



Universidade de Aveiro Departamento de Física
Ano 2013

**Sérgio Nuno Canteiro
de Magalhães**

**CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE
HETEROESTRUTURAS DE NITRETOS DO GRUPO III**



Sérgio Nuno Canteiro
de Magalhães

CARACTERIZAÇÃO E MODIFICAÇÃO DE HETEROESTRUTURAS DE NITRETOS DO GRUPO III

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Katharina Lorenz, Investigadora do Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear e da Professora Doutora Teresa Monteiro, Professora associada com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI:
PTDC/FIS/65233/2006, "*Ternary and quaternary nitride alloys for lattice matched heterostructures: Novel materials for high efficiency field effect transistors and optoelectronic devices*".
Apoio financeiro do projeto bilateral ITN (Portugal), CEA (França), GRICES/EGIDE: "*Rare earth doped GaN quantum dots for efficient light emitters*".
PTDC/CTM/100756/2008, "*Ion beam modification and neutron irradiation studies of wide bandgap semiconductor hetero – and nanostructures*".
Agradeço ainda ao Projeto estratégico: PEst – C/CTM/LA0025/2011

Apoio financeiro da FCT: BOLSA DE DOUTORAMENTO: SFRH/BD/FIS/44635/2008

o júri

presidente

Doutor José Carlos da Silva Neves, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro, Portugal

Doutora Maria Margarida Ramalho Ribeiro da Costa, Professora Catedrática da Universidade de Coimbra, Portugal

Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta, Professor Associado com Agregação da Universidade do Minho, Portugal

Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro, Portugal (Coorientadora)

Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves, Investigador Principal do Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro, Portugal

Doutor João Pedro Esteves de Araújo, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal

Doutora Katharina Lorenz, Investigadora no Campus Tecnológico e Nuclear do Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal (Orientadora)

agradecimentos

Não posso deixar de exprimir os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que, de forma direta ou indireta, contribuíram para este trabalho de investigação. Nomeadamente, quero deixar uma palavra de gratidão às minhas supervisoras, a Dr^a Katharina Lorenz da Unidade de Física e Aceleradores do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) e a Professora Dr^a Teresa Monteiro do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (UA). Agradeço a sua disponibilidade pessoal, confiança, entusiasmo, oportunidades oferecidas durante este trabalho e a sua ajuda preciosa na interpretação dos resultados experimentais. A nível institucional, gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento concedida (SFRH/BD/FIS/44635/2008), ao Instituto Tecnológico e Nuclear/Instituto Superior Técnico e ao polo de Aveiro do Laboratório Associado da Universidade de Aveiro (UA) e à UA.

O trabalho subjacente a esta tese de doutoramento contém contribuições de vários investigadores que demonstraram interesse genuíno em colaborar, trocar conhecimentos e contribuir para o desenvolvimento científico nesta área. Destas pessoas destaco, algumas, sem ordem de preferência, cujo contributo considero essencial; o Prof. Dr. Ian Watson (Institute of Photonics, University of Strathclyde, Glasgow, Escócia, Reino Unido), o Dr. H. P. D. Schenk (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications (CHREA-CNRS), Valbonne, França), Dr. T. C. Sadler, Prof. Dr. R. A. Oliver (Department of Materials Science and Engineering da Universidade de Cambridge, Cambridge, Inglaterra, Reino Unido), Dr. B. Daudin, Dr. V. Fellmann e B. Amstatt (Dépt. de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA/CNRS Group, Nanophysique, et Semiconducteurs e CEA-CNRS, Institut Nanosciences et Cryogénie, Grenoble, França) pelo crescimento das amostras analisadas nesta tese. Ao Dr. P. Vennéguès (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications (CHREA-CNRS), Valbonne, França) pelas imagens de TEM das amostras analisadas. Ao Dr. Eduardo Alves, do ITN, pelo apoio constante, discussão dos resultados, motivação e entusiasmo acerca do meu trabalho. Ao Dr. Nuno Barradas e Dr. Rui Silva (ITN) pelo contributo muito importante na interpretação dos resultados de RBS. Ao Sr. Jorge Rocha pela implantação das amostras e à Sr^a Filomena Batista, técnicos do ITN, nas suas constantes preocupações em manter o acelerador Van der Graaff em condições próximas das ideais para execução das medidas e na sua ajuda preciosa nas circunstâncias experimentais e de equipamento. Ao Dr. Nuno Franco (ITN), cujo contributo foi fundamental na área de difração e reflexão de raios-X. Ao Dr. Frans Munnik (Forschungszentrum Dresden Rossendorf, Dresden, Alemanha), pelas medidas de ERDA. Ao Dr. Sérgio Pereira (CICECO, laboratório associado da UA) pelas medidas de AFM. À Dr^a Len Theng (University of Strathclyde, Glasgow, Escócia, Reino Unido), pelas medidas de SEM. À Dr. H. Okuno-Vila (Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA, Grenoble, França), à Dr^a. C. Bougerol (Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA, Grenoble, França) pelas imagens de TEM/HAADF). À Dr^a Vanya Darakchieva do Departamento de Física, Química e Biologia da Universidade de Linköping na Suécia pela ajuda preciosa na discussão dos resultados. Ao colega e amigo Marco Peres da UA pelas medidas de fotoluminescência, excitação da fotoluminescência e discussão dos resultados estruturais e óticos. À Professora Dr^a Rosário Correia da UA, na preciosa discussão dos resultados experimentais.

A nível pessoal, gostaria de agradecer aos meus pais, irmã e sobrinha, Joaquim Sérgio Magalhães, Jacinta Iria Magalhães, Cláudia Susana Magalhães e Beatriz Magalhães Alegria, que desde sempre prestaram um apoio incondicional e motivação para a realização deste trabalho. Aos colegas e amigos do ITN, Maria Fialho, Bruno Nunes, Dr^a Marta Dias, Catarina Ramos, Dr. Pedro Felix, Joana Lancastre, Joana Sousa, Bruna Batista, Sérgio Miranda, Norberto Catarino, Dr. Andrés Redondo, Cristiana Franco, Vânia Dores, Ângelo Costa e, da UA, Cátia Pinho, Vítor Ribeiro, Márcio Oliveira, Sónia Pinho, Catarina Moreirinha, Sara Rodrigues do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, Portugal, e ainda à Marzena Prus da Universidade Técnica de Varsóvia, Polónia.

O meu obrigado também para todas as pessoas que me acompanharam de várias formas e cujo contributo não é aqui destacado.

palavras-chave

Nitretos do grupo III, lei de Vegard, AlInN, AlGaN, defeitos em cristais, pontos quânticos, super-rede, difração de raios-X, retrodispersão de Rutherford, canalização iônica, implantação iões terras raras, fotoluminescência.

resumo

Os nitretos binários semicondutores do grupo III, e respetivos compostos, são vastamente estudados devido à sua possível aplicabilidade em dispositivos optoeletrónicos, tais como díodos emissores de luz (LEDs) e LASERs, assim como dispositivos para a eletrónica de elevadas temperatura, potência e frequência. Enquanto se concretizou a comercialização na última década de LEDs e LASERs recorrendo ao ternário $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, estudos das propriedades fundamentais estruturais e óticas, assim como de técnicas de processamento no desenvolvimento de novas aplicações de outros ternários do grupo III-N encontram-se na sua fase inicial.

Esta tese apresenta a investigação experimental de filmes finos epitaxiais de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ e o estudo do recozimento e implantação de super-redes (SL) compostas por pontos quânticos de GaN (QD) envolvidos por camadas de AlN.

Apesar do hiato energético do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ poder variar entre os 0,7 eV e os 6,2 eV e, por isso, numa gama, consideravelmente superior à dos ternários $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ e $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$, o primeiro é o menos estudado devido a dificuldades no crescimento de filmes com elevada qualidade cristalina. É efetuada, nesta tese, uma caracterização estrutural e composicional de filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ usando técnicas de raios-X, feixe de iões e de microscopia. Mostra-se que o $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ pode ser crescido com elevada qualidade cristalina quando a epitaxia do crescimento se aproxima da condição de rede combinada do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e da camada tampão (GaN ou $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$), isto é, com conteúdo de InN de ~18%, quando crescido sobre uma camada de GaN. Quando o conteúdo de InN é inferior/superior à condição de rede combinada, fenómenos de relaxação de tensão e deterioração do cristal tais como o aumento da rugosidade de superfície prejudicam a qualidade cristalina do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Observou-se que a qualidade dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ depende fortemente da qualidade cristalina da camada tampão e, em particular, da sua morfologia e densidade de deslocações. Verificou-se que, dentro da exatidão experimental, os parâmetros de rede do ternário seguem a lei empírica de Vegard, ou seja, variam linearmente com o conteúdo de InN. Contudo, em algumas amostras, a composição determinada via espectrometria de retrodispersão de Rutherford e difração e raios-X mostra valores discrepantes. Esta discrepância pode ser atribuída a defeitos ou impurezas capazes de alterar os parâmetros de rede do ternário.

No que diz respeito às SL dos QD e camadas de AlN, estudos de recozimento mostraram elevada estabilidade térmica dos QD de GaN quando estes se encontram inseridos numa matriz de AlN. Por implantação iónica, incorporou-se európio nestas estruturas e, promoveu-se a ativação ótica dos iões de Eu^{3+} através de tratamentos térmicos. Foram investigados os efeitos da intermistura e da relaxação da tensão ocorridos durante o recozimento e implantação nas propriedades estruturais e óticas. Verificou-se que para fluências elevadas os defeitos gerados por implantação são de difícil remoção. Contudo, a implantação com baixa fluência de Eu, seguida de tratamento térmico, promove uma elevada eficiência e estabilidade térmica da emissão vermelha do ião lantanídeo incorporado nos QD de GaN. Estes resultados são, particularmente relevantes, pois, na região espectral indicada, a eficiência quântica dos LEDs convencionais de InGaN é baixa.

keywords

Group III Nitrides, Vegard's rule, AlInN, AlGaN, defects in crystals, quantum dots, superlattice, photoluminescence, X-ray diffraction, Rutherford backscattering, ion channelling, rare earth ions implantation.

abstract

Group-III nitride semiconductors, AlN, GaN, InN and their alloys, are widely studied due to their applications in optoelectronic devices, such as light emitting diodes (LEDs) and lasers, as well as high temperature, high power and high frequency electronics. While the InGaN-based blue LED and laser were successfully commercialized during the last decade, other III-N alloys and structures are still in an early stage of investigation and fundamental knowledge on structural and optical properties as well as on processing techniques is essential for the development of novel applications.

This thesis presents an experimental investigation of epitaxial $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ films grown on GaN and $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ buffer layers as well as annealing and implantation studies of GaN quantum dot (QD) /AlN spacer layer superlattices (SL).

Although AlInN allows band gap engineering from 0.7 eV to 6.2 eV, a considerably wider range than for $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ and $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ compounds, it is the least studied of all III-N ternaries due to the difficulties in growing high quality layers. In this thesis an exhaustive structural and compositional characterization of AlInN thin films grown on GaN and AlGaN buffer layers is presented using X-ray and ion beam techniques as well as microscopy. It is shown that AlInN can be grown with high crystal quality when epitaxy is performed close to the lattice-match conditions with the buffer layer (i.e. with x close to $\sim 18\%$ for growth on GaN) while strain relaxation and deterioration of crystal quality sets in for layers grown with higher or lower InN contents. It was found that the AlInN film quality depends critically on the quality of the buffer layer, in particular its morphology and density of threading dislocation. Within the experimental accuracy and in the studied compositional range, the lattice parameters of the ternary were shown to follow Vegard's rule (i.e. they vary linearly with the InN content). However, in some samples the compositions determined by Rutherford Backscattering Spectrometry and X-ray diffraction show discrepancies. This fact, which was interpreted as an indication for a deviation from Vegard's rule in early publication, is attributed to defects or impurities which alter the lattice parameters of the alloy.

In the case of GaN QD/AlN SL, annealing studies showed the high thermal stability of the GaN QDs when inserted into an AlN matrix. Europium was incorporated into these structures by ion implantation and thermal annealing promoted the optical activation of the Eu^{3+} ions. The effects of intermixing and strain relaxation during annealing and implantation on optical and structural properties of the SL were investigated. Although implantation defects are difficult to remove for high fluences, low fluence implantation yielded effective and temperature stable red emission from Eu incorporated in GaN QDs. These results are particularly important in view of the low quantum efficiency of conventional InGaN LEDs emitting in this spectral region.

Lista de acrónimos

ADC	Conversor analógico-digital
AFM	Microscopia de força atômica
DFT	Teoria funcional da densidade
ELOG	Crescimento sobre epitaxia lateral
ERDA	Espetrometria de recuo elástico
FWHM	Largura a meia altura
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark-Field Scanning
HCP	Empacotamento hexagonal compacto
HVPE	<i>Híbrido Vapour Phase Epitaxy</i>
IBM	Câmara de RBS
LASER	Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação
LED	Díodo emissor de luz
LM	Condição de compatibilidade de redes
MBE	Epitaxia por feixe molecular
MC	Monocamadas
MOCVD	Deposição química de organo-metálicos vaporizados
MOVPE	Epitaxia por organo-metálicos vaporizados
NDF	Nuno Data Furnace
PL	Fotoluminescência
PLE	Excitação da fotoluminescência
p-i-n	Transístor de efeito de campo
p-i-p	Detetor de barreira de superfície
Pv	Pressão de vapor
PV	Pseudo-Voigt
QC	Confinamento quântico
QCSE	Confinamento quântico de efeito de Stark
QD	Pontos quânticos de GaN
RBS/C	Espetrometria de retrodispersão de Rutherford/canalização iónica
RC	Rocking curves
RMN	Sonda de ressonância magnética
ROIs	Regiões de interesse
RSM	Mapa do espaço recíproco
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SL	Super-rede
SK	Crescimento pelo método de Stranski-Krastanow
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão

TMA ou TMAI

TMI ou TMIIn

UV

XRD

XRR

Trimetil alumínio

Trimetil índio

Ultravioleta

Difração de raios-X

Reflexão de raios-X

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

I.1	Nitreto do grupo-III	2
I.2	Propriedades físicas dos compostos III-N	6
I.3	Especificação dos tópicos estudados nesta tese	8
I.3.1	Filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$	8
I.3.2	Implantação de íons terras raras em super-redes de pontos quânticos de GaN envolvidos em camadas de AlN	12

CAPÍTULO II: DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA NOMINAL DAS AMOSTRAS, TÉCNICAS USADAS NO SEU CRESCIMENTO E CONDIÇÕES DE IMPLANTAÇÃO E DE RECOZIMENTO

II.1	Introdução	16
II.2	Descrição das amostras com camadas planares	16
II.2.1	Amostras estudadas nos capítulos V e VI	16
II.2.2	Caso particular das amostras estudadas no capítulo VI	18
II.2.3	Descrição sucinta da técnica de crescimento MOCVD	19
II.3	Descrição das amostras compostas por pontos quânticos	20
II.3.1	Amostras estudadas no capítulo VII	20
II.3.2	Técnica de crescimento	22
II.3.2.1	Epitaxia por feixe molecular (MBE)	22
II.3.2.2	Método de crescimento de Stranski-Krastanow	23
II.3.3	Condições de recozimento e implantação das amostras estudadas no capítulo VII	24

CAPÍTULO III: DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO DAS GRANDEZAS FÍSICAS ENVOLVIDAS

III.1	Introdução	26
III.2	Resumo	26
III.3	Técnicas experimentais	27
III.3.1	Técnicas experimentais usando raios-X	27
III.3.1.1	Difração de raios-X	28
III.3.1.2	Reflexão de raios-X	59
III.3.2	Técnicas experimentais usando feixes de iões	62
III.3.2.1	Retrodispersão de Rutherford	62
III.3.2.2	Canalização iônica	71
III.3.2.3	Análise das partículas recolhidas após interação elástica nuclear (ERDA)	76
III.3.2.4	Implantação iônica	77
III.3.3	Técnica de microscopia de força atômica	78
III.3.4	Técnica de microscopia eletrônica de varrimento	80
III.3.5	Técnica de microscopia eletrônica de transmissão	81
III.3.6	Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência	83

CAPÍTULO IV: DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE $Al_{1-x}In_xN$ CRESCIDOS SOBRE CAMADAS TAMPÃO DE GaN USANDO A TÉCNICA DE RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD

IV.	Determinação da composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas espessas de GaN	86
IV.1	Introdução	86
IV.2	Interpretação de um espectro obtido numa direção aleatória de um filme fino de $Al_{0,86}In_{0,16}N$ crescido sobre uma camada tampão de GaN	87
IV.2.1	Subtração do fundo do In	91
IV.2.2	Subtração do fundo do Al	92
IV.3	Parâmetros que influenciam a determinação do conteúdo de InN	96
IV.3.1	Influência dos parâmetros experimentais na determinação do conteúdo de InN usando a análise manual	96
IV.3.1.1	Influência do ângulo de incidência	96
IV.3.1.2	Influência da energia do feixe incidente	97
IV.3.1.3	Influência da resolução do detetor	99
IV.3.1.4	Efeito do <i>pile-up</i>	100
IV.3.1.5	Efeito da estatística no ajuste do sinal do Ga	101
IV.3.2	Influência dos parâmetros relacionados com o material estudado no conteúdo de InN derivado a partir da análise manual	103
IV.3.2.1	Efeito da espessura do composto	103
IV.3.2.2	Efeito da composição do composto	104
IV.3.2.3	Efeito da espessura da camada tampão de GaN	105
IV.3.3	Efeito da canalização planar	106
IV.4	Conclusões	109

CAPÍTULO V: ESTUDO DE FILMES DE $Al_{1-x}In_xN$ CRESCIDOS SOBRE CAMADAS TAMPÃO DE GaN E SUBSTRATOS DE SAFIRA-C

V.1	Objetivo	110
V.2	Introdução	110
V.3	Resultados experimentais e discussão	113
	V.3.1 Análise da composição	113
	V.3.1.1 Análise composicional em determinado ponto da amostra	113
	V.3.1.2 Efeito das impurezas na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)	120
	V.3.1.3 Efeito da homogeneidade da composição lateral	123
	V.3.2 Estudo da aplicabilidade da lei de Vegard no sistema $Al_{1-x}In_xN$	126
	V.3.2.1 Discussão da validade da lei de Vegard e das discrepâncias entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)	126
	V.3.2.1.1 Incerteza da fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD	127
	V.3.2.1.2 Efeito da espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra mais espessa (S5) na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)	134
	V.3.2.1.3 Efeito das espessuras dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)	135
	V.3.3 Análise dos estados de tensão	136
	V.3.4 Descrição da qualidade cristalina dos filmes de crescidos sobre camadas tampão de GaN	143
V.4	Conclusões	155

CAPÍTULO VI: ESTUDO DE FILMES DE $Al_{1-x}In_xN$ CRESCIDOS SOBRE CAMADAS TAMPÃO DE $Al_{1-y}Ga_yN$ ($0,69 < y < 1$) E SUBSTRATOS DE SAFIRA-C

VI.1	Objetivo	158
VI.2	Resumo	158
VI.3	Resultados e discussão	159
VI.3.1	Análise da composição	159
VI.3.2	Qualidade cristalina	167
VI.3.3	Morfologia	182
VI.3.4	Análise dos estados de tensão	186
VI.4	Correlação das propriedades estruturais e morfológicas	188
VI.5	Conclusões	190

CAPÍTULO VII: ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS DE GaN EM CAMADAS DE AlN VIRGENS, RECOZIDAS E IMPLANTADAS COM Eu

VII.1	Objetivo	192
VII.2	Resultados experimentais	192
VII.2.1	Estudo estrutural das amostras virgens	192
VII.2.2	Estudo do recozimento das amostras e da estabilidade térmica	200
VII.3	Estudo da implantação das amostras	209
VII.4	Conclusões	226

CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES FINAIS E ALGUMAS SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

VIII.1	Conclusões finais	228
VIII.2	Sugestões de trabalho futuro	232

ANEXOS

ANEXO I	Otimização das medidas de raios-X	236
ANEXO II	Determinação dos parâmetros de rede via método de Bond	246
ANEXO III	Parâmetros de rede a partir de mapas do espaço recíproco	251
ANEXO IV	Análise de defeitos via difração de raios-X	255
ANEXO V	Conversão canal-energia de um espectro de RBS	257
ANEXO VI	Determinação da fração molar, x , em filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN	260
ANEXO VII	Representação e manipulação da representação de varrimentos angulares	264
ANEXO VIII	Manipulação de espectros de RBS/C e determinação do rendimento mínimo	270

Capítulo I

Introdução

I.1 Nitretos do grupo-III

Os semicondutores com hiato de energia direto para os quais, num diagrama de energia em função do vetor de onda, os extremos das bandas de valência e condução ocorrem no mesmo ponto da 1ª zona de Brillouin, são fortes candidatos para a criação e desenvolvimento de dispositivos optoelectrónicos tais como díodos emissores de luz (LED), e amplificadores de luz através do princípio de emissão estimulada de radiação (LASER) [Gil98,Nak97,Ste04,Mor08, Dau97,Gog03]. O motivo prende-se com o facto da probabilidade de recombinação radiativa ser elevada uma vez que o eletrão e o buraco podem recombinar e emitir luz diretamente sem a necessidade de criação ou aniquilação de fonões. Este é o caso que se observa nos semicondutores compostos binários do grupo III-N, que cristalizam preferencialmente na estrutura hexagonal modificada da wurtzite, em que os elementos do grupo III correspondem ao índio, gálio e alumínio (In, Ga, Al). Para além disso, a possibilidade de crescer epitaxialmente filmes finos de ternários $Al_{1-x}In_xN$, $Al_{1-y}Ga_yN$ e $In_{1-y}Ga_yN$, e de quaternários $Al_yIn_xGa_{1-x-y}N$ abre a possibilidade de manipular o hiato de energia entre os $\approx 0,7$ eV, correspondente ao hiato do binário InN [Dav03] e o elevado hiato de energia de $\approx 6,2$ eV do AlN [Str92], e, de fabricar as heteroestruturas necessárias para a produção de LEDs e lasers. Particularmente, existem já dispositivos desenvolvidos com base nos ternários $Al_{1-y}Ga_yN$ [Mis,Pip07,Kne06,Lu09,Chu10] ou $In_{1-y}Ga_yN$ [Nak96,Yan11,Mat11,San11,Fri12] que operam em diversas energias e que se encontram disponíveis no mercado. A figura I.1 mostra o hiato de energia dos binários AlN, GaN e InN representado em função dos parâmetros de rede no plano, ou seja, o parâmetro de rede a . Os valores aproximados dos hiatos de energia e dos parâmetros de rede a dos compostos ternários sintetizados a partir dos binários encontram-se, igualmente, representados pelas linhas contínuas da figura I.1.

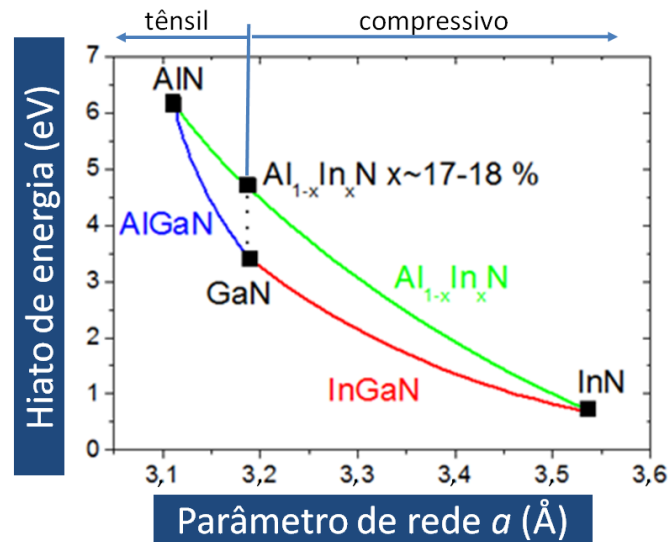


Figura I.1: Hiato de energia em função do parâmetro de rede a dos binários AlN, GaN e InN. As linhas indicam, esquematicamente, os valores aproximados dos hiatos de energia dos compostos ternários em função do seu parâmetro de rede.

Como exemplo, pretendendo-se obter o hiato de energia e o parâmetro de rede a do composto ternário $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, basta seguir a linha verde da figura I.1.

LEDs e lasers baseados no ternário InGaIn, emitindo na região UV e azul, encontram-se, como mencionado anteriormente, entre os dispositivos fotônicos mais comercializados nos últimos anos [Nak97]. Para além destes, os compostos III-N de elevado hiato energético (sobretudo GaN e $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$) encontram aplicações em dispositivos eletrônicos de alta temperatura, alta potência e alta frequência [Gil98]. No entanto, ainda existem vários problemas que limitam a comercialização de dispositivos baseados nos compostos III-N, entre os quais se destacam:

- A elevada densidade de deslocações causada pelo crescimento heteroepitaxial de filmes em substratos com parâmetros de redes não adaptados, como por exemplo o caso de filmes crescidos em SiC e Al_2O_3 [Hin00,Bro00,Kan01,Met98,Mor09].
- A dificuldade de crescer compostos com elevada fração molar de InN e com boa qualidade cristalina consequência da imiscibilidade devido às diferenças térmicas no crescimento e do raio iónico dos binários AlN, GaN e InN [Bay99,She12,Jin02].
- Os campos elétricos significativos em poços quânticos causados pela polarização espontânea e piezoelétrica. Estes campos de polarização causam a separação espacial dos eletrões e buracos conduzindo a uma diminuição significativa da probabilidade de transição radiativa bem como um

desvio da emissão para maiores comprimentos de onda. Este efeito de Stark faz-se sentir de forma apreciável em compostos com alto teor de InN [Lee11].

- Efeitos de tensão nas heteroestruturas (sobretudo em InGaN e AlInN com elevado teor de InN bem como em AlGaIn e AlInN com alto teor de AlN) cuja relaxação pode causar uma deterioração da qualidade cristalina (formação de deslocações, aumento da rugosidade, fissuras, etc.) [Sad09].

Os problemas mencionados acima constituem as principais razões por que, até hoje, a eficiência de LEDs e lasers baseados nos nitretos é ainda baixa na gama do verde e vermelho. Uma forma alternativa de desenvolver dispositivos emissores de luz que abranjam a gama espectral indicada (azul, verde e vermelho), e, à base de um único sistema de materiais, relaciona-se com a introdução deliberada de impurezas na rede destes semicondutores III-N, entre os quais se destacam, pela sua importância, os iões lantanídeos (frequentemente designados por iões terras raras). As referências [Ste07] e [Nis09] descrevem a observação à temperatura ambiente, de linhas de emissão intensas, nas cores vermelho, verde, e azul, através de dopagem durante o crescimento (*in-situ*) em semicondutores do grupo III-N. Também a dopagem de GaN *ex-situ*, por implantação iónica, foi utilizada com sucesso para a incorporação de iões terras raras opticamente ativos em GaN e outros compostos III-N [Lor10c]. As linhas de emissão correspondem às transições intrainiônicas de iões terras raras trivalentes, nomeadamente Pr^{3+} e Eu^{3+} (vermelho), Er^{3+} e Tb^{3+} (verde) e Tm^{3+} (azul) que apresentam distintos diagramas de energia consoante a correspondente configuração eletrónica, $4f^n$. A separação energética entre os diferentes multipletos $^{2S+1}L_J$, é assim dependente do ião dopante e, conseqüentemente, também o são as energias das diferentes transições óticas (como se ilustra da figura I.2 para o caso das recombinações intrainiônicas selecionadas dos iões Gd^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} e Pr^{3+} quando incorporados nas matrizes III-N). Assim, a sintonização do comprimento de onda de emissão pode então ser efetuada com base na escolha adequada do ião dopante e da matriz hospedeira. Por exemplo, a dopagem intencional com Eu conduz, tipicamente, à observação de transições óticas na região vermelha do espectro eletromagnético, com máximo de intensidade, sensivelmente aos 620 nm. A figura I.2 compara os hiatos de energia dos compostos III-N com a energia das transições relacionadas com os iões terras raras.

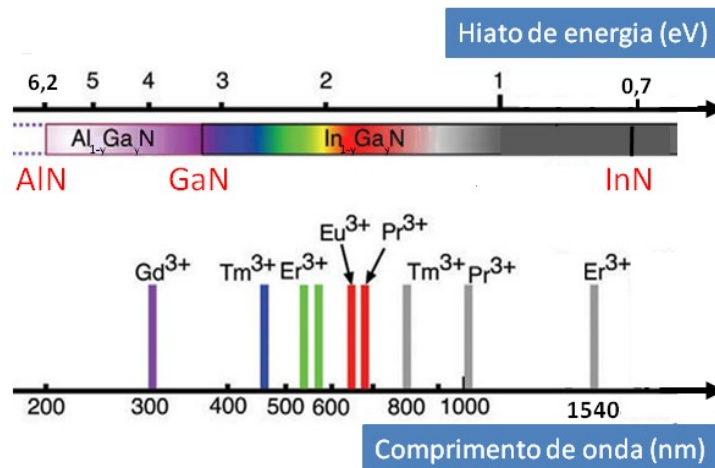


Figura I.2: Hiatos de energia de semicondutores binários e ternários III-N e localizações energéticas de transições óticas relevantes de alguns íons terras raras (adaptada de [Str07]).

As duas formas alternativas de desenvolvimento de dispositivos fotônicos, descritas em cima, provam a elevada potencialidade dos nitretos semicondutores na área da optoelectrónica. Qualquer das abordagens mencionadas requer um estudo e análise sistemática dos materiais envolvidos, que permita otimizar a eficiência dos dispositivos eletro-óticos. As características indicadas nos parágrafos anteriores sugerem que seja expectável uma relação entre a qualidade cristalina dos nitretos e a eficiência quântica dos dispositivos atendendo a que a presença de defeitos degrada o desempenho e durabilidade dos dispositivos optoelectrónicos. É, portanto, necessário estudar as propriedades estruturais destes sistemas de nitretos, por forma a perceber a origem dos defeitos que os caracterizam na perspectiva de otimizar a sua qualidade cristalina, e, logo, a eficiência da recombinação.

Nesta tese estudaram-se dois sistemas de materiais III-N diferentes. Por conseguinte, esta tese está dividida em duas secções: a primeira, e maioritária, descreve as propriedades estruturais e composicionais de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$ num regime perto do ajuste perfeito de rede com as camadas de tampão¹. A segunda tem o objetivo de explorar as propriedades estruturais e óticas de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN e a sua dopagem com Eu. As secções seguintes fornecem, após um pequeno

¹ O $Al_{1-x}In_xN$ com uma fração molar de InN de $\approx 17-18\%$ tem o mesmo parâmetro de rede a que o GaN (vide figura I.1) e assim apresenta um ajuste perfeito da sua rede com a camada tampão, crescendo, por isso, sem quaisquer tensões.

resumo de algumas propriedades relevantes dos compostos III-N, uma descrição concisa do estado de arte nestas áreas e do enquadramento do trabalho desenvolvido neste cenário.

I.2 Propriedades físicas dos compostos III-N

Como referido em I.1, os nitretos do grupo-III cristalizam, preferencialmente, na estrutura cristalina hexagonal modificada da wurtzite. Esta estrutura consiste em duas redes hexagonais interpenetradas, uma com N e uma outra com o elemento do grupo III, que são deslocados ao longo do eixo-c. É caracterizada por possuir 4 átomos por célula primitiva, isto é, 2 de elementos do grupo III localizados, por exemplo, nas coordenadas $(0,0,0)$ e $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ e 2 átomos de azoto nas coordenadas $(0,0,\frac{3}{8})$ e $(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{7}{8})$ [Ham01].

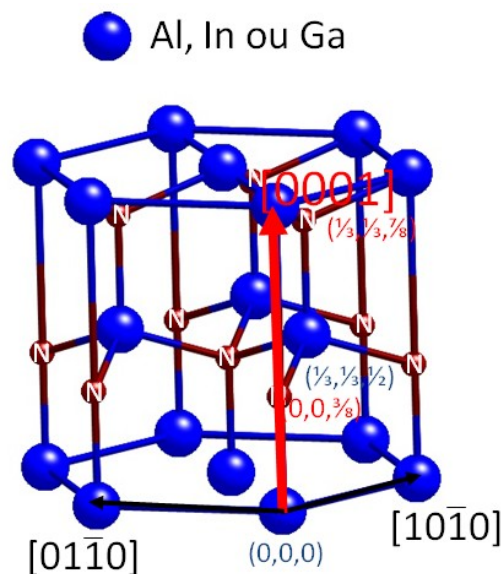


Figura I.3: Representação esquemática da estrutura da wurtzite (adaptada de [Ham01]).

A ligação entre cada átomo de Al, In ou Ga com o átomo vizinho de N é uma ligação tetraédrica. No âmbito do trabalho apresentado ao longo desta tese, analisaram-se filmes ternários e heteroestruturas quânticas compostas por binários de nitretos semicondutores, respetivamente, orientados segundo a direção $[0001]$ da rede cristalina da wurtzite. Porém, refira-se que os binários AlN, GaN e InN podem cristalizar, igualmente, na fase metastável da blenda de zinco [Kua05,Nov08,Sch06].

As características estruturais nominais das diversas amostras estudadas nesta tese, as técnicas de crescimento MOCVD, do inglês, *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*, e, MBE, *Molecular*

Beam Epitaxy, juntamente com o modo de crescimento de Stranski-Krastanow (SK) e as condições experimentais de implantação são descritas no capítulo II.

As propriedades físicas dos binários III-N mais importantes para esta tese tais como o hiato energético, os parâmetros de rede relaxados, os coeficientes de rigidez e as massas volúmicas, são resumidas na tabela I.1.

Um dos grandes problemas no crescimento das estruturas ternárias compostas por nitretos reside na grande diferença nos parâmetros de rede e dos coeficientes expansão térmica dos três binários que compõem os ternários, i. e, AlN [Tan97,Pas03], GaN [Yam99,Wri97] e InN [Pas03,She79]. Os valores dos parâmetros de rede dos binários e respetivos coeficientes de rigidez correspondem aos valores atualmente mais aceites pela comunidade científica. No caso do binário InN, optou-se por usar o parâmetro de rede de um pó devido ao típico estado de tensão (relaxado) de um material sintetizado sob a forma de um pó e ao facto de não existir ainda InN como material volúmico (monocristais), geralmente designado, em língua inglesa, por *bulk*.

Relativamente aos parâmetros de rede reais dos binários AlN e InN (nomeadamente no caso do InN) existe ainda alguma controvérsia e intenso debate na comunidade científica. É necessário mencionar que os coeficientes de rigidez dos binários reportados na literatura são também objeto de discussão pela comunidade científica [Mor09].

Binário	a_0 (Å)	c_0 (Å)	C_{13} (GPa)	C_{33} (GPa)	Massa volúmica (g/cm ³)	Hiato de energia (eV)
AlN	3,1110 [Tan97]	4,9800 [Tan97]	99 [Pas03]	389 [Pas03]	3,26 [Str92]	6,2 [Str92]
GaN	3,1896 [Yam99]	5,1855 [Yam99]	103 [Wri97]	405 [Wri97]	6,15 [Str92]	3,4 [Chow96]
InN	3,5377 [Pas03]	5,7037 [Pas03]	121 [She79]	182 [She79]	6,9 [Str92]	0,7 [Dav03]

Tabela I.1: Parâmetros de rede relaxados, coeficientes de rigidez, massas volúmicas e hiatos de energia (à temperatura ambiente) dos binários AlN, GaN e InN usados nesta tese.

A descrição, análise e comparação das propriedades de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$, respetivamente, são introduzidas e discutidas em capítulos subsequentes.

I.3. Especificação dos tópicos estudados nesta tese

I.3.1 Filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e $Al_{1-y}Ga_yN$

Apesar de apresentar a maior gama possível de sintonização do hiato energético, o ternário $Al_{1-x}In_xN$ é o ternário menos estudado entre os compostos III-N. Tal deve-se ao facto do crescimento deste composto com boa qualidade ser extremamente complicado. A elevada imiscibilidade do AlN e do InN e respetivas diferenças térmicas no crescimento resultam num crescimento complicado no carácter termodinâmico e cinético do ternário $Al_{1-x}In_xN$ [Mat97, Fer02, Hum07], já que, na deposição de $Al_{1-x}In_xN$, a incorporação dos átomos de In no composto é, essencialmente controlada pela temperatura de crescimento [Lor08a]. As elevadas temperaturas aumentam a probabilidade de desorção do In diminuindo a sua incorporação no filme. Contrariamente, a baixas temperaturas, a qualidade cristalina degrada e há um aumento de probabilidade de separações de fase [Fuj04]. Estes problemas são evidenciados quando se alude os típicos parâmetros de crescimento do InN e do AlN: camadas contendo In são normalmente crescidas através do recurso a baixas temperaturas (≤ 800 °C no caso do crescimento por MOCVD), enquanto o AlN é depositado a elevadas temperaturas (excedendo os 1000 °C no caso de crescimento por MOCVD). Por outro lado, a falta de uma elevada miscibilidade da solução sólida do composto ternário de $Al_{1-x}In_xN$, em praticamente toda a gama de composição do ternário ($0 < x < 0,9$), está também relacionada com a diferença dos raios iónicos e ionicidade dos respetivos binários [Dei05]. A elevada percentagem de InN tende a criar aglomerados de In metálico na superfície (particularmente em filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos por MBE) diminuindo a mobilidade dos portadores de carga. Os portadores de carga podem ficar confinados em regiões ricas em InN, o que pode, também, aumentar a eficiência da emissão de luz. A elevada rugosidade em ternários contendo uma elevada fração molar de InN, resultado dos mecanismos de relaxação de tensões biaxiais e, estes, originando uma elevada densidade de deslocações, e dos aglomerados de In na superfície, pode também influenciar, de forma negativa, as propriedades óticas dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$. Dificuldades semelhantes são mencionadas no

crescimento de $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ com fração molar de InN elevada [Oli07] mas são ainda agravados no caso do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

No entanto, quando se efetua o crescimento de um filme fino de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ com fração molar de InN compreendida entre os 17% e os 18%, de acordo com a lei de Vegard [Veg21], que interpola os parâmetros de rede do ternário a partir dos parâmetros de rede dos binários constituintes, o parâmetro de rede a do filme do composto ternário iguala o parâmetro de rede a do GaN abrindo a possibilidade de crescer uma heteroestrutura AlInN/GaN sem introduzir tensões. Este intervalo de frações molares de InN, que impõe um hiato de energia entre os $\approx 4,5$ eV e os ≈ 5 eV (correspondendo à região espectral do ultravioleta) está relacionado com a variação de parâmetros de rede a encontrados na literatura do binário GaN [Mor09]. Esta condição é designada por condição compatibilidade de rede do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e do GaN, ou do inglês, *lattice match condition* e encontra-se esquematizada na figura I.1. Um filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescido nesta condição é dito pseudomórfico com a camada tampão de GaN que o suporta e, ao mesmo tempo, está relaxado.

Espera-se que o crescimento perto desta “composição mágica” leve a uma diminuição da densidade de defeitos do filme (em particular de deslocamentos provocados pelo desajuste das redes). A condição de compatibilidade (e suas proximidades) de parâmetros de rede a do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão de GaN assume um papel relevante no desenvolvimento tecnológico, como se infere, por exemplo, do estudo das potencialidades de heteroestruturas compostas por camadas de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}/\text{GaN}$ no desenvolvimento de transistores de elevado desempenho [Dad04,Kat05,Gon06] e do desenvolvimento de espelhos de Bragg e micro-cavidades [But07]. Uma revisão exaustiva das características e potencialidades do composto ternário $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ é efetuada pelos autores da ref. [But07]. Nesta, enfatiza-se as potencialidades deste material no fabrico de LEDs, particularmente como camadas vedantes de portadores de carga. Complementarmente, para além dos dispositivos mencionados, os compostos semicondutores de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ assumem um papel relevante em diferentes técnicas de processamento, como por exemplo na remoção seletiva de superfície, [Wat08,Sim08], ou a implantação iónica [Lor08,Wan06], embora esta última esteja estudada de forma pouco exaustiva. Mencione-se ainda que variando a fração molar de InN do ternário, é possível desenvolver dispositivos com um determinado estado específico de tensão. A partir da figura I.1 verifica-se que, se o parâmetro de rede a de um cristal de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ relaxado for inferior ao parâmetro de rede a da camada tampão/substrato de GaN o filme ternário com esta composição encontrar-se-á sob um estado de tensão tênsil e assim sendo, relaxará diminuindo o seu

parâmetro de rede a . Por outro lado, ao crescer um filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ com um parâmetro de rede do cristal relaxado superior ao do GaN (quando crescido com uma fração molar superior a 17 - 18% de InN), o ternário irá relaxar aumentando o seu parâmetro de rede a e, por isso, encontrar-se-á sob um estado de tensão compressivo. Esta potencialidade, única no nitreto $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, fornece-lhe a capacidade de poder variar os estados de tensão entre tênsil e compressivo, dependendo do substrato onde foi depositado, variando apenas a sua composição. No caso do ternário $\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ crescido sobre uma camada de GaN, o ternário apenas poderá encontrar-se sobre um estado compressivo de tensão; contrariamente ao $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ crescido sobre o GaN, onde são, apenas possíveis, estados de tensão tênsil.

Tal situação introduz assim, uma dificuldade adicional na determinação da composição do ternário $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ que pode ser obtida a partir da lei de Vegard. Acresce ainda dizer que vários autores sugerem a ocorrência de desvio à lei de Vegard no sistema $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ [Lor06,Lio05,Dar08a,Dar08b,Lor10]. Na ref. [Lio05] foi proposto um modelo teórico, obtido a partir de primeiros princípios com recurso a DFT, do inglês, *Density Functional Theory*. Na ref. [Dar08a], também foi sugerida uma correção da lei de Vegard utilizando dimensões da super-célula maiores do que no caso precedente. Os filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ analisados na ref. [Dar08b] possuem frações molares de InN próximas da condição de rede combinada com o GaN, estando por isso, essencialmente relaxados. A mesma situação é encontrada na ref. [Lor06]. Os filmes analisados nestas referências foram crescidos por MOCVD, sobre camadas tampão de GaN e substratos de safira orientados segundo a direção [0001], e, ainda, por *Dual DC Reactive Magnetron Sputtering* [Sep07]. No entanto, não é proposto um desvio à lei de Vegard, para o sistema $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ de filmes crescidos sobre GaN, usando a técnica de MBE [Cub10]. Através do recurso a técnicas de feixe de iões, e em particular da técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS), que mede de forma absoluta o número de átomos por unidade de área, compara-se a fração molar de InN de filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN com o derivado a partir da técnica de difração de raios-X, que recorre à lei de Vegard [Lor06]. Por conseguinte, um dos objetivos desta tese é o estudo da validade da lei de Vegard para o sistema $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e, para tal, recorreu-se a um conjunto elevado de amostras crescidas em laboratórios diferentes. Todavia, apesar da elevada exatidão na quantificação na fração molar de InN obtido a partir da técnica de retrodispersão de Rutherford, é necessário estudar de forma absoluta a precisão das medidas. No capítulo III descrevem-se os princípios fundamentais das técnicas de caracterização das amostras descritas no capítulo II, e, no capítulo IV, demonstra-se um procedimento que permite derivar a fração molar de InN e respetiva incerteza recorrendo à

técnica de RBS. No capítulo V, para além de se descrever o estudo do desvio da lei de Vegard em filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN, exploram-se as propriedades estruturais e morfológicas desses filmes de interesse científico e tecnológico muito relevante, bem como os seus mecanismos de relaxação. Com o objetivo de se estudarem as deslocações nestes materiais, utilizaram-se as técnicas de difração de raios-X e de microscopia eletrónica de transmissão.

Como ficou implícito, a análise dos estados de tensão a que os filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ estão sujeitos, é fundamental para averiguar as propriedades estruturais desses filmes, além da interpretação de possíveis desvios à lei de Vegard. Elevados estados de tensão, podem conduzir ao efeito denominado por fissuras do inglês *cracking*, formação de deslocações, aumento da rugosidade e crescimento 3D, e, ainda, gradientes de composição devido, por exemplo, ao efeito denominado por “*compositional pulling*” [Per01]. Consequentemente exploram-se os defeitos estruturais usando medidas de difração de raios-X e a morfologia usando as técnicas de Microscopia de Força Atómica e Microscopia Eletrónica de Varrimento, ou do inglês, *Atomic Force Microscopy* e *Scanning Eletron Microscopy*, AFM e SEM, respetivamente.

A forma de aumentar o número de possíveis condições de compatibilidade de redes do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ com a sua camada tampão é crescer esse filme sobre um outro composto ternário. É o caso do crescimento do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ sobre o ternário $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, já que, para cada composição de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ irá existir uma condição de compatibilidade de rede com o composto $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Essa situação é ilustrada na figura I.1. O aumento do número de condições de compatibilidade de redes deve-se ao facto, de para cada y (fração molar de GaN), existe um x (fração molar de InN) que conduz à condição de compatibilidade de redes com as camadas tampão de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, exibindo, ao mesmo tempo, diferentes hiatos de energia e índices de refração. De facto, estas condições, *per si*, governam o interesse tecnológico destes materiais. No entanto, a qualidade cristalina de um nitreto ternário, além de partilhar a elevada densidade de deslocações existentes no binário GaN, pode ainda sofrer de separações de fase e/ou heterogeneidades de composição devido às diferenças térmicas no crescimento dos binários AlN e GaN.

Finalmente, a descrição, análise e comparação das propriedades de filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, respetivamente, são discutidas no capítulo VI.

I.3.2 Implantação de íons terras raras em super-redes de pontos quânticos de GaN envolvidos em camadas de AlN

Em estruturas de camadas planas dopadas com terras raras (por exemplo, GaN:Eu), apesar de recentemente se ter desenvolvido um LED através da dopagem do material com íons terras raras [Nis09], um dos principais problemas reside na ineficiente transferência de energia da matriz semicondutora para os íons lantanídeos. Um dos motivos para a reduzida eficiência quântica alcançada em camadas implantadas tem que ver com a criação de defeitos irreversíveis por recozimento térmico. Além disso, a baixa incorporação de íons terra rara na matriz e os problemas específicos de dopagem, tais como a elevada probabilidade de ocorrência de separações de fase e a deterioração do cristal, são problemas expectáveis em materiais dopados *in-situ*.

O aumento da eficiência da emissão dos íons lantanídeos pode ser testado em matrizes que envolvam efeitos de confinamento quântico, entre os quais as heteroestruturas de elevada qualidade cristalina que incluem pontos quânticos de GaN [And06,Hor04]. Contudo, a dopagem *in-situ* de pontos quânticos de GaN é descrita por um crescimento difícil [Bod09,Hor04b] pelo que a dopagem *ex-situ* por implantação iônica constitui uma alternativa viável a essa metodologia. Porém, a implantação danifica as amostras criando defeitos pontuais como lacunas e intersticiais que podem interagir formando defeitos extensos como falhas de empacotamento podendo mesmo alterar a morfologia da superfície das amostras. Todavia, alguns destes defeitos são recuperáveis com o uso de recozimentos térmicos a altas temperaturas. Estas elevadas temperaturas fornecem energia aos átomos do cristal, e, quando estes relaxam, podem ocupar as posições que minimizam a energia livre do cristal, melhorando, por isso, a qualidade cristalina.

Neste trabalho será também estudado o efeito da implantação de íons terras raras em super-redes compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN. Com o objetivo de se analisar a estabilidade térmica das super-redes, foram tratadas termicamente a várias temperaturas. Além da recuperação da qualidade cristalina a partir das técnicas de recozimento permitindo posteriormente a ativação ótica dos íons lantanídeos na matriz implantada, a eficiência da recombinação dos íons terras raras pode ser aumentada tendo por base a análise do balanço entre o efeito de confinamento quântico e os efeitos piezoelétricos. O confinamento quântico destas nano-estruturas deverá aumentar a secção eficaz de excitação, ao mesmo tempo que a qualidade cristalina dos pontos quânticos de GaN diminui a probabilidade de recombinação não radiativa.

A relaxação elástica de tensões permite o crescimento destas estruturas com qualidade cristalina muito superior à qualidade de filmes, sem deslocações, e, ao mesmo tempo, o rendimento dos dispositivos aumenta devido ao confinamento das cargas. Estas estruturas, foram crescidas pelo método de SK descrito genericamente no capítulo II, que tem por objetivo a diminuição dos estados de tensão e logo, da densidade de defeitos.

A sua dopagem com diferentes iões terras raras permite, em princípio, a emissão de luz em toda a região do visível e infravermelho, como ilustrado na figura I.2, e a promoção do efeito de confinamento quântico nos pontos quânticos permite pressupor uma maior estabilidade da emissão do ião, conduzindo a uma acrescida eficiência quântica interna, através da minimização de processos competitivos não radiativos. Este facto, associado à estabilidade térmica e de irradiação dos pontos quânticos de GaN, sugere que o processo de implantação iónica possa ser eficaz no âmbito da incorporação do dopante nos pontos quânticos.

O comportamento espectroscópico do sistema de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN é determinado pelo confinamento quântico dos portadores de carga que depende das dimensões dos pontos quânticos, nomeadamente, a sua altura (medida em relação à direcção de crescimento) e diâmetro, estado de tensão, da forma de como as camadas se encontram empilhadas, e pelos intensos campos eléctricos internos, resultantes da polarização espontânea e de efeitos piezoeléctricos. Estes últimos podem atingir a ordem de grandeza de MV/cm [Gog03,Bre06]. Como mencionado previamente, estes elevados campos eléctricos induzem uma separação espacial nas funções de onda dos portadores de carga no interior dos pontos quânticos, sendo por isso responsáveis pelo aumento no tempo de vida e do desvio para menores energias da recombinação excitónica [Bre03,And01,Cho02] provocado pelo efeito de Stark [Dam99,Wid99,Bre03,Sal04,Gui06,Bra09].

Nas figuras I.4a e I.4b mostram-se imagens de Microscopia Electrónica de Transmissão de uma super-rede composta por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN [Cha04]. Note-se que os pontos quânticos se encontram alinhados ao longo da direcção de crescimento. Assim, e genericamente, este método tende a diminuir as tensões elasticamente, pelo que daí, pode resultar no crescimento de uma heteroestrutura com elevada qualidade cristalina.

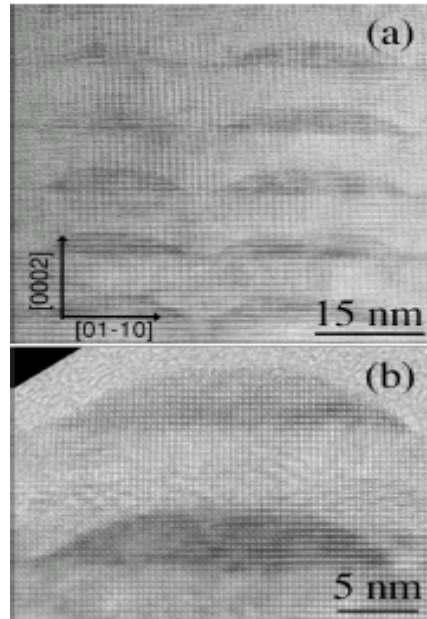


Figura I.4: Imagem de TEM ilustrando o alinhamento vertical, a), e dimensões, b), dos pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN [Cha04].

No capítulo VII descrevem-se as propriedades estruturais, morfológicas e óticas de super-redes compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN nos seus estados virgens, recozidas, implantadas com diversas fluências do ião Eu^{3+} e posteriormente, novamente recozidas. Note-se que foi implantado o elemento Eu; todavia, como este irá ocupar a posição do Ga na rede e este último possui um estado de carga $3+$, é expectável que o Eu adote o mesmo estado de carga.

Por último, no capítulo VIII são efetuadas as conclusões finais do trabalho e a discussão de trabalho futuro. Nele, são refletidas as conclusões principais de cada capítulo. Além disso, tentam explorar-se possíveis soluções para os problemas não resolvidos ou não esclarecidos na sua totalidade.

Com este capítulo introdutório pretendeu-se efetuar uma análise sumária da vanguarda de conhecimento dos materiais em estudo neste trabalho, apresentar algumas das suas propriedades relevantes e limitações, delinear os objetivos do estudo e estabelecer a sequência de etapas do trabalho apresentado nesta dissertação.

Capítulo II

Descrição da estrutura nominal das amostras,
técnicas usadas no seu crescimento e
condições de implantação e recozimento

II.1 Introdução

Ao longo do trabalho apresentado nesta dissertação foram estudadas várias amostras de nitretos do grupo-III crescidas por diferentes metodologias. Como referido no capítulo I, a tese centra-se na análise de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e $Al_{1-y}Ga_yN$ e apresenta, como estudo complementar, a análise dos efeitos de implantação de iões terras raras em super-redes de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN.

As amostras estudadas nos capítulos V e VI correspondem a filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e encontram-se identificadas pelas séries C, T e S crescidas em laboratórios diferentes. Alguns filmes de $Al_{1-x}In_xN$, identificados como amostras B, C e D, estudados no capítulo VI foram crescidos sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Neste capítulo compara-se o estudo das amostras mencionadas com a amostra A que corresponde a um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. Inclui-se esta última amostra no capítulo VI, já que os quatro filmes de $Al_{1-x}In_xN$ foram crescidos simultaneamente com vista a obter-se uma análoga fração molar de InN.

Relativamente ao estudo complementar, as amostras estudadas no capítulo VII são super-redes de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN crescidos sobre um substrato de safira-c/AlN ou SiC. Dependendo das suas características estruturais nominais, estas amostras identificam-se como N2, N8, N9 e N11, respetivamente.

De seguida, descrevem-se, pormenorizadamente, as amostras estudadas em cada capítulo e, brevemente as técnicas usadas no seu crescimento. Por fim, enumeram-se as características principais das condições de implantação e de tratamento térmico usadas nas amostras do capítulo VII.

II.2 Descrição das amostras com camadas planares

II.2.1 Amostras estudadas nos capítulos V e VI

Na figura II.1 mostra-se um esquema das amostras maioritárias estudadas nos capítulos V e VI.

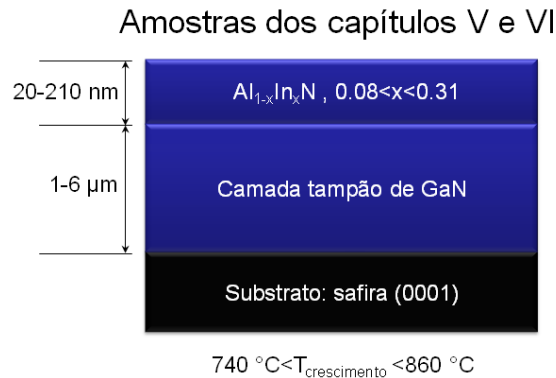


Figura II.1: Esquema das amostras maioritárias estudadas nos capítulos V e VI.

As camadas tampão de GaN onde os filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foram depositados (vide figura II.1), foram crescidas através do recurso à técnica MOCVD. A espessura destas camadas varia entre 1 e os 6 μm . As camadas, das séries de amostras C e T, são todas do tipo de amostras *maioritárias*.

As amostras da série S são igualmente do tipo maioritário, mas onde se incluem uma amostra crescida recorrendo ao método ELOG, outra crescida em GaN “bulk”, e, outra pela empresa Lumilog. No método ELOG, acrónimo do inglês *Epitaxial Lateral Overgrowth*, o GaN cresce lateralmente sobre um padrão de SiO_2 que serve para diminuir a densidade de deslocações [Dom02]. A elevada razão $\Delta(a)/a$ de 16% entre o GaN e a safira-c pode contribuir, significativamente, na imposição de um limite de qualidade cristalina no binário, mesmo para espessuras elevadas de GaN. Consequentemente, a qualidade cristalina do binário GaN é igualmente estudada neste trabalho.

Os filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, com espessura variável entre os 20 e os 210 nm, foram crescidos em dois reatores Aixtron (séries de amostras S e T crescidas no *Institute of Photonics, University of Strathclyde, Glasgow*, Escócia, Reino Unido pelo Prof. Dr. Ian Watson, e no *Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications* (CHREA-CNRS), Valbonne, França, pelo Prof. Dr. H. P. D. Schenk, respetivamente), e num reator Thomas Swan RF-23 (pelos Profs. Drs. T. C. Sadler e R. A. Oliver do *Department of Materials Science and Engineering* da *Universidade de Cambridge*, Cambridge, Inglaterra, Reino Unido). Detalhes do crescimento destas amostras encontram-se nas refs. [Lor08a,Sch08,Sad09]. O tempo de deposição e a taxa de crescimento variaram entre os 22 s e 55,4 nm/h para o filme de espessura mais reduzida e os 210 s e 60,3 nm/h para o filme mais espesso. Praticamente a totalidade dos filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foram crescidos nas camadas tampão de GaN acima referidas, e esta, foi crescida em substratos comerciais de safira-c. A temperatura de crescimento dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ variou

entre os 740°C e os 860°C, o que, de acordo com a ref. [Lor10a] corresponde a uma fração molar de InN no composto do ternário de 8% a 31%.

O crescimento dos filmes finos dos ternários foi efetuado usando pressão de azoto que oscilou em torno dos 75 mbar; os fluxos dos precursores de trimetil alumínio e trimetil índio variaram entre os 40 e os 55 e os 30 e 40 $\mu\text{mol}/\text{min}$, respetivamente. A razão V/III rondou os 2480 e foi usado amónia como fonte precursora de azoto.

II.2.2 Caso particular das amostras do capítulo VI

Na figura II.2 representa-se um esquema das amostras A ($y=1$), B, C e D crescidas sobre camadas tampão de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$.

A camada tampão de GaN (camada tampão A), de aproximadamente 1 μm de espessura, foi crescida por MOCVD. As camadas tampão dos ternários $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, rondando os 0,5 μm de espessura, com diferentes frações molares de GaN ($y=0,93$ (camada tampão B), 0,86 (camada tampão C) and 0,69 (camada tampão D)) foram adquiridas à empresa TDI (Oxford Instruments) e crescidas usando a técnica HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy). Todas estas camadas tampão (designadas simplesmente, no capítulo VI, por camadas) foram crescidas em substratos de safira orientados segundo (0001). O crescimento dos filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foi efetuado simultaneamente usando $\frac{1}{4}$ da *bolacha* de cada camada, tendo os filmes, sido crescidos pelo Prof. Dr. Ian Watson do *Institute of Photonics, University of Strathclyde, Glasgow, Escócia, Reino Unido*, num reator Aixtron, usando a técnica MOCVD. De forma a limpar a superfície da amostra e a remover qualquer camada superficial de óxido, as amostras foram aquecidas num ambiente de amoníaco-hidrogénio a uma temperatura de 1070 °C durante 30 segundos. O crescimento dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foi executado sem o auxílio de qualquer camada tampão intermédia. A temperatura de crescimento dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foi de 790°C e o tempo de crescimento foi de 100 minutos. Estas condições de crescimento resultam numa espessura aproximada de 110 nm. O crescimento foi efetuado a uma pressão de 75 mbar de N_2 , e trimetil alumínio e trimetil índio como gases precursores com taxas de fluxo de 55 e 35 $\mu\text{mol}/\text{min}$, respetivamente. A razão V/III foi de 2480, usando amónia como fonte de azoto. As quantidades, temperatura de crescimento, razão V/III e fluxos dos gases precursores foram escolhidas para que a fração molar de InN em $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ ronde os 16%. Este valor corresponde à média entre os valores das frações molares dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ que se encontram na condição de rede combinada com a respetiva camada tampão.

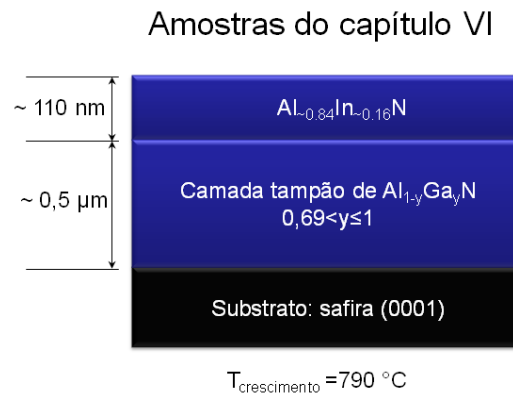


Figura II.2: Esquema das amostras estudadas no capítulo VI.

II.2.3 Descrição sucinta da técnica de crescimento MOCVD

A técnica de crescimento de semicondutores MOCVD, ainda designada por *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*, ou MOVPE, foi uma das primeiras técnicas a ser usada no crescimento epitaxial de estruturas de filmes finos de semi- e supercondutores.

A sua elevada aplicabilidade que se estende do desenvolvimento de dispositivos LEDs, células fotovoltaicas, foto-detetores, transístores de efeito de campo e de elevada mobilidade dos portadores de carga, permitiu desenvolver o estatuto de técnica de maior versatilidade para o crescimento de estruturas semicondutores compostas por filmes finos.

