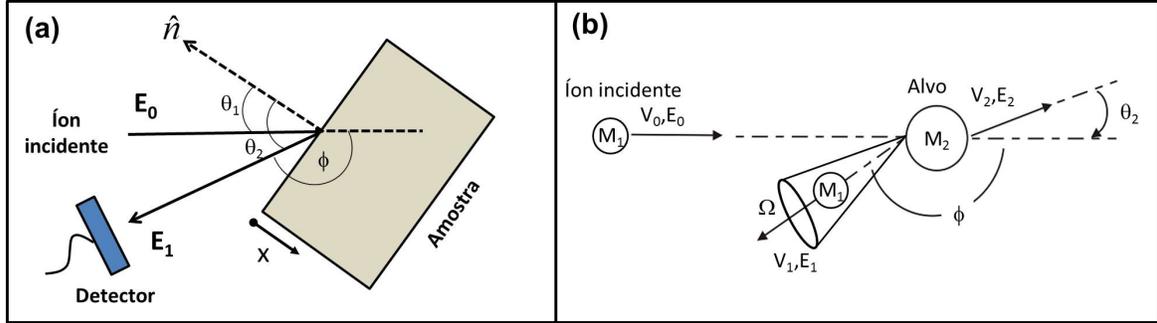


Figura 4.1: (a) Arranjo experimental típico das análises de RBS. (b) Geometria de colisão do problema de espalhamento associado.

A interação que ocorre entre os íons incidentes e o átomo alvo é bem descrita por uma colisão clássica entre as massas M_1 , do projétil, e M_2 do átomo alvo, [Figura 4.1(b)] e pode ser resolvida aplicando os princípios de conservação de energia e momentum linear.

O fator cinemático (K) relaciona a transferência de energia entre os íons e é definido como ^[97].

$$K = \frac{E_1}{E_0}, \quad (4.1)$$

onde E_0 (energia do íon incidente) e E_1 (energia do íon detectado) são as energias de M_1 antes e após a colisão, respectivamente. Resolvendo o problema de colisão descrito, chega-se a seguinte expressão para K ^[97]:

$$K_{M_2} = \left[\frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} - M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (4.2)$$

Observa-se que, conhecendo-se a massa do projétil M_1 e o ângulo de espalhamento θ , é possível determinar a massa do átomo alvo M_2 , através da medida experimental de K via equação 4.1. É importante observar que K_{M_2} é um parâmetro adimensional definido entre 0 e 1: K_{M_2} tende a 0 quando $M_2 = M_1$ (átomo alvo e íon projétil com mesma massa) e K_{M_2} tende a 1, quando $M_2 \gg M_1$ (átomo alvo muito massivo). Pela relação dada na equação 4.1, $E_1 = K_{M_2} E_0$, portanto, átomos alvos mais massivos resultarão em íons retroespalhados que são detectados em energias mais elevadas. É importante fixar que devemos ter $M_2 > M_1$ para que ocorra retroespalhamento. Sendo assim, RBS é uma técnica

que nos permite determinar massas do alvo maiores do que a massa do projétil.

Os íons retroespalhados, que são detectados por um detector de estado sólido, geram pulsos de tensão que são amplificados e posteriormente processados por um analisador de multicanal. Existe uma relação linear entre a intensidade do pulso gerado e a energia do íon detectado. Os multicanais têm o papel de alocar os pulsos de diferentes magnitudes (dentro de um intervalo de tolerância L) em uma série de memórias ou canais, discriminando-se assim, a energia do íon detectado, i.e, quanto maior a energia do íon detectado, maior o pulso e maior o número do canal em que ele será registrado. Ao final do experimento temos em cada canal o registro de certo número de íons detectados, visualizado em um gráfico de contagens por canal. A relação linear entre a energia de um íon e a de um canal é obtido para cada experimento. Isso permite efetuar a conversão do gráfico de contagens por canal para um gráfico de contagens por energia (Figura 4.2).

Avaliando-se o poder de freamento do íon no material nas energias E_0 e KE_0 , dado respectivamente por $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$ e $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}$, é possível avaliar a perda de energia dos íons no percurso de entrada (Eq. 4.3) e saída (Eq. 4.4) por aproximação de superfície ^[97].

$$\Delta E_{entrada} = \frac{x}{\cos \theta} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{saída} = \frac{x}{\cos \theta} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KM_2E_0} \quad (4.4)$$

onde x é a profundidade de onde provém a partícula retroespalhada (Figura 4.2).

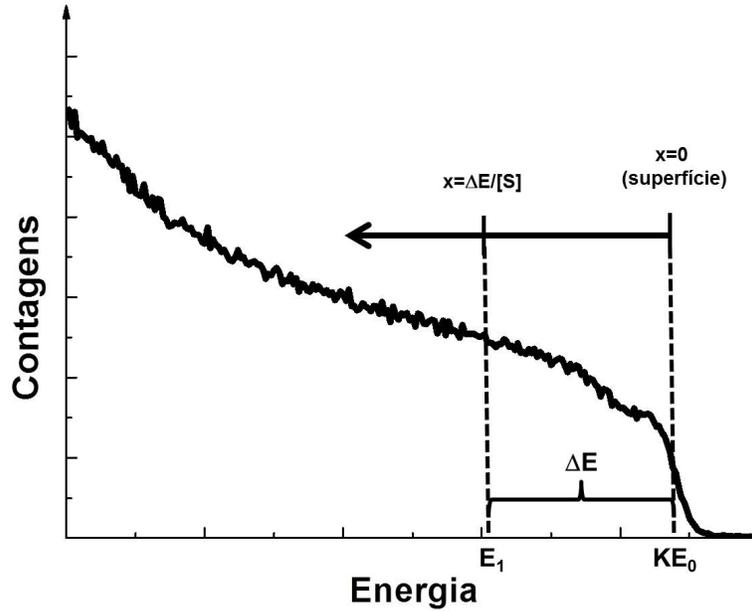


Figura 4.2: Espectro RBS de contagens em função da energia detectada. A profundidade x é dada pela relação 4.7.

O valor do poder de freamento pode ser obtido a partir de rotinas computacionais, como as empregadas no programa SRIM^[98]. Podemos demonstrar que a diferença de energia ΔE , definida como a diferença de energia detectada entre íons espalhados pela superfície e a uma dada profundidade x (Figura 4.2), é dada por^[97]:

$$\Delta E \equiv K_{M_2} E_0 - E_1 = [S] \cdot x \quad (4.5)$$

$$[S] = \left[\frac{K_{M_2}}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K_{M_2} E_0} \right] \quad (4.6)$$

Onde $[S]$ é denominado fator perda de energia, ou fator S , e estabelece uma escala linear entre a energia E_1 da partícula detectada e a correspondente profundidade de espalhamento x . Portanto, conforme ilustrado pela Figura 4.2, a intensidade do sinal de um espectro de RBS também pode ser interpretado como proporcional aos espalhamentos ocorridos a uma dada profundidade x da superfície.

$$x = \frac{\Delta E_d}{[S]} \quad (4.7)$$

O fator $[\varepsilon]$ (ou fator de seção de choque de freamento) é definido a partir do fator S (Eq. 4.6) pela relação $[\varepsilon] = [S]/N$ que, a partir da Equação 4.6, resulta em ^[97]:

$$[\varepsilon] = \frac{K_{M_2}}{\cos \theta_1} \varepsilon|_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon|_{K_{M_2}E_0} \quad (4.8)$$

onde ε é a soma das seções de choque de freamento definidas previamente (Equações 3.2 e 3.3).

Para um material composto de mais de uma espécie atômica, a seção de choque de freamento molecular é dada ponderando-se a seção de choque de freamento de cada elemento ε_i (índice i denota os diferentes elementos) pelo número de átomos do constituinte i da molécula, também conhecida como regra de Bragg. Abaixo segue um exemplo para o caso de uma molécula de dois elementos:

$$\varepsilon(A_m B_n) = m\varepsilon(A) + n\varepsilon(B) \quad (4.9)$$

onde A e B são os elementos que constituem a amostra, m e n suas respectivas concentrações. Nesse caso N é a densidade volumétrica das moléculas $A_m B_n$.

A altura do sinal proveniente do espalhamento de uma região da superfície da amostra é dada por ^[99]:

$$H_0 = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_0}}{[\varepsilon]} \frac{\Omega Q L}{\cos \theta_1} \quad (4.10)$$

Esta equação demonstra que a altura do espectro de energia é diretamente proporcional a:

- a) Q , número total de íons incidentes que bombardeia a amostra;
- b) $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_0}$, seção de choque diferencial de espalhamento entre o projétil e o átomo alvo, calculado na energia de incidência E_0 ;
- c) Ω , ângulo sólido compreendido pela abertura do detector;
- d) L , largura em energia (ou tolerância) de um canal do multicanal usado no sistema de detecção;

e) $([\varepsilon] \cos \theta)^{-1}$, inverso do fator $[\varepsilon]$ na aproximação de energia de superfície multiplicado pelo cosseno do ângulo de incidência do feixe com a normal da amostra.

Note que $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_0} \propto \frac{1}{E^2}$ explica a tendência de aumento na intensidade do sinal de RBS com a queda da energia do íon. Logo, para um cálculo de concentração em profundidade esse efeito precisa ser deconvoluído.

Para uma amostra espessa constituída de dois elementos A e B, o espectro de RBS se apresentará na forma de dois degraus (ou patamares) conforme esquematizado na Figura 4.3. Definimos as alturas do sinal proveniente do espalhamento com os átomos A e B presentes na região superficial da amostra como $H_{A,0}$ e $H_{B,0}$. Mostra-se que ^[99]:

$$H_{A,0} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \right|_{E_0} \Omega Q L}{[\varepsilon]_A^{AB}} \frac{m}{\cos \theta_1} \quad (4.11)$$

$$H_{B,0} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_B} \right|_{E_0} \Omega Q L}{[\varepsilon]_B^{AB}} \frac{n}{\cos \theta_1} \quad (4.12)$$

onde $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{E_0}$ é a seção de choque diferencial para a colisão do íon com A ou B respectivamente, $[\varepsilon]^{AB}$, é o fator de seção de choque de freamento. $[\varepsilon]^{AB}$ é dado pela equação 4.8, onde $\varepsilon = \varepsilon(A_m B_n)$ é calculado pela regra de Bragg (Eq. 4.9). $[\varepsilon]_A^{AB}$ e $[\varepsilon]_B^{AB}$ são calculados usando-se os fatores cinemáticos K_{M_1} e K_{M_2} , respectivamente.

A razão entre as alturas é dada então por:

$$\frac{H_{A,0}}{H_{B,0}} = \frac{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \right|_{E_0} m [\varepsilon]_B^{AB}}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega_B} \right|_{E_0} n [\varepsilon]_A^{AB}} \quad (4.13)$$

Dessa relação podemos obter a razão m/n entre os elementos A e B no material sem a necessidade do conhecimento do número total de projéteis (Q) que bombardearam a amostra, da tolerância L dos canais e do ângulo sólido (Ω). Isto permite com que possamos determinar com precisão a concentração

dos átomos que constituem a amostra, se tomarmos como referência um elemento ou uma altura de um espectro RBS cuja concentração seja conhecida.

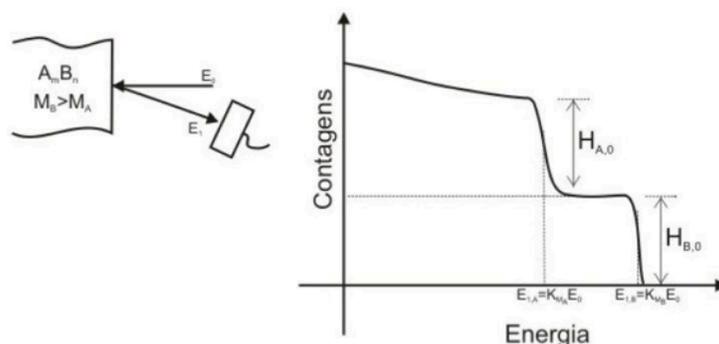


Figura 4.3: Espectro RBS de uma amostra constituída de 2 elementos (A e B) de diferentes massas correspondendo a diferentes alturas no espectro RBS (H_A e H_B).

A fim de auxiliar no cálculo da composição dos elementos constituintes das amostras analisadas neste trabalho, foram utilizadas os programas RUMP^[102] e SIMNRA^[103] para simulação de espectros RBS. A composição do material é utilizada como parâmetro de ajuste, tendo os parâmetros de entrada para a realização de simulações precisamente conhecidos, tais como: resolução do detector, reta de calibração $E = A.C + B$ (E é a energia e C o canal correspondente), energia do feixe, ângulo de espalhamento e número Q de íons incidentes. É importante salientar que as composições foram extraídas exclusivamente da simulação da região dos canais (energia) do espectro que correspondem ao sinal do Si nas amostras de Si implantadas com C pois os átomo de C é muito leve comparado ao Si ($M_C=12u$, $M_{Si}=28u$). Nas amostras de GaAs implantadas com N e Mg, a simulação direta a partir do sinal dos átomos de N e Mg se torna difícil pelo mesmo motivo ($M_N= 14$, $M_{Mg}= 24u$, $M_{Ga}= 69,72u$ e $M_{As}= 74,02u$). Portanto, a análise foi feita por simulação dos sinais de Ga e As. As medidas de RBS apresentadas nessa tese foram realizadas nos aceleradores Tandem HVEE de 3 MeV, do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS e PELLETRON 5SDH da *National Electrostatic Corp.* do Laboratório de Análises por feixe de Íons do LBNL/Berkeley(EUA).

4.1.2 Canalização

A técnica de canalização é uma variante do RBS empregada no caso de alvos cristalinos. Essa técnica requer a montagem da amostra em um goniômetro capaz de efetuar rotações em torno dos três eixos espaciais. O fenômeno de canalização ^[97] ocorre quando os íons incidentes entram em um canal de um monocristal, ou plano atômico, e passam a ser guiados por uma série de colisões suaves e em pequenos ângulos com os átomos da rede. Algumas das principais aplicações da técnica de canalização são: a) avaliação do grau de ordenamento de uma estrutura; b) avaliação do ordenamento em função da profundidade; c) na determinação do tipo de sítio de rede em que se encontram átomos de impureza; d) em medidas de composição e de espessura de camadas superficiais amorfas. Um cristal pode apresentar-se ao feixe em três possíveis configurações, de tal forma que:

- a) os átomos alvo não se encontram alinhados em relação ao feixe, assemelhando-se a situação verificada em um alvo amorfo [Figura 4.4(a)];
- b) os átomos encontram-se distribuídos ao longo de planos em relação ao feixe incidente [Figura 4.4(b)]. Esse tipo de configuração é conhecida por canalização planar;
- c) os átomos encontram-se distribuídos ao longo de linhas coaxiais à direção do feixe [Figura 4.4(c)]. Esse tipo de configuração é conhecida por canalização axial e é observada quando o feixe está alinhado à direção de algum eixo cristalino de baixo índice de Miller.

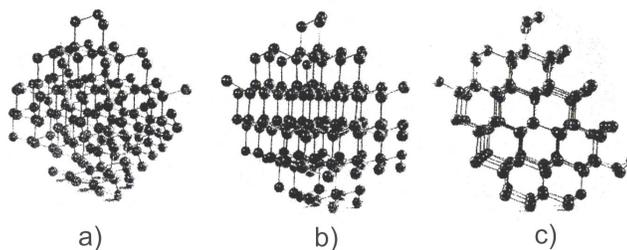


Figura 4.4: Cristal FCC visto através de diferentes orientações: (a) em um ângulo aleatório de forma que a estrutura pareça amorfa (b) vista através dos planos e (c) vista através de um eixo (Adaptado de [97]).

Quando uma canalização axial acontece [Figura 4.4(c)], ocorre um decréscimo de até 50 vezes na contagem das partículas retroespalhadas, quando comparada com aquela que seria obtida ao ter-se uma coleção aleatória de átomos [Figura 4.4(a)]. Um pico, denominado “pico de superfície”, originado pelo espalhamento do feixe pelas primeiras monocamadas atômicas da superfície da amostra, sempre é observado no início de um perfil de canalização axial de uma amostra de boa qualidade cristalina. Em uma canalização planar [Figura 4.4(b)], a queda de contagens está normalmente entre 3 e 10 vezes do valor obtido para uma coleção aleatória de átomos e o pico de superfície normalmente não está presente.

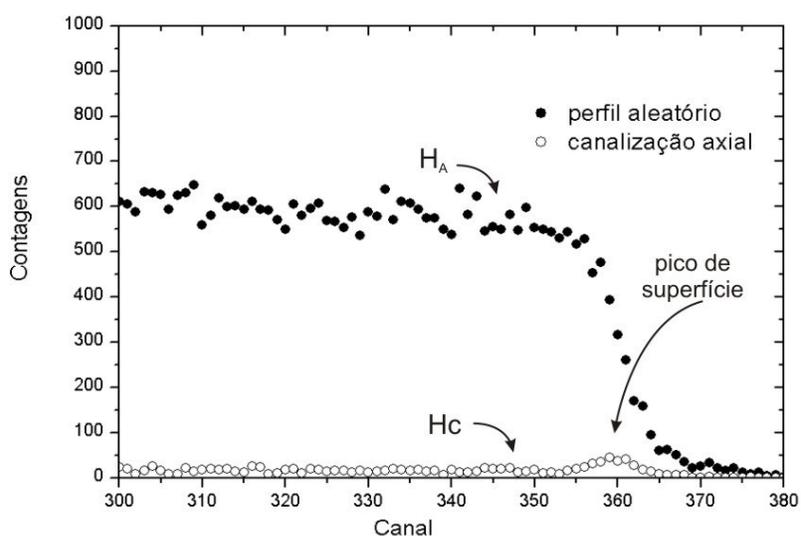


Figura 4.5: Espectro típico de RBS apresentando o fenômeno de canalização. A altura do perfil canalizado em uma dada direção cristalina chega entre 2-5% da altura do espectro obtido com a amostra vista como um conjunto aleatório de átomos.

A Figura 4.5 compara o espectro obtido de um cristal de Si que não está alinhado com o feixe (círculos cheios - espectro aleatório), equivalente à situação da Figura 4.4(a), com um espectro para o qual o feixe incide em uma dada direção cristalina principal (círculos abertos - neste caso espectro canalizado ao longo do eixo [111]), equivalente à situação da Figura 4.4(c). Definimos a razão entre as alturas dos espectros aleatório (H_A) e canalizado

(H_c) como rendimento mínimo (*minimum yield*), χ_{\min} . Este parâmetro mede a “qualidade” cristalina de um monocristal. O valor de χ_{\min} situa-se entre 2% e 5% para as canalizações axiais definidas por baixos índices de *Miller* no caso de cristais bem ordenados.

Fazendo-se medidas de χ_{\min} , em função do ângulo da amostra em relação ao feixe incidente, podemos obter um espectro como o da Figura 4.6, de onde extraímos o parâmetro $\psi_{1/2}$, correspondente a metade da largura angular a meia altura do gráfico apresentado nessa figura. $\psi_{1/2}$ é o ângulo crítico de canalização, isto é, se o feixe incidir na amostra, em relação ao eixo, com uma deflexão superior ao ângulo crítico, o feixe não será canalizado. $\psi_{1/2}$ é estimado pelo modelo de *Lindhard* ou então de forma mais precisa pelo procedimento de *Barret* sendo dada por ^[97]:

$$\psi_{1/2} \approx \sqrt{\frac{Z_1 Z_2}{E_0 d}} \quad (4.14)$$

onde d é a separação interatômica do alvo ao longo da direção de canalização.

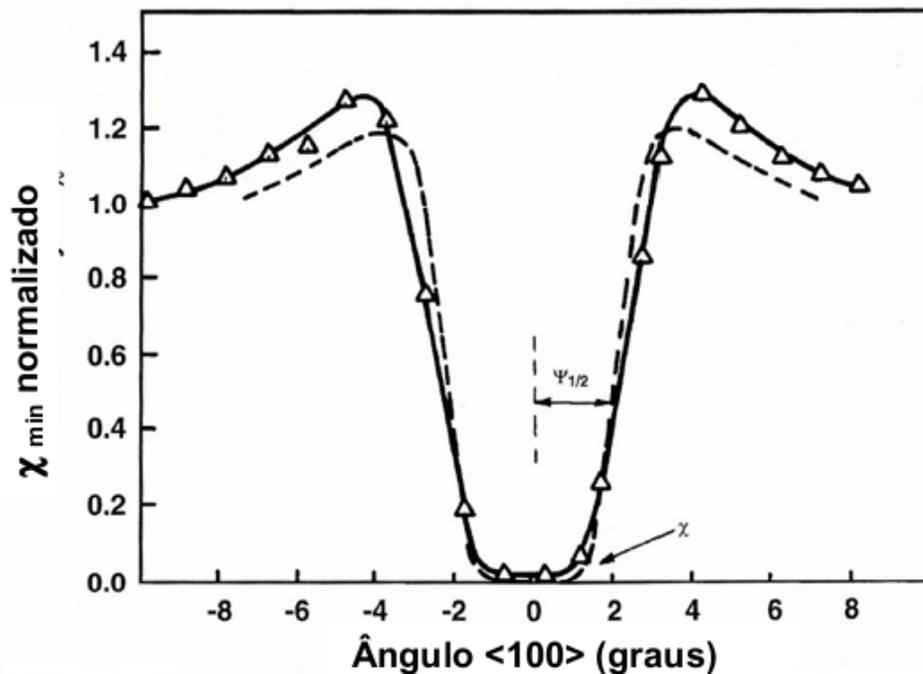


Figura 4.6: Variação do χ_{\min} em função do ângulo para a canalização no eixo $\langle 100 \rangle$, a linha tracejada e referente a uma curva teórica de ajuste experimental (Adaptado de [104]).

4.2 Fotoluminescência

Fotoluminescência é uma técnica que consiste em incidir um feixe luminoso na amostra, o qual é absorvido em um processo chamado de fotoexcitação. Nesse estado, há uma mudança na condição de equilíbrio dinâmico dos portadores devido ao ganho de energia. No processo de relaxação, o excesso de energia é liberado podendo resultar na emissão ou não de fótons de luz. Os elétrons que estavam no estado excitado decaem e podem emitir fótons de energias menores ^[105].

Como ilustrado na Figura 4.7, a excitação é realizada pela incidência de luz com energia maior que a energia do *gap* de banda do semiconductor, criando pares elétrons-lacunas mediante a excitação de elétrons de seus estados fundamentais na banda de Valência (BV) para níveis desocupados na banda de condução (BC). Dessa maneira, é gerada uma distribuição não térmica de elétrons-lacunas (Figura 4.7), os quais relaxam emitindo fônons, até que os elétrons atinjam o mínimo da banda de condução e as lacunas o máximo da banda de Valência (termalização). A partir desse estado, o elétron pode retornar para seu nível fundamental recombinao com a lacuna, gerando um fóton (radiativo), fônon (não radiativo) ou ambos.

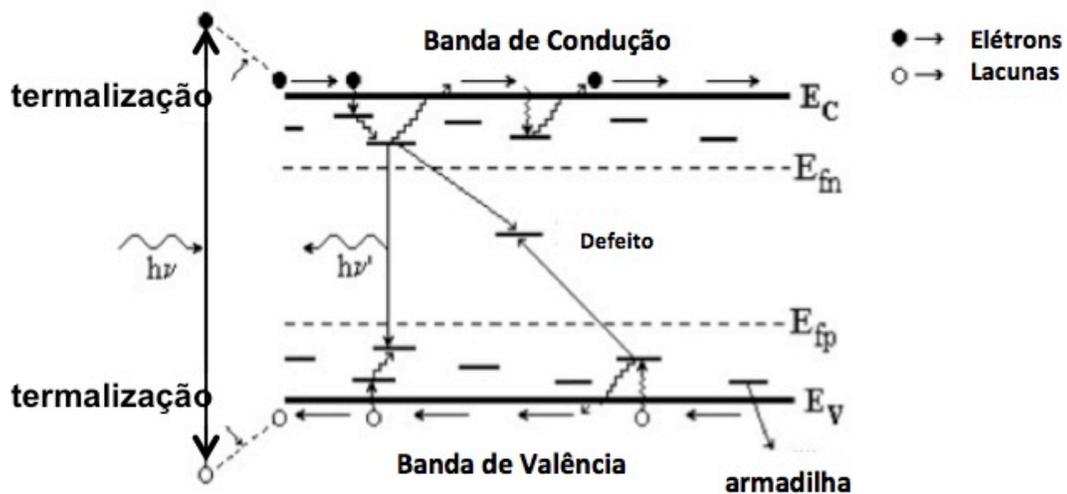


Figura 4.7: Ilustração do processo de excitação/recombinação de pares elétrons-lacunas em um semiconductor mostrando a termalização, a re-emissão térmica e a recombinação via emissão de fótons e via centro de recombinação (defeito).

Defeitos da rede, estados de superfície e interface, ou impurezas introduzidas intencionalmente dão origem à níveis eletrônicos no *gap* de banda do material que podem servir como centros de recombinação em um semiconductor. Nesse contexto, podem existir estados localizados próximos às bandas de condução e de Valência (níveis rasos), bem como estados de defeitos localizados em um nível mais profundo (Figura 4.7). O tipo de recombinação predominante depende da temperatura, bem como das características do material, tais como a densidade de defeitos dentro do *gap* de banda. Se o material tem muitos defeitos, a recombinação não-radiativa prevalece, pois defeitos são normalmente centros de recombinação não-radiativos. Em um processo de recombinação não-radiativo, um portador é capturado por um centro não-radiativo e seu excesso de energia produz vibrações no cristal. Em geral, a recombinação radiativa é mais provável em baixas temperaturas, onde a mobilidade dos portadores é pequena. A emissão de fótons, com energia $h\nu$, envolve a transição eletrônica de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$, com energia $E_i > E_f$, onde esses fótons serão observados com energia dada pela diferença entre os dois estados ($E_i - E_f$). A transição radiativa ocorre em uma escala de tempo (τ_r) que é inversamente proporcional à probabilidade das transições ópticas (P), dada pela equação 4.15 abaixo ^[106].

$$P = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i|H(\nu)|f\rangle|^2 \delta(E_i - E_f \pm h\nu), \quad (4.15)$$

Essa equação é conhecida como a *Regra de Fermi* ^[106] e $H(\nu)$ representa o Hamiltoniano que descreve a perturbação sofrida pelo sistema.

Os principais parâmetros da fotoluminescência em materiais semicondutores tais como, intensidade, posição do pico e largura de linha são bastante afetados pela variação da temperatura, visto que esta acarreta uma expansão da rede cristalina, um aumento da população de fônons, alteração do nível de Fermi, dentre outros. Para um material *bulk*, a dependência do gap de banda com a temperatura pode ser aproximadamente descrita pelo modelo

proposto por Varshni ^[107].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (4.16)$$

onde as constantes $E_g(0)$, α e β dependem do material em estudo.

A eficiência da fotoluminescência em um semiconductor à temperatura ambiente torna-se pequena, pois os portadores já não estão mais acoplados devido à dissociação térmica dos éxcitons, e as taxas de recombinação não-radiativas de portadores aumentam com a temperatura. Medidas de fotoluminescência em função da temperatura permitem determinar a energia de ativação térmica (E_a) necessária para os portadores confinados vencerem uma barreira de potencial.

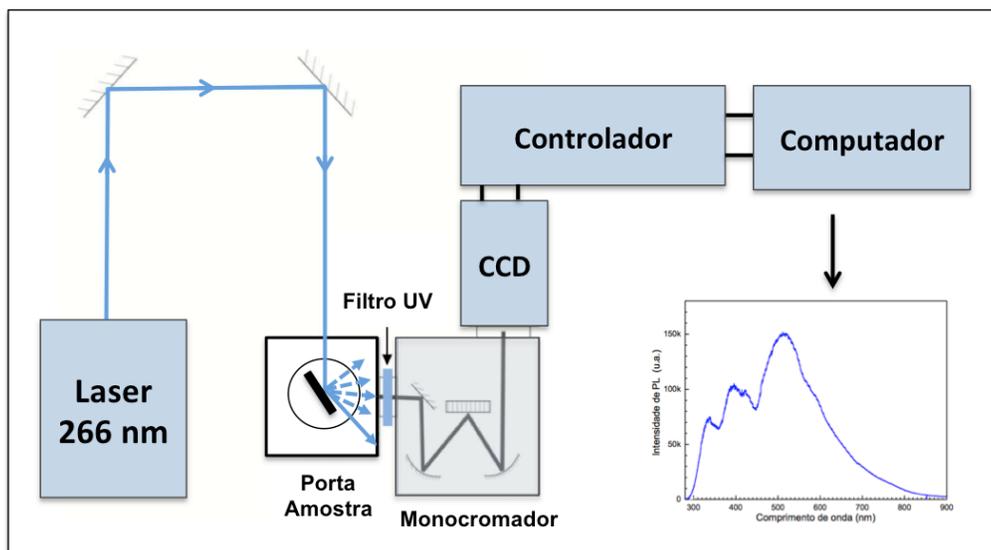


Figura 4.8: Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para medir espectros de fotoluminescência. O porta-amostra possui um filtro UV na entrada do monocromador que bloqueia todas as energias acima de $\sim 4,28$ eV (290 nm), eliminando a influência da fonte de excitação (laser 266 nm). A CCD envia o espectro através de um controlador para um computador que converte o sinal em um arquivo de texto.

As medidas de fotoluminescência apresentadas nessa tese foram realizadas utilizando um laser de excitação emitindo no comprimento de onda 266 nm, um monocromador, um programa de controle (computador) e um controlador que faz a interface entre a câmera CCD e o computador. O arranjo

experimental utilizado para medidas em temperatura ambiente é apresentado na Figura 4.8. Para impedir que o comprimento de onda proveniente da excitação (laser 266 nm) e seus harmônicos sejam detectados, utiliza-se um filtro que corta frequências abaixo de 290 nm na saída do porta-amostra para o monocromador. Dentro do monocromador encontra-se um arranjo de espelhos e grades de difração utilizadas para decompor o espectro de luminescência da amostra permitindo a avaliação da intensidade em função da energia da fotoluminescência.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons que, após acelerado por uma diferença de potencial de centenas de kV, é focalizado por uma série de lentes eletromagnéticas até interagir com uma amostra fina ($< 4000 \text{ \AA}$) (Figura 4.9). Os elétrons podem ser gerados por emissão termoiônica, por emissão de campo ou hibridamente por ambos. Depois de acelerado, o feixe é submetido ao campo magnético das lentes condensadoras que permitem variar a área da amostra a ser irradiada e a abertura da iluminação através das aberturas da condensadora. Após a interação com uma amostra fina o conjunto de lentes (objetiva, intermediária e projetora) forma a imagem visualizada em uma tela fluorescente. A imagem obtida pode ser gravada por exposição a um filme fotográfico ou digitalizada por uma câmera CCD acoplada. Essa imagem observada carrega a informação da estrutura interna da amostra no contraste observado, onde são basicamente dois os mecanismos que produzem o contraste visto na tela: contraste de difração (em amostras cristalinas) e contraste de fase (em amorfos ou cristais).

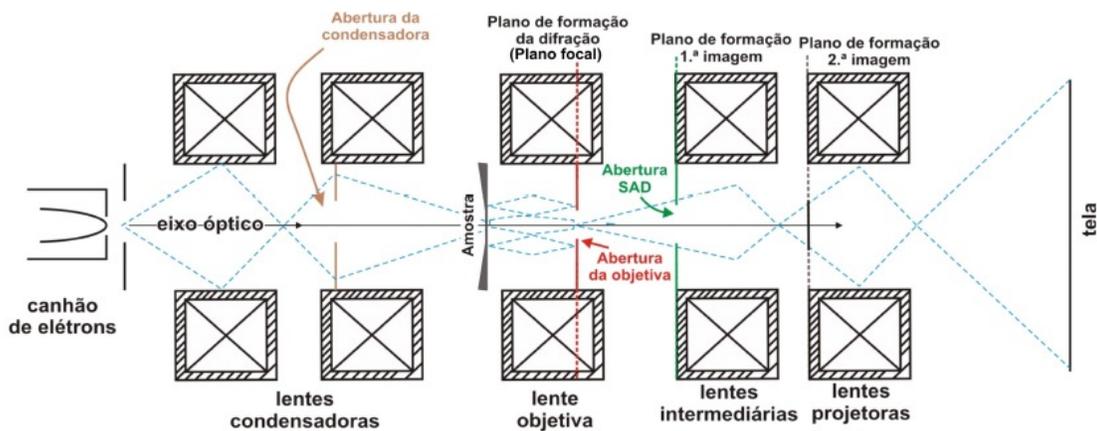


Figura 4.9: Diagrama de um microscópio eletrônico de transmissão apresentando seus componentes principais.

A resolução das medidas por contraste de difração está limitada a $\sim 20 \text{ \AA}$, enquanto que para as medidas de alta resolução (contraste de fase), a resolução está limitada basicamente pelas limitações do microscópio utilizado e pela qualidade (espessura) da amostra. No caso da amostra ser cristalina, o feixe de elétrons incidente será difratado pelos átomos que compõem o alvo vindo a formar um padrão de difração que caracteriza a região da amostra que interagiu com o feixe. O resultado é a existência de um plano de formação de difração, no plano focal da lente objetiva, logo após o feixe atravessar a amostra (Figura 4.9). Após cruzar o plano de difração, o feixe de elétrons volta a divergir e forma a 1.^a imagem da amostra, no plano de formação da 1.^a imagem, na saída da lente objetiva.

No caso da lente intermediária focalizar, mediante comando do operador, o plano de formação da 1.^a imagem, então uma imagem magnificada da região atravessada pelo feixe será visualizada na tela. A cada “ponto” da imagem está associada uma coluna de amostra que é atravessada pelo feixe de elétrons. As lentes intermediárias e projetoras aumentam ainda mais a magnificação da imagem. Seja devido ao tipo de mecanismo de contraste adotado ou à limitação do próprio sistema ótico do microscópio, a cada ponto projetado real da amostra

corresponderá uma “mancha” cuja dimensão define a resolução espacial da medida ou do microscópio. A imagem projetada pode estar magnificada em até 1 milhão de vezes em relação à projeção da área original da amostra que ela mapeia. Desta forma, a microscopia eletrônica de transmissão é uma medida direta da microestrutura (ou nanoestrutura) de um sólido.

No caso da lente intermediária focalizar, mediante comando do operador, o plano focal da objetiva, o padrão de difração será então formado na tela do microscópio. No plano focal forma-se uma figura de difração tal como exemplificada na Figura 4.10. Neste exemplo é apresentada a figura de difração que caracteriza a estrutura do Si quando o feixe de elétrons incide precisamente ao longo da direção cristalina $[0\bar{1}1]$. A direção pelo qual se faz incidir o feixe é conhecida por eixo de zona (e.z.). O plano de difração é mapeado pelo chamado vetor \vec{g} . Os vetores \vec{g} sempre têm sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer outro ponto de difração hkl , e denota-se por $\vec{g}_{hkl} = hkl$. A direção de \vec{g}_{hkl} é coincidente com a direção cristalina hkl real (para estruturas cúbicas) e seu módulo está relacionado com a distância d_{hkl} (entre os planos hkl) da rede real por ^[108]:

$$g_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (4.17)$$

onde a é o parâmetro de rede da estrutura cristalina avaliada.

A maneira mais precisa de se identificar distâncias interplanares do material em estudo é calibrar a figura de difração identificando-se um ponto difratado de uma estrutura conhecida. Note que $\vec{g}_{hkl} \cdot \hat{z} = 0$, ou seja, os vetores \vec{g} se encontram no plano da imagem (coplanar com o plano da amostra) que é perpendicular a direção do feixe incidente \hat{z} (eixo de zona); no presente exemplo $e.z = [0\bar{1}1]$.

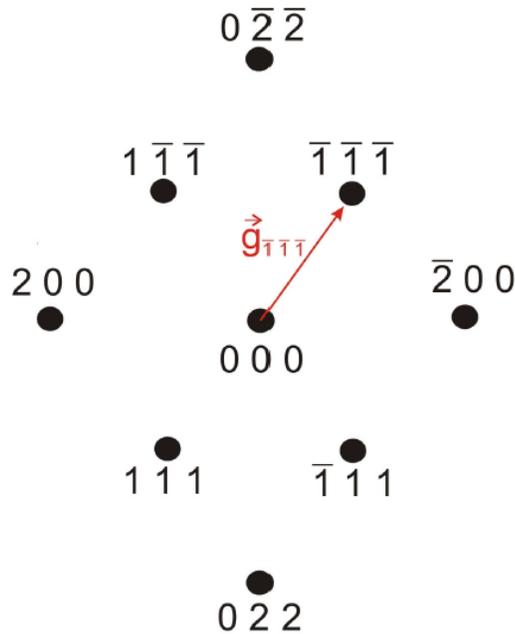


Figura 4.10: Figura de difração da estrutura do Si, obtido por simulação, com o feixe incidente no eixo de zona $[0\bar{1}1]$. O vetor \vec{g} tem sua origem no ponto correspondente ao feixe que atravessa diretamente a amostra $[000]$ e seu final em qualquer ponto de difração hkl , neste exemplo a direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$.

4.3.1 Condição de Dois Feixes: Imagens de Campo Claro e Campo Escuro

Contraste de difração é um mecanismo que possibilita diferenciar detalhes com mais de 20 Å em amostras cristalinas. Informações quantitativas sobre defeitos estruturais podem ser obtidas sem a necessidade de se utilizar a máxima resolução do microscópio eletrônico. Para alcançarmos um bom contraste na obtenção das imagens, a amostra deve ser corretamente inclinada até atingirmos a chamada condição de dois feixes. Nesta condição teremos apenas dois feixes intensos: (a) feixe transmitido, ou direto, que corresponde a uma transmissão pura sem difração. Este recebe o rótulo $[000]$. (b) Um feixe difratado pelos planos cristalinos hkl ativo, selecionado pela inclinação dada à amostra.

A análise estrutural é feita a partir do estudo de imagens de campo claro (*BF- Bright Field*) e campo escuro (*DF-Dark Field*).

1) Imagens de campo claro:

Uma pequena abertura (5-70 μm) pode ser inserida no plano focal da lente objetiva interceptando o feixe difratado e permitindo que apenas o feixe transmitido passe pelo sistema óptico e forme a imagem. Essa situação é representada esquematicamente na Figura 4.11(a) e é conhecida como imagem de campo claro. A título de exemplificação de notação, considere uma situação onde se deixou intenso o feixe difratado [220] além do transmitido [000]. A imagem de campo claro formada nesta situação é chamada BF 220.

2) Imagens de campo escuro:

De forma alternativa, a abertura poderia ser deslocada do eixo óptico para interceptar o feixe transmitido e deixar passar apenas o feixe difratado. Essa situação é conhecida como campo escuro não-centrado. Nesse tipo de configuração, a imagem obtida seria de baixa qualidade, pois uma aberração esférica e um astigmatismo são produzidos quando o caminho do feixe de elétrons está distante do eixo óptico. No sentido de manter a resolução da imagem semelhante àquela produzida na condição de campo claro, utilizamos o recurso de inclinar o feixe por um ângulo 2θ (onde θ é o ângulo de difração de Bragg) de maneira que o feixe transmitido está agora na posição onde antes tínhamos o difratado. Porém, nesta condição, o feixe difratado automaticamente se formará sob o eixo óptico do microscópio. Chamamos essa configuração de campo escuro centrado [Figura 4.11(b)], onde cada ponto de difração produzido contém informações importantes sobre a causa estrutural que o gerou.

Imagens DF de feixes difratados específicos são utilizadas como uma importante técnica para espacialmente se visualizar a localização das estruturas que são capazes de produzir aquela difração hkl em particular. A título de exemplificação de notação, por exemplo, denota-se como DF 220 uma imagem feita por essa técnica, onde na condição de dois feixes foram utilizados um transmitido [000] e um difratado [220].

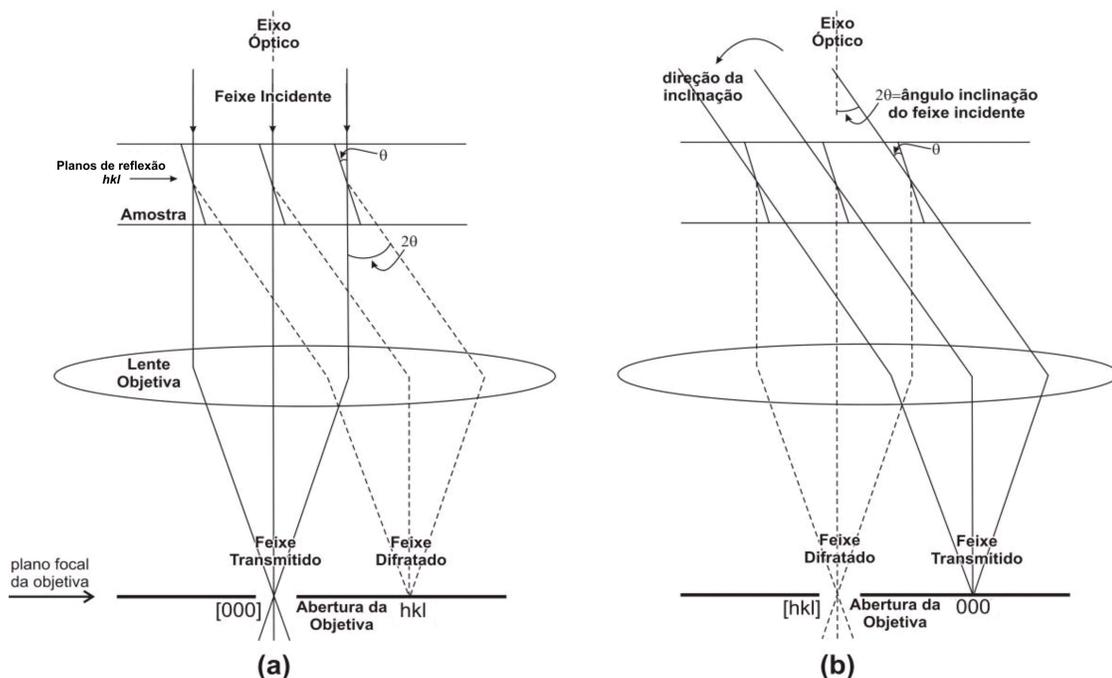


Figura 4.11: Diagrama mostrando formação das imagens de (a) campo claro e (b) campo escuro.

Os contrastes que podem ser observados a partir da técnica de dois feixes são diversos e, em muitos casos, não tem uma interpretação direta. Imagens de microscopia são normalmente discutidas em termos da teoria dinâmica da difração de elétrons que incorpora, como um caso especial, a teoria cinemática. De uma maneira simplificada podemos dizer que a situação cinemática acontece para o caso de amostras muito finas ($\leq 1000 \text{ \AA}$) onde os elétrons de um feixe de centenas de keV, na maioria das vezes, não interagem (difratam) mais de uma vez ao atravessar a amostra. Na teoria dinâmica, que se aplica às regiões mais espessas da amostra ($\sim 3000 \text{ \AA}$), os seguintes fatores são incorporados ^[108-110]:

- (a) a intensidade do feixe difratado pode ser alta comparada ao feixe transmitido;
- (b) elétrons podem ser re-difratados de volta ao eixo óptico, e seguir o caminho do feixe transmitido;

(c) absorção de elétrons pela amostra.

A teoria dinâmica de dois feixes ^[108-110] descreve as amplitudes ϕ_0 (feixe transmitido) e ϕ_g (feixe difratado) em um elemento dz , profundidade z , em uma pequena coluna de espessura t de material (Figura 4.12).

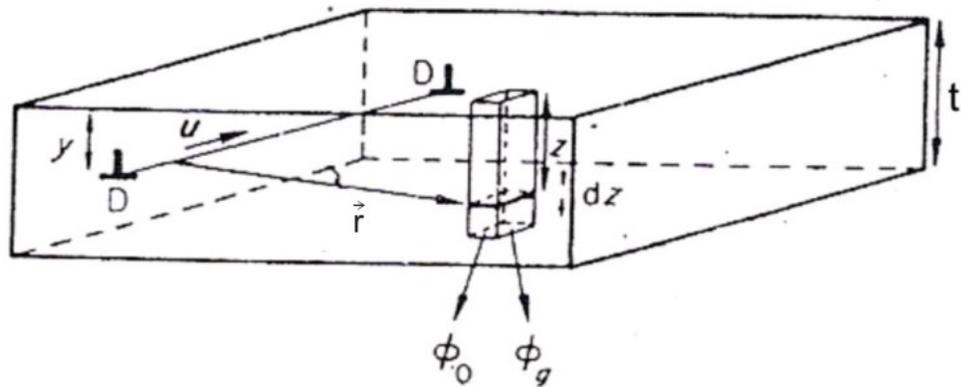


Figura 4.12: Aproximação de coluna para uma amostra cristalina.

Mesmo sem descrevermos a teoria dinâmica, podemos entender o significado físico do contraste de uma discordância (por exemplo, linha DD na Figura 4.12). Consideremos que uma geometria de difração foi adotada de maneira que a amostra é inclinada além do necessário, a fim de afastá-la da perfeita condição de Bragg. Note que a amostra real é de fato muito fina, portanto muito diferente de um cristal infinito presumido nas teorias de difração. Isto ocasiona uma flexibilização da condição de Bragg, de maneira que será percebida alguma intensidade no feixe de elétrons difratado \vec{g} , mesmo quando não se ajusta uma perfeita condição de Bragg para \vec{g} . Nestas condições, regiões cristalinas distantes da linha de discordância DD [Figura 4.12] não apresentarão inclinação propícia para uma forte difração, e apresentam-se claras na imagem em BF , enquanto que no centro da distorção (linha DD), a distorção cristalina é suficiente para os planos do cristal atingirem uma melhor condição de Bragg. Isso resulta uma imagem de DD como uma linha escura na condição BF .

4.3.2 Imagens de Alta Resolução

Para distinguirmos detalhes menores de 20 Å, em um cristal, por exemplo, o mecanismo de formação das imagens é o contraste de fase. Neste caso, é importante criar uma condição de múltiplos feixes difratados passando através da abertura da objetiva e recombinando com os elétrons não difratados após cruzarem o plano focal ^[109].

A imagem de uma estrutura cristalina ocorre por contraste de fase. Para entendermos a origem desse contraste, vamos considerar o feixe de elétrons como uma onda plana incidente na direção \hat{z} cuja amplitude é dada por ^[109]:

$$\Psi_{inc} = \Psi_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad (4.18)$$

onde $\vec{k}_0 = k_0 \hat{z}$ é o vetor de onda incidente e \vec{r} a distância de propagação da onda.

A solução assintótica para o espalhamento do elétron pela amostra, muito além do centro espalhador, é a soma de uma onda plana não espalhada e uma onda esférica com uma fração $f(\theta)$ da amplitude da onda incidente, fração esta, que depende do ângulo de espalhamento. Então temos como amplitude da onda transmitida ^[109]:

$$\Psi_{trans.}(\vec{r}) = \Psi_0 \left[\exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) + f(\theta) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \quad (4.19)$$

onde $f(\theta)$ é o fator de espalhamento atômico e pode ser escrito como ^[109]:

$$f(\theta) = |f(\theta)| \exp \left[i \left(\frac{\pi}{2} + \eta(\theta) \right) \right] \quad (4.20)$$

e sendo $\vec{k}_0 = k_0 \hat{z}$ e \vec{k} os vetores número de onda da onda incidente e espalhada, respectivamente. Estamos considerando espalhamentos elásticos, então $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$, onde λ é o comprimento de onda do elétron.

Note que a onda espalhada (segundo termo da Eq. 4.19) apresenta um acréscimo de $\pi/2$ em sua fase (Eq. 4.20). No entanto, devido a amplitude da onda espalhada $|f(\theta)|\Psi_0$ ser muito pequena frente a da onda incidente Ψ_0 , essa diferença de fase não seria o suficiente para percebermos as regiões da amostra

onde ocorreram os espalhamentos. Em virtude disso, é necessária a introdução de uma fase extra $\pi/2$ na equação 4.20 para ocasionar uma interferência destrutiva da onda espalhada com a não-espalhada. Esse recurso acentua o contraste pois torna possível percebermos uma queda na intensidade do feixe. Quando transmitido por aquelas regiões da amostra onde ocorreram espalhamentos (coluna de átomos), o feixe contrasta com as demais regiões onde o feixe é transmitido sem espalhamento. A fase $\pi/2$ adicional é introduzida pelo fator $\eta(\theta)$ na equação 4.20 ajustando-se o foco da lente objetiva. A origem física da fase adicional $\eta(\theta)$ é a aberração esférica da lente objetiva. O problema decorrente deste tipo de procedimento é que a aberração esférica depende do ângulo de espalhamento θ . Sendo assim, detalhes da estrutura microscópica podem ficar nítidos em uma dada imagem, formada com uma determinada focalização, enquanto que outros detalhes estariam nítidos em outra condição de focalização.

Por esses motivos, imagens de alta resolução devem ser analisadas com cuidado. Muitas vezes é necessário o confronto com imagens obtidas por simulação computacional.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão (STEM)

A Figura 4.13(a) apresenta um esquema da configuração óptica de um STEM, lentes atuam focando o feixe de elétrons a fim de convergí-lo a um pequeno ponto (chamado *probe*) com diâmetro limitado pelas características do equipamento. Com exceção das lentes da parte final de focalização, referente à lente objetiva, todas as pré-lentes são referidas como lentes condensadoras. O objetivo dessas lentes é promover uma demagnificação de uma fonte finita de elétrons a fim de formar uma *probe* com escala atômica no ponto de incidência na amostra. O passo final de demagnificação é feito pelas lentes objetivas. As aberrações provenientes das lentes objetivas são as dominantes no sistema óptico e conseqüentemente na imagem final. Uma abertura posicionada antes

da lente objetiva é usada para restringir o diâmetro do feixe para um valor cujo as aberrações não levem a um significativo “borrão” da *probe* ^[111].

Para produzir a varredura da *probe* através da amostra, bobinas são colocadas após as lentes condensadoras e, após a incidência sobre a amostra, uma variedade de sinais espalhados podem ser detectados em função da posição da *probe* vindo a formar uma imagem magnificada. Existem diferentes sinais que podem ser detectados em um STEM, tais como:

- (i) elétrons transmitidos e espelhados da amostra em baixo ângulo, com respeito ao eixo ótico. Esse modo é conhecido como campo claro (BF- *Bright Field*);
- (ii) elétrons transmitidos e espalhados da amostra em ângulos altos. Esse modo é conhecido como campo escuro anular (ADF- *Annular Dark Field*);
- (iii) elétrons transmitidos que perderam energia em uma quantidade mensurável durante o percurso através da amostra. Coletando-se um espectro desses elétrons espalhados não-elasticamente em função de energia perdida, obtemos a espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS – *Electron Energy Loss Spectroscopy*). O detector axial (Figura 4.13(a)) é o utilizado para medidas de EELS.

A origem do contraste em STEM surge da interferência entre as ondas planas do feixe convergente que formam a *probe* após interagirem com a amostra. Essa interferência resulta na variação da intensidade do feixe final que se propaga até o detector. Para entender esse processo vamos considerar a formação da imagem de uma amostra cristalina cúbica no qual o ângulo entre os feixes difratados é maior que o raio da abertura da lente objetiva. A incidência de uma onda plana leva a formação de um conjunto de pontos de difração (Figura 4.13(b) e (c)) Esses pontos tem a forma de um disco devido a convergência do feixe incidente. No plano onde esses discos se sobrepõem, padrões de interferência podem ser observados resultando na formação da imagem final. No caso de imagens STEM de campo claro não existe a sobreposição dos discos de difração [Figura 4.13(b)], portanto, a resolução

alcançada nesse caso é a mesma de imagens de TEM convencional no mesmo modo de operação (contraste de fase). Como visto na seção 4.3.2, em TEM convencional é necessário que o feixe de elétrons tenha uma alta coerência espacial.