O seu princípio de funcionamento está relacionado com o transporte de moléculas precursoras tais como organometálicos do grupo III, hidretos e alcalinos do grupo V por um gás transportador, geralmente H_2 ou N_2 . O destino do transporte dessas moléculas é um substrato aquecido a determinada temperatura. Os precursores organometálicos usados no crescimento dos filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ são o trimetil alumínio (TMA ou TMAI), líquido, e o trimetil índio (TMI ou TMIIn), sólido. O gás transportador é N_2 e o gás precursor é NH_4^+ . Esses precursores organometálicos irão fazer parte de uma série de reações químicas de superfície.

O tempo de crescimento, temperatura e a composição dos gases que entram no reator do MOCVD irão determinar a estrutura e composição do filme que se pretende crescer.

Resumidamente, a taxa de crescimento de um filme crescido por MOCVD depende da taxa do fluxo total, da pressão total, da pressão de vapor (P_v), do transporte de massa e da cinética e termodinâmica das reações químicas [Str99].

Na ref. [Was03] descreve-se exaustivamente a técnica de crescimento MOCVD.

II.3 Descrição das amostras compostas por pontos quânticos

II.3.1 Amostras estudadas no capítulo VII

Relativamente às amostras de pontos quânticos de GaN embebidos em camadas de AlN, estudaram-se quatro conjuntos de amostras. O primeiro conjunto, denominado por N2, é composto por amostras com 6 períodos de pontos quânticos de GaN com uma altura, sensivelmente, de 2 nm, sobre uma camada de AlN de espessura 8 nm e pelas amostras com a mesma estrutura mas recozidas às temperaturas de 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C, respetivamente. Esta super-rede foi crescida sobre uma camada de AlN com 45 nm que, por sua vez, foi crescida sobre um substrato de SiC (0001). O crescimento de pontos quânticos foi efetuado segundo o modo de crescimento de SK descrito sucintamente na secção II.3.2. Na figura II.3 representa-se um esquema da estrutura da amostra. Detalhes relativamente ao crescimento deste tipo de amostras encontram-se em [Yor04].

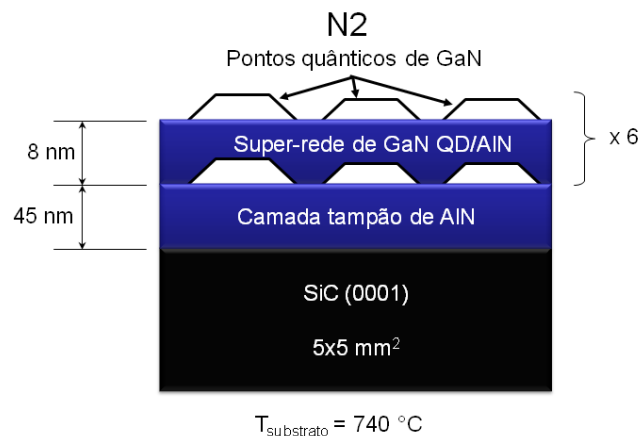


Figura II.3: Representação esquemática da estrutura nominal da amostra N2.

Os conjuntos de amostras N8, N9 e N11 consistem em super-redes de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN contendo 10 a 50 períodos. Estas super-redes foram crescidas sobre camadas tampão de AlN usando safira-c/AlN como substratos. Estes substratos, de origem comercial, foram crescidos usando a técnica MOCVD. Além do número de períodos, estas amostras diferem na espessura da camada tampão e capa de AlN, na espessura das camadas de AlN que envolvem os pontos quânticos e no número de mono-camadas (MC) de GaN depositadas.

Assim, com a espessura da camada de AlN que envolve os pontos quânticos de GaN juntamente com estas estruturas quânticas define-se o período da super-rede.

Nas figuras II.4a-c esquematizam-se as estruturas nominais das amostras N8, N9 e N11, respetivamente. Tal como no esquema da amostra N2 representada na figura II.3, inclui-se a temperatura de crescimento.

Todas as amostras foram crescidas recorrendo ao método de crescimento MBE assistido por plasma, pelo Prof. Dr. B. Daudin, Dr. V. Fellmann e pelo Dr. B. Amstatt (no caso da amostra N2), dos *Dépt. de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA/CNRS Group, Nanophysique, et Semiconducteurs* e *CEA-CNRS, Institut Nanosciences et Cryogénie*, ambos em Grenoble, França.

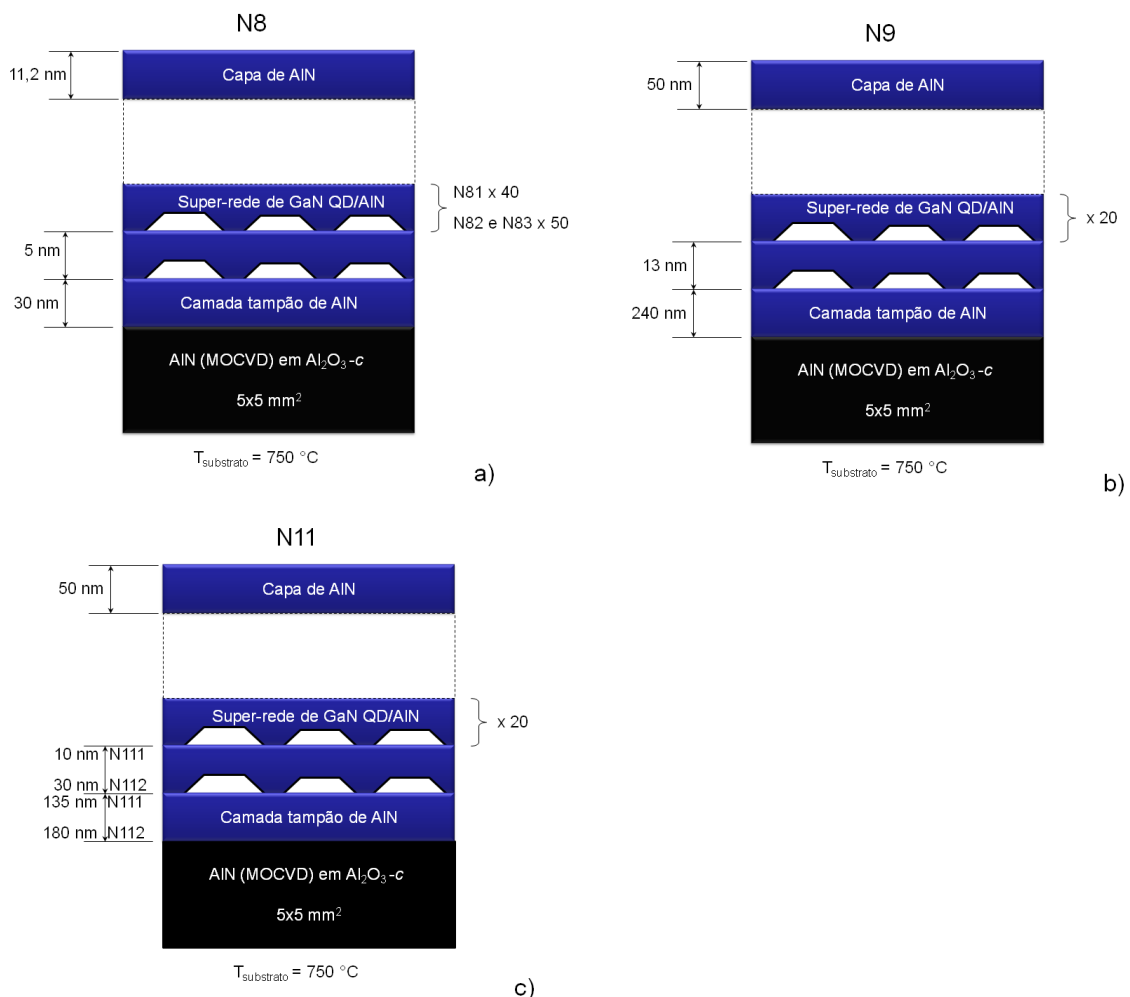


Figura II.4: Representação esquemática das estruturas nominais das amostras N8, a), N9, b) e N11, c).

Na tabela II.1 são apresentadas as principais características das amostras estudadas no capítulo VII desta tese.

Amostra #	Temperatura de crescimento (°C)	Espessura da capa de AlN (nm)	Camada tampão de AlN (nm)	Barreira de AlN (nm)	Nº de períodos	Quantidade de GaN (MC)	Tempo de deposição do GaN (s)
N2	740	-----	45	8	6	2	10
N81	750	11,2	30	5	40	3	15
N82	750	11,2	30	5	50	4	20
N83	750	11,2	30	5	50	5	25
N91	750	50	240	13	20	5	15
N92	750	50	240	13	20	6	18
N111	750	50	135	10	20	5	25
N112	750	50	180	30	20	5	25

Tabela II.1: Características nominais das heteroestruturas quânticas estudadas no capítulo VII desta tese.

De seguida, descreve-se, resumidamente a técnica de crescimento MBE assim como o modo de crescimento Stranski-Krastanow.

II.3.2 Técnica de crescimento

II.3.2.1 Epitaxia por feixe molecular (MBE)

O crescimento por MBE é uma técnica de crescimento epitaxial de camadas, num ambiente de alto vácuo ($\approx 10^{-9}$ Pa). Esta técnica permite o crescimento de camadas com elevada qualidade, sendo possível controlar a espessura, dopagem e composição das camadas.

O controlo da temperatura do substrato é um fator importante para a qualidade da amostra crescida. A mobilidade de um átomo na superfície é tanto maior quanto maior for a temperatura do substrato, resultando em interfaces mais homogêneas. Por outro lado, quando as amostras são crescidas a baixas temperaturas (≈ 250 °C), verifica-se que apresentam uma densidade de defeitos superior às crescidas a temperaturas mais elevadas [Lei05]. A taxa de crescimento num sistema MBE é relativamente baixa, cerca de uma camada atômica (1 MC) por segundo, o que

permite um elevado controlo sobre a quantidade e tipo de material depositado. Desta forma, são possíveis alterações na composição ao longo do crescimento de uma camada atómica, podendo ainda ser produzidas interfaces abruptas em heteroestruturas.

A superfície do substrato, sobre o qual as camadas são crescidas, deve conter um baixo grau de contaminação, sendo, por isso, necessário que os substratos sejam sujeitos a tratamentos de limpeza antes de entrarem na câmara de crescimento.

Na ref. [Was03] descreve-se exhaustivamente a técnica de crescimento MBE.

II.3.2.2 Método de crescimento de Stranski-Krastanow

O estado de tensão entre o substrato ou camada tampão (representados na figura II.5) irá ser a principal grandeza envolvida na coalescência dos pontos quânticos.

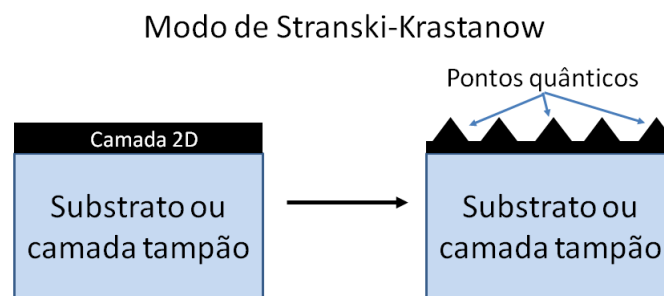


Figura II.5: Transição de uma estrutura composta por uma fina camada (algumas monocamadas atómicas) de um material que coalesce para uma estrutura formada por pontos quânticos devido ao estado de tensão entre o substrato e a camada crescida sobre este.

Concretamente, o modo de crescimento de Stranski-Krastanow começa com o crescimento de uma camada muito fina, de aproximadamente duas monocamadas atómicas de GaN. Esta camada é designada por camada molhante de GaN. Segue-se a relaxação elástica de tensões criadas pelas diferenças entre os parâmetros de rede do AlN e do GaN (de $\approx 2,5\%$ [Gog04]) que conduz à formação de pontos quânticos de dimensões e distribuição dependentes das condições de crescimento. Este modo de crescimento é dependente da temperatura a que se sujeita o substrato, sendo que a baixas temperaturas (inferiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$) o crescimento dá origem a camadas. No intervalo de temperaturas onde se formam os pontos quânticos (superior a $700\text{ }^\circ\text{C}$), demonstrou-se que a deposição de mais GaN pode provocar coalescência dos pontos quânticos [Dau97].

Para uma reduzida razão do fluxo de Ga/N (condição rica em N), os pontos quânticos de GaN são formados na presença do plasma de N₂. Por outro lado, a situação inversa (condição rica em Ga), é usualmente designada por *modo modificado* de Stranski-Krastanow [Gog03, Bro04]. Neste modo, inicialmente deposita-se Ga e, posteriormente, utiliza-se um determinado fluxo de azoto com vista ao desenvolvimento dos pontos quânticos. Todas as amostras compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN foram crescidas nesta última condição.

Verificou-se que a altura dos pontos quânticos de GaN depende da cobertura de GaN (número de monocamadas atômicas de GaN) depositadas e que para um número de monocamadas inferior a 2,2 não há formação de pontos quânticos. Por outro lado, a temperatura do substrato controla igualmente a altura dos pontos quânticos e a densidade dos mesmos [Ade04, Fel12].

Na ref. [Was03] descreve-se exaustivamente método de crescimento de Stranski-Krastanow.

II.3.3 Condições de recozimento e implantação das amostras estudadas no capítulo VII

As super-redes estudadas neste capítulo foram sujeitas a diversas condições de recozimento (T=1000 °C, 1100 °C ou 1200°C e 1bar de azoto), implantação à temperatura ambiente, fluências de 1×10^{13} Eu/cm², 1×10^{14} Eu/cm², 1×10^{15} Eu/cm² e $1,5 \times 10^{15}$ Eu/cm² e energia de 300 keV. Deve-se referir, que o íon lantanídeo depois de substituir o Ga³⁺ da rede, o íon oticamente ativo será o Eu³⁺. Dependendo das amostras, estas foram estudadas no seu estado de recozimento (N2, N111 e N112), implantadas com Eu com várias fluências (N81, N82, N83, N91 e N92) e destas, as amostras N82, N83, N91 e N92 foram estudadas no estado de recozimento pós-implantação (vide tabela II.2). Todas as amostras foram estudadas no seu estado virgem.

Nas amostras das séries N8, N9 e N11 foram usadas amostras de AlN colocadas frente-a-frente relativamente à amostra em análise para proteger a superfície da segunda, conforme previsto em [Lor04, Mag10]. As amostras foram implantadas (N9) com uma energia de 300 keV de Eu incide perpendicularmente à superfície das amostras devido ao facto, que de acordo com [Pip05, Lor10b], a implantação normal à superfície, ou seja, ao longo do eixo-c do material, diminui consideravelmente os danos de irradiação. As amostras da série N8 foram implantadas 10° desviadas do seu eixo-c.

Resumem-se os princípios fundamentais da técnica de implantação iónica no capítulo III desta tese.

Amostra	Temperatura inicial de recozimento (°C)	Energia do feixe de implantação (keV)	Fluência de implantação de (Eu/cm²)	Ângulo de implantação (°)	Temperatura de recozimento pós-implantação (°C)
N2	1000, 1100, 1200	-----	-----	-----	-----
N81	1100	300	1×10^{14}	10	-----
N82	1100	300	$1,5 \times 10^{15}$	10	1100
N83	1100	300	1×10^{14}	10	1100
N91	1100	300	1×10^{15}	0	1000, 1100, 1200
N92	1000	300	1×10^{13} , 1×10^{14} , 1×10^{15}	0	1000, 1000+1200
N111	800	-----	-----	-----	-----
N112	1000	-----	-----	-----	-----

Tabela II.2: Características principais relativas ao recozimento das amostras N2, N111 e N112 e recozimento e implantação com Eu das amostras N81, N82, N83, N91 e N92, respectivamente.

Capítulo III

Descrição das técnicas experimentais e
discussão das grandezas físicas envolvidas

III.1 Introdução

Neste capítulo descrevem-se as técnicas experimentais usadas nesta tese. A sua designação, ao longo do texto, corresponde à abreviação para o acrónimo da língua inglesa. São elas: difração e reflexão de raios-X, do inglês, *X-ray Diffraction* e *X-ray Reflection*, XRD e XRR, respetivamente; as técnicas de feixe de iões designadas por retrodispersão de Rutherford, canalização iónica e espectrometria de recuo elástico, identificadas por RBS/C (*Rutherford Backscattering Spectrometry/Ion Channelling*) e ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*); as técnicas de caracterização de superfícies, microscopia de força atómica, AFM, microscopia eletrónica de varrimento, SEM, e microscopia eletrónica de transmissão, TEM, do inglês, *Atomic Force Microscopy*, *Scanning Electron Microscopy* e *Transmission Electron Microscopy*, respetivamente, e ainda as técnicas de caracterização ótica, fotoluminescência e excitação da fotoluminescência (PL, *Photoluminescence*, e, PLE, *Photoluminescence Excitation*).

III.2 Resumo

A técnica de XRD permite, entre outros, determinar os parâmetros de rede dos materiais estudados e derivar a composição dos nitretos ternários assumindo a lei de Vegard [Veg21]. Dos perfis das curvas experimentais, podem ser descritos alguns dos defeitos cristalinos presentes nas amostras. A técnica XRR permite determinar de forma exata a espessura de camadas que compõem uma super-rede ou heteroestrutura, e ainda extrapolar a composição a partir dos índices de refração dos materiais constituintes das camadas. A rugosidade das diversas camadas é outra grandeza física que pode ser estudada a partir da técnica de XRR.

Utilizando a técnica de RBS, pode ser obtida de forma exata a composição química das diversas amostras. Conhecendo a densidade do material, a espessura das camadas é extraída por esta análise. Para além das grandezas físicas composição e espessura, a técnica de RBS/C permite identificar alguns defeitos, entre os quais os intersticiais. Por se tratar de uma técnica complementar, a técnica de ERDA é descrita de forma mais genérica. Esta técnica permitiu a identificação de impurezas leves e dos elementos N e Al em algumas das amostras analisadas no capítulo V.

As técnicas de AFM, SEM, TEM, PL e PLE são, também, descritas de forma mais genérica. A partir das técnicas de AFM e de SEM analisaram-se as superfícies de algumas amostras, quantificando-se a rugosidade local com um elevado nível de confiança. Mostrou-se ainda a

presença de determinadas estruturas, designados em língua inglesa por *pits*, nas superfícies de algumas amostras. A técnica TEM foi usada para verificar a presença de deslocções em amostras estudadas no capítulo V e VII, e, identificar pontos quânticos, do inglês, *quantum dots* (QD), de GaN, crescidos em camadas de AlN em amostras estudadas no capítulo VII. Através da variante da técnica designada por HAADF-STEM, acrónimo do inglês *High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscopy*, foi possível estudar a intermistura nas camadas que compõem a *super-rede* de GaN (QD)/AlN, analisar a nível atómico a formação de defeitos estruturais, e ainda fazer o estudo comparativo dos danos de irradiação dependente da fluência de implantação de Eu nessas super-redes. A técnica de implantação iónica é resumida de forma genérica após a descrição da técnica de RBS.

No que respeita às técnicas de PL e de PLE, estudou-se a emissão e mecanismos de excitação do Eu^{3+} implantado em *super-redes* compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN e a emissão dos QD. Relacionou-se a emissão com a fluência de implantação e com a intermistura nas interfaces e os diferentes estados de tensão que circundam os centros óticos do íon de Európio.

III.3 Técnicas experimentais

III.3.1 Técnicas experimentais usando raios-X

Nesta secção é descrita a lei de Bragg, as diferenças entre reflexões simétricas e assimétricas e sua relação com a lei de Bragg e resumem-se os tipos de varrimentos usados em medidas de difração de raios-X, ou seja, varrimentos em 2θ , ou ainda, varrimentos radiais. *Detector scan* é a terminologia usada em língua inglesa para descrever este tipo de varrimento; varrimentos angulares identificados por *rocking curves* ou ainda ω -scans; varrimentos azimutais, identificados posteriormente como ϕ -*scan*; varrimentos em ψ (ψ -*scan*); varrimentos em 2θ - ω e mapas do espaço recíproco. Segue-se a descrição do método de Bond que é um método de elevado nível de confiança na determinação dos parâmetros de rede de um material [Her02]. Os parâmetros de rede são também determinados a partir de mapas do espaço recíproco, sendo que a sua descrição é realizada após a descrição do método de Bond (por motivo de conveniência). Posteriormente, referem-se os métodos usados para descrever a mosaicidade de um cristal. A mosaicidade de um cristal é definida em função de um conjunto de cinco grandezas físicas: inclinação e rotação entre cristalites, comprimento lateral e vertical de coerência e tensão

heterogénea. Termina-se esta secção com uma breve descrição teórica da técnica de refletividade de raios-X, XRR.

III.3.1.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X de alta resolução é uma técnica não destrutiva capaz de investigar *ex-situ* camadas epitaxiais, multi-camadas ou hetero-estruturas e super-redes [Bau96]. A informação que se obtém a partir dos padrões de difração é a seguinte: parâmetros de rede, composição e uniformidade de camadas epitaxiais, espessuras de camadas, estados de tensão e de relaxação de filmes crescidos sobre substratos e qualidade cristalina. Nalguns casos, é também possível obter alguma informação acerca de mistura e inter-difusão nas interfaces.

Lei de Bragg

Os aspetos geométricos da difração de raios-X assentam na lei de Bragg [Brg13]. Globalmente, esta lei fornece a condição para que uma onda plana seja difratada por uma família de planos de um sólido cristalino. Observam-se feixes difratados em direções específicas sempre que se verifica a condição de interferência construtiva. Estas direções são identificadas pelos índices de Miller dos planos cristalográficos que difrataram a onda plana.

Na figura III.1 está esquematizada a difração de radiação eletromagnética incidindo com um ângulo θ relativamente aos planos cristalográficos paralelos de separação interplanar d .

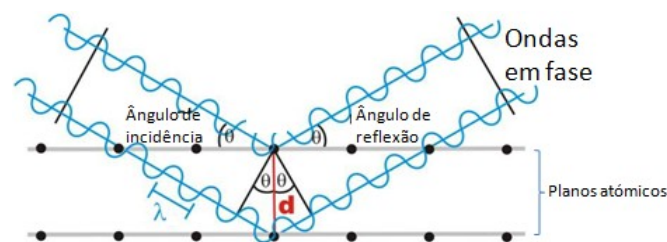


Figura III.1: Representação esquemática do fenómeno de difração de ondas eletromagnéticas em planos cristalográficos (adaptada de [Ham01]).

De acordo com a figura III.1, para que as ondas dispersas estejam em fase, o percurso adicional de cada onda entre dois planos consecutivos deverá ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Assim, tem-se:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad \text{Eq. III.1}$$

Esta equação define a condição para que haja interferência construtiva de raios-X, e, designa-se por *condição* ou *lei de Bragg*. Portanto, para um dado comprimento de onda, só existe difração a partir de um determinado conjunto de planos paralelos, se o ângulo entre estes e o feixe incidente estiver de acordo com a condição de Bragg, ou seja, se $\theta = \theta_B$.

Reflexões simétricas e assimétricas

Como se pode ver na figura III.1, os planos que contribuem para a condição de Bragg são paralelos entre si. No entanto, estes podem ser paralelos à superfície do cristal, e, neste caso, as reflexões medidas designam-se por reflexões simétricas, ou ainda, podem fazer um determinado ângulo com a superfície do cristal.

A figura III.2a mostra um esquema de uma reflexão simétrica. O feixe é descrito pelos vetores de onda incidente \vec{k}_i e difratado \vec{k}_d , que fazem ângulos de ω_i^+ e ω_e^+ com a superfície da amostra, respetivamente, e, \vec{Q} , é o vetor de onda de transferência, definido como sendo a diferença entre os vetores de onda difratado e de incidência.

O ângulo 2θ , medido entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe difratado corresponde ao dobro da amplitude angular expressa no ângulo da Eq. III.1, tal como se mostra nas figuras III.2a-b.

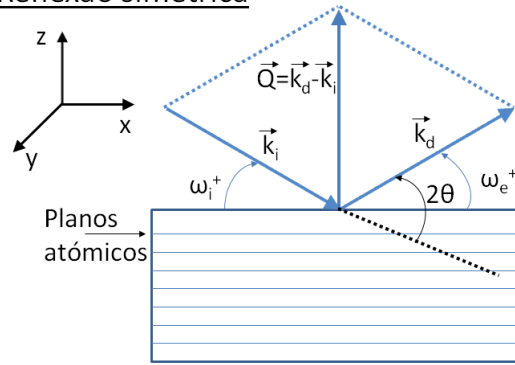
A partir da figura III.2b, a relação geométrica entre o ângulo de incidência (ω_i^+) e 2θ é a seguinte:

$$\omega_i^+ = \frac{2\theta}{2} \pm \left(\psi - \frac{\pi}{2} \right) \quad \text{Eq. III.2,}$$

em que ψ é o ângulo entre o plano medido e a normal à superfície da amostra.

Mesmo no caso de uma reflexão simétrica, em que idealmente os planos são paralelos à superfície, existe sempre um ângulo, designado por ângulo de corte, que altera essa condição de paralelismo [Cul03]. Se se tratar de um cristal com boa qualidade cristalina e com o eixo-c perpendicular à superfície, espera-se uma amplitude de β inferior a 1° . Nestas circunstâncias, para reflexões simétricas, ψ é de aproximadamente 90° . Neste caso, $\omega_i^+ = \frac{2\theta}{2}$.

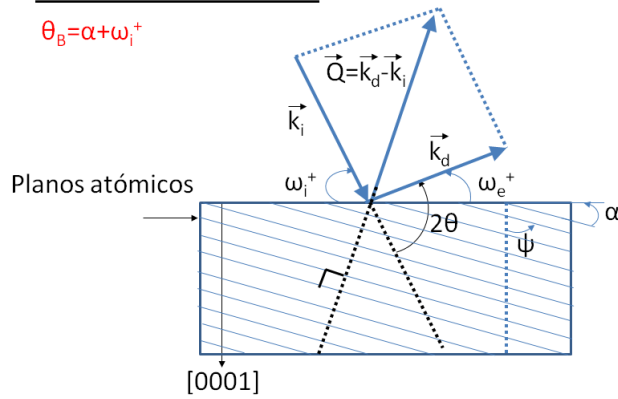
Reflexão simétrica



a)

Reflexão assimétrica

$$\theta_B = \alpha + \omega_i^+$$



b)

Figura III.2: a) Representação esquemática de uma reflexão simétrica em que os planos medidos são paralelos à superfície da amostra, b) Representação esquemática de uma reflexão assimétrica. Neste caso os planos medidos fazem um ângulo $\psi \neq 90^\circ$ em relação à normal à superfície. A norma dos vetores de onda incidente, difratado e de transferência não está representada à escala.

Genericamente, a distância interplanar é definida como [Few00]:

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{V^2} (s_{11}h^2 + s_{22}k^2 + s_{33}l^2 + 2s_{12}hk + 2s_{13}hl + 2s_{23}kl)}} \quad \text{Eq. III.3,}$$

em que

$$\begin{aligned} s_{11} &= [\vec{b} \cdot \vec{c} \sin(\alpha)]^2 \\ s_{22} &= [\vec{c} \cdot \vec{a} \sin(\beta)]^2 \\ s_{33} &= [\vec{a} \cdot \vec{b} \sin(\gamma)]^2 \\ s_{12} &= \vec{a} \cdot \vec{b} \cdot \|\vec{c}\|^2 [\cos(\alpha)\cos(\beta) - \cos(\gamma)]^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. III.4,}$$

$$\begin{aligned} s_{13} &= \vec{a} \cdot \|\vec{b}\|^2 \vec{c} [\cos(\alpha)\cos(\gamma) - \cos(\beta)]^2 \\ s_{23} &= \|\vec{a}\|^2 \vec{b} \cdot \vec{c} [\cos(\beta)\cos(\gamma) - \cos(\alpha)]^2 \end{aligned}$$

e,

$$V = \|\vec{a}\| \|\vec{b}\| \|\vec{c}\| [1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\alpha)\cos(\beta)\cos(\gamma)] \quad \text{Eq. III.5,}$$

onde V é o volume da célula unitária, \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} são os vetores primitivos da rede, e γ , α e β são os ângulos entre os vetores $\widehat{\vec{a}, \vec{b}}$, $\widehat{\vec{b}, \vec{c}}$, e $\widehat{\vec{c}, \vec{a}}$, respetivamente. No caso de uma célula unitária hexagonal tem-se:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= \vec{b} \neq \vec{c} \\ \gamma &= 120^\circ \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \end{aligned} \quad \text{Eq. III.6,}$$

Usando a Eq. III.5 obtém-se o volume de uma célula unitária hexagonal:

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \|\vec{a}\|^2 \|\vec{c}\| \quad \text{Eq. III.7,}$$

Assim, para uma célula hexagonal, a distância interplanar define-se como:

$$d = \sqrt{\frac{3}{4 \left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{\|\vec{a}\|^2} + \frac{3l^2}{4\|\vec{c}\|^2} \right]}} \Rightarrow d = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{\|\vec{a}\|^2} \right] + \frac{l^2}{\|\vec{c}\|^2}}} \quad \text{Eq. III.8,}$$

onde h, k e l são, como mencionado anteriormente, os índices de Miller. De seguida, descrevem-se os tipos de medidas de raios-X efetuados nesta tese.

Tipos de varrimentos

A figura III.3 mostra uma fotografia do goniómetro e detetor juntamente com o braço que o une ao goniómetro. Representa-se, igualmente, a convenção dos sentidos positivos e negativos dos diversos eixos e, ainda, os possíveis tipos de varrimentos permitidos no equipamento usado.

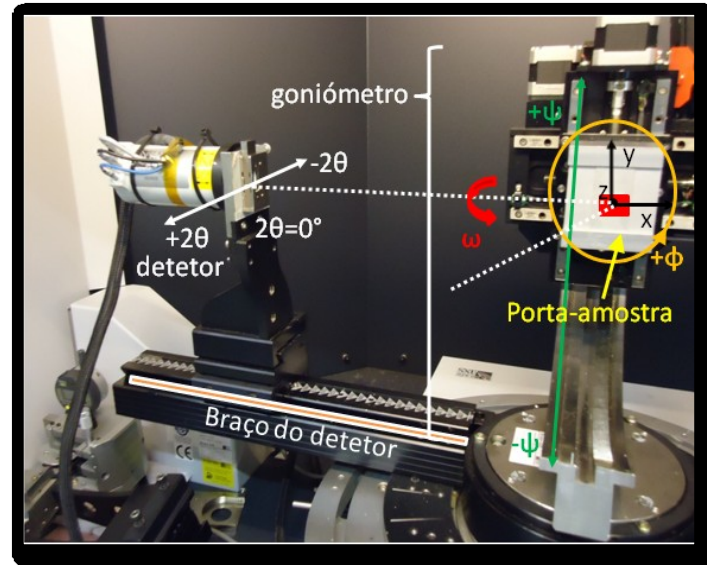


Figura III.3: Fotografia do goniómetro, porta-amostra e detetor mostrando os possíveis varrimentos. Indica-se também a convenção do sentido positivo usado para os vários graus de liberdade do sistema de medida.

Os varrimentos possíveis, usando o equipamento representados na figura III.3 são os seguintes:

Detector scan (2θ)

Corresponde ao varrimento do detetor, ilustrado através da linha a branco da figura III.3, mantendo fixos todos os restantes eixos do goniómetro.

Neste tipo de medidas usou-se uma fenda de 0,1 mm de largura em frente do detetor. A fenda serve para definir com maior nível de confiança o centróide do máximo de difração de Bragg.

Rocking curves (ω)

O movimento efetuado em medidas de *rocking curves* encontra-se ilustrado com uma seta representada a vermelho na figura III.3.

Neste tipo de medida, não se usa a fenda de 0,1 mm de largura em frente do detetor. Todos os outros eixos principais do goniómetro encontram-se imóveis durante a medida.

ϕ scans

Corresponde ao varrimento de precessão em torno da normal da superfície da amostra, representado a laranja na figura III.3. Tal como nas *rocking curves*, neste tipo de medidas não se usa a fenda de 0,1 mm de largura em frente do detetor.

ψ scans

Contrariamente aos varrimentos em ω , em que o eixo de rotação é horizontal, nos varrimentos em ψ , o eixo de rotação é vertical. Significa, que ambos os varrimentos (ω e ψ) são perpendiculares entre si. Corresponde ao varrimento representado com a linha verde da figura III.3.

Tal como nos ϕ scans, neste tipo de medidas não se usa a fenda de 0,1 mm de largura à frente do detetor. Todos os outros eixos principais do goniómetro encontram-se imóveis durante a medida.

2θ - ω scans

Este tipo de movimento, como o nome sugere, é um varrimento onde coexistem os movimentos de dois eixos (eixo 2θ e ω). Ao contrário dos últimos três tipos de medidas, numa medida do tipo 2θ - ω (ou ω - 2θ), utiliza-se a fenda de 0,1 mm de largura à frente do detetor.

No anexo I descreve-se o alinhamento da superfície da amostra relativamente ao feixe de raios-X e ainda o método de otimização das várias medidas de raios-X.

Mapas do espaço recíproco

A partir da análise da figura III.2a, verifica-se que as coordenadas (no espaço recíproco) do vetor dispersão, Q_x e Q_z podem escrever-se de acordo com as seguintes expressões:

$$\vec{Q}_x = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos(\omega_i^+) + \cos(\omega_e^+)] \hat{i} \quad \text{Eq. III.9a}$$

$$\vec{Q}_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin(\omega_e^+) - \sin(\omega_i^+)] \hat{k} \quad \text{Eq. III.9b,}$$

onde \hat{i} e \hat{k} são os versores nas direções x e z, respetivamente. A constante de normalização, $\frac{2\pi}{\lambda}$, corresponde à norma do vetor de onda (incidente e difratado). Como por definição, $2\theta = \omega_i^+ + \omega_e^+$, é possível escrever-se o conjunto de equações III.9 em função do ângulo de incidência (ω_i^+) e de 2θ . Assim, um mapa do espaço recíproco corresponde ao varrimento de ω e de 2θ que incrementa as coordenadas do espaço recíproco indicadas pelo utilizador.

Os parâmetros de rede das camadas tampão de GaN e de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, estudados nos capítulos V e VI, respetivamente, foram determinados usando o método de Bond [Her02] e os parâmetros de rede dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ foram derivados a partir do mesmo método e confirmados com recurso a mapas do espaço recíproco.

De seguida, resume-se o método de Bond [Her02].

Derivação dos parâmetros de rede a partir de *rocking curves* via método de Bond

Uma das formas de determinação dos parâmetros de rede é a partir da medição de varrimentos em $2\theta-\omega$ [Pie04]. No entanto, nesta abordagem, além da possível curvatura da amostra e/ou heterogeneidades na composição é necessário ter em conta a influência que o eixo z do goniómetro representado na figura III.3 tem na determinação de 2θ da condição de Bragg, θ_B . De facto, apesar do ângulo entre a direção do feixe incidente e a direção do feixe difratado (que por definição corresponde a 2θ) não depender do eixo z , como a avaliação da quantidade 2θ é efetuada relativamente à superfície da amostra, o valor medido de 2θ será diferente. Esta situação encontra-se ilustrada na figura III.4 onde se mostra o efeito de um incremento em z na posição da amostra. Inicialmente, a amostra ocupa a posição z_1 , passando posteriormente para a posição z_2 . Os valores medidos de 2θ são $2\theta_1$ e $2\theta_2$, respetivamente.

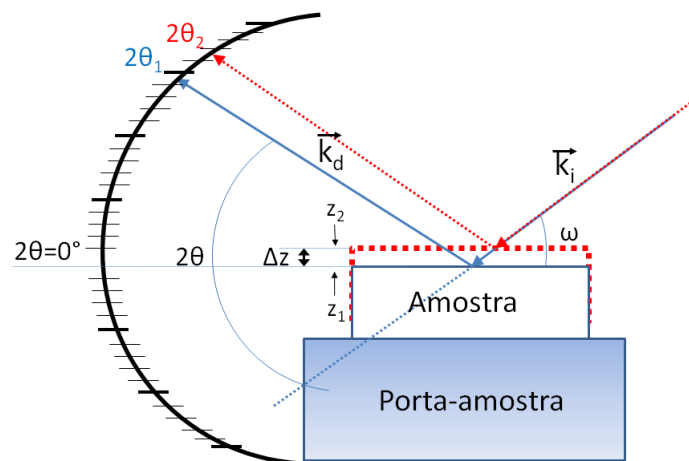


Figura III.4: Influência da posição da amostra no eixo z do goniómetro no eixo 2θ do detetor.

Assim, conclui-se que o erro experimental provém da medição de 2θ . O recurso a medidas $2\theta-\omega$ na medição do parâmetro de rede c de uma amostra de um cristal com a estrutura da wurtzite implica a medição das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) e a obtenção da sua média. Uma forma de eliminar o erro no eixo 2θ é não usar o referido eixo na obtenção dos parâmetros de rede de um material. O método de Bond é um dos métodos que não recorre ao eixo 2θ mas sim a medidas de *rocking curves* (eixo ω do goniómetro) na determinação dos parâmetros de rede. Um outro erro que o método de Bond elimina é o erro proveniente do efeito do ângulo de corte na determinação dos parâmetros de rede. De facto, devido ao motivo de se medirem

ângulos relativos (diferenças angulares), e não ângulos absolutos, o erro do ângulo de corte nos parâmetros de rede é cancelado.

A figura III.5 mostra uma representação esquemática do método de Bond.

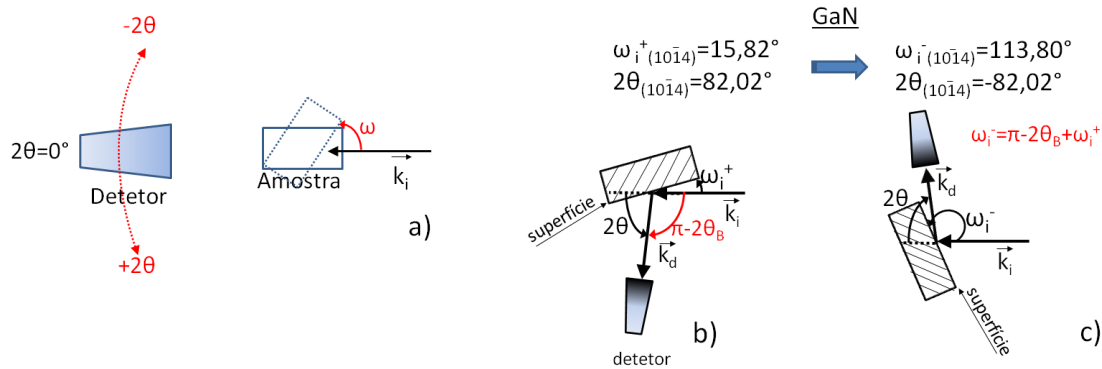


Figura III.5 a) Convenção dos sentidos, positivo e negativo, de ω e 2θ , usada no goniômetro (vista de cima). Coordenadas ω e 2θ correspondentes à condição de Bragg, ω_i^+ e $+2\theta_B$ e ω_i^- e $-2\theta_B$, b) e c), respetivamente.

Na figura III.5a identificam-se as direções correspondentes aos eixos ω e 2θ e respetivas convenções dos sentidos positivos e negativos. A amostra representada com a linha contínua encontra-se na posição $\omega=0^\circ$. Mostram-se, igualmente, a direção (e sentido) do vetor de onda incidente, \vec{k}_i , e a posição do detector $2\theta=0^\circ$. O ângulo entre a direção do feixe incidente medido no sentido anti-horário e a superfície da amostra é $+\omega$.

Genericamente, o método consiste em medir uma reflexão simétrica e assimétrica nas geometrias de incidência e saída rasante do feixe de raios-X, respetivamente.

Na figura III.5b representa-se a condição de Bragg para o caso particular de uma amostra de GaN crescida ao longo do eixo-c e em que a incidência do feixe é rasante. Assim, ω_i^+ corresponde ao ângulo de incidência particular que valida a igualdade expressa na Eq. III.2.

Neste caso, como o ângulo entre a direção de crescimento e o plano $(10\bar{1}4)$, ψ , é de $\approx 64,81^\circ$, $2\theta_{(10\bar{1}4)}$ é de $82,02^\circ$, resulta em $\omega_i^+ \approx 15,81^\circ$. Tendo em conta que se pretende medir o mesmo plano aquando da medição da incidência e saída rasantes, o primeiro objetivo é determinar o ângulo de incidência na situação de saída rasante do feixe. A partir da figura III.5c deriva-se, geometricamente, o ângulo de incidência não rasante, ω_i^- , como sendo $\pi - 2\theta_B + \omega_i^+$, ou seja, $113,80^\circ$. No entanto, o alinhamento da amostra relativamente ao feixe (cujo processo se descreve no Anexo I) envolve erros experimentais, tais como o erro de z em 2θ referido anteriormente. Uma das vantagens do método de Bond é a da eliminação do efeito do alinhamento da amostra face ao

porta-amostras através da medição de reflexões com incidência e saída rasante, sendo que esta última é medida com o detetor na posição simétrica ao da reflexão vista por incidência rasante, $-2\theta_B$.

É igualmente possível aplicar o método de Bond usando o valor positivo de 2θ para a situação da saída rasante rodando a amostra por 180° em torno de ϕ . O motivo de, nesta tese ser usado o valor -2θ deve-se ao facto do erro na precessão do eixo ω ser inferior ao erro na precessão do eixo ϕ . Assim, permite-se a redução das incertezas nos parâmetros de rede. Tendo em conta, que o objetivo é determinar o ângulo de Bragg (pois é a quantidade que fornece os parâmetros de rede do material) e que, por definição é $2\theta_B = \omega_i^+ + \omega_e^+$, tem-se, de acordo com a figura III.5, a seguinte relação geométrica entre o ângulo de Bragg (θ_B) e os ângulos de incidência vistos do lado da incidência rasante do feixe e do lado de saída rasante:

$$\begin{aligned} \omega_i^- &= \pi - 2\theta_B + \omega_i^+ \Leftrightarrow 2\theta_B = \omega_i^+ + \pi - \omega_i^- \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \theta_B &= \frac{\omega_i^+ + \pi - \omega_i^-}{2} \Leftrightarrow & \text{Eq. III.10,} \\ \Leftrightarrow \theta_B &= \frac{\text{aux1}}{2}, \end{aligned}$$

em que se definiu o numerador da equação como uma variável auxiliar, aux1.

A distância interplanar de uma reflexão simétrica, d_{000l} , é obtida anulando os termos h e k da Eq. III.8, resultando em:

$$d = \frac{c}{l} \quad \text{Eq. III.11}$$

Usando a lei de Bragg e a equação anterior, o parâmetro de rede c pode ser definido como:

$$c = \frac{\lambda}{2\sin(\theta_B)} l \quad \text{Eq. III.12}$$

Assim, a partir das Eqs. III.10 e III.12, o parâmetro de rede c é dado por:

$$\begin{aligned} c &= \frac{\lambda}{2\sin\left(\frac{\text{aux1}}{2} \times \frac{\pi}{180}\right)} l \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow c &= \frac{\lambda}{2\sin\left(\text{aux1} \times \frac{\pi}{360}\right)} l \end{aligned} \quad \text{Eq. III.13}$$

O argumento da função seno é expresso em radianos. A demonstração do parâmetro de rede a é semelhante: igualando a distância interplanar obtida a partir da lei de Bragg com a resultante da manipulação da Eq. III.8, obtém-se a distância interplanar e o parâmetro de rede a do material:

$$a = \sqrt{\frac{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)}{\frac{1}{d^2} - \frac{l^2}{c^2}}} \quad \text{Eq. III.14,}$$

com

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\text{aux1} \times \frac{\pi}{360}\right)} \quad \text{Eq. III.15}$$

No caso de se tratar de uma reflexão simétrica, i. e, do tipo (000l), $\omega_i^+ = \omega_{(000l)}^+$ e $\omega_i^- = \omega_{(000l)}^-$; para o caso de uma reflexão assimétrica, do tipo (h0h̄l), $\omega_i^+ = \omega_{(h0h̄l)}^+$ e $\omega_i^- = \omega_{(h0h̄l)}^-$. Em ambos os tipos de reflexões, ω_i^+ e ω_i^- são os centros das *rocking curves* vistos dos lados $+2\theta_B$ e $-2\theta_B$, respetivamente. Os centros das *rocking curves* foram obtidos a partir de ajustes usando a função Pseudo-Voigt, descrita na Eq. III.16, que, segundo [Met98] é a função matemática que melhor descreve a *rocking curve* em toda a sua gama.

$$I(\omega) = (1 - a_3) \cdot G(\omega) + a_3 \cdot L(\omega)$$

$$I(\omega) = a_0 \times \left[(1 - a_3) \times \exp\left(-\log(2) \times \left(\frac{\omega - a_1}{a_2}\right)^2\right) + \frac{a_3}{1 + \left(\frac{\omega - a_1}{a_2}\right)^2} \right] \quad \text{Eq. III.16.}$$

$G(\omega)$ representa a função Gaussiana, $L(\omega)$, a função Lorentziana, a_0 é a intensidade máxima, a_1 é o centro da Pseudo-Voigt, a_2 é a metade da largura da Gaussiana que é igual à largura da Lorentziana e a_3 é a fração da componente Lorentziana da Pseudo-Voigt. Como se pode constatar, se $a_3=0$, a Pseudo-Voigt converge para uma Gaussiana; por outro lado se $a_3=1$, então a Pseudo-Voigt é uma Lorentziana. Verifica-se, portanto, que a Pseudo-Voigt é uma convolução entre uma Gaussiana e uma Lorentziana. O processo de minimização nos ajustes foi efetuado usando o algoritmo de minimização de Marquardt-Levenberg, disponível no *software* comercial Matlab [Mat10].

Para a determinação dos parâmetros de rede foram medidas as reflexões assimétrica e simétrica, $(10\bar{1}4)^+$ e $(0004)^+$, respetivamente. De facto, apesar da reflexão $(10\bar{1}5)$ ser mais sensível a variações de composição do que a reflexão $(10\bar{1}4)$, por motivos de considerações de geometria do método de Bond, a reflexão $(10\bar{1}5)^-$ (saída rasante do feixe) deveria ser encontrada, no caso do

GaN, na posição $2\theta \approx -104,9^\circ$, sendo que, o máximo permitido para o goniómetro é de $\approx -96^\circ$. Assim, como $2\theta \text{ GaN}_{(10\bar{1}4)^-}$ é $\approx -82,1^\circ$, esta é a reflexão permitida com maior índice de Miller para a observação do feixe difratado na situação de saída rasante.

A incerteza nos parâmetros de rede foi determinada a partir da teoria da propagação dos erros. Explicitamente,

$$\Delta a = \sqrt{\left(\frac{\partial a}{\partial \lambda} \Delta \lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial \omega_{10\bar{1}4}^+} \Delta \omega_{10\bar{1}4}^+\right)^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial \omega_{10\bar{1}4}^-} \Delta \omega_{10\bar{1}4}^-\right)^2 + \left(\frac{\partial a}{\partial c} \Delta c\right)^2} \quad \text{Eq. III.17a}$$

$$\Delta c = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial \lambda} \Delta \lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \omega_{0004}^+} \Delta \omega_{0004}^+\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial \omega_{0004}^-} \Delta \omega_{0004}^-\right)^2} \quad \text{Eq. III.17b,}$$

onde $\Delta \lambda$ é o erro absoluto do comprimento de onda de raios-X, $\Delta \lambda = 3,8 \times 10^{-6} \text{ \AA}$, $\Delta \omega_{10\bar{1}4}^+$, $\Delta \omega_{10\bar{1}4}^-$, $\Delta \omega_{0004}^+$ e $\Delta \omega_{0004}^-$ são os erros dos centros das *rocking curves* $\omega_{10\bar{1}4}^+$, $\omega_{10\bar{1}4}^-$, ω_{0004}^+ e ω_{0004}^- , respetivamente. Os erros dos centros das *rocking curves* são os erros que dominam a incerteza nos parâmetros de rede. Segue-se, a componente que relaciona o parâmetro de rede a com o parâmetro de rede c , ou seja, $\left(\frac{\partial a}{\partial c} \Delta c\right)^2$. O erro associado ao comprimento de onda é várias ordens de grandeza inferior aos erros dos centros das *rocking curves* nas amostras medidas nesta tese.

Na figura III.6 mostram-se as *rocking curves* e respetivos ajustes usando uma função Pseudo-Voigt das reflexões assimétricas $(10\bar{1}4)^+$, a_1 e b_1), e $(10\bar{1}4)^-$, a_2 e b_2), e simétricas $(0004)^+$, a_3 e b_3), e $(0004)^-$, a_4 e b_4), de uma camada tampão de GaN e um filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ com fração molar de InN, x_{InN} , de 0,173.

A partir das posições dos centros das várias reflexões e usando as Eqs. III.13-15 determinaram-se os parâmetros de rede dos materiais. Verifica-se que os máximos de difração das várias reflexões do binário GaN são extremamente simétricos sugerindo uma conservação da estequiometria Ga-N na camada tampão. Ao invés, os picos do filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ mostram uma ligeira assimetria para maiores e menores ângulos nas reflexões de incidência rasante e saída rasante, respetivamente. Esta assimetria pode estar correlacionada com uma pequena heterogeneidade de composição e/ou relaxação que, em filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ irá ser explorada nos capítulos V e VI, respetivamente. A comparação entre as quantidades a_0 , a_2 (ou FWHM) e a_3 que definem a Pseudo-Voigt da camada tampão de GaN e do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ permite, igualmente inferir, que são as quantidades a_0 e a_3 que mais diferem entre ambos os materiais. Deve ser referido que a quantidade a_2 é obtida a partir do ajuste da RC

recorrendo a uma função Pseudo-Voigt e a determinação da FWHM da RC é determinada tendo em conta os dados experimentais. Assim, podem surgir pequenas discrepâncias entre estas duas quantidades, teoricamente iguais. Todavia, tal como se pode verificar na tabela III.1, na maioria dos ajustes das RC representados na figura III.6, a FWHM encontra-se dentro do erro da quantidade a_2 . A explicação da diferença entre as quantidades a_0 é naturalmente atribuída à diferença de volume de material presente na amostra de ambos os semicondutores, aos fatores de estrutura de ambos os materiais e à qualidade cristalina. A quantidade a_3 está relacionada com a presença de defeitos. Na tabela III.1, resumem-se as quantidades a_1 (centro da *rocking curve*), a_2 (metade da largura da Pseudo-Voigt), FWHM e a_3 (fração da componente Lorentziana da Pseudo-Voigt) das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, respetivamente, e, ainda, os parâmetros de rede da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$.

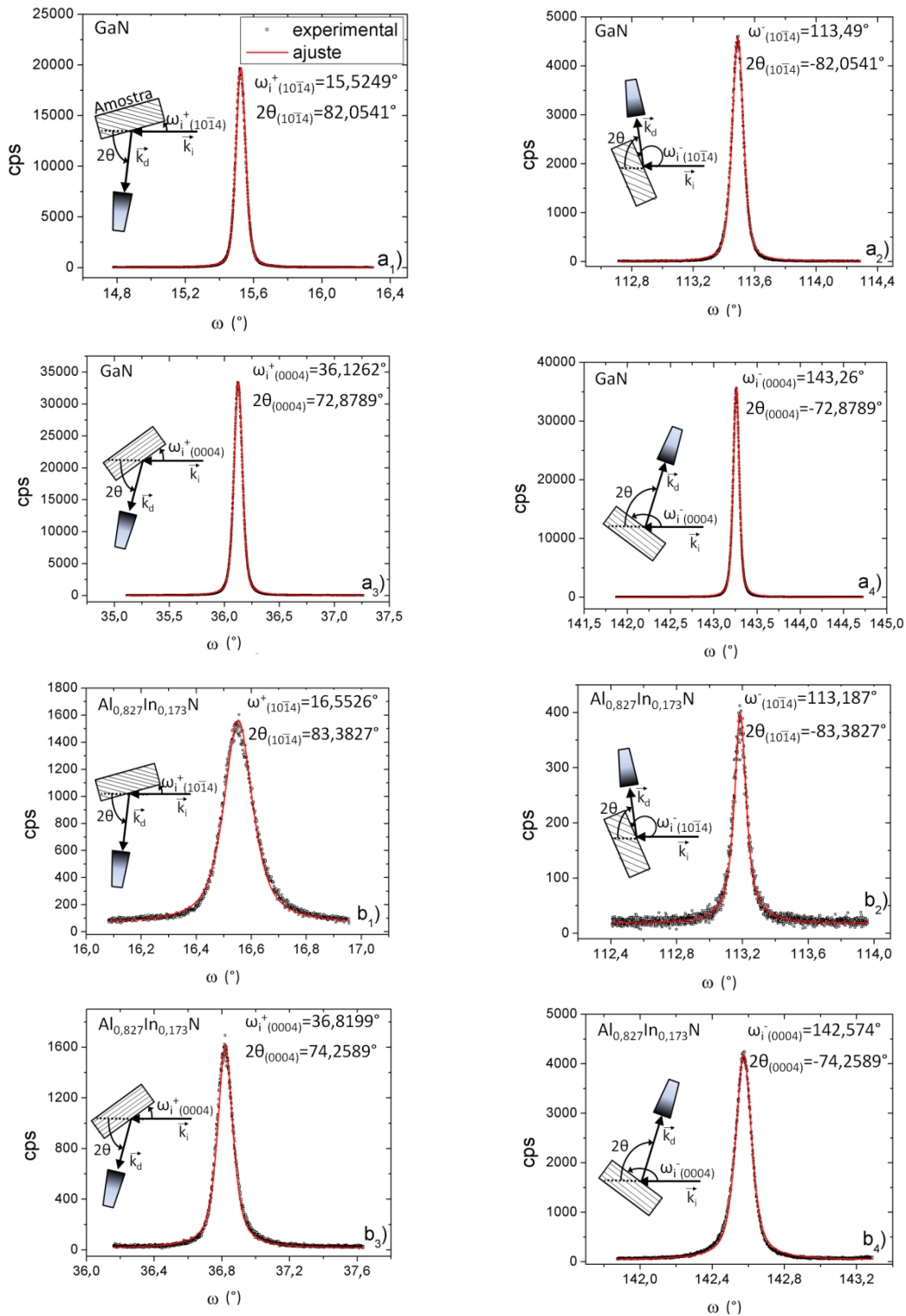


Figura III.6: Rocking curves experimentais e respectivos ajustes recorrendo a Pseudo-Voigts das reflexões assimétricas $(10\bar{1}4)^+$ e $(10\bar{1}4)^-$, e das reflexões simétricas $(0004)^+$ e $(0004)^-$, da camada tampão de GaN (a_1 , a_2 , a_3 e a_4 , respetivamente) e do filme de $Al_{0,827}In_{0,173}N$ (b_1 , b_2 , b_3 e b_4 , respetivamente). No interior das figuras esquematizam-se os ângulos de incidência e de difração das quatro medidas da camada tampão de GaN e do filme fino de $Al_{0,827}In_{0,173}N$.

Material	a_1 (centro) (°)	a_2 (°)	FWHM (°)	a_3 (fração Lorentziana)
(10$\bar{1}4$)⁺				
GaN (camada tampão)	15,5249 ± 0,0001	0,0336 ± 0,0001	0,0672	0,321 ± 0,006
Al _{0,827} In _{0,173} N (filme)	16,5526 ± 0,0004	0,0623 ± 0,0005	0,1291	0,73 ± 0,04
(10$\bar{1}4$)⁻				
GaN (camada tampão)	113,4900 ± 0,0001	0,0438 ± 0,0001	0,0876	0,439 ± 0,009
Al _{0,827} In _{0,173} N (filme)	113,1870 ± 0,0003	0,0436 ± 0,0005	0,0913	0,89 ± 0,04
(0004)⁺				
GaN (camada tampão)	36,1262 ± 0,0001	0,0455 ± 0,0001	0,0911	0,347 ± 0,004
Al _{0,827} In _{0,173} N (filme)	36,8199 ± 0,0002	0,0533 ± 0,0003	0,1078	0,70 ± 0,02
(0004)⁻				
GaN (camada tampão)	143,2600 ± 0,0001	0,0417 ± 0,0001	0,0833	0,401 ± 0,004
Al _{0,827} In _{0,173} N (filme)	142,5740 ± 0,0001	0,0525 ± 0,0002	0,1060	0,66 ± 0,01
	Parâmetros de rede		Parâmetros de rede relaxados	
	a (Å)	c (Å)	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)
GaN (camada tampão)	3,1844 ± 0,0001	5,1881 ± 0,0001	3,1896 (Tabela I.1, [Yam99])	5,1855 (Tabela I.1, [Yam99])
Al _{0,827} In _{0,173} N (filme)	3,1850 ± 0,0001	5,1052 ± 0,0001	3,1833	5,1027

Tabela III.1: Centro das rocking curves (a_1), a_2 , FWHM e razão entre as componentes Lorentziana e Gaussiana, a_3 , das rocking curves das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, da camada tampão de GaN e filme de Al_{0,827}In_{0,173}N crescido sobre essa mesma camada. Também se incluem os parâmetros de rede (a e c) do filme de Al_{0,827}In_{0,173}N e da camada tampão de GaN e os parâmetros de rede relaxados (a_0 e c_0) do filme, caso este estivesse relaxado. Deve referir-se que as quantidades a_2 e respectivas incertezas foram determinadas a partir dos ajustes das funções Pseudo-Voigt e a FWHM é determinada usando um algoritmo incluído no software Matlab [Mat10].

De seguida, descreve-se como foi derivada a composição dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ estudados nos capítulos V e VI e, ainda, a composição das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ estudadas no capítulo VI.

Derivação da composição e respetiva incerteza

Admitindo válida a lei de Vegard [Veg21], a fração molar de InN (GaN) nos ternários $Al_{1-x}In_xN$ ($Al_{1-x}Ga_xN$), pode ser determinada de acordo com:

$$a_{Al_{1-x}In_x(Ga_x)N} = a_{In(Ga)N}x + a_{AlN}(1 - x) \quad \text{Eq. III.18a}$$

$$c_{Al_{1-x}In_x(Ga_x)N} = c_{In(Ga)N}x + c_{AlN}(1 - x) \quad \text{Eq. III.18b}$$

Estas equações mostram que os parâmetros de rede dos compostos ternários podem ser obtidos a partir da interpolação linear dos parâmetros de rede dos binários que os compõem. As Eq. III.18 assumem que o filme de $Al_{1-x}In_xN$ (ou $Al_{1-y}Ga_yN$) está relaxado. Todavia, filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN estão, geralmente, sujeitos a estados de tensão. Para o sistema wurtzite $Al_{1-x}In_xN$ (ou $Al_{1-y}Ga_yN$), as componentes da deformação paralela e perpendicular à superfície, ϵ_{xx} e ϵ_{zz} , são dadas por [Bir06]:

$$\epsilon_{xx} = \frac{a_{Al_{1-x}In_x(Ga_x)N} - a_0(x)}{a_0(x)} \quad \text{Eq. III.19a}$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{c_{Al_{1-x}In_x(Ga_x)N} - c_0(x)}{c_0(x)} \quad \text{Eq. III.19b,}$$

em que a_0 e c_0 são os parâmetros de rede do material relaxado.

Os valores usados dos parâmetros de rede relaxados (a_0 e c_0) dos binários AlN, GaN e InN e respetivos coeficientes de rigidez encontram-se listados na tabela I.1.

De acordo com o modelo elástico de tensões biaxiais, a componente da deformação paralela (ϵ_{xx}) relaciona-se com a componente da deformação perpendicular (ϵ_{zz}) através do fator D, designado por fator de distorção [Sadd04]:

$$D = -\frac{\epsilon_{zz}}{\epsilon_{xx}} = -\frac{2\nu}{1-\nu} = -2\frac{C_{13}}{C_{33}} \quad \text{Eq. III.20,}$$

onde ν é o coeficiente de Poisson e C_{13} e C_{33} são as componentes (xz e zz) do tensor das tensões. A presença de tensão biaxial conduz a uma distorção tetragonal da célula unitária. Consequentemente, a composição e tensão induzem variações na distribuição espacial dos planos

atômicos, e, logo, o seu efeito nos parâmetros de rede deverá ser separado. Usando as equações III.19a-b e a Eq. III.20 obtém-se:

$$-\frac{\frac{c_{Al_{1-x}In_x}(Ga_x)N - c_0(x)}{c_0(x)}}{\frac{a_{Al_{1-x}In_x}(Ga_x)N - a_0(x)}{a_0(x)}} = -2 \frac{C_{13}}{C_{33}} \quad \text{Eq. III.21.}$$

Substituindo a_0 e c_0 , ou seja, os parâmetros de rede do material relaxado, pelas expressões provenientes das Eqs. III.18a-b obtém-se, para o caso do $Al_{1-x}In_xN$:

$$F(x) = c_{Al_{1-x}In_xN} - \left\{ xc_{InN} + (1-x)c_{AlN} + 2 \frac{xc_{InN} + (1-x)c_{AlN}}{xa_{InN} + (1-x)a_{AlN}} \cdot \frac{C_{13}^{InN}x + C_{13}^{AlN}(1-x)}{C_{33}^{InN}x + C_{33}^{AlN}(1-x)} \cdot [a_{Al_{1-x}In_xN} - (xa_{InN} + (1-x)a_{AlN})] \right\} = 0 \quad \text{Eq. III.22,}$$

em que $a_{Al_{1-x}In_xN}$ e $c_{Al_{1-x}In_xN}$ são os parâmetros de rede medidos do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e C_{i3}^{jN} são os coeficientes de rigidez ($i=1,3$) dos binários AlN e InN ($j=Al, In$), respetivamente. A Eq. III.22 não tem solução analítica. No entanto, de modo a resolver numericamente a Eq. III.22 é necessário garantir, que esta tem apenas uma solução no intervalo compreendido entre $0 < x_{InN} < 1$. Há ainda que considerar a discrepância dos parâmetros de rede dos binários (AlN e InN), assim como dos seus coeficientes de rigidez (C_{13} e C_{33}) encontrados na literatura [Mor09]. Esta discrepância será discutida posteriormente. Usou-se o *software* Matlab que recorre a uma combinação dos métodos da bissecção, secante e interpolação quadrática inversa [Matl10]. A diferença entre o método usado e o método clássico de Newton está apenas relacionada com a *velocidade de convergência do método* [Kel87]. O método *combinado* necessita de menos iterações de modo a convergir para a solução.