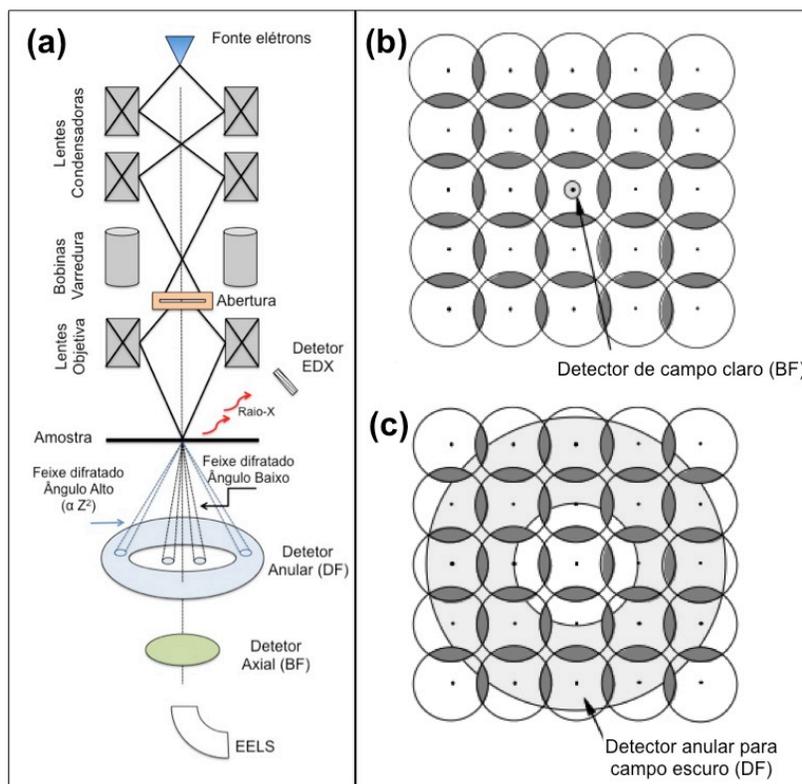


Figura 4.13:(a) Diagrama esquemático de um STEM mostrando os seus elementos básicos. (b) padrão de difração de um cristal cúbico simples com um detector de campo claro apresentando nenhum contraste por difração.(c)Região de sobreposição dos discos de difração coberta pelo detector anular de campo escuro.

Para imagens de STEM em modo campo escuro um detector com formato anular é utilizado (Figura 4.13 (c)) e o resultado da interferência entre as ondas difratadas em ângulos altos formam uma imagem altamente dependente do número atômico Z com a possibilidade de atingir resolução atômica. Assim, imagens adquiridas nesse modo de operação são denominadas “Imagens de contraste Z ” e podem ser descritas matematicamente como a convolução entre

uma função que descreve a amostra $O(\vec{R})$ e a que descreve a formação da “probe” $P^2(\vec{R})$ [111].

$$I(\vec{R}) = P^2(\vec{R}) * O(\vec{R}) \quad (4.21)$$

As imagens de contraste-Z apresentadas nesse trabalho foram obtidas utilizando um detector de ângulos altos (HAADF) no microscópio TEAM 0.5 (Transmission Electron Aberration-Corrected Microscope) do LBNL- Berkeley em combinação com aquisição simultâneas de espectros de EELS.

4.4 Medidas de Coeficiente *Seebeck* (Termopar)

O coeficiente *Seebeck* (S) representa uma das medidas mais simples de transporte eletrônico em materiais. A medida se baseia no efeito *Seebeck* no qual um gradiente de temperatura induz um gradiente na energia de Fermi (E_f). O coeficiente S é obtido através da medida da magnitude da tensão produzida por uma variação de temperatura aplicado ao material em estudo. Se a diferença de temperatura (ΔT) aplicada entre dois pontos do material é pequena, o coeficiente *Seebeck* (α) pode ser aproximado por [112]:

$$\alpha = -\frac{dV_{term}}{dT} = -\frac{\Delta V_{term}}{\Delta T} \quad (4.22)$$

A Figura 4.14 apresenta os princípios da medida de efeito *Seebeck*. Enquanto um gradiente de temperatura é gerado através da amostra, termopares conectados a dois pontos da amostra medem as temperatura T_H e T_C obtendo a diferença de temperatura $\Delta T = T_H - T_C$. Uma tensão termoelétrica surge $\Delta V_{term} = V_H - V_C$ devido ao ΔT . Dependendo do tipo de carga dominante no material (elétron ou lacuna) a diferença de tensão ΔV_{term} será positiva ou negativa. Especificamente para um semiconductor tipo n, utilizando a configuração experimental apresentada na Figura 4.14 (c), o sentido de crescimento de ΔT e ΔV será o mesmo. Para semicondutores tipo-p (Figura 4.14(d)), o sentido de crescimento de ΔV_{term} será o oposto de ΔT . Isso ocorre

porque as lacunas difundem para regiões de menor temperatura da amostra.

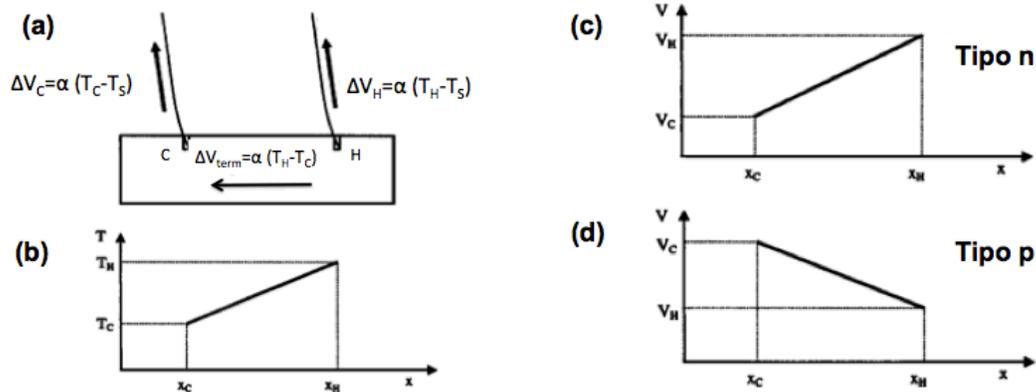


Figura 4.14: Princípio das medidas de coeficiente *Seebeck*. (a) configuração da amostra onde T_S é a temperatura do ambiente. A seta indica a direção positiva do gradiente de tensão. (b) distribuição de temperatura dentro da amostra. (c) distribuição da tensão para um semicondutor tipo-n. (d) distribuição da tensão para um semicondutor tipo-p.

Devido as variáveis que surgem na medida de materiais semicondutores, tais como a diferença na densidade de dopantes e as diferentes fases cristalinas, não existe uma forma direta de calcularmos o coeficiente *Seebeck*. Portanto, esse deve ser determinado de forma experimental. Na presente tese utilizamos essa técnica para determinarmos os portadores majoritários nas amostras de GaAsN dopadas com Mg. Para tal utilizamos um equipamento que aplica os princípios apresentados na Figura 4.14. Amostras padrões do tipo-n e do tipo-p foram utilizadas para a calibração de cada medida. A precisão estimada das medidas de α é de $\pm 3\%$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo apresentamos os resultados e discussões referentes aos assuntos abordados na presente tese. Os resultados obtidos da síntese de SiC por implantação iônica de C em Si pré-implantado com He são expostos primeiramente, seguido pelos resultados da síntese de GaAsN por implantação iônica de N em GaAs e pelos resultados da dopagem das ligas GaAsN com Mg.

5.1 Síntese de SiC por Implantação de C em Si pré implantado com He

Nessa seção apresentamos os resultados das análises das camadas de SiC obtidas conforme procedimento experimental descrito na seção 3.1.1. Medidas de espectros de RBS em combinação com simulações desses espectros nos fornecem informações sobre a estequiometria das camadas em estudo. As primeiras informações sobre a qualidade estrutural após síntese são adquiridas através de medidas de Canalização (RBS/C) e exploradas em maiores detalhe através de estudo por TEM.

5.1.1 Estudo composicional

As medidas de RBS e RBS/C foram feitas utilizando um feixe de He duplamente ionizado com energia de 1,2 MeV gerados pelo acelerador Tandem de 3 MV de tensão terminal do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. A partir das simulações dos espectros com os programas RUMP ^[103] e/ou SIMNRA ^[104], é possível determinar a composição “x” de carbono das camadas Si_{1-x}C_x sintetizadas nos substratos pré-implantados com He. Em todos os espectros de RBS/C que seguem, os círculos cheios correspondem aos espectros aleatórios, os círculos abertos aos espectros canalizados ao longo da direção [111] e a linha contínua aos espectros simulados dos aleatórios. Conforme descrito na seção 3.1.1, as implantações de C foram feitas em passos com fluência de $\sim 5 \times 10^{16}$ C/cm² permitindo o

monitoramento da composição parcial das camadas em síntese no estado como implantado por medidas de RBS. Os resultados descritos correspondem à fluência final de implantação.

As Figuras 5.1(a) e 5.1(b) apresentam os espectros de RBS correspondentes às amostras $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ no estado como implantado com uma fluência de implantação de C de $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ em amostras pré-implantadas com He nas fluências de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Figura 5.1 (a)] e $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Figura 5.1 (b)]. Observou-se que para um correto ajuste teórico/experimental da camada de Si que está sendo convertida em SiC, é necessário supor que essa é constituída de uma estrutura contendo pelo menos duas camadas com diferentes estequiometrias. As linhas tracejadas verticais nos espectros de RBS delimitam a região das camadas simuladas. Como o pico de implantação de C está localizado na interface entre SiO_2/Si , a estequiometria correta de 1:1 para Si:C é formada na camada C-1 mais próxima à interface. A camada posterior, denominada C-2 possui as concentrações de carbono $x = 0,28$ para a amostra implantada com He até a fluência de $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Figura 5.1(a)] e $x = 0,16$ para a implantada até a fluência de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [Figura 5.1(b)], de acordo com a simulação feita.

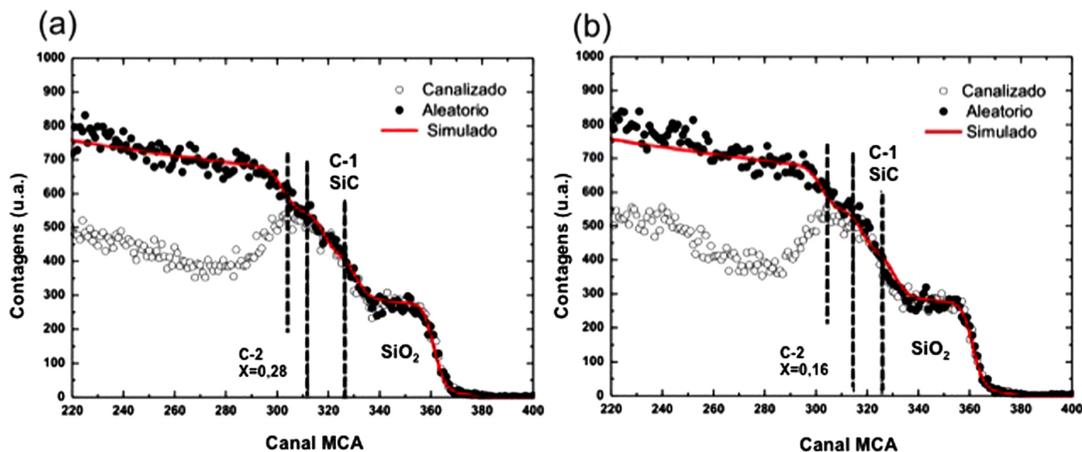


Figura 5.1: Espectros de RBS/C das amostras de SiO_2/Si implantadas com C até a fluência de $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ em amostras pré-implantadas com (a) $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e (b) $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$, ambas no estado como-implantado. As linhas vermelhas correspondem aos espectros simulados.

Um resumo desses resultados é apresentado na Tabela, onde se observa a composição de C nas subcamadas de Si na fluência mínima requerida para se atingir a estequiometria 1:1 na camada C-1. O erro estimado das simulações via software na avaliação da composição x das camadas sintetizadas é ~5%. Essa estimativa leva em conta a imprecisão do parâmetro de carga (Q) e certa imprecisão visual ($\Delta x = \pm 0,01$) na comparação que estabelece o acordo entre os espectros simulado e experimental.

Tabela II: Resumo dos resultados obtidos através da simulação dos espectros de RBS mostrando as composições das camadas no estado como-implantado e pós-tratamento térmico de 2 hs à 1250°C.

Amostra	$\Phi(\text{He})$ ($\times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$)	$\Phi(\text{C})$ ($\times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)	Como Implantado		Pós-Recozimento	
			$x (\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$		$x (\text{Si}_{1-x}\text{C}_x)$	
			C-1	C-2	C-1	C-2
SiO ₂ /Si(111)	1	2,2	0,50	0,28	0,50	0,20
	2	2,2	0,50	0,16	0,50	0,10

As Figuras 5.2(a) e 5.2(b) apresentam os espectros de RBS após o tratamento térmico. Nesses espectros, a camada de SiO₂ foi removida após essa etapa do processo. Ambas amostras mantêm o valor de estequiometria Si:C de 1:1 na camada C-1. Os espectros de RBS/C, no entanto, demonstram uma diminuição no valor de χ_{min} na camada C-1 de 100% para aproximadamente 80% após tratamento térmico em ambas amostras. Uma redução na concentração da camada C-2 comparada ao estado como implantado é observada como resultado da migração de C da camada C-2 para a C-1. Essa migração é possível mesmo que a camada C-1 possua uma estequiometria de Si:C de 1:1 devido à margem de erro existente e, como veremos adiante, a presença de ligações C-C (aglomerados altamente

estáveis). Adicionalmente, regiões de Si remanescentes são observadas por TEM no estado como implantado, portanto C pode migrar para essas regiões.

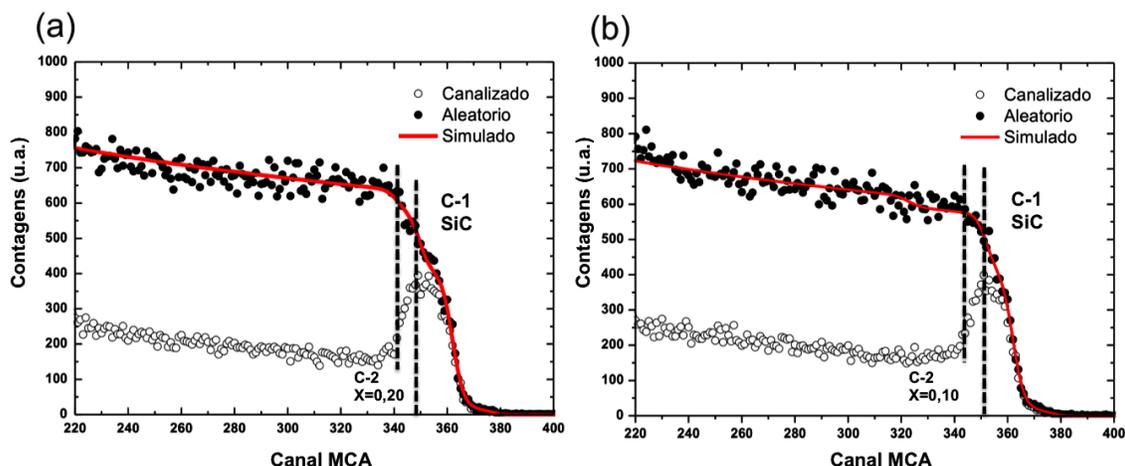


Figura 5.2: Espectros de RBS/C das amostras de Si implantadas com C na fluência de $2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ em amostras pré-implantadas com (a) $1 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ e (b) $2 \times 10^{16} \text{ He/cm}^2$ após tratamento térmico. As linhas vermelhas correspondem aos espectros simulados.

Um fato importante a ser observado nos resultados de RBS desse conjunto de amostras é uma redução na fluência mínima de implantação de C necessária para obter uma camada de SiC com a estequiometria correta. Em um caso estudado anteriormente ^[23], onde a síntese foi feita em substratos que não foram pré-implantados com He, a fluência de implantação de carbono mínima necessária para alcançar a estequiometria 1:1 era de $2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, portanto, maior que a requerida nos substratos utilizados na presente síntese. O valor de χ_{min} para a amostra sem pré-implantação de He, obtido na fluência mínima necessária para a obtenção de uma camada de SiC com a estequiometria 1:1, também foi de $\sim 80\%$. A Figura 5.3 apresenta o espectro da síntese anterior ^[23] para fins de comparação

Um valor similar de χ_{min} indica que a presença das bolhas não influencia na melhoria da qualidade cristalina do SiC sintetizado, em comparação com amostra semelhante sem pré-implantação de He. Por outro lado, a redução na fluência mínima requerida para se obter a estequiometria 1:1, nos permite inferir que a pré-implantação de He e a posterior formação de bolhas pressurizadas

durante a implantação à quente (600°C) de C, age no sentido de bloquear a redistribuição de átomos de C para o interior do Si.

Uma maior compreensão do que ocorre na estrutura é obtida através de medidas de TEM que serão apresentadas na próxima seção.

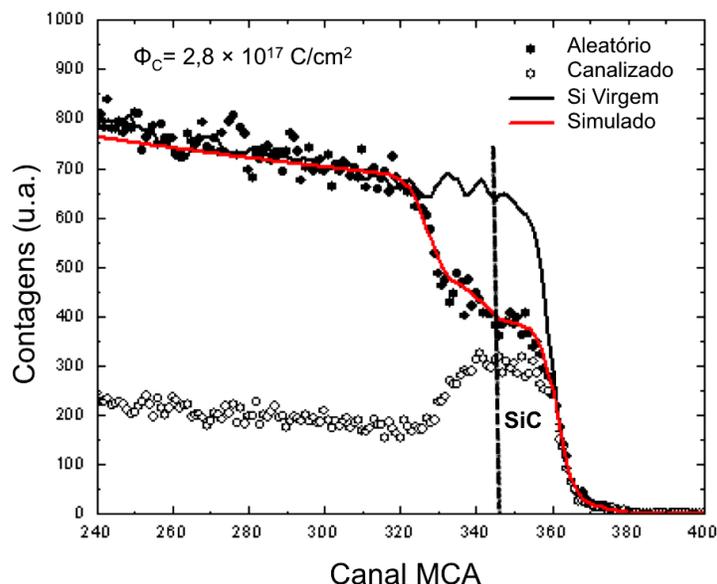


Figura 5.3: Espectro de RBS/C da amostra de Si (sem pré-implantação de He) implantada com C na fluência de $2,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ após tratamento térmico. A linha vermelha corresponde ao espectro simulado (adaptado da Ref. 23).

5.1.2 Estudo estrutural

A Figura 5.4 apresenta imagens de TEM no modo de campo claro [Figura 3.4(a)] e utilizando contraste de Fresnel em condição cinemática [Figura 3.4(b)] obtidas da amostra pré-implantada com $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ de He no estado como implantado. A imagem na Figura 5.4(a) foi obtida em vista transversal (seta no canto superior esquerdo indica a superfície) utilizando uma condição de dois feixes formados com o feixe difratado pelos planos (220) da estrutura do SiC, i.e, BF 220. Observa-se que a camada em síntese de SiC se estende da interface com SiO_2 até aproximadamente 100 nm de profundidade em relação à interface, profundidade que corresponde aproximadamente ao final do alcance da implantação. A formação da camada estequiométrica se dá próxima à

interface e tem em torno de 40 nm de espessura, essa pode ser visualizada como uma região com contraste mais uniforme nas imagens apresentadas (C-1), confirmando a estrutura de duas subcamadas proposta para uma correta simulação dos espectros RBS. A camada pressurizada de bolhas de He está localizada aproximadamente 120 nm além da interface SiC(em síntese)/Si (substrato) [Figura 5.4(a)]. Na Figura 5.4(a) também é possível observar o alcance do campo de tensão gerado pela formação das bolhas pressurizadas (indicado pelas setas vermelhas). Esse campo de tensão está localizado ao redor da região das bolhas.

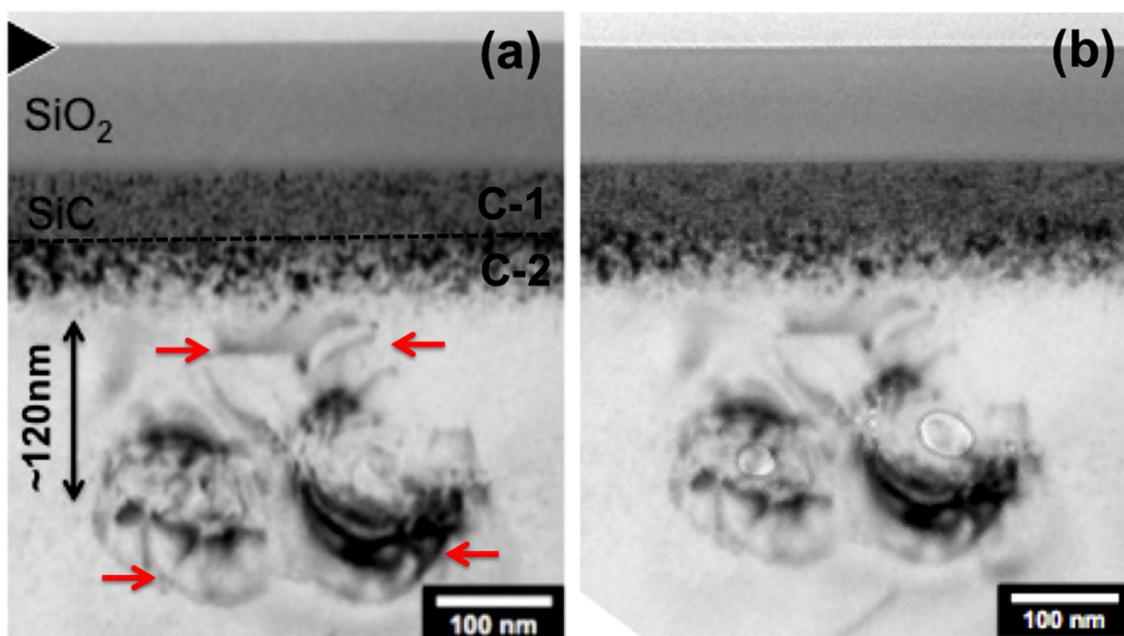


Figura 5.4: Imagens TEM obtidas da amostra pré-implantada com He ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) e implantada com C ($2,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) no estado como-implantado. Em (a) aplicamos a condição de dois feixes utilizando o plano (220) da estrutura de SiC para obter as imagens de campo claro no qual é possível visualizar o campo de tensão (setas vermelhas). Em (c) apresentamos uma imagem obtida na condição cinemática privilegiando a visualização das bolhas de He. A superfície está indicada pela seta escura.

Na Figura 5.4 (b) é possível visualizar a presença das bolhas de He e sua localização dentro de regiões tensionadas observadas na Figura 5.4(a). As Figuras 5.4 (a) e (b) foram obtidas da mesma região da amostra, sendo que em

5.4(b) foi utilizada uma condição de campo claro com a amostra inclinada de forma a evitar uma condição de Bragg forte para nenhum plano hkl específico (condição cinemática). Nessa condição a influência devido a outros defeitos cristalinos, como campo de tensão e discordâncias ficam em segundo plano. Além disso, também é realizada uma leve defocalização da imagem (condição de Fresnel) a fim de destacar o contraste de bolhas/cavidades. Essa condição de imagem é a mais utilizada para a determinação de tamanho de bolhas imersas em matrizes sólidas ^[113]. Com isso é possível observar bolhas de ~50 nm de diâmetro circundadas por bolhas satélites menores de ~1 nm. Essa configuração é tipicamente encontrada para esse sistema, He em matrizes de Si, após tratamento térmico na faixa de temperatura aplicada (em torno de 600°C) e caracteriza o processo de “*coarsening*”. Esse processo se dá através de dois mecanismos: (a) migração e coalescência ^[114], e (b) “*Ostwald Ripening*” (OR) ^[115].

As Figuras 5.5 (a) e (b) apresentam imagens de TEM obtidas da mesma amostra da figura anterior (1×10^{16} He/cm²) após tratamento térmico. A camada superficial de SiO₂ foi removida após essa etapa com a finalidade de expor a região em síntese à superfície. Na Figura 5.5 (a) uma estrutura de duas camadas não é observada de forma clara, como visto na Figura 5.4 (a). Essa observação provém do fato de que, agora, na camada vizinha (C-2) a concentração global de C é muito baixa ($x = 0,20$) e com menor espessura (ver espectro de RBS - Figura 5.2(a)). Observa-se, também, que nessas amostras as bolhas de He já foram extintas devido à alta temperatura do processo aplicado (1250°C) (Conforme descrito na introdução, as bolhas de He são estáveis até 600°C), assim como grande parte dos defeitos no substrato Si. A imagem DF 220 [Figura 5.5 (b)] apresenta uma camada granular branca localizada na região de síntese de SiC observada na Figura 5.5(a). A condição de campo escuro (DF) para os planos (220) de SiC, localiza as regiões com formação de SiC como regiões brancas na imagem (ver seção 4.3.1) e o seu aspecto granular denota a presença de estruturas de SiC mais ordenadas e menos ordenadas,

porém possuindo a mesma orientação cristalográfica como será visto nos padrões de difração.

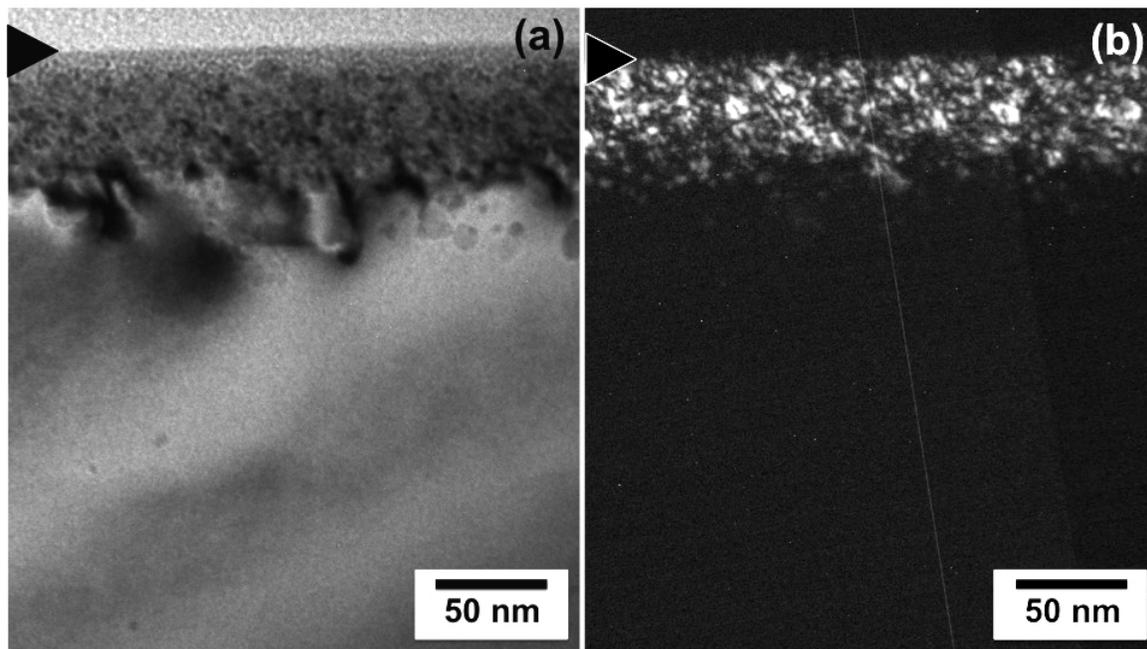


Figura 5.5: Imagens TEM obtidas da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$, pré implantada com He ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) após tratamento térmico à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$. Aplicamos a condição de dois feixes utilizando o plano (220) da estrutura de SiC (220) para obter as imagens de (a) campo claro e (b) campo escuro. A superfície está indicada pela seta escura.

Padrões de difração obtidos pela técnica SAD (ver Seção 4.3), com a abertura selecionando a região de difração proveniente somente da camada superficial onde se encontra o SiC sintetizado, são apresentados na Figura 5.6. Ela demonstra a síntese de regiões de estrutura cúbica de SiC já na situação como implantada [Figura 5.6(a)] a figura de difração apresenta pontos referentes à estrutura do SiC e do Si através do eixo de zona [011]. A difração para a estrutura do SiC é uma réplica da difração para a estrutura do Si, porém os seus pontos de difração estão mais afastados do ponto central ($a_{\text{SiC-Si}} = 4,34 \text{ \AA}$ e $a_{\text{Si}} = 5,43 \text{ \AA}$). É importante notar que a amostra não é policristalina, no sentido de possuir grãos de SiC aleatoriamente orientados, pois nesse caso observaríamos anéis com o padrão de difração do SiC. O presente caso é característico de grãos de SiC epitaxiais aos eixos da estrutura precursora de Si,

portanto a fase cúbica. Os *insets*, apresentando pontos de difração da direção [111] magnificados, demonstram que os pontos de difração provenientes da estrutura de SiC (mais externos) tornam-se menos elípticos após o tratamento térmico, isso indica um aumento no ordenamento da rede cristalina e do tamanho dos grãos de SiC. A presença de pontos de difração que não são referentes a nenhuma das duas estruturas também são observados e suas posições estão indicadas pelas setas vermelhas. A origem desses pontos extras está basicamente ligada aos fenômenos de dupla difração e regiões contendo defeitos do tipo “*twin*”, principalmente em torno das direções [111].

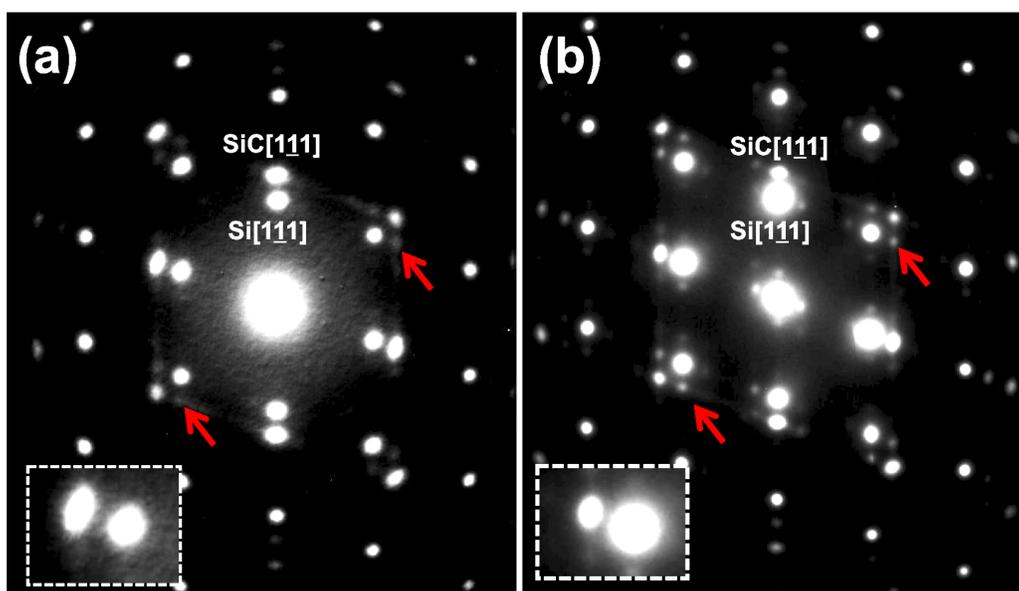


Figura 5.6: Padrão de difração no eixo de zona [011] obtido da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17}$ C/cm², pré-implantada com He (2×10^{16} cm⁻²) no estado como implantado (a) e, após tratamento térmico à 1250°C/2h (b). As setas vermelhas indicam alguns dos pontos extras referentes a defeitos do tipo “*twin*” da rede de SiC e Si e/ou dupla difração. Os *insets* demonstram o aumento do grau de ordenamento da rede de SiC após tratamento térmico através de um dos pontos de difração da família de planos {111}.

A Figura 5.7 apresenta um estudo através de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) da amostra pré-implantada com He (2×10^{16} cm⁻²) e implantada com C ($2,2 \times 10^{17}$ cm⁻²) no estado como implantado. Assim como

observado nas simulações dos espectros de RBS, a pré-implantação de He com $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ou $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ não trouxe mudanças estruturais significativas também do ponto de vista de TEM, quando comparado a sínteses anteriores [20-24]. Na Figura 5.7(a) é possível determinar com maior exatidão a espessura da camada denominada como C-1 nas medidas de RBS, essa possui espessura de 40 nm. Ao longo da camada de SiC (C-1) nota-se a presença de padrões de Moiré, demonstrando uma superposição de duas estruturas com diferentes parâmetros de rede, i.e. SiC e Si. A Figura 5.7(b) apresenta uma micrografia adquirida com maior magnificação de uma região da camada C-1. Observamos a presença de regiões de SiC cúbico bem ordenadas, porém regiões com menor qualidade estrutural ainda se fazem presente e são observadas como inclusões entre regiões de boa cristalinidade. Observa-se também a presença de tais defeitos como falhas de empilhamento e regiões rotadas 180° com relação à direção da superfície (regiões “*twinned*”) [108].

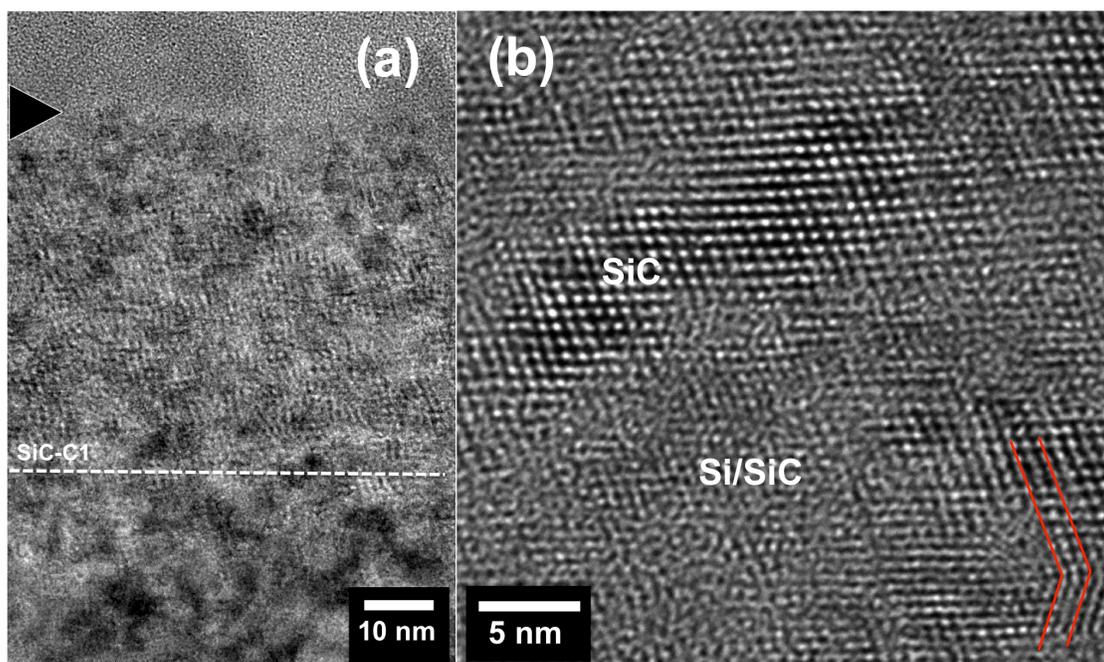


Figura 5.7: Estudo por TEM de alta resolução ao longo da direção [011] da amostra de SiC/Si sintetizada com $2,2 \times 10^{17} \text{ C/cm}^2$ e pré-implantada com He ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) no estado como implantado. (a) micrografia apresentando uma visão geral da camada em síntese, (b) micrografia adquirida com maior resolução apresentando detalhes da camada C-1.

Na Figura 5.8 apresentamos um estudo similar por HRTEM, porém feito na amostra após o tratamento térmico. Observamos na Figura 5.8(a) um melhor ordenamento cristalino e áreas mais extensas de SiC, denotada pela redução na densidade de padrões de Moiré se comparada ao estado como implantado. Uma imagem com maior resolução adquirida da camada de SiC sintetizada é apresentada na Figura 5.8(b); observa-se que regiões ricas em Si ainda são aparentes. Defeitos tipo “*twin*” estão presentes principalmente nas regiões vizinhas à interface entre SiC sintetizado e regiões ricas em Si (ver Figura 5.8 (b)). Observa-se também a redução das inclusões amorfas (linha pontilhada) após o tratamento térmico a 1250°C.

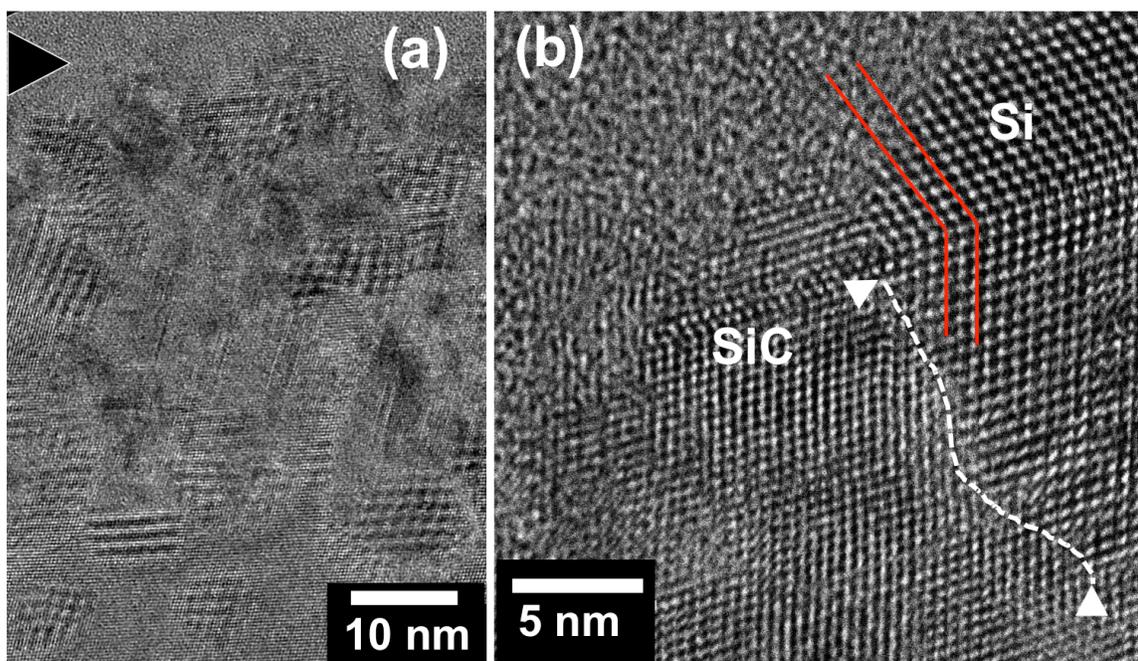


Figura 5.8: Estudo por TEM de alta resolução obtidas na direção [011] para a amostra pré-implantada com He ($2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) e implantada com C ($2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) após tratamento térmico. (a) Visão geral da camada em síntese, com a superfície indicada pela seta; (b) região magnificada próxima à superfície. A linha pontilhada indica uma inclusão amorfa e as linhas vermelhas indicam um defeito tipo “*twin*”.

Apesar da avaliação composicional através da medida de RBS indicar a camada C-1 como sendo uma camada uniforme de SiC, inclusões de Si são observadas em TEM. Isso é um indicativo que também possam existir regiões

ricas em C com base em estudos anteriores feitos na síntese de SiC em SIMOX [116] utilizando medidas de espectroscopia Raman. Neste estudo anterior [116] verificou-se que existem regiões ricas em C devido a presença de um sinal das ligações C-C no espectro Raman. Essas regiões ricas em C podem estar cristalograficamente dispostas de forma amorfa ou desordenada entre as camadas cristalinas de SiC e Si. Inclusive, medidas Raman sugerem a possibilidade de formação de inclusões de grafite (nesse caso ordenado) não observados nas imagens TEM.

A Figura 5.9 abaixo ilustra um modelo composicional e estrutural proposto para as regiões de alta desordem que permanecem estáveis até altas temperaturas, tal como a temperatura de 1250°C utilizada no tratamento térmico.

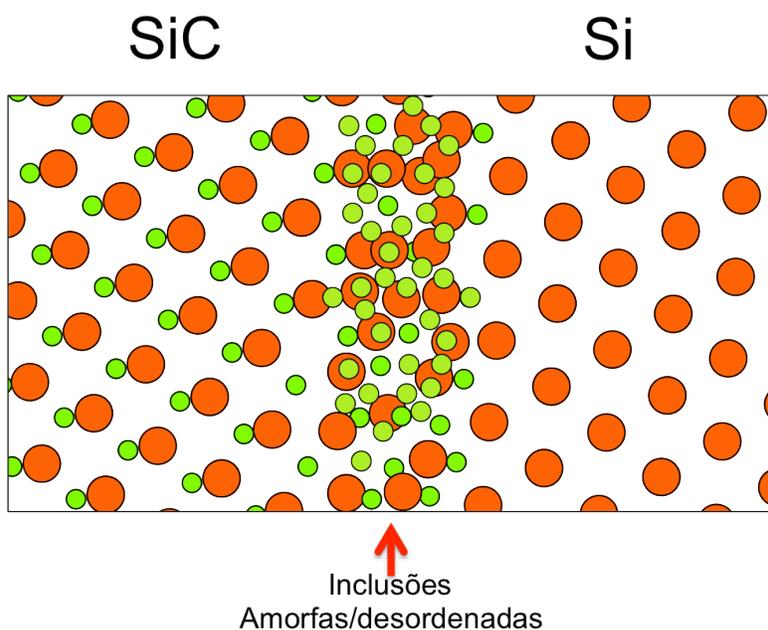


Figura 5.9: Modelo da estrutura obtida nas síntese de SiC baseado nas imagens de TEM. As esferas laranjas correspondem aos átomos de Si e as verdes aos de C.

No esquema ilustrativo da Figura 5.9, áreas com excesso de C localizam-se em regiões amorfas interfaciais às regiões cristalinas de Si e SiC. No entanto, com a gradativa conversão das inclusões remanescentes de Si em SiC, essas regiões desordenadas/amorphas também podem ser encontradas entre interfaces

SiC/SiC. A redução volumétrica dessas regiões amorfas é observada após tratamento térmico, conforme observado nas Figuras 5.7(b) e 5.8(b) corroborando com essa hipótese. Porém, a elevada estabilidade das ligações C-C presentes nessas regiões faz com que elas ainda permaneçam mesmo após tratamento térmico a 1250°C, e impede que C migre para regiões ricas em Si para formar SiC. Por isso, verifica-se que as amostras sintetizadas com a menor fluência utilizada para obtenção estequiometria são de melhor qualidade cristalina, pois apresentam uma menor densidade de aglomerados C-C.

5.2 Síntese de GaAsN por Implantação de N em GaAs

Nessa seção apresentaremos resultados do estudo da síntese de ligas GaAsN pela técnica de implantação iônica utilizando o processo descrito na seção 3.1.2. Primeiramente, exibiremos os resultados do estudo composicional obtido pela técnica de RBS seguidos pelos resultados de fotoluminescência. Ao final, uma análise por TEM é apresentada, comparando as diferenças estruturais de acordo com os parâmetros utilizados na síntese.

5.2.1 Estudo composicional

As medidas de RBS foram feitas utilizando a mesma configuração experimental aplicada na análise da síntese de SiC apresentada na seção anterior, com exceção que utilizamos um feixe de He duplamente ionizado com energia de 2 MeV. A Figura 5.10 apresenta espectros típicos de RBS adquiridos das amostras de GaAs implantadas com íons de N. É possível observar algumas características gerais das amostras estudadas. Uma região modificada pela implantação mais próxima a superfície (entre os canais 340 e 375); e uma região mais ao fundo do espectro correspondente ao substrato GaAs. O sinal do feixe retroespalhado pelos átomos de Ga e As se superpõem no espectro devido à proximidade entre suas massas atômicas. A redução da altura do sinal de GaAs, na região entre 340 e 375, corresponde à perda de As, que pode estar acompanhada pela inclusão substitucional, ou não, de N. O sinal de N, átomo

mais leve, fica imerso na região do canal 150. Porém, não foi possível fazer uma análise quantitativa baseada nesse sinal, devido à sua baixa intensidade. Também se observa o sinal de O (canal ~ 270) proveniente da capa de SiO₂ utilizada no processo de implantação, para os casos em que essa não foi completamente removida.

A simulação desses espectros requer uma atenção especial pelo fato de termos três elementos como variáveis de ajuste (Ga, As e N) e apenas um sinal de espectro resultante da combinação desses elementos. Esse fator pode levar a erros maiores na determinação da composição, comparado às simulações dos espectros de RBS das amostras implantadas com C em Si, onde tínhamos apenas dois elementos. Soma-se a esse fato, a alta volatilidade de As que faz com que esse, principalmente após tratamento térmico, seja o maior responsável pela modificação nos espectros observados. Portanto, precisamos definir uma aproximação consistente na qual a concentração total de N utilizado nas camadas do perfil simulado seja em torno de $1,5 \times 10^{17}$ N/cm². Essa é a quantidade esperada de N incorporado em nossas amostras mediante às implantações através da capa de SiO₂.

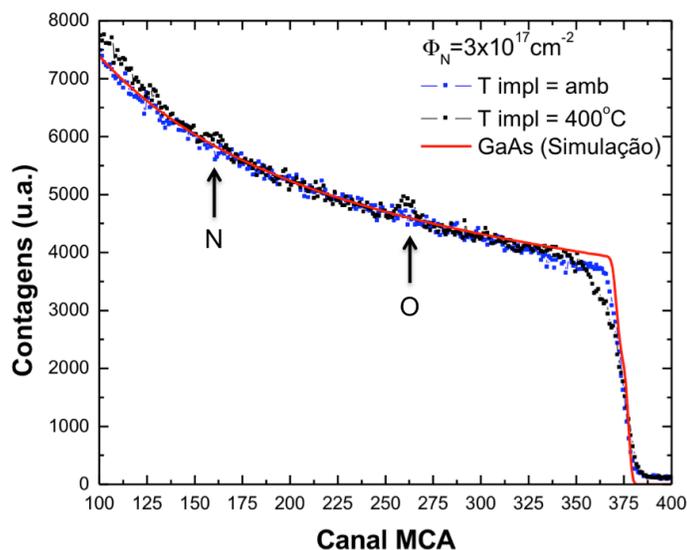


Figura 5.10: Espectro RBS amostras GaAs implantadas com N na fluência 3×10^{17} N/cm² em temperatura ambiente (azul) e em 400°C (preto). A linha vermelha corresponde a simulação de um espectro RBS para um substrato de GaAs puro.

Em princípio, a amostra implantada em temperatura ambiente manteve a concentração de As e a modificação no espectro foi devida apenas à incorporação de N, ou seja, $\text{Ga}_1\text{As}_1\text{N}_{0,28}$ (12 at% de N). Essa concentração, ao longo da espessura simulada corresponde a uma fluência de $\sim 1,6 \times 10^{17} \text{ N/cm}^2$. Como mencionado anteriormente, essa fluência de N foi, portanto, fixada para simulação do espectro após tratamento térmico em $850^\circ\text{C}/5\text{min}$. Observou-se uma redução de $\sim 3 \text{ at\%}$ no valor de As para o correto ajuste teórico experimental do espectro de RBS da amostra após tratamento térmico. Esse valor em at% de perda de As corresponde a uma quantidade de $2,13 \times 10^{16} \text{ As/cm}^2$.

A Figura 5.11 apresenta um gráfico que demonstra uma variação da perda de As em at/cm^2 em função da temperatura de implantação. Nota-se que conforme o aumento na temperatura de implantação, ocorre um pequeno aumento na perda de As nas camadas mais próximas a superfície. Este aumento na perda de As é mais pronunciado após o tratamento térmico em 850°C por 5 min. É importante salientar que esse processo é feito sob uma atmosfera supersaturada de N_2 e, dessa forma, perda de N é pouco provável.

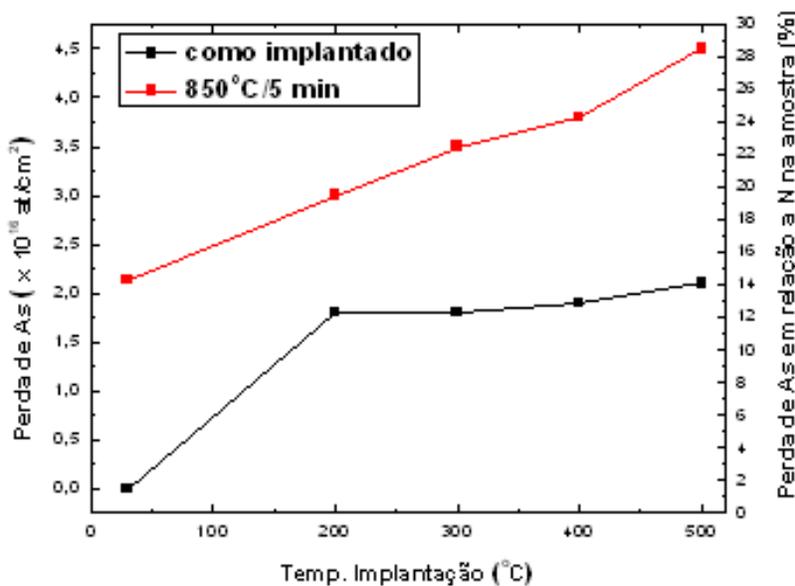


Figura 5.11: Gráfico apresentando uma estimativa da perda de As em função da temperatura de implantação.

A partir dessa possibilidade de resultados obtidos através de RBS podemos inferir que o processo de troca As por N começa a tornar-se mais efetivo a partir da temperatura de implantação de 200°C. No entanto, mesmo em temperaturas de implantação mais altas, como 500°C, estima-se que no máximo 30% de N possa estar substitucional ao As na amostra, sintetizando grãos de GaN (eixo y da direita no gráfico da Figura 5.11). Com resultados de fotoluminescência e de TEM, apresentados a seguir, obteve-se mais informações sobre a qualidade do mecanismo da troca As-N, i.e, sobre a incorporação de N como átomo substitucional nesse processo.

5.2.2 Estudo das Propriedades Óticas

A Figura 5.12 apresenta medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente utilizando um laser de excitação de comprimento de onda de 266 nm e com a configuração experimental descrita na seção 4.2. As medidas são das amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² em diferentes temperaturas. Os espectros da Figura 5.12(a) correspondem às medidas das amostras como implantadas em função da temperatura de implantação (ambiente até 500°C) e a Figura 5.12(b) às medidas das mesmas amostras após o tratamento térmico a 850°C por 5 min.

Observa-se pelo menos três regiões distintas no espectro da Figura 5.12(a): região **(i)** entre 2,0 e 2,8 eV, correspondente a presença de vacâncias de N (V_N) em estruturas de GaN ^[117]; região **(ii)** entre 2,8 e 3,0 eV, correspondente a níveis profundos em GaN ^[118]; e região **(iii)** entre 3,2 - 3,4eV, emissão banda-banda em GaN (cúbico e hexagonal). Observa-se que a intensidade na região de emissão banda-banda de GaN aumenta de acordo com a temperatura de implantação e chega ao seu máximo para a amostra implantada à 400°C (linha laranja) reduzindo, porém, para amostra implantada à 500°C. De forma equivalente, a intensidade relativa da região de V_N reduz para a amostra implantada à 400°C. Esses resultados evidenciam que a temperatura de implantação de 400°C promove uma maior qualidade estrutural dos

compostos GaN nas matrizes de GaAs. A emissão banda-banda de GaN no espectro correspondente à implantação em temperatura ambiente é quase nula (linha preta). Ao analisarmos a região entre 2,0 e 2,8 eV, observa-se um aumento na intensidade de emissão para amostras implantadas nas temperaturas acima de 300°C.

Nos espectros da Figura 5.12(b) é possível observar o aumento na intensidade de emissão na região correspondente a V_N em relação à intensidade da emissão banda-banda do GaN, exceto o resultado para a amostra implantada a 300°C. Essa amostra, após tratamento térmico, também apresenta um intenso sinal de PL na região entre 1,4 e 2,0 eV que corresponde à presença de vacâncias de Ga (V_{Ga}) em GaAsN^[119].