A figura III.7 mostra a função $F(x)$ da Eq. III.22 representada entre $x = 0$ e $x = 1$ usando como dados de entrada, os parâmetros de rede relaxados dos binários AlN e InN, respetivos coeficientes de rigidez da tabela I.1, e, os parâmetros de rede de um ternário $Al_{0,827}In_{0,173}N$ com os parâmetros de rede $a = 3,1850 \text{ \AA}$ e $c = 5,1052 \text{ \AA}$.

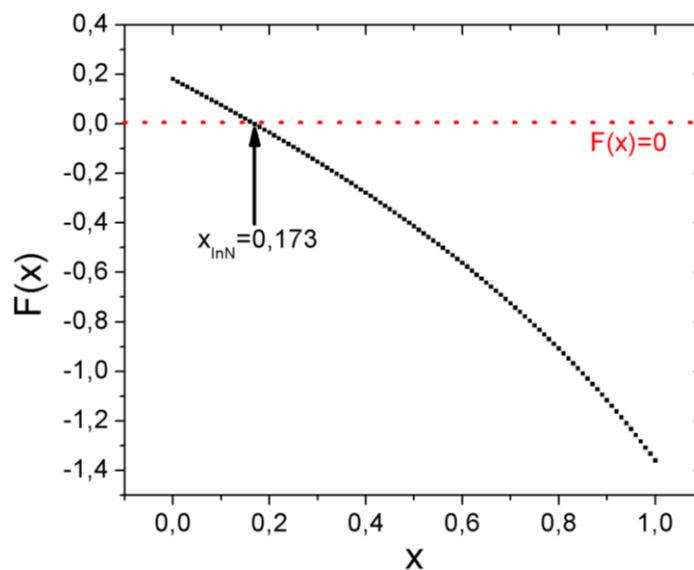


Figura III.7: Representação de $F(x)$ em função de x usando os parâmetros de rede relaxados dos binários AlN e InN e respectivos coeficientes de rigidez da tabela I.1 e os parâmetros de rede medidos do ternário $Al_{0,827}In_{0,173}N$, i.e., $a = 3,1850 \text{ \AA}$ e $c = 5,1052 \text{ \AA}$, respetivamente.

Verifica-se que a solução de $F(x) = 0$ é única. Tendo em conta, que se decidiu usar os parâmetros de rede dos binários que compõem o ternário $Al_{1-x}In_xN$, assim como os seus coeficientes de rigidez listados na tabela I.1, constata-se que as únicas variáveis que influenciam a determinação da(s) raiz(es) da função $F(x)$ são os parâmetros de rede medidos dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, e, estes, variam, de acordo com a lei de Vegard. Todavia, e para se provar concludentemente, que os parâmetros de rede dos binários e os seus coeficientes de rigidez não influenciam o número de raízes da função $F(x)$ compreendidas entre $0 < x_{InN} < 1$, variaram-se os parâmetros de rede dos binários e os seus coeficientes de rigidez de acordo com a discrepância descrita na literatura. Concluiu-se que, em toda a gama possível de parâmetros de rede dos binários e seus coeficientes de rigidez, existe apenas uma raiz de $F(x)$ compreendida entre $0 < x_{InN} < 1$.

Por conseguinte, a incerteza da composição foi estimada a partir do máximo e mínimo da composição derivada a partir dos limites superior e inferior de $a \pm \Delta a$ e $c \pm \Delta c$. A incerteza derivada da composição, é, por isso, definida como sendo metade da diferença entre a composição derivada para $a + \Delta a$ e $c + \Delta c$ e a correspondente a $- \Delta a$ e $c - \Delta c$.

Elaborou-se um programa, escrito em Matlab, e, descrito no Anexo II, que determina os parâmetros de rede e respetiva composição (no caso de um ternário) recorrendo ao método de Bond.

Como foi referido os parâmetros de rede dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$ estudados nos capítulos V e VI, respetivamente, foram verificados através de mapas do espaço recíproco. No entanto, a medição destes mapas tem como principal objetivo o estudo dos estados de tensão do filme fino relativamente à camada espessa onde este foi crescido. De seguida descreve-se a forma como se determinam os parâmetros de rede dos materiais estudados a partir de mapas do espaço recíproco. Exemplifica-se o procedimento na mesma amostra onde foram determinados os parâmetros de rede a partir do recurso ao método de Bond.

Derivação dos parâmetros de rede a partir de mapas do espaço recíproco

A norma do vetor de onda de dispersão é, por conseguinte, dada por:

$$\|\vec{Q}\| = \frac{2\pi}{d} \quad \text{Eq. III.23,}$$

A Eq. III.23 descreve a lei de Bragg no espaço recíproco.

A partir deste tipo de medida obtêm-se os parâmetros de rede do material estudado, pois o par de coordenadas (Q_x , Q_z) que maximiza a intensidade relaciona-se com os parâmetros de rede de uma célula unitária hexagonal da seguinte forma:

$$\|\vec{Q}_x\| = \frac{2\pi}{a} \left[\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)} \right] \quad \text{Eq. III.24a}$$

$$\|\vec{Q}_z\| = \frac{2\pi}{c} l \quad \text{Eq. III.24b,}$$

As últimas duas equações podem ser demonstradas relacionando a lei de Bragg escrita em coordenadas do espaço recíproco (Eq. III.23) com a Eq. III.8, ou seja, a partir de d a decomposição do vetor \vec{Q} é direta. Resulta em duas componentes ortogonais: uma dependente apenas de a e outra dependente apenas de c .

Na Figura III.8a mostram-se as reflexões permitidas (não estão representadas as reflexões proibidas) numa representação idêntica à representação da esfera de Ewald [Ham01]. Entende-se por reflexão proibida como sendo a que está associada ao conjunto de índices de Miller que anula o fator de estrutura de determinado material. Quanto maior for o fator de estrutura de uma dada reflexão, mais intenso será o máximo de difração correspondente à mesma. Assim, para materiais com a estrutura da wurtzite baseados em compostos com nitretos, verifica-se que a evolução

decrecente em termos de intensidade de um pico de uma reflexão simétrica, medida como um varrimento em 2θ é a seguinte: (0002), (0004) e (0006), respetivamente. Estas reflexões dependem apenas de l , ou seja, $(h,k,-(h+k),l)=(0,0,0,\neq 0)$. Isso significa que são sensíveis, apenas, ao parâmetro de rede c (se a amostra tiver sido crescida segundo a direção [0001]). Relativamente às reflexões assimétricas, sensíveis aos parâmetros de rede a e c , foi usada a reflexão $(10\bar{1}5)$. O conjunto de varrimentos 2θ - ω que compõem os mapas do espaço recíproco podem ser efetuados em incidência rasante, $(10\bar{1}5)^+$, ou em incidência não rasante, $(10\bar{1}5)^-$. No entanto, todos os mapas do espaço recíproco adquiridos e representados nesta tese foram obtidos com incidência rasante, e, assim, omite-se o índice “+” na representação da reflexão medida. Esta reflexão representa um compromisso entre intensidade e sensibilidade a variações de composição. Explicitando: quanto menores forem os índices de Miller, em regra, mais intensa é a reflexão; por outro lado, quanto maiores forem os índices de Miller, maior é a sensibilidade da reflexão a variações de composição.

A figura III.8b mostra um mapa do espaço recíproco da reflexão $(10\bar{1}5)$ do mesmo filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ (figura III.6) crescido sobre uma camada tampão de GaN. Os parâmetros de rede do GaN foram derivados recorrendo ao método de Bond. A partir das Eqs. III.24a-b calculam-se os parâmetros de rede do filme e da camada tampão. Para tal, é necessário determinarem-se os pares (Q_x, Q_z) dos máximos de difração de ambos os materiais. Consequentemente, os parâmetros de rede são obtidos a partir de sucessivos cortes horizontais e verticais do mapa do espaço recíproco. De seguida, encontram-se os máximos em ambas as direções ortogonais. No entanto, é preciso reconhecer que o centro do corte horizontal que corresponde ao máximo da intensidade ao longo dessa direção está assente numa determinada posição Q_z que não corresponde, necessariamente, à posição do corte do centro do máximo da direção ortogonal, Q_x . Foi elaborado um programa, escrito em Matlab, e descrito no Anexo III, que efetua os cortes horizontais e verticais aos mapas do espaço recíproco com o objetivo de encontrar as coordenadas do espaço recíproco, Q_x e Q_z , que correspondem aos máximos de intensidade para ambas as direções.

A partir dos resultados dos parâmetros de rede a (que, de acordo com a Eq. III.24a vem de Q_x) do filme de $Al_{0,83}In_{0,17}N$ e da camada tampão de GaN, verifica-se que o filme possui o mesmo parâmetro de rede a que o GaN. Note-se que a fração molar de InN do filme de $Al_{1-x}In_xN$ derivado via método de Bond e mapa do espaço recíproco difere em 0,003 absoluto. Estes resultados permitem afirmar que o filme é pseudomórfico com a camada onde foi crescido, tal como foi demonstrado a partir do método de Bond. Uma das vantagens da realização de um mapa do

espaço recíproco é que, a partir do par de coordenadas (Q_x, Q_z) de ambos dos centróides, conclui-se, visualmente, a condição de pseudomorfismo do filme.

Para este caso ilustrado, a diferença entre as coordenadas do espaço recíproco medidas, e, as coordenadas do par (Q_x, Q_z) que correspondem à situação do filme relaxado determinadas a partir das Eqs. III.24a-b é aproximadamente de $0,01 \text{ nm}^{-1}$. Por conseguinte, a diferença do centro da mancha do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ em ambas as situações é indistinguível.

Na secção seguinte explica-se a diferença de 0,003 entre as frações molares de InN derivadas a partir do mapa do espaço recíproco e do método de Bond.

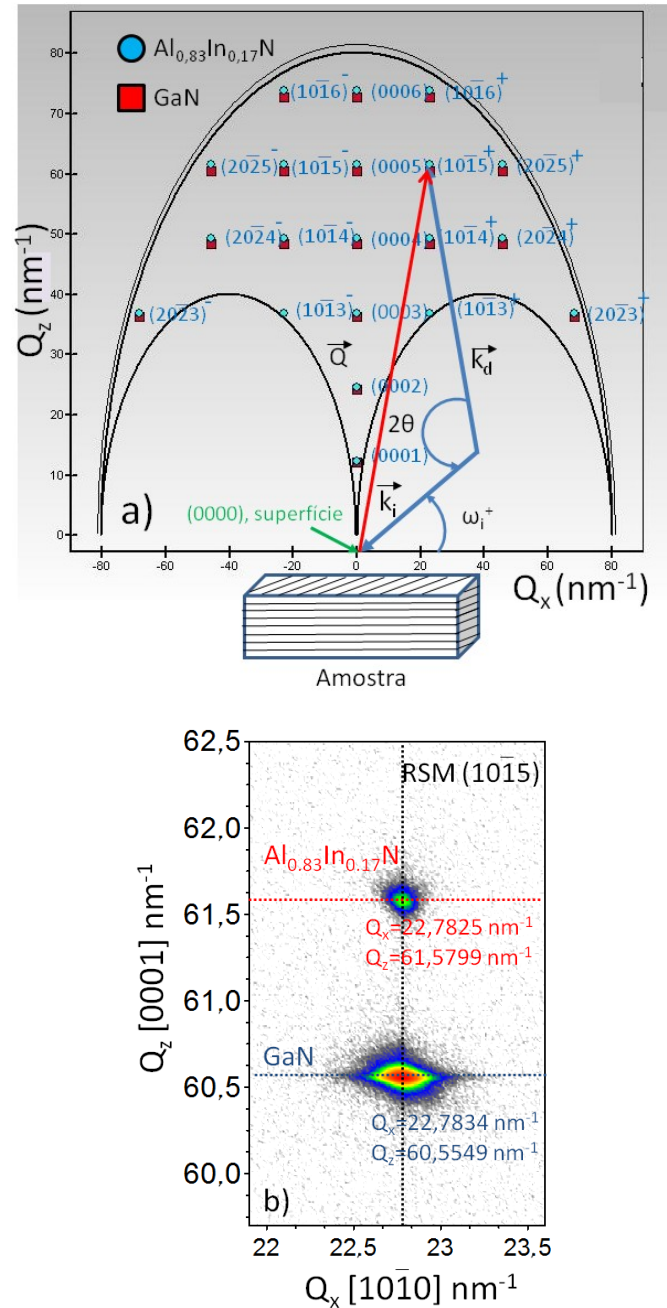


Figura III.8: a) Representação, sob a forma de esfera de Ewald [Ham01], das reflexões permitidas (números representados a azul claro) no sistema $Al_{1-x}In_xN/GaN$. \vec{k}_i e \vec{k}_d são os vetores de onda incidente e difratado, e, \vec{Q} , é o vetor de onda de transferência que representa a diferença vetorial entre os vetores anteriormente mencionados. b) Mapa do espaço recíproco de um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ com $x = 0,17$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. Os pares de coordenadas (Q_x, Q_z) indicados no mapa são relativos aos centros dos picos da camada tampão (a azul), e do filme (a vermelho).

Comparação dos parâmetros de rede e composição derivados a partir do método de Bond e mapas do espaço recíproco

A aquisição dos mapas do espaço recíproco teve como objetivo secundário a validação dos resultados obtidos a partir do método de Bond. Em regra, os mapas foram adquiridos em amostras retangulares usando a dimensão maior da amostra paralela à dimensão maior do feixe de raios-X (este último com uma dimensão de 12 mm por 3 mm). Todavia, constatou-se existir variação lateral de composição nas amostras estudadas nos capítulos V e VI. A comparação dos valores dos parâmetros de rede do GaN (camada tampão), derivados a partir do método de Bond com os obtidos a partir do respetivos mapas permitiu eliminar possíveis erros experimentais e instrumentais cometidos durante a aquisição dos mesmos, pois, o programa que efetua os varrimentos do mapa necessita dos parâmetros de rede do substrato (ou camada tampão de GaN) como dados de entrada. No caso descrito acima, as diferenças dos parâmetros de rede da camada tampão de GaN obtidos via método de Bond e mapeamento do espaço recíproco são de 0 Å e 1×10^{-4} Å para os parâmetros de rede a e c , respetivamente. Considerando os erros dos centros provenientes dos ajustes das *rocking curves* e erros instrumentais, estima-se que o erro final nos parâmetros de rede do GaN da camada tampão não exceda os 0,001 Å. No caso do erro nos parâmetros de rede do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ oriundo a partir de mapas do espaço recíproco adicionaram-se, em quadratura, os erros provenientes dos parâmetros de rede do GaN obtidos a partir da propagação do erro aplicada no método de Bond, com o erro do par de coordenadas (Q_x , Q_z) do mapa do espaço recíproco que maximiza a intensidade, extraíndo-se posteriormente a sua raiz quadrada. As diferenças entre os parâmetros de rede a e c do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ obtidos a partir do método de Bond e do mapa são de 0,0004 Å e 0,0035 Å. No entanto, e como tal foi referido anteriormente, a diferença encontrada nos parâmetros de rede c é também atribuída à variação de composição lateral. Consequentemente, o erro nos parâmetros de rede do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ deverá situar-se, dependendo do erro nos centros da *rocking curves*, no intervalo compreendido entre os 0,001 Å e os $\approx 0,004$ Å, resultando uma variação relativa máxima da fração molar de InN de 0,4%. Além disso, deverá ter-se em atenção que o efeito da variação lateral da composição pode ser superior à incerteza da fração molar de InN.

Análise de defeitos usando a técnica de difração de raios-X

As deslocações são os defeitos dominantes em nitretos semicondutores de hiato elevado com a estrutura cristalina da wurtzite crescidos no plano c [Mor09].

Uma deslocação é fundamentalmente caracterizada pela direção e vetor de Burgers [Sadd04]. Existem três tipos principais de deslocações: em cunha, em parafuso e mistas. Para uma deslocação em cunha, o vetor de Burgers é perpendicular à direção da deslocação, enquanto, para uma deslocação em parafuso, o vetor de Burgers é paralelo à direção da deslocação. Dependendo do tipo de deslocação (parafuso, cunha, ou mista), o vetor de Burgers toma diferentes coordenadas vetoriais [Met98]: para uma deslocação em parafuso tem as coordenadas $\vec{b} = \langle 0001 \rangle$; para uma deslocação em cunha, $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11 - 20 \rangle$, e, para uma deslocação mista, $\vec{b} = \frac{1}{3} \langle 11 - 23 \rangle$. Estas coordenadas dos vetores de Burgers são válidas, apenas, para materiais com a estrutura da wurtzite crescidas ao longo do plano c. A cada tipo de deslocação está associada uma distorção local da rede particular: deslocações em parafuso acomodam inclinação das cristalites; deslocações em cunha acomodam rotações das cristalites enquanto as mistas abrangem rotação e inclinação. Na figura III.9 mostram-se as linhas de deslocação, \vec{l} , juntamente com o vetor de Burgers, \vec{b} , para cada um dos tipos de deslocações.

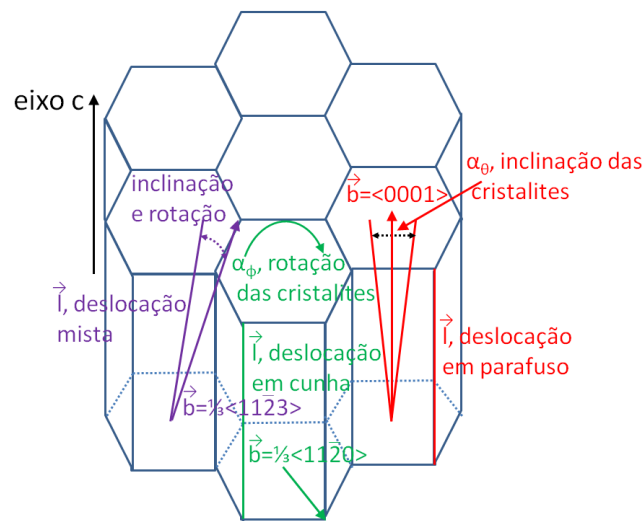


Figura III.9. Representação esquemática das linhas de deslocação, \vec{l} , e dos vetores de Burgers, \vec{b} , dos três tipos de deslocações dominantes: parafuso, cunha e mista, representados a vermelho, verde e roxo, respetivamente. α_θ e α_ϕ representam a inclinação e rotação entre cristalites, respetivamente.

As várias imperfeições estruturais, que provocam tensão heterogénea, os baixos comprimentos de coerência lateral e vertical ($L_{||}$ e L_{\perp}), bem como a presença de impurezas, estados de tensão e heterogeneidades de composição, contribuem para o alargamento das curvas medidas. A tensão

heterogénea (ε_{\perp}), os comprimentos de coerência lateral e perpendicular à superfície do substrato, e, ainda a inclinação das cristalites relativamente à superfície da amostra (α_{θ}), juntamente com o ângulo de rotação entre cristalites (α_{ϕ}) constituem os parâmetros fundamentais na análise da qualidade cristalina de filmes. Estas grandezas físicas descrevem a mosaicidade do cristal. Todavia, como nesta tese serão comparadas as qualidades cristalinas de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com as qualidades cristalinas das camadas tampão onde estes foram crescidos, não faz sentido físico comparar-se a grandeza comprimento de coerência vertical dos mesmos pois, tal como se expôs no capítulo da descrição das amostras (capítulo II), as espessuras de ambos os materiais é muito diferente. Relativamente à tensão heterógena não se estabeleceu nenhuma relação entre ambos os materiais, e, assim, omite-se a descrição deste estudo.

O facto do alargamento da *rocking curve* proveniente da inclinação das cristalites ser independente da ordem de difração - (0002), (0004) ou (0006) - e dependente do vetor de dispersão no caso do baixo comprimento de coerência lateral, permite separar graficamente ambos os efeitos [Wil53]. Na representação e ajuste linear de $FWHM \cdot \sin(\theta) / \lambda$ em função de $\sin(\theta)/\lambda$ para as três reflexões simétricas mencionadas, o declive da reta ajustado fornece a inclinação das cristalites, e, o comprimento de coerência lateral é refletido na ordenada na origem através da igualdade $L_{||} = 0,9 / (2 \gamma_0)$. FWHM é, como mencionado, a largura a meia altura da *rocking curve* e γ_0 é a ordenada da origem do gráfico. Posteriormente identifica-se este método como método gráfico ou método de Williamson-Hall.

Um segundo método, identificado posteriormente por método analítico, baseia-se na assunção de que, um perfil Gaussiano da *rocking curve* experimental, está relacionado com uma elevada inclinação das cristalites. Ao invés, um perfil Lorentziano relaciona-se com o baixo comprimento de coerência lateral das cristalites [Met98]. Ajustando as curvas experimentais com funções Pseudo-Voigt, o peso de ambas as componentes, i. e., Gaussiana e Lorentziana, é refletido na variável a_3 da Eq. III.16. A referência [Met98] sugere que a inclinação, θ , e rotação, ϕ das cristalites pode ser expressa por:

$$\alpha_{\theta,\phi} = \beta_{\Omega,\phi} \left[0,184446 + 0,812692 \cdot (1 - 0,998497 \cdot a_3)^{\frac{1}{2}} - 0,659603 \cdot a_3 + 0,445542 \cdot a_3^2 \right] \Leftrightarrow \alpha_{\theta,\phi} = \beta_{\Omega,\phi} \cdot \rho \quad \text{Eq. III.25}$$

e o comprimento de coerência lateral é dado por:

$$L_{\parallel} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta_{\Omega} [0,017475 + 1,500484 \cdot a_3 - 0,534156 \cdot a_3^2] \cdot \sin(\theta_{B(000l)})} \Leftrightarrow \text{Eq. III.26,}$$

$$L_{\parallel} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta_{\Omega} \cdot \mu \cdot \sin(\theta_{B(000l)})}$$

em que $\theta_B(000l)$ é o ângulo de Bragg para a reflexão simétrica (000l), $\beta_{\Omega, \phi}$ é a largura integral da Pseudo-Voigt da rocking curve e do varrimento em ϕ , expressa por [Bir06]:

$$\beta_{\Omega, \phi} = \left(a_3 \cdot \pi + (1 - a_3) \cdot \sqrt{\pi \cdot \ln(2)} \right) \cdot \frac{\text{FWHM}}{2} \quad \text{Eq. III.27}$$

FWHM é a largura a meia altura da Pseudo-Voigt. Por defeito, ao longo do texto e inscrição em figuras, α representa o ângulo de inclinação das cristalites. No caso de se estar a tratar, especificamente de rotação entre cristalites, indicar-se-á o índice ϕ .

A densidade de deslocações em parafuso, N_p , pode ser determinada a partir de [Met98]:

$$N_p = \frac{\alpha_{\theta}^2}{4,35 \cdot \|\vec{b}_c\|^2} \quad \text{Eq. III.28,}$$

em que $\|\vec{b}_c\|$ é a norma do vetor de Burgers da direção [0001]. A norma do vetor de Burgers equivale ao parâmetro de rede c do material, pois a amplitude da deslocação corresponde a uma célula unitária.

A partir das figuras III.10a e III.10b, constata-se que a largura integral é uma função linearmente crescente com a componente a_3 da Pseudo-Voigt, e, que os termos ρ e μ , das Eq. III.25 e III.26 decrescem e aumentam com a_3 , respetivamente. Verifica-se, ainda que o aumento das derivadas de ρ e μ em função de a_3 é maior do que o aumento da derivada da largura integral em função da componente a_3 para as larguras a meia altura de $0,01^\circ$, $0,1^\circ$ e $0,25^\circ$ exemplificadas, respetivamente. Esta variação nas derivadas significa que, no caso da figura III.10a, a diminuição/aumento da componente a_3 da Pseudo-Voigt faz aumentar/diminuir o produto $\beta_{\Omega} \cdot \rho$. Este é o resultado quando a inclinação entre cristalites aumenta/diminui. No entanto, no caso particular em que $a_3=0$ (Gaussiana), ρ e, conseqüentemente, α_{θ} , possuem também o seu valor máximo. Relativamente à figura III.10b, se a_3 tomar o valor 1 (Lorentziana), μ toma o seu valor máximo (próximo da unidade) e, conseqüentemente, L_{\parallel} é o menor possível. Esta demonstração permite validar a afirmação dita anteriormente, i. e., se a *rocking curve* simétrica tiver um perfil predominantemente Gaussiano, são as deslocações em parafuso que dominam os defeitos

presentes na amostra. Ao invés, se a *rocking curve* simétrica tiver um perfil predominantemente Lorentziano, é o reduzido comprimento de coerência lateral que domina o comportamento dos defeitos.

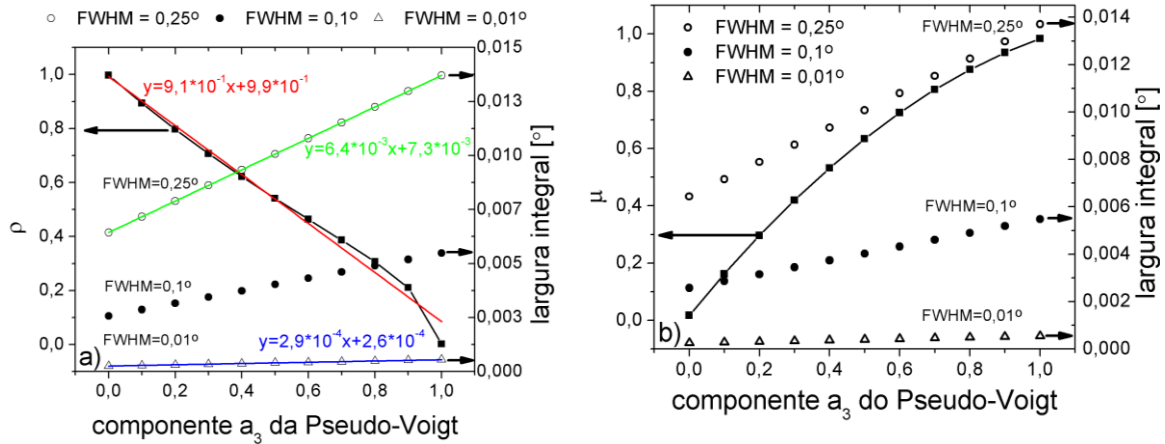


Figura III.10: Evolução dos parâmetros ρ (a), e μ (b), das Eq. III.25 e III.26, respectivamente, em função da componente a_3 da Pseudo-Voigt. Igualmente, representam-se as curvas da largura integral em função da componente a_3 da Pseudo-Voigt para três larguras a meia altura (FWHM): $0,01^\circ$, $0,1^\circ$ e $0,25^\circ$. Os valores escolhidos da FWHM correspondem aos intervalos de valores típicos encontrados nas amostras estudadas.

Anteriormente, referiu-se que as deslocações em cunha (com o vetor de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{3} < 11\bar{2}0 >$), servem como mediadoras da rotação azimutal das cristalites em torno da normal à superfície. Esta rotação ilustrada na figura III.9, quantificada através do ângulo α_ϕ , pode ser medida a partir de varrimentos azimutais (ou ϕ -scans) de reflexões assimétricas, ou seja, a normal à superfície e o vetor de difração não são paralelos. A partir do alargamento β_ϕ dos varrimentos em ϕ , a densidade de deslocações em cunha pode ser dada por [Met98]:

$$N_C = \frac{\alpha_\phi^2}{4,35 \cdot \|\vec{b}_a\|^2} \quad \text{Eq. III.29,}$$

em que $\|\vec{b}_a\|$ é a norma do vetor de Burgers que, neste caso, equivale ao parâmetro de rede a do material, pois a amplitude da deslocação corresponde a uma célula unitária. A Eq. III.29 é válida apenas para o caso de uma distribuição aleatória de deslocações.

Por forma a determinar a incerteza das grandezas físicas anteriores foi usado o método da propagação do erro. Para a grandeza comprimento de coerência lateral, a maior incerteza provém do erro no ajuste do parâmetro a_3 da *rocking curve*. A incerteza $\left(\frac{\partial L_{\parallel}}{\partial a_3} \cdot \Delta a_3\right)^2 \equiv I_1$ é aproximadamente 3 ordens de grandeza superior à incerteza proveniente da largura a meia altura da *rocking curve* $\left(\frac{\partial L_{\parallel}}{\partial FWHM} \cdot \Delta FWHM\right)^2 \equiv I_2$, sendo que as incertezas do centro da *rocking curve* e do comprimento de onda da radiação X podem ser desprezadas face a I_1 e a I_2 .

Relativamente à incerteza do ângulo de inclinação das cristalites (α_{θ}), cujas únicas variáveis independentes são, de acordo com a Eq. III.25, a_3 e FWHM, a incerteza de α_{θ} em relação a a_3 é 2 ordens de grandeza superior à incerteza de α_{θ} em relação a FWHM.

De seguida, exemplificam-se as quantidades mencionadas anteriormente comparando a inclinação das cristalites e o comprimento de coerência lateral derivados a partir dos dois métodos descritos (analítico e gráfico). A análise é efetuada num filme fino (≈ 110 nm) de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão espessa de GaN.

Na figura III.11 mostram-se os dados experimentais das *rocking curves* (0002), (0004) e (0006), e, respetivos ajustes da camada tampão de GaN (a_1 , b_1 e c_1) e do filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$, (a_2 , b_2 e c_2), respetivamente. No interior das figuras, explicitam-se as quantidades $a_1 \pm \Delta a_1$, $a_2 \pm \Delta a_2$, $a_3 \pm \Delta a_3$, que correspondem, de acordo com a Eq. III.16, ao centro, largura da Gaussiana e fração da Lorentziana da Pseudo-Voigt que ajusta a *rocking curve*. Incluem-se, igualmente, a largura a meia altura (FWHM) do pico e a sua largura integral (Eq. III.27). A partir das Eqs. III.25, III.26 e III.28 determinam-se as grandezas inclinação das cristalites, comprimento de coerência lateral e ainda a densidade de deslocações em parafuso, respetivamente.

Relativamente às quantidades α_{θ} e L^{\parallel} , derivadas a partir do método analítico, verifica-se que as cristalites do filme ternário e camada de GaN, α_{θ} , são iguais, dentro do erro. Contrariamente, o comprimento de coerência lateral do filme é inferior a metade daquele derivado para a camada tampão de GaN. No caso do método gráfico, a tendência da inclinação entre cristalites é a oposta à verificada pelo método analítico no caso de L^{\parallel} , e, não é possível determinar-se o comprimento de coerência lateral, já que a interseção do ajuste linear dos pontos experimentais com o eixo $\text{FWHM} \times \sin(\theta)/\lambda$ ocorre para valores negativos deste. Verifica-se também, que as incertezas do centro e largura da Gaussiana são muito pequenas. A incerteza dominante provém da fração Lorentziana da Pseudo-Voigt sendo aproximadamente duas vezes maior no caso do filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ que no caso da camada de GaN para a reflexão (0002), e quase uma ordem de grandeza na reflexão (0006). A incerteza da inclinação entre cristalites e a incerteza no

comprimento de coerência lateral é, pelo menos, uma ordem de grandeza superior no filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ comparativamente ao da camada tampão de GaN (tabela III.2) dado que os erros que intervêm na sua determinação (erros na FWHM e componentes a_1 (centro da curva) e a_3 (fração da componente Lorentziana) da Pseudo-Voigt) são muito maiores no caso do filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ do que na camada tampão de GaN. As barras de erros representadas nas figuras III.11d₁ e III.11d₂ foram determinadas por propagação de erro da função $y = \text{FWHM} \times \sin(\theta) / \lambda$, onde se considerou $\Delta\theta = \Delta a_1$, $\Delta\text{FWHM} = 2 \times \Delta a_2$ e $\Delta\lambda = 3,8 \times 10^{-6} \text{ \AA}$.

	Método analítico						Método gráfico	
	Ângulo entre cristalites, α (°)			Comprimento de coerência lateral, $L_{ }$ (nm)			α (°)	$L_{ }$ (nm)
Material	(0002)	(0004)	(0006)	(0002)	(0004)	(0006)		
GaN	0,061	0,062	0,071	581,4	303,9	149,3	0,115	-415,4
	±	±	±	±	±	±		
	0,001	0,001	0,007	8,3	4,5	2,2		
$\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$	0,04	0,06	0,02	236,9	115,7	36,9	0,189	-111,2
	±	±	±	±	±	±		
	0,07	0,05	0,04	2,5	1,7	1,7		

Tabela III.2: Ângulo entre cristalites e comprimento de coerência lateral de uma camada tampão de GaN e de um filme de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ derivados a partir dos métodos analítico e gráfico, respetivamente.

Praticamente em todas as amostras estudadas nos capítulos V e VI, verificou-se que a interseção dos pontos experimentais que representam $\text{FWHM} \times \sin(\theta) / \lambda$ em função de $\sin(\theta) / \lambda$ cruzam o eixo dos y numa ordenada negativa. Consequentemente, o comprimento de coerência lateral, derivado a partir da representação gráfica (Williamson-Hall) é negativo (o que fisicamente não faz sentido). No caso do método analítico não foi encontrada nenhuma explicação, quer na literatura, quer no recurso a outras funções Pseudo-Voigt que ajustam o perfil da *rocking curve* que explique o facto do comprimento de coerência lateral *variar com a* reflexão medida.

Em nitretos semicondutores com a estrutura da wurtzite, a reflexão mais intensa é a (0002). É também com base nesta que se encontram os resultados do comprimento de coerência lateral em nitretos [Red11,Pin05]. Assim, como se pretende comparar a qualidade cristalina das várias amostras usando um método, optou-se pela utilização da reflexão (0002) neste trabalho.

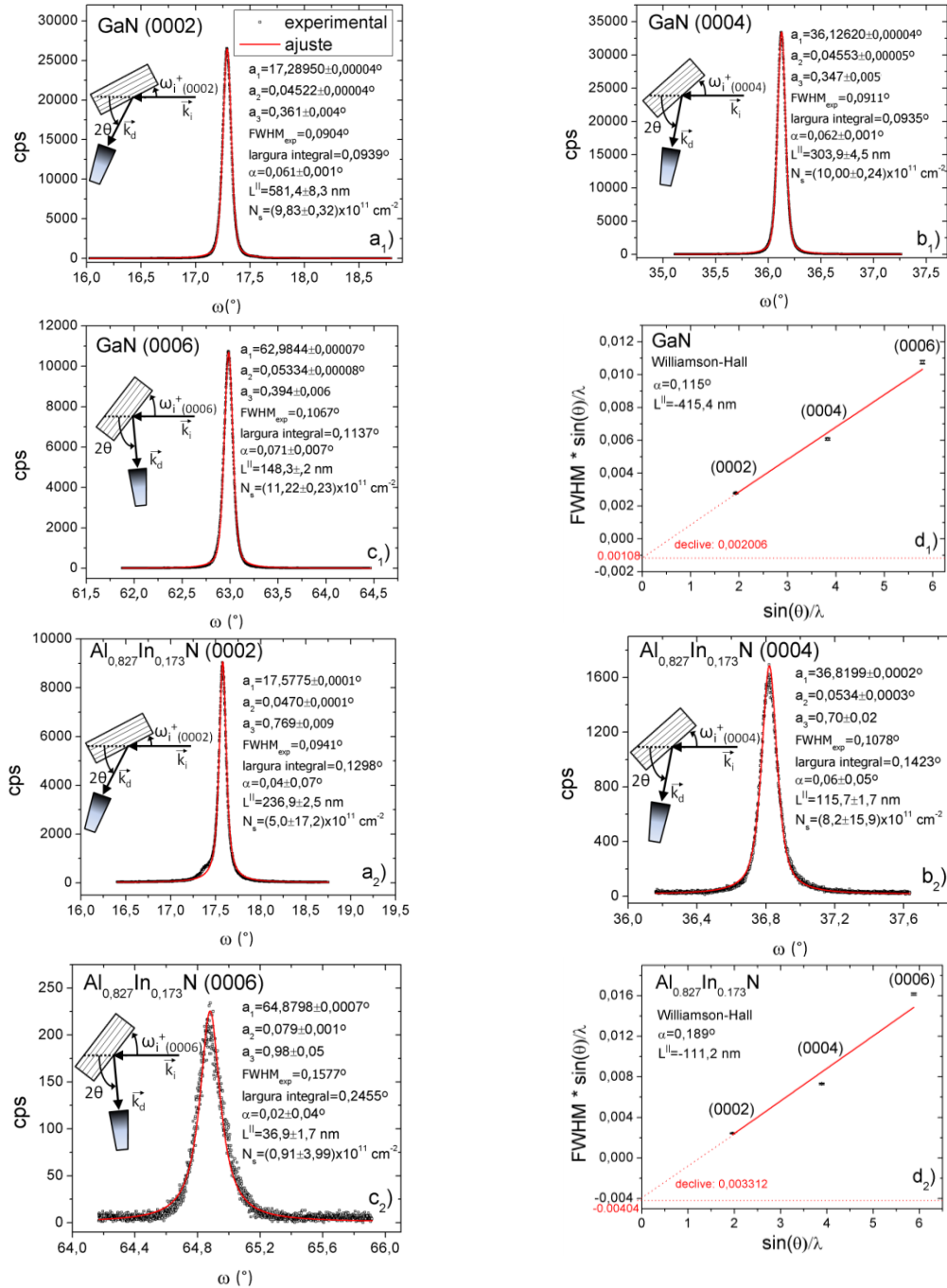


Figura III.11: Rocking curves experimentais das reflexões (0002), (0004) e (0006) da camada tampão de GaN (a₁, b₁ e c₁) e do filme de Al_{0,827}In_{0,173}N (a₂, b₂ e c₂) e simulações dos seus perfis usando a função Pseudo-Voigt e representação do gráfico de Williamson-Hall [Wil53] para o GaN (d₁) e filme (d₂). Note-se que y_0 é negativo em (d₁) e (d₂). No interior das figuras, resumem-se as principais quantidades usadas para determinar a inclinação entre cristalitas e o comprimento de coerência lateral. Representam-se no interior das figuras a₁₋₂, b₁₋₂ e c₁₋₂ a posição da amostra relativamente ao feixe incidente e difratado (2θ), assim como os vetores de onda incidente, \vec{k}_i e difratado, \vec{k}_d .

Apesar do exemplo descrito a seguir não justificar o uso da reflexão (0002), apresenta-se um caso em que os resultados da inclinação entre cristalites e comprimento de coerência lateral de nanofios de GaN, crescidos numa camada fina de AlN e substrato de Si orientado segundo $(11\bar{2}1)$, são suportados, de alguma forma, por medidas de microscopia eletrônica de varrimento representadas na figura III.12. Nessa figura mostra-se que o diâmetro médio dos nanofios de GaN e que a sua altura média correspondem a 25 nm e 400 nm, respetivamente.

A figura III.13 mostra as medidas de *rocking curves* e $2\theta-\omega$ das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) da amostra. No interior das figuras, explicitam-se os valores da inclinação entre cristalites e comprimento de coerência lateral derivados a partir do conjunto das três reflexões medidas. As medidas de raios-X foram efetuadas pelo bolseiro Sérgio Miranda do Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal, no decorrer do Projeto “*Estudos de modificação de nano- e hetero-estruturas de semicondutores de hiato elevado por implantação iónica e irradiação com neutrões*”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, FCT, e, com a identificação PTDC/CTM/100756/2008, e, supervisionado pela Dr^a Katharina Lorenz. O autor desta tese agradece a disponibilidade das medidas ao referido bolseiro e à Dr^a Katharina Lorenz.

Verifica-se que o comprimento de coerência lateral dos nanofios obtidos a partir dos modelos analítico e gráfico não estão em concordância.

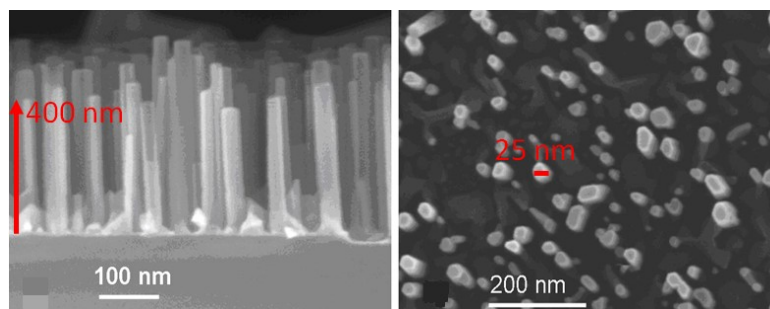


Figura III.12: Imagens de microscopia eletrónica de varrimento mostrando a presença de nanofios de GaN crescidos sobre uma camada fina de AlN e substrato de Si orientado segundo $(11\bar{2}1)$. A altura dos nanofios é de cerca de 400 nm e o diâmetro de aproximadamente 25 nm.

Por outro lado, como mencionado nos parágrafos anteriores, o comprimento de coerência lateral derivado usando o método analítico varia com a reflexão medida. No entanto, os resultados das grandezas físicas comprimento de coerência lateral ($L^{\parallel} = 24,9 \pm 0,3$ nm) derivada a partir da

rocking curve (0002), parecem estar de acordo com os resultados das imagens de SEM da figura III.12. Relativamente à inclinação das cristalites, medidas usando a técnica de retrodispersão de Rutherford, cuja técnica será descrita na secção seguinte, sugerem uma inclinação inferior ao ângulo crítico que é de $0,7^\circ$, ou seja, de acordo com os valores derivados por XRD ($\alpha_0=0,42^\circ$). Como se mostra na figura III.13 e tabela III.3, a reflexão medida parece não intervir na determinação do valor absoluto do ângulo entre cristalites.

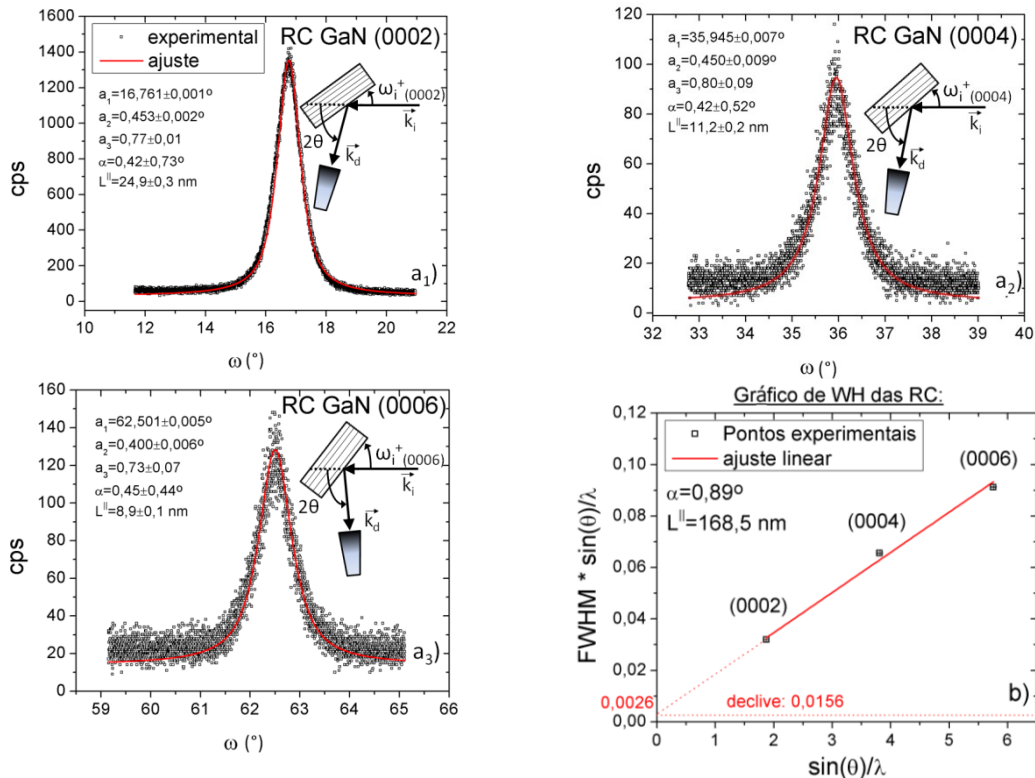


Figura III.13: a_1 - a_3) Rocking curves experimentais das reflexões (0002), (0004) e (0006) e ajustes usando uma função Pseudo-Voigt de uma amostra composta por nanofios de GaN crescidos sobre uma camada fina de AlN com aproximadamente 3 nm e substrato de Si orientado segundo $(11\bar{2}1)$. A figura b) corresponde aos gráficos de Williamson-Hall obtidos a partir das medidas das reflexões simétricas.

Apesar do resultado da grandeza física L^{\parallel} , derivada a partir da reflexão (0002), estar de acordo com os resultados de SEM da figura III.12, este facto não justifica a discrepância observada na determinação dessas grandezas a partir das três reflexões simétricas.

No entanto, como foi referido, interessa comparar as várias grandezas físicas envolvidas usando o mesmo método. Consequentemente, ao longo desta tese, comparar-se-ão os valores absolutos

da inclinação e comprimento de coerência lateral das cristalites das várias amostras usando sempre a mesma reflexão, assim como da densidade de deslocações em parafuso medidas através de *rocking curves*. Contudo, deve referir-se que é provável estar a cometer-se um erro sistemático.

Material	Método analítico						Método gráfico	
	Ângulo entre cristalites, α (°)			Comprimento de coerência lateral, L^{\parallel} (nm)			α (°)	L^{\parallel} (nm)
Nanofios de GaN	(0002)	(0004)	(0006)	(0002)	(0004)	(0006)	0,89	168,5
	0,42	0,42	0,45	24,9	11,2	8,9		
	±	±	±	±	±	±		
	0,73	0,52	0,44	0,3	0,2	0,1		

Tabela III.3: Ângulo entre cristalites (α) e comprimento de coerência lateral (L^{\parallel}) derivados a partir das *rocking curves* simétricas (0002), (0004) e (0006), usando o método analítico e o método gráfico, respetivamente.

Os valores absolutos e respetivas incertezas da rotação entre cristalites e densidade de deslocações em cunha, apresentados nesta tese, derivam das Eqs. III.25 e III.29, respetivamente. Tal como ficou implícito, a densidade de deslocações em parafuso e, conseqüentemente, ângulo de inclinação entre cristalites e comprimento de coerência lateral, derivam das Eqs. III.28, III.25 e III.26, respetivamente.

Foi elaborado um programa, escrito em Matlab, e descrito no Anexo IV, que permite determinar as várias grandezas físicas descritas nesta secção.

Apesar de terem sido usados os métodos analítico e gráfico existem ainda outros métodos que analisam os defeitos a partir de medidas de raios-X [Vic05,Chi03,Aye94,Hor61,Kag07].

A maioria das medidas de difração de raios-X descritas nesta tese foram efetuadas num difratómetro Bruker D8 AXS. Excetuam-se alguns mapas do espaço recíproco cuja descrição é elaborada no capítulo VII. Informação adicional sobre as características do feixe de raios-X do equipamento referido pode ser encontrada no Anexo I.

III.3.1.2 Reflexão de raios-X

De seguida, apresentam-se os principais fundamentos teóricos da técnica de reflexão de raios-X.

Através desta técnica é possível obter-se as espessuras individuais das camadas, a densidade do material constituinte das camadas e a rugosidade nas interfaces.

A técnica de reflexão de raios-X assenta os seus princípios físicos fundamentais nas leis da ótica: lei da reflexão e lei de Snell [Bor93].

Fórmula recursiva de Parratt

Para se obter o perfil de refletividade especular, é preciso ter em conta que o feixe refletido na superfície irá interagir com os *diversos feixes* refletidos nas interfaces seguintes da multicamada. Esta interação, que poderá ser do tipo de interferência construtiva ou destrutiva, depende fundamentalmente do índice de refração dos meios atravessados pelo feixe de raios-X, da espessura das camadas envolvidas, e da rugosidade das interfaces das diversas camadas. Assim, os processos de reflexão, transmissão e absorção nas interfaces individuais, bem como no interior da camada em causa, são parâmetros fundamentais para a simulação do perfil especular da refletividade.

É possível derivar-se a refletividade de raios-X em cada camada como sendo [Par54]:

$$R_j \equiv \frac{E_{r_j(z_j)}}{E_{t_j(z_j)}} = \frac{r_j + R_{j+1} \exp(-ik_{z,j+1} \cdot t_{j+1})}{1 + r_j + R_{j+1} \exp(-ik_{z,j+1} \cdot t_{j+1})} \quad \text{Eq. III.30,}$$

em que $E_{r_j(z_j)}$ e $E_{t_j(z_j)}$ são as componentes do campo elétrico refletido e transmitido, r_j é o coeficiente de Fresnel para a reflexão da camada j , R_j é a refletividade na camada j , $k_{z,j}$ é a componente perpendicular do vetor de onda no espaço recíproco da camada j , t_j é a espessura da camada j e z é a profundidade a que se situa a interface da camada j .

As simulações do perfil das curvas de XRR apresentadas nesta tese foram obtidas através do programa Parratt 32, desenvolvido no *Neutron Scattering Center* no Hahn-Meitner Institut, Berlim, Alemanha [Brau97].

Efeito da rugosidade nas interfaces

O efeito da rugosidade no perfil especular da refletividade consiste num decaimento da intensidade refletida do feixe. A rugosidade pode também provocar o desdobramento dos picos designados por franjas de Kiessig e mesmo das *ordens de difração* [Mag06, Mag10b]. Dada a sua complexidade, apenas simulando é possível quantificar-se este fenómeno. No entanto, da análise qualitativa é possível obter alguma informação estrutural. É de referir que os coeficientes de Fresnel para a reflexão, mencionados anteriormente, são formalmente alterados, sendo incluído um fator exponencial por forma a simular o efeito da rugosidade:

$$\tilde{r}_j = r_j \cdot \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_{j+1}^2) \quad \text{Eq. III.31a,}$$

em que k_j é o vetor de onda perpendicular ao plano para a camada j e σ_j é o valor da rugosidade da camada j tendo em conta uma distribuição Gaussiana [Cro76]. O vetor de onda perpendicular ao plano é definido tendo em conta os coeficientes de Fresnel de uma camada com rugosidade nula:

$$r_j = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad \text{Eq. III.31b}$$

Periodicidade da super-rede ou heteroestrutura

A partir da lei de Bragg, é possível demonstrar que a separação entre dois picos principais de Bragg, daí a designação corrente de *ordem de difração*, revela a espessura da bi-camada, T , de uma super-rede [Hol94]:

$$T = \frac{n\lambda}{2[\sin(\theta_j) - \sin(\theta_{j+1})]} \quad \text{Eq. III.32}$$

em que n é a ordem de difração e θ_j corresponde à posição angular dessa mesma ordem de difração j .

Mapa do espaço recíproco da reflexão de raios-X

Na refletividade é possível traçar-se o mapa do espaço recíproco. Estes mapas mostram os satélites, ou franjas de Kiessig, assim como as *ordens de difração* (picos de Bragg) que ao longo da linha $Q_x=0 \text{ \AA}^{-1}$ revelam a estrutura periódica vertical da amostra. No entanto, os mapas do espaço recíproco mostram toda a região em torno da reflexão especular para a qual $Q_x \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$.

As medidas de reflexão de raios-X descritas nesta tese foram efetuadas no difratómetro *Hotbird* do Instituto Tecnológico e Nuclear/Instituto Superior Técnico. Informação sobre as características do equipamento podem ser encontradas em [Seq01].

Agradecimentos

O autor desta tese gostaria de agradecer ao Dr^o Nuno Franco, do *Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal*, a sua ajuda preciosa na realização e discussão das medidas de raios-X descritas nesta tese. Esta ajuda foi igualmente muito importante na resolução dos problemas experimentais que ocorrem frequentemente durante as medidas.

III.3.2 Técnicas experimentais usando feixes de iões

III.3.2.1 Retrodispersão de Rutherford

As medidas de retrodispersão de Rutherford, RBS, foram efetuadas num acelerador de partículas Van de Graaff de 2,5 MV que permite obter feixes de iões H^+ ou He^+ . O seu funcionamento, resumido a seguir, encontra-se descrito em vários trabalhos realizados pelo grupo da Unidade de Física e Aceleradores do *Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, em Sacavém, Lisboa, Portugal* [Alv92,Sil93,Mag07], e, em geral, na literatura [Chu78].

A técnica de RBS permite determinar a composição química de forma absoluta. Além disso, conhecendo a densidade do material e a forma como o material impede a trajetória do feixe de iões, a espessura de filmes é obtida. Por outro lado, em materiais monocristalinos, orientando um eixo principal cristalográfico com o feixe de iões tem-se acesso a informação relativa à qualidade cristalina da amostra. Nesta secção irá descrever-se, inicialmente, o dispositivo experimental. De seguida, enunciam-se os princípios físicos fundamentais necessários à interpretação de um espetro de RBS e descreve-se a técnica de canalização iónica. Posteriormente, descrevem-se os procedimentos na realização de uma experiência de retrodispersão de Rutherford e de canalização iónica.

Termina-se a secção da descrição das técnicas de feixes de iões, resumindo a técnica de implantação iónica e a técnica de dispersão de recuo elástico.

Dispositivo experimental:

Na figura III.14 ilustra-se uma representação esquemática da instalação experimental para a realização de medidas utilizando a técnica de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica, RBS/C, existente no *Departamento de Física do Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico*.

O desvio do feixe de iões $^4He^+$ gerado pelo acelerador (1) para a linha experimental de RBS/C é conseguido por ajuste da intensidade do campo magnético (2), (4,809 kG medido por uma sonda de RMN para um desvio de 25° para iões $^4He^+$ com uma energia de 2,0 MeV), de forma que as correntes recebidas pelos anteparos S_1 e S_2 representados na figura III.14 sejam semelhantes.

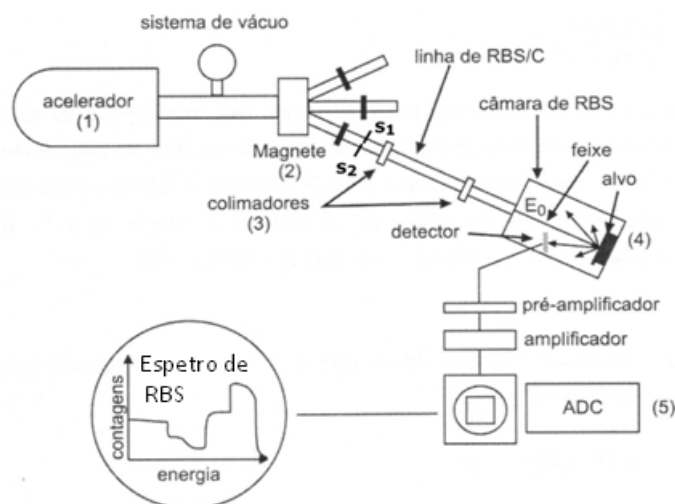


Figura III.14: Representação esquemática das linhas de RBS da instalação experimental para análises de RBS/C do Departamento de Física do I.T.N. [Sil93].

É então ligado o circuito de estabilização automática do acelerador de cuja malha de realimentação fazem parte S_1 e S_2 . As frações da corrente do feixe recolhidas em cada um dos anteparos do par S_1 e S_2 constituem os sinais de entrada de um amplificador diferencial cuja saída fornece o sinal do erro usado para correção das variações da tensão no terminal (energia do feixe). Com o campo magnético imposto pelas condições experimentais (tipo de iões, energia, trajetória, i.e. linha experimental selecionada), o feixe é colimado por um par de colimadores com 1 mm^2 de secção separados de 2,45 m (que garantem uma divergência angular próxima de $0,02^\circ$, a que corresponde uma dispersão em energia inferior a 0,1%) antes de atingir a câmara e irradiar a amostra.

As amostras são colocadas no porta-alvos do goniómetro da câmara experimental ilustrado na figura III.14 (4) sendo que, para amostras isolantes, a intensidade do feixe na amostra não deverá exceder os 5 nA de modo a evitar a acumulação de cargas na superfície. Esta acumulação de carga conduz sempre a descargas acompanhadas por emissão de luz que degradam o desempenho do detetor através de introdução de ruído. O porta-alvos está integrado num goniómetro motorizado de dois eixos, que permite passos de $0,04^\circ$ para a rotação em ϕ (plano vertical que contém a amostra), e de $0,02^\circ$ para a rotação em θ (plano horizontal). O controlo dos motores e do goniómetro é totalmente assegurado através de um computador e, assim, garante-se a execução automática de varrimentos angulares [Sil93]. A configuração cónica do porta-alvos permite analisar amostras com ângulos de incidência até 58° .

Durante a realização da experiência, a câmara experimental é mantida a uma pressão inferior a 10^{-5} Pa por uma bomba turbo-molecular assistida por uma bomba rotatória de dois estágios.

O alvo é polarizado positivamente ($V_{pol} \approx 200$ V) por um conjunto de baterias inseridas em série com o integrador de corrente de modo a minimizar a emissão de elétrons secundários pela amostra em consequência do bombardeamento pelas partículas do feixe, diminuindo assim, flutuações na corrente no alvo. As partículas incidentes que são retrodispersas pelos constituintes atômicos geram uma carga num detetor que é proporcional à energia nele depositado pela radiação. Esta carga é integrada no pré-amplificador, originando um sinal de tensão de amplitude proporcional à energia de radiação detetada. Este sinal é então tratado num amplificador linear, e, enviado para uma ADC (*Analogic-Digital Converter*) inserida nas placas externas do computador onde é digitalizado. Uma contagem é assim somada no registo a que corresponde o endereço gerado na conversão do sinal analógico para o digital. A repetição deste processo, sinal após sinal, vai formando o espectro experimental.

As medidas de RBS/C consistem na coleção de partículas, geralmente H^+ ou He^+ , que são, fundamentalmente retrodispersas, no caso de se usar um feixe de elevada energia (> 1 MeV), pelos núcleos dos átomos que constituem a amostra. Essa coleção de partículas é feita com o recurso a detetores.

São usadas as duas geometrias convencionais nas medidas de RBS: IBM e Cornell. Na geometria IBM, os feixes incidente e disperso encontram-se ambos num mesmo plano horizontal. Na geometria Cornell, o detetor encontra-se por baixo do feixe incidente e, assim, os feixes incidente e disperso encontram-se num plano vertical.

Foram realizadas medidas de RBS/C usando quatro detetores: o primeiro, um detetor de barreira de superfície faz um ângulo de 140° entre a direção do feixe incidente e a direção de deteção (ângulo de retrodispersão). Para este ângulo de retrodispersão foi igualmente usado um detetor designado por *p-i-p*, ou, *planar implanted passivated silicon*. Este tipo de detetores combina as técnicas de implantação iónica e de foto-litografia para produzir detetores com baixas correntes de fuga e excelentes características operacionais [Bora83, Bur84, Ahm86]. Possui um ângulo sólido de aproximadamente 4 msr, e, uma resolução em energia de 12 keV. No entanto, deve referir-se que o ângulo sólido do detetor depende do colimador do mesmo, e, os valores do ângulo sólido para este e para os detetores que se descrevem a seguir correspondem à *situação normal* de trabalho. O segundo detetor é um detetor díodo *p-i-n*, em que a região intrínseca possui uma elevada resistividade. Esta região é produzida a partir de contatos não-injetores do tipo n e p colocados nas superfícies, respetivamente, reduzindo, assim, a corrente de fuga normalmente

observada em díodos normais. Normalmente, a espessura da região intrínseca é da ordem das centenas de micrometros [Kno00]. Experimentalmente, este detetor foi colocado com um ângulo de retrodispersão de -165° . Nominalmente, apresenta 7 msr de ângulo sólido e uma resolução em energia de 12 keV.