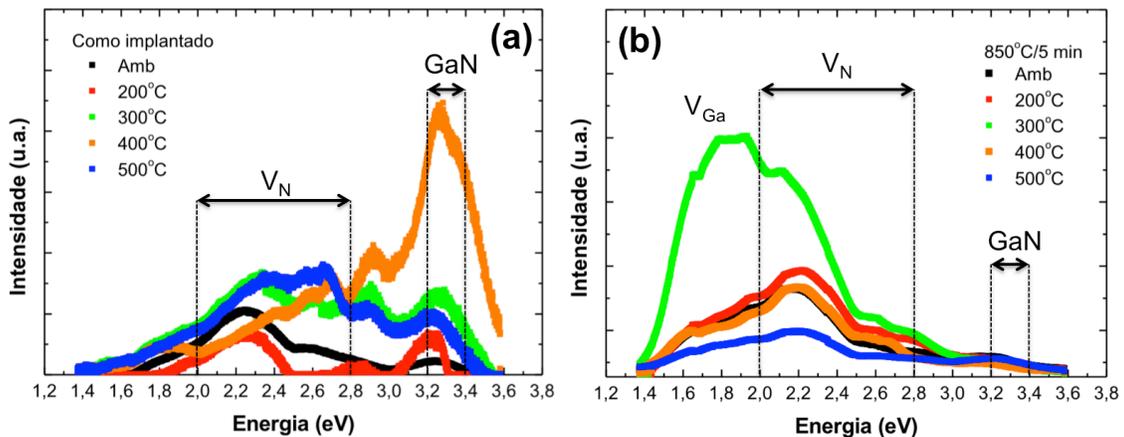


Figura 5.12: Medidas de fotoluminescência em temperatura ambiente para amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas diferentes temperaturas de implantação. (a) Medidas no estado como implantado e (b) após tratamento térmico 850°C/5min.

Como será apresentado na seção dos resultados de TEM, 300°C é uma temperatura de transição, uma vez que implantações em temperaturas mais baixas (ambiente e 200°C) são observadas estruturas semelhantes ao amorfo. Por outro lado, implantações em temperaturas acima (400°C e 500°C) a estrutura sintetizada apresenta um caráter policristalino. Por simulação dos espectros de RBS a composição da amostra implantada a 300°C é de GaAs_{0,88}N_{0,42} (como-implantado) e de GaAs_{0,88}N_{0,48} após tratamento térmico.

Supondo que nessa temperatura ocorre uma transição para a fase cristalina, e uma estrutura baseada em uma interpenetração da sub-rede III (Ga) com a sub-rede V (As e N) esteja em formação, percebe-se que haveria uma deficiência de Ga. Observa-se que para o estado após tratamento térmico, a quantidade de sítios de sub-redes III ocupadas por Ga é 0,73 ($Ga=1$ e $As+N=1,43$), e a quantidade de sub-redes V, ocupadas por As ou Ga é máxima ($Ga_{0,73}V_1$). Em uma estrutura amorfa (ambiente e 200°C) a definição de vacância é incerta.

Para os casos de temperatura de implantação acima de 300°C, os grãos de GaN cristalinos na matriz GaAs são formados durante a implantação pela troca As-N. Assim, o subsequente tratamento térmico promove a perda de As em GaAs interfacial criando sítios de As não ocupados por N nos grãos de GaN (V_N).

5.2.3 Estudo Estrutural

A Figura 5.13 apresenta um conjunto de imagens de TEM no modo de campo claro em vista transversal com o feixe alinhado à direção [011] da estrutura GaAs. A coluna esquerda apresenta imagens correspondentes ao estado como implantado das amostras implantadas nas temperaturas ambiente [Figura 5.13(a)], 200°C [Figura 5.13(c)] e 300°C [Figura 5.13(e)]. As imagens da coluna direita, Figuras 5.13(b), (d) e (f), correspondem respectivamente, as amostras da coluna esquerda após tratamento térmico (850°C/5min). A camada de SiO₂ foi mantida após tratamento térmico para averiguarmos modificações relativas a sua presença após recozimento. De acordo com o aumento da temperatura de implantação, observa-se a formação de uma região distinta abaixo da camada de SiO₂ de aproximadamente 30-40 nm de espessura (início indicado pela linha tracejada). Essa corresponde à região de implantação de N e à consequente formação das camadas GaAsN.

Nas amostras após tratamento térmico observa-se claramente regiões contendo defeitos localizados na região de implantação. Por exemplo, para o caso de implantação em temperatura ambiente [Figura 5.13(b)] uma cavidade

de formato piramidal é formada com paredes laterais na direção [111] da estrutura do GaAs. Esse mesmo tipo de defeito, aparentemente em estágios diferentes de formação (setas brancas), é observado também nas amostras implantadas à 200°C e 300°C, respectivamente Figura 5.13(d) e (f).

Um fato importante para o nosso estudo é observado na amostra como implantada em 300°C [Figura 5.13 (e)] no qual é possível observar a presença de pequenas bolhas indicadas pela seta vermelha. Isso pode ser considerada como uma evidência da migração de As para a camada superficial de SiO₂ mencionada na seção anterior. Essas pequenas bolhas (5 nm) se tornam maiores (15 nm até 20 nm) após tratamento térmico [Figura 5.13(f)].

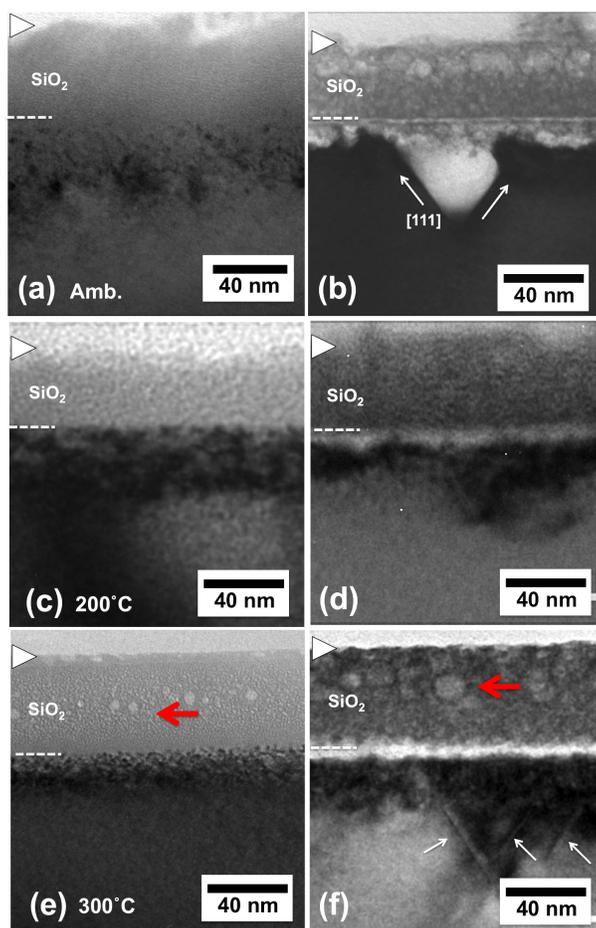


Figura 5.13: Imagens TEM em vista transversal obtidas através do eixo de zona [011] das amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas temperaturas: (a) ambiente, (c) 200°C, (e) 300°C . Imagens da coluna direita (b), (d) e (f), correspondem às respectivas amostras da coluna esquerda após tratamento térmico 850°C/5min.

A Figura 5.14 apresenta imagens TEM para as amostras implantadas nas temperaturas de 400°C e 500°C. Uma visão geral de ambos os casos como implantados [Figuras 5.14 (a) e (c)] demonstra a formação de uma camada mais uniforme na região de implantação de N, principalmente para a implantada em 400°C, se comparada aos casos anteriores (temperaturas mais baixas de implantação). Note que formação de bolhas na capa de SiO₂ também são observadas como nas amostras implantadas em 300°C. Percebe-se ainda, que a morfologia da superfície da camada de GaN em síntese é melhor para a amostra implantada em 400°C [Figura 5.14(b)].

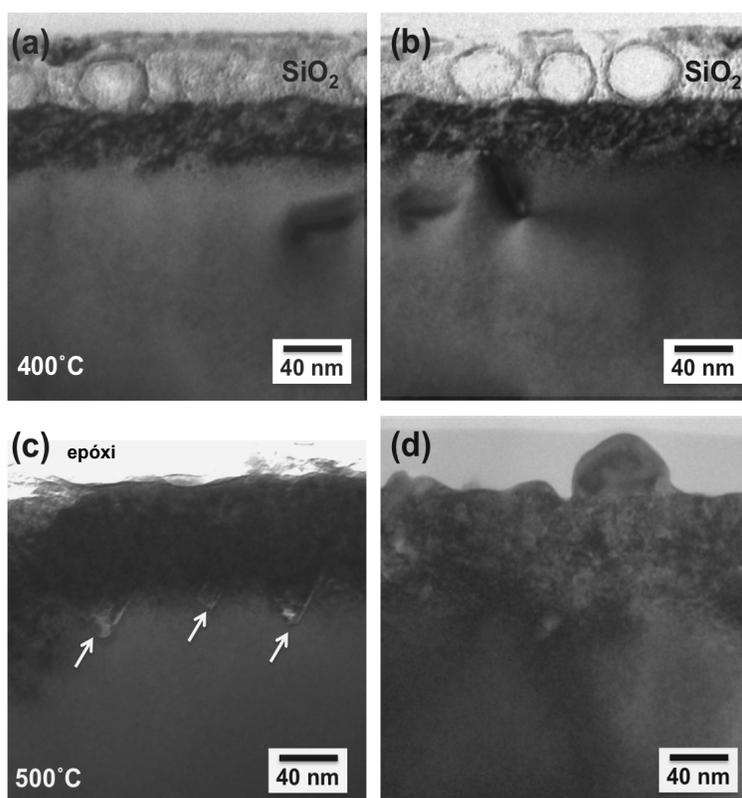


Figura 5.14: Imagens TEM em vista transversal obtidas através do eixo de zona [011] das amostras GaAs implantadas com N na fluência de 3×10^{17} N/cm² nas temperaturas: (a) 400°C, (c) 500°C. Imagens da coluna direita (b) e (d) correspondem às respectivas amostras da coluna esquerda após tratamento térmico 850°C/5min.

Detalhes estruturais sobre as camadas em formação podem ser obtidos através da análise dos padrões de difração apresentados nas Figuras 5.15 e 5.16. Elas foram obtidas pela técnica de difração de área selecionada (SAD)

com a amostra alinhada ao eixo de zona [011] da estrutura cristalina do GaAs. A Figura 5.15 apresenta esses padrões para as amostras implantadas até a temperatura de 300°C, e a Figura 5.16 para as amostras implantadas em 400°C e 500°C. Em todas elas, a difração do substrato GaAs ($a_{\text{GaAs}} = 5,65 \text{ \AA}$) está presente de forma intensa, pois a menor abertura de difração possuía 200 nm.

Observa-se para a amostra implantada em temperatura ambiente a formação de anéis no padrão de difração coerente com a formação de uma estrutura composta GaAsN tipo amorfo no estado como implantado [Figura 5.15(a)]. Esse tipo de padrão em anéis se mantém para amostras como implantadas nas temperaturas de 200°C [Figura 5.15(c)] e 300°C [Figura 5.15 (e)]. A partir da medida do parâmetro de rede, das amostras que apresentam difração em anel, é possível estimar o valor de concentração obtido para as camadas em síntese pela Lei de Vegard^[120]. O parâmetro de rede extraído para as amostras implantadas até 300°C no estado como implantado foi de $\sim 4,84 \text{ \AA}$ que corresponde a uma concentração de $\sim 13 \text{ at\%}$ de N em matrizes de GaAs. No entanto, o anel de difração observado para a amostra implantada em temperatura ambiente [Figura 5.15 (a)] é muito difuso, inclusive após tratamento térmico [Figura 5.15 (b)], o que confirma um caráter praticamente amorfo.

As correspondentes difrações obtidas das amostras após tratamento térmico [Figuras 5.15 (b), (d) e (f)] evidenciam a nucleação de uma estrutura de GaN em sua fase cúbica ($a_{\text{c-GaN}} = 4,52 \text{ \AA}$) através de pontos de difração alinhados aos do substrato GaAs. Observa-se uma maior proporção de planos (111) de GaN nesses casos. No entanto, a implantação em temperatura ambiente ocasiona um caráter predominantemente amorfo na camada.

Podemos notar que com o aumento da temperatura de implantação, as correspondentes amostras após tratamento térmico apresentam pontos de difração da estrutura cristalina de GaN mais definidos (setas vermelhas) e a difração em anéis se torna menos evidente. Em especial, o padrão de difração para a amostra implantada em 300°C é um ponto de transição entre as estruturas de caráter predominantemente amorfo e aquelas que apresentam

maior cristalinidade, de acordo com o observado nas medidas de PL. Essa observação é confirmada pela análise das difrações obtidas das amostras implantadas nas temperaturas mais altas (400°C e 500°C).

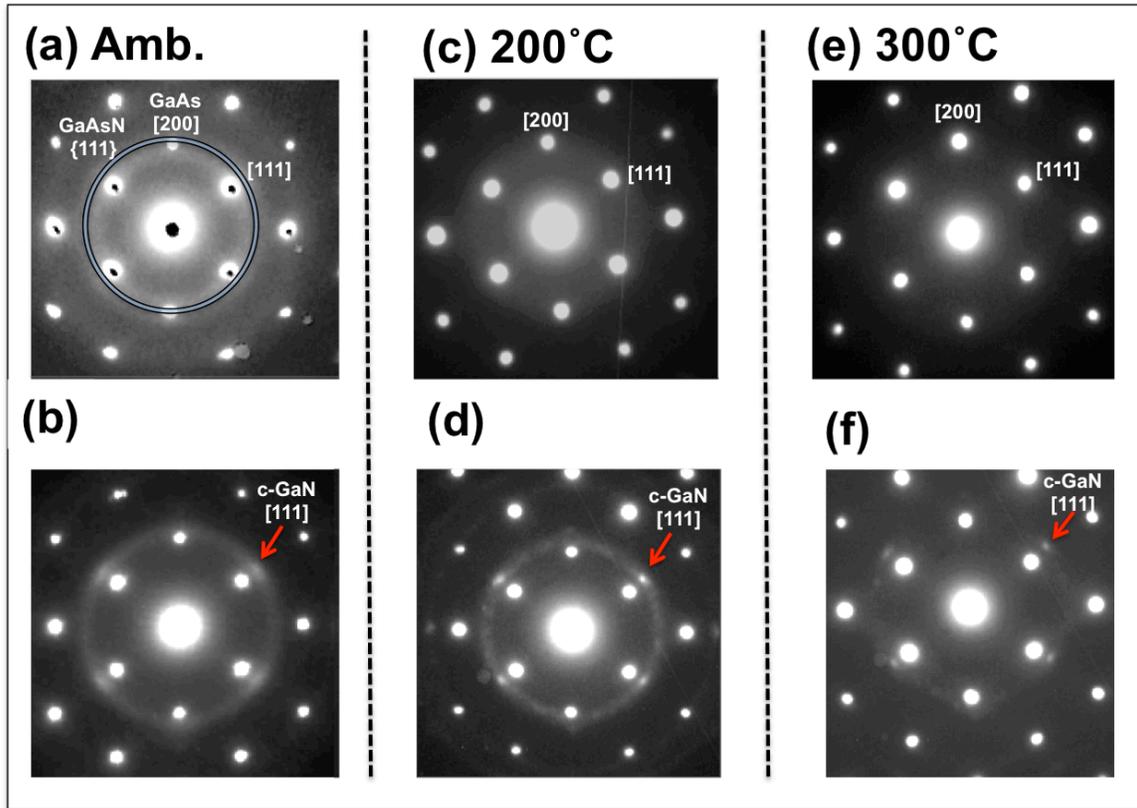


Figura 5.15: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD, através do eixo de zona $[01\bar{1}]$ dos substratos GaAs implantados com N. As difrações (a), (c) e (e) correspondem às amostras como implantadas nas temperaturas ambiente, 200°C e 300°C, respectivamente. As difrações (b), (d) e (f) correspondente às respectivas amostras descritas acima após o tratamento térmico em 850°C/5 min. O anel sobreposto na difração (a) representa a difração em anel de uma estrutura GaAsN com caráter predominantemente amorfo. Setas vermelhas nas difrações (b), (d) e (f) indicam um dos pontos de difração na direção $[111]$ da estrutura cúbica de GaN.

Na Figura 5.16(a), que corresponde à amostra como implantada em 400°C, um anel de difração da estrutura de GaN é ainda observado, porém, esse é agora constituído de pequenos pontos denotando a formação de pequenos grãos de GaN. Esse fato retrata um maior grau de cristalinidade da estrutura de GaN em formação no estado como-implantado. Após tratamento

térmico (850°C/5min) grãos maiores de GaN são formados e representados no padrão de difração por pontos mais intensos nas direções epitaxiais ao substrato GaAs.

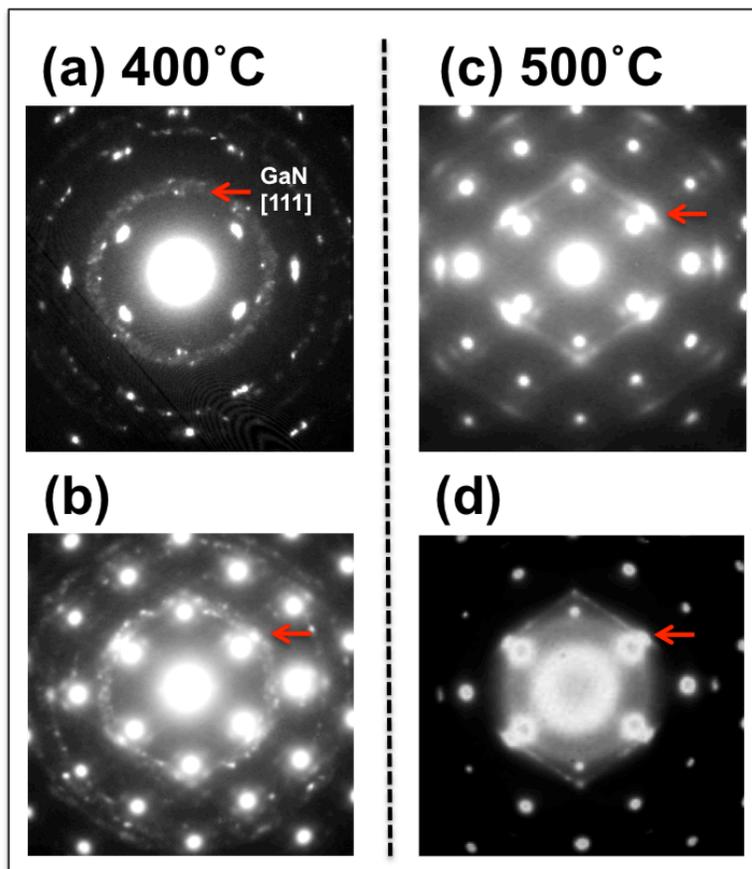


Figura 5.16: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD, através do eixo de zona $[01\bar{1}]$ dos substratos GaAs implantados com N (3×10^{17} N/cm²). As difrações (a) e (c) correspondem às amostras como implantadas nas temperaturas de 400°C e 500°C, respectivamente. As difrações (b) e (d) são correspondente às respectivas amostras descritas acima após o tratamento térmico em 850°C/5 min. As setas vermelhas indicam a formação da estrutura de GaN cúbico.

Para a amostra implantada em temperatura de 500°C, difração correspondente à estrutura de GaN cúbico já aparece intensamente no estado como-implantado [Figura 5.16(c)] e se mantém após o tratamento térmico. Uma análise mais detalhada das estruturas obtidas é apresentada nas imagens de TEM de alta resolução apresentadas a seguir.

As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam imagens de TEM de alta resolução obtidas em vista transversal através do eixo de zona $[0\bar{1}1]$ da estrutura cristalina do substrato GaAs. Elas representam três etapas distintas no processo de síntese dessas estruturas e demonstram a estrutura final após o processo térmico em $850^{\circ}\text{C}/5$ min em ambiente de N_2 .

A imagem TEM da Figura 5.17 (a) foi obtida da amostra implantada em temperatura ambiente. Observa-se claramente a interface entre o substrato GaAs e a região implantada com N, amorfizada devido ao processo balístico de implantação (linha pontilhada). Essa região não recupera totalmente seu caráter cristalino após o tratamento térmico, concordando com o caráter amorfo do padrão de difração apresentado anteriormente [Figura 5.15 (b)].

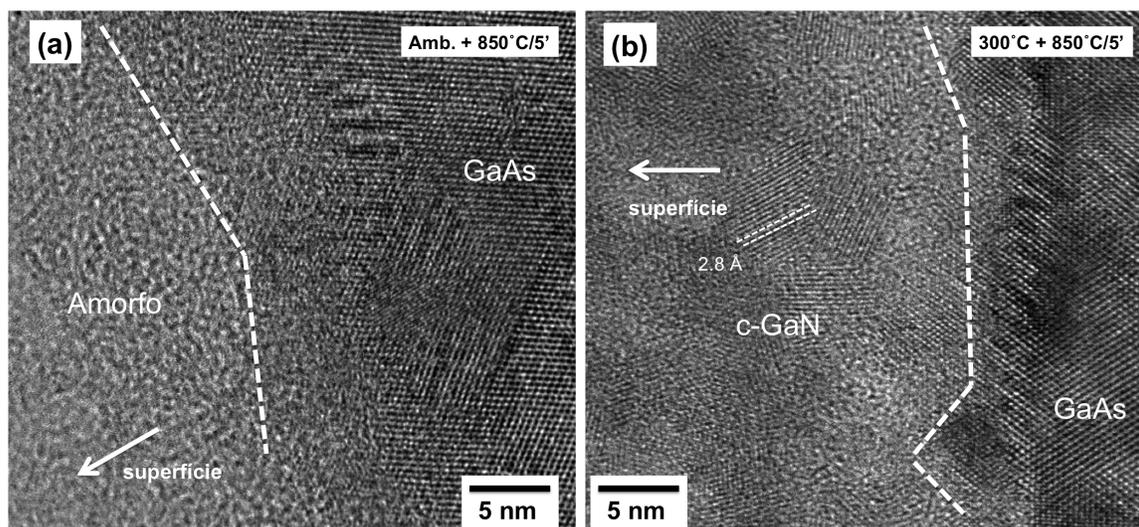


Figura 5.17: Imagens de HRTEM obtidas em vista transversal com o feixe alinhado com a direção $[0\bar{1}1]$ da estrutura cristalina de GaAs. (a) Amostra implantada em temperatura ambiente e (b) amostra implantada em 300°C . Em ambos os casos as amostras correspondem ao estado após tratamento térmico em 850°C por 5 min em ambiente N_2 . A direção da superfície está indicada pela seta.

A Figura 5.17 (b) apresenta uma imagem de TEM obtida da amostra implantada a 300°C . Nesse caso, grãos de GaN diferentemente orientados já podem ser observados. A formação dessa estrutura pode ser confirmada pela medida do parâmetro de rede. O valor de $2,8 \text{ \AA}$ ($\pm 0,2$) foi medido para a distância entre os planos (111) da estrutura em formação, valor próximo do

calculado para a mesma família de planos na estrutura de GaN cúbico (2,61 Å). A região interfacial entre o substrato e a camada implantada é delimitada pela linha pontilhada.

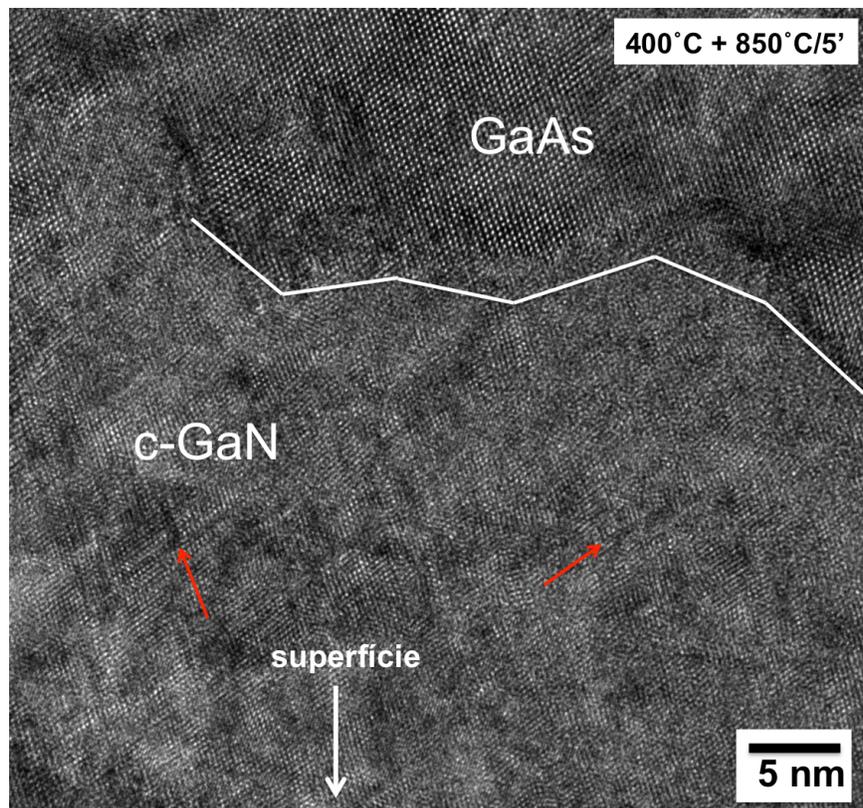


Figura 5.18: Imagens de HRTEM obtidas em vista transversal com o feixe alinhado com a direção [011] da estrutura cristalina de GaAs para a Amostra implantada em temperatura em 400°C após tratamento térmico em 850°C por 5 min em ambiente N₂. A direção da superfície está indicada pela seta.

Conforme o esperado pelos resultados de difração apresentados anteriormente na Figura 5.15, formações mais uniformes de regiões cristalinas mais extensas de GaN são encontradas nas amostras implantadas em 400°C (Figura 5.18). Porém, defeitos tipo falhas de empilhamento, principalmente nas direções [111] aparecem em maior densidade. A visualização de defeitos estendidos na estrutura de GaN, tais como falhas de empilhamento (seta vermelha), nos remetem a inferir a presença de defeitos pontuais como vacâncias e sítios intersticiais nessa estrutura. Esse fato corrobora com as

medidas de fotoluminescência apresentadas anteriormente (Figura 5.12) no qual um aumento pronunciado do sinal proveniente de defeitos em GaN é observado.

5.3 Síntese de Camadas de GaAsN Dopadas com Mg

Essa seção apresenta os resultados obtidos do estudo da dopagem com Mg de ligas GaAsN. As amostras estudadas foram obtidas através de três diferentes métodos (ver seções 3.1.3 e 3.2), utilizando:

(A) a técnica de MBE, no qual o átomo dopante Mg foi inserido durante o crescimento das ligas GaAsN através do controle da pressão parcial do fluxo de Mg;

(B) a combinação das técnicas MBE e Implantação iônica, no qual a dopagem com Mg foi feita por implantação de Mg nas ligas GaAsN previamente obtidas através de deposição por MBE;

(C) a técnica de implantação iônica, no qual íons de N e Mg foram implantados em substratos de GaAs.

A ênfase será nos resultados da caracterização elétrica, via medida do coeficiente *Seebeck* (ver seção 4.4), e estrutural via (S)TEM (ver seção 4.3). Maiores detalhes sobre o processo de crescimento das ligas GaAsN e sua dopagem com Mg durante seu crescimento por MBE podem ser encontrados na referência [45], e na lista de publicações do autor (I-B e I-C) anexadas ao final da tese.

5.3.1 Estudo Composicional e Determinação da Condutividade

A Tabela III apresenta a composição de três grupos de amostras: M, II e MI, respectivamente obtidos pelos métodos A, B e C descritos acima. As composições das ligas foram determinadas através de medidas de RBS.

Nas amostras dos grupos II e MI, nos quais a dopagem com Mg foi feita por implantação, as concentrações de Mg nas ligas foi estimada pela concentração de pico do perfil de implantação (ver detalhes na seção 3.1.3). As amostras do grupo M, foram depositadas por MBE utilizando parâmetros

semelhantes aqueles utilizados no crescimento de ligas amorfas de GaN_{1-x}As_x [44]. Essas foram crescidas em substratos de safira mantidos a temperaturas entre 200°C e 600°C (ver Tabela I na Seção 3.1).

Tabela III: Resumo dos grupos de amostras de GaAsN:Mg obtidos por meio dos diferentes processos apresentando suas concentrações.

Grupo de Amostras	Processos utilizados		Amostras	Composição GaAsN:Mg (at%)
	Síntese GaAsN	Dopagem com Mg		
M	MBE Ga~2,2 × 10 ⁻⁷ Torr As~3,3 × 10 ⁻⁷ Torr N~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	MBE Mg ~6,6 × 10 ⁻⁹ Torr	M-A	GaAs _{0,42} N _{0,58} Mg = 10 at%
	MBE Ga~2,2 × 10 ⁻⁷ Torr As~7,4 × 10 ⁻⁶ Torr N ~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	MBE Mg = 0 Torr (Amostra Referência)	M-B	GaAs _{0,62} N _{0,38} Mg = 0 at%
	MBE Ga~2,2 × 10 ⁻⁷ Torr As~7,4 × 10 ⁻⁶ Torr N~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	MBE Mg~1,5 × 10 ⁻⁹ Torr	M-C	GaAs _{0,60} N _{0,40} Mg = 1 at%
	MBE Ga~2,2 × 10 ⁻⁷ Torr As ~2,0 × 10 ⁻⁶ Torr N~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	MBE Mg~6,6 × 10 ⁻⁹ Torr	M-D	GaAs _{0,60} N _{0,40} Mg = 8 at%
	MBE Ga~2,2 × 10 ⁻⁷ Torr As ~6,0 × 10 ⁻⁶ Torr N ~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	MBE Mg ~4,5 × 10 ⁻⁹ Torr	M-E	GaAs _{0,63} N _{0,37} Mg = 3 at%
II	Implantação N Φ=1,5 × 10 ¹⁷ cm ⁻² T _{imp} =Ambiente	Implantação Iônica Φ(Mg)= 3×10 ¹⁶ cm ⁻² E=80 keV T _{imp} =Ambiente	II-A	GaAsN _{0,14} Mg = 6at%[SRIM]
	Implantação N Φ=3,0 × 10 ¹⁷ cm ⁻² T _{imp} =Ambiente		II-B	GaAsN _{0,28} Mg = 6at%[SRIM]
MI	MBE Ga~1,5 × 10 ⁻⁷ Torr As~7,5 × 10 ⁻⁶ Torr N~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr	Implantação Iônica Φ(Mg)= 3×10 ¹⁶ cm ⁻² E = 200 keV T _{imp} =Ambiente	MI-A	GaAs _{0,5} N _{0,5} Mg ~1,5at% [SRIM]
	Ga~1,5 × 10 ⁻⁷ Torr As~7,5 × 10 ⁻⁶ Torr N~1,5 × 10 ⁻⁵ Torr		MI-B	GaAs _{0,45} N _{0,55} Mg ~1,5at% [SRIM]

Conforme explicado na seção 3.1, essas amostras foram escolhidas por representarem diferentes valores medidos de condutividade e por abrangerem diferentes concentrações de Mg.

As amostras do grupo II foram obtidas via implantação iônica de N e Mg em substratos GaAs semi-isolantes, em temperatura ambiente, conforme descrito na seção 3.1.3. As ligas GaAsN apresentaram concentrações de N de ~6,5 at% e 12 at%, respectivamente, para as fluências de $1,5 \times 10^{17}$ N/cm² e 3×10^{17} N/cm². A concentração de pico de Mg para as condições experimentais aplicadas na implantação de Mg foi de ~6%, para ambas as amostras, segundo cálculo via SRIM [98].

Um terceiro conjunto de amostras, MI, foi obtido através de dopagem com Mg utilizando implantação iônica em ligas GaAsN previamente preparadas por MBE (seção 3.1.3). Essas camadas são amorfas e possuem concentrações GaAs_{0,5}N_{0,5} e GaAs_{0,45}N_{0,55} (ver seção 3.2). A implantação de Mg foi feita em temperatura ambiente com a fluência de 3×10^{16} Mg/cm² no qual resultou em uma concentração de pico de Mg de ~1,5%, também determinada através de cálculo utilizando o programa SRIM [98].

Medidas complementares de condutividade elétrica dependente da temperatura foram feitas empregando geometria *Van der Pauw* [121] utilizando criostato de He líquido. Para tal medida, contatos de Índio (In) foram aplicados manualmente nas amostras previamente submetidas a uma limpeza com ácido clorídrico (HCl). Em princípio, medidas de efeito Hall também podem ser utilizadas para determinação do tipo de portador, porém, devido a baixa mobilidade das cargas em estruturas amorfas ($<1\text{cm}^2/\text{Vs}$), elas não são confiáveis nesse caso. Portanto, nesse trabalho utilizamos medidas de termopar para essa finalidade através da extração do coeficiente *Seebeck*. Nessas medidas, uma variação de tensão é medida entre os contatos colocados nos extremos da amostra para cada variação de temperatura monitorada por um termopar (ver seção 4.4).

A Figura 5.19 apresenta a medida de coeficiente *Seebeck* em função da temperatura para uma amostra $\text{GaAs}_{0.65}\text{N}_{0.35}$ de referência crescida por MBE sem dopagem com Mg. O gráfico apresenta valores negativos em temperatura ambiente. No arranjo experimental utilizado, valores negativos para o coeficiente *Seebeck* indicam condutividade tipo-n. Valores positivos são observados para baixa temperatura (<200K) sugerindo o efeito de conversão de tipo-n para tipo-p devido a efeito de “freeze-out”^[122] das cargas livres. Esse efeito corresponde a uma neutralização das cargas livres devido ao seu movimento em direção ao nível de impureza, dessa forma, o número de cargas livres diminui em baixa temperatura.

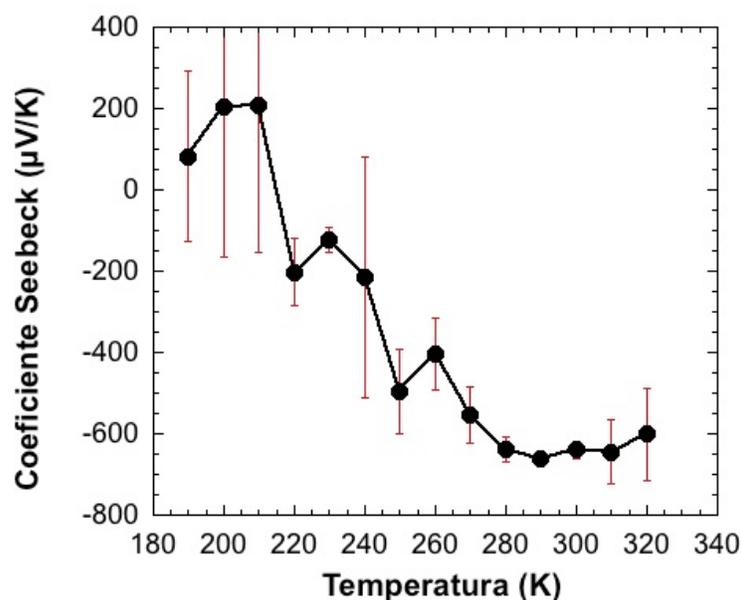


Figura 5.19: Resultado da medida do coeficiente *Seebeck* (termopar) para amostra do grupo M com concentração $\text{GaAs}_{0.65}\text{N}_{0.35}$. O valor negativo correspondente a uma amostra tipo-n em temperatura ambiente (Adaptado de [49]).

A Figura 5.20(a) apresenta medidas do coeficiente *Seebeck* em função da temperatura para as amostras do grupo M, dopadas com Mg durante o crescimento por MBE nas concentrações atômicas de 0%, 1%, 3% e 8%. O valor positivo do coeficiente medido sugere que, nesses casos, os portadores majoritários são lacunas, caracterizando condução tipo-p. O decréscimo do valor

do coeficiente *Seebeck* de $\sim 187 \mu\text{V/K}$ na amostra com 1% de Mg para $\sim 88 \mu\text{V/K}$ para as amostras com 3% e 8% indica movimento do nível de Fermi (E_f) na direção da banda de Valência, resultando em um aumento da concentração de lacunas nessa região. Esse fato corresponde a um valor mais baixo do coeficiente *Seebeck* pois esse é medido como uma diferença de potencial entre a banda de condução e o nível de Fermi (ver seção 4.4)

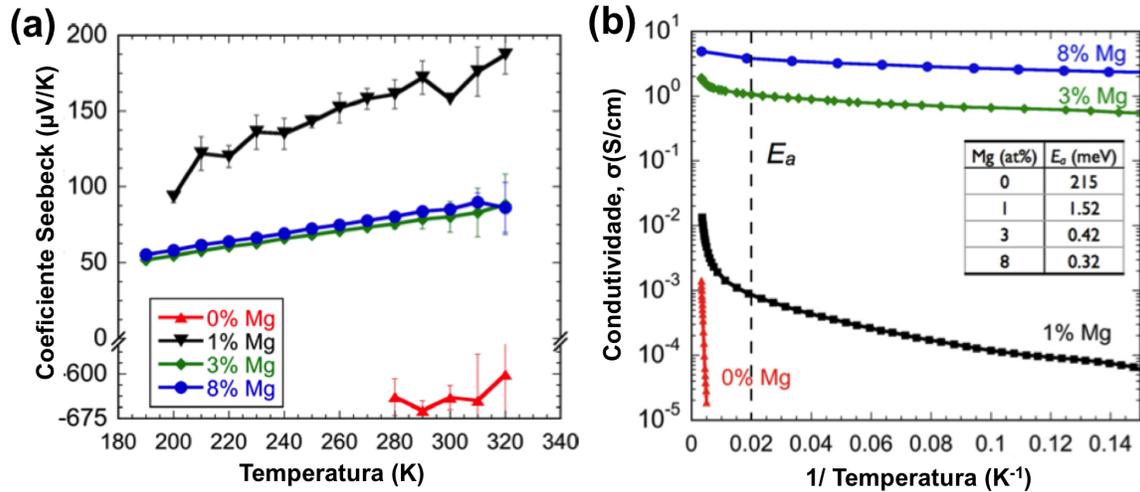


Figura 5.20: (a) Medida de coeficiente *Seebeck* para as amostras GaAsN:Mg com diferentes concentrações atômicas de Mg. Valores positivos indicam condução via lacunas. (b) Condutividade em função da temperatura para o mesmo conjunto de amostras. Amostra com concentração de Mg de 8% apresentou maior condutividade. As energias de ativação (E_a) estão indicadas na tabela do *inset*.

O resultado da incorporação de Mg na condutividade tipo-p observada é apresentado na Figura 5.20 (b) através das medidas de condutividade em função da temperatura. Observa-se que o valor da condutividade aumenta monotonicamente com o aumento da concentração de Mg atingindo o valor máximo de 4,86 S/cm em temperatura ambiente. Para a amostra com concentração de 8% de Mg, a condutividade é três ordens de magnitude maior do que aquela com concentração de 1% de Mg. A região de baixa temperatura no gráfico de *Arrhenius* de $\ln(\sigma)$ vs. $1/T$ permanece linear e, a partir desse fato a energia de ativação (E_a) é determinada. Com o aumento da concentração de Mg, a E_a diminui de 1,52 meV para 0,32 meV. A energia de ionização para

portadores aceitadores em GaAs e GaN estão no intervalo de 10-100 meV, portanto, a baixa energia de transporte termicamente ativado indica uma condução via *hopping*, mostrando a presença de grande flutuação local no limiar da banda de Valência ^[123]. A redução do valor da E_a como aumento da concentração de Mg pode ser atribuída ao aumento na concentração de lacunas e o conseqüente movimento da energia de Fermi (E_f) em direção a banda de Valência, resultado que corrobora com o observado nas medidas do coeficiente *Seebeck*. Em baixa concentração, as lacunas estão localizadas em vales isolados de baixa energia e o transporte é determinado pela ativação térmica através das barreiras de energia. A altura da barreira de energia efetiva diminui enquanto a E_f se move em direção ao interior da banda de Valência, e para concentrações de lacunas suficientemente altas, essas recuperam seu caráter de estados estendidos e o material apresenta uma condutividade pouco dependente da temperatura. É importante notar que a concentração de As para as amostras apresentadas é de aproximadamente 60% (exceto para amostra M-E com 3 at% de Mg) fator que também é determinante para o valor da condutividade observada. Por exemplo, em amostras com 5% de concentração de Mg e 42% de As foi observado um comportamento semi-isolante.

A Figura 5.21 apresenta os resultados das medidas de coeficiente *Seebeck* para as amostras do grupo MI. Observa-se que a característica tipo-n das ligas GaAsN sem a dopagem com Mg é revertida para um estado onde temos valores positivos para o coeficiente *Seebeck* após implantação de Mg caracterizando uma condutividade tipo-p. Medidas da condutividade em função da temperatura não foram conclusivos, no entanto, o coeficiente *Seebeck* nos fornece valores que podem ser comparados com os obtidos para as amostras do grupo M. Os baixos valores de S indicam que a ativação de Mg como dopante foi bem sucedida utilizando a técnica de implantação iônica. Como veremos mais adiante, essas estruturas apresentam um caráter amorfo sem nenhuma presença de grãos, diferente das amostras do grupo M. Assim, podemos inferir que a condutividade observada nas amostras do grupo MI é apenas

consequência de transporte eletrônico de lacunas via uma estrutura totalmente amorfa. O transporte eletrônico nessas ligas semicondutores amorfas podem ser explicados pelo alto grau de ordenamento local e a configuração dos primeiros vizinhos dos elementos Ga, As e N que compõem essa liga, dessa forma, não modificando a estrutura eletrônica local comparada a uma liga cristalina. No entanto, estudos mais avançados são necessários para uma completa compreensão desse fenômeno.

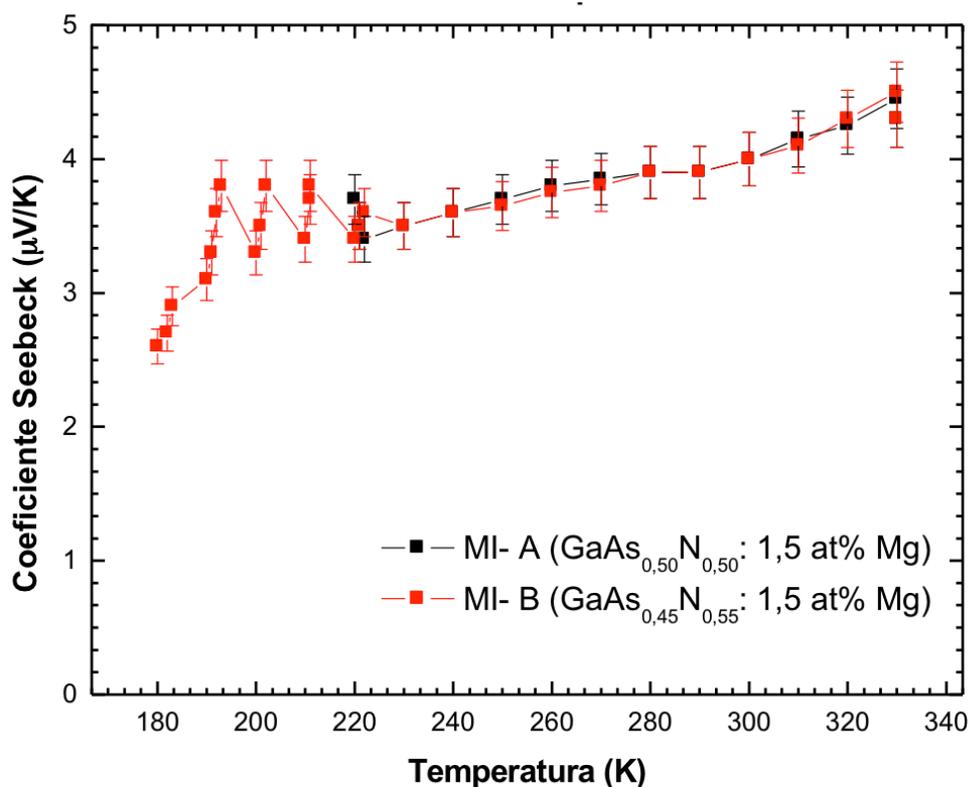


Figura 5.21: Medidas de coeficiente *Seebeck* para as amostras MI-A, GaAs_{0,50}N_{0,50}: 1,5 at% de Mg e MI-B, GaAs_{0,45}N_{0,55}: 1,5 at% Mg. Os valores positivos indicam condutividade tipo-p.

Medidas do coeficiente *Seebeck* para as amostras do grupo II, obtidas por implantação de N e Mg, apresentaram valores negativos entre 80 $\mu\text{V/K}$ e 300 $\mu\text{V/K}$. No entanto, o caráter tipo-n das amostras sem implantação de Mg foi reduzido. É importante mencionar que o substrato GaAs influencia nas medidas das amostras desse grupo, devendo esse ser isolado para futuras análises.

5.3.2 Estudo Estrutural

A Figura 5.22 apresenta imagens de STEM utilizando contraste por número atômico (Z) [Figuras 5.22 (a) e (d)] e imagens de TEM em campo claro [Figuras 5.22 (b) e (c)] correspondentes a análise feita na amostra do grupo **M** que apresentou maior condutividade, i.e, com 8% de Mg. A Figura 5.22(a) demonstra uma clara separação composicional onde observa-se o entrelaçamento em forma de lamelas entre áreas mais claras e mais escuras.

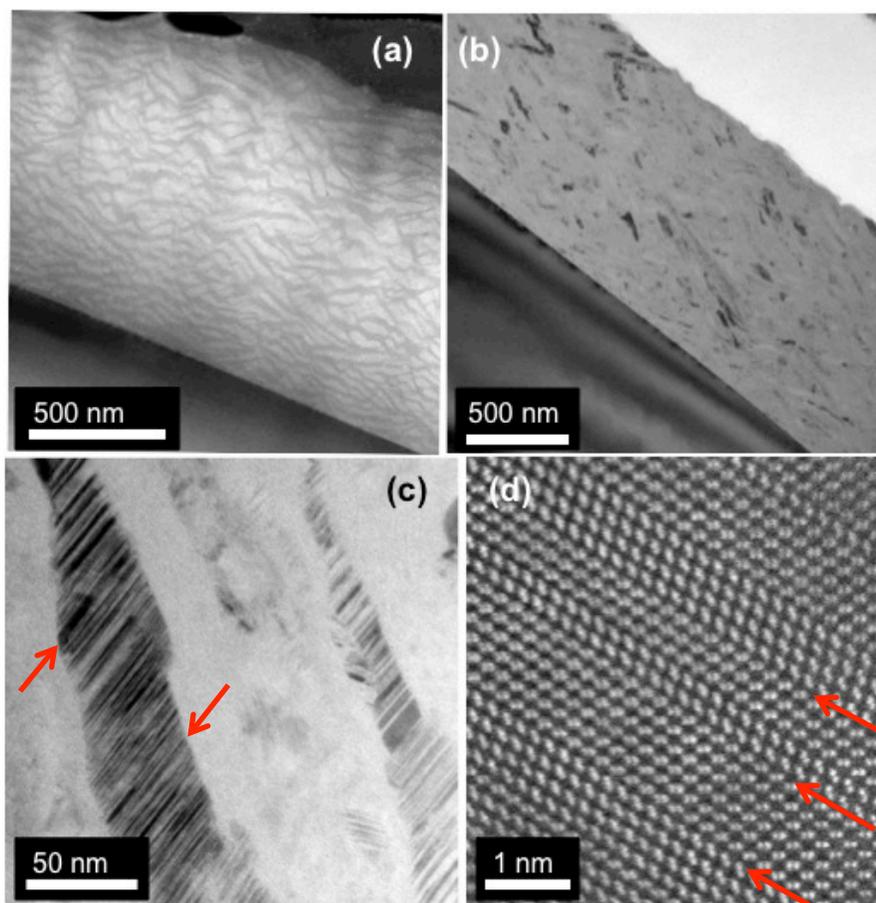


Figura 5.22: (a) Imagem com contraste-Z da amostra GaAs_{0,60}N_{0,40}: Mg (8 at%) do grupo M, crescida e dopada por MBE. Note a mistura entre as áreas mais claras, com mais As, e escuras com mais N, indicando uma segregação na composição; (b) Imagem de campo claro (BF) da mesma amostra mostrando contraste escuro para os grãos cristalinos satisfazendo a condição de Bragg; (c) Imagem TEM com uma magnificação maior apresentando a formação de uma alta densidade de defeitos planares (setas vermelhas); (d) Imagem STEM de alta resolução apresentando esses defeitos planares em detalhe (setas vermelha).

Uma segregação composicional é observada na Figura 5.22 (a) no qual áreas mais claras são regiões mais ricas em As, enquanto que as regiões mais escuras são ricas em N. Uma segregação de fase amorfo – cristalino também é evidenciada nas Figuras 5.22 (b) e (c) no qual é possível observar grãos cristalinos (regiões escuras) embebidos em uma matriz amorfa (regiões claras). Nem todos os grãos são visíveis nessas imagem pois para tal, todos eles necessitariam estar alinhados e satisfazendo a condição de Bragg para aparecerem com contraste. Na Figura 5.22(c) observa-se com maior detalhe um desses grãos contornados por regiões amorfas. Nota-se a presença de uma alta densidade de defeitos tipo falha de empilhamento (setas vermelhas). A presença desses defeitos é confirmada por imagens STEM em alta resolução [Figura 5.23 (d)]. Esses defeitos podem ter como origem uma maior presença do dopante Mg nesses grãos. Porém, a presença de Mg nas áreas amorfas não pode ser descartada.

Afim de esclarecer onde os átomos de Mg estão preferencialmente localizados, análise por EELS foi feita em duas regiões com contrastes diferentes (claro e escuro) e o resultado é apresentado na Figura 5.23. O átomo Mg em uma matriz com Ga e As é difícil de ser detectado pois o sinal mais intenso para sua detecção, que é proveniente da camada K_1 com energia de 1305 eV, está localizado em uma região do espectro de energia que se superpõe aos sinais dos átomos Ga e As (ver seta no gráfico 5.23 (a)). Por essa razão, apresentamos o resultado obtido de uma amostra do grupo M especialmente preparada com uma concentração de Mg de 16%, para ser possível a detecção do sinal de Mg no espectro EELS. A Figura 5.23 (b) associa o espectro apresentado em 5.23(a) a correspondente região da amostra no qual ele foi adquirido. A curva vermelha é o espectro EELS do interior de um grão cristalino e a curva escura da região amorfa adjacente.

As energias detectadas no intervalo entre as energias 1000eV e 2000eV apresentadas no gráfico da Figura 5.23 (a) são provenientes das camadas

atômicas L2 e L3 do elemento Ga, correspondendo às energias de 1142 eV e 1115 eV, e das camadas L2 e L3 do elemento As, correspondendo às energias 1359 eV e 1323 eV. Importante mencionar que a posição correta dos picos teoricamente previstos depende fortemente de um ajuste correto do pico de perda zero do espectro, porém podem ocorrer variações na posição do pico de perda zero durante a medida pois o sinal também depende da variação da espessura da amostra. Portanto, dentro de um erro esperado, devido a esses fatores, os sinais descritos foram de fato os detectados.

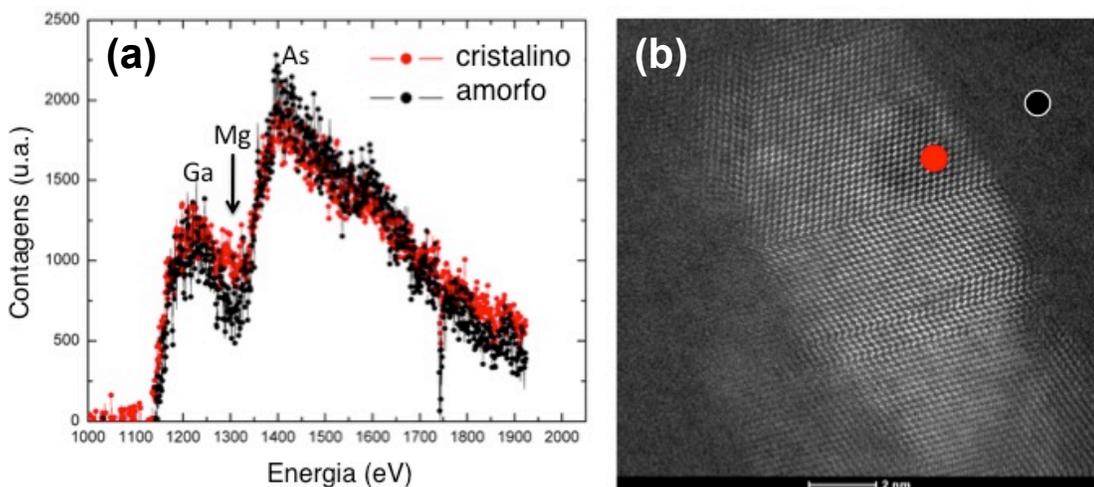


Figura 5.23:Espectro de EELS para a região interior dos grãos (curva vermelha) e exterior (curva escura) adquiridas da região apresentada ao lado.