Relativamente ao terceiro detetor, com um ângulo de retrodispersão de $\approx 180^\circ$, ângulo sólido de 20 msr e possui resolução em energia de aproximadamente 18 keV. Trata-se, igualmente, de um detetor de barreira de superfície (ou um p-i-p). Estes três detetores correspondem aos detetores usados nas medidas de RBS/C efetuadas na geometria IBM. O quarto detetor, é colocado na geometria Cornell, e, numa outra câmara, é um detetor com um ângulo sólido de 1,2 msr e resolução em energia de 15 keV.

Grandezas físicas usadas na técnica de RBS

A interpretação de um espectro de RBS é efetuada a partir da identificação dos seguintes conceitos: fator de cinemática (K), secção eficaz (σ), poder de paragem (ϵ).

O fator de cinemática relaciona a energia transferida das partículas incidentes (E_0) para as partículas do alvo através de uma colisão elástica. Pode ser determinado usando a expressão [Chu78, Tes87]:

$$E_1 = KE_0 \quad \text{Eq. III.33}$$

E_1 é a energia da partícula retrodispersa por um átomo do alvo.

A partir da conservação do momento linear e da energia cinética, pode relacionar-se o fator de cinemática com as massas envolvidas na colisão e com o ângulo de retrodispersão, θ , das partículas incidentes da seguinte forma:

$$K = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta) \right)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos(\theta)}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{Eq. III.34}$$

em que M_1 e M_2 são as massas das partículas incidentes e dos átomos do alvo (figura III.15).

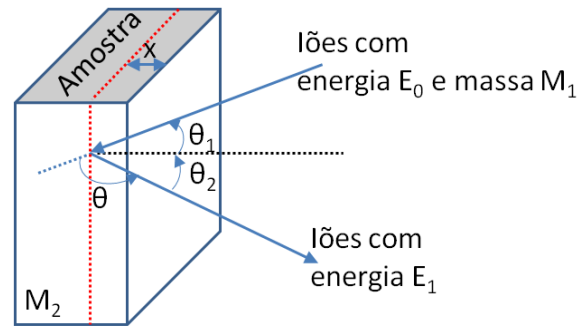


Figura III.15: Diagrama esquemático das colisões entre a partícula incidente de massa M_1 e energia E_0 e os átomos do alvo de massa M_2 . E_0 e E_1 são as energias da partícula incidente e retrodispersa, respectivamente; θ_1 é o ângulo de incidência, θ_2 é o ângulo de saída e θ é o ângulo de retrodispersão. x é a profundidade à qual ocorre a colisão.

A partir da Eq. III.33, a separação em energia, ΔE_1 , para feixe de partículas que são dispersas por elementos com diferença de massa ΔM_2 é expressa por:

$$\Delta E_1 = E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right) \Delta M_2 \quad \text{Eq. III.35a}$$

Se o mínimo de separação em energia observado experimentalmente for δ_E , então a resolução em massa do sistema é dada por:

$$\delta M_2 = \frac{\delta_E}{E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right)} \quad \text{Eq. III.35b,}$$

A resolução em massa aumenta com o aumento da energia do feixe incidente. Diversos fatores como os ganhos dos amplificadores, a energia e incerteza da energia do feixe incidente influenciam a posição dos sinais num espectro dos vários elementos presentes em dada amostra. No entanto, K depende apenas das massas dos elementos envolvidos na colisão e do ângulo de retrodispersão (Eq. III.34). Como a energia das partículas incidentes, E_0 , e o ângulo de retrodispersão, θ , são conhecidos, pode determinar-se, o valor da energia das partículas retrodispersas, E_1 a partir de K e de E_0 . Desta forma, medindo experimentalmente o canal de pelo menos dois elementos que se saibam, *à priori*, que se encontram na superfície e, calculando a energia das partículas retrodispersas usando o fator de cinemática para esses elementos expresso na Eq. III.34, obtém-se a energia do feixe retrodisperso por um elemento em função do canal

medido. A energia calculada dos vários elementos presentes na superfície em função do seu canal constitui assim, a conversão canal-energia, também designada por calibração de energia.

De forma a exemplificar o processo de conversão canal-energia, representam-se na figura III.16a, espectros adquiridos com uma energia de 2,0 MeV de He^+ de amostras de GaN e AlN e uma amostra composta por Hf, Si e O. Os ângulos de incidência e de retrodispersão são de 5° e -165° , respetivamente.

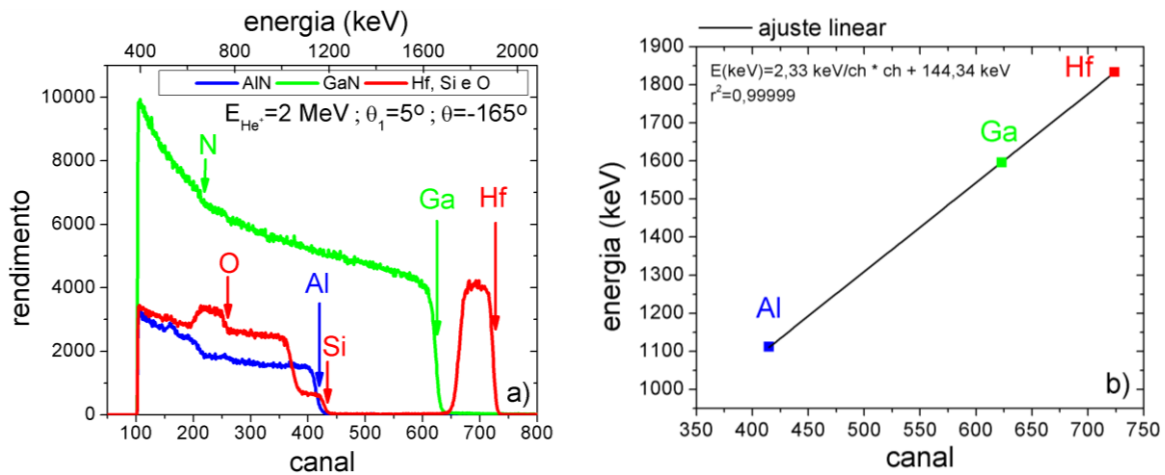


Figura III.16: a) Espectros de RBS de três amostras usadas para calibração. A primeira contém Hf; a segunda é uma amostra de GaN e a terceira, trata-se de uma amostra de AlN. Os espectros foram adquiridos com uma energia do feixe de He^+ de 2 MeV, com um ângulo de incidência e de retrodispersão de 5° e de -165° , respetivamente. b) Calibração canal-energia após determinação da energia das partículas incidentes que foram retrodispersas pelos átomos constituintes das três amostras (usando a Eq. III.33).

A figura III.16b ilustra a energia de superfície dos três elementos presentes nas três amostras, calculada a partir da Eq. III.33, usando o fator de cinemática expresso na Eq. III.34, em função do canal indicado pelas setas vermelha, verde e azul para os elementos Hf, Ga e Al, respetivamente, que corresponde à barreira do respetivo elemento (figura III.16a).

Foi desenvolvido um programa, escrito em Matlab, e descrito no Anexo V, que determina a conversão canal-energia. A sua mais-valia está diretamente relacionada com a possibilidade de obter a calibração a partir da posição dos vários elementos medidos com feixe de partículas com uma determinada energia, a aquisição de espectros variando a energia que faz com que a posição de um dado elemento varie, e, ainda, a combinação de ambas as situações.

Uma outra grandeza importante no estudo da técnica de RBS é a secção eficaz, σ . A secção eficaz representa a probabilidade de ocorrer uma colisão entre as partículas incidentes e as do alvo, para um ângulo de retrodispersão particular medido em relação à direção de incidência.

Se um número Q de partículas atingir o alvo com uma espessura t , e com uma densidade atômica N , então o número de partículas detetadas, Y , num ângulo sólido Ω , é dado por [Chu78]:

$$Y = \Omega Q N t \sigma \quad \text{Eq. III.36,}$$

σ é designada por secção de eficaz Rutherford definida pelo integral,

$$\sigma_R = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad \text{Eq. III.37}$$

A secção eficaz de Rutherford pode ainda escrever-se da seguinte forma [Tes87]:

$$\sigma_R = 5.16 \times 10^6 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E[\text{keV}]} \right)^2 \frac{\left\{ \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)} + M_2 \cos(\theta) \right\}^2}{M_2 \sin^4(\theta) \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2(\theta)}} \left[\text{mbarn/sr} \right] \quad \text{Eq. III.38,}$$

sendo Z_1 e Z_2 os números atômicos das partículas incidentes e dos átomos do alvo, respetivamente. As unidades expressas na Eq. III.38 são mbarn $\equiv 10^{-27} \text{ cm}^2$ por sr $\equiv \text{m}^2 \text{ x m}^{-2} = 1$; sr é a unidade SI que dimensiona um ângulo sólido. Esta é a expressão usada para os resultados apresentados nos capítulos IV, V e VI. A dependência com o quadrado do número atômico do elemento do alvo mostra a maior sensibilidade da técnica para átomos dos elementos mais pesados.

Outra grandeza fundamental na análise de um espectro de RBS é o poder de paragem do alvo estudado, ϵ . O poder de paragem indica a energia perdida, por unidade de comprimento, de uma partícula ao mover-se através de um meio com uma determinada densidade. A partir do estudo da energia perdida pode efetuar-se uma análise em profundidade, estabelecendo uma correspondência entre a energia e a profundidade no material, à qual ocorrem as colisões para cada elemento. O poder de paragem é a soma de duas contribuições [Chu78]:

$$\epsilon \equiv \frac{dE}{dx} = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{nuclear}} + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{eletrónico}} \quad \text{Eq. III.39,}$$

em que $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{nuclear}}$ é o poder de paragem nuclear e $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{eletrónico}}$ é o poder de paragem eletrónico.

É possível demonstrar-se que a energia perdida pelo feixe no caminho de entrada e de saída numa determinada espessura é dada por [Chu78]:

$$\Delta E = \left[\frac{K}{\cos(\theta_1)} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{\cos(\theta_2)} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} \right] \cdot x \quad \text{Eq. III.40a}$$

$$\Delta E = [S] \cdot x \quad \text{Eq. III.40b,}$$

em que θ_1 é o ângulo de incidência e θ_2 é o ângulo de saída do feixe (ver figura III.15). O primeiro termo de Eq. III.40a corresponde à perda de energia no percurso de entrada do feixe e o segundo, corresponde à perda de energia no percurso de saída do feixe. Foi usada a aproximação de energia de superfície que considera que a energia na entrada do feixe é E_0 e na saída é $K \times E_0$.

O fator [S] é denominado de poder de paragem do material por unidade de densidade. A expressão III.40b permite determinar, experimentalmente, a profundidade a que ocorre a colisão, sendo possível estabelecer uma escala, em profundidade, a partir da energia das partículas retrodispersas. A partir da Eq. III.40b, verifica-se que a resolução em profundidade é dada por $\delta x = \delta E / [S]$, em que δx é a diferença mínima de espessura detetável que é relacionada com a diferença de energia mínima detetável. A resolução em energia pode ter origem na resolução do detetador, no alargamento da distribuição de energia do feixe incidente e no efeito de *straggling*. O efeito de *straggling* ocorre, quando a perda da energia do feixe de partículas carregadas, ao penetrar em determinado material, é acompanhada por um alargamento na distribuição da energia dessas partículas carregadas. Este efeito deve-se a flutuações estatísticas no número de colisões ocorridas. É responsável por diminuir a resolução em massa e a resolução em profundidade [Tes87]. À medida que o feixe penetra na amostra, o efeito de *straggling* da energia aumenta, e, a resolução em profundidade diminui com a mesma. Assim, é necessário aumentar [S] para que a resolução em profundidade aumente. De acordo com a Eq. III.40a, aumentando o ângulo de incidência θ_1 , [S] aumenta e, logo, a resolução em profundidade também aumenta.

A altura, ou rendimento, em determinado canal (energia) de um espectro é dada por [Chu78]:

$$H = \frac{\sigma_R \cdot \Omega \cdot C \cdot m \cdot N_e}{\frac{dE}{dx}} \quad \text{Eq. III.41,}$$

com σ e Ω definidos anteriormente. C é a carga acumulada, m é o parâmetro que define o ganho na calibração (corresponde ao declive da reta de calibração) e $\frac{dE}{dx}$ é o poder de paragem das

partículas incidentes no elemento considerado. N_e é o número de elétrons por unidade de Coulomb, ou seja, $6,242 \times 10^{18}$ /Coulomb.

Descritas as grandezas físicas fundamentais usadas na técnica de retrodispersão de Rutherford resta portanto, interpretar um espectro obtido para uma direção aleatória. No capítulo IV exemplificar-se-á a interpretação de um espectro de RBS de filmes finos com aproximadamente 110 nm de espessura de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN. A razão para a elaboração de um capítulo separado com vista à descrição de um espectro de RBS deve-se ao facto de se ter desenvolvido, no âmbito desta tese, um procedimento equivalente a uma análise manual de espectros de RBS onde se deriva a fração molar de InN através dos conceitos descritos anteriormente. Além da análise manual, os espectros de RBS foram analisados usando o código NDF [Bar97].

Neste código é permitida a variação de parâmetros físicos do material, entre os quais a densidade, a estequiometria, espessura do filme e da camada tampão, mas também de condições experimentais tais como o ângulo de retrodispersão e o ângulo sólido dos detetores entre outros, e ainda de parâmetros instrumentais como a natureza atómica e a energia do feixe de iões. São usados algoritmos de ajuste avançados e que requerem grande poder computacional tal como o algoritmo de Marquardt-Levenberg que minimiza a quantidade matemática χ^2 . Esta quantidade, proporcional à diferença entre a soma dos pontos ajustados e a soma dos pontos experimentais, é habitualmente designada por qualidade do ajuste. Apesar de todos estes graus de liberdade, e ainda a possibilidade de impor constrangimentos às variáveis usadas, é necessária extrema atenção aos resultados que os programas de ajuste fornecem.

Um procedimento típico para se ajustar o resultado correspondente a um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre uma camada tampão de GaN usando um programa de simulação e ajuste de espectros de RBS é o seguinte: primeiro, fornecer a energia, o tipo de partículas incidentes e ainda a calibração canal - energia; de seguida, conhecendo o ângulo sólido do detetor, a carga é simulada usando o sinal do Ga. Finalmente, varia-se a espessura e a composição do filme até que a simulação não difira substancialmente dos resultados experimentais e só depois, o procedimento de ajuste deverá ter início tendo em atenção os limites inferiores e superiores das variáveis que se pretendem ajustar.

Assim, este código (NDF), elaborado a partir dos conceitos descritos anteriormente, permite simular espectros teóricos com a composição esperada para a amostra em estudo. Além das características físicas e químicas das amostras, tais como a espessura de filmes e composição, o programa requer e permite a introdução de uma elevada gama de parâmetros experimentais, tais

como a energia e natureza do feixe de iões, ângulo de incidência e de retrodispersão, carga acumulada por espectro (estatística), resolução do detetor e empilhamento de sinais ou, do inglês, *pile-up*. Por forma a diminuir-se o *pile-up* é necessário melhorar a resolução temporal do detetor, ou diminuir a corrente do feixe, ou ainda, utilizar eletrónica de rejeição de *pile-up*. A resolução em energia do detetor pode, igualmente, influenciar o *pile-up*, no sentido em que a forma da curva de resposta do detetor é mais abrupta ou mais suave. É ainda possível descrever a dispersão em energia do feixe, ou *straggling* e o efeito de dispersão dupla no espectro de RBS. Genericamente, o efeito do *pile-up* afeta as contagens em todo o espectro, já que para uma contagem adicional contabilizada para altas energias, duas contagens “reais” não são contabilizadas para baixas energias, ou seja, o programa permite separar o efeito da coincidência temporal da deteção de duas ou mais partículas pelo detetor [Wie76,Mol09]. No que diz respeito à dispersão dupla, esta envolve dois eventos de dispersão ocorridos a elevados ângulos e tem como consequência um aumento do rendimento medido no lado de baixas energias do espectro. A dispersão múltipla leva a uma contribuição adicional do alargamento da distribuição de energia do feixe e, mesmo à variação da forma dos sinais já que esta contribuição não tem um perfil Gaussiano [Tes87]. Conduz, igualmente, a uma variação no rendimento do espectro de RBS. Devido ao facto, da dispersão múltipla ser mais relevante quando as partículas incidentes são iões mais pesados do que o He⁺ ou o H⁺, o efeito deste tipo de dispersão pode ser desprezado nas medidas de RBS efetuadas nesta tese.

III.3.2.2 Canalização iónica

Num monocristal, as partículas carregadas que se propagam ao longo de uma fila ou plano de átomos, sentem o potencial criado pela estrutura cristalina. Estas linhas, ou planos de átomos, formam canais. A este fenómeno de condução designa-se por canalização iónica.

É necessário distinguir direção canalizada de *direção* aleatória. Canalização ocorre quando o feixe de iões está alinhado com uma direção (ou plano) cristalográfica principal de um monocristal [Wang09]. Para os cristais estudados nesta tese, além da direção de crescimento, i. e., a direção [0001], outras direções tais como a direção correspondente aos eixos $\langle\bar{2}113\rangle$ e $\langle 10\bar{1}1\rangle$ constituem as direções segundo as quais o alinhamento dos átomos da rede é maior [Wan09]. Consequentemente, para estas direções, a taxa de retrodispersão, designada por rendimento, é substancialmente reduzida.

O fluxo de partículas carregadas ao longo de um canal da rede cristalina depende fortemente do ângulo de incidência das partículas carregadas [Gem74]. Uma vez que estas são sensíveis à estrutura cristalina, é possível, através de medidas de canalização, obter informação acerca de defeitos cristalinos em camadas superficiais, desde espessuras que variam das dezenas de nanómetros até alguns μm , incluindo a localização de impurezas na rede.

O rendimento de retrodispersão ao longo de uma direção de canalização é devido aos iões que foram *descanalizados*, ou seja, dispersos para longe desta direção de canalização no interior da amostra devido a colisões com defeitos. Além da descanalização induzida pelos defeitos, também existe descanalização devido à dispersão do feixe ao longo da sua trajetória e ainda retrodispersão originada pelos átomos da superfície.

Na figura III.17a representam-se esquematicamente as trajetórias de um feixe de iões ao longo de uma direção cristalina.

A trajetória do ião canalizado corresponde a uma série de colisões sucessivas segundo pequenos ângulos (ψ). Desde que não se aproximem demasiado das filas reticulares de modo a interagirem individualmente com os seus átomos, as partículas permanecem em trajetória canalizada. Quando as partículas incidem com um ângulo superior a ψ_{crit} medido em relação à direção de canalização, deixam de ter uma trajetória canalizada sendo dispersas segundo direções aleatórias. Esta situação é ilustrada na figura III.17a.

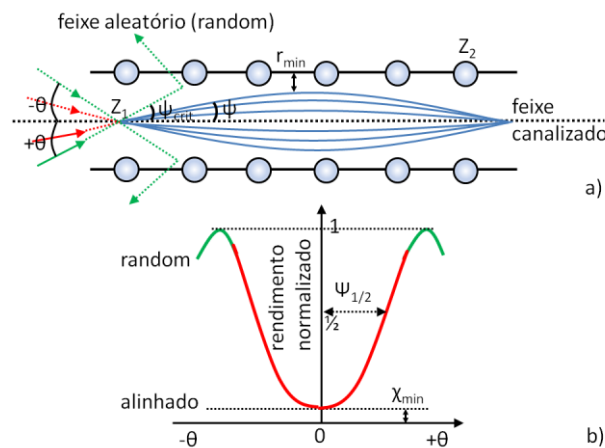


Figura III.17: a) Desenho esquemático do feixe canalizado e não canalizado ao longo de duas linhas de átomos. b) Representação esquemática de um varrimento angular ilustrando as zonas do varrimento correspondentes a espectros random (aleatório) e ao espectro alinhado. O rendimento mínimo correspondente ao mínimo, χ_{min} , da curva do varrimento angular.

As propriedades de canalização podem ser descritas a partir de duas quantidades:

- (a) a metade da largura a meia altura do varrimento angular, $\psi_{1/2}$ (figura III.17b). Este ângulo foi definido por Gemmel [Gem74], utilizando o modelo do potencial contínuo, sendo dado por:

$$\psi_{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_0 d}} \quad \text{Eq. III.42a}$$

em que d a distância dos átomos ao longo da fila.

- (b) o rendimento mínimo (χ_{\min}) que é definido como a razão entre a taxa de contagens ao longo da direção de um canal e segundo uma direção aleatória. Para um cristal perfeito pode ser calculado por [Gem74]:

$$\chi_{\min, \text{ teóricico}} = 18.8 N d u_1^2 \sqrt{1 + \xi^{-2}} \quad \text{Eq. III.42b,}$$

sendo N a densidade atômica, $\xi = \frac{126 u_1}{\psi_{\frac{1}{2}} d}$, e, u_1 a amplitude de vibração dos átomos na rede cristalina. Num cristal real χ_{\min} é afetado por defeitos e localização dos átomos na rede. Um valor elevado de χ_{\min} indica que um maior número de átomos se encontram afastados das suas posições de equilíbrio da rede. O rendimento mínimo é também afetado pela divergência angular do feixe de iões incidente, pela presença de camadas amorfas ou por imperfeições superficiais. No entanto, a determinação de χ_{\min} a partir da Eq. III.42b não entra em conta com a presença de defeitos considerando, *apenas*, a amplitude de vibração dos átomos, que além de depender da direção cristalográfica, é influenciada pelo ambiente onde esses átomos da rede estão inseridos na rede. Para se descrever o perfil completo das curvas de varrimentos angulares, cuja representação esquemática se ilustra na figura III.17b, recorreu-se ao código de Monte Carlo FLUX [Smu87]. Este código simula a distribuição do fluxo dos iões no canal em função das condições das medidas (ião, energia, geometria, etc.) e das propriedades cristalinas (estrutura do cristal, composição, temperatura de Debye, etc.) do material em estudo. A partir destes dados calcula-se o rendimento de retrodispersão. Todavia, este código não contabiliza o efeito de defeitos nos varrimentos angulares.

A única forma de obter χ_{\min} de um cristal real (com defeitos) é a partir da razão das áreas determinadas, Y , para um intervalo relevante de energias de um espectro alinhado segundo uma determinada direção, e, de um espectro adquirido para uma direção aleatória (Eq. III.43).

$$\chi_{\min} = \frac{Y_{\text{alinhado}}}{Y_{\text{aleatório}}} \quad \text{Eq. III.43,}$$

A incerteza de χ_{\min} é determinada a partir da teoria de propagação do erro, considerando o erro estatístico nas áreas Y_{alinhado} e $Y_{\text{aleatório}}$, respectivamente. Assim, quanto menor for o rendimento mínimo (e conseqüentemente a respectiva área num dado intervalo de energia), menor será a densidade de defeitos em canais definidos pela direção analisada e, conseqüentemente, uma melhor qualidade cristalina. No limite, se a razão de III.43 for a unidade indica que o material é amorfo ou policristalino.

De acordo com os autores da ref. [Que74], sugere-se, que se a quantidade χ_{\min} aumentar com $E_0^{\frac{1}{2}}$ os defeitos dominantes presentes na amostra são as deslocações. Por outro lado, se χ_{\min} for proporcional a E_0^x com x entre -1 e $-\frac{1}{2}$, os defeitos pontuais serão os defeitos dominantes. Se χ_{\min} não depender da energia, os defeitos dominantes são as falhas de empacotamento. No entanto, este modelo que relaciona os defeitos com a descanalização do feixe de iões foi desenvolvido para a estrutura cúbica do silício e, não foi encontrada, na literatura, nenhuma referência que valide a aplicação deste modelo a cristais com a estrutura da wurtzite.

Para a análise dos resultados de RBS/C, além do programa relativo à conversão canal - energia, foram desenvolvidos mais dois programas. Esses programas, descritos nos anexos VI e VII, determinam os rendimentos mínimos e respectivas incertezas nos intervalos de energia, ou regiões de interesses selecionados pelo utilizador, e, no caso de medidas dos varrimentos angulares, representam as áreas dessas regiões de interesse em função do ângulo de incidência.

Procedimento experimental para as medidas de RBS/C

Resumidamente para a realização de experiências RBS/C selecionam-se, no espectro adquirido, as regiões de interesse ou “janelas” de modo que em varrimentos de canalização apenas sejam utilizados dados provenientes da integração das contagens no intervalo selecionado. Um contador com pré-seleção, associado ao integrador de corrente interrompe o processo de conversão sempre que o valor pré-selecionado é atingido. Num espectro aleatório de RBS, roda-se, em regra, a amostra em torno do eixo perpendicular à sua superfície definido pelo eixo “ ϕ ”,

sendo que, o ângulo entre o feixe de iões incidente e a amostra (θ_1) mantém-se constante e diferente de zero. Isto porque, em amostras de nitretos com boa qualidade cristalina com um crescimento segundo a normal à superfície (ao longo do eixo-c) o eixo principal, $\langle 0001 \rangle$, encontra-se muito próximo da normal à superfície ($\theta_1 = 0^\circ$). Assim, podem evitar-se quaisquer direções de canalização axial. No entanto, é praticamente impossível evitar-se a canalização planar.

Numa experiência de canalização iónica, começa-se por alinhar o eixo do cristal com a direção do feixe incidente, através da minimização do número de contagens de partículas retrodispersas. O varrimento angular representa a taxa de contagens em função do ângulo de inclinação da amostra (direção cristalográfica) em relação à direção do feixe.

Agradecimentos

Na realização das medidas de retrodispersão de Rutherford e respetiva discussão dos resultados, foi preciosa a ajuda da orientadora responsável por me acompanhar ao longo dos últimos anos, a Dr^a Katharina Lorenz, e ainda, a ajuda do Dr. Eduardo Alves. O agradecimento estende-se, particularmente, a dois funcionários do *Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal*, a Sr^a Filomena Batista e o Sr. Jorge Rocha, que, sempre que possível, esclareceram as minhas dúvidas no que diz respeito ao funcionamento do acelerador Van de Graaff. Estende-se um agradecimento ao último pelas implantações das amostras estudadas no capítulo VII. Gostaria ainda de agradecer ao Dr. Nuno Barradas, também do *Instituto Tecnológico e Nuclear*, pela muito importante ajuda na discussão dos resultados de RBS, particularmente, dos capítulos IV, V e VII.

III.3.2.3 Análise das partículas recolhidas após interação nuclear elástica (ERDA)

Como foi referido na introdução deste capítulo, a técnica de ERDA é usada como técnica complementar.

Trata-se de uma técnica de feixe de iões, usada em Ciência de Materiais, para obter o perfil de concentração de elementos em profundidade em filmes finos. Tal como na técnica de retrodispersão de Rutherford, faz-se incidir um feixe de elevada energia numa amostra, e, esse feixe de iões irá sofrer uma colisão elástica nuclear com os átomos da amostra. A energia do feixe incidente é, tipicamente, da ordem dos MeV, que é uma energia suficiente para remover os átomos das suas posições na rede. O único requisito necessário para a deteção dos elementos e determinação do seu perfil em profundidade, consiste em que os iões incidentes tenham uma massa superior à massa dos átomos presentes na amostra. Assim, é possível usar He^+ , como feixe incidente, para se quantificar o elemento H e respetivos isótopos. Consequentemente, a maior vantagem desta técnica corresponde a que, dependendo da massa do feixe incidente, todos os átomos mais leves do que o ião incidente poderão *recuar para o detetor*. Comparativamente à técnica de retrodispersão de Rutherford, a técnica de ERDA é uma técnica mais sensível a elementos leves.

Encontra-se na literatura, por exemplo, na ref. [Tes87], uma descrição exaustiva dos princípios da técnica de ERDA.

Esta técnica é usada para caracterizar estruturalmente filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de de GaN descritos no capítulo V desta tese.

Agradecimentos

As medidas de ERDA descritas no capítulo V desta tese foram efetuadas pelo Dr. Frans Munnik do *Forschungszentrum Dresden Rossendorf, Dresden, Alemanha*, a quem o autor desta tese expressa os seus agradecimentos.

III.3.2.4 Implantação iônica

A natureza da interação entre os iões incidentes (no caso desta tese, Eu^{2+}) e os átomos do material em estudo depende, principalmente, da energia, carga e massa do ião, e, ainda, da composição química, estrutura e temperatura do alvo. Estes parâmetros irão definir o tipo de interações que dominam no interior do alvo ao longo do trajeto dos iões incidentes. Particularmente são importantes os danos que o ião incidente provoca no material alvo aquando da sua paragem. Assim, à medida que um ião atravessa um sólido perde energia devido à transferência de energia do ião para os eletrões do alvo causando principalmente ionização e excitação destes. Esta transferência de energia diminui a energia dos iões incidentes mas, no entanto, no essencial, a sua trajetória é preservada. Eventualmente, os iões incidentes sofrerão colisões de elevado ângulo (e mesmo retrodispersão) com núcleos do alvo. Este fenómeno conduz a uma cascata de variações de posição dos átomos do alvo sendo que o número destes eventos aumenta com a diminuição de energia do ião incidente. Assim, os iões incidentes serão travados após percorrerem algumas centenas de nanómetros no interior da amostra. No caso da técnica de RBS, onde tipicamente se usam iões He^+ ou H^+ , a penetração do feixe de iões chega aos milhares de nanómetros, contrariamente ao indicado anteriormente no caso de implantação iônica a baixa energia, i. e., centenas de keV e iões pesados (poucas centenas de nanómetros).

Assim, pretendendo-se implantar um determinado ião numa dada matriz, deverá conhecer-se a massa do ião a implantar, a energia de implantação, a sua fluência medida em iões por unidade de área, o ângulo de implantação e ainda a massa e número atómico dos átomos do alvo. Apesar de ser possível recorrer aos conhecimentos da técnica de RBS para se determinar a profundidade à qual há uma maior variação das posições dos átomos, e, conseqüentemente, maior densidade de defeitos, geralmente utiliza-se o programa de Monte Carlo SRIM que fornece informação adicional tal como a distribuição em várias direções dos iões implantados assim como dos que foram recolhidos, a distribuição da ionização dos átomos, assim como dos fonões, e ainda uma série de outra informação relevante [Zie98]. Assim, recorrendo a esta técnica, é possível alterar as propriedades químicas, físicas (entre as quais elétricas e óticas) dos materiais em estudo.

Encontra-se, por exemplo, nas refs. [Tes87,Mar09], uma completa descrição da técnica de implantação iônica.

III.3.3 Técnica de microscopia de força atómica

A técnica de microscopia de força atómica, AFM, constitui uma das técnicas complementares usada nesta tese. De seguida, descrevem-se, resumidamente, os seus princípios.

O microscópio de força atómica permite o varrimento da superfície de uma amostra recorrendo a uma ponta de prova com as dimensões de alguns micrómetros de comprimento e um diâmetro com aproximadamente 100 Å. A ponta de prova localiza-se na extremidade livre de um braço, do inglês, *cantilever*, com 100 a 200 µm de comprimento.

As interações entre a ponta de prova e a superfície da amostra podem ser de várias naturezas, sendo a mais comum a interação de *Van der Waals*, que permite a observação de deflexão do *cantilever*. Um detetor ótico é normalmente utilizado para medir a tensão entre a ponta de prova e a superfície da amostra. Esta relaciona-se com a quantidade de deflexão do braço à medida que a ponta varre a superfície da amostra. As deflexões dão origem a um mapa topográfico da superfície.

Existem dois tipos principais de regimes na medida de AFM:

- a) O regime de contacto;
- b) O regime de não-contacto.

Na figura III.18 ilustra-se a variação da energia potencial da ponta de prova em função da sua distância à amostra nos dois regimes principais de medida e no regime misto (modo intermitente).

No regime de contacto, representado a vermelho na figura III.18, a ponta de prova mantém-se afastada, durante a medição por alguns Å da superfície, e a força inter-atómica entre a ponta e a amostra é repulsiva.

Relativamente ao regime de não-contacto ilustrado também na figura III.18, a distância entre a ponta e a superfície varia entre dezenas e centenas de Å, e a força é atrativa.

Existe ainda um outro modo designado por contacto intermitente que se descreve, genericamente, a seguir. Neste modo, a ponta de prova que vibra fica mais perto da superfície, tocando-lhe ligeiramente. Tal como no modo de não-contacto, a amplitude de oscilação varia consoante o espaçamento ponta-amostra. O modo de contacto intermitente tende a danificar menos a amostra comparativamente ao modo de contacto, já que, se eliminam as forças laterais (fricção) entre a ponta de prova e a amostra. Geralmente, o modo de contacto intermitente é

mais eficaz do que o de não-contacto para criar imagens de maiores áreas que podem incluir maiores variações de topografia.

Na análise das superfícies das amostras estudadas nos capítulos V e VI foi usado o modo de contacto intermitente.

A microscopia de força atómica, AFM, pode ser usada para estudar materiais isolantes, semicondutores e condutores.

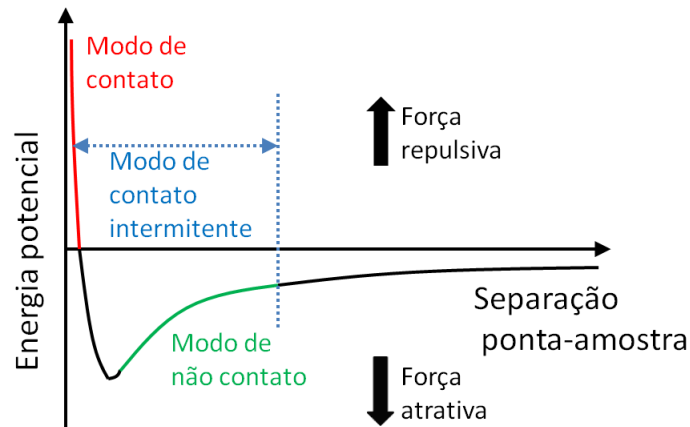


Figura III.18: Energia potencial da ponta de prova em função da distância à amostra ilustrando as energias correspondentes aos modos de contacto, contacto intermitente e não contacto.

Na ref. [Eat10] pode encontrar-se uma descrição mais detalhada da técnica de AFM.

Agradecimentos

As medidas de AFM, discutidas nos capítulos IV e V, foram efetuadas pelo Dr. Sérgio Pereira, do CICECO, laboratório associado da Universidade de Aveiro, Portugal. Essas medidas foram realizadas no âmbito do projeto PTDC/FIS/65233/2006. Assim, o autor desta tese agradece a disponibilidade do investigador na realização das medidas, e, ainda a discussão científica dessas mesmas medidas.

III.3.4 Técnica de microscopia eletrónica de varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento, do inglês, *Scanning Eletron Microscopy*, SEM, é uma técnica complementar usada nesta tese. É apropriada para a investigação de superfícies. Esta técnica possui um elevado grau de ampliação e, assim, a comparação com a microscopia ótica é muito útil, isto é, as imagens são qualitativamente similares, mas as imagens, obtidas a partir da técnica de SEM, têm uma resolução muito melhor, e, ainda, uma maior profundidade de campo.

Os benefícios adicionais da técnica de SEM relativamente à microscopia ótica, que resultam do uso de um feixe de eletrões para formar a imagem em vez de um feixe da luz, são os seguintes: determinação da orientação da rede cristalina, determinação da composição química da amostra, investigação da estrutura magnética e, investigação do potencial elétrico da amostra.

Os processos de interação dos eletrões com a amostra são os seguintes: dispersão e difração de eletrões, emissão de eletrões secundários e de eletrões de Auger, emissão de fótons, absorção e perdas de energia de eletrões, excitação de fonões e de plasmões, geração dos campos elétrico e magnético, catodoluminescência e outros. Nas amostras estudadas no capítulo VI, as imagens de SEM foram obtidas com o recurso ao modo de emissão de eletrões secundários.

A existência de um detetor apropriado que tenha a finalidade de converter o efeito observado num sinal elétrico pode ser utilizado para formar uma imagem.

Na ref. [Gol07] pode encontrar-se uma descrição mais detalhada da técnica de SEM.

Agradecimentos

As medidas de SEM, discutidas no capítulo V, foram efetuadas pela Dr^a Len Theng. Na altura da realização das medidas, era estudante de doutoramento do Prof. Dr. Robert Martin da *Universidade de Strathclyde, Glasgow, Escócia, Reino Unido*.

Essas medidas foram, igualmente, realizadas no âmbito do projeto PTDC/FIS/65233/2006. Assim, o autor desta tese agradece a disponibilidade na realização das medidas, e, ainda a discussão científica dessas mesmas medidas.

III.3.5 Técnica de microscopia eletrônica de transmissão

A descrição desta técnica é igualmente resumida.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão, do inglês, *Transmission Electron Microscopy*, TEM, é efetuada em transmissão, ao contrário da técnica de SEM, em que se estudam os elétrons reemitidos pela superfície da amostra. Assim, para se efetuar estudos em transmissão usando a técnica de TEM, a amostra terá de ser muito fina para que esta deixe passar o feixe de elétrons sem perdas de energia significativas. Aqui reside um dos principais problemas relacionados com o consumo temporal que esta técnica requer na preparação das amostras.

As energias dos elétrons encontram-se no intervalo de 10 a 300 keV.

Se se iluminar a superfície de uma amostra com um feixe de elétrons que incida normalmente, o rendimento de retrodispersão é baixo, e os elétrons retrodispersos sofrem perdas de energia apreciáveis. Uma vez que as lentes magnéticas têm grandes aberrações cromáticas, uma imagem formada por estes elétrons terá resolução e intensidade muito baixas.

A formação da imagem no TEM está intimamente ligada à difração. Ao passar pela camada fina usada como amostra, os elétrons interagem com a sua estrutura interna, sofrendo alterações da amplitude e da fase. Essas interações, descritas pelas funções de onda dos elétrons, produzem um contraste da imagem. Assim, a microestrutura da amostra torna-se acessível pela forma como a amplitude e a fase das funções de onda dos elétrons interagem com a matéria. A vantagem principal de uma imagem de TEM é a sua resolução.

Além da vertente tradicional do TEM, é possível combinarem-se as potencialidades da técnica de TEM e de SEM. Uma dessas variantes é a técnica designada por HAADF-STEM, sigla do inglês, *High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy*. Com esta técnica é possível uma resolução em massa (ou número atômico) muito elevada, estando por isso associado o termo *z-contrast* inscritos nas imagens obtidas a partir dela. Tem, portanto, uma elevada sensibilidade à escala atômica e sensibilidade química e estrutural. Uma das outras vantagens relativamente à técnica de TEM *convencional* adquirida *por efeito de campo brilhante* é que a sua análise é mais intuitiva. A principal diferença desta variante da técnica de SEM, relativamente à microscopia eletrônica de transmissão, é a inclusão de um disco com a forma anular imediatamente a seguir à amostra. Esse disco permite estudar, além da dispersão de elétrons com ângulos de dispersão (ângulo entre a direção de incidência e direção de dispersão dos elétrons) inferior a 10 mrad e da dispersão dos elétrons que se encontram nas camadas eletrônicas mais externas ao núcleo, refletindo assim a estrutura do material analisado, permite ainda estudar os

eletrões dispersos com ângulos muito superiores a 10 mrad, sendo que, neste caso, a dispersão ocorre em camadas fortemente ligadas e, por conseguinte, fornece informação química do material estudado. Nos resultados do capítulo VII, mostram-se imagens de HAADF-STEM de super-redes de ilhas quânticas de GaN e de camadas de AlN crescidas sobre um substrato de Al₂O₃ e uma camada muito espessa de AlN.

Nas refs. [Lia06] pode encontrar-se uma descrição mais detalhada da técnica de TEM.

Agradecimentos

Nos resultados do capítulo V, mostra-se uma imagem de TEM de um filme fino de Al_{1-x}In_xN crescido sobre uma camada tampão de GaN. O autor desta tese gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Philippe Vennéguès do *Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses applications* (CHREA-CNRS), Valbonne, França, pela imagem de TEM disponibilizada.

Gostaria igualmente de agradecer à Dr^a H. Okuno-Vila do *Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, CEA, Grenoble, França*, à Dr. C. Bougerol do *Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA, Grenoble, França*, a aquisição e análise das medidas de TEM *convencional* e de HAADF-STEM nas amostras compostas por *super-redes* de ilhas quânticas de GaN crescidas em camadas de AlN, e ao Dr. Bruno Daudin do *Institut Nanosciences et Cryogénie, CEA, Grenoble, França* pelo crescimento dessas mesmas amostras. Essas medidas foram realizadas no âmbito do Projeto bilateral entre França (EGIDE, CEA-Grenoble) e Portugal (GRICES) com a designação: "*Rare Earth doped GaN quantum dots for efficient light emitters*" que decorreu durante os anos 2008 e 2009.

III.3.6 Fotoluminescência e excitação da fotoluminescência

As últimas técnicas descritas, igualmente complementares, são as técnicas caracterização ótica Fotoluminescência e Excitação da Fotoluminescência, frequentemente designadas por PL e PLE (do inglês Photoluminescence e Photoluminescence Excitation, respetivamente).

O processo de emissão espontânea num semicondutor ocorre em quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação. A excitação relaciona-se com a incidência de fótons com energia maior ou menor que o hiato energético de um semicondutor, que cria pares elétron-buraco (no caso de energia dos fótons ser superior ao hiato energético) mediante a promoção de elétrons dos estados eletrónicos da banda de valência para níveis desocupados da banda de condução. Sob excitação com fótons de energia inferior ao hiato energético pode ser promovida a absorção ótica entre níveis de energia localizados no hiato do semicondutor em análise. Tipicamente, após a absorção ótica ocorre relaxação, na qual o excesso de energia adquirido pelos portadores é cedido à rede cristalina por emissão de fonões. No entanto, devido ao facto do hiato de energia dos materiais estudado nesta tese ser direto, os extremos das bandas de condução e valência ocorrem para o mesmo valor do vetor de onda \vec{k} , logo, não são necessários fonões na conservação da energia e do momento referentes às transições óticas que envolvem estes dois extremos, sendo que a probabilidade de transição entre estes estados é assim superior nos semicondutores de hiato direto do que nos de hiato indireto (onde os extremos das bandas ocorrem em diferentes pontos do espaço recíproco). Em materiais particularmente puros e a baixas temperaturas, os pares elétron-buraco formados por excitação banda a banda podem ser vistos como a excitação elementar de um cristal e são designados por excitações livres (estado excitado do cristal). Os elétrons e os buracos atraem-se via interação de Coulomb dando lugar a níveis de energia análogos aos do átomo de hidrogénio embora modelados pela constante dielétrica dos materiais e pela massa efetiva dos portadores de carga. A minimização de energia conduz a que, após um intervalo de tempo, que é em geral, extremamente curto (entre 10^{-12} e 10^{-9} segundos), o elétron retorna para o seu nível fundamental recombinando com o buraco, e a recombinação radiativa gera um fóton. De um modo geral, sempre que ocorre recombinação radiativa entre um estado excitado e um fundamental após absorção de fótons o processo designa-se então por fotoluminescência (PL). A emissão espontânea em poços quânticos semicondutores é produzida mediante o mesmo processo, embora seja necessário analisar os efeitos das energias de confinamento (e outros, como por exemplo, estados de tensão, efeitos de polarização, etc) na modelação da localização energética

dos estados eletrônicos disponíveis para os elétrons e buracos nas estruturas. Os efeitos de confinamento quântico do elétron e do buraco numa região espacialmente restrita tende a promover o desvio da emissão excitónica para maiores energias, os efeitos de polarização espontânea e piezoelétrica promovem um desvio exatamente no sentido oposto. Tal será objeto de discussão no capítulo VII. A excitação da luminescência (PLE) constitui uma técnica espectroscópica que permite a identificação dos mecanismos de excitação dos centros ópticamente ativos, através da monitorização da luminescência para uma energia fixa, fazendo variar a frequência de excitação da radiação incidente, e assim identificar as bandas (ou linhas) de absorção, cujas energias, preferencialmente povoam a emissão detetada. Trata-se de um método extremamente útil na investigação dos estados excitados (níveis eletrônicos) de centros ópticamente ativos com baixa probabilidade de absorção (como por exemplo o caso dos íões lantanídeos em filmes finos dos nitretos) devido à superior razão sinal-ruído comparativamente às medidas de absorção.

A descrição dos equipamentos usados, das condições experimentais, assim como a teoria necessária ao entendimento dos resultados experimentais em que foram usadas as técnicas de PL e de PLE, é elaborada no capítulo VII desta tese.

Na ref. [Bis81] pode encontrar-se uma descrição mais detalhada das técnicas de PL e de PLE.

Agradecimentos

As medidas de PL e de PLE foram realizadas pelo aluno de doutoramento Marco Peres da *Universidade de Aveiro, Portugal* (Bolsa de Doutoramento financiada pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, Portugal, com a referência SFRH/BD/FIS/45774/2008) no âmbito do Projeto PTDC/CTM/100756/2008, sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Teresa Monteiro do *Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal*, coorientadora deste trabalho, nomeadamente na discussão da caracterização ótica das amostras. Assim, o autor agradece ao aluno e à Professora mencionados anteriormente, o contributo essencial nos resultados descritos nesta tese.

Capítulo IV

Determinação da composição de filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN usando a técnica de retrodispersão de Rutherford

Motivação

A elaboração de um capítulo de tese separado, com vista à determinação da composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos em cima de uma camada tampão de GaN e de um substrato de safira orientado segundo a direção [0001], justifica-se pela razão de que a composição foi obtida a partir de uma *análise manual* dos resultados de espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS) que permite uma estimativa mais rigorosa das incertezas e a direta comparação da fração molar de InN derivada a partir das técnicas de RBS e de XRD.

IV. Determinação da composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas espessas de GaN

IV.1 Introdução

No capítulo III descreveram-se as técnicas experimentais usadas nesta tese. No que diz respeito à técnica retrodispersão de Rutherford, foram descritos os quatro parâmetros físicos relevantes na exploração da técnica: fator de cinemática (K), secção eficaz (σ), poder de paragem ($\frac{d\varepsilon}{dx}$) dos elementos presentes na amostra e o rendimento (H) para uma dada energia [Chu78].

Neste capítulo descreve-se um método de análise de espectros de RBS, designado genericamente por *análise manual*, de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e substratos de safira orientados segundo a direção [0001]. Esta análise permite obter a fração molar de InN presente no composto $Al_{1-x}In_xN$. Usa unicamente a razão das áreas dos sinais do In e do Al assim como as suas secções eficazes. Igualmente, a incerteza na determinação da fração molar de InN é determinada a partir da expressão genérica de propagação do erro. No entanto, nem todos os espectros são passíveis de serem analisados, impossibilitando, neste caso, a derivação da fração molar de InN do composto $Al_{1-x}In_xN$ através da análise manual descrita. São duas as condições essenciais que permitem o uso da análise manual: uniformidade de composição em profundidade e conservação da estequiometria do azoto. Existem ainda, outras situações que limitam o uso deste *método* de análise de espectros de RBS e serão descritas ao longo do capítulo.

IV.2 Interpretação de um espectro obtido numa direção aleatória de um filme fino de $Al_{0,84}In_{0,16}N$ crescido sobre uma camada tampão de GaN

A figura IV.1 mostra um espectro obtido numa direção aleatória, doravante designado por espectro *random*, de um filme fino de $Al_{0,84}In_{0,16}N$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. A linha contínua a vermelho representa a simulação do espectro de RBS usando o programa de simulação e ajuste NDF [Bar97]. O espectro alinhado, também incluído, mostra a boa qualidade cristalina da amostra, como pode ser demonstrado pela baixa taxa de contagens.

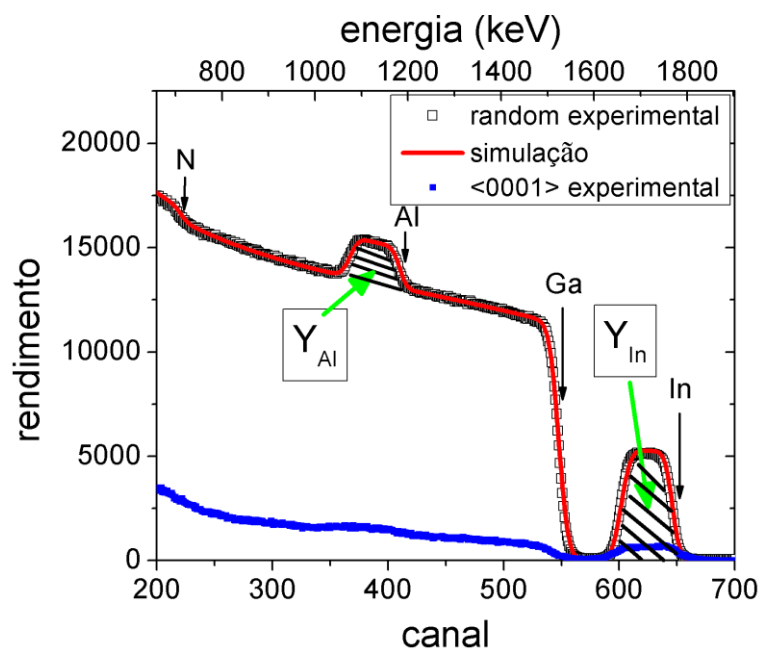


Figura IV.1: Espectros random e alinhado segundo o eixo <0001> de um filme fino de $Al_{0,84}In_{0,16}N$ crescido em cima de uma camada tampão de GaN. A linha contínua representa a simulação da referida estrutura usando o programa de simulação NDF [Bar97].

Através da calibração obtida (conforme descrito no capítulo III) verifica-se que existem quatro barreiras presentes no espectro. São elas, lidas em função decrescente de energia, as barreiras do In, Ga, Al e N identificadas nos canais 656, 557, 421 e 223, respetivamente. No entanto, apenas o In, Al e N se encontram na superfície. A barreira do Ga, caso este estivesse na superfície, nestas condições experimentais, seria esperada no canal 603. A presença do filme de $Al_{1-x}In_xN$ faz, por isso, recuar a posição da barreira do Ga, pois o feixe de partículas quando encontra o elemento Ga, já perdeu energia proporcionalmente aos poderes de paragem das partículas incidentes no composto de $Al_{1-x}In_xN$.

Os sinais do In e do Al do composto $Al_{1-x}In_xN$ estão, em termos de energia, bem separados, e, assim sendo, é possível integrarem-se as contagens dos dois elementos. Contudo, o rendimento do Al é relativamente baixo e encontra-se sobreposto ao sinal elevado do Ga que será considerado como fundo. Este sinal do Ga provém do facto do filme ter sido crescido sobre camada tampão de GaN. Para além do sinal intenso do Ga, é também necessário ter em conta os fundos provenientes do *pile-up*, dispersão dupla e múltipla.

A densidade superficial do elemento In (Al) do filme pode ser expressa como [Wan09]:

$$N_{In(Al)} = \frac{Y_{In(Al)} C \cos(\theta_i) DTR}{Q\Omega \sigma_{In(Al)}} \quad \text{Eq. IV.1,}$$

onde Q é o número total de iões He^+ incidentes, $Y_{In(Al)}$ é o integral do pico de In (Al), C é um fator de correção que relaciona as eficiências de coleção da carga e da medição do ângulo sólido do detetor, θ_i é o ângulo entre a normal à superfície da amostra e a direção do feixe incidente, DTR é a razão entre os *tempos reais e vivos* do detetor, Ω é o ângulo sólido do detetor e $\sigma_{In(Al)}$ é a secção eficaz do elemento avaliada à energia do projétil [Wan09].

Por forma a determinar-se a fração molar de InN, interessa a razão entre o número de átomos de In e de Al por cm^2 . Esta razão depende apenas das secções eficazes dos referidos elementos, assim como das contagens integrais dos seus picos. Assumindo que não existem impurezas (leves ou pesadas) no composto ternário $Al_{1-x}In_xN$ e que os binários AlN e InN são estequiométricos, o número normalizado de átomos de In e de Al por unidade de área pode ser expresso por $N_{In}x + N_{Al}(1 - x) = 1$. Usando a equação IV.1 e a igualdade anterior, obtém-se a fração molar de InN:

$$x_{InN} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{Al} Y_{In}}{\sigma_{In} Y_{Al}}} \quad \text{Eq. IV.2}$$

A simplicidade de IV.2 permite estimar a incerteza na fração molar de InN através da propagação clássica do erro. As secções eficazes do Al e do In são obtidas usando a secção eficaz Rutherford do respetivo elemento (Eq. III.38) multiplicada pelo fator de correção para a blindagem electrónica de L'Ecuyer, F, que é dado por [Ecu79]:

$$F = 1 - \frac{0,049Z_1Z_2^{\frac{4}{3}}}{E_{CM}} \quad \text{Eq. IV.3,}$$

onde Z_1 e Z_2 são, como definido no capítulo precedente, os números atômicos do ião incidente (He^+) e do átomo-alvo (In e Al), respetivamente. E_{CM} é a energia do centro de massa do sistema, expressa em keV. E_{CM} pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{CM} = \frac{E_0}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \quad \text{Eq. IV.4,}$$

onde M_1 e M_2 são as massas do ião incidente e átomo-alvo e E_0 é a energia do feixe.

Na tabela IV.1 discriminam-se as massas e números atômicos dos átomos de Al e de In, assim como do ião incidente (He^+) usado em todas as medidas de RBS realizadas ao longo desta tese.

Elemento	Número atômico (Z)	Massa atômica (g/mol)
$He^+ (M_1, Z_1)$	2	4,0026
$Al (M_2, Z_2)$	13	26,9815
$In (M_2, Z_2)$	49	114,8200

Tabela IV.1: Massas e números atômicos dos elementos Al e In assim como do ião incidente He^+ .

A razão entre os fatores de blindagem eletrónica dos elementos Al e In depende da energia e, conseqüentemente, existe um erro associado transposto para as secções eficazes dos elementos. As secções eficazes, tal como explicito a partir da Eq. III.38, dependem da energia do feixe incidente, das massas e números atômicos do ião incidente assim como do átomo-alvo, respetivamente, e ainda do ângulo de retrodispersão. Na tabela IV.2, discriminam-se as secções eficazes de Rutherford e as mesmas corrigidas ao efeito de blindagem eletrónica do Al e do In. As energias do feixe incidente de He^+ variam entre 1,15 MeV a 2,25 MeV e o detetor está centrado a 140° entre o feixe incidente e a direção de deteção.

Energia (keV)	$\sigma_{R,Al}$ (barn/str)	$\sigma_{Al} F (E_{CM})$ (barn/str)	$\sigma_{R,In}$ (barn/str)	$\sigma_{In} F (E_{CM})$ (barn/str)
1,20	0,75340	0,75124	11,06133	10,89371
1,25	0,69433	0,69242	10,19412	10,04582
1,50	0,48218	0,48107	7,07925	6,99343
1,55	0,45157	0,45057	6,62989	6,55211
1,60	0,42379	0,42288	6,22200	6,15128
1,65	0,39849	0,39766	5,85062	5,78614
1,70	0,37540	0,37464	5,51153	5,45257
1,75	0,35425	0,35355	5,20108	5,14704
1,80	0,33484	0,33420	4,91615	4,86648
1,85	0,31699	0,31640	4,65400	4,60825
1,90	0,30052	0,29998	4,41227	4,37004
1,95	0,28531	0,28481	4,18891	4,14984
2,00	0,27122	0,27076	3,98208	3,94587
2,05	0,25772	0,25729	3,78384	3,75027
2,15	0,23470	0,23432	3,44582	3,41668
2,20	0,22415	0,22380	3,29097	3,26377
2,25	0,21430	0,21397	3,14633	3,12090

Tabela IV.2: Secções eficazes de Rutherford (σ_R) sem e com correção do efeito de blindagem eletrónica [Ecu79] usando as energias do centro de massa (E_{CM}) dos elementos Al e In, respetivamente, e na gama de energias de He^+ compreendida entre 1,15 MeV e 2,25 MeV.

Estimou-se uma incerteza na energia do feixe de iões He^+ e no ângulo de retrodispersão de $\Delta E = 0,05$ MeV e $\Delta\theta = 1$ rad, respetivamente. A incerteza na determinação da fração molar de InN no composto pode ser quantificada através da Eq. IV.5:

$$\Delta x_{InN} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{InN}}{\partial Y_{Al}} \Delta Y_{Al}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{InN}}{\partial Y_{In}} \Delta Y_{In}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{InN}}{\partial E} \Delta E\right)^2 + \left(\frac{\partial x_{InN}}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2} \quad \text{Eq. IV.5,}$$

onde ΔY_{Al} é o erro absoluto da área do sinal do Al e ΔY_{In} é o erro absoluto da área do sinal do In. Ambos os erros são compostos pelo erro estatístico e pelo erro introduzido nos procedimentos de subtração dos respetivos fundos. De seguida, descrevem-se os procedimentos usados para subtrair o fundo aos sinais do In e do Al.

IV.2.1 Subtração do fundo do In

Com o objetivo de determinar as áreas limitadas pelos sinais do In e do Al, é necessário que os fundos de ambos sejam subtraídos às suas respectivas áreas. No caso do sinal do In, o fundo é principalmente causado pelo *empilhamento de sinais (pile-up)* que é aproximado por um ajuste linear limitado por duas regiões de interesse.

As regiões de interesse, identificadas na figura IV.2a e IV.2b por ROI 1 e ROI 2, respetivamente, são colocadas nas extremidades do pico do In. A região ROI In identifica a região à qual o fundo do sinal do In é subtraído. É usado um polinómio de grau 1 com a finalidade de ajustar ROI 1 e ROI 2 simultaneamente. Na figura IV.2b amplifica-se as regiões ROI 1 e ROI 2, por forma a poder visualizar-se as regiões relevantes na subtração do fundo do sinal do In.

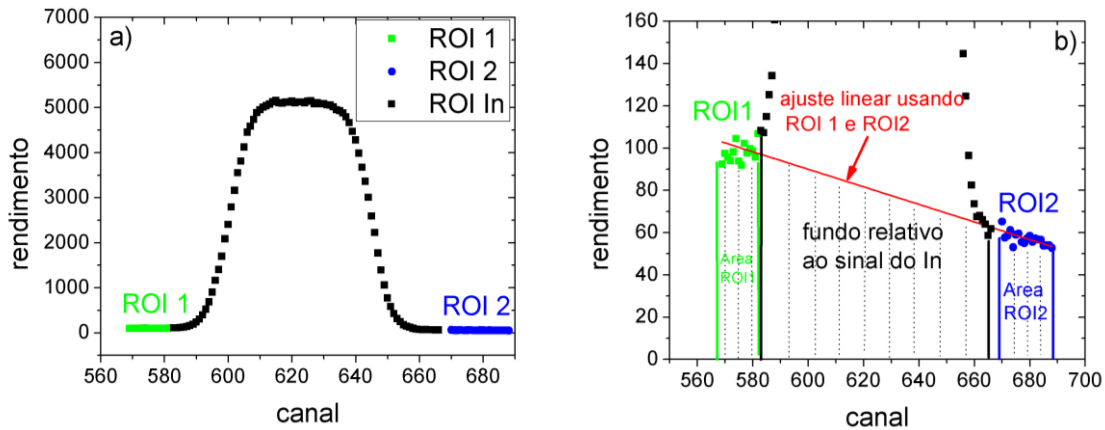


Figura IV.2: a) Regiões de interesse (ROI 1 e ROI 2) colocadas nas extremidades do pico de In por forma a ilustrar o método que determina a área do sinal do In e a sua incerteza. b) Amplificação das regiões correspondentes à região de interesse 1 e 2, ROI 1 e ROI 2, respetivamente, por forma a poder visualizar-se o fundo relativo ao sinal do In.

O erro da área do In é estimado a partir das contagens das referidas ROIs, tal como descrito pelos autores da ref. [Rei91]. Especificamente,

$$\Delta Y_{In} = \sqrt{(Y_{In}^{stat})^2 + (S^2(B))^2} \quad \text{Eq. IV.6,}$$

onde Y_{In}^{stat} é o erro estatístico do In na ROI correspondente ao In definido como $\sqrt{Y_{In}^{ROI}}$, e $S^2(B)$ é a variância do fundo do sinal do In.

O critério de qualidade do ajuste do fundo do sinal do In está associado à comparação entre os limites da área experimental considerando o erro estatístico das regiões ROI 1 e ROI 2 consideradas e a área proveniente da interpolação dessas regiões usando o referido polinómio de grau 1.

IV.2.2 Subtração do fundo do Al

O sinal do Al encontra-se sobreposto ao sinal do Ga. Este último sinal é tratado como sendo o fundo do sinal do Al. Determina-se a área do sinal do Al a partir de ajustes polinomiais de grau 3 a ROIs colocadas em ambos os lados do sinal do Al. O sinal sobreposto do Ga é assim subtraído à área da ROI colocada no sinal do Al (ROI Al, figura IV.3). Por forma a aumentar-se a exatidão do valor absoluto da área do sinal do Al e estimar a sua incerteza, utiliza-se um número elevado de ROIs. Estas ROIs possuem diferentes larguras e posições que contabilizam a incerteza na posição dos limites do sinal do Al. Mostra-se na figura IV.3 um exemplo onde se subtraem 3 e 5 pontos adjacentes ao sinal do Al para duas larguras diferentes correspondentes ao sinal do Ga. A incerteza referida é proveniente da estatística e resolução finita do sistema. O desconhecimento da forma do sinal do Ga por baixo do sinal do Al depende de diferentes mecanismos de *stragglings* que são também contabilizados a partir destas ROIs de diferentes larguras e posições [Bar07].