Apesar de superposto ao sinal de L2 do As (1323 eV), podemos constatar que o sinal de Mg é mais intenso quando adquirido de regiões internas dos grãos (curva vermelha). Esse sinal é atenuado na região amorfa, externa aos grãos (curva escura). A altura dos sinais correspondentes a presença As em ambos os espectros se assemelham.

A Figura 5.24 (a) apresenta uma imagem TEM de campo claro da amostra menos condutiva, contendo 1% de Mg. Observa-se a formação de uma estrutura granular com alguns grãos alinhados na condição de Bragg (regiões mais escuras). Porém, é possível observar uma diminuição na quantidade defeitos planares dentro dos grãos em relação ao observado na amostra

previamente estudada (mais condutiva e com maior concentração de Mg). Esses grãos também estão embebidos em uma matriz amorfa, porém, em geral, a razão entre a fase amorfa e cristalina é muito menor que na amostra mais condutiva (Figura 5.24(b)). Esse fato pode explicar o aumento na condutividade para essa amostra por efeito *hopping* entre os grãos ricos em GaAs.

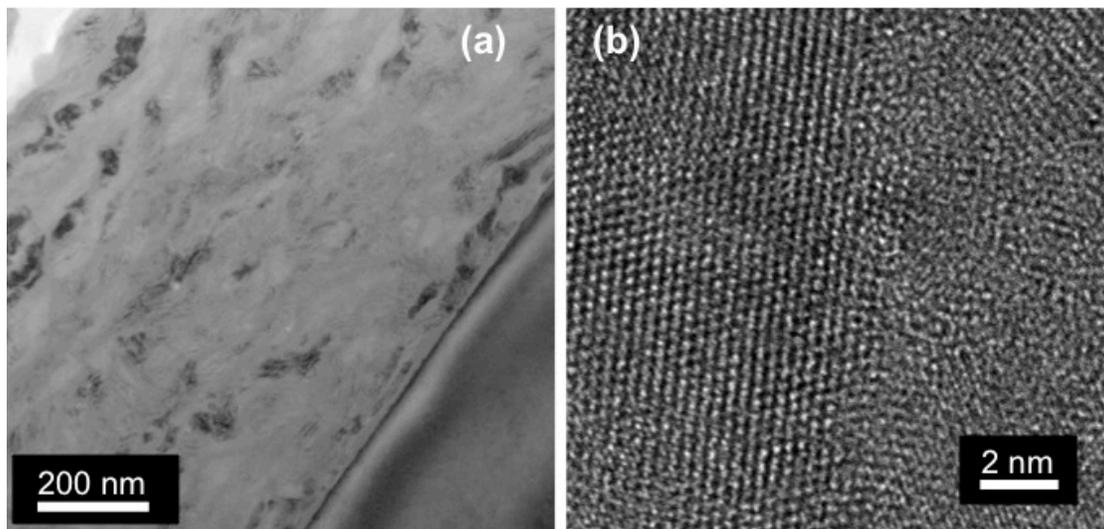


Figura 5.24: Imagens TEM da amostra $\text{GaAs}_{0,60}\text{N}_{0,40}:\text{Mg}$ (1 at%) do grupo I (M-C), crescida e dopada por MBE. (a) Imagem de campo claro e (b) imagem em alta resolução apresentando a baixa densidade de regiões amorfas nessa amostra.

A Figura 5.25 apresenta uma imagem de TEM em alta resolução obtida da amostra caracterizada como semi-isolante pelas medidas elétricas (amostra M-A). Esse comportamento elétrico é observado apesar da amostra conter 10 at% de Mg. Observa-se a presença de grãos de GaN e GaAs randomicamente orientados e unidos uns aos outros, distinguindo-se estruturalmente das amostras até agora apresentadas. Essa amostra possui 21 at% de As, enquanto que as apresentadas anteriormente continham 30 at% de As na liga GaAsN. Áreas amorfas são raramente observadas, fato a ser confirmado posteriormente pela análise da difração de área selecionada na Figura 5.28(a). Portanto, a condutividade também é fortemente influenciada pela quantidade de As, que em menor concentração resulta nessa estrutura de grãos coalescidos.

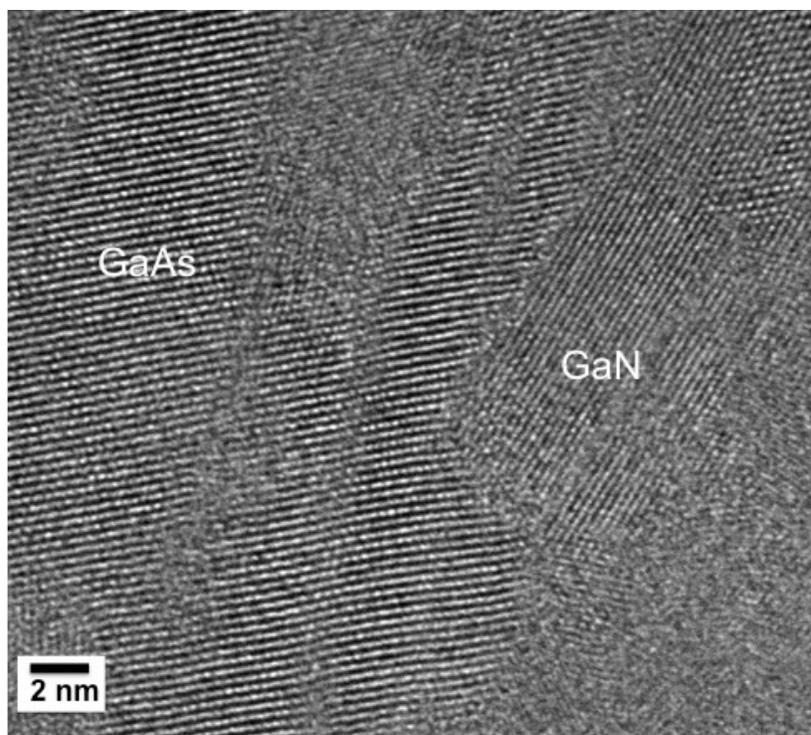


Figura 5.25: Imagem de TEM em alta resolução da amostra M-A com concentração $\text{GaAs}_{0,45}\text{N}_{0,55}$: Mg (10 at%) crescida e dopada por MBE.

A Figura 5.26 apresenta imagens de TEM para uma das amostra do grupo II, obtidas via implantação. Observa-se na imagem de campo escuro [Figura 5.26 (a)] utilizando a difração [111] da estrutura do GaAs uma região de danificação que se estende até 40 nm abaixo da superfície (indicada pela seta branca). Imagem de alta resolução da área sintetizada [Figura 5.27(b)] apresenta uma estrutura constituída de pequenos grãos cristalinos embebidos em uma região amorfa (setas brancas). Esses grãos são remanescentes da estrutura cristalina original de GaAs que não foram danificados nos processos de implantação de N e Mg. A estrutura obtida nas amostras desse grupo é similar àquelas obtidas por MBE (grupo M) no sentido de existir uma formação granular rica em As. Porém, devido ao processo utilizado um baixo valor de N é incorporado (12 at%) o que as difere das amostras do grupo M.

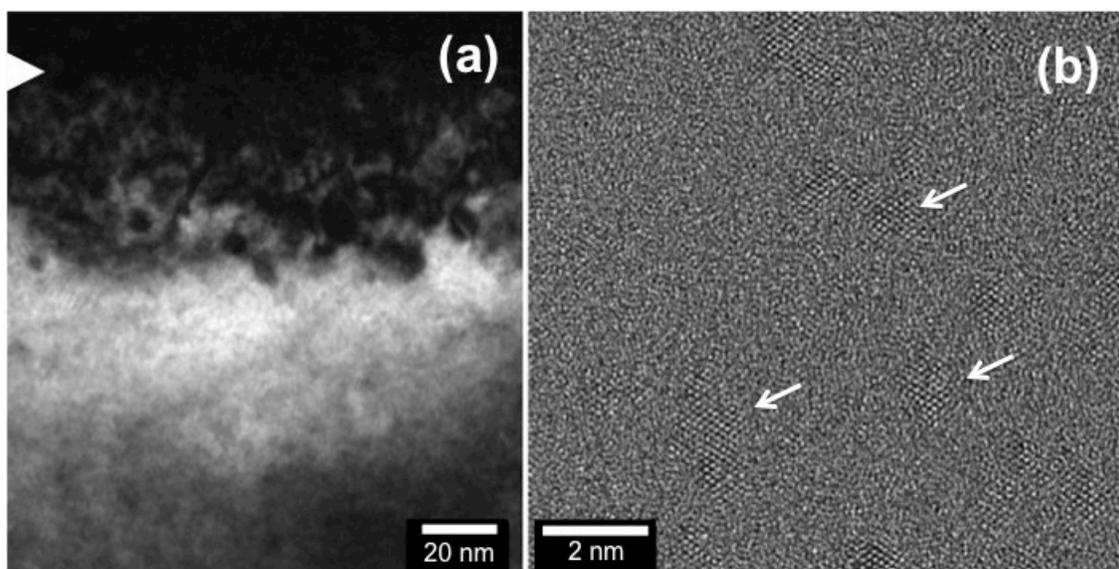


Figura 5.26: Imagens TEM obtidas da amostra do grupo II obtida por implantação de N com fluência de $3 \times 10^{17} \text{N/cm}^2$ e de Mg com fluência $3 \times 10^{16} \text{Mg/cm}^2$. (a) Imagem na condição de campo escuro utilizando o ponto de difração [111] da estrutura do GaAs do substrato. (b) Imagem em alta resolução demonstrando a presença de pequenos grãos de GaAs embebidos em uma região amorfizada.

A Figura 5.27 apresenta imagens de TEM para uma das amostras do grupo MI. É possível observar uma estrutura completamente amorfa, estruturalmente diferente das amostras apresentadas até o momento. Esse caráter estrutural é detalhado na imagem de alta resolução [Figura 5.27(b)] onde um contraste típico de estrutura amorfa é observado. O padrão de difração é característico de um amorfo (apresentado como *inset* na Figura 5.27(a)). Esse resultado em conjunto com as medidas do coeficiente *Seebeck* (indica condutividade tipo-p) são importantes pois o objetivo inicial na síntese de ligas de GaAsN dopadas tipo-p era a obtenção de uma estrutura uniformemente amorfa livre de segregações de fase.

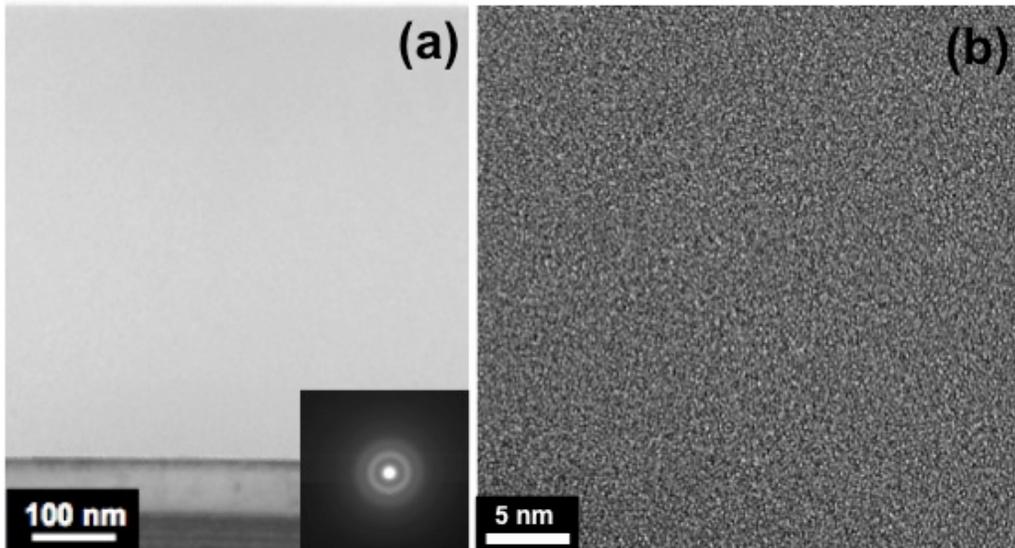


Figura 5.27: Imagens TEM obtidas da amostra do grupo MI obtida por implantação de Mg com fluência 3×10^{16} Mg/cm² na amostra crescida por MBE (MI-A) (a) Imagem em campo claro. (b) Imagem em alta resolução demonstrando um contraste típico de estrutura amorfa. O padrão de difração é apresentado como *inset* em (a).

A Figura 5.28 apresenta um resumo dos padrões de difração obtidos das diferentes estruturas sintetizadas nos grupos M, II e MI. Ao compararmos as amostras obtidas por MBE (grupo M – Figuras 5.28 (a), (b) e (c)), quanto mais condutiva a amostra, regiões amorfas combinadas com grãos maiores são observadas. Nota-se que para a amostra que apresentou caráter semi-isolante [Figura 5.28 (a)] o padrão de difração é basicamente constituído de pontos provenientes das estruturas cristalinas de GaAs e GaN. Para a amostra que apresentou a maior condutividade [Figura 5.28 (c)], observa-se um padrão de difração formado por pontos superpostos a anéis difusos correspondentes à regiões amorfas. Medidas dos parâmetros de rede correspondentes aos pontos de difração para esse caso foram de 3,17 Å, 2 Å e 1,7 Å de acordo com as distâncias interplanares (111), (220) e (311) da estrutura de GaAs. O valores de parâmetro de rede obtidos para os anéis difusos estão entre 2,76 Å e 2,36 Å, correspondentes a estrutura de GaN.

No caso da amostra do grupo II [Figura 5.28 (d)] por ser uma camada de 40 nm, uma Transformada de Fourier (equivalente ao padrão de difração) foi adquirida. Essa demonstra um caráter amorfo dessa amostra, os pequenos pontos de difração são correspondentes a estrutura de GaAs. A Figura 5.28(e) apresenta o resultado para a amostra do grupo MI, nesse caso um padrão de difração de uma estrutura totalmente amorfa é observado.

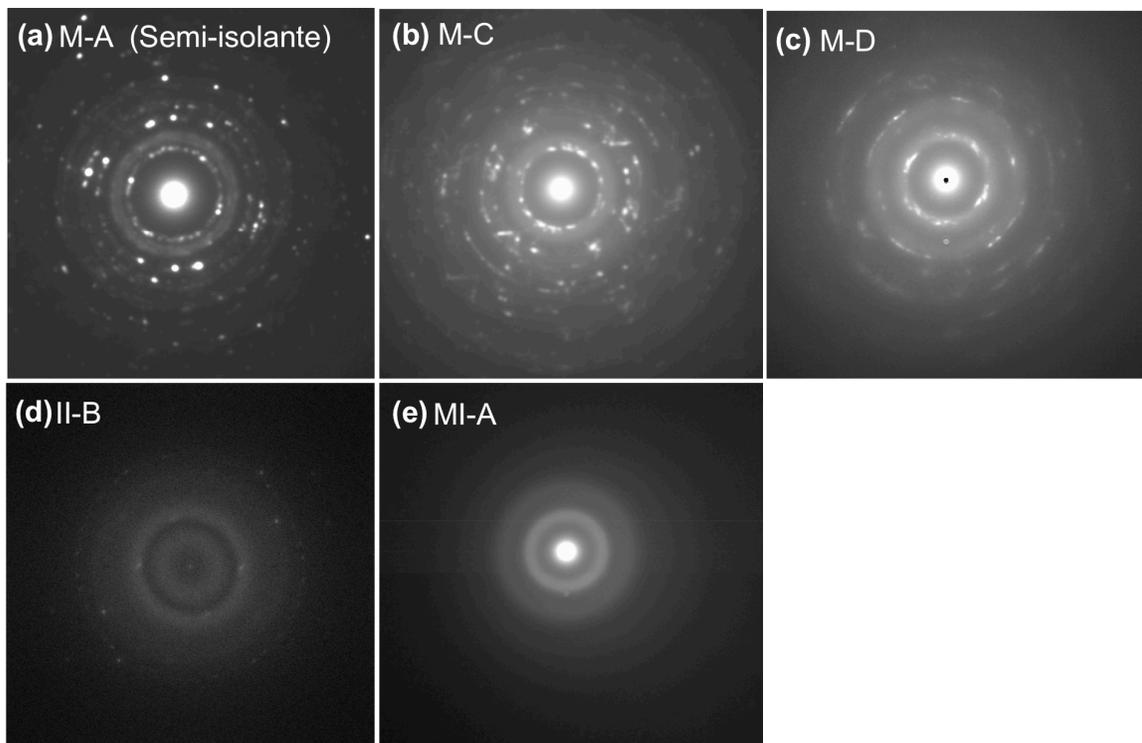


Figura 5.28: Padrões de difração obtidos pela técnica de SAD dos diferentes métodos utilizados na obtenção de ligas GaAsN dopadas com Mg. Em (a) amostra M-A, caracterizada como semi-insolante $\text{GaAs}_{0,42}\text{N}_{0,58}$ com 1 at% de Mg, em (b) amostra M-C, $\text{GaAs}_{0,60}\text{N}_{0,40}$ com 1 at% de Mg, em (c) amostra M-D, $\text{GaAs}_{0,60}\text{N}_{0,40}$ com 8 at% de Mg. (d) apresenta uma TF da região GaAsN:Mg da amostra II-B obtida por implantação de N e Mg. (e) apresenta a difração correspondente à amostra MI-A obtida por implantação de Mg na liga GaAsN obtida por MBE.

6 CONCLUSÕES

Essa tese apresentou um estudo das sínteses de camadas superficiais de SiC e GaAsN por implantação iônica de C em Si pré implantado com He, e de N em substratos de GaAs. A dopagem de ligas GaAsN com Mg para obtenção de ligas tipo-p também foi assunto abordado, nesse caso uma ênfase maior foi dada no estudo das camadas GaAs_{1-x}N_x obtidas por MBE. Esse tópico foi principalmente desenvolvido durante estágio de doutorado no exterior no Lawrence Berkeley National Laboratory em Berkeley/EUA, sob supervisão da Dr.^a Zuzanna Liliental-Weber, no grupo de materiais eletrônicos.

Observamos que a síntese de SiC em substratos SiO₂/Si(111) pré-implantados com He apresentaram basicamente os mesmo resultados nas duas fluências de He utilizadas (1×10^{16} He/cm² e 2×10^{16} He/cm²). Substratos implantados com ambas fluências de He nos levaram a uma redução na fluência mínima de C necessária para obtenção de uma camada com estequiometria 1:1 de Si:C. A redução foi de aproximadamente 25% comparada com a fluência necessária para o mesmo processo de síntese de SiC em SiO₂/Si utilizando substratos de Si sem a pré-implantação de He, i.e., reduziu de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm² para $2,2 \times 10^{17}$ C/cm². Porém, não foi observada uma melhoria considerável na qualidade cristalina. Análises por canalização demonstraram um χ_{\min} independente da pré-implantação com He. Resultados TEM também demonstraram uma estrutura globalmente similar àquelas anteriormente obtidas no caso sem pré-implantação com He [20-24].

Resultados de TEM, utilizando os modos de imagem em condição de dois feixes (campo claro e escuro), contraste de Fresnel em condição cinemática e alta-resolução, nos forneceram detalhes estruturais da síntese. Observamos a clara formação das sub-camadas (C-1 e C-2) no estado como-implantado confirmando, assim, uma estrutura proposta para uma adequada simulação dos espectros de RBS. Nesse fato consiste a principal diferença estrutural em comparação com a síntese nos substratos SiO₂/Si sem He. Nesse

último, não foi observada em TEM uma subdivisão composicional clara no estado como-implantado [23]. Por outro lado, estruturas similares às observadas nas amostras estudadas no presente trabalho foram observadas na síntese SiO₂/SiC/SiO₂ (SIMOX) [21,22]. A camada C-1, mais próxima da superfície apresenta estequiometria 1:1 no estado como-implantado, e assim se mantém após tratamento térmico a 1250°C. Resultados TEM demonstram a presença de um campo de tensão ao redor das bolhas de He no estado como implantado, que se extingue com a aniquilação das bolhas após tratamento térmico.

Baseado nas análises de TEM, onde observamos a existência de regiões muito desordenadas/amorfas na fronteira entre grãos cristalinos, propusemos um modelo composicional para estas regiões (ver Figura 5.9 – Capítulo 5). Concluimos que essas são regiões ricas em carbono.

Com o estudo da síntese de SiC apresentado nessa tese concluimos uma tríade de possibilidades de síntese de SiC superficial por nós exploradas: (a) SiC em Si [20,23]; (b) SiC entre SiO₂, a partir de estruturas SIMOX [21,22,24]; (c) SiC em Si pré-implantado com He (presente estudo).

Do ponto de vista estrutural, tanto RBS/C como TEM demonstraram que a síntese (a), e a atual (c), se equivalem e produzem camadas de melhor qualidade cristalina do que a abordagem feita em (b). Esse resultado é justificado pela ausência do substrato Si(111) como uma “guia estrutural” para o SiC em conversão. Do ponto de vista de otimização da fluência necessária para a estequiometria, tanto as abordagens feitas em (b), SiC em SIMOX), e (c) SiC sobre Si pré-implantado com He, se equivalem. Em ambos casos a fluência mínima foi de $\sim 2,2 \times 10^{17}$ C/cm² para uma síntese de ~ 40 nm de SiC. Na síntese (a), SiC sobre Si não pré-implantado com He, a fluência mínima foi de $2,8 \times 10^{17}$ C/cm², justificada por uma migração de C para o interior da amostra durante implantação em 600°C.

Concluimos que o atual sistema e aquele a partir de substratos SIMOX se equivalem no sentido de bloquearem a migração de C para o interior do substrato. No caso da síntese sobre SIMOX [22-24], o bloqueio é devido a

presença de uma camada de SiO₂ enterrado e no caso atual, devido ao campo de tensão presente no estado como implantado gerado pelas bolhas de He super-pressurizadas. É importante mencionar que a temperatura de implantação de 600°C também é a temperatura ótima para a formação das bolhas de He e a consequente geração do campo de tensão.

Na síntese de GaAsN por implantação de N em SiO₂/GaAs, diferentes temperaturas de implantação foram utilizadas, partindo de implantação em temperatura ambiente até 500°C. Tratamentos térmicos em 850°C por 5 min foram feitos e as diferenças composicionais e estruturais foram extensamente estudadas por RBS, fotoluminescência e TEM.

Na análise composicional por RBS, nas simulações do espectro utilizamos a concentração de N implantada no GaAs em torno de $1,5 \times 10^{17}$ N/cm². Dessa maneira, observamos uma considerável perda de As em função da temperatura de implantação. Essa perda é mais evidente após o tratamento térmico. A maior quantidade estimada de perda de As em relação a quantidade de N presente na amostra foi de ~30%. Isso indica que o processo de troca As-N não foi totalmente realizado, e esse procedimento ainda pode ser otimizado. Observamos que essa perda de As promove uma formação de grãos cristalinos de GaN mais estáveis a partir de implantação em 400°C. Provavelmente, a existência de uma capa de SiO₂ sobre a superfície, como técnica adotada para uma possível síntese de GaN superficial, dificultou a evaporação de As necessário para a devida troca As por N. Isso é particularmente importante nas temperaturas de implantação mais baixas. No entanto, até mesmo em temperaturas mais altas de implantação observa-se o aprisionamento de As na forma de bolhas dentro da capa de SiO₂ (ver Figuras 5.13 e 5.14 – Capítulo 5).

Em comparação com a síntese de SiC superficial, que utiliza a mesma técnica, a presença da capa de SiO₂ tem menor interferência na realização da síntese, visto que não há a necessidade de evaporação de elementos da amostras. No caso SiC é necessária uma adequada incorporação de C (sem a formação de aglomerados de C).

De acordo com os resultados de fotoluminescência, a formação de GaN ocorre com maior qualidade no estado como-implantado para a temperatura de implantação de 400°C. Após tratamento térmico, uma alta densidade de vacâncias de N (V_N) nos cristais de GaN é observada devido à uma consequente evaporação de As sem a devida reposição de N.

Em resumo, análise estrutural por TEM da síntese de GaAsN parece indicar que a temperatura de implantação de 400°C é a mais adequada para a síntese de GaN cristalino. Implantações em mais baixa temperatura, i.e, ambiente, 200°C e 300°C resultam em uma estrutura com um elevado caráter amorfo (ambiente) ou de cristalinidade em um estágio muito inicial (300°C) Por outro lado, a temperatura de 500°C apresentou uma degradação morfológica muito severa, mesmo tendo demonstrado um caráter monocristalino mais proeminente no padrão de difração. Aparentemente não houve a troca N-As que esperávamos durante a implantação de maneira que a maioria de N foi incorporado formando uma liga $GaAs_xN_y$ com valor de x e y variando independentemente.

Adicionalmente foram investigados diferentes métodos para obtermos a dopagem tipo-p de ligas GaAsN: deposição por MBE com dopagem de Mg, Implantações de N e Mg, e dopagem por implantação de Mg em ligas GaAsN previamente depositadas. Uma ênfase maior foi dada para as amostras depositadas e dopadas por MBE, nos quais a condutividade tipo-p medida através do valor de coeficiente *Seebeck*, foi observada para as dopagens de Mg com 1 at%, 3 at% e 8 at%. Este tipo de amostra depositada por MBE sem a dopagem com Mg é tipicamente tipo-n em temperatura ambiente.

Análises por TEM e STEM apresentaram diferenças estruturais e composicionais entre as amostras condutivas em comparação com uma de referência com caráter semi-isolante ($GaAs_{0,42}N_{0,58}$:10 at% Mg). Em geral, nas amostras condutivas observou-se uma formação de liga GaAsN com segregações composicionais, bem com uma formação de grãos ricos em As com uma alta densidade de defeitos planares. Em contra partida, a amostra

semi-isolante, que também possui menor concentração de As, apresentou uma estrutura formada por grãos de GaN e GaAs percolados.