O critério de qualidade do ajuste do sinal do GaN corresponde à comparação entre os valores da área experimental considerando o erro estatístico da região considerada e a área proveniente da simulação dessa região com um polinómio de grau 3.

A escolha dos polinómios de grau 3 para ajustar o fundo do sinal do Al está associada ao facto do rendimento num espetro de RBS ser diretamente proporcional à secção eficaz e, esta ser inversamente proporcional ao quadrado da energia das partículas incidentes (Eq. III.38). Todavia, outros efeitos, tais como dispersão múltipla, e, *stragglings*, alteram a forma do espetro eliminando, assim, a hipótese de polinómios de grau 2 ou inferior. Contudo, consideraram-se e testaram-se igualmente polinómios de graus 2 e 4 e ainda a função exponencial. Apesar da qualidade do ajuste nas diversas hipóteses não diferir substancialmente quando a ROI possui um elevado número de canais (ROI 1a da figura IV.3), quando a dimensão da ROI é mais pequena há uma tendência para que a área resultante do uso de polinómios de grau 2 sobrestime a área do pico do Al.

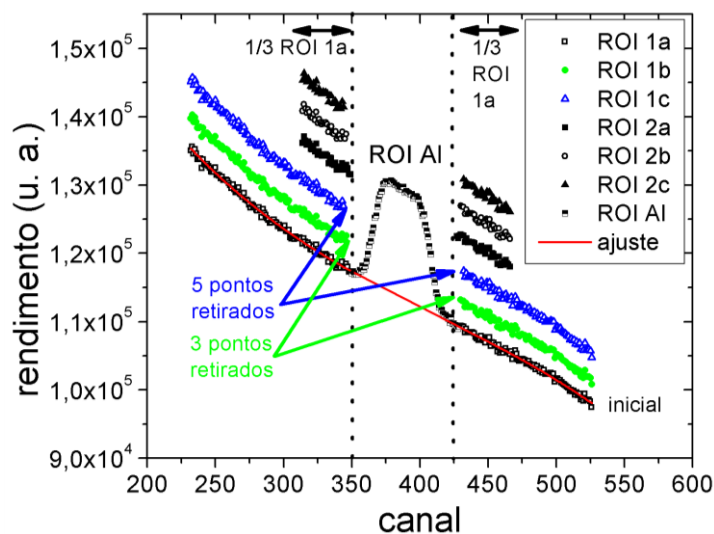


Figura IV.3: Diferentes ROIs usadas para estimar a área do sinal do Al.

Se se considerar a ROI inicial do Al (ROI 1a, figura IV.3), a eliminação de 3 e 5 pontos experimentais adjacentes a essa ROI do Al inicial (ROI 1b para a eliminação de 3 pontos experimentais adjacentes à ROI inicial do Al, e ROI 1c para eliminação de 5 pontos experimentais adjacentes à mesma ROI) para cada ROI do Ga (ROI 1a, b e c com 2a, b e c, representam duas ROIs independentes do Ga) são obtidas um total de $\sum_{i=1}^f 3 \times i$ iterações, em que i é o número de pontos a retirar de ambos os extremos do sinal do Ga. Para cada iteração efetua-se um novo ajuste recorrendo a um polinómio de grau 3. No caso da figura IV.3, $f = 2$, resultando, em 9 iterações e, conseqüentemente, são determinadas 9 áreas do sinal do Al. Pode constatar-se, que dependendo do valor de f , o número de áreas determinadas do sinal do Al varia. Todas estas áreas determinadas previamente do sinal do Al contribuem para a determinação da incerteza associada à área do sinal do Al. Os erros associados aos coeficientes do polinómio são também contabilizados. Assim, como cada coeficiente do polinómio de grau 3 (a , b , c e d) possui um erro são contabilizadas um total 27 áreas (no caso em que $f = 2$) que correspondem às situações de minimização e maximização da área do sinal do Al, respetivamente. A área do sinal do Al (Y_{Al}) escolhida é a média entre todas as áreas obtidas até determinado f . Trata-se, portanto, de um processo cumulativo.

Na figura IV.4a mostra-se um esquema de dois possíveis ajustes a diferentes ROIs situadas no sinal do Ga. O erro de Y_{Al} causado pela subtração do fundo é depois estimado escolhendo os dois ajustes que maximizam/minimizam a área do sinal do Al na ROI do Al ($A_{\Delta Al}$, vide figura IV.4a) e tomando a sua metade. Finalmente, o erro absoluto de Y_{Al} é obtido adicionando em quadratura o

erro anteriormente mencionado causado pela subtração do fundo e o erro estatístico na ROI do sinal do Al. Analiticamente,

$$\Delta Y_{Al} = \sqrt{(\Delta Y_{Al}^{stat})^2 + \left(\frac{Y_{Al}^{max} - Y_{Al}^{min}}{2}\right)^2} = \sqrt{(\Delta Y_{Al}^{stat})^2 + \left(\frac{A_{\Delta Al}}{2}\right)^2} \quad \text{Eq. IV.7}$$

A segunda parte da Eq. IV.7 foi extensivamente analisada: uma possível escolha seria tomar o desvio padrão do conjunto de áreas obtidas com os diversos ajustes polinomiais. A diferença entre $\left(\frac{A_{\Delta Al}}{2}\right)^2$ e o desvio padrão das áreas obtidas é pequena e, devido ao facto, do número de ROIs usadas no procedimento ser elevado, decidiu-se escolher a opção que maximiza a incerteza. Assim, foi escolhido um critério mais conservador. Note-se que o erro da correção do fundo é também fortemente dependente da estatística usada na acumulação do espectro. O efeito da estatística é descrito na seção IV.3.1.5.

Na figura IV.4b mostram-se os ajustes por baixo do sinal do Al obtidos a partir dos erros dos coeficientes do polinómio de grau 3 de um espectro de RBS experimental (parcial) de um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. Usando os extremos dos coeficientes do polinómio de grau 3, i. e., a diferença originada pela combinação de $(a \pm \Delta a)x^3 + (b \pm \Delta b)x^2 + (c \pm \Delta c)x + (d \pm \Delta d)$, obtém-se, neste exemplo, uma diferença máxima na área do sinal do Al de 9%.

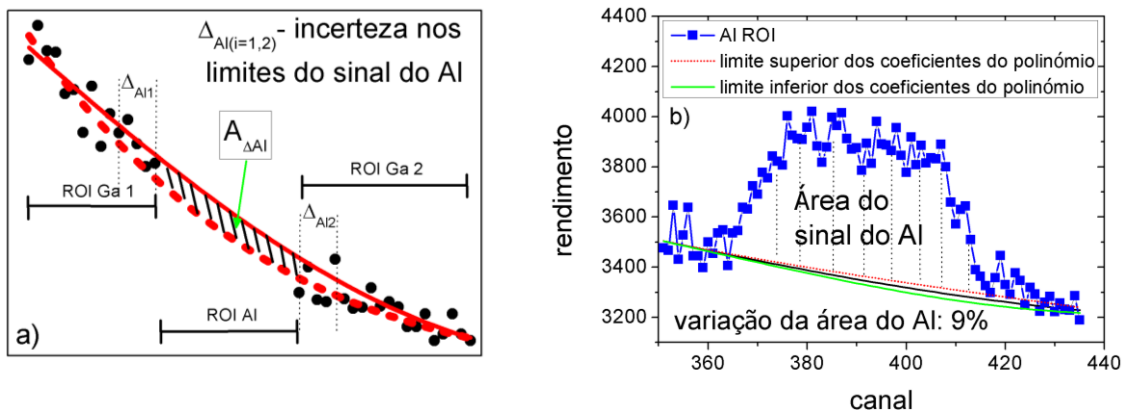


Figura IV.4: a) Representação de ajustes polinomiais de diferentes regiões de interesse (ROI) delimitadas por ROI Ga 1 e ROI Ga 2, respetivamente. A área $A_{\Delta Al}$ é usada para estimar o erro da área do sinal do Al (ΔY_{Al}). b) Efeito dos erros dos coeficientes do polinómio de grau 3 na área do sinal do Al mostrando uma variação da área de 9%.

Relativamente ao espectro mostrado na figura IV.1, obtém-se uma fração molar de InN e sua incerteza, x_{InN} e Δx_{InN} , respetivamente, de $x_{InN} = 0,159 \pm 0,002$. O ajuste ao espectro de RBS usando o código NDF [Bar97], representado com a linha contínua a vermelho na figura IV.1, indica que a fração molar de InN é de $x_{InN} = 0,159$, mostrando uma concordância perfeita com o resultado derivado da análise manual. As áreas dos sinais do In e do Al derivadas a partir do ajuste do espectro são $5,1 \times 10^6$ contagens e $1,85 \times 10^6$ contagens, respetivamente.

Constata-se, a partir da figura IV.5, que o valor de f que aproxima mais o valor da área do sinal do Al da análise manual com o valor de área do sinal do Al fornecido pelo código NDF situa-se entre $60 \leq f \leq 80$ (área sombreada). Esta variação em f , não considerando os erros nos coeficientes do polinómio de grau 3, corresponde às iterações compreendidas entre a 5490 e a 9720 de acordo com o número f , $\sum_{i=1}^f 3 \times i$. Não se considerou o ponto de interseção $f \approx 20$ da curva x_{InN} em função de f (representada com a linha contínua a vermelho na figura IV.5) com a reta horizontal que define a fração molar de InN ajustada com o programa NDF (representada com a linha tracejada a vermelho) porque as incertezas derivadas a partir da análise manual aplicada a espectros experimentais são inferiores ao valor expectável de 0,005. Esta *incerteza visual* é sugerida recorrendo a diversas simulações com o programa NDF.

Resumidamente, os valores de x_{InN} e Δx_{InN} são selecionados a partir do conjunto de pares coordenados $(x_{InN}, \Delta x_{InN})$ obtidos para cada f .

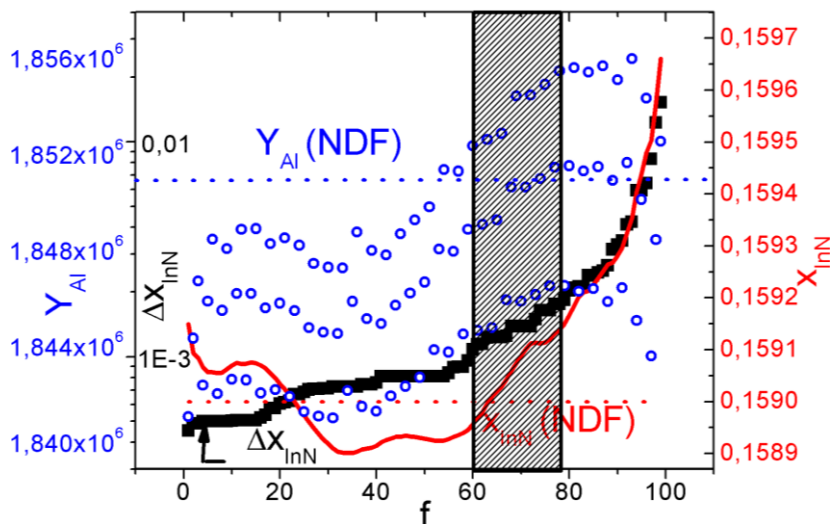


Figura IV.5: x_{InN} , Δx_{InN} e Y_{Al} em função do número f . A escolha do par $(x_{InN}, \Delta x_{InN})$ é feita de acordo com as indicações fornecidas no texto.

A maior contribuição da incerteza em x_{InN} provém do erro na área do sinal de Al (Y_{Al}), sendo que o erro estatístico de Y_{Al} avaliado na ROI do Al é inferior a 1/3 do erro causado pela correção do fundo. O erro correspondente à área do In é aproximadamente metade do erro correspondente à área do Al. Os erros causados pela incerteza na energia do feixe de partículas e do ângulo de retrodispersão são uma a duas ordens de grandeza inferiores comparativamente ao erro causado pela correção do fundo.

A fração molar de InN determinado usando a análise manual descrita nos parágrafos anteriores foi comparado com a fração molar de InN imposta numa simulação do espectro de RBS usando o código NDF [Bar07]. Variou-se o seguinte conjunto de parâmetros de entrada no código: ângulo de retrodispersão, ângulo de incidência, energia do feixe incidente, resolução do detetor, *pile-up* e estatística como parâmetros experimentais; o efeito das espessuras e composição do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e espessura da camada tampão de GaN como parâmetros relacionados com o material estudado. Além disso, estudou-se ainda o efeito da canalização planar na determinação da fração molar de InN usando a análise manual descrita anteriormente.

Tendo em conta a descrição da análise manual elaborada nos parágrafos anteriores, foi escrito um programa que determina a fração molar de InN e respetiva incerteza.

IV.3 Parâmetros que influenciam a determinação da fração molar de InN

IV.3.1 Influência dos parâmetros experimentais na determinação da fração molar de InN usando a análise manual

Por forma a testar o programa desenvolvido, foram realizados uma série de testes com a análise manual descrita anteriormente em espectros simulados. A simulação dos espectros foi efetuada recorrendo ao programa de simulação NDF [Bar97].

IV.3.1.1 Influência do ângulo de incidência

O aumento do ângulo de incidência aumenta o percurso do feixe à medida que este penetra na amostra.

A partir da figura IV.6, constata-se que o número de canais dos sinais do Al e do In aumentam com o aumento do ângulo de incidência, já que o percurso do feixe dentro da amostra é maior.

As posições das barreiras dos sinais In, Al e N não sofrem variações, já que estas são unicamente dependentes da energia do feixe incidente. Em consequência das Eqs. III.38 e III.41, o aumento do ângulo de incidência até 90° faz diminuir o rendimento.

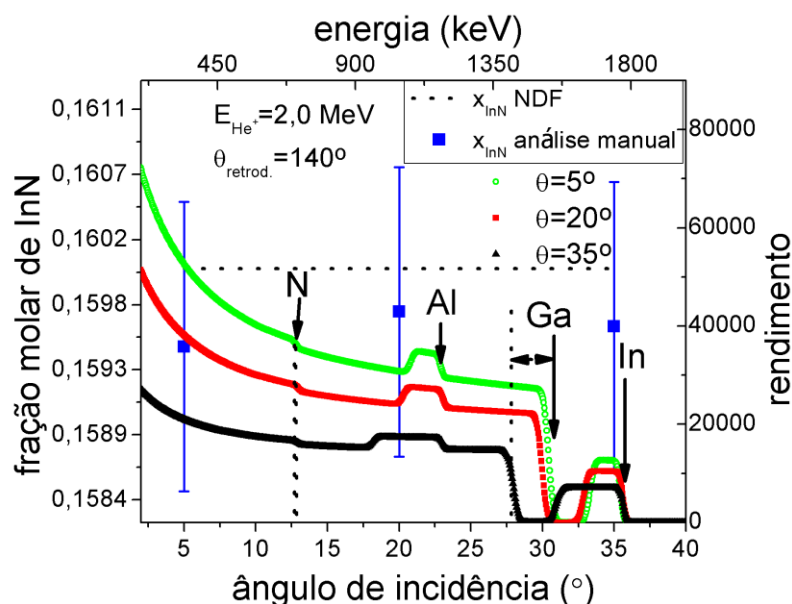


Figura IV.6: Espectros simulados com o NDF usando ângulos de incidência de 5° , 20° e 35° de um filme $Al_{0,84}In_{0,16}N$ com aproximadamente 100 nm de espessura crescido sobre uma camada tampão de GaN. Comparam-se as frações molares simuladas com o NDF e as obtidas via análise manual.

Foi efetuada a análise manual dos espectros simulados representados na figura IV.6. Como se pode ver pela figura IV.6, o ângulo de incidência não constitui um problema para a análise manual.

As medidas experimentais de RBS de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN descritas nos capítulos V e VI desta tese foram efetuadas com a amostra inclinada 5° relativamente à direção do feixe.

IV.3.1.2 Influência da energia do feixe incidente

Globalmente, as medidas de RBS foram efetuadas com feixes de He^+ com energias de 1,2 MeV, 1,6 MeV, 2,0 MeV ou 2,2 MeV, respetivamente. Assim, torna-se essencial o estudo, usando a análise manual, do efeito da energia do feixe incidente de He^+ na determinação da fração molar de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN.

Aumentando a energia do feixe, a secção eficaz (de Rutherford) diminui, de acordo com Eq. III.38. Além da dependência com a secção eficaz de Rutherford, a correção da secção eficaz de Rutherford representada na Eq. IV.3 contém igualmente uma dependência com a energia.

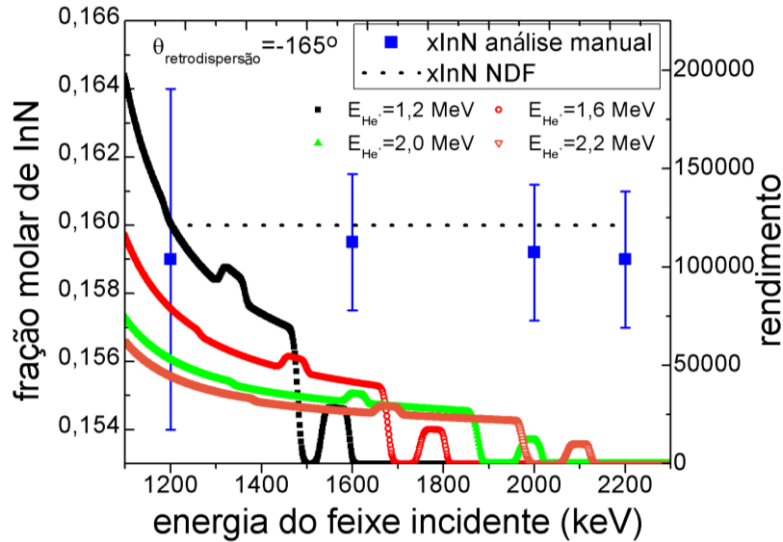


Figura IV.7: Espectros simulados com o NDF usando energias do feixe incidente de He^+ de 1,2 MeV, 1,6 MeV, 2,0 MeV e 2,2 MeV de um filme $Al_{0,84}In_{0,16}N$ com aproximadamente 100 nm de espessura crescido sobre uma camada tampão de GaN. Comparam-se as frações molares utilizadas nas simulações usando programa NDF e as derivadas a partir da análise manual.

Verifica-se que o aumento da energia do feixe incidente faz diminuir a incerteza de x_{InN} . Para menores energias, o número de canais que definem o fim do sinal do Al diminui. O resultado desta diminuição do número de canais, é que para as iterações compreendidas entre $60 < f < 80$, o erro do sinal do Al é maior. Todavia, constatou-se que a área do sinal do Al obtida a partir da análise manual que se aproxima mais da área simulada com o programa NDF continua a centrar-se em números de f elevados. Assim, nas medidas de RBS realizadas com feixes de 1,2 MeV de He^+ descritas no capítulo VI, em que se estudam filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$, é expectável que a incerteza das mesmas seja superior à incerteza das medidas realizadas com um feixe de energia maior. Deve referir-se que os ganhos dos amplificadores deverão ser alterados por forma a fazer colocar-se as barreiras dos elementos aproximadamente nos mesmos canais independentemente da energia do feixe incidente. A estatística melhora com a diminuição da energia pois a secção eficaz é inversamente proporcional à energia do feixe incidente (Eq. III.38) e, por sua vez, diretamente proporcional ao rendimento (Eq. III.41). No entanto, a forma da curva e, em particular, o módulo da sua derivada (em pontos

consecutivos) aumenta prejudicando a qualidade do ajuste do sinal do Ga com um polinómio de grau 3. Além disso, o pico do Al fica mais largo e, logo, é mais difícil o seu ajuste. Consequentemente, o erro da fração molar de InN derivado via análise manual aumenta.

De qualquer forma, salienta-se o facto do valor absoluto da fração molar de InN obtido a partir da análise manual coincidir a menos de 0,001 do simulado usando o código NDF [Bar97], não constituindo a energia do feixe incidente, portanto, um problema na determinação da referida grandeza.

IV.3.1.3 Efeito resolução do detetor

O efeito da resolução do detetor foi também testado, sendo que até uma resolução de 50 keV a discrepância entre a fração molar determinada pelo código NDF e a análise manual é desprezável tal como se pode constatar na figura IV.8.

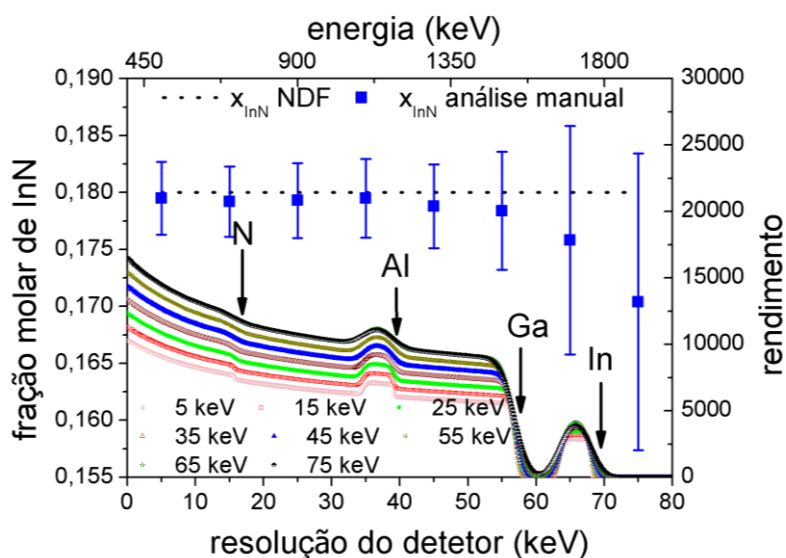


Figura IV.8: Espectros de RBS simulados de filmes finos de $Al_{0,82}In_{0,18}N$ com espessura de 100 nm crescidos sobre uma camada tampão de GaN mostrando o efeito da resolução do detetor na determinação da fração molar de InN usando o método da análise manual.

A espessura e fração molar de InN usadas como entrada no programa de simulação NDF foram 100 nm e 0,18, respetivamente. A diminuição da resolução do detetor está relacionado com um aumento da inclinação das barreiras do In, Ga, Al e N, induzindo uma maior incerteza na determinação da área do sinal do Al e do In, e, consequentemente, maior incerteza na determinação da fração molar de InN.

Para a maioria dos detetores, as condições nominais de trabalho situam-se em torno dos 15 keV. Assim, mostra-se que a resolução do detetor não constitui um problema para a análise manual.

IV.3.1.4 Efeito do *pile-up*

A análise manual foi efectuada em espectros simulados usando o código NDF mostrando que um ajuste linear do fundo proveniente do *pile-up* no sinal do In é adequado. Esta conclusão é válida mesmo para elevados níveis de *pile-up*. A figura IV.9a mostra o efeito do *pile-up* recorrendo às refs. [Wie76, Mol09] em espectros simulados de filmes de $Al_{0,82}In_{0,18}N$ de 100 nm crescidos sobre uma camada tampão de GaN. As figuras IV.9b e IV.9c mostram a ampliação referente às regiões do In e do Al, respetivamente. Os números dos eixos das abcissas das figuras IV.9b e IV.9c simbolizam um aumento do *pile-up* atribuído aos respetivos espectros teóricos.

Apesar do efeito do *pile-up* não ser sentido unicamente para elevados canais (energia) mas também em regiões espectrais de baixas energias afectando por isso o sinal do Al (figura IV.9c) e consequentemente a sua área e incerteza (componente dominante da Eq. IV.5), a fração molar de InN determinada a partir da análise manual encontra-se compreendido na barra de erro comparando com o valor simulado usando o código NDF. Comparando os espectros simulados com os diversos valores de *pile-up*, verifica-se que a maior diferença entre eles é a derivada do sinal do Ga que diminui à medida que o *pile-up* aumenta. Os coeficientes do polinómio de grau 3 usado para ajustar o fundo do Al variam pouco. A área do sinal do Al varia pouco (diminui) sendo acompanhada por uma diminuição da área do sinal do In provocado pelo aumento do *pile-up*. Assim, a fração molar de InN derivada a partir da análise manual é apenas ligeiramente afectada pelo *pile-up*.

A influência do *pile-up* foi também testada subtraindo o *pile-up* calculado com o NDF aos dados experimentais antes de se aplicar a análise manual. Verificou-se que a diferença entre a fração molar de InN derivada diretamente dos dados experimentais e subtraindo o *pile-up* aos mesmos é inferior a 0,001. Conclui-se, portanto, que o *pile-up* não impede o uso da análise manual mesmo quando os valores de entrada de *pile-up* são muito elevados.

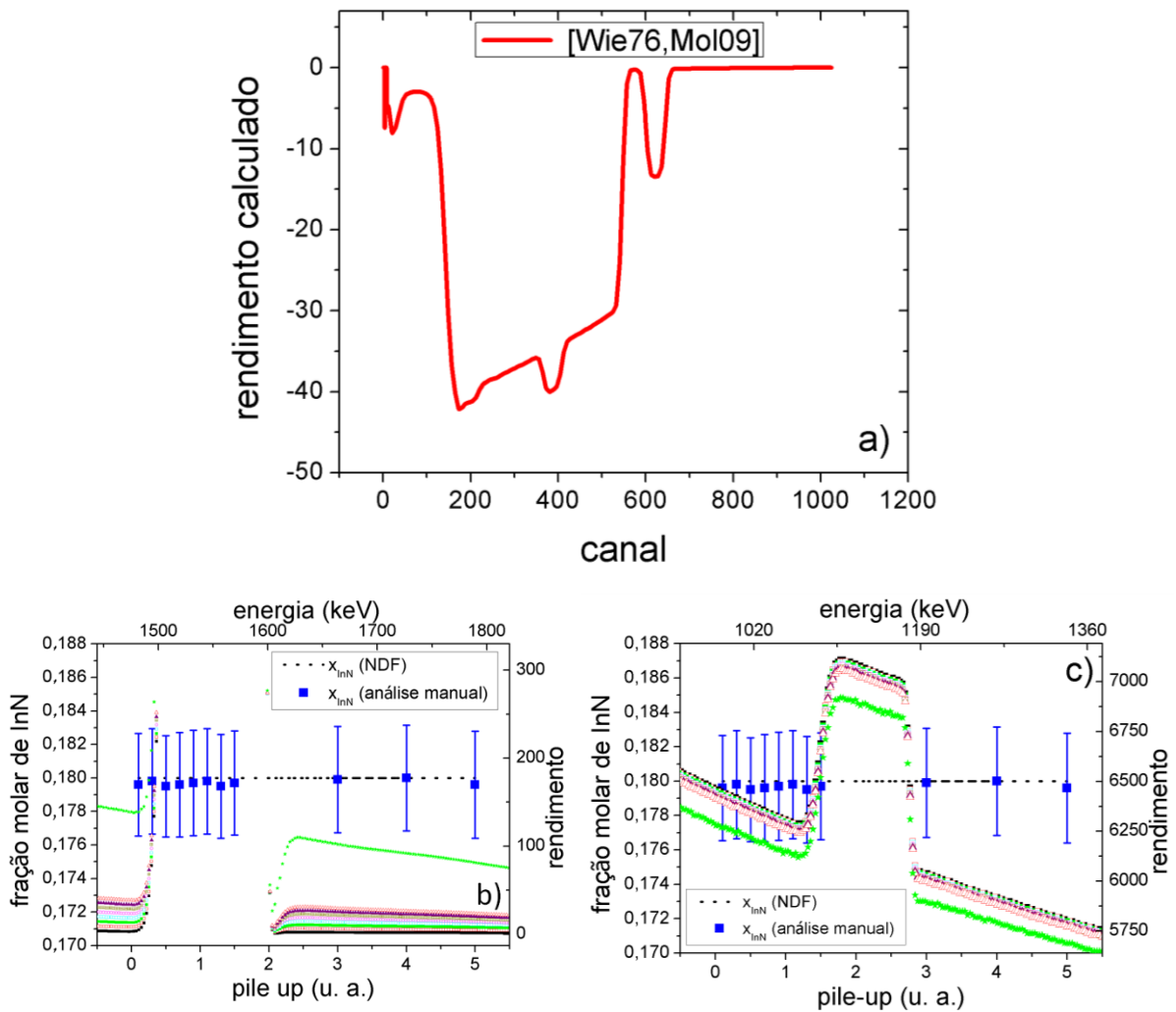


Figura IV.9: Espectros simulados random de um filme fino (100 nm) de $Al_{0,82}In_{0,18}N$ crescido em cima de uma camada tampão de GaN mostrando o efeito do pile-up em todo o espectro (a) e nas regiões do In (b) e do Al (c), respetivamente, nos espectros teóricos e na determinação da fração molar de In usando a análise manual.

IV.3.1.5 Efeito da estatística no ajuste do sinal do Ga

A figura IV.10a mostra três espectros random obtidos com uma carga acumulada de 3 μC , 5 μC e 15 μC , respetivamente.

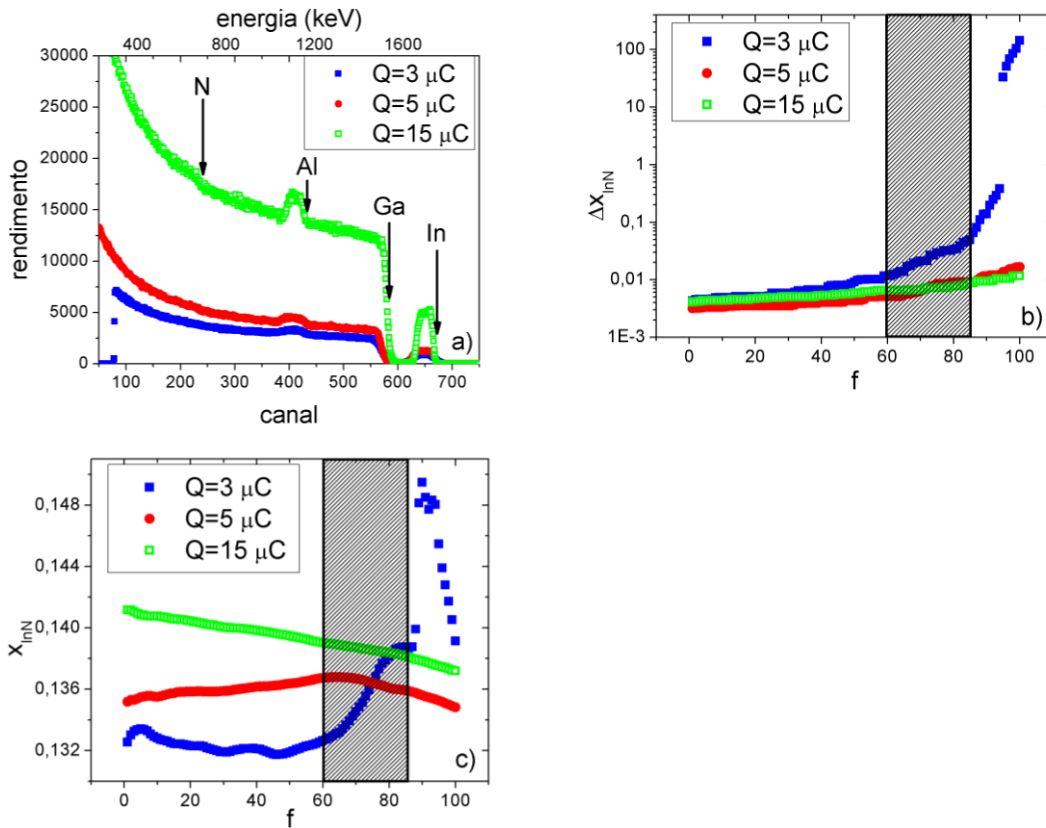


Figura IV.10: a) Espectros experimentais com uma carga de 3 μC , 5 μC e de 15 μC , de um filme fino de 100 nm de $Al_{0,86}In_{0,14}N$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. b) Influência do número de iterações (representado por f) na determinação de Δx_{InN} para os espectros representados em a) com as respectivas várias cargas acumuladas. c) Influência do número de iterações (representado por f) na determinação de x_{InN} para os espectros representados em a) com as respectivas várias cargas acumuladas.

Os espectros foram obtidos para a energia de 2,0 MeV e o detetor situa-se a 140° em relação ao feixe.

Constata-se, da figura IV.10b, que no caso do espectro acumulado com 3 μC , a partir de $f > 80$, a incerteza na determinação da fração molar de InN aumenta exponencialmente. Este comportamento foi detetado em todos os espectros random de amostras de $Al_{1-x}In_xN$ crescidas sobre uma camada tampão de GaN. Para as restantes cargas acumuladas (5 μC e 15 μC), e para $f > 80$ a derivada de Δx_{InN} em função de f também aumenta comparativamente à situação de $f < 80$. Verificou-se que, na maioria das amostras estudadas nos capítulos V e VI, o aumento da derivada a partir de $f > 80$ é, de facto, exponencial, mesmo que $Q = 15 \mu C$. Este aumento exponencial é atribuído às reduzidas dimensões das ROIs para f elevados. Devido ao

comportamento sistemático verificado, decidiu-se escolher o número f imediatamente antes de Δx_{InN} aumentar exponencialmente. Todavia, é possível que esta abordagem introduza um erro sistemático na determinação da incerteza da fração molar de InN, diminuindo assim, desnecessariamente a incerteza. No entanto, a área determinada do sinal do Al a partir da análise manual que se encontra mais próxima da área do sinal do Al obtida a partir do código do NDF é aquela que recorre a um maior número f , diminuindo-se, assim, a probabilidade de se estar a cometer um erro sistemático no procedimento da análise manual pois aumenta a confiança nos resultados.

IV.3.2 Influência dos parâmetros relacionados com o material estudado na fração molar de InN derivada a partir da análise manual

IV.3.2.1 Efeito da espessura do composto

As espessuras dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ analisados nos capítulos V e VI desta tese variam entre os ≈ 30 e os ≈ 230 nm.

A figura IV.11 mostra espectros de RBS simulados considerando filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com espessuras diferentes mas com a mesma composição ($x = 0,18$). São também indicados os valores da fração molar de InN determinados recorrendo à análise manual destes espectros.

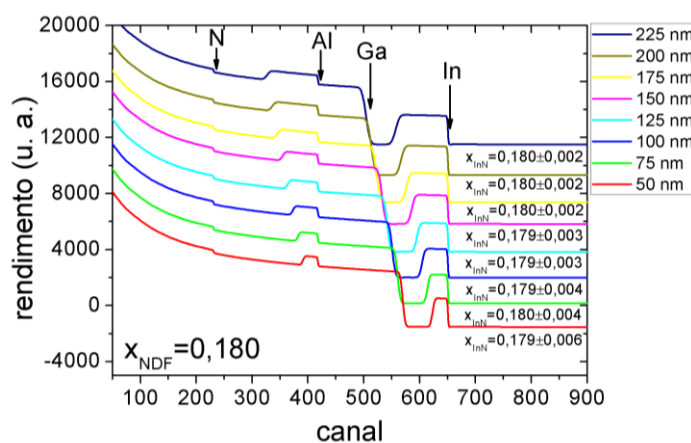


Figura IV.11: Espectros random simulados de filmes finos de $Al_{0,82}In_{0,18}N$ com espessuras que variam entre os 50 nm e os 250 nm crescidos sobre uma camada tampão de GaN mostrando o efeito da variação da espessura do filme na determinação da fração molar de InN usando o método da análise manual. Os espectros foram translacionados ao longo do eixo do rendimento para melhor visualização.

Verificou-se que filmes mais finos aumenta a incerteza da fração molar de InN. No entanto, o seu valor absoluto, derivado a partir da análise manual encontra-se muito próximo do valor simulado usando o código NDF. Assim, pode concluir-se que a espessura dos filmes, no intervalo de espessuras usadas, não afeta significativamente o valor da fração molar de InN derivado usando a análise manual.

IV.3.2.2 Efeito da composição do composto

Nesta secção simularam-se, usando o código NDF, espectros de RBS de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ com $0,06 < x < 0,86$ e espessura de 100 nm crescidos sobre uma camada tampão de GaN. Posteriormente, usaram-se os perfis dos espectros de RBS resultantes das simulações como espectros de entrada para a análise manual.

A figura IV.12 compara as frações molares de InN derivadas usando a análise manual e o código NDF. Tal como se pode constatar, para valores elevados de fração molar de InN, o valor absoluto da fração molar de InN derivado a partir da análise manual afasta-se do simulado usando o NDF, situação atribuída às poucas contagens do sinal do Al. No entanto, a incerteza determinada confirma a validade do método descrito.

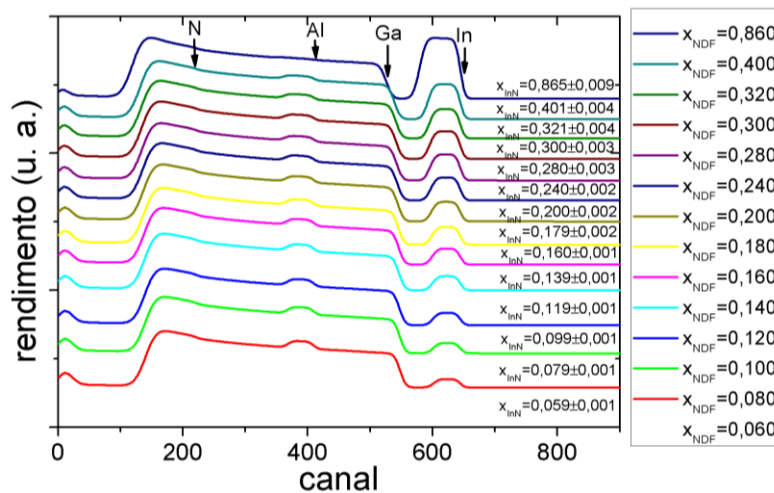


Figura IV.12: Espectros random simulados de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ com $0,06 < x < 0,86$ e espessura de 100 nm crescidos sobre uma camada tampão de GaN mostrando o efeito da variação da fração molar de InN na determinação da própria fração molar de InN usando o método da análise manual. Os espectros foram translacionados ao longo do eixo do rendimento para melhor visualização.

IV.3.2.3 Efeito da espessura da camada tampão de GaN

O efeito da espessura da camada tampão de GaN no espectro de RBS é ilustrado na figura IV.13. Para espessuras inferiores a 560 nm, o número de canais no lado de menores energias do sinal do Al é pequeno (zona α da figura IV.13). Consequentemente, a incerteza na determinação da fração molar de InN obtida a partir da análise manual é pouco exata. Adicionalmente, se a espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ aumentar (até 300 nm), a área do sinal do Al aumenta, o que implica que a camada tampão de GaN também deverá ser mais espessa por forma a garantir um número mínimo de canais na zona α do espectro. Para as condições típicas de crescimento das amostras estudadas nos capítulos V e VI desta tese, a espessura da camada tampão de GaN varia entre os 1000 nm e os 6000 nm e a espessura do composto ternário entre os ≈ 20 e os ≈ 230 nm. Logo, o problema da espessura da camada tampão de GaN não constitui um problema para a exata determinação da fração molar de InN e da sua incerteza usando a análise manual.

Apesar de, para as situações ilustradas na figura IV.13 de espessuras da camada tampão de GaN de 560, 790, 1130 and 1220 nm, a fração molar de InN determinada a partir da análise manual se encontrar no limite do erro, este é deveras pequeno (0,001 absoluto). Pode ser explicado usando diferentes janelas iniciais para o fundo oriundo do sinal do Ga. De facto, esta diferença (0,001) obtém-se variando unidades de canais à esquerda e à direita da ROI de Ga usada como fundo. Mais, deverá ser notado que, para pequenas espessuras da camada tampão de GaN, a determinação do número f não pode ser efetuada usando o método descrito anteriormente, pois o erro máximo permitido terá de ser analisado caso a caso. Assim, nestas situações, a incerteza na determinação da fração molar de InN não é exata e o valor real da sua incerteza deverá ser superior ao determinado (0,001). Há ainda a considerar a incerteza variável dependente da escolha da janela do Ga. Esta incerteza, da ordem de 0,001, justifica o facto das valores de $x_{InN} \pm \Delta x_{InN}$ obtidos para algumas espessuras da camada tampão de GaN estarem no limite comparando com o valor simulado usando o código NDF.

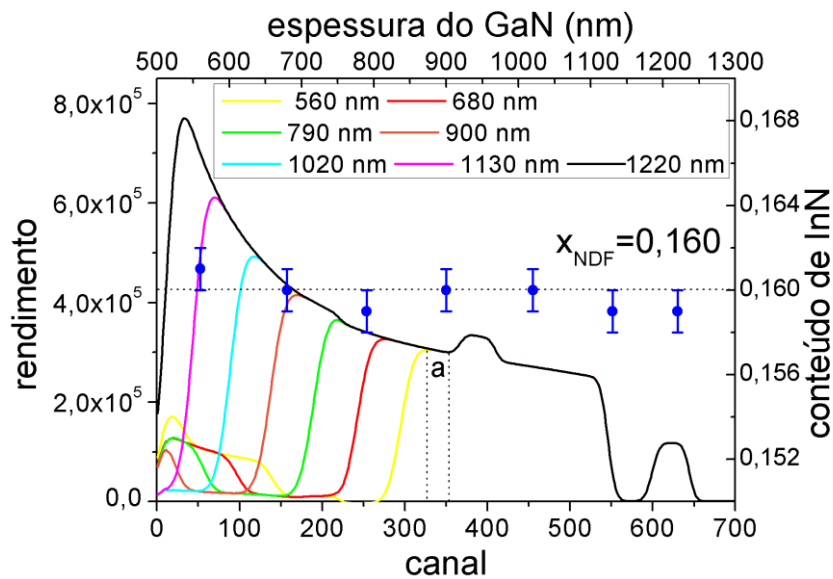


Figura IV.13: Efeito da espessura da camada tampão de GaN nos espectros simulados de RBS e comparação entre a fração molar e sua incerteza derivada a partir da análise manual e a fração molar de InN de 0,16 imposta em simulações usando o programa NDF.

IV.3.3 Efeito da canalização planar

Estudou-se, igualmente, a influência da canalização planar na determinação da fração molar de InN.

Efetuuou-se um varrimento angular, mantendo-se constante o ângulo de incidência ($\theta = 5^\circ$) e variou-se o ângulo azimutal (ϕ) com incrementos de 1° entre 1° e 93° . Em cada ϕ acumulou-se um espectro com $5 \mu C$ de carga. Apesar desta forma minimizar-se a canalização planar, uma fração do espectro é sempre adquirido em posições de canalização planar. Note-se que os nitretos do grupo III são materiais altamente resistentes aos danos provocados pela radiação [Lor09] e não é esperada uma variação da qualidade do cristal durante a medida. Na figura IV.14a representa-se o rendimento integrado e normalizado do sinal do In e do Al em função de ϕ . Para se obter o rendimento integrado escolheu-se uma janela de interesse (ROI) envolvendo todo o sinal do In e do Al, integrando-se posteriormente as contagens relativas a cada espectro. A normalização é feita dividindo os rendimentos integrados de cada espectro nas janelas do In e Al, pelos integrais obtidos para os primeiros espectros de cada elemento. Para o caso em estudo, a normalização é considerada apenas uma questão de representação. No entanto, há situações onde a normalização deverá ser feita usando o espectro *random*. Na figura IV.14a são distinguidos de forma clara 3 mínimos relativos a planos de melhor qualidade. Na figura IV.14b são representados

os espectros correspondentes a $\phi = 10^\circ$ e $\phi = 22^\circ$. Estes dois espectros correspondem a posições angulares associadas ao intervalo entre dois planos de qualidade superior e no interior de planos de qualidade superior, respetivamente.

Apesar da canalização planar reduzir claramente a taxa de contagem e distorcer a forma do espectro, a análise manual aplicada a estes espectros continua a fornecer resultados concordantes para a composição, tal como será demonstrado de seguida.

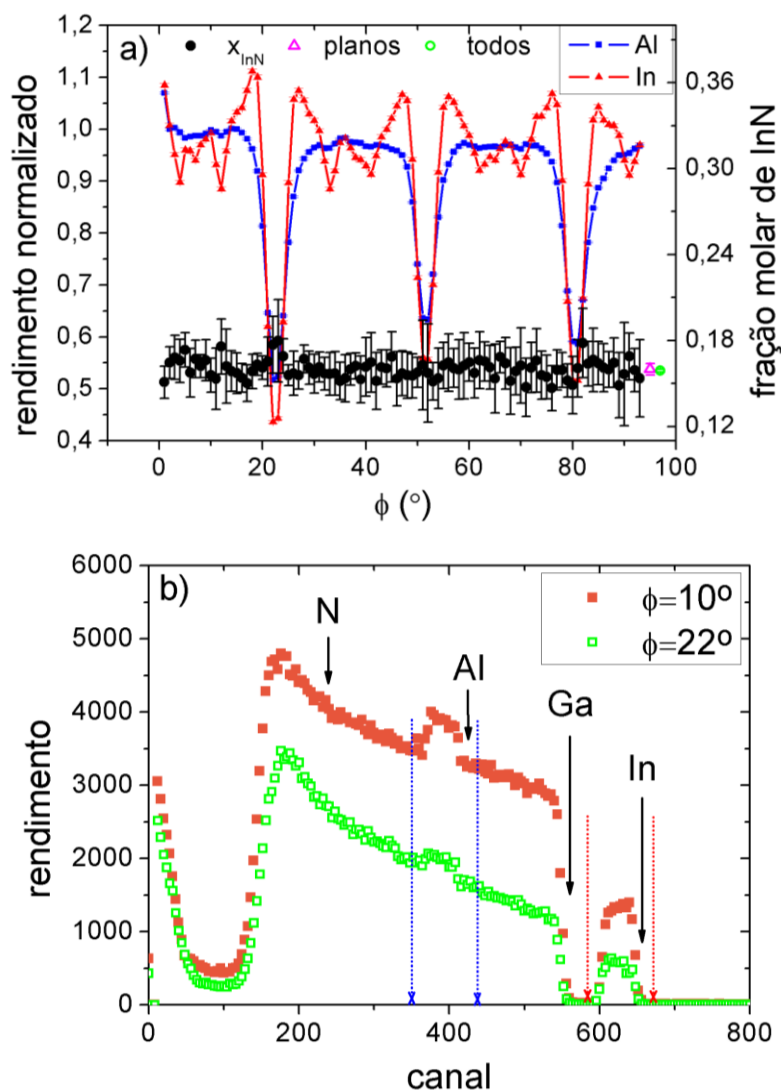


Figura IV.14: a) Rendimento normalizado dos sinais do In e do Al obtidos entre os canais 590 e 670 (In) e 340 e 420 (Al) dos 93 espectros obtidos em diferentes ângulos azimutais (ϕ) e respetivas frações molares de InN derivadas para os espectros individuais. Também se encontram representadas a fração molar de InN resultante da soma dos espectros correspondentes a direções de canalização planar (Δ) e à soma de todos os espectros (O), respetivamente. b) Espectros correspondentes a $\phi = 10^\circ$ e $\phi = 22^\circ$ do varrimento angular azimutal representado em a).

Para cada um dos 93 espectros foi determinada a fração molar de InN e a sua incerteza usando a análise manual descrita anteriormente. Constatou-se que a canalização planar não conduz a variações significativas na fração molar de InN determinada, já que ambos os sinais (In e Al) são afetados da mesma forma pela canalização. Contudo, os erros aumentam devido à relativamente baixa estatística e ao facto dos espectros apresentarem distorções quando comparados com o espectro *random* da figura IV.1. A média associada aos 93 espectros da fração molar de InN é de $x_{InN} = 0,160$, apresentando um desvio padrão (σ) de 0,007. A média das incertezas de x_{InN} dos espectros individuais é de 0,017, correspondendo aproximadamente a 2σ . Estes resultados validam a determinação de x_{InN} e da sua incerteza com um grau de confiança de aproximadamente 95%. A soma destes 93 espectros corresponde ao espectro *random*. A figura IV.14a também mostra que, aplicando a análise manual à soma de todos os espectros que compõem o varrimento angular e à soma de todos os espectros que mostram um rendimento integrado correspondente a canalização planar, a fração molar de InN obtida em ambas as situações é de $x_{InN} = 0,159 \pm 0,001$ e $x_{InN} = 0,160 \pm 0,004$, respetivamente. Igualmente, aplicando a análise manual ao espectro da figura IV.1, que corresponde à soma de todos os espectros excetuando aqueles que mostram alguma canalização planar, resulta em $x_{InN} = 0,158 \pm 0,002$. A concordância plena destes três valores sugere, mais uma vez, que a influência da canalização na análise da composição através da análise manual pode ser desprezada para o caso das amostras estudadas nos capítulos V e VI.

IV.4 Conclusão

Neste capítulo descreveu-se um método, designado por análise manual de espectros *random* de RBS. Esse método determina com elevado grau de precisão, a composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e sua incerteza. Mostrou-se que o maior erro na determinação da fração molar de InN é atribuída à incerteza na determinação da área do sinal do Al. A incerteza na determinação da fração molar de InN foi estimada usando dois métodos independentes mostrando elevada concordância entre ambos.

O programa de simulação de espectros *random* de RBS, NDF, foi usado para simular espectros *random* de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN variando a espessura do filme do composto, a composição do mesmo, a resolução do(s) detetor(es), o *pile-up* e a espessura da camada tampão de GaN. Usando como espectro de entrada no programa desenvolvido para determinar a fração molar de InN e a sua incerteza os espectros simulados com o programa NDF, verifica-se excelente concordância entre a fração molar de InN derivada através da análise manual e a composição imposta para efeitos de simulação no programa NDF. O efeito da estatística dos espectros *random* na determinação da fração molar de InN a partir da análise manual foi igualmente estudado, verificando-se que, para o caso das amostras estudadas no capítulo V e VI (filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$) a acumulação de espectros com 15 μC de carga constitui uma boa opção e não introduz problemas adicionais na escolha das ROIs para determinação do fundo. Verificou-se, ainda, que para espectros acumulados de 15 μC e para o caso particular do sistema estudado, Δx_{InN} aumenta linearmente com a iteração f até à iteração compreendida entre os 60 e os 80, aumentando de seguida de forma exponencial.

O efeito da canalização planar na análise manual foi também, igualmente estudada. Conclui-se, que apesar da canalização planar mudar a forma do espectro, a razão entre as áreas dos sinais do In e do Al não é significativamente alterada e, por conseguinte, a fração molar de InN derivada a partir da análise manual não varia substancialmente.

Capítulo V

Estudo de filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e substratos de safira-c

V.1 Objetivo

O crescimento de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com uma fração molar de InN, x , próxima da condição de compatibilidade de redes e crescidos sobre camadas tampão de GaN tem por objetivo a minimização de defeitos desses filmes ternários. Prevê-se que esta assumida redução de defeitos terá como consequência tecnológica um aumento da eficiência e durabilidade dos dispositivos optoelectrónicos. Exploram-se igualmente os mecanismos de relaxação dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$.

Por outro lado, há ainda bastante controvérsia relativamente à validade da lei *empírica* de Vegard para o sistema da wurtzite de $Al_{1-x}In_xN$. Os resultados deste trabalho têm a mais-valia de poder comparar amostras de $Al_{1-x}In_xN$ crescidas em três laboratórios e reatores diferentes: dois Aixtron e um Thomas Swan RF-23.

O elevado número de amostras estudadas permite a análise estatística com um grau de precisão quantificável, contribuindo para o esclarecimento acerca do possível desvio da lei de Vegard previsto teoricamente e observado em alguns trabalhos experimentais para este material.

V.2 Introdução

O crescimento de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ representa um elevado desafio devido às grandes diferenças nos coeficientes térmicos de crescimento e de dimensão dos binários AlN e InN. Diversos grupos de investigação reportaram o crescimento de bi-camadas compostas por filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos próximos da condição de compatibilidade de rede com camadas tampão de GaN ($x = 0,17 \dots 0,18$, figura I.1). Estes grupos de investigação usam essencialmente as técnicas de crescimento de MOCVD e MBE [Lor08a,Gon06,Lor06, Sch08,Sad09b,Hum07, Gac11].

No capítulo IV foi demonstrada a capacidade da técnica de RBS na determinação direta da composição. Todavia, na determinação da fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD, é necessário o recurso a algumas suposições. A primeira está relacionada com os parâmetros de rede relaxados dos binários AlN e InN. No entanto, existe uma grande dispersão de valores referenciados na literatura, em particular para o InN. Optou-se por usar os valores dos parâmetros de rede do AlN da ref. [Tan97] atendendo ao facto de que estes são, na atualidade, os valores mais aceites pela comunidade científica. No que diz respeito ao binário InN, escolheram-se os valores indicados na ref. [Pas03] por estes serem referentes a um pó, logo, relaxado. A segunda suposição está relacionada com a dispersão dos coeficientes de rigidez

reportados na literatura [Mor09]. Por último, é necessário assumir-se que a lei de Vegard é válida [Veg21], ou seja, a composição do ternário pode ser obtida por interpolação linear dos parâmetros de rede dos binários. Neste trabalho não se consideraram os efeitos da dispersão dos parâmetros de rede dos binários e dos coeficientes de rigidez encontrados na literatura no cálculo da incerteza na fração molar de InN obtida por XRD. Todavia, estes podem causar um erro sistemático nos resultados.

Como se irá provar, 74% das frações molares de InN das diversas amostras, obtidas a partir da técnica de XRD, encontram-se dentro da incerteza deduzida para a fração molar de InN via técnica de feixe de iões, RBS. Isto significa que, dentro dos erros, as assunções acima referidas foram validadas. A ref. [Dar08a] propõe um desvio à lei de Vegard para o composto $Al_{1-x}In_xN$ na sua forma da wurtzite. Esse desvio foi deduzido a partir de cálculos de Primeiros Princípios. Genericamente geram-se diversas super-células, praticamente aleatórias, com a dimensão (4x2x4). Uma outra dimensão de super-células é considerada no artigo teórico referido em [Lio95]. No entanto, esta última não entra em conta com parâmetros de curto alcance considerados no primeiro. O aprofundamento dos modelos referidos está fora do âmbito desta tese. Contudo, ambos os modelos descritos indicam uma sobrevalorização da fração molar de InN obtida por XRD recorrendo à lei de Vegard. A correção à lei de Vegard afirma que a variação dos parâmetros de rede do ternário $Al_{1-x}In_xN$ [Dar08a] pode ser expressa por:

$$\xi(x) = x\xi + (1-x)\xi + \delta_x x(1-x), \xi = a, c \quad \text{Eq. V.1,}$$

onde $\delta_a = 0,0412 \pm 0,0039 \text{ \AA}$ e $\delta_c = -0,060 \pm 0,010 \text{ \AA}$ são os parâmetros que descrevem o desvio da lei de Vegard para este sistema em particular.

Por outro lado, o estudo da qualidade cristalina de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ quando comparada com os ternários da mesma família de nitretos, tais como o $In_{1-x}Ga_xN$ ou o $Al_{1-x}Ga_xN$ requer uma especial atenção em virtude de ainda não ter sido exaustivamente efetuado. As deslocações são o principal defeito existente nos nitretos semicondutores [Mor09]. Sabe-se, tal como se mostra a seguir, que as deslocações iniciam-se na interface entre o substrato de safira-c e a camada tampão de GaN. Além disso, essas deslocações terminam, praticamente na sua totalidade, em estruturas designadas, do inglês, por *pits*.

Na figura V.1a e V.1b mostram-se duas imagens de TEM em secção de corte obtidas para direções cristalográficas diferentes. As linhas brancas que percorrem toda a amostra correspondem, do inglês, a *c-type screw threading dislocations* (deslocações em parafuso) e *a-type edge threading*

dislocations (deslocações em cunha), i .e, ao longo do eixo $[0002]$ só se vêem deslocações em parafuso e mistas (*a+c threading dislocations*), e, ao longo do eixo $[11\bar{2}0]$ só se vêem deslocações em cunha e mistas, respetivamente. Estas imagens foram adquiridas no mesmo local da amostra. São apresentadas, nas figuras V.1c-1e, três imagens de TEM correspondentes a filmes, cujos resultados se descrevem neste capítulo, com espessuras diferentes e frações molares de InN por volta dos 17% [Ven12]. A partir destas figuras verifica-se que todas as deslocações têm início ainda na camada tampão de GaN e percorrem toda a camada tampão de GaN e filme de $Al_{1-x}In_xN$. Além disso, não se observa a formação de novas deslocações no filme ternário. Basicamente, todas as deslocações terminam na superfície através de *pits* com uma forma geométrica em V (figura V.1f). Para estas três amostras analisadas, os *pits* aumentam a sua largura e profundidade à medida que a espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ aumenta. No caso do filme do composto ternário com a maior espessura, verifica-se uma maior degradação da superfície.

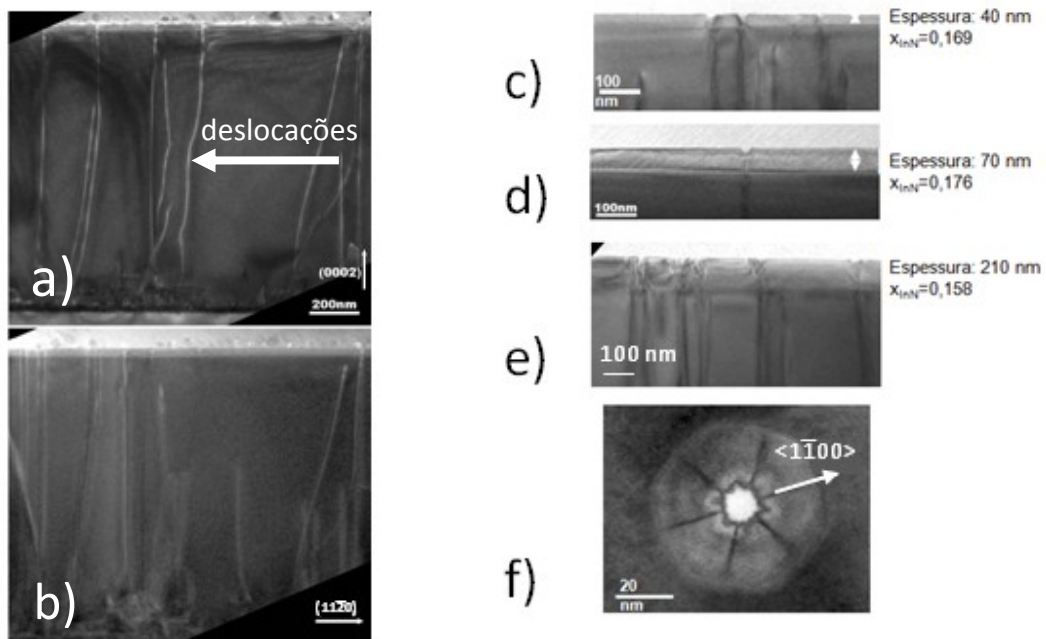


Figura V.1: Cortes transversais de TEM de um filme fino de $Al_{0,831}In_{0,169}N$ com aproximadamente 40 nm de espessura tiradas ao longo eixo de $[0002]$ a) e $[11\bar{2}0]$ b), respetivamente. c-e) Imagens de TEM em secção transversal de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ com diferentes espessuras e composição química semelhante crescidos sobre camadas tampão de GaN. f) Vista de topo de TEM de um pit com a forma hexagonal mostrando a extremidade de uma deslocação [Ven12].

As características nominais estruturais das amostras em estudo, assim como uma sucinta descrição do método de crescimento MOCVD, foram descritas no capítulo II.

V.3 Resultados experimentais e discussão

V.3.1 Análise da composição

V.3.1.1 Análise composicional em determinado ponto da amostra

A figura V.2 mostra, para a maioria das amostras estudadas, a fração molar de InN em função da temperatura de crescimento obtida pela técnica de XRD usando a lei de Vegard.

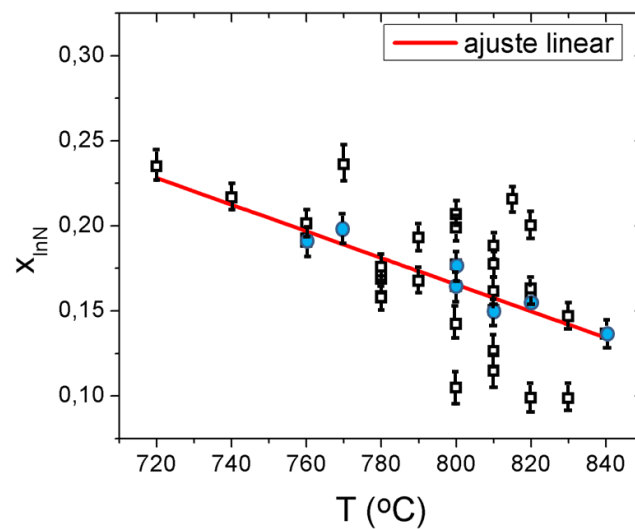


Figura V.2: Incorporação de In na liga de $Al_{1-x}In_xN$ em função da temperatura de crescimento.

De acordo com os autores das referências [Lor06,Lor08a], a incorporação de In na liga é proporcionalmente inversa à temperatura a que se sujeita o substrato. Se se separar por conjunto de séries de amostras, cujos filmes foram crescidos no mesmo procedimento (algumas das amostras da série S, vide item II.2.1), verifica-se a referida proporcionalidade inversa da incorporação de In na liga com a temperatura de crescimento a que se sujeita o substrato. Esta situação está ilustrada na figura V.2 pelos pontos identificados por um círculo fechado azul. No entanto, o fator de correlação linear do ajuste linear da fração molar de InN em função da temperatura de crescimento é inferior a 0,3 se se considerar o conjunto total de amostras em estudo (séries C, T e S como mencionado no capítulo II). Verifica-se que a linearidade encontrada acerca da incorporação do In no composto ternário com a temperatura está relacionada com as condições de crescimento do reator, já que, a fração molar de InN das amostras representadas

com o círculo a azul, foram crescidas com condições experimentais do reator mais próximas entre si.

A figura V.3a mostra um conjunto de seis espectros *random* adquiridos com uma carga acumulada de 15 μC . A energia do feixe de íons de He^+ foi de 2 MeV e as amostras foram inclinadas -5° relativamente ao feixe incidente. Os espectros são de seis filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ com frações molares diferentes de InN, crescidos sobre camadas tampão de GaN. As amostras S496, T1363, T1365, S449, S478 e T1346 são identificadas com os índices 1 a 6, respetivamente.

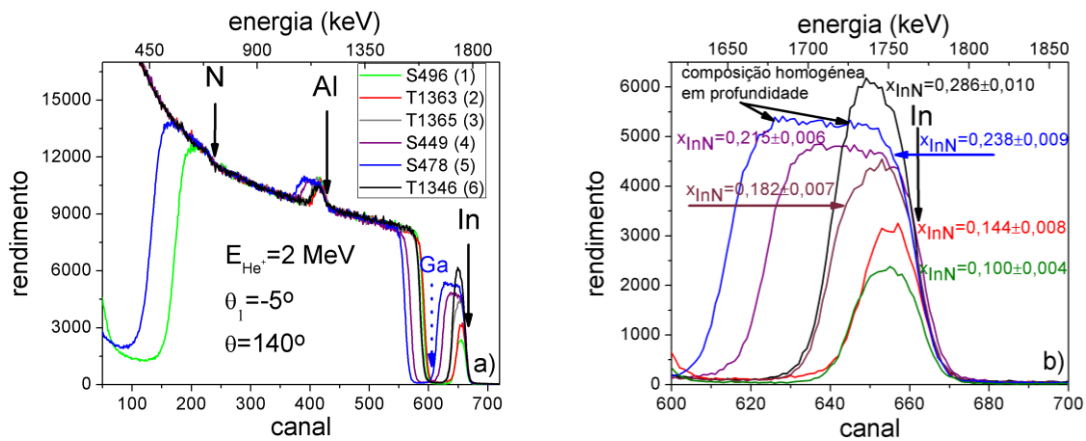


Figura V.3: a) Espectros *random* de RBS experimentais de seis filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com frações molares diferentes de InN crescidos sobre camadas tampão de GaN. Os espectros foram adquiridos com

15 μC de carga acumulada, usando um feixe de íons de He^+ com 2 MeV de energia, ângulo de incidência de -5° e ângulo de retrodispersão de 140° . b) Ampliação da região dos espectros correspondente ao sinal do In, mostrando a homogeneidade de composição em profundidade que se observa nas seis amostras.

Qualitativamente é possível afirmar-se que o espectro representado a negro é de uma amostra cuja fração molar de InN é maior do que a fração molar de InN referente ao espectro representado a azul e, que esta fração molar de InN é ainda maior do que a fração molar de InN cuja amostra é representada com o espectro a verde. A largura dos picos de In, cuja região do espectro da figura V.3a se amplia na figura V.3b, é diretamente proporcional à espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da respetiva amostra. Consequentemente mostra-se, que a espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra S478 (5) é superior às espessuras dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras S496 (1) e T1363 (2). Estas duas últimas aparentam ter filmes dos ternários com espessuras muito idênticas, como se pode visualizar pelo fim do pico do Al no espectro da figura V.3a, e, pelo fim do pico do In e no

espectro da figura V.3b. Os resultados da fração molar de InN obtidos através da aplicação da análise manual aos espectros da figura V.3a estão inseridos na figura V.3b. Essa análise manual de espectros de RBS encontra-se descrita no capítulo IV e em [Mag12].

Como foi referido no capítulo IV e na introdução deste capítulo é fundamental a comparação da fração molar de InN derivada a partir da técnica de feixe de iões, RBS, com a fração molar de InN obtida a partir da técnica de XRD.

Nas figuras V.4a-f representam-se os mapas do espaço recíproco da reflexão $(10\bar{1}5)$ correspondentes às amostras, cujos espectros de RBS, se indicaram na figura V.3. Verifica-se que o par de coordenadas (Q_x, Q_z) da mancha atribuída ao binário da camada tampão, GaN, varia ligeiramente. Esta variação deve-se ao facto das camadas tampão de GaN terem sido crescidas recorrendo a condições de crescimento ligeiramente diferentes como foi referido no capítulo II.

A partir dos centros em Q_x e Q_z das manchas atribuídas à camada tampão de GaN dos mapas do espaço recíproco da reflexão $(10\bar{1}5)$ representados na figura V.4 observa-se uma variação dos parâmetros de rede a de 0,004 Å e c de 0,002 Å, respetivamente, para o GaN. Contrariamente, os centros das coordenadas do espaço recíproco Q_z do filme de $Al_{1-x}In_xN$ diminuem da figura V.4a para a figura V.4f. A partir da Eq. III.24b deduz-se que o parâmetro de rede c do filme de $Al_{1-x}In_xN$ é menor no filme cujo mapa do espaço recíproco, RSM, é representado na figura V.4a e aumenta sucessivamente nas figuras seguintes. Por outro lado, verifica-se que as coordenadas Q_x da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$ encontram-se, sensivelmente, numa mesma linha vertical, o que implica que os filmes dos ternários sejam pseudomórficos com as respetivas camadas tampão de GaN. Conclui-se, portanto, que entre cada amostra os parâmetros de rede a das seis camadas tampão de GaN e dos seis filmes de $Al_{1-x}In_xN$ são, em primeira aproximação, muito semelhantes. De acordo com a lei de Vegard, um aumento do parâmetro de rede c , mantendo o parâmetro de rede a constante, implica, no caso do ternário $Al_{1-x}In_xN$, um aumento da fração molar de InN. É portanto possível, inferir-se que o filme $Al_{1-x}In_xN$, cujo mapa é representado na figura V.4a, possui uma menor fração molar de InN do que no filme $Al_{1-x}In_xN$ cujo mapa é representado na figura V.4b. Este apresenta, ainda, uma fração molar menor de InN do que no filme, cujo mapa se representa na figura V.4c e assim sucessivamente, até ao RSM representado na figura V.4f.

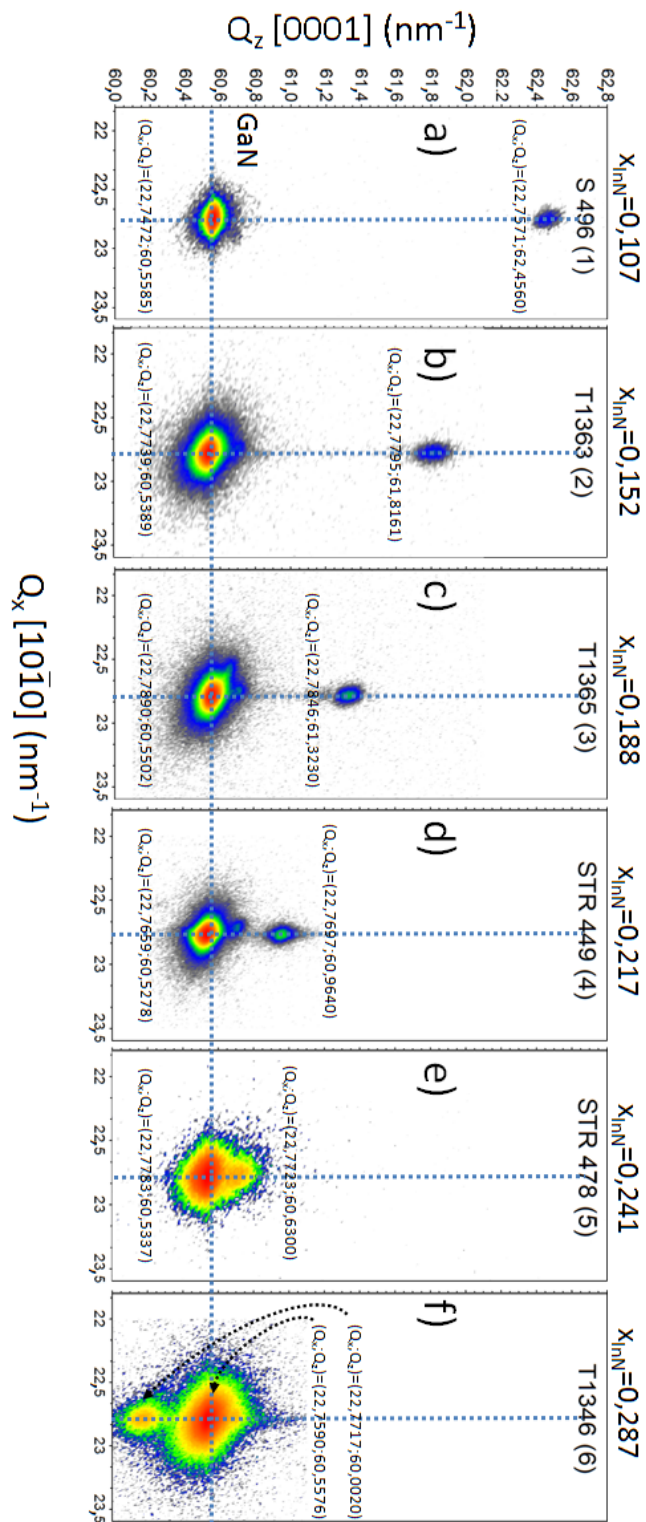


Figura V.4: a-f) Mapas do espaço recíproco da reflexão $(10\bar{1}5)$ do $Al_{1-x}In_xN$ e da camada tampão de GaN correspondentes às amostras cujos espectros de RBS se encontram representados na figura V.3.

Na tabela V.1 resumiam-se os parâmetros de rede da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$ derivados a partir dos cortes horizontais e verticais dos RSM.

Semicondutor	Amostra #	Mapas do espaço recíproco			
		Q_x (nm^{-1})	Parâmetro de rede a (Å)	Q_z (nm^{-1})	Parâmetro de rede c (Å)
GaN	S496 (1), <i>normal</i>	22,747	3,1895	60,559	5,1877
	T1363 (2), <i>normal</i>	22,774	3,1858	60,539	5,1894
	T1365 (3), <i>normal</i>	22,789	3,1836	60,550	5,1884
	S449 (4), <i>ELOG</i> <i>[Dom02]</i>	22,766	3,1869	60,528	5,1903
	S478 (5), <i>normal</i>	22,778	3,1851	60,534	5,1898
	T1346 (6), <i>normal</i>	22,759	3,1878	60,558	5,1878
$Al_{1-x}In_xN$	S496 (1)	22,757	3,188	62,456	5,030
	T1363 (2)	22,779	3,185	61,816	5,082
	T1365 (3)	22,785	3,184	61,323	5,123
	S449 (4)	22,770	3,186	60,964	5,153
	S478 (5)	22,772	3,186	60,630	5,182
	T1346 (6)	22,772	3,186	60,002	5,236

Tabela V.1: Parâmetros de rede dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respectivas camadas tampão de GaN derivados a partir de mapas do espaço recíproco da reflexão $(10\bar{1}5)$. Indicam-se, igualmente, o tipo de crescimento da camada tampão de GaN que, nestes casos, são do tipo normal (pré-crescimento de GaN por MOCVD), i. e., recorrendo ao crescimento prévio do GaN com aproximadamente $1 \mu m$ de espessura e crescimento usando o método ELOG [Dom02].

Os parâmetros de rede da camada tampão de GaN derivados a partir dos RSM são incluídos por conveniência, já que, esses parâmetros de rede são *forçados* a serem os introduzidos pelo utilizador no *software* que controla a execução da medida dos RSM. Assim, tendo em conta, que

os parâmetros de rede do GaN são determinados a partir do método de Bond e esses mesmos parâmetros são introduzidos no *software* de execução da medida, é expectável que, a menos da ocorrência de algum erro durante a medida, os parâmetros de rede do GaN determinados via RSM coincidam com aqueles derivados a partir do método de Bond. Exemplificando para a amostra S496 (1): os parâmetros de rede da camada tampão de GaN derivados via método de Bond são de $a = 3.184 \text{ \AA}$ e $c = 5.189 \text{ \AA}$ indicando que o GaN desta amostra corresponde de facto a um GaN não relaxado, i. e. $a_{\text{GaN, rel}} = 3,189 \text{ \AA}$ e $c_{\text{GaN, rel}} = 5.185 \text{ \AA}$. Todavia, x_{InN} obtido com os parâmetros de rede do $Al_{1-x}In_xN$ via método de Bond, $x_{\text{InN}} = 0,105 \pm 0,001$, permitiu inferir que a fração molar de InN determinado via mapa do espaço recíproco, $x_{\text{InN}} = 0,107 \pm 0,002$, é correto. Na tabela V.2 comparam-se as frações molares de InN, obtidas a partir do método de Bond, x_{InN} (XRD) Bond [Her02]. Além disso, incluem-se as frações molares de InN deduzidas a partir dos RSM, x_{InN} (XRD) RSM, e análise manual de espetros de RBS representados na figura V.3 e descrita no capítulo IV, x_{InN} (RBS)).

Amostra #	x_{InN} (XRD) Bond [Her02]	x_{InN} (XRD) RSM ($10\bar{1}5$)	Área do sinal do In	Área do sinal do Al	x_{InN} (RBS) [Mag12]
S496 (1)	0,105±0,001	0,107±0,002	4,40x10 ⁴	2,71x10 ⁴	0,100±0,004
T1363 (2)	0,151±0,001	0,152±0,002	5,49x10 ⁴	2,24x10 ⁴	0,144±0,008
T1365 (3)	0,188±0,001	0,188±0,001	9,94x10 ⁴	3,06x10 ⁴	0,182±0,007
S449 (4)	0,216±0,001	0,217±0,001	1,84x10 ⁵	4,61x10 ⁴	0,215±0,006
S478 (5)	-----	0,241±0,003	2,35x10 ⁵	5,16x10 ⁴	0,238±0,009
T1346 (6)	-----	0,287±0,005	1,29x10 ⁵	2,22x10 ⁴	0,29±0,01

Tabela V.2: Comparação das frações molares de InN dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras cujos espetros de RBS e mapas do espaço recíproco se encontram representados nas figuras V.3 e V4a-f, respetivamente, derivados a partir do método de Bond, análise dos mapas do espaço recíproco e análise manual de espetros de RBS descrita no Capítulo IV.

Deve referir-se que a sobreposição dos picos do filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ e da camada tampão de GaN nas amostras 5 e 6, representadas nas figuras V.4e-f, respetivamente, impede o uso do método de Bond na extração dos parâmetros de rede do filme do composto ternário, logo, da fração molar de InN.

Nas seis amostras mencionadas, cuja composição foi analisada com XRD e RBS, há concordância das frações molares de InN obtidas usando ambas as técnicas. No entanto, este conjunto de amostras representa apenas uma pequena fração da totalidade de amostras analisadas.

As incertezas na fração molar de InN obtidas a partir da técnica de feixe de iões variam, nas várias amostras analisadas, de 0,3% até 1%, sendo a sua média de 0,7%. Todavia, tal como se demonstrou no capítulo IV, a gama de incertezas derivadas para a fração molar de InN via XRD, assumindo como exatos os valores dos parâmetros de rede e respetivos coeficientes de rigidez dos binários AlN e InN, é de 0,2% a 0,4%. Na figura V.5 comparam-se as frações molares de InN dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN das três séries de amostras estudadas mencionadas no capítulo II, i. e., C, T e S, onde x_{InN} (XRD) foi derivado a partir da lei de Vegard e correção à lei de Vegard descrita na ref. [Dar08a] e x_{InN} (RBS) foi obtido a partir da análise manual descrita no capítulo IV.

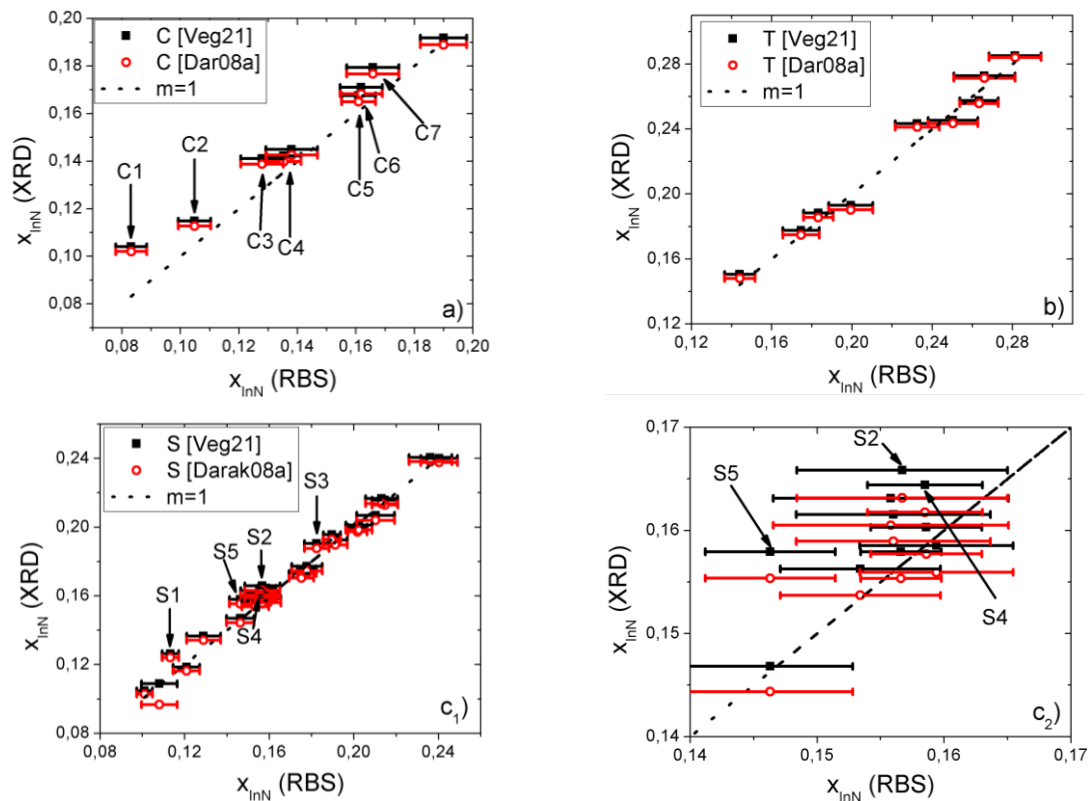


Figura V.5: Frações molares de InN derivadas de XRD a partir da lei de Vegard [Veg21] e da correção à lei de Vegard descrita em [Dar08a] em função da fração molar de InN obtida usando a análise manual aos espectros de RBS descrita no capítulo IV das séries de amostras C, a), T, b) e S, c₁), respetivamente. c₂) Ampliação da figura c₁ em torno das amostras S2, S4 e S5. C_i com $i=(1-7)$ e S_i com $i=(1-5)$, referem-se às amostras cuja fração molar de InN obtido a partir da lei de Vegard está fora dos limites determinados com as incertezas de x_{InN} (RBS).

Incluem-se, na figura V.5, as barras de erro correspondentes às incertezas das frações molares de InN derivadas a partir das técnicas de XRD (0,002) e de RBS das várias amostras. Aproximadamente em 74 % das amostras analisadas, a fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD, x_{InN} (XRD), usando a lei de Vegard, encontra-se dentro da incerteza calculada para x_{InN} (RBS). Se se considerar a correção à lei de Vegard descrita em [Dar08a], a concordância sobe para os 87%.

Apesar da elevada percentagem de concordância entre x_{InN} (XRD) obtido a partir da lei de Vegard e x_{InN} (RBS), as figuras V.5a, V.5b e V.5c₁ mostram que, em apenas cerca de 28% das amostras, x_{InN} (XRD) é menor do que x_{InN} (RBS). Por conseguinte, à primeira vista, pode sugerir-se que existe uma certa tendência que justifique o recurso à correção da lei de Vegard descrita em [Dar08a]. A figura V.5c₂ mostra a região ampliada do gráfico da figura V.5c₁ em torno das amostras S2, S4 e S5. A comparação entre x_{InN} (XRD) usando a lei de Vegard e x_{InN} (RBS) por conjunto de amostras evidencia claramente que a série C contribui significativamente para a discordância entre as frações molares derivadas por ambas as técnicas de caracterização estrutural. Mais, aplicando a correção à lei de Vegard, a concordância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS) aumenta praticamente para o dobro nesta série de amostras, como pode ser demonstrado pelos pontos C4, C5 e C6 da figura V.5a. Contrariamente, 100% das amostras pertencentes à série T e 75% das amostras da série S mostram concordância das respetivas frações molares de InN derivados a partir da lei de Vegard e da análise manual de espetros de RBS. Tal como se pode constatar a partir das figuras V.5, parece haver indicações para um desvio à lei de Vegard em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com x baixo (inferior a 0,16) mas a interpretação dos dados é complicada porque a incerteza na fração molar de InN medida por RBS aumenta com x_{InN} . A relação entre as percentagens de desvio das quantidades x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS) por série de amostras está relacionada com o facto de que as amostras da série C/T serem aquelas cuja fração molar de InN, em média, é menor/maior e, de acordo com a secção IV.3.2.2, a incerteza de x_{InN} (RBS) aumenta com o aumento da fração molar de InN.

V.3.1.2 Efeito de impurezas leves na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)

A presença de impurezas leves tais como o Si, C, O e H pode influenciar os parâmetros de rede dos materiais, e, em particular, dos nitretos [Mor09].

Nos resultados da análise manual e dos ajustes dos espetros de RBS recorrendo ao código NDF foi assumido que o conteúdo da estequiometria do azoto é de 50% e que a contaminação por

impurezas leves pode ser desprezada. Por forma a testar e a validar os resultados de RBS, foram efetuadas medidas de ERDA em algumas amostras, cujo estudo se apresenta a seguir.

Verificou-se, nas amostras medidas com ERDA uma perfeita concordância entre as frações molares de InN deduzidas via análise manual de espectros de RBS e a partir dos ajustes dos espectros de RBS e de ERDA recorrendo ao código NDF (figura V.6).

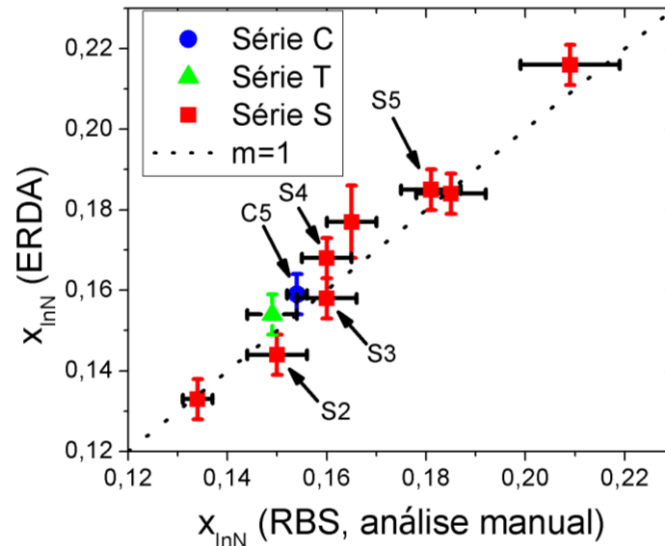


Figura V.6: Fração molar de InN obtida a partir das medidas de ERDA em função da fração molar de InN derivada a partir da análise manual de espectros de RBS descrita no capítulo IV.

Mostram-se nas figuras V.7a-b os mapas de ERDA de duas amostras, uma da série C e outra da série S. Verifica-se a presença das impurezas leves C e O, em ambos os mapas. Evidencia-se, também, a presença de Si da amostra da série S representada na figura V.7b. A presença de Si é, possivelmente atribuída, a uma pasta que contém o referido elemento, pasta essa que é usada nas medidas de difração de raios-X para colar a amostra ao porta-amostras. Provavelmente não terá sido completamente removida da amostra antes das medidas de ERDA. É igualmente claro que a área correspondente ao sinal do Al é maior no mapa da figura V.7a do que na figura V.7b mostrando que a espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ na amostra da série S é menor do que a espessura do filme da amostra C. A partir dos ajustes dos espectros de retrodispersão e dos ajustes dos espectros de ERDA, é possível obter o perfil dos vários elementos em profundidade. Esses perfis, ilustrados na figura V.7d, mostram que a concentração dos elementos O, C e H é maior na amostra S do que na amostra da série C. Não se verifica a presença de Si na amostra da série C, podendo querer dizer que nessa amostra a pasta foi totalmente removida. Deve igualmente

referir-se que os picos de superfície das impurezas C, H e O, indicados na figura V.7d, poderão provir de alguma sujidade existente na superfície das amostras ou mesmo da pasta usada para colar a amostra ao porta-amostra aquando da execução de medidas de raios-X. Assim, é preciso ter cuidado com a interpretação dos espectros da figura V.7d. No caso particular das amostras descritas, pode concluir-se, a partir dos mapas de ERDA, que existe C e O em profundidade e, conseqüentemente, a presença destes elementos não pode ser devida exclusivamente a uma contaminação na superfície por motivos alheios ao crescimento. No caso da amostra da série C, cujo mapa de ERDA se representa na figura V.7a, a validação da última frase já não é tão óbvia, ou seja, por não se conseguir provar claramente a presença de O e de C no interior do filme de $Al_{1-x}In_xN$ é possível que a deteção desses elementos na superfície signifique uma contaminação superficial provocada posteriormente ao crescimento devido à referida pasta de silicone usada para colar as amostras ao porta-amostras.

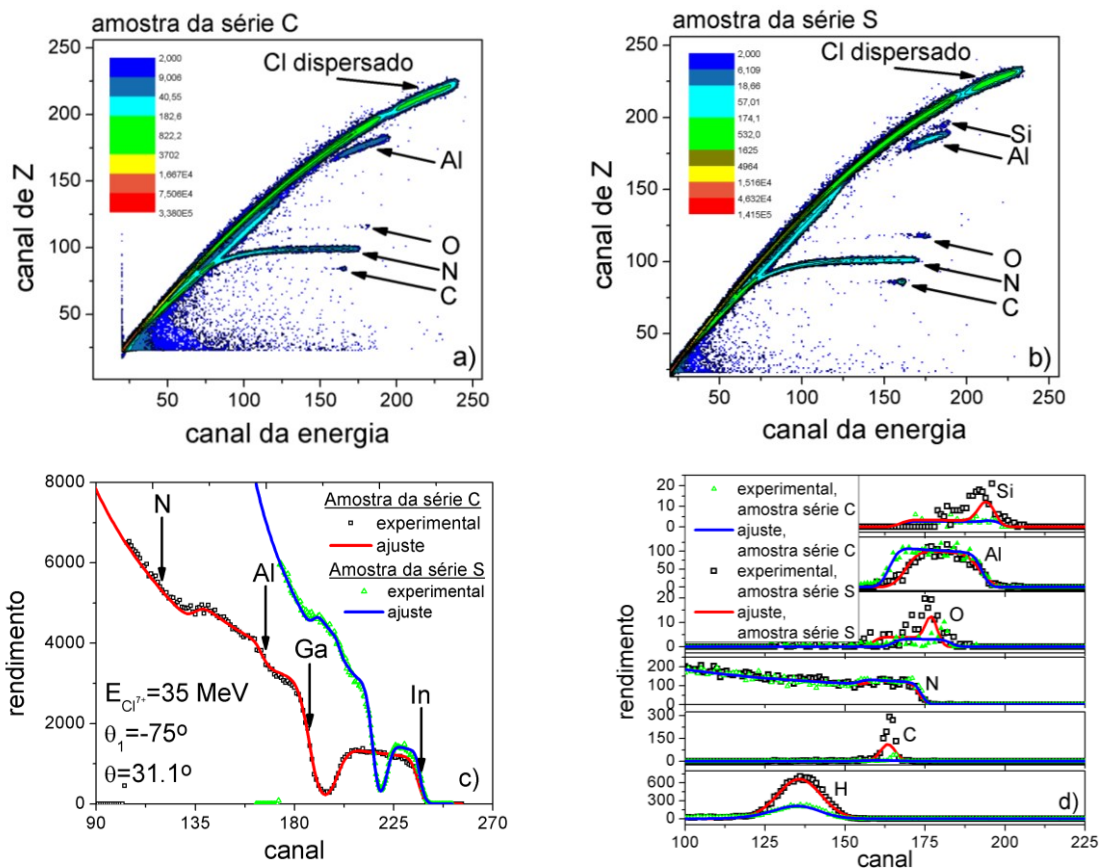


Figura V.7: Mapas de ERDA adquiridos com uma energia de 35 MeV e iões Cl^{7+} de uma amostra da série C, a), e uma outra da série S, b), e respetivos espectros de retrodispersão adquiridos com ângulos de incidência e de retrodispersão de -75° e $31,1^\circ$, respetivamente, c). Espectros ERDA dos elementos "AlN" e Si e das impurezas leves O, C e H, d).

No entanto, a comparação entre as frações molares de InN obtidas via XRD e RBS de ambas as amostras revela que é na amostra com menor concentração de impurezas que existe discrepância entre as frações molares obtidas a partir de ambas as técnicas. Todavia, empiricamente, não é plausível assumir que seja a presença de impurezas o motivo da ausência de discrepâncias nas frações molares deduzidas por ambas as técnicas. Por outro lado, aproximadamente 50% das 11 amostras analisadas com ERDA evidenciam um desvio da fração molar de InN face ao valor obtido com a técnica de XRD. Metade destas amostras revelam que o desvio ocorre na presença de concentração de elementos leves (C e O) em profundidade. Na outra metade, e à semelhança do mencionado anteriormente, não se pode garantir a presença desses elementos em profundidade. Consequentemente, apesar de extremamente útil e poderosa, não se pode afirmar, com o recurso a esta técnica, que a presença das impurezas C e O em profundidade altera os parâmetros de rede do composto de $Al_{1-x}In_xN$ e, logo, a fração molar de InN obtida por XRD.

V.3.1.3 Efeito da homogeneidade de composição lateral

No âmbito das amostras em estudo, é também necessário ter em conta as diferentes regiões que são sondadas pelos feixes de raios-X e de iões, uma vez que as dimensões dos mesmos são distintas. O feixe de raios-X possui aproximadamente dimensões de 0,2 cm x 1,0 cm e o feixe de iões apresenta uma forma circular projetada na amostra com um diâmetro de 0,1 cm. Porém, estas dimensões dependem das condições experimentais utilizadas, entre as quais a introdução de fendas e outros artefactos na trajetória do feixe, que limitam a sua geometria. Esta diferença na dimensão dos feixes de raios-X e de iões (de He^+) pode introduzir um erro na comparação das frações molares de InN obtidas por ambas as técnicas, nomeadamente no caso de amostras heterogéneas. Deste modo, as regiões sondadas por ambas as técnicas deverão ser as mais próximas possíveis, como se passa a demonstrar. Para tal foi de novo utilizado o método de Bond, mas neste caso em pontos diferentes da amostra. Porém, é necessário garantir-se que a variação da posição dos centros das RC é atribuída a uma variação de composição e que a curvatura da bolacha é suficientemente grande de modo a não influenciar a posição do centro da RC. Assim, determinou-se o raio da curvatura da bolacha nalgumas amostras para as quais foram identificados raios superiores a 10 m. Efetuou-se ainda comparações de composição da seguinte forma: primeiro alinhando as RC $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$ no centro da bolacha. Deste modo, as RC não foram alinhadas para cada posição x da amostra. Posteriormente, efetuou-se o alinhamento de cada RC em cada posição x da amostra e compararam-se as frações molares de

InN deduzidas em ambos os casos. No primeiro caso, o ajuste das RC em cada um dos pontos medidos foi efetuado através de um programa elaborado que obtém a fração molar de InN, a largura a meia altura (FWHM) das curvas e as outras quantidades matemáticas que descrevem a função Pseudo-Voigt de cada uma das RC dos vários pontos medidos. Não se inclui a descrição do respetivo programa nos Anexos devido à sua similaridade com o programa descrito no Anexo II. A comparação da composição em ambas as situações descritas anteriormente permite afirmar que o efeito do raio da curvatura pode ser desprezado já que se verificou uma variação da fração molar de InN obtida por XRD inferior a 0,001. Verificou-se que, em amostras com dimensões mais reduzidas, a variação da fração molar de InN derivada partir da técnica de XRD pode chegar aos 0,2%. Em amostras maiores, que se exemplificam nas figuras V.8a-b, a mesma variação pode mesmo chegar aos 2% em alguns casos, quando as condições de crescimento não foram otimizadas. A figura V.8a mostra a evolução da fração molar de InN em duas zonas da amostra (zona 1 e zona 2) do centro da *wafers* para a sua extremidade. A figura V.8b mostra a mesma evolução noutras seis amostras onde foi efetuada a mesma análise.

Devido à rotação azimutal do porta-*wafers* do reator onde foram crescidos os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ é expectável um gradiente de composição equivalente ao longo da direção x e para a direção y representadas na figura V.8a. A variação de composição observada para a direção perpendicular à direção de varrimento translacional na amostra (eixos dos y em ambas as regiões das amostras esquematizadas na figura V.8) pode estar relacionada com um pequeno gradiente de temperatura da superfície da amostra durante o crescimento. Foi, todavia, observado um gradiente com evolução crescente de composição derivado a partir da técnica da XRD na direção da extremidade da amostra em todas as amostras cujas dimensões físicas macroscópicas permitiram a medição em vários pontos. Além disso, tal como se mostra na figura V.8b, esse gradiente de composição é observado nas duas direções ortogonais, x e y. A maioria das amostras possui dimensões inferiores a 1 cm x 1 cm. Consequentemente, foi feito um esforço para medir a composição das várias amostras recorrendo às técnicas de XRD e de RBS na mesma região da amostra e, nas amostras com Δx_{InN} foi verificado que a diferença não é devida à variação de composição lateral.

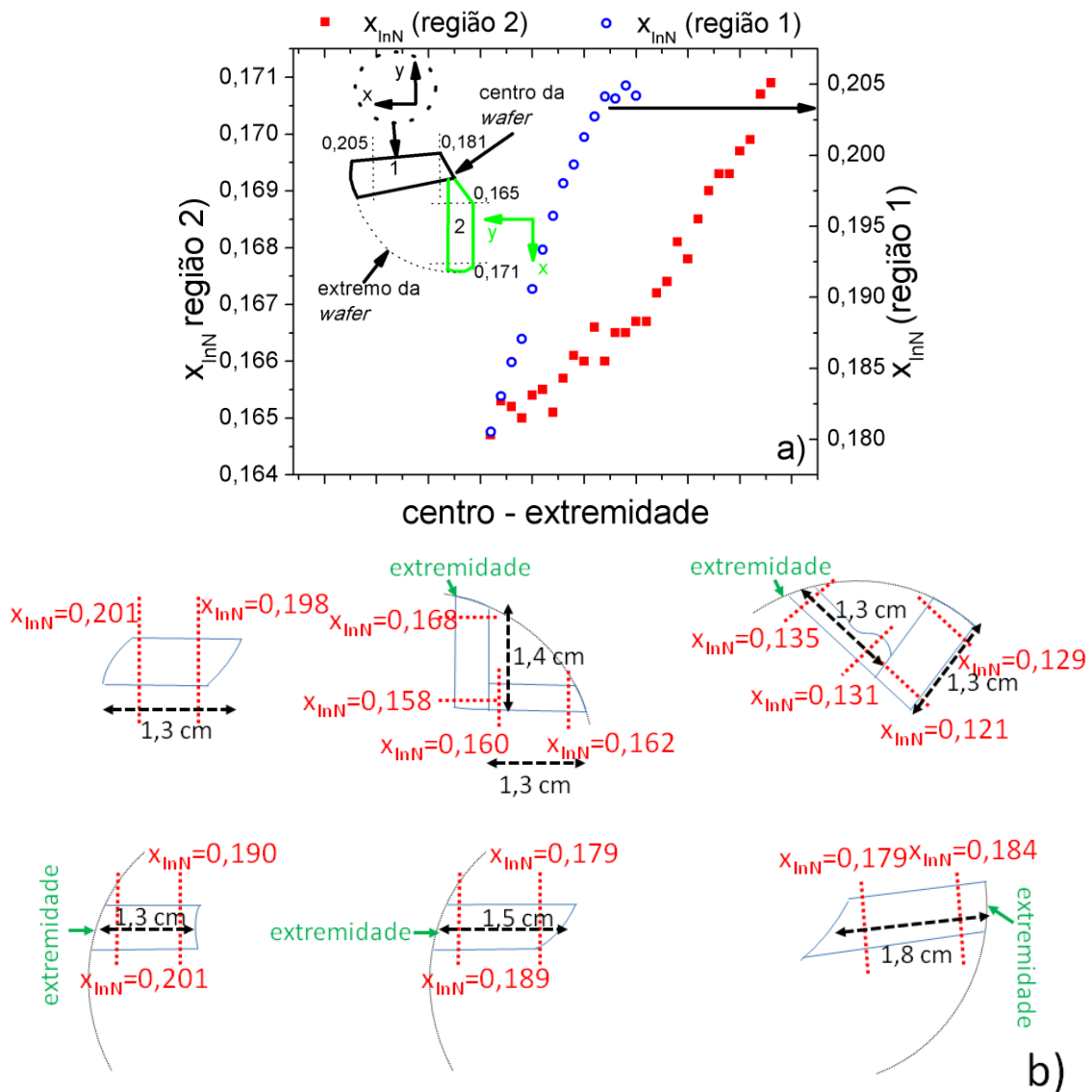


Figura V.8: a) Fração molar de InN derivado via XRD da amostra e em duas regiões distintas em cada ponto x consecutivo com a direção de propagação do feixe perpendicular à direção de y . No interior da figura representa-se um esquema da amostra em que as dimensões das regiões 1 e 2 representam, sensivelmente, as dimensões reais das amostras. b) Frações molares de InN obtidas por XRD de várias amostras de diversas dimensões. São encontradas variações nas frações molares de $\approx 0,2\%$ a $\approx 2\%$. Representam-se no interior da figura as dimensões macroscópicas reais da amostra.

V.3.2 Estudo da aplicabilidade da lei de Vegard no sistema $Al_{1-x}In_xN$

V.3.2.1 Discussão da validade da lei de Vegard e das discrepâncias entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)

Os resultados apresentados de x_{InN} (RBS) e x_{InN} (XRD) não evidenciam a necessidade de correção à lei de Vegard uma vez que este efeito é aferido na translação vertical de x_{InN} (XRD) ilustrada na figura V.5 e para 74% das amostras analisadas a fração molar de InN derivado via XRD está dentro do erro obtido para a fração molar de InN via RBS. Porém, mostra-se também que a fração molar de InN deduzida via XRD é quase sempre superior àquela derivada via RBS, sugerindo a necessidade de uma correção à lei empírica de Vegard. A necessidade de uma correção é também sugerida pelo facto que a concordância das medidas de RBS e de XRD aumenta com x aplicando da correção da ref. [Darak08a].

Existem dois conjuntos de causas que podem influenciar a avaliação dos valores de Δx ($\equiv x_{InN}$ (XRD) - x_{InN} (RBS)): causas experimentais, ou seja, problemas de medida, e causas físicas. Relativamente ao primeiro conjunto de causas, um problema está relacionado com a dificuldade em determinar o centro das curvas de difração de raios-X e outro com a garantia de que as medidas de XRD e de RBS são efetuadas em pontos muito próximos. Relativamente ao segundo, destacam-se a influência da espessura dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em Δx_{InN} , a homogeneidade lateral de composição, e, os efeitos que os defeitos introduzem nas curvas de difração e, particularmente, o efeito de tensões hidrostáticas devidas a esses defeitos e/ou impurezas. São escolhidas três amostras, C1, C2 e S5 onde, de facto, $(x_{InN}$ (XRD) $\pm \Delta x_{InN}$ (XRD)) - (x_{InN} (RBS) $\pm \Delta x_{InN}$ (RBS)) > Δx_{InN} (RBS), ou seja, existe discrepância significativa entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS). Os RSM, RC e varrimentos radiais referentes a algumas das amostras mostram a presença de um pico muito assimétrico do filme de $Al_{1-x}In_xN$. Esta assimetria pode sugerir a presença de uma outra composição e/ou estado de tensão muito próximos. A partir dos espectros de RBS pode eliminar-se a hipótese de se ter duas frações molares distintas em profundidade (pelo menos dentro do limite da técnica). Por outro lado, uma composição muito próxima e/ou estados de tensão diferentes, mas próximos, resultam numa proximidade angular entre os dois máximos de difração das RC, ambos relativos ao filme de $Al_{1-x}In_xN$, aumentando assim, a incerteza do centro das RC do pico mais intenso. Consequentemente, requer-se uma análise pormenorizada do efeito do erro desse centro na determinação da maior fração molar de InN por forma a comparar com rigor as frações molares de InN derivadas via XRD e RBS, respetivamente.

V.3.2.1.1 Incerteza na fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD

A figura V.9a mostra as RC experimentais das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$ e respectivos ajustes usando funções Pseudo-Voigt da amostra descrita como C1 na figura V.5a. Devido a considerações de simetria no método de Bond, se a assimetria de um pico de uma *rocking curve* alargar na direção de maiores/menores ângulos quando medida por incidência rasante, $(10\bar{1}4)^+$ e $(0004)^+$, e, ângulos 2θ positivos, então, quando medida por saída rasante $(10\bar{1}4)^-$ e $(0004)^-$ e ângulos 2θ negativos, esta assimetria é constatada no lado de menores/menores ângulos, respectivamente. Esta conclusão é apenas válida se a assimetria das RC for devida a variações de composição e/ou estados de tensão. Tal como se verifica nas figuras V.9a₁, V.9a₂, V.9a₃, e V.9a₄ foi necessário efetuar o ajuste de cada *rocking curve* usando duas funções Pseudo-Voigt. Atribui-se ao centro das curvas (PV1) representadas a vermelho como componente dominante de composição e/ou estado de tensão, e, aos centros das curvas representadas a azul (PV2), a menor fração volúmica de material que corresponde a uma outra composição e/ou estado de tensão. A função PV representada na figura V.9a, a verde, constitui a soma das funções Pseudo-Voigt parciais.

A fração molar de InN da amostra C1, mencionada na figura V.9a (página 128) e descrita na tabela V.3 (página 132), correspondente ao centro de PV1, é de 0,104 e, a sua incerteza de 0,002. A incerteza na fração molar de InN foi determinada a partir da metade da diferença entre o máximo e o mínimo das frações molares de InN derivadas, contabilizando o efeito das incertezas dos centros das RC nas Eqs. III.17a-b.

No entanto, não é possível separar-se a informação relativa à composição e a estados de tensão a partir de medidas de RC. Para se efetuar a separação composição/tensão adquiriu-se um RSM da reflexão $(10\bar{1}5)$ do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e da camada tampão de GaN (figura V.9b). Verifica-se que, apenas parte do volume do filme de $Al_{1-x}In_xN$ cresceu pseudomorficamente com o GaN da camada tampão, e, que outra parte do filme apresenta um elevado grau de relaxação.

O ponto 1, representado na figura V.9b, representa as coordenadas $(Q_x; Q_z)$ com a intensidade mais elevada. O ponto 2 representa as coordenadas $(Q_x; Q_z)$ correspondentes aos parâmetros de rede relaxados do filme assumindo a mesma composição. A seguir, esse ponto é unido com o ponto correspondente ao filme pseudomórfico com o GaN da camada tampão. Esse ponto corresponde ao limite para Q_z maiores e Q_x menores da linha representada a vermelho na figura V.9b.

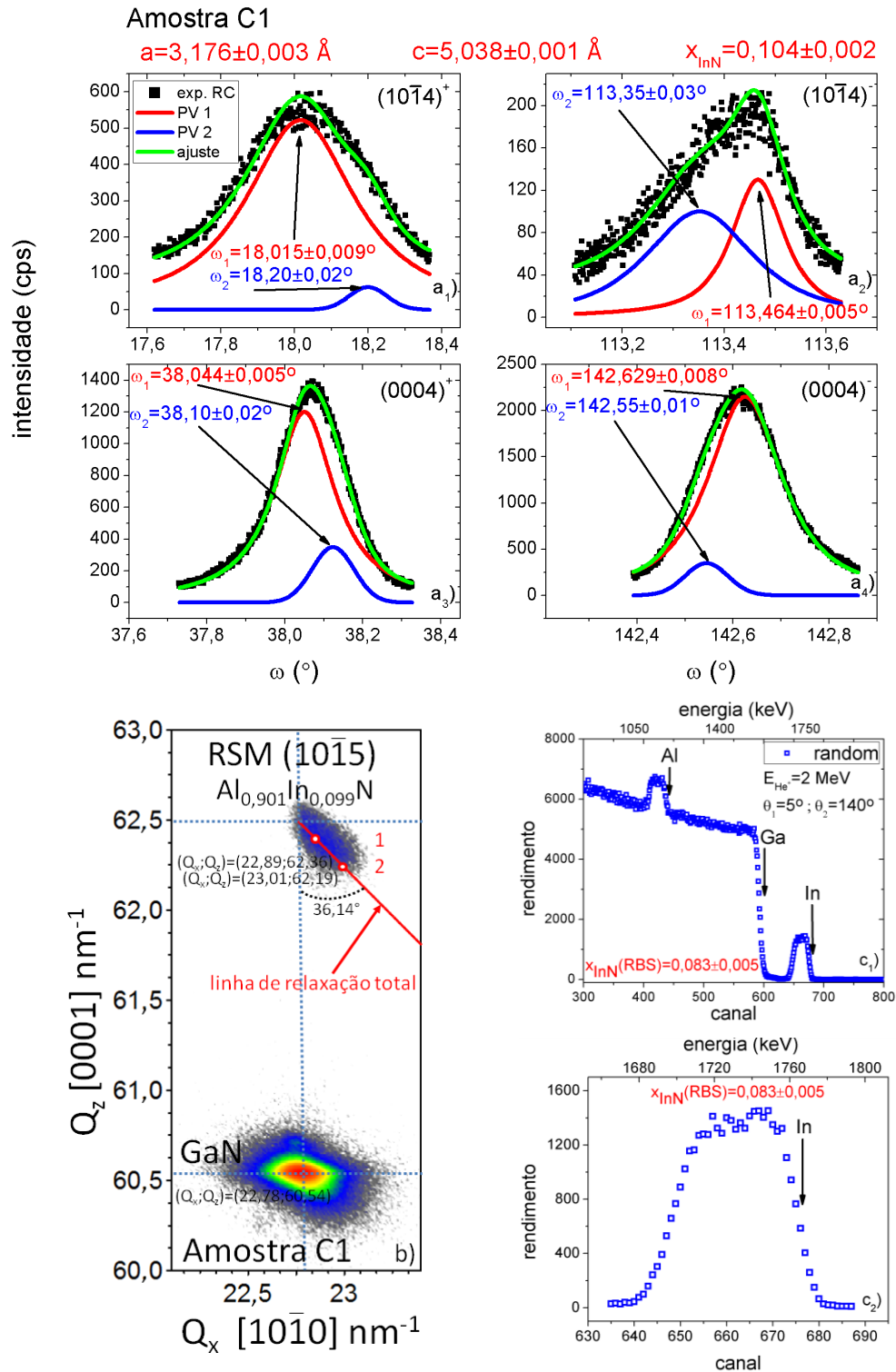


Figura V.9: RC experimentais e respectivos ajustes das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, a_1), $(10\bar{1}4)^-$, a_2), $(0004)^+$, a_3) e $(0004)^-$, a_4), do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e RSM da reflexão $(10\bar{1}5)$ da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra C1 b). Espectro random de RBS adquirido com feixes de He^+ e energia de 2 MeV, ângulos de incidência e de retrodispersão de 5° e 140° , respectivamente, c_1) e ampliação do sinal do In do espectro random representado em c_1), c_2).

Todos os pares de (Q_x, Q_z) centrados nessa linha apresentam a mesma fração molar de InN mas estados de tensão diferentes. O ângulo entre a linha (vertical a tracejado) com Q_x constante que une o centro da mancha da camada tampão e o filme de $Al_{1-x}In_xN$ e a linha que define a relaxação do ternário é determinado a partir de $\tan^{-1}\left(\frac{Q_x - Q_x^0}{Q_z^0 - Q_z}\right)$, onde Q_x^0 e Q_z^0 são as coordenadas do espaço recíproco correspondentes aos parâmetros de rede relaxados e assumindo, na lei de Vegard, a composição obtida experimentalmente. Q_x e Q_z são coordenadas medidas do espaço recíproco para os quais a intensidade é maximizada. Para este caso, a linha de relaxação situa-se a $36,14^\circ$ da linha vertical que une as coordenadas do espaço recíproco do GaN e um filme de $Al_{1-x}In_xN$ com o mesmo parâmetro de rede a do GaN. A partir do mapa do RSM obtém-se a fração molar de InN de $0,099 \pm 0,002$ obtida para o par de coordenadas $(Q_x; Q_z) \approx (22,89; 62,36)$ e de $0,098 \pm 0,003$ para o par $(Q_x; Q_z) \approx (23,01; 62,19)$. A pequena discrepância entre os resultados da fração molar de InN, derivada a partir do mapa representado na figura V.9b e o método de Bond para os picos mais intensos, i. e, $x_{InN} = 0,104 \pm 0,002$, é atribuída a duas possíveis causas (ou à conjunção das mesmas): uma pequena variação de composição lateral de 0,002 foi observada para esta amostra e como a medição do RSM foi realizado num dia posterior à medição dos parâmetros de rede a partir do método de Bond, é muito provável que a área da amostra sondada pelo feixe de raios-X seja distinta da considerada no dia anterior. Por outro lado, não foram contabilizados os erros instrumentais de medida.

Por outro lado, verifica-se em torno dos canais 665-670 do espectro *random* de RBS adquirido com um feixe de energia 2 MeV de iões incidentes He^+ da amostra C1 representado na figura V.9c₁, que o filme de $Al_{1-x}In_xN$ possui uma ligeira maior fração molar de InN na superfície do mesmo. A figura V.9c₂ mostra a região do espectro *random* da figura V.9c₁, em torno do sinal do In.

Conclui-se, que para a amostra C1, o motivo da discrepância em $\Delta x_{InN} > \Delta x_{InN} (RBS) + \Delta x_{InN} (XRD)$ não é a incerteza na fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD. O mapa do espaço recíproco representado na figura V.9b sugere uma relaxação gradual do filme até uma relaxação completa, sem que no entanto haja um gradiente de composição.

Um outro caso onde existe discrepância entre as frações molares de InN derivadas a partir de ambas as técnicas estruturais é o caso da amostra C2. Representa-se nas figuras V.10a₁, V.10a₂, V.10a₃ e V.10a₄ as RC experimentais e respetivos ajustes dos perfis das RC das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$ do filme fino de $Al_{1-x}In_xN$. Nas figuras V.10b e V.10c_{1-c_2} mostram-se o RSM em torno da reflexão $(10\bar{1}5)$ do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e camada tampão de GaN e espectro de RBS adquirido com uma energia de 2 MeV de He^+ ângulos de incidência e de retrodispersão de 5° e de 140° , respetivamente.

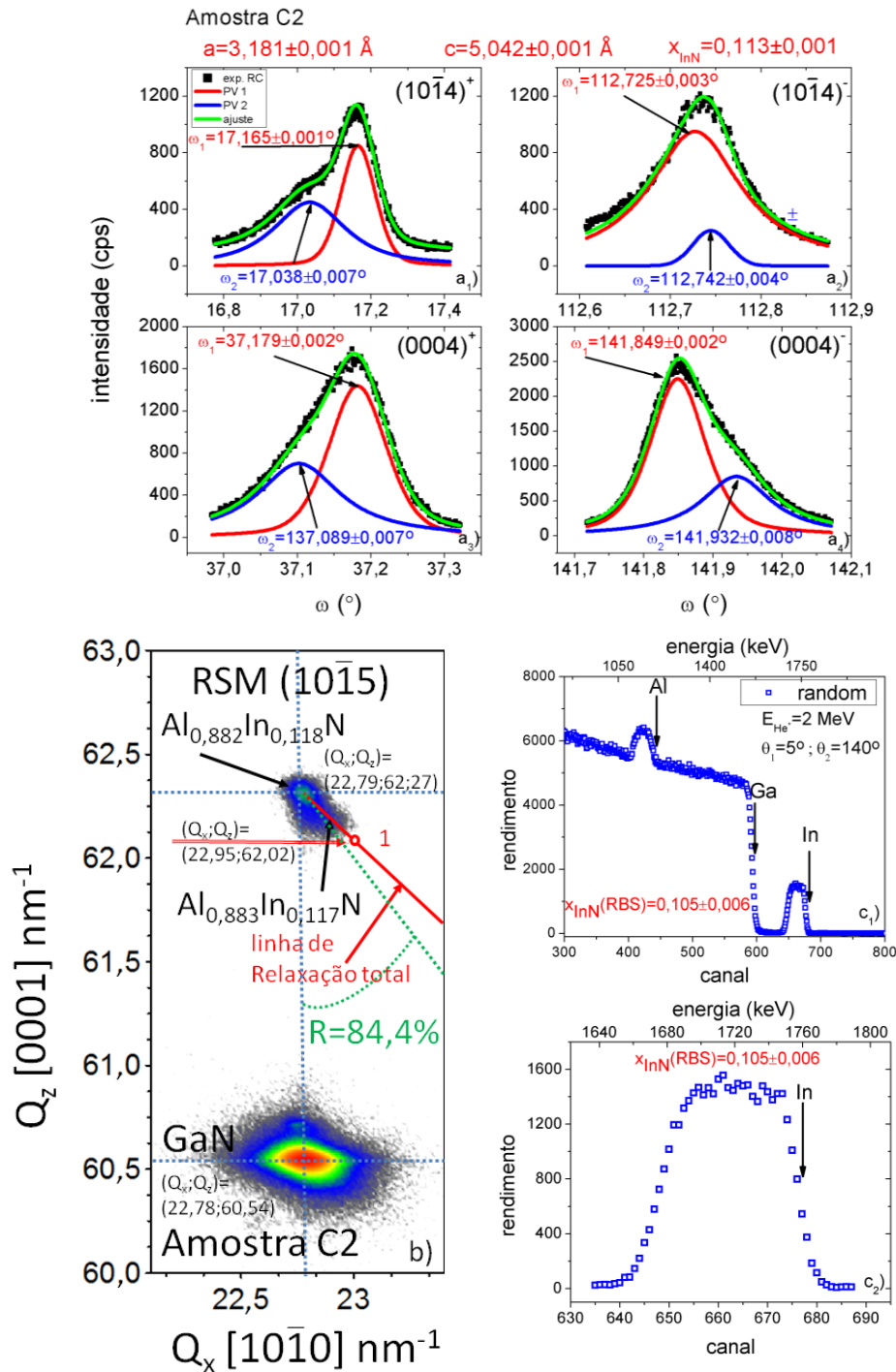


Figura V.10: RC experimentais e respectivos ajustes das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, a_1), $(10\bar{1}4)^-$, a_2), $(0004)^+$, a_3) e $(0004)^-$, a_4) do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e RSM da reflexão $(10\bar{1}5)$ da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra C2 b). Espectro random de RBS adquirido com feixes de He^+ e energia de 2 MeV, ângulos de incidência e de retrodispersão de 5° e 140° , respectivamente, c_1), e, ampliação do sinal do In do espectro random representado em c_1), c_2).

Tal como nas figuras V.9a, é, igualmente clara, a simetria sob a forma de espelho, dos perfis das RC com incidência e saída rasante do filme, respetivamente. Todavia, a mancha, representada no RSM da figura V.10b, atribuída ao filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra C2 apresenta um comportamento um pouco diferente comparativamente à mesma mancha da amostra C1. De acordo com o mapa da figura V.10b, parecem existir duas composições diferentes, mesmo que muito próximas. Essa constatação provém do facto da mancha do filme de $Al_{1-x}In_xN$ apresentar uma forma geométrica mais próxima de duas superfícies circulares do que uma superfície elipsoidal, cujo eixo maior de uma das superfícies circulares coincide com a linha da relaxação total, como observado no mapa da figura V.9b. Além disso, para a composição determinada, o par de coordenadas ($Q_x; Q_z$), representado na figura V.10b com o número 1 a vermelho, corresponde ao valor das coordenadas do espaço recíproco do filme totalmente relaxado e, este ponto, encontra-se fora da mancha do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra C2. Esta conclusão permite sugerir que a segunda mancha correspondente ao filme de $Al_{1-x}In_xN$ está associada a uma pequena variação de composição (estimada em 0,1%), e, a um estado de tensão com um grau de relaxação de 84,4% conforme ilustrado no mapa da figura V.10b. Porém, a pequena variação de composição estimada em 0,1% está igualmente dentro do erro da fração molar de InN determinada via cortes sucessivos do mapa. Consequentemente, apenas permite afirmar que para a amostra C2 existe uma variação do estado de tensão eventualmente acompanhada por uma pequena variação de composição. No entanto, dentro do limite da técnica de RBS não se pode afirmar que existe variação de composição em profundidade (figuras V.10c₁-c₂). A figura V.10c₂ representa a ampliação em torno do sinal do In do espetro representado na figura V.10c₁.

Uma outra amostra, cujas composições derivadas via XRD e RBS diferem claramente, é o caso da amostra S5 (figura V.11). A comparação entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS) encontra-se representada na figura V.5. Os perfis das RC assimétricas $(10\bar{1}4)^+$ e $(10\bar{1}4)^-$ e simétricas $(0004)^+$ e $(0004)^-$, representados na figura V.11a, distinguem-se dos das amostras C1 e C2 pelo facto de serem bastante simétricos em torno dos seus máximos de difração. Note-se, igualmente, que o RSM da reflexão $(10\bar{1}5)$, representado na figura V.11b, mostra uma mancha circular da difração correspondente ao filme de $Al_{0,842}In_{0,158}N$ (ao invés da mancha elítica observada na amostra C1 e da dupla mancha circular da amostra C2). Além disso, o RSM da reflexão simétrica (0004) representado na figura V.11b₂ mostra que os centros em Q_x das manchas do GaN da camada tampão e do filme fino do ternário praticamente coincidem, mostrando que não existem inclinações macroscópicas entre ambos os filmes. De facto, a ausência de inclinações macroscópicas foi medida em todas as amostras onde se adquiriram mapas do espaço recíproco

em torno de reflexões simétricas. O espectro de RBS representado na figura V.11c mostra, ainda, que dentro do limite da técnica, a existir variação de composição em profundidade, esta será muito pequena com uma fração molar de InN maior na interface com a camada tampão de GaN do que na superfície. Essa conclusão é suportada pelo rendimento aproximadamente constante do sinal do In entre os canais 600 e 670, mas com uma ligeira diminuição para canais elevados. Em jeito de conclusão desta secção, as maiores incertezas nos centros das RC calculadas para o pico mais intenso do filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ e, oriundas do facto dos filmes apresentarem variações de estados de tensão (amostras C1 e C2) não justificam as diferenças das frações molares derivadas a partir das técnicas de XRD e de RBS, ou seja, $x_{XRD} \pm \Delta x_{XRD}$ encontra-se fora dos limites de $x_{RBS} \pm \Delta x_{RBS}$ nas amostras C1, C2.

Relativamente à amostra S5, verifica-se uma elevada simetria das várias RC e uma forma circular da mancha do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e, conseqüentemente, uma menor incerteza nos centros das RC logo nos parâmetros e, conseqüentemente na composição do filme. Fica assim provado que, a diferença entre as frações molares de InN derivadas via XRD e RBS, não pode ser justificada através da incerteza dos centros das RC provenientes da assimetria das curvas.