Observamos que amostras dopadas com Mg por implantação das camadas amorfas previamente depositadas por MBE também apresentaram condutividade tipo-p, evidenciado pelo valor do coeficiente *Seebeck*. Do ponto de vista estrutural, essas camadas apresentaram um caráter amorfo, sem qualquer formação de grãos. Dessa forma, essas camadas depositadas em diferentes substratos estariam livres de perdas na eficiência para foto-conversão em dispositivos fotovoltaicos pela existência de defeitos típicos de estruturas cristalinas e podendo ser depositada em qualquer substrato de acordo com a necessidade. Sendo assim, demonstramos a funcionalização dessas ligas para aplicações em dispositivos (dopagem tipo-p) a partir da inclusão de Mg por implantação iônica. Trabalhos futuros são necessários para explorarmos diferentes fluências de implantação de Mg.

Com o objetivo de também funcionalizarmos as ligas amorfas obtidas por implantação de N em GaAs em temperatura ambiente, realizamos testes preliminares de dopagem por implantação de Mg nessas camadas. Nesse caso, medidas de coeficiente *Seebeck* não foram conclusivos devido à influência do substrato GaAs. Porém, o caráter tipo-n após implantação de N foi reduzido.

Os resultados preliminares obtidos dessas ligas sintetizadas por implantação abrem a possibilidade para um estudo mais completo de dopagem por Mg nessas estruturas.

REFERÊNCIAS

- [1] MORKOC, H.; STRITE, S.; GAO, G. B.; LIN, M. E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. *Journal of Applied Physics* **76**, n.3, 1363-1398 (1994).
- [2] INTARASIRI, S.; HALLÉN, A.; LU, J.; JENSEN, J.; YU, L. D.; BERTILSSON, K.; WOLBORSKI, M.; SINGKARAT, S.; POSSNERT, G. *Applied Surface Science* **253**, n. 11, 4836-4842 (2007).
- [3] J.K.N. LINDNER, M. HABERLEN, G. THORWARTH, B. STRITZKER, *Mater. Sci. Eng. C* **26**, 857 (2006).
- [4] D.J. BRINK, J. CAMASSEL, J.B. MALHERBE, *Thin Solid Films* **449**, 73–79 (2004).
- [5] WURFL, J.; "Recent advances in GaAs devices for use at high temperatures," *High-Temperature Electronic Materials, Devices and Sensors Conference, 1998*, pp.106-116, 22-27 (1998).
- [6] S. NAKAMURA, M. SENOH, S. NAGAHAMA, N. IWASA, T. MATSUSHITA, T. MUKAI, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 22 (2000).
- [7] S. NAKAMURA, T. MUKAI, M. SENOH, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1687 (1994).
- [8] S. NAKAMURA, *Microelectron. J.* **25**, 651 (1994).
- [9] NAKAMURA, S. *J. Cryst. Growth* **145**, 911 (1994).
- [10] TAIROV, Y. M.; TSVETKOV, V. F. *J. Cryst. Growth*, **43**, n. 2, 209 (1978).
- [11] MANASEVIT, H. M.; SIMPSON, W. I. *Journal of Electrochemical Society* **116**, n. 12, 1725 (1969).
- [12] KERN, R.S.; JARREND AHL, K.; TANAKA, S.; DAVIS, R.F. *Physica Status Solidi B* **202**, n. 1, 379 (1997).
- [13] S. C. JAIN, M. WILLANDER, J. NARAYAN, and R. VAN OVERSTRAETEN, *J. Appl. Phys.* **87**, 965 (2000).
- [14] SHUJI NAKAMURA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1705-L1707 (1991).

- [15] P. GIBART, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 667 (2004).
- [16] KOMIYAMA J, ABE Y, SUZUKI S., NAKANISHI H., *J. Appl. Phys.* **100**, 033519 (2006).
- [17] YAMAMOTO A, YAMAUCHIO T, TANIKAWA T, SASASE M, GHOSH B K, HASHIMOTO A and ITO Y. *J. Cryst. Growth* **261**, 2662004 (2004).
- [18] A. N. GEORGOBIANI, I. V. ROGOZIN, AND M. B. KOTLYAREVSKY *Inorganic Materials*, v. **42**, No. 8, pp. 830–834 (2006).
- [19] PRAVEEN KUMAR, MAHESH KUMAR, GOVIND, B.R. MEHTA, S.M. SHIVA PRASAD, *Applied Surface Science* **256**, 517 (2009).
- [20] MALTEZ R.L, DE OLIVEIRA R.M, DOS REIS R.M.S and BOUDINOV H. *J. Appl. Phys.* **100**, 063504 (2006).
- [21] DOS REIS R.M.S, MALTEZ R. L., BOUDINOV H. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* **267**, 12812009 (2009).
- [22] R.M.S. DOS REIS, R. L. MALTEZ, H. BOUDINOV, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 395401 (2010).
- [23] RMS DOS REIS, R L MALTEZ AND H BOUDINOV, *ECS Transactions*, **39** (1), 95-101 (2011)
- [24] DOS REIS, R.M.S. Síntese de SiC por implantação de carbono em SIMOX (111) e Si(111). 2009. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física-UFRGS, Porto Alegre/RS-Brasil, 13 de Abril de 2009. <http://hdl.handle.net/10183/16135>
- [25] Z. LILIENTAL-WEBER, R.L. MALTEZ , J. XIE , H. MORKOC, *J. Cryst. Growth* **310** 3917 (2008).
- [26] U.S. Patent 8,008,181 "Propagation of Misfit Dislocations from Buffer/Si Interface into Si" ZUZANNA LILIENTAL-WEBER, ROGÉRIO L. MALTEZ, HADIS MORKOC, JINQIAO XIE, patente publicada em 30 de Agosto(2011).
- [27] W. G. BI AND C. W. TU, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1608 (1997).

- [28] R. S. GOLDMAN, R. M. FEENSTRA, B. G. BRINER, M. L. O'STEEN, AND R. J. HAUENSTEIN, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3698 (1996).
- [29] R. S. GOLDMAN, R. M. FEENSTRA, B. G. BRINER, M. L. O'STEEN, AND R. J. HAUENSTEIN, *J. Electron. Mater.* **26**, 1997 (1997).
- [30] H. P. XIN, K. L. KAVANAGH, Z. Q. ZHU, AND C. W. TU, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2337 (1999).
- [31] T. S. CHENG, C. T. FOXON, L. C. JENKINS, S. E. HOOPER, J. W. ORTON, S. V. NOVIKOV, T. B. POPOVA, AND V. V. TRETYAKOV, *J. Cryst. Growth* **158**, 399 (1996).
- [32] G. MENDOZA-DIAZ, K. S. STEVENS, A. F. SCHWARTZMAN, R. BERESFORD, *J. Cryst. Growth* **178**, 45 (1997).
- [33] X. W. LIN, M. BEHAR, R. MALTEZ W. SWIDER, Z. LILIENTAL-WEBER, J. WASHBURN, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 18 (1995).
- [34] W. SHAN, K. M. YU, W. WALUKIEWICZ, J. W. AGER III, E. E. HALLER, M. C. RIDGWAY, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1410 (1999).
- [35] K. M. YU, W. WALUKIEWICZ, W. SHAN, J. WU, J. W. BEEMAN, J. W. AGER III, E. E. HALLER, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3607 (2000).
- [36] J. JASINSKI, K. M. YU, W. WALUKIEWICZ, J. WASHBURN, Z. LILIENTAL-WEBER, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 931 (2001).
- [37] K. M. YU, W. WALUKIEWICZ, J. WU, J. W. BEEMAN, J. W. AGER III, E. E. HALLER, W. SHAN, H. P. XIN, C. W. TU, M. C. RIDGWAY, *J. Appl. Phys.* **90**, 2227 (2001).
- [38] T. SHIMA, S. KIMURA, T. IIDA, A. OBARA, Y. MAKITA, K. KUDO, K. TANAKA, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* **118**, 743 (1996).
- [39] K. KURIYAMA, T. TSUNODA, N. HAYASHI, Y. TAKAHASHI, *Nucl. Instr. Methods B* **148** (1-4) 432 (1999).

- [40] J.A. WOLK, K.M. YU, E.D. BOURRET-COURCHESNE, E. JOHNSON, *Appl. Phys. Lett.***70** (17), 2268 (1997).
- [41] B. BONDART, J.C. PESANT, J.C. DE JAEGER, P.A. DHAMELINCOURT, *J. Raman Spectrosc.* **31** (7), 615 (2000).
- [42] VIKAS BARANWAL, RICHA KRISHNA , FOURAN SINGH, AMBUJ TRIPATHI, AVINASH C. PANDEY, DINAKAR KANJILAL, *Applied Surface Science* **253**, 5317 (2007)
- [43] K. M. YU, S. V. NOVIKOV, R. BROESLER, Z. LILIENTAL-WEBER, A. X. LEVANDER, V. M. KAO, O. D. DUBON, J. WU, W. WALUKIEWICZ, C. T. FOXON, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 101906 (2010)
- [44] K. M. YU, S. V. NOVIKOV, R. BROESLER, I. N. DEMCHENKO, J. D. DENLINGER, Z. LILIENTAL-WEBER, F. LUCKERT, R. W. MARTIN, W. WALUKIEWICZ, C. T. FOXON, *J. Appl. Phys.* **106**, 103709 (2009).
- [45] S. V. NOVIKOV, C. R. STADDON, C. T. FOXON, K. M. YU, R. BROESLER *et al. J. Vac. Sci. Technol.* **B28**, C3B12 (2010).
- [46] J. YANG, A. BANERJEE, S. GUHA, *Appl. Phys. Lett.***70**, 2975 (1997).
- [47] Y. TAWADA, H. OKAMOTO, Y. HAMAKAWA, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 237 (1981).
- [48] C. T. FOXON, O. H. HUGHES, *J. of Materials Science: Materials in Electronics* **9**, 227 (1998).
- [49] Z. LILIENTAL-WEBER, R. DOS REIS, S. V. NOVIKOV, K. M. YU, A. X. LEVANDER, O. D. DUBON, J. WU, W. WALUKIEWICZ, C. T. FOXON, *Phys. Status Solidi C* **10**, No. 3, 453 (2013).
- [50] SKORUPA, W.; YANKOV, Y. *Materials Chemistry and Physics* **44**, n. 2, p. 101- 143(1996).

- [51] GÖSELE, U. The Role of Carbon and Point Defects in silicon. In: MIKKELSEN Jr., J. C. et al. (Eds.). *Materials Research Society*, 1986. p. 419-429. (*Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 59).
- [52] WERNER, P.; GOSSMANN, H. J.; JACOBSON, D. C.; GOSELE, U. *Applied Physics Letters* **73**, n. 17, 2465 (1998).
- [53] SIMPSON, T.W.; ENDISCH, D.; GOLDBERG, R. D.; LOVE, D.; MITCHEL, I.V.; HAYNES, T. E.; BARIBEAU, J. M. In: ROBERTSON, I. M. et al. (Eds.). *Microstructure of Irradiated Materials*. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 511-516. (*Materials Research Symposium Proceedings*, v. 373).
- [54] LINDNER, J. K. N. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **178**, p. 44 (2001).
- [55] WESCH, W. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **116**, n. 1/4, 305 (1996).
- [56] ITO, Y.; YAMAGUCHI, T.; YAMAMOTO, A.; SASASE, M.; NISHIO, S.; YASUDA, K.; USHIGAMI, Y. *Applied Surface Science* **238**, n. 1/4, 159 (2004).
- [57] YAMAMOTO, A.; YAMAGUCHI, T.; TANIKAWA, T.; SASASE, M.; GOSH, B.K.; HASHIMOTO, A.; ITO, Y. *Journal of Crystal Growth* **261**, n. 1/3, 266 (2004).
- [58] RISTIC, J.; SANCHEZ-GARCIA, M. A.; CALLEJA, E.; PEREZ-RODRIGUEZ, A.; SERRE, C.; ROMANO-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; KOEGLER, V. R.; SKORUPA, W. *Materials Science and Engineering B* **93**, n. 1/3, 172 (2002).
- [59] WANG, D.; HIROYAMA, Y.; TAMURA, M.; ICHIKAWA, M.; YOSHIDA, S. *Applied Physics Letters* **77**, n.12, 1846 (2000).

- [60] LIU, C.W.; AMOUR, A. St.; STURM, J. C.; LACROIX, Y. R.; THEWALT, M. L. W.; MAGEE, C.W.; EAGLESHAM, D. *Journal of Applied Physics* **80**, n. 5, 3043 (1996).
- [61] STECKL, A.; DEVRAJAN, J.; TRAN, C.; STALL, R. A. *Applied Physics Letters* **69**, n.15, p. 2264 (1996)
- [62] ZORMAN, C. A.; FLEISCHMANN, A. J.; DEWA, A. S.; MEHREGANY, M.; JACOB, C.; NISHINO, S.; PIROUZ, P. *Journal of Applied Physics* **78**, n. 8, 5136 (1995).
- [63] INTARASIRI, S.; HALLÉN, A.; LU, J.; JENSEN, J.; YU, L. D.; BERTILSSON, K.; WOLBORSKI, M.; SINGKARAT, S.; POSSNERT, G. *Applied Surface Science*, **253**, n. 11, 4836 (2007)
- [64] MARTIN, P.; DAUDIN, B.; DUPUY, M.; ERMOLIEFF, A.; OLIVIER, M.; PAPON, A. M.; ROLLAND, G. *Journal of Applied Physics*, **67**, n. 6, 2908 (1990).
- [65] ZHANG, Z. J.; NARUMI, K.; NARAMOTO, H.; YAMAMOTO, S.; MIYASHITA, A. *Journal of Physics: condensed matter*, **10**, n. 50, 11713 (1998).
- [66] NEJIM, A.; HEMMENT, P. L. F.; STOEMENOS, J., *Applied Physics Letters* **66**, n. 20, p. 2646-2648 (1995).
- [67] LINDNER, J.K.N.; VOLZ, K.; PRECKWINKEL, U.; GÖTZ, B.; FROHNWIESER, A.; RAUSCHENBACH, B.; STRITZKER, B. *Materials Chemistry and Physics* **46**, n. 2/3, p. 147-155 (1996).
- [68] LINDNER, J. K. N. *Applied Physics A77*, n. 1, p. 27-38, (2003).
- [69] TAIROV, Y. M.; TSYETKOV, V. F. NSM Archive-Silicon Carbide. Disponível em: <<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html>>. Acesso em: jun . 2013.
- [70] I.-H. HO AND G. B. STRINGFELLOW, *J. Cryst. Growth* **178**, 1 (1997).

- [71] S. B. ZHANG AND SU-HUAI WEI, *Phys. Rev. Lett.* **86**(9), 1789 (2001).
- [72] D. J. WOLFORD, J. A. BRADLEY, K. FRY, AND J. THOMPSON, in *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, edited by J. D. Chadi and W. A. Harrison (Springer, New York, 1984), p. 627.
- [73] M. WEYERS AND M. SATO, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1396 (1993).
- [74] M. KONDOW, K. UOMI, T. KITATANI, S. WATAHIKI, AND Y. YAZAWA, *J. Cryst. Growth* **164**, 175 (1996).
- [75] Y. QIU, S. A. NIKISHIN, H. TEMKIN, N. N. FALEEV, AND Y. A. KUDRIAVTSEV, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3242 (1997).
- [76] W. G. BI AND C. W. TU, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1608 (1997).
- [77] K. UESUGI AND I. SUEMUNE, *J. Cryst. Growth* **189/190**, 490 (1998).
- [78] A. MOTO, S. TANAKA, N. IKOMA, T. TANABE, S. TAKAGISHI, M. TAKAHASHI, AND T. KATSUYAMA, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1015 (1999).
- [79] K. M. YU, S. V. NOVIKOV, R. BROESLER, I. N. DEMCHENKO, J. D. DENLINGER, Z. LILIENTAL-WEBER, F. LUCKERT, R. W. MARTIN, W. WALUKIEWICZ, C. T. FOXON, *J. Appl. Phys.* **106**, 103709 (2009).
- [80] W. SHAN, W. WALUKIEWICZ, J. W. AGER III, E. E. HALLER, J. F. GEISZ, D. J. FRIEDMAN, J. M. OLSON, S. R. KURTZ, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1221 (1999).
- [81] K. UESUGI, N. MAROOKA, I. SUEMUNE, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1254 (1999).
- [82] *Physics and Applications of Dilute Nitrides*, editado por I. Buyanova e W. Chen (Taylor & Francis, New York, 2004)
- [83] *Physics of Dilute III-V Nitride Semiconductors and Material Systems: Physics and Technology*, editado por A. Erol (Springer-Verlag, Berlin, 2008).
- [84] M. KONDOW, T. KITATANI, S. NAKATSUKA, M. C. LARSON, K.

- NAKAHARA, Y. YAZAWA, M. OKAI, K. UOMI, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3**, 719 (1997).
- [85] M. KONDOW, T. KITATANI, M. C. LARSON, K. NAKAHARA, K. UOMI, H.INOUE, *J. Cryst. Growth* **188**, 255 (1998).
- [86] D. J. FRIEDMAN, J. F. GEISZ, S. R. KURTZ, D. MYERS, J. M. OLSON, *J. Cryst. Growth* **195**, 409 (1998).
- [87] S. R. KURTZ, A. A. ALLERMAN, E. D. JONES, J. M. GEE, J. J. BANAS, B. E. HAMMONS, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 729 (1999).
- [88] W. WALUKIEWICZ, W. SHAN, K. M. YU, J. W. AGER III, E. E. HALLER, I. MIOTLOWSKI, M. J. SEONG, H. ALAWADHI, AND A. K. RAMDAS, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1552 (2000).
- [89] Z. LILIENTAL-WEBER, R. DOS REIS, A. LEVANDER, K.M. YU, W. WALUKIEWICZ, S.V. NOVIKOV, C.T. FOXON, *Solid State Phenomena* **186**, p 74-77(2012).
- [90] WILLIAM PAUL, J.H. CHENT, E.Z. LIU, A.E. WETSEL, P. WICKBOLDT, *J. of Non-Crystalline Solids* **164-166**, 1-10 (1993).
- [91] QI WANG, HOMER ANTONIADIS, E. A. SCHIFF, *Phys. Rev. B* **47**, 9435 (1993)
- [92] P. BARUCH, A. DE VOS, P.T. LANDSBERG, J.E. PARROTT, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **36**, 201-222 (1995).
- [93] R. A. STREET, K. WINER, *Phys. Rev. B* **40**, 6236 (1989).
- [94] J. ROBERTSON, *Phys. Rev. B* **33**, 4399 (1986).
- [95] P. STUMM, D. A. DRABOLD, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 677 (1997).
- [96] DEARNALEY, G.; FREEMAN, J. H.; NELSON, R. S.; STEPHEN, J. Ion Implantation. Amsterdam: North-Holland, 1973. (Defects in Crystalline Solids, v.8).

- [97] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press, 1978.
- [98] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. The Stopping and Range of Ions in Solids. Oxford: Pergamon, 1985. v. 1.
- [99] LINDNER, J. K. N.; REIBER, W.; STRITZKER, B. Silicon Carbide, III-Nitrides and Related Material. Zurich: Trans Tech Publications, 1997. p. 215-218. (Material Science Forum, v. 264/268).
- [100] LINDNER, J. K. N.; FROHNWIESER, A.; RAUSCHENBACH, B.; STRITZKER, B. Beam-Solid Interactions for Materials Synthesis and Characterization. Pittsburgh: Materials Research Society, 1995. p. 171-176. (Materials Research Society Symposium Proceedings, v. 354).
- [101] F. Priolo, E. Rimini, *Materials Science Reports* **5**, No. 6, pp. 319-379 (1990).
- [102] L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **9**, 344 (1985)
- [103] M. Mayer, *SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA*, Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings **475**, p. 541 (1999)
- [104] JOSEPH R. TESMER, MICHAEL ANTHONY NASTASI, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis: Materials Research Society Handbook*. Materials Research Society; (1995).
- [105] Jaques Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (2010).
- [106] J.J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. London (1967).
- [107] Y.P. Varshni, *Physica* **34**, (1), p.149-154 (1967)
- [108] EDINGTON, J.W.; PHILIPS, N.V. *Practical Electron Microscopy in Materials Science*. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1976.

- [109] WILLIAMS, D. B.; BARRY-CARTER, C. *Transmission Electron Microscopy*. New York: Plenum, 1999.
- [110] REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- [111] PENNYCOOK, S. J.; NELLIST, P. D. *Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis*. Springer, 2011
- [112] Z. ZHOU, C. UHER, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 023901 (2005);
- [113] JENKINS M. L; KIRK M. A, *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*, Institute of Physics Publishing, London (2001).
- [114] E. E. GRUBER, *J. Appl. Phys.* **38**, 243 (1967)
- [115] G. W. GREENWOOD, A. BOLTAX, *J. Nucl. Mater.* **5**, 234 (1962).
- [116] R. M. S. DOS REIS, R. L. MALTEZ, E. C. MOREIRA, Y. P. DIAS, H. BOUDINOV *Appl. Surf. Sci.* **258**, 7395 (2012)
- [117] S. DHARA, A. DATTA, C. T. WU, Z. H. LAN, K. H. CHEN *et al. Appl. Phys. Lett.* **84**, 3486 (2004);
- [118] M. A. RESHCHIKOV, F. SHAHEDIPOUR, R. Y. KOROTKOV, B. W. WESSELS, M. P. ULMER, *J. Appl. Phys.* **87**, 3351 (2000);
- [119] A. V. ANDRIANOV *et al. Semicond. Sci. Technol.* **18**, 997 (2003)
- [120] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **43** (6), 3161 (1991).
- [121] VAN DER PAUW, L. J. *Philips Research Reports* **13**: 1-9 (1958).
- [122] NIZAM AHMAD, *J. Appl. Phys.* **61**, 1905 (1987)
- [123] F. MIRELES E S. E. ULLOA, *Phys. Rev. B* **58**, 3879 (1998).

ANEXO I

Lista de Publicações do Autor:

Segue abaixo a lista de artigos publicados pelo autor:

- 1) **R. dos Reis**, C.Ophus, J. Jimenez, M. Snure, B. Gerard and Z. Liliental-Weber, Orientation patterned GaAs; Structural studies by transmission electron microscopy. *Appl Phys.Lett.***102**, 081905 (2013)
- 2) Z. Liliental-Weber, **R. dos Reis**, S. V. Novikov, K. M. Yu, A. X. Levander, O. D. Dubon, J. Wu, W. Walukiewicz, and C. T. Foxon, Microstructure of Mg doped GaNAs alloys. *Phys. Status Solidi C* **10**, No. 3, 453–456 (2013)
- 3) **dos Reis, R.M.S.** ; Maltez, R.L.; Moreira, E.C. ; Dias, Y.P. ; Boudinov, H. Raman and TEM characterization of high fluence C implanted nanometric Si on insulator. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 7395-7400 (2012).
- 4) Liliental-Weber, Z. ; **dos Reis, R.** ; Levander, A. X. ; Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. ; Novikov, S. V. ; Foxon, C. T. . Structural studies of GaN_{1-x}As_xand GaN_{1-x}Bi_x alloys for solar cell applications. *Physica Status Solidi. C, Current Topics in Solid State Physics*,v. **9**, p. 1586-1589, (2012)
- 5) Liliental-Weber, Zuzanna; **dos Reis, R.**; Levander, A.; Yu, K.M.; Walukiewicz, W.; Novikov, S.V.; Foxon, C.T.; Wurtzite- to Amorphous-to Cubic Phase Transition of GaN_{1-x}As_x Alloys with Increasing of Content. *Solid State Phenomena*, v. **186**, p. 74-77 (2012)
- 6)Liliental-Weber, Z. ; **dos Reis, R.** ; Levander, A.X. ; Yu, K.M. ; Walukiewicz, W.; Novikov, S.V. ; Foxon, C.T.; Microstructure of GaN_{1-x}Bi_x. *Journal of Electronic Materials*, v. **41**, p. 1/1543-186X-7 (2012).
- 7) Novikov, S. V. ; Yu, K. M. ; Levander, A. X. ; Liliental-Weber, Z. ; **dos Reis, R.**; Kent, A. J. ; Tseng, A. ; Dubon, O. D. ; Wu, J. ; Denlinger, J. ; Walukiewicz, W. ; Luckert, F. ; Edwards, P. R. ; Martin, R. W. ; Foxon, C. T. . Molecular beam epitaxy of GaN_{1-x}Bi_x alloys with high bismuth content. *Phys. Status Solidi A*, **209**:419–423 (2011)

- 8) Levander, A. X. ; Novikov, S. V. ; Liliental-Weber, Z. ; **dos Reis, R.** ; Dubon, O. D. ; Wu, J. ; Foxon, C. T. ; Yu, K. M. ; Walukiewicz, W. . Doping of GaN_{1-x}As_x with high As content. *Journal of Applied Physics*, **v. 110**, p. 093702 (2011)
- 9) Levander, Alejandro X. ; Novikov, Sergei V. ; Liliental-Weber, Zuzanna ; **dos Reis, Roberto** ; Denlinger, Jonathan D. ; Wu, Junqiao ; Dubon, Oscar D. ; Foxon, C.T. ; Yu, Kin M. ; Walukiewicz, Wladek . Growth and transport properties of p-type GaN_{1-x}Bi_x alloys. *Journal of Materials Research*, **v. 26**, p. 2887-2894 (2011)
- 10) **dos Reis, R.M.S.**; Maltez, R.L ; Boudinov, H. Structural Characterization of Si_{1-x}C_x Nanolayers Synthesized by C Implantation into SiO₂/Si. *ECS transactions*, **v. 39**, p. 95-101 (2011)
- 11) Dominguez, Christian Tolentino, Maltez, Rogério L., **dos Reis, Roberto M.S.**, de Melo, Luciana S. A., de Araújo, Cid B., Gomes, Anderson S. L. “Dependence of random laser emission on silver nanoparticle density in PMMA films containing rhodamine 6G”. *Journal of the Optical Society of America. B, Optical physics.* , **v. 28**, p.1118 (2011)
- 12) **dos Reis, RMS**, MALTEZ, R L, BOUDINOV, H Carbon redistribution in nanometric Si C layers upon ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(111). *Journal of Physics. D, Applied Physics* ,**v. 43**, p.395401 (2010)
- 13)**dos Reis, RMS**, Maltez, R.L., BOUDINOV, H. Ion beam synthesis of SiC by C implantation into SIMOX(111). *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms.* , **v. 267**, p.1281-1284 (2009)
- 14) Maltez, R.L, de Oliveira, R.M; **dos Reis, RMS**, Boudinov, H. Ion Beam Synthesis of Cubic-SiC Layer on Si(111) Substrate. *Journal of Applied Physics*.**v.100**, p.063504/1 - 063504/7 (2006).