Os centros das RC assimétricas $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, assim como os parâmetros de rede derivados usando as Eqs. III.13-15 e frações molares obtidas a partir do método de Bond e análise manual encontram-se sumariados na tabela V.3.

a)				
Amostra	$\omega (10\bar{1}4)^+ (^\circ)$	$\omega (10\bar{1}4)^- (^\circ)$	$\omega (0004)^+ (^\circ)$	$\omega (0004)^- (^\circ)$
C1	18,015±0,009	113,464±0,005	38,044±0,005	142,629±0,008
C2	17,165±0,001	112,725±0,003	37,179±0,002	141,849±0,001
S5	17,148±0,001	113,499±0,001	37,343±0,001	142,802±0,001

b)				
Amostra	a do $Al_{1-x}In_xN$ (Å)	c do $Al_{1-x}In_xN$ (Å)	x_{InN} (XRD)	x_{InN} (RBS)
C1	3,176±0,003	5,038±0,001	0,104±0,002	0,083±0,005
C2	3,181±0,001	5,042±0,001	0,113±0,001	0,105±0,006
S5	3,185±0,001	5,088±0,001	0,158±0,001	0,146±0,004

Tabela V.3: a) Centros e incertezas das RC das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostra C1, C2 e S5. b) Parâmetros de rede a e c dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras C1, C2 e S5 e fração molar de InN derivado a partir do método de Bond e análise manual.

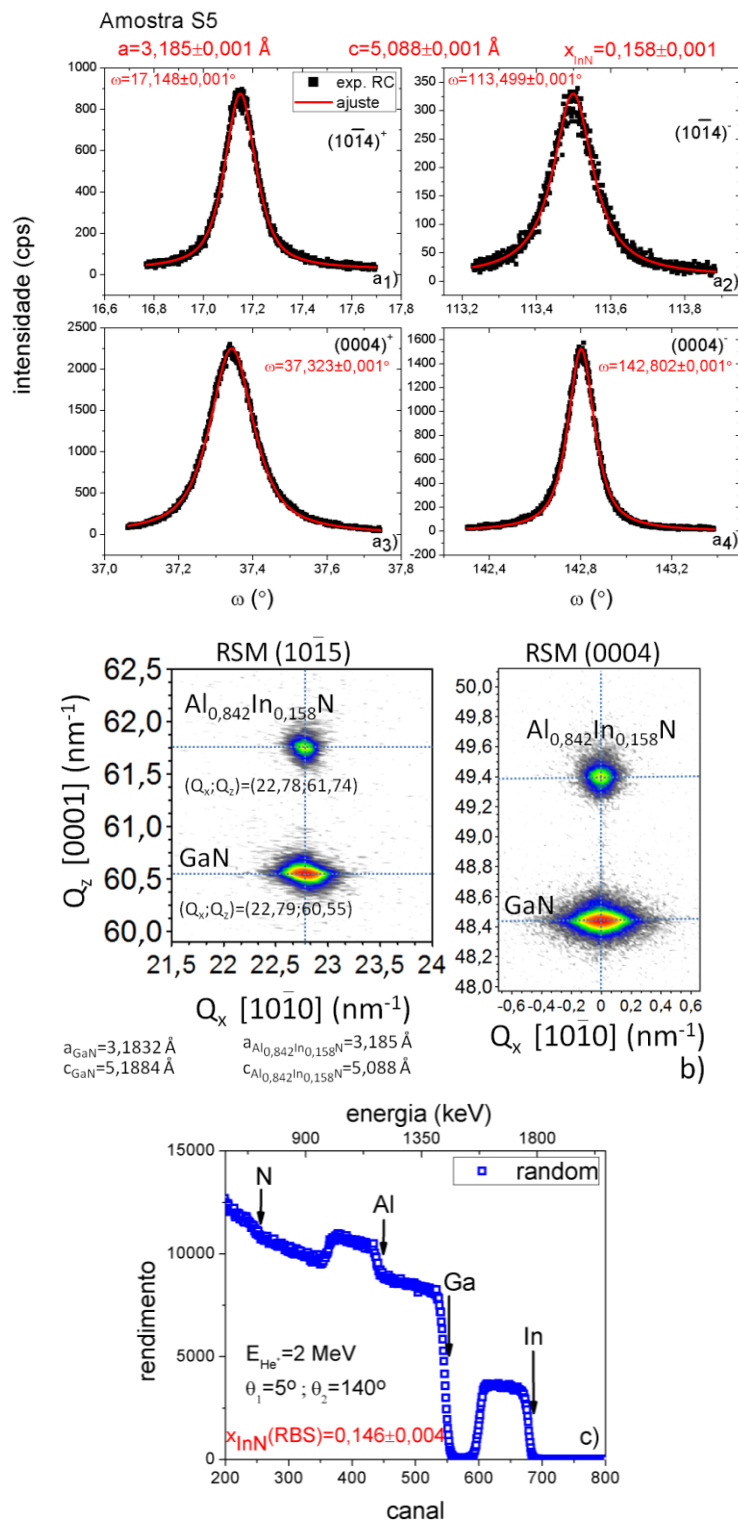


Figura V.11: RC experimentais e respectivos ajustes das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, a_1), $(10\bar{1}4)^-$, a_2), $(0004)^+$, a_3) e $(0004)^-$, a_4) do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e RSM das reflexões $(10\bar{1}5)$ e (0004) da camada tampão de GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra S5 b). Espectro random de RBS adquirido com feixes de He^+ e energia de 2 MeV, ângulos de incidência e de retrodispersão de 5° e 140° , respectivamente, c).

Eliminada a hipótese do efeito do erro dos centros das RC na justificação da discrepância das frações molares de InN derivadas via XRD e RBS, explora-se seguidamente o efeito das diversas espessuras dos filmes na diferença observada entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS).

V.3.2.1.2 Efeito da espessura do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra mais espessa (S5) na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)

A amostra S5 apresenta características particulares que se descrevem a seguir.

Nesta amostra, observou-se por TEM, flutuações dos estados de tensão, tentativamente correlacionados, com flutuações de composição. É expectável que o efeito destas flutuações de composição tenha implicações no alargamento dos máximos de difração e o resultado seja o aumento do erro do centro dos mesmos. Contudo, como ficou demonstrado anteriormente, o aumento desses erros não justifica a discrepância mencionada entre as frações molares de InN derivadas via XRD e RBS. Todavia, de entre as amostras medidas (espessuras diferentes e frações molares de InN semelhantes) apenas foram observadas as referidas flutuações dos estados de tensão na amostra S5. A segunda hipótese está relacionada com o possível efeito de defeitos estruturais nos parâmetros de rede e consequentemente na composição.

Foram efetuadas medidas de TEM pelo grupo do Prof. Dr. Phillippe Vennéguès em algumas das amostras. Para além da qualidade cristalina das amostras descrita na secção V.3.4 desta tese, o objetivo destas medidas consistiu no estudo das características estruturais particulares dessas amostras que, visam ser objeto de correlação com as variações de composição dos filmes ternários obtidas a partir das técnicas de XRD e de RBS.

Verifica-se na imagem de TEM da figura V.12a uma variação de contraste após o crescimento de 55 nm do filme de $Al_{1-x}In_xN$ da amostra S5. É evidenciado na imagem de TEM de alta resolução representado na figura V.12b₁ o mapa de tensões da figura V.12b₂ podendo justificar o contraste observado na figura V.12a como sendo atribuído a flutuações do estado de tensão. A seta branca mostra que há defeitos relacionados com deslocações e a seta pequena representada a negro, mostra defeitos independentes de qualquer deslocação.

As flutuações de tensão em função da espessura, verificadas por TEM na amostra S5 e justificadas como flutuações de composição, motivaram um estudo sistemático em função da espessura recorrendo à técnica de XRD.

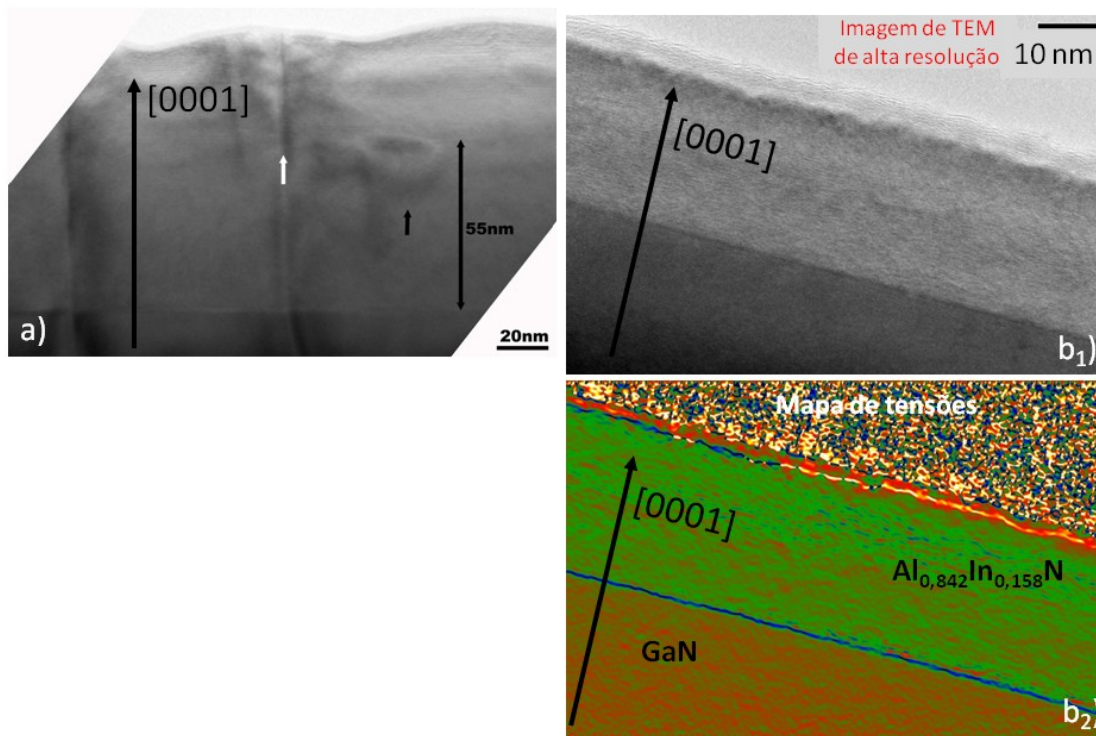


Figura V.12: a) Imagem convencional de TEM mostrando um corte transversal da amostra S5 onde sobressai uma alteração do contraste da imagem após o crescimento de 55 nm do filme de $Al_{0,842}In_{0,158}N$. Indicam-se, igualmente, a direção de crescimento e defeitos estruturais relacionados com deslocações e independentes de deslocações representados com as setas branca e negra pequena, respetivamente. b) Imagem de alta resolução de TEM evidenciando o contraste na imagem após o crescimento de 55 nm do filme de $Al_{0,842}In_{0,158}N$. c) Mapa de tensões elaborado a partir da imagem b) evidenciando as flutuações da tensão a que o filme do ternário está sujeito após crescimento de 55 nm.

V.3.2.1.3 Efeito da espessura dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ na discrepância entre x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS)

As espessuras dos vários filmes foram determinadas a partir dos ajustes dos espectros *random* de RBS, usando o código NDF, e, ajustes, recorrendo ao programa de simulação intitulado por Leptos [Lep06], de varrimentos $2\theta-\omega$ da reflexão (0002) do GaN e do filme de $Al_{1-x}In_xN$. Nas figuras V.13a e V.13b mostram-se os gráficos da composição dos vários filmes obtidas via técnica de XRD com e sem correção à lei de Vegard e com a análise manual de espectros de RBS em função da espessura das amostras C (e T) e S, respetivamente. Incluem-se as amostras da série T para efeitos de comparação. Verifica-se que, em função da espessura das várias amostras cujas frações molares de InN obtidas por XRD não coincide com a obtida por RBS, 33,33% das amostras têm espessuras

inferiores a 75 nm, 41,7% têm a partir da técnica de XRD está fora da respectiva de RBS, 41,7% têm espessuras compreendidas entre os 75 e os 100 nm e 25% têm espessuras superiores a 100 nm. Deve referir-se que o efeito das espessuras em $\Delta x_{InN} = x_{InN} (XRD) - x_{InN} (RBS)$ é muito inferior à variação de Δx_{InN} em função da série de amostras atendendo a que, apesar da maioria das amostras cujas frações molares de InN obtidas via XRD e RBS terem espessuras compreendidas entre os 75 e os 100 nm, todas pertencem à série C de amostras. Considerando os resultados apresentados na figura V.13 e descritos no parágrafo anterior, não foi detetado nenhum efeito da espessura no comportamento de Δx_{InN} .

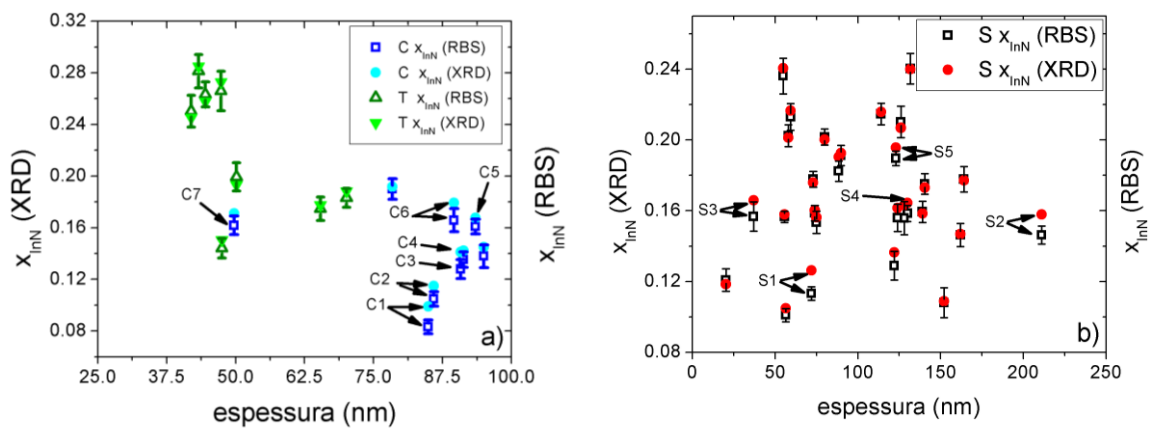


Figura V.13: Fração molar de InN em função da espessura dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras das séries C e T (a) e S (b), respetivamente.

V.3.3 Análise dos estados de tensão

Na condição de compatibilidade de redes, ambas as deformações ortogonais, paralela e perpendicular, são nulas. Como foi referido, filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN com parâmetros de rede do ternário relaxado inferior ao do GaN encontram-se sob um estado de tensão tênsil. Por outro lado, se o parâmetro de rede do ternário relaxado for superior ao do GaN a epicamada estará sob um estado compressivo de tensão. Assim, na condição de compatibilidade de redes, o parâmetro de rede a do filme de $Al_{1-x}In_xN$ relaxado é o mesmo que o do GaN, ou seja, o filme do ternário é pseudomórfico com o GaN e, ao mesmo tempo está relaxado. Em todos os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos em torno desta condição, o crescimento é, igualmente, pseudomórfico. Por conseguinte, é imperativo o estudo aprofundado do estado de tensão dos vários filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão de GaN.

As figuras V.14a-b mostram as deformações biaxiais paralela e perpendicular dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em função da fração molar de InN derivado usando as técnicas de XRD e de RBS, respectivamente, usando a lei de Vegard para calcular ϵ^{\parallel} , ϵ^{\perp} e x_{InN} (XRD). Para a determinação das referidas deformações, apenas foram usadas amostras, cujos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ não apresentam relaxação (pseudomórficas).

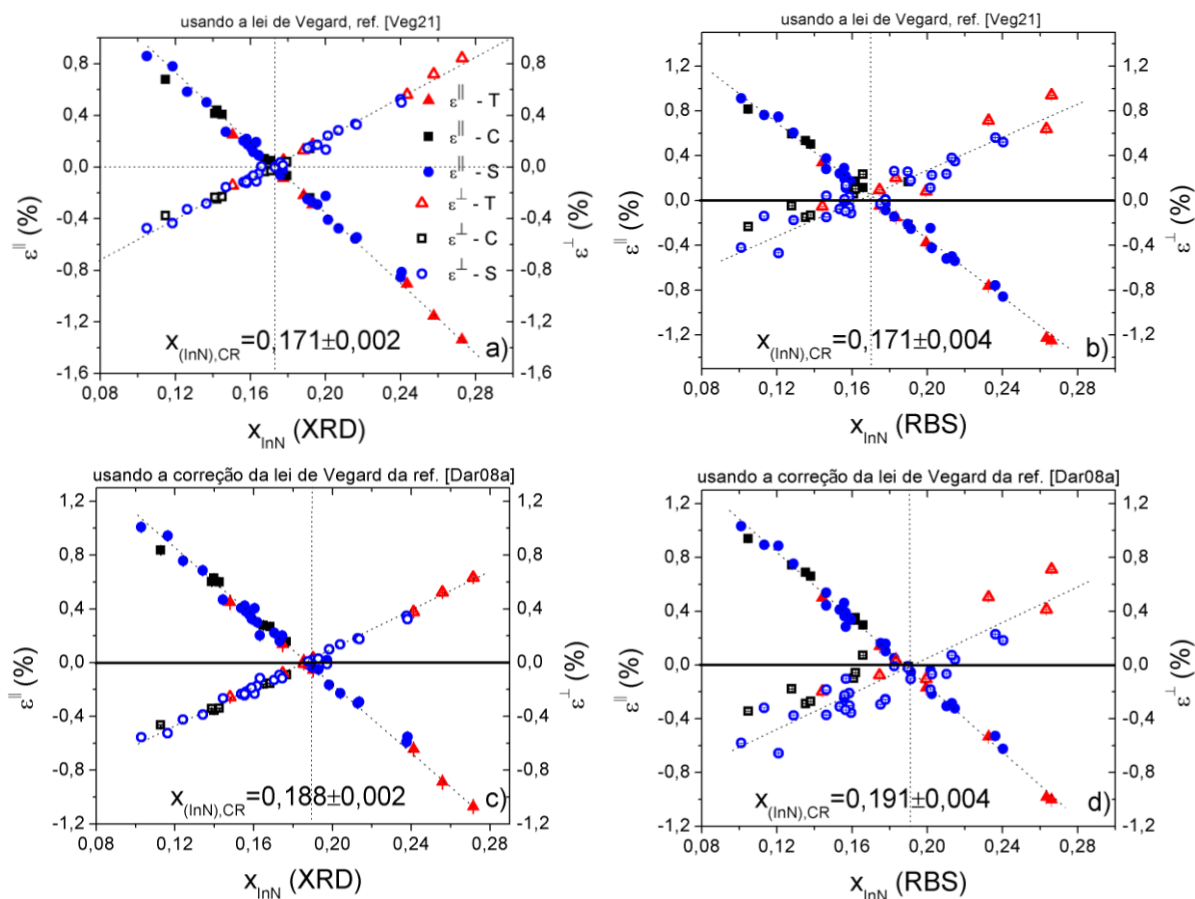


Figura V.14: Deformações biaxiais paralela (ϵ^{\parallel}) e perpendicular (ϵ^{\perp}) em função da fração molar de InN derivado usando a lei de Vegard e a correção à lei de Vegard descrita na ref. [Dar08a], a) e c), respectivamente, e a fração molar de InN obtida usando a técnica de RBS e com os parâmetros de rede relaxados do composto ternário, a_0 e c_0 , respectivamente, derivados sem e com o recurso à correção à lei de Vegard de [Dar08a] b) e d), respectivamente. O valor da fração molar da condição (CR) estão representados em cada figura.

Tal como referido no capítulo III, a condição de compatibilidade de redes entre um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre uma tampão de GaN corresponde à condição segundo a qual o filme está

pseudomórfico com a camada tampão, i. e., $a_{filme\ de\ Al_{1-x}In_xN} - a_{camada\ tampão\ de\ GaN} = 0$, e, ao mesmo tempo as deformações paralela, $\varepsilon_{||} = \frac{a_{medido} - a_0}{a_0}$, e perpendicular $\varepsilon_{\perp} = \frac{c_{medido} - c_0}{c_0}$, à superfície da amostra são zero, respetivamente, ou seja, o filme de $Al_{1-x}In_xN$ está relaxado. Esta condição depende da composição do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e do parâmetro de rede da camada tampão de GaN. Além disso, como a condição de compatibilidade de redes depende do parâmetro de rede a do GaN e, como foi referido, as camadas tampão de GaN, neste conjunto de amostras estudadas, distinguem-se por serem do tipo normal, crescidas pela empresa Lumilog usando o método ELOG [Dom02], ou ainda, como estando relaxadas (do inglês *free-standing* GaN), as diferenças entre as várias camadas tampão de GaN têm um papel muito importante na determinação da condição de compatibilidade. É de referir, que em regra, as camadas de GaN encontram-se sobre um estado de tensão compressiva quando crescidas sobre safira-c [Zha11]. A tabela V.4 resume as frações molares deduzidas para a condição de compatibilidade de redes do filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a respetiva camada tampão de GaN.

Série de amostra	Parâmetro de rede do GaN (Å)	x_{InN} (CR) XRD	x_{InN} (CR) RBS
C usando o parâmetro de rede a do GaN	3,184±0,001	0,172±0,001	
T usando o parâmetro de rede a do GaN	3,184±0,001	0,171±0,002	
S usando o parâmetro de rede a do GaN	3,184±0,001	0,172±0,003	
C, T, S usando o parâmetro de rede a do GaN	3,184±0,001	0,172±0,003	
C, T, S a partir de ajustes lineares das deformações paralela e perpendicular		0,171±0,002	0,171±0,004

Tabela V.4: Parâmetro de rede médio do GaN das amostras das séries C, T e S, separadamente, e parâmetro de rede médio do GaN considerando todas as amostras. A condição de rede combinada do filme de $Al_{1-x}In_xN$, x_{InN} (CR), das três primeiras linhas é obtida tendo em conta apenas as amostras das respetivas séries; x_{InN} (CR) da quarta linha é derivada usando as amostras das três séries de amostras e x_{InN} (CR) é derivada a partir de ajustes lineares das deformações paralela e perpendicular e consequente intersecção. Inclui-se, na tabela, a condição de compatibilidade de redes obtida usando a fração molar de InN derivada usando a técnica de RBS.

São apresentados dois métodos para determinar a condição de compatibilidade de redes: o primeiro método usa o parâmetro de rede a do GaN por forma a obter a condição de compatibilidade de redes c . Para cada uma das três séries de amostras estudadas, as incertezas foram calculadas como sendo o erro padrão da média da fração molar de InN usando os parâmetros de rede a do GaN das várias amostras. O segundo método extrapola a condição de compatibilidade de redes recorrendo a ajustes lineares das deformações paralela e perpendicular, respetivamente, em função da fração molar de InN obtida usando a lei de Vegard e posterior intersecção de ambos os ajustes lineares (ver figura V.14). As frações molares de InN que resultam na condição de compatibilidade de redes para o primeiro e segundo métodos são de $x_{InN} (CR) = 0,172 \pm 0,003$ e $x_{InN} (CR) = 0,171 \pm 0,002$, respetivamente, mostrando uma concordância perfeita. A incerteza da fração molar de InN para a condição de compatibilidade de redes é obtida a partir dos erros dos coeficientes dos ajustes lineares usados.

Como é expectável, em virtude da fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD em 74% das amostras estar dentro do erro do mesmo obtido através da técnica de RBS, o comportamento das curvas das deformações paralela e perpendicular, respetivamente, em função de x_{InN} (RBS) é muito semelhante ao de x_{InN} (XRD). Todavia, e apesar da intersecção das curvas das deformações paralela e perpendicular usando como eixo das abcissas x_{InN} (RBS) corresponder a uma fração molar próxima da obtida usando x_{InN} (XRD), tal como se mostra na tabela V.4, esta ocorre para valores de deformações diferentes de zero (figura V.14b). As aplicações da correção à lei de Vegard descrita em [Dar08a] para os casos onde se usam os parâmetros de rede relaxados do $Al_{1-x}In_xN$, usando as frações molares de InN derivadas via XRD com correção à lei de Vegard e a técnica de RBS, no comportamento das curvas da deformação encontram-se representadas nas figuras V.14c e V.14d, respetivamente. Verifica-se que, nestas figuras, a intersecção das curvas das deformações já ocorrem para deformações paralelas e perpendiculares muito próximas de zero, o que pode reforçar o ponto de que este sistema ternário poderá requerer uma correção à lei de Vegard. As condições de compatibilidade de redes obtidas utilizando x_{InN} (XRD) e x_{InN} (RBS) são de $0,188 \pm 0,002$ e $0,191 \pm 0,004$, respetivamente.

Mostra-se na figura V.15 que, para frações molares baixas de InN (temperaturas mais elevadas de crescimento) e elevados fluxos de amónia, a relaxação dos filmes faz com que a probabilidade de surgirem fissuras nas superfícies dos filmes ternários de $Al_{1-x}In_xN$ aumente [Sad09]. Por outro lado, para temperaturas mais reduzidas há um aumento de probabilidade da formação de pingos, ou gotas de In [Sad09].

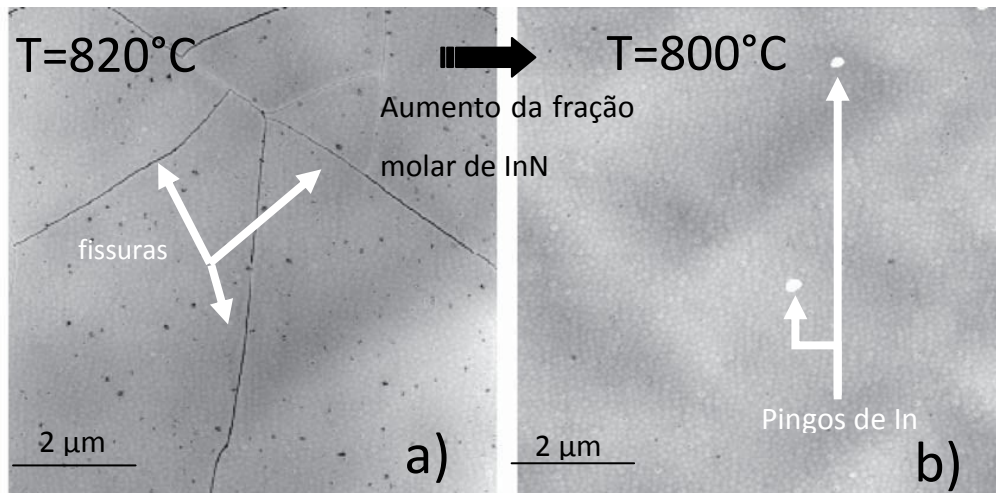


Figura V.15: Imagens AFM de dois filmes de $Al_{1-x}In_xN$ mostrando a tendência para a formação de fissuras em filmes com baixa fração molar, a), e a formação de aglomerados de In, ou pingos de In em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com elevada fração molar, b) [Sad09].

Verifica-se, assim, por visualização direta que os mecanismos de relaxação dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ podem depender da incorporação do In no composto ternário. De facto, e de acordo com a figura I.1, um filme de $Al_{1-x}In_xN$ com $x < 0,18$ tende a relaxar com a diminuição do seu parâmetro de rede a e com fração molar x de InN superior a esse valor tende a relaxar com o aumento do seu parâmetro de rede a . Desta forma, os estados de tensão têsil e compressiva dos filmes ternários podem influenciar de forma independente as características estruturais dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$. É, portanto, imperativo, um estudo exaustivo das características estruturais destes materiais.

É igualmente possível efetuarem-se estudos dos estados de tensão do filme de $Al_{1-x}In_xN$ usando a técnica de RBS/C. Apesar da menor sensibilidade desta técnica aos estados de tensão (essencialmente devido a efeitos de condução do feixe de iões nas interfaces [Red09]), esta tem a mais-valia de permitir avaliar os estados de tensão em função da profundidade. As figuras V.16a₁, V.16b₁ e V.16c₁ mostram os espectros alinhados segundo o eixo $\langle 0001 \rangle$ e os espectros *random*, experimental e simulado de três amostras da série S: S760, S770 e S810. Os índices numéricos a seguir à designação da série da amostra referem-se à temperatura de crescimento dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$. Os espectros experimentais da amostra S760 foram obtidos com uma energia de 2 MeV e os espectros *random* experimentais das amostras S770 e S810 foram adquiridos com uma energia de 1,6 MeV. Foram usados iões de He^+ como partículas incidentes e ângulos de incidência e retrodispersão de 5° e 140° , respetivamente.

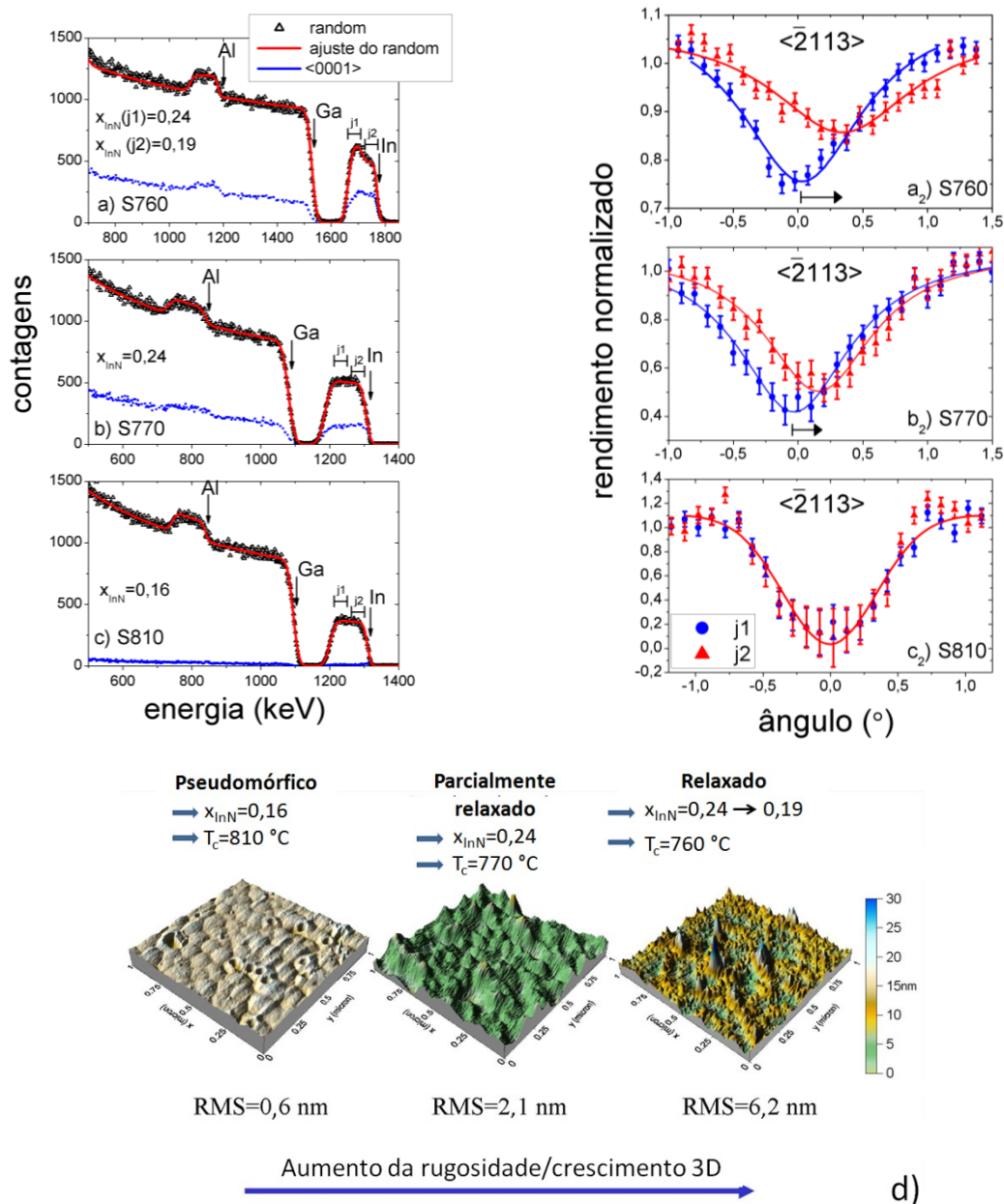


Figura V.16: a) a c) Espectros random e alinhados experimentais e simulados das amostras S760, S770 e S810, a_1 , b_1 e c_1 , respectivamente. Varrimentos angulares ao longo do eixo $\langle\bar{2}113\rangle$ das referidas amostras usando dois intervalos de energia identificados por j_1 e j_2 , respectivamente. j_1 corresponde a uma região do filme de $Al_{1-x}In_xN$ mais próxima da interface com a camada tampão de GaN e j_2 corresponde a uma região mais próxima da superfície. d) Imagens de microscopia de força atômica das amostras S760, S770 e S810 crescidas a 760°C, 770°C e 810°C, respectivamente. A amostra crescida a 810°C mostra uma morfologia típica de uma camada de $Al_{1-x}In_xN$ pseudomórfica com a camada tampão e com pits com a forma de um V. A amostra crescida a 770 °C revela um aumento da rugosidade de superfície e a amostra crescida a 760 °C exibe o crescimento 3D de ilhas.

Foram colocadas duas janelas, j1 e j2, correspondendo a dois intervalos de energias ao longo do pico do In. Devido ao facto da relação entre um intervalo de energia e profundidade depender apenas do poder de paragem da matriz, é possível estudarem-se os estados de tensão em diferentes regiões do filme do composto ternário. Note-se, de acordo com o rendimento do sinal do In representado na figura V.16a₁, que a fração molar de InN na superfície da amostra S760 é inferior comparativamente à fração molar de InN próxima da interface com a camada tampão de GaN. Os integrais das contagens das duas janelas (j1 e j2) dos vários espectros que compõem o varrimento angular da amostra S760 encontram-se representados na figura V.16a₂. Apesar do sinal do In do espectro *random* da amostra S770, representado na figura V.16b₁, apresentar um rendimento constante, significando, por isso, homogeneidade de composição em profundidade, os perfis dos varrimentos angulares das amostras S760 e S770 mostram um desvio dos mínimos das curvas correspondentes à integração em j1 e j2. Este desvio está associado a uma relaxação das tensões compressivas em direção à superfície do filme de $Al_{1-x}In_xN$ na amostra S760 e uma relaxação compressiva parcial da tensão em direção à superfície do filme de $Al_{1-x}In_xN$ na amostra S770. Repare-se que a diferença entre mínimos das curvas dos varrimentos angulares correspondentes às regiões j1 e j2 é maior no caso da amostra S760 do que no caso da amostra S770. Finalmente, a fração molar de InN da amostra S810, apresenta, igualmente, homogeneidade em profundidade (de acordo com o espectro *random* da figura V.16c₁) sendo que foi observada uma perfeita coincidência entre as curvas dos varrimentos angulares relativos às regiões j1 e j2, respetivamente. Assim, na amostra S810 o filme do composto ternário encontra-se pseudomórfico com o GaN da camada tampão e não mostra relaxação.

A figura V.16d mostra que a morfologia das três amostras é significativamente diferente. Foi observado um aumento da rugosidade com o aumento do grau de relaxação nestas três amostras, e, observou-se o crescimento de ilhas 3D com esse aumento de rugosidade.

Por outro lado, para frações molares menores de InN inferiores à condição de compatibilidade de redes com o GaN, a relaxação observada nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ (figura V.17) pode ser originada pelas fissuras na superfície do filme indicados na figura V.17 para um filme fino de $Al_{0,099}In_{0,901}N$ e espessura de 152 nm. Estes resultados estão em concordância com as observações descritas para as amostras da série C (figura V.14 e [Sad09]).

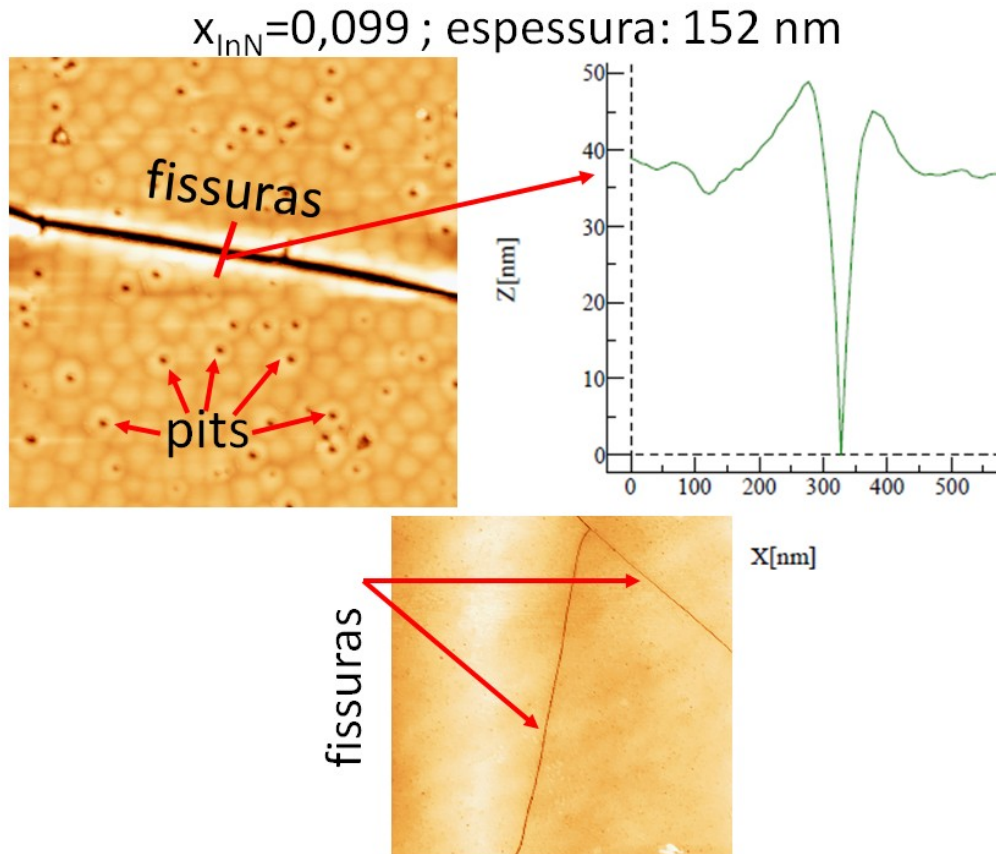


Figura V.17: Imagem de AFM de um filme de $Al_{1-x}In_xN$ com x reduzido evidenciando a presença de fissuras.

V.3.4 Descrição da qualidade cristalina dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN

Como já foi mencionado, uma baixa fração molar de InN tende a relaxar a partir de fissuras ao longo do filme e uma elevada fração molar de InN aumenta a probabilidade da criação de aglomerados de In e de um aumento da rugosidade de superfície [Lor10a]. Esses efeitos, difíceis de quantificar e validar através do recurso à técnica de raios-X podem influenciar a posição do centro das RC usadas para determinar a composição, e, conseqüentemente adicionar um erro na determinação da respetiva composição.

Por forma a estudar a qualidade cristalina das amostras, foram adquiridas RC simétricas, assimétricas, varrimentos azimutais (de reflexões assimétricas), varrimentos radiais ou $2\theta-\omega$ de reflexões simétricas, e, ainda espetros de RBS *random* e alinhados ao longo da direção de crescimento.

A partir das várias medidas de raios-X é possível quantificar as grandezas que descrevem a mosaicidade de um cristal. As medidas das *rocking curves* fornecem o ângulo entre cristalites, densidade de deslocações em parafuso e comprimento de coerência lateral. Além disso, as medidas dos varrimentos radiais fornecem a informação do comprimento de coerência vertical e tensão heterogênea e os varrimentos azimutais fornecem a densidade de deslocações em cunha e o ângulo de rotação entre cristalites.

Como é do conhecimento da comunidade científica que estuda os nitretos, estes materiais, em regra, possuem uma elevada densidade de defeitos, e, em particular, de deslocações [Moram08]. Nesta secção estudam-se os defeitos cristalográficos de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN. Os defeitos das camadas tampão de GaN são igualmente quantificados por forma a estabelecer uma relação entre os defeitos de ambos os materiais.

Nas figuras V.18a e V.18b mostram-se as FWHM das *rocking curves* experimentais e simuladas recorrendo ao *software* Leptos [Lep06] das reflexões (0002) e (10 $\bar{1}$ 5). As simulações foram efetuadas usando as espessuras do filme de $Al_{1-x}In_xN$ determinadas a partir da técnica de RBS e a fração molar de InN derivada a partir da técnica de XRD. O perfil das curvas simuladas permite inferir que o efeito das espessuras no alargamento das *rocking curves* pode ser desprezado em filmes com espessuras superiores a 70 nm. A média da espessura dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ das séries C e T é de aproximadamente 85 nm e 62 nm, respetivamente. Relativamente às amostras da série C, apenas um dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ apresenta uma espessura inferior a 70 nm. Em apenas um dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ da série T, a espessura é de 50 nm, porém, os restantes possuem espessuras inferiores a 70 nm. Assim, nestas séries de amostras (C e T), optou-se por remover as amostras cujos filmes possuem espessuras de 50 nm. No que diz respeito aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ da série S removeram-se todos os filmes (seis) cuja espessura é inferior a 70 nm.

No entanto, antes de se apresentarem os resultados das FWHM do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e do GaN da camada tampão é, igualmente necessário, afirmar-se que a influência da composição do filme, entre $0,08 < x_{InN} < 0,30$ no alargamento das *rocking curves* e de varrimentos radiais é desprezável, tal como constatado a partir das figuras V.18c e V.18d. Conclui-se que os alargamentos das *rocking curves* e $2\theta-\omega$ são devidas em primeiro lugar a um efeito intrínseco da espessura do filme e à quantificação dos diversos defeitos presentes em determinado filme, podendo ser desprezado, como foi referido, o efeito da composição nesse mesmo alargamento.

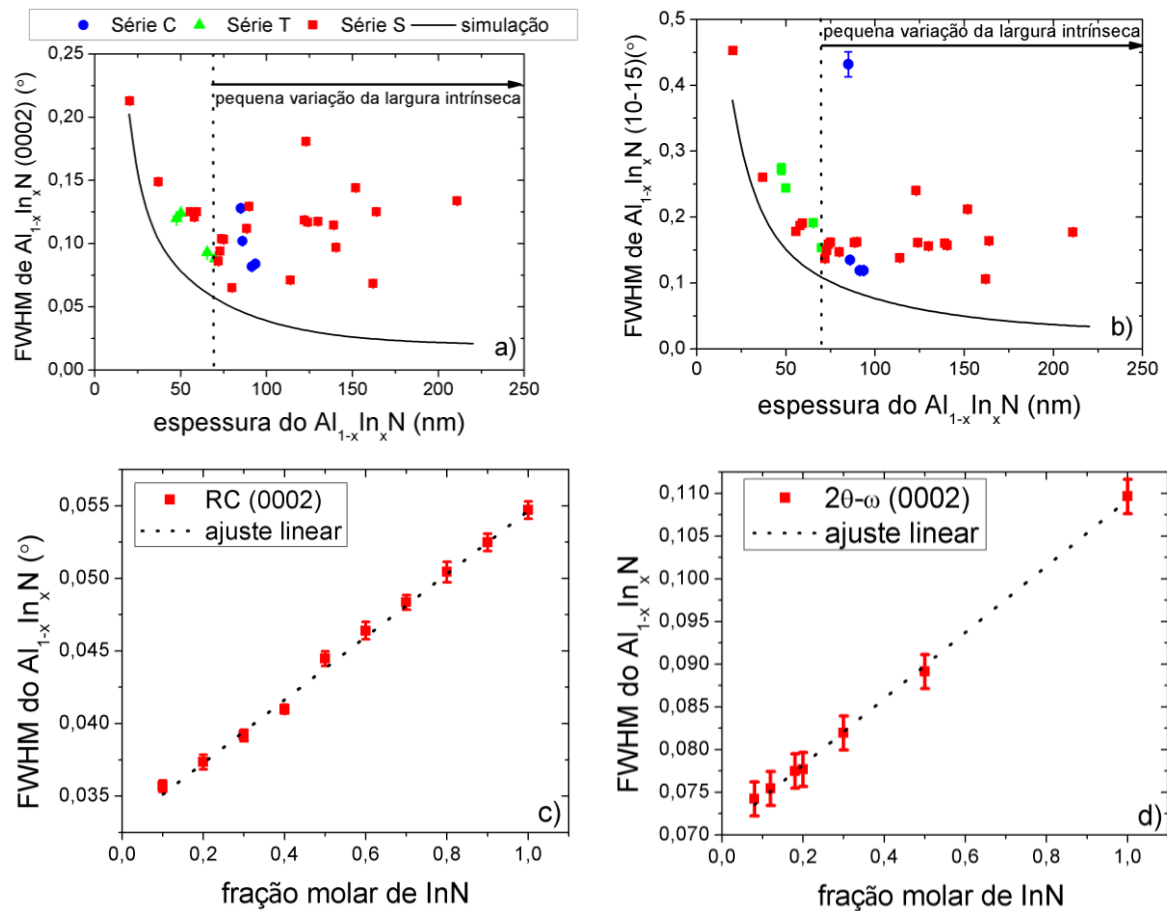


Figura V.18: Sobreposição das FWHM, teóricas e experimentais, das reflexões (0002) e (10 $\bar{1}5$) do $Al_{1-x}In_xN$ em função da espessura dos filmes finos do ternário, a) e b), respectivamente. Para simplificação, foi efetuado um ajuste recorrendo um modelo descrito na ref. [Lep06] e uma função exponencial das FWHM em função da espessura do ternário. c) Efeito do aumento da fração molar de InN em filmes com 100 nm de $Al_{1-x}In_xN$ na FWHM de curvas teóricas rocking curves e de $2\theta-\omega$ (0002).

Nas figuras V.19a₁-a₂ e V.19b₁-b₂ mostram-se as FWHM das RC dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em função das FWHM das RC das respectivas camadas tampão de GaN das reflexões simétricas (0002) e (0004) e assimétricas (10 $\bar{1}5$) e (20 $\bar{2}4$), respectivamente.

Verifica-se, a partir das figuras V.19 uma tendência entre as FWHM das RC dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e as FWHM das RC das respectivas camadas tampão de GaN para as quatro reflexões. Estes resultados estão de acordo com os resultados da ref. [Kir10] onde se mostra que a qualidade cristalina de um filme de $Al_{1-x}In_xN$ com fração molar de InN próxima da condição de compatibilidade de redes com o GaN ($x \approx 0,18$) crescido sobre uma camada de GaN é melhor

quando a qualidade do GaN é melhor. No caso da referência anterior, introduziu-se uma tri-camada de AlN/GaN/AlN.

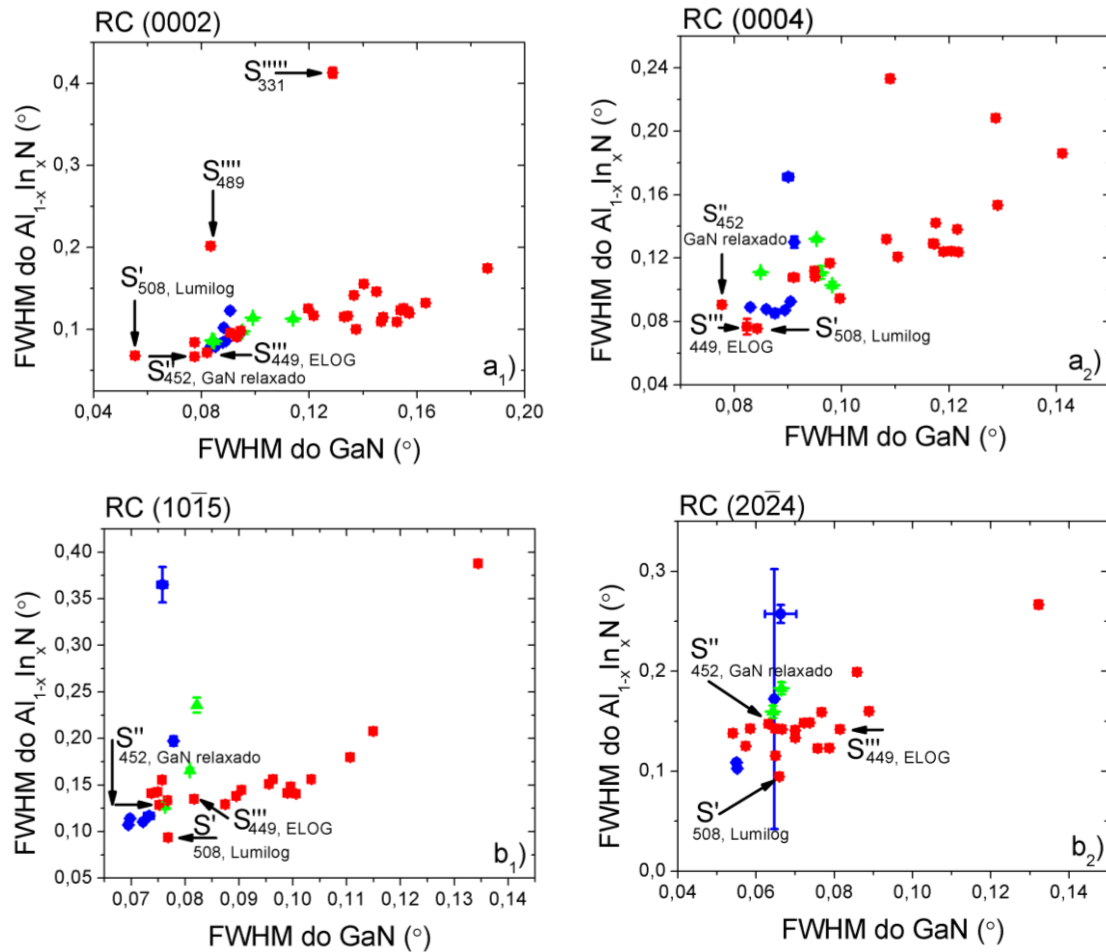


Figura V.19: FWHM das RC dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em função das FWHM das RC das respectivas camadas tampão de GaN das reflexões simétricas (0002) e (0004), a_1 e a_2 , e reflexões assimétricas (1015) e (2024), b_1 e b_2 , respectivamente.

Esta tri-camada previne a degradação da superfície do GaN. O aumento das FWHM dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com o aumento FWHM das respectivas camadas tampão de GaN foi igualmente verificado nas RC das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, (0004) e (0006), mas com menor grau de linearidade. Constata-se, também, que as camadas tampão de GaN crescida pela empresa Lumilog, usando como substrato o GaN, i. e., não crescida em safira (0001) e crescida usando o método ELOG, identificadas como S' , S'' e S''' nas figuras V.19, respectivamente, apresentam um dos menores valores das FWHM do GaN. Qualitativamente, a proporcionalidade verificada entre as FWHM do

filme de $Al_{1-x}In_xN$ e as FWHM das camadas de GaN onde estes foram crescidos permite afirmar que a densidade de defeitos dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre estas três camadas tampão de GaN é menor (pelo menos no que diz respeito ao tipo de defeitos, cujo efeito é o alargamento das *rocking curves*). Não foi estabelecida nenhuma relação entre as frações Lorentzianas das Pseudo-Voigt dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e das respectivas camadas tampão de GaN.

Por outro lado, a densidade de deslocações em parafuso e o comprimento de coerência lateral, tal como previsto no modelo descrito na referência [Met98] e quantificados no capítulo III através das relações Eq. III.28 e Eq. III.26 dependem da largura integral da *rocking curve* e da fração da Lorentziana da Pseudo-Voigt usada para ajustar a curva experimental. As figuras V.20a e V.20b mostram que, para filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e das respectivas camadas tampão de GaN, existe proporcionalidade entre a inclinação de cristalites, assim como da densidade de deslocações em parafuso.

Tal como verificado com as FWHM das *rocking curves*, as figuras V.20 mostram que as grandezas físicas inclinação entre cristalites, densidade de deslocações em parafuso, e, comprimento de coerência lateral derivadas a partir das FWHM e parâmetros a_3 das Pseudo-Voigts, preservam uma proporcionalidade entre as mesmas dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respectivas camadas tampão de GaN. Além disso, os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ que apresentam menores densidades de deslocações em parafuso, e, conseqüentemente menores inclinações entre cristalites e, ainda, um dos maiores comprimentos de coerência lateral são filmes crescidos sobre GaN relaxado, crescido através da empresa Lumilog, especializada no crescimento de GaN pelo método ELOG.

A constatação de que as FWHM das *rocking curves* dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ aumentam com as FWHM das *rocking curves* das respectivas camadas tampão de GaN juntamente com a dependência tendencialmente linear das grandezas densidade de deslocações em parafuso (e conseqüentemente inclinação entre cristalites) e comprimento de coerência lateral dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e das respectivas camadas tampão de GaN parece ser válida por série de amostra e ainda na sua perspectiva global.

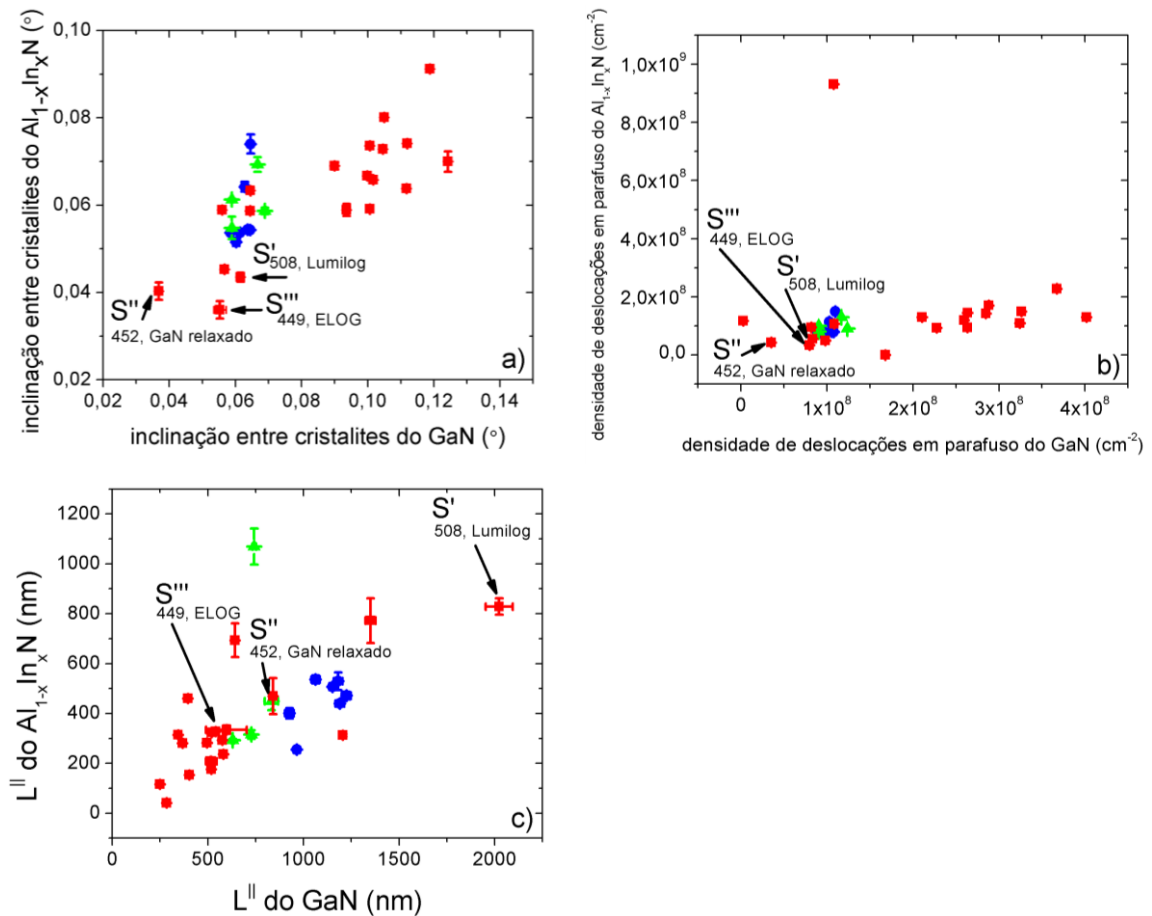


Figura V.20: Comparação entre a inclinação entre cristalites a), densidade de deslocações em parafuso b) e comprimento de coerência lateral dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respectivas camadas tampão de GaN c).

Esta ideia de que os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão “especiais” de GaN, i. e., as três camadas tampão de GaN referidas anteriormente apresentarem uma qualidade cristalina superior quando comparadas com os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas *normais* de GaN não é tão clara no que diz respeito à densidade de deslocações em cunha e, conseqüentemente, ao ângulo de rotação entre cristalites tal como se pode constatar a partir da figura V.21. Esta figura mostra que o filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a camada de GaN relaxado não apresenta uma das melhores densidades de deslocações em cunha (ou ângulo de rotação entre cristalites). Além disso, as FWHM dos varrimentos azimutais efetuados em torno da reflexão $(10\bar{1}5)$ representadas na figura V.21a do GaN (e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$) revelam quantidades medianas para os GaN destas três amostras mostrando que o tipo de defeitos a que estas medidas são sensíveis não é minorado com o recurso a GaN crescido relaxado ou crescido por meio de um

processo especial. Consequentemente, os materiais de GaN destas três amostras não apresentam os menores valores de densidade de deslocações em cunha.

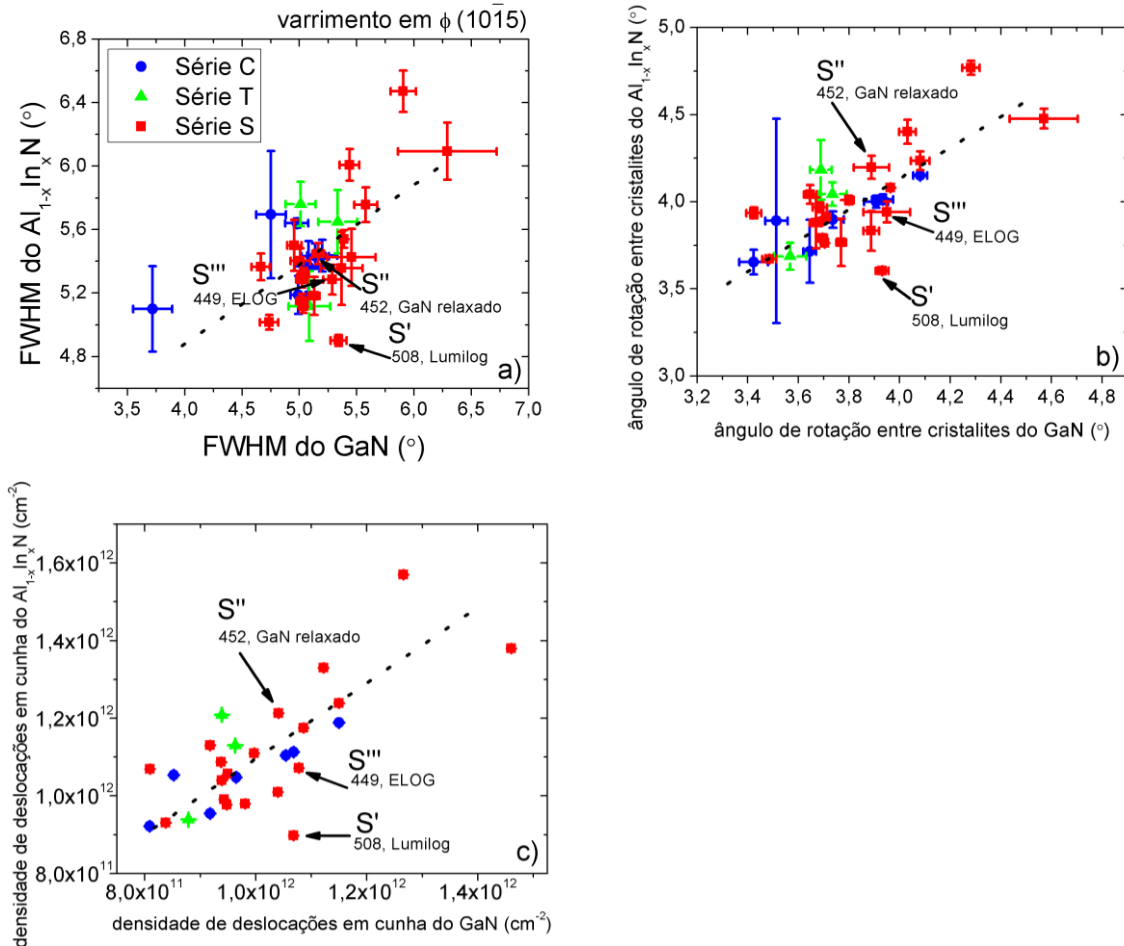


Figura V.21: a) FWHM de varrimentos azimutais da reflexão $(10\bar{1}5)$, b) ângulo de rotação entre cristalites e c) densidade de deslocações em cunha dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em função das mesmas grandezas das camadas tampão de GaN onde os filmes foram crescidos. Os segmentos de reta representados pela linha a tracejado mostram a relação crescente entre as grandezas físicas representadas nos dois eixos dos 3 gráficos.

Globalmente verifica-se um aumento da qualidade cristalina do filme ternário com a qualidade da camada tampão também nas medidas mostradas na figura V.21.

Tal como se verificou no tipo de medidas de *rocking curves*, efetuaram-se simulações com o *software* Leptos [Lep06] de medidas $2\theta-\omega$ (ou varrimentos radiais) das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) com o objetivo de verificar o efeito das espessuras dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ nas FWHM intrínsecas das respetivas medidas. A variação da largura das curvas $2\theta-\omega$ é muito

maior para espessuras compreendidas entre 1 e os 70 nm, quando comparado com a variação da largura das FWHM das mesmas medidas para espessuras compreendidas entre os 70 nm e os 250 nm (mantendo a composição constante). Por conseguinte, optou-se por retirar as amostras cujos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ são inferiores a 70 nm na comparação das amostras diferentes.

Mostram-se na figura V.22 medidas dos varrimentos radiais da reflexão simétrica (0004) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respetivas camadas tampão de GaN para três amostras. A escolha da reflexão (0004) está relacionada com o facto de, entre as reflexões simétricas permitidas, esta ser uma das com maior sensibilidade para evidenciar variações de composição ou tensão, e, ao mesmo tempo, com máximos de difração relevantes. É notória a evolução para ângulos inferiores de 2θ do máximo de difração do filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ à medida que se aumenta a fração molar de InN do composto.

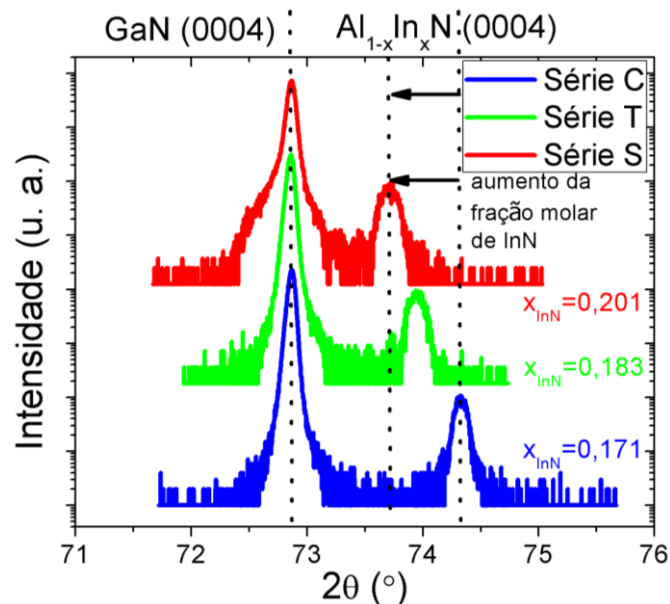


Figura V.22: Varrimentos 2θ - ω da reflexão (0004) de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ e da camada tampão de GaN que os suporta, de amostras das séries C, T e S, respetivamente, mostrando o efeito da composição no eixo 2θ e o elevado grau de simetria dos picos dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$. A simetria desses máximos está relacionada com a pequena variação de composição ou tensão em profundidade e/ou ao longo da dimensão do feixe de raios-X.

A partir destas medidas verifica-se que os máximos de difração dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ possuem um elevado grau de simetria, característico de cristais de boa qualidade. Concretizando, os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ parecem apresentar uma boa qualidade cristalina no que diz respeito a defeitos que estão associados à assimetria dos varrimentos radiais. Além disso, não foi

estabelecida nenhuma relação entre as FWHM (e componentes a_3 da Pseudo-Voigt) de varrimentos radiais das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respectivas camadas tampão de GaN. Consequentemente, e de acordo com o modelo descrito na referência [Met98], não foi encontrada nenhuma relação entre a tensão heterogênea dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respectivas camadas tampão de GaN.

A técnica de RBS/C permite, igualmente, retirar informação acerca da qualidade cristalina dos vários filmes de $Al_{1-x}In_xN$. No entanto, não é simples retirar informação da qualidade cristalina da camada tampão de GaN após o crescimento do filme ternário de $Al_{1-x}In_xN$ devido à descanalização do feixe de He^+ ao longo do filme. Além disso, os defeitos a que ambas as técnicas, XRD e RBS, são predominantemente sensíveis, provêm de naturezas diferentes pelo que a comparação direta é arriscada e desprovida de prova. O rendimento mínimo, χ_{min} , que mede a razão entre as contagens integradas de um espectro alinhado e *random* de RBS é mais sensível à presença de defeitos intersticiais ao longo de um determinado canal [Wang09]. A qualidade cristalina das camadas tampão de GaN são consideradas *state-of-the-art*, pois apresentam rendimentos mínimos abaixo dos 2% para a direção de crescimento e 3% para direções inclinadas. Consequentemente, pode ser concluído que a densidade de defeitos intersticiais é baixa nas camadas tampão de GaN onde foram crescidos os filmes de $Al_{1-x}In_xN$. Relativamente a estes últimos, a figura V.23a mostra o rendimento mínimo do sinal do In, para a direção de crescimento, que varia entre os 3% e os 10% evidenciando um aumento da densidade de defeitos intersticiais do filme do composto relativamente ao do binário (GaN) da camada tampão. A partir da figura V.23a, verifica-se, igualmente, que a relaxação dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$, descrita na figura como Δa , não interfere no valor absoluto do rendimento mínimo (pelo menos para a direção $\langle 0001 \rangle$). Todavia, para frações molares de InN elevadas e rendimentos mínimos superiores a 0,20 parece existir uma dependência de Δa com o rendimento mínimo e com a FWHM das *rocking curves* (não se mostra na figura V.23a por motivos de representação). Esta conclusão é obtida após subtração do efeito do alargamento intrínseco provocado pela espessura do filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ na *rocking curve*. Mais, não foi estabelecida nenhuma relação entre o modelo de defeitos descrito em [Quer74] em que a descanalização do feixe de iões para energias diferentes tem um comportamento diferente e o modelo de defeitos recorrendo às técnicas de raios-X usado nesta tese.

A figura V.23b mostra um histograma de uma função relacionada com a qualidade cristalina geral dos vários filmes de $Al_{1-x}In_xN$. Esse histograma foi elaborado do seguinte modo: para cada tipo de medida de raios-X ordenaram-se por ordem crescente as FWHM e componentes a_3 do Pseudo-

Voigt que descrevem as curvas. A partir do modelo descrito em [Met98] e principais conclusões resumidas no capítulo III, quanto maiores forem as FWHM e mais próximos da unidade foram as componentes a_3 do Pseudo-Voigt, pior qualidade cristalina terá o filme de $Al_{1-x}In_xN$. Atribui-se um peso à posição das várias amostras e, no fim, normalizaram-se a soma dos respetivos pesos correspondentes ao número total de medidas e de amostras.

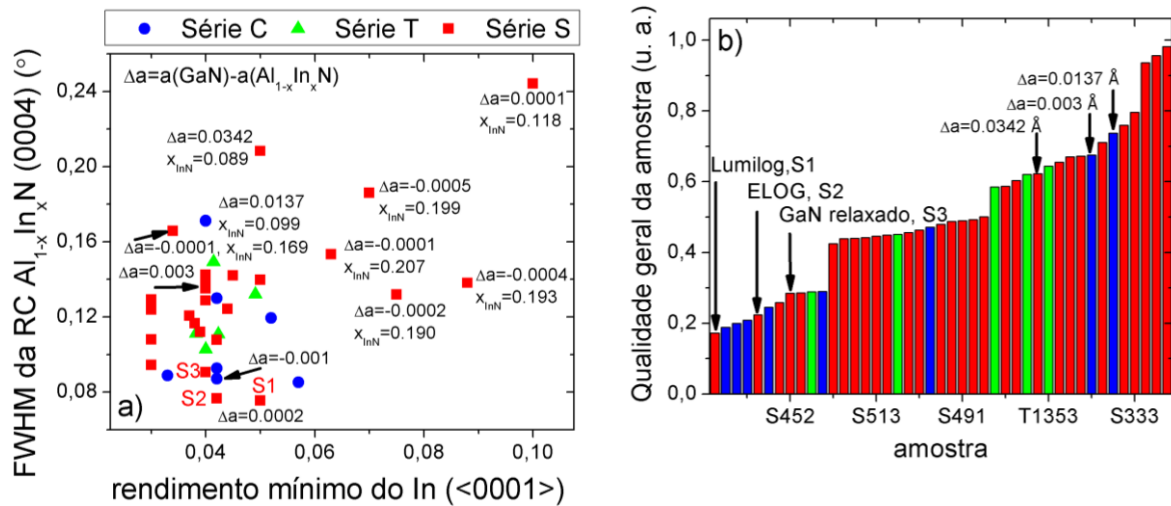


Figura V.23: a) FWHM da reflexão (0004) do filme de $Al_{1-x}In_xN$ em função do rendimento mínimo do In para o eixo centro (<0001>). b) Histograma que ilustra a qualidade geral de cada amostra de acordo com o descrito no texto.

Verifica-se, a partir do histograma da figura V.23b que os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão de GaN “especiais” são aqueles que, globalmente, apresentam a melhor qualidade cristalina analisada com a técnica de difração de raios-X. Note-se que duas destas amostras, identificadas na figura V.23a como S2 e S3 apresentam, igualmente, rendimentos mínimos inferiores à média que é 0,02 em que o erro é o erro padrão da média dos rendimentos mínimos. Verifica-se, também, no histograma da figura V.23b que os filmes dos compostos ternários que se encontram relaxados pertencem ao grupo de amostras cujas qualidades cristalinas são as piores, i. e., situam-se no último terço do histograma.

Na figura V.24 mostram-se imagens de AFM de três amostras da série S: S1 (identificada na figura V.23a), S513 e S516. A particularidade destas amostras está relacionada com o facto de todos estes filmes de $Al_{1-x}In_xN$ terem crescido pseudomorficamente com o GaN das respetivas camadas tampão mas com espessuras diferentes de 162 nm, 73 nm e 139 nm, respetivamente.

Além disso, sugere-se que as propriedades morfológicas de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ dependam das condições de crescimento do filme ternário, e, em particular, da temperatura a que se sujeita o substrato por forma a fazer-se crescer o filme fino do composto ternário, e, de forma menos acentuada, do fluxo de amónia, sendo que a incorporação do In no composto é inversamente proporcional ao primeiro fator e diretamente proporcional ao segundo [Sad09].

Estes três filmes dos nitretos ternários possuem superfícies muito lisas com rugosidades inferiores a 0,5 nm. Têm também a particularidade de apresentarem frações molares de InN muito próximas da condição de compatibilidade de redes. Além de serem visíveis *pits* na superfície das amostras S513 e S516, existem vales em regiões específicas da amostra S1.

A comparação entre amostras das dimensões d_1 e d_2 , representada na figura V.24b, não fornece resultados claros. Pode concluir-se que as dimensões d_1 e d_2 são as maiores no filme de $Al_{1-x}In_xN$ com uma diferença de parâmetros de rede entre filme do composto ternário e camada tampão de GaN de 0,0342 Å. Porém, a densidade de *pits* desta amostra em particular apresenta uma média de $(16,4 \pm 1,8) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ e a média de todas as amostras situa-se em $(19,2 \pm 6,5) \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Além disso, comparando a dimensão d_1 e a profundidade dos *pits* em amostras cujos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ possuem grandes variações de espessura, pode concluir-se que d_1 , bem como a profundidade dos *pits*, aumenta com a espessura do filme. Esta ideia foi já sugerida na introdução deste capítulo aquando da interpretação das imagens de TEM.

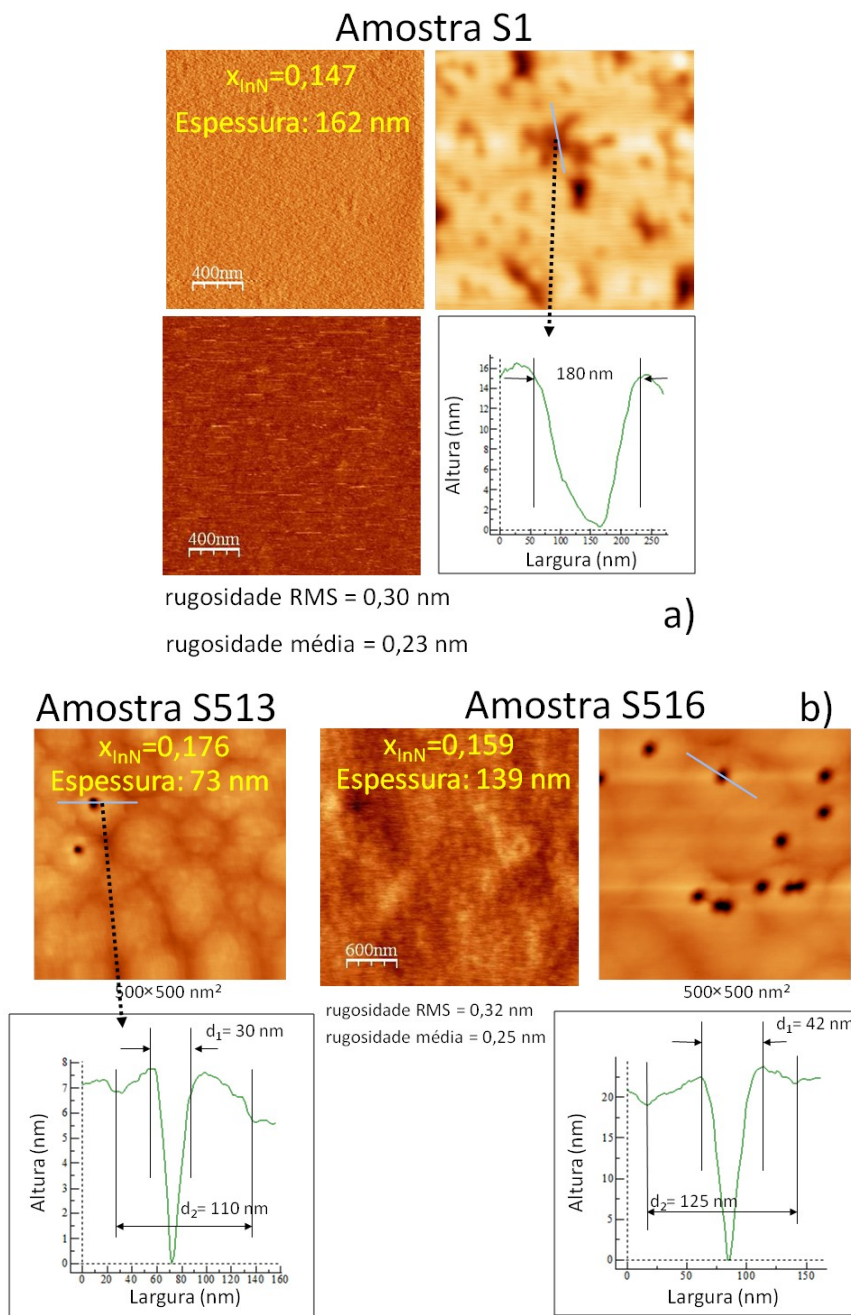


Figura V.24: Imagens de AFM das amostras S1, S516 e S513 a) e b). Mostram-se cortes ao longo de um vale na amostra S1, e as estruturas designadas por pits nas amostras S513 e S516, respectivamente. Incluem-se os perfis 2D desses mesmos cortes das estruturas mencionadas nos gráficos da altura em função da largura. As três amostras cujas imagens de AFM se representam correspondem a amostras com qualidade cristalina (medida com XRD) situada na primeira metade do histograma da figura V.23b. Os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras S1, S516 e S513 são pseudomórficos com o GaN da respectiva camada tampão. Incluem-se as frações molares e espessuras dos filmes ternários nas figuras.

V.4 Conclusão

Neste capítulo estudaram-se filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN.

Os filmes dos compostos ternários foram crescidos em três reatores diferentes: dois Aixtron e um Thomas Swan.

Concluiu-se, neste trabalho, que a incorporação do In no composto ternário de $Al_{1-x}In_xN$ é inversamente proporcional à temperatura de crescimento quando amostras diferentes são crescidas utilizando o mesmo conjunto de parâmetros de crescimento e condições específicas do reator.

Verificou-se que 74% dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ apresentam uma fração molar de InN obtida por difração de raios-X dentro do erro da mesma obtida via técnica de espectrometria de Rutherford e, em consonância com a técnica de análise de recuo elástico, ERDA. Usando a correção à lei de Vegard descrita na referência [Dar08a], a concordância entre as técnicas de XRD e de RBS sobe para os 86%. Considerando uma distribuição Gaussiana, 76% corresponde a uma probabilidade aproximada de dois desvios padrões, o que significa a impossibilidade de validar estatisticamente a correção à lei de Vegard para este material dentro da exatidão das técnicas utilizadas. Apesar das características anteriores validarem ou não a lei empírica de Vegard para este sistema, o estudo do estado de tensão efetuado em todas as amostras sugere a necessidade de recorrer a uma correção da mesma lei. São duas, as formas possíveis, que explicam o facto da intersecção das deformações paralela e perpendicular usando a fração molar de InN derivada via RBS não coincidir com a ausência de ambas as deformações ortogonais: a primeira traduz que, aplicando a correção à lei de Vegard para os parâmetros de rede relaxados do ternário $Al_{1-x}In_xN$ mas recorrendo à fração molar de InN obtida por RBS, a intersecção das respetivas curvas da deformação aproxima-se da ausência de deformação ($\varepsilon^{\parallel} \rightarrow 0$ e $\varepsilon^{\perp} \rightarrow 0$), como é expectável. A segunda possível causa, não explorada nesta tese, deve-se ao facto da possível presença de tensões hidrostáticas e uniaxiais.

Todavia, existem claramente amostras com discrepâncias significativas nas composições determinadas por RBS e XRD e exploraram-se hipotéticas causas que podem justificar a discrepância entre as frações de InN deduzidas pelas duas técnicas. Essas causas relacionam-se com o erro associado ao centro das *rocking curves*, variação de composição em profundidade e lateralmente e presença de impurezas e outros defeitos. Conclui-se que, o facto dos máximos de difração das *rocking curves* das amostras relaxadas serem mais largos, aumentando, por conseguinte, o erro do centro não justifica a discrepância entre as frações molares deduzidas

pelos técnicas de XRD e de RBS. Não foi encontrada nenhuma amostra em que a variação de composição em profundidade possa justificar a discrepância entre as técnicas de XRD e de RBS. Além disso, provou-se que a variação lateral de composição, em algumas das amostras cuja diferença na fração molar de InN derivada via técnica de XRD e de RBS excede o valor da incerteza da mesma quantidade obtida a partir da técnica de RBS não justifica, igualmente, a discrepância na fração molar de InN entre técnicas. Da mesma forma, não foi encontrada nenhuma relação entre a espessura dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ e a referida discrepância da composição deduzida entre ambas as técnicas. Relativamente às possíveis impurezas presentes nos filmes dos ternários tais como Si, C, H e O, não foram encontradas concentrações significativas dessas impurezas no interior do filme. No entanto, alguns filmes apresentam uma contaminação de superfície. Foi verificado que filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com reduzida fração molar de InN (estado de tensão tênsil) tendem a relaxar através do desenvolvimento e propagação de fissuras na superfície e que, para frações molares elevadas de InN (tensão compressiva), a relaxação tende a provocar uma maior rugosidade e formação de ilhas na superfície dos filmes.

Exploraram-se as propriedades estruturais, nomeadamente os defeitos, dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ e respetivas camadas tampão de GaN. Verificou-se uma relação linear entre algumas propriedades que descrevem a qualidade cristalina dos filmes ternários e respetivas camadas tampão de GaN. Nomeadamente, constatou-se linearidade nas larguras a meia altura das medidas de *rocking curves* do $Al_{1-x}In_xN$ e do GaN e uma tendência menos acentuada em varrimentos azimutais que estão relacionadas com a densidade de deslocações em parafuso (inclinação entre cristalites) e densidade de deslocações em cunha (rotação entre cristalites), respetivamente, dos filmes ternários de $Al_{1-x}In_xN$ e respetivas camadas tampão de GaN. Relacionado com o primeiro, verificou-se igualmente uma tendência linear entre o comprimento de coerência lateral do $Al_{1-x}In_xN$ e do GaN sobre o qual o filme ternário foi crescido. Além disso, observou-se uma tendência para uma relação linear entre as densidades de deslocações em cunha do filme ternário e da camada tampão. Apesar da linearidade verificada entre o filme do composto e a camada tampão de GaN nas grandezas físicas anteriormente referidas, não foi observada nenhuma correlação entre a tensão heterógena de ambos os materiais. O estudo das FWHM e das componentes a_3 que definem uma função Pseudo-Voigt e descrevem as várias medidas de raios-X permitiu elaborar um histograma através do qual se tenta evidenciar os melhores e piores filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em termos da sua qualidade cristalina. Nos filmes com as piores qualidades cristalinas foi possível identificar algumas amostras, cuja fração molar de InN derivada via XRD se encontra dentro da incerteza da fração molar obtida por RBS. Por

consequente, nestas amostras não foi encontrada nenhuma relação entre Δx_{InN} e a qualidade cristalina dos filmes ternários. Os filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ com a melhor qualidade cristalina foram crescidos sobre camadas tampão de GaN com características “especiais”; nomeadamente sobre uma camada tampão de GaN crescida pela empresa Lumilog, ou através do recurso ao método de crescimento designado por ELOG, ou, ainda, usando GaN relaxado.

Foi observado que filmes pseudomórficos de $Al_{1-x}In_xN$ tendem a ter rugosidades inferiores quando comparados com filmes relaxados. O motivo pode estar relacionado com o facto da maioria dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ pseudomórficos com a respetiva camada tampão de GaN possuírem uma fração molar de InN próxima da condição de compatibilidade de redes.

Explorando o efeito que os defeitos estruturais provocam nos parâmetros matemáticos que descrevem as curvas de difração das várias amostras, além de se descreverem os defeitos presentes em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e respetivas camadas tampão, procurou-se entender se existe alguma relação entre a discrepância na fração molar de InN medida por XRD e por RBS e a densidade de defeitos presente nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$. No entanto, não foi encontrada nenhuma correlação. Uma das características que enaltece a utilidade de um estudo comparativo dos defeitos entre filme e substrato, além da descrição das propriedades estruturais de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$, é a observação das deslocações que existem nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ que se iniciam na interface entre a camada tampão de GaN e o substrato de safira-c. Além disso, não se observou a criação de novas deslocações no filme ternário. Esta característica é igualmente comum em outros compostos de nitretos semicondutores tais como o InGaN e o AlGaIn [Tap11,Che01].

Capítulo VI

Estudo de filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas tampão de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ ($0,69 < y < 1$) e substratos de safira-c

VI.1 Objetivo

Foi referido no capítulo I, que o crescimento de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ aumenta o número de condições de compatibilidade de rede do filme fino em relação àquela verificada se o filme fosse crescido sobre uma camada tampão de GaN. Torna-se, assim, essencial estudar e explorar as propriedades estruturais e morfológicas de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ com diferentes frações molares de GaN.

VI.2 Resumo

Neste capítulo descreve-se o estudo da composição, estrutura e propriedades morfológicas de quatro filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos simultaneamente em camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$, de fração molar de GaN com $y=1$, $y=0,93$, $y=0,86$ e $y=0,69$. O crescimento dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ foi realizado usando a técnica MOCVD descrita, sucintamente, no capítulo II. Foi escolhido a fração molar nominal de InN de $\approx 16\%$ de forma a obterem-se filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com parâmetros de rede próximos da condição de compatibilidade de rede, com as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ com frações molares intermédias, tênsil para o crescimento sobre a camada de GaN e compressivo para o crescimento do filme de $Al_{1-x}In_xN$ sobre a camada tampão com menor fração molar de GaN. O único filme de $Al_{1-x}In_xN$ que mostra um crescimento pseudomórfico é o filme crescido sobre a camada tampão de GaN. Para além de ser pseudomórfico, este filme de $Al_{1-x}In_xN$ mostra também qualidade superior das suas propriedades estruturais: menor rugosidade de superfície e, ainda, menor densidade de *pits*. A rugosidade do filme e a densidade de *pits* do filme de $Al_{1-x}In_xN$, tendem a aumentar com a diminuição da fração molar de GaN da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ onde estes foram crescidos. Este aumento da rugosidade e da densidade de *pits* é atribuído à rugosidade das próprias camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. A qualidade cristalina macroscópica das camadas tampão dos ternários é homogénea. Ao invés, a qualidade dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ varia significativamente ao longo das *wafers*. Os resultados obtidos indicam que as qualidades estruturais e morfológicas das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ não só influenciam a estrutura e morfologia dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, assim como os seus estados de tensão, homogeneidade e pureza de fase.

Irà mostrar-se que é possível o crescimento de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$, com boa qualidade cristalina, crescidos sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$; todavia, é necessário melhorar-se a qualidade e morfologia destas últimas. As propriedades das camadas tampão influenciam

significativamente o processo de crescimento, e, conseqüentemente, a qualidade dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$.

VI.3 Resultados e discussão

VI.3.1 Análise da composição

A análise das composições das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e filmes de $Al_{1-x}In_xN$ foi feita usando as técnicas de XRD e RBS.

Os parâmetros de rede a e c do $Al_{1-y}Ga_yN$ foram determinados usando o método de Bond [Her02] (ver capítulo III). Foram adquiridas *rocking curves*, RC , dos planos assimétricos ($10\bar{1}4$) e simétricos (0004). Os parâmetros de rede dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ foram determinados a partir dos mapas do espaço recíproco obtidos em torno da reflexão ($10\bar{1}5$) das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e filmes de $Al_{1-x}In_xN$. A composição dos ternários foi extrapolada usando a lei de Vegard [Veg21].

Os valores usados dos parâmetros de rede relaxados (a_0 e c_0) dos binários AlN, GaN e InN e respectivos coeficientes de rigidez são listados na tabela I.1 (página 7).

Os mapas do espaço recíproco (RSM) das quatro amostras são apresentados na figura VI.1. Daqui tira-se informação sobre os parâmetros de rede, composição e estado de tensão dos filmes.

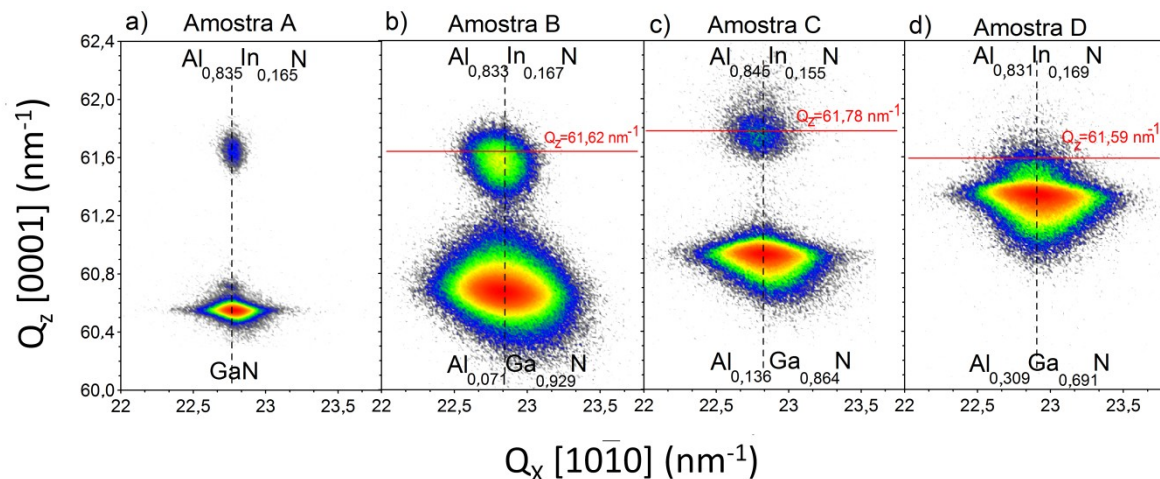


Figura VI.1: Mapas do espaço recíproco em torno da reflexão ($10\bar{1}5$) da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e do filme $Al_{1-x}In_xN$ das quatro amostras estudadas. As linhas encarnadas representadas nas figuras b) a d) mostram as coordenadas Q_z calculadas a partir da fração molar de In nos filmes B a D caso esses filmes tivessem o mesmo parâmetro de rede “a” do filme A.

Os valores determinados dos parâmetros de rede das camadas tampão e respectivas composições encontram-se sumariados na tabela VI.1.

Amostra #	Camada tampão	Parâmetro de rede a (Å)	Parâmetro de rede c (Å)	y_{GaN} (XRD)
A	GaN/safira	3,185±0,001	5,189±0,001	1
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	3,177±0,001	5,177±0,001	0,929
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	3,178±0,002	5,158±0,001	0,864
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	3,166±0,002	5,121±0,002	0,691
Amostra #	Filme	Parâmetro de rede a (Å)	Parâmetro de rede c (Å)	x_{InN} (XRD)
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	3,186±0,001	5,096±0,001	0,165
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	3,180±0,003	5,102±0,001	0,167
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	3,184±0,002	5,086±0,001	0,155
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	3,172±0,005	5,112±0,005	0,169

Tabela VI.1: Parâmetros de rede medidos das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e frações molares de GaN (y_{GaN}) da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ e de InN (x_{InN}) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ derivados a partir da técnica de XRD.

A tabela VI.2 sumaria os parâmetros de rede a e c dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ obtidos a partir de ajustes horizontais e verticais a cortes ao longo dos RSM da figura VI.1. As incertezas nos parâmetros de rede, fornecidas na tabela VI.2, foram obtidas adicionando em quadratura o erro nos parâmetros de rede da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ derivado a partir do método de Bond, e, a incerteza na determinação do máximo de difração do filme de $Al_{1-x}In_xN$ a partir dos RSM ($10\bar{1}5$). Esta última incerteza constitui a maior contribuição para a incerteza total. A incerteza nos parâmetros de rede do filme D ($Al_{0,831}In_{0,169}N$) é muito maior do que as incertezas nos outros filmes devido à sobreposição parcial dos máximos de difração de Bragg da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ e do filme de $Al_{1-x}In_xN$. As equações usadas na derivação dos parâmetros de rede, a partir dos RSM, encontram-se descritas no capítulo III (Eq III.24a e Eq III.24b). Na tabela VI.2 sumariam-se ainda os estados de tensão dos materiais.

Amostra #	Camada tampão	a_0 (Å)	c_0 (Å)	ϵ^{\parallel} (%)	ϵ^{\perp} (%)	Tensão		
A	GaN	3,1896	5,1855	-0,144	0,067	compressiva		
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	3,1840	5,1709	-0,220	0,116	compressiva		
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	3,1789	5,1575	-0,031	0,000	compressiva		
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	3,1653	5,1219	0,032	-0,020	tênsil		
Amostra #	Filme	a_0 (Å)	c_0 (Å)	ϵ^{\parallel} (%)	ϵ^{\perp} (%)	Tensão	x_{InN} (CR)	x_{InN} (RBS)
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	3,1810	5,0990	0,157	-0,059	tênsil	0,173	0,160±0,006
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	3,1822	5,1009	-0,063	0,020	compressiva	0,154	0,186±0,019
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	3,1770	5,0920	0,220	-0,118	tênsil	0,157	0,148±0,011
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	3,1829	5,1019	-0,346	0,196	compressiva	0,130	0,169±0,005

Tabela VI.2: Parâmetros de rede relaxados, a_0 e c_0 , fração molar de InN da condição de compatibilidade de rede (CR) com o correspondente ternário de $Al_{1-y}Ga_yN$; deformações paralela e perpendicular, ϵ^{\parallel} , ϵ^{\perp} , respetivamente; fração molar de InN obtida usando a técnica de RBS.

A partir dos valores do estado de tensão das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, verifica-se que estas se encontram quase relaxadas, e que o parâmetro de rede a diminui à medida que diminui a fração molar de GaN (tabela VI.1). Mostra-se, igualmente, na tabela V.2, a fração molar de InN derivada a partir da técnica de RBS.

De seguida, para cada camada tampão, determinou-se a composição necessária para se obter a condição de compatibilidade de rede dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, x_{InN} (CR). Essa condição é obtida usando o parâmetro de rede a do $Al_{1-y}Ga_yN$ e a lei de Vegard, tal como efetuado no capítulo V. Resulta em $x = 0,173$ (filme A), $0,154$ (filme B), $0,157$ (filme C), $0,130$ (filme D) para $y = 1$ (camada A), $0,929$ (camada B), $0,864$ (camada C) e $0,691$ (camada D), respetivamente. De forma a obter-se a condição de compatibilidade de rede para as duas composições intermédias de $Al_{1-y}Ga_yN$ (camadas B e C), a fração molar nominal de InN usado no crescimento simultâneo dos filmes foi de $x \approx 16\%$.

A composição dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das quatro amostras de $Al_{1-x}In_xN/Al_{1-y}Ga_yN$ foi determinada a partir dos RSM ($10\bar{1}5$) representados na figura VI.1. O aumento, na figura VI.1a para figura VI.1d, de Q_z da reflexão ($10\bar{1}5$) correspondente ao centro da mancha do $Al_{1-y}Ga_yN$, mostra que o parâmetro de rede c do $Al_{1-y}Ga_yN$ diminui (de acordo com a Eq. III.24b).

Apesar do crescimento dos filmes ter sido efetuado simultaneamente, as composições dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ derivadas a partir dos respetivos mapas do espaço recíproco e resumidas na tabela VI.1 e figura VI.1 mostram que a fração molar de InN é diferente nos quatro filmes. As linhas encarnadas ilustradas nas figuras VI.1b a VI.1d mostram o valor das coordenadas Q_z do espaço

recíproco, calculado a partir da fração molar de InN obtida, caso os filmes B, C e D tivessem o mesmo parâmetro de rede a do filme A.

A temperatura de crescimento tem um efeito significativo na incorporação de InN nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$. A partir de [Lor06,Lor08b] e a figura V.2 concluiu-se que a incorporação de InN nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ varia proporcionalmente com um declive negativo com o aumento da temperatura de crescimento. Portanto, é possível que as pequenas diferenças encontradas na composição dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ possam ser devidas a diferentes contatos térmicos das quatro camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ causadas por variações na sua espessura ou mesmo diferentes estados de flexão dos substratos. O fluxo de gases durante o crescimento pode, igualmente, ser perturbado nas extremidades situadas entre as quatro *wafers* analisadas, podendo, assim, contribuir para o gradiente lateral de composição observado nas amostras. O gradiente lateral de composição será demonstrado neste capítulo. De qualquer forma, as composições obtidas encontram-se próximas do valor pretendido para o crescimento (16%).

Foram realizadas medidas de RBS usando iões He^+ com energia de 1,2 MeV das amostras A ($Al_{0,835}In_{0,165}N/GaN$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N/Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,845}In_{0,155}N/Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,831}In_{0,169}N/Al_{0,309}Ga_{0,691}N$). Pode constatar-se que, usando feixes de He^+ com energia de 1,2 MeV, é possível identificar claramente os sinais do In e do Al do filme de $Al_{1-x}In_xN$. Assim, é possível usar a análise manual descrita no capítulo IV. Os resultados da composição obtida a partir dos ajustes dos espectros de RBS, representados na figura VI.2 pelas linhas a cheio e pela análise manual confirmam a fração molar de InN derivada via XRD. Representam-se com linhas a cheio as simulações dos espectros de RBS recorrendo ao código NDF [Bar97].

Além das elevadas incertezas sumariadas na tabela VI.2 e inscritas na figura, há que considerar que a composição não é completamente homogénea em profundidade, principalmente nas amostras C e D, i. e., os filmes de $Al_{0,845}In_{0,155}N$ e de $Al_{0,831}In_{0,169}N$ crescidos sobre as camadas de $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$ e de $Al_{0,309}Ga_{0,691}N$, respetivamente. Nestas amostras, a falta de homogeneidade da composição em profundidade é verificada no comportamento do sinal do In que aumenta o seu rendimento para menores energias. Na figura VI.2b amplia-se o sinal do In dos espectros da figura VI.2a com o objetivo de mostrar as variações de composição em profundidade, nomeadamente dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre os ternários $Al_{1-y}Ga_yN$.

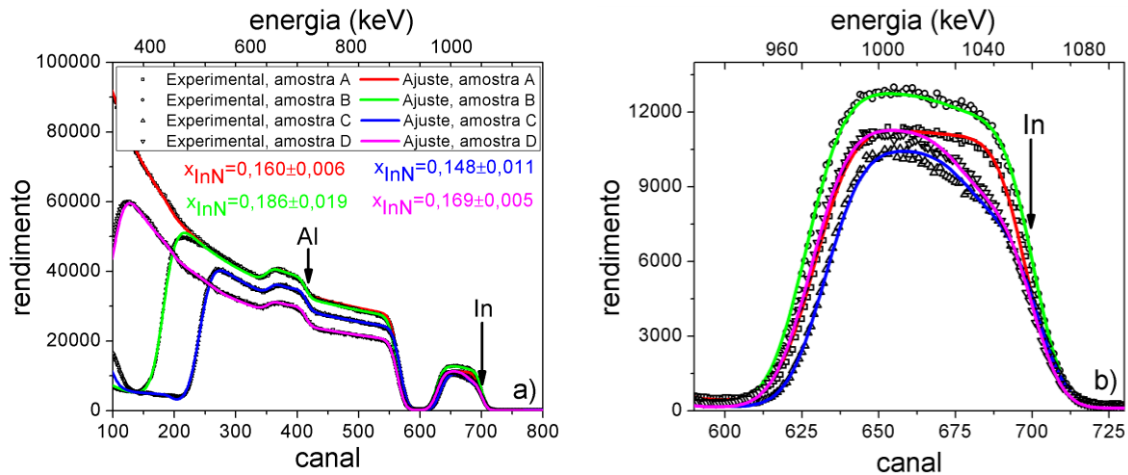


Figura VI.2: a) Sobreposição dos espectros de RBS usando iões He^+ com energia de 1,2 MeV das amostras A ($Al_{0,835}In_{0,165}N/GaN$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N/Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,845}In_{0,155}N/Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,831}In_{0,169}N/Al_{0,309}Ga_{0,691}N$). b) Ampliação do sinal do In dos espectros representados em a).

Análise da variação da composição em profundidade das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$

Antes de se apresentar o estudo da variação da composição dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ deve referir-se que o estudo individual das camadas tampão $Al_{1-y}Ga_yN$ tem meramente carácter indicativo.

A figura VI.3a mostra os espectros *random* da camada B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) adquirido em três regiões diferentes da amostra. Essas posições correspondem ao centro da *wafers*, metade do raio e à extremidade da *wafers*. Os espectros *random* medidos nas três regiões da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ não se sobrepõem completamente (figura VI.3a) evidenciando que a composição da camada varia ligeiramente em profundidade e, mesmo lateralmente.

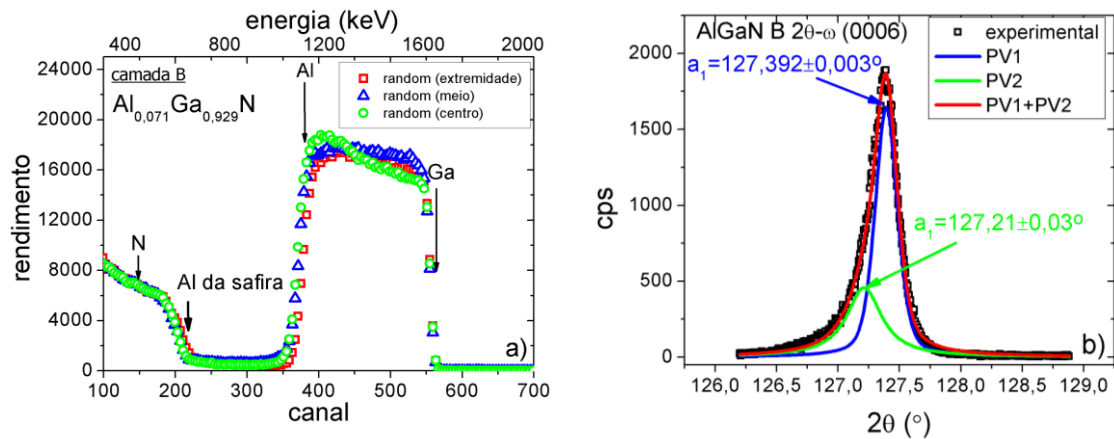


Figura VI.3: Espectros random adquiridos usando iões He^+ como partículas incidentes e uma energia do feixe incidente de 2 MeV da camada B e do filme B. Os espectros foram adquiridos em três posições da amostra: centro da wafer, meio do pedaço da amostra e extremidade da wafer. b) Varrimento angular $2\theta-\omega$ da reflexão (0006) do $Al_{1-y}Ga_yN$ camada tampão B mostrando a assimetria do pico. a_1 corresponde ao valor ajustado do centro do Pseudo-Voigt (PV).

Na figura VI.3b mostra-se um varrimento angular $2\theta-\omega$ (0006) do $Al_{1-y}Ga_yN$ da camada tampão B. O motivo da apresentação desta reflexão deve-se ao facto de ser a reflexão simétrica mais sensível a variações de composição, ou seja, a separação angular em 2θ de duas composições diferentes é maior na reflexão (0006) comparando com as reflexões (0002) e (0004). Apesar da difração de raios-X ser sensível a variações de composições em profundidade, não se sabe exatamente de onde vem o sinal difratado. Verifica-se que para as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ os máximos das medidas $2\theta-\omega$ da reflexão (0006) são assimétricos. Essa assimetria pode ser atribuída a uma variação de composição e/ou estados de tensão. No entanto, as variações na assimetria dos referidos máximos podem ser influenciadas pela variação de composição e/ou estados de tensão em profundidade, já que, essa variação é acentuada, pelo menos na camada tampão B. Verifica-se que existe uma zona da amostra com um maior volume (centroide mais intenso) com determinada composição de $Al_{1-y}Ga_yN$ (posição central do pico mostrado na figura VI.3b ajustada com uma Pseudo-Voigt (PV1)) e uma outra região (centroide menos intenso), com uma fração molar superior de GaN, cujo máximo é ajustado com a Pseudo-Voigt (PV2)). Esta segunda região com outra fração molar de GaN pode ser demonstrada pela posição do 2º máximo presente nas figuras e centrado em menores 2θ , como se pode constatar pelo menor valor de a_1 , que corresponde ao centro da curva ajustada (maiores parâmetros de rede c). No entanto, a diferença entre ambos os picos é de apenas 0,2% no parâmetro de rede c . Assim, como será demonstrado na secção seguinte, os parâmetros de rede a das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$

permanecem aproximadamente constantes ao longo das *wafers*, o que significa que existem duas frações molares de GaN diferindo por apenas 0,2%. Este valor é muito inferior ao verificado a partir da técnica de feixe de iões para a camada tampão B que é de aproximadamente 8%.

O espectro de RBS experimental do filme de $Al_{0,835}In_{0,165}N$ crescido sobre a camada de GaN (filme A), assim como o seu ajuste, é representado na figura VI.4a. Os dados experimentais são satisfatoriamente ajustados recorrendo apenas a uma camada de $Al_{1-x}In_xN$, e, conseqüentemente parece existir apenas uma fração molar de InN em profundidade. Os ajustes dos espectros de RBS das amostras B ($Al_{0,833}In_{0,167}N/Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,845}In_{0,155}N/Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,831}In_{0,169}N/Al_{0,309}Ga_{0,691}N$) representam-se nas figuras VI.4b, VI.4c e VI.4d, respetivamente. Na figura VI.4c₁ destaca-se o ajuste do espectro de RBS da camada tampão C usando apenas uma camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ crescida sobre safira (0001). Verificou-se que foi crescida uma pequena camada de AlN com aproximadamente 40 nm imediatamente antes do crescimento da camada tampão C de $Al_{1-y}Ga_yN$. O crescimento dessa camada, provavelmente, tem como objetivo a diminuição de defeitos estruturais oriundos da grande diferença de parâmetros de rede entre a safira e a camada tampão.

Verifica-se a partir das simulações dos espectros de RBS, um gradiente de composição em profundidade nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Como foi referido, a fração molar de GaN aumenta 8% em profundidade na camada tampão B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) e, se se simular o espectro da camada tampão C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) com duas camadas, obtém-se uma variação de $\approx 2\%$. Relativamente à camada tampão D ($Al_{0,309}Ga_{0,691}N$), constata-se um aumento na composição em profundidade de 3%.

Relativamente às espessuras dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidas sobre as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ verifica-se que estes parecem desdobrar-se em duas camadas com espessuras aproximadamente equivalentes nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre os ternários $Al_{1-y}Ga_yN$ (≈ 45 nm para a camada superficial e ≈ 66 nm para a camada mais profunda). A partir dos ajustes dos espectros de RBS foi obtida uma variação máxima de 4% na fração molar de InN em profundidade para os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas dos ternários de $Al_{1-y}Ga_yN$ e não foi detetada, dentro da resolução da técnica de RBS, um gradiente de composição no filme crescido sobre a camada de GaN.

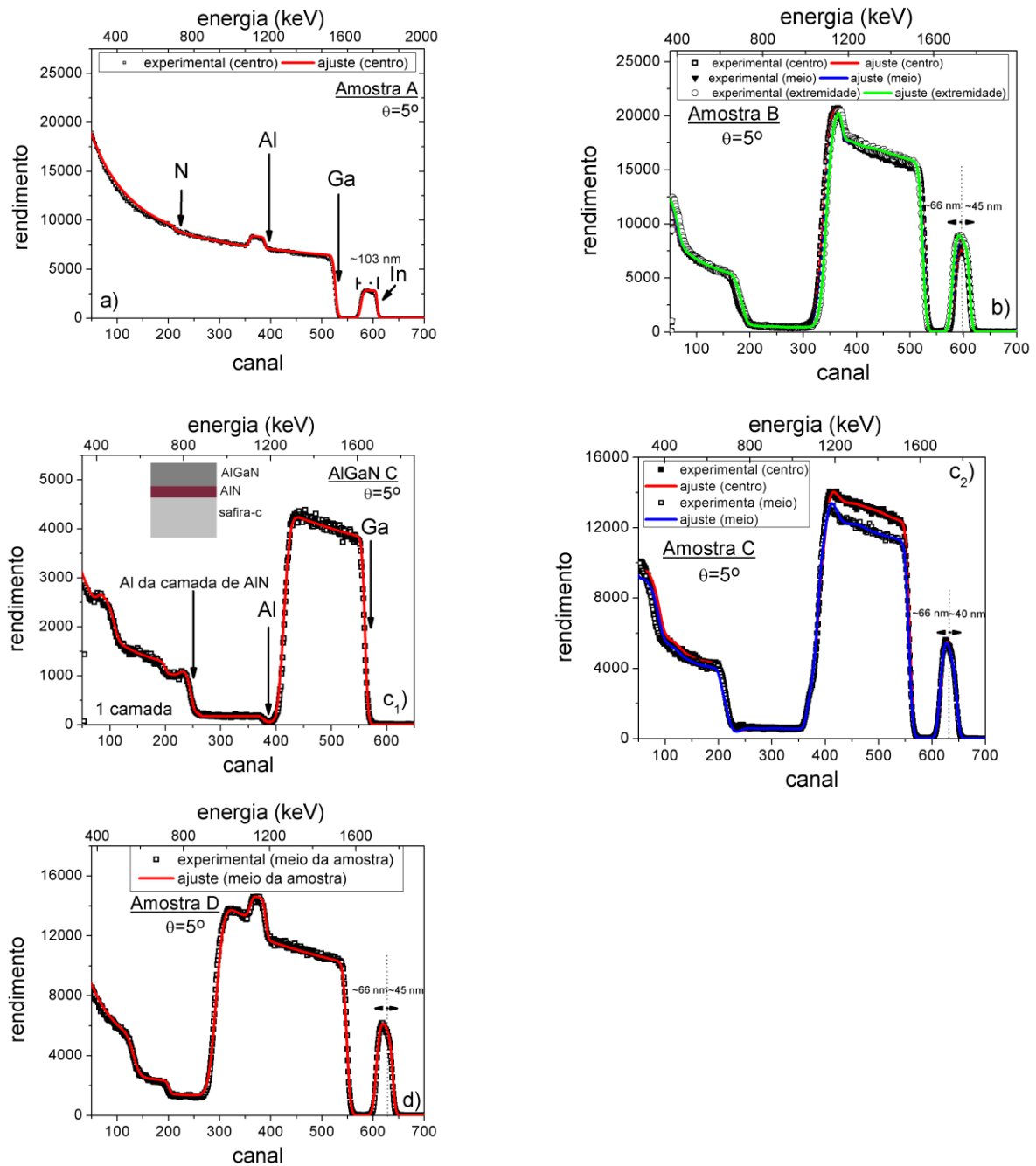


Figura VI.4: Espectros experimentais obtidos para uma inclinação de 5° e respectivas simulações usando o programa NDF das amostras A ($Al_{0,835}In_{0,165}N/GaN$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N/Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,845}In_{0,155}N/Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,831}In_{0,169}N/Al_{0,309}Ga_{0,691}N$). A energia das partículas He^+ incidentes é de 2,0 MeV.

Assim, pode concluir-se da análise da composição das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ que a composição dos primeiros varia pouco lateralmente mas varia, em alguns casos, significativamente em profundidade. Relativamente aos segundos, verifica-se que o filme de

$Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a camada tampão de GaN apresenta uniformidade de composição em profundidade. No entanto, a análise de regiões diferentes da *wafers* mostra que a variação lateral da fração molar de InN chega aos 2,5% como será demonstrado em baixo e já anteriormente demonstrado no capítulo V (figura V.8a, página 125). No caso dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre os ternários $Al_{1-y}Ga_yN$ mostrou-se uma variação máxima de composição em profundidade de 4%. Além disso, verificou-se que os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre $Al_{1-y}Ga_yN$ podem ser simulados usando duas camadas com espessuras diferentes (mais espessas para maiores profundidades), podendo inferir-se que a maior fração molar de InN assenta sobre a camada mais espessa localizada a maiores profundidades (figuras VI.4b, VI.4c₂ e VI.4d).

VI.3.2 Qualidade cristalina

Os rendimentos mínimos para a direção de crescimento ($<0001>$) foram determinados, em todas as amostras, numa região de profundidade próxima da superfície e os valores obtidos para o Ga das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ varia entre 2 e 2,5% (o exemplo da camada B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) está representado na figura VI.5a). Verifica-se que, a qualidade cristalina, além de ser lateralmente homogênea, é muito boa. O mesmo comportamento pode ser observado nas outras duas camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$.

Na figura VI.5b mostra-se o espectro *random* e alinhando segundo o eixo $<0001>$ do filme B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) crescido sobre a camada tampão B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) em três posições distintas da amostra (extremidade da *wafers*, meio e centro da amostra, respetivamente).

Na figura VI.5c mostra-se o espectro *random* e alinhado obtido segundo o eixo $<\bar{2}113>$ da camada B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$). Na figura VI.5d representam-se os espectros equivalentes após o crescimento do filme de $Al_{1-x}In_xN$. Para a direção inclinada paralela ao eixo $<\bar{2}113>$, o χ_{\min} (Ga) da camada de GaN é de 2,7% e, para o caso das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ varia entre os 6% e os 8%. Contrariamente ao constatado nas camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, no caso do filme de $Al_{1-x}In_xN$, o rendimento mínimo para a direção $<0001>$ é uma função fortemente dependente da posição na amostra (ver a figura VI.5b).

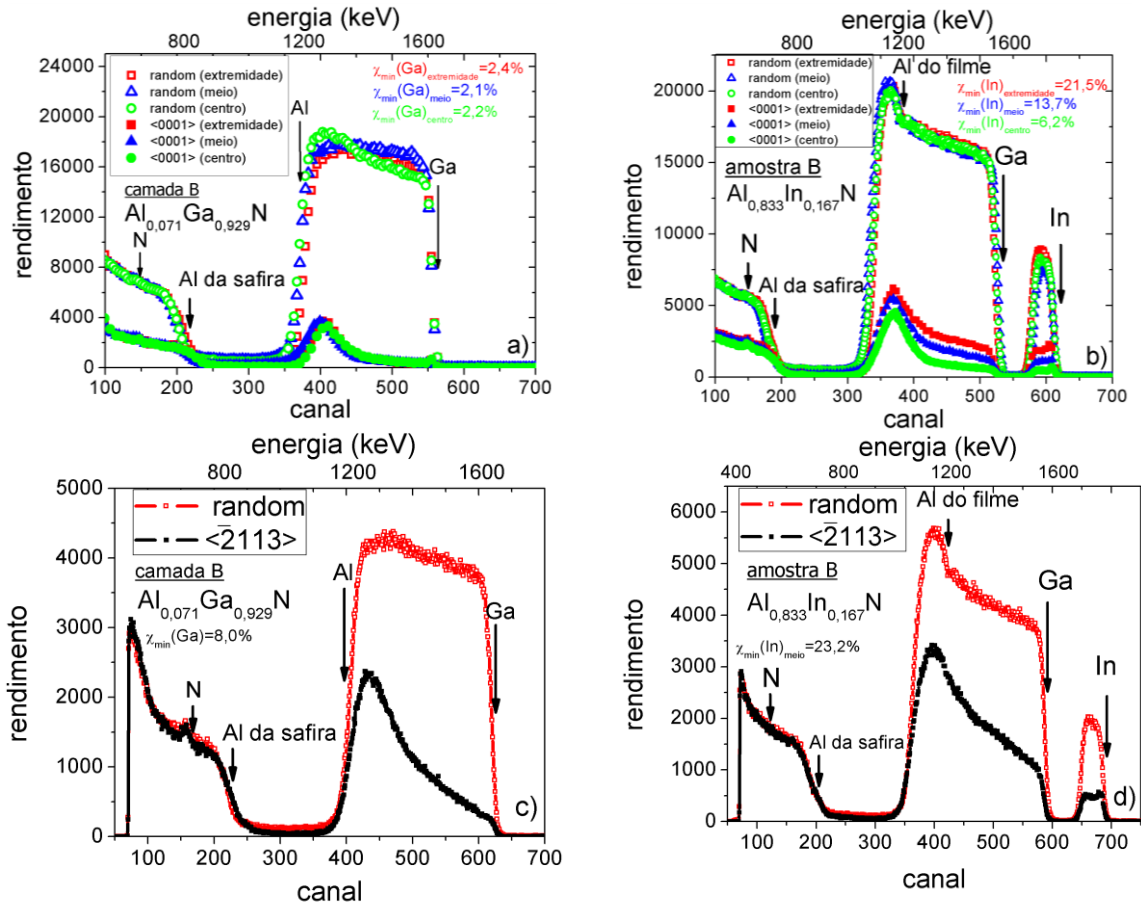


Figura VI.5: Espectros random e alinhado segundo o eixo $\langle 0001 \rangle$ a) e b), e $\langle \bar{2}113 \rangle$ c) e d), respectivamente, adquiridos usando iões He^+ como partículas incidentes e uma energia do feixe incidente de 2 MeV da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$ e do filme de $Al_{1-x}In_xN$. Os espectros em a) e b) foram adquiridos em três posições da amostra: centro da wafer, meio do pedaço da amostra e extremidade da wafer. Os rendimentos mínimos do Ga e do In, obtidos nas três posições medidas encontram-se discriminados no interior das figuras.

Na tabela VI.3 sumarizam-se os χ_{\min} (Ga) para a direção de crescimento, $\langle 0001 \rangle$, e para o eixo $\langle \bar{2}113 \rangle$. No caso da direção de crescimento, pode constatar-se que o χ_{\min} (Ga) para a camada de GaN é de 1,7% e de 2,1% a 2,9% para as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$.

Verifica-se que o rendimento mínimo do In aumenta na direção do extremo da wafer. O mesmo comportamento é observado para a amostra D ($Al_{0,831}In_{0,169}N$), enquanto que, no caso da amostra C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$), o rendimento mínimo do In para a direção de crescimento, diminui ligeiramente em direção à extremidade da amostra (χ_{\min} (In, centro) = 11,6%; χ_{\min} (In, extremidade) = 10,4%, tabela VI.3).

Amostra #	Camada tampão	χ_{min} (Ga) <0001> (%)	χ_{min} (Ga) < $\bar{2}113$ > (%)
A	GaN	1,7±0,1 (m)	2,7±0,1 (m)
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	(2,2 (c) ; 2,1 (m) ; 2,4 (e)) ±0,2	8,0±0,1 (m)
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	2,9±0,1(m)	6,1±0,1 (m)
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	2,4±0,1 (m)	5,6±0,1 (m)
Amostra #	Filme	χ_{min} (In) <0001> (%)	χ_{min} (In) < $\bar{2}113$ > (%)
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	(4,5 (c) ; 4,4 (m) ; 4,5 (e)) ±0,2	8,2±0,2 (m)
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	(6,2 (c) ; 13,7 (m) ; 21,5 (e))±0,2	23,2±0,4 (m)
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	(11,6 (c) ; 10,4 (m))±0,2	30,5±0,5 (m)
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	(9,7 (c) ; 10,2 (m) ; 15,1 (e))±0,1	37,2±0,5 (m)

Tabela VI.3: Rendimentos mínimos, χ_{min} do Ga e do In, obtidos para as direções de crescimento, i. e., <0001>, e eixo < $\bar{2}113$ >. As janelas usadas na determinação dos rendimentos mínimos começam imediatamente a seguir ao pico de superfície do Ga e do In nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, respetivamente, e abrangem até 10 a 15 canais para menores energias. De acordo com a calibração canal-energia, essa gama de canais corresponde a espessuras compreendidas entre os 10 e os 20 nm. A letras (c), (m) e (e) indicam as posições medidas na amostra, ou seja, centro da wafer, meio da amostra física e extremidade da wafer, respetivamente.

Os rendimentos mínimos dos eixos <0001> e < $\bar{2}113$ > dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ variam entre os $\approx 6\%$ e $\approx 22\%$ e os $\approx 23\%$ e $\approx 37\%$, respetivamente. Estes valores revelam ainda uma boa qualidade cristalina tendo em conta que se trata de um ternário. No entanto, verifica-se que é pior do que a qualidade cristalina das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Além disso, os melhores valores ($\approx 4\%$) do rendimento mínimo do In e para o eixo central <0001>, obtidos ao longo da amostra, verificaram-se no caso do filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a camada de GaN.

O aumento do rendimento mínimo do In mostra uma maior fração de átomos de In deslocados da sua posição substitucional na rede cristalina. Assim, os maiores valores de rendimentos mínimos obtidos nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas dos ternários $Al_{1-y}Ga_yN$, sugerem que os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ contêm uma maior densidade de defeitos pontuais, e/ou um maior grau de separação de fase tal como possíveis processos de aglomeração de In e/ou uma maior interação

do In com defeitos. Esta situação conduz a um deslocamento das suas posições substitucionais na rede. No entanto, relativamente ao Al, a informação precedente não pode ser extraída uma vez que o comportamento do sinal do Ga da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ debaixo do sinal do Al é difícil de subtrair no caso de um espetro alinhado, assim, não é possível determinar-se o rendimento mínimo do Al do filme de $Al_{1-x}In_xN$.

De forma a estudar-se com mais profundidade a homogeneidade nas amostras, efetuou-se uma análise de *RC* ao longo das amostras A ($Al_{0,835}In_{0,165}N/GaN$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N/Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) e C ($Al_{0,845}In_{0,155}N/Al_{0,136}Ga_{0,864}N$). Para tal, usou-se o método de Bond aplicado a vários pontos ao longo da amostra. Foram medidas as reflexões assimétrica, ($10\bar{1}4$), e simétrica, (0004). Devido à sobreposição das *RCs* do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e da camada correspondente de $Al_{1-y}Ga_yN$, não foi possível efetuar esta análise na amostra D. A figura VI.6 ilustra a evolução da fração molar medida de GaN/InN (figura VI.6a e VI.6c) e a largura a meia altura (FWHM) das *RC* (figura VI.6b e VI.6d) ao longo da *wafers* da camada B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) e do filme B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$), respetivamente. Relativamente à camada de $Al_{1-y}Ga_yN$, a fração molar de GaN e a FWHM das reflexões assimétrica e simétrica aumentam ligeiramente em direção à extremidade da *wafers*. É constatado o mesmo comportamento no caso dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, ou seja, ambas as frações molares de InN e as FWHM das *RC* aumentam em direção à extremidade da amostra o que indica deterioração da qualidade do filme no sentido da extremidade da amostra. Esta deterioração da qualidade cristalina do filme pode estar correlacionada com o aumento da fração molar de InN. O aumento da fração molar de InN sugere que a temperatura de crescimento tenha sido menor perto da extremidade da amostra. Tal situação conduz, muitas vezes, a qualidades cristalinas inferiores para o caso dos materiais compostos à base de nitretos do grupo III. De facto, uma variação de $\approx 16\%$ para $\approx 17\%$ na fração molar de InN corresponde a uma variação na temperatura de crescimento da ordem dos $6^\circ C$ [Lor10a]. Além disso, uma maior concentração de InN aumenta a probabilidade de separação de fase e da criação de aglomerados de In.

Refira-se ainda que as restantes camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e de GaN, assim como os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ mostram um comportamento semelhante.

Os valores médios das FWHM das *RC*, assim como os seus desvios padrão sumariam-se na tabela VI.4.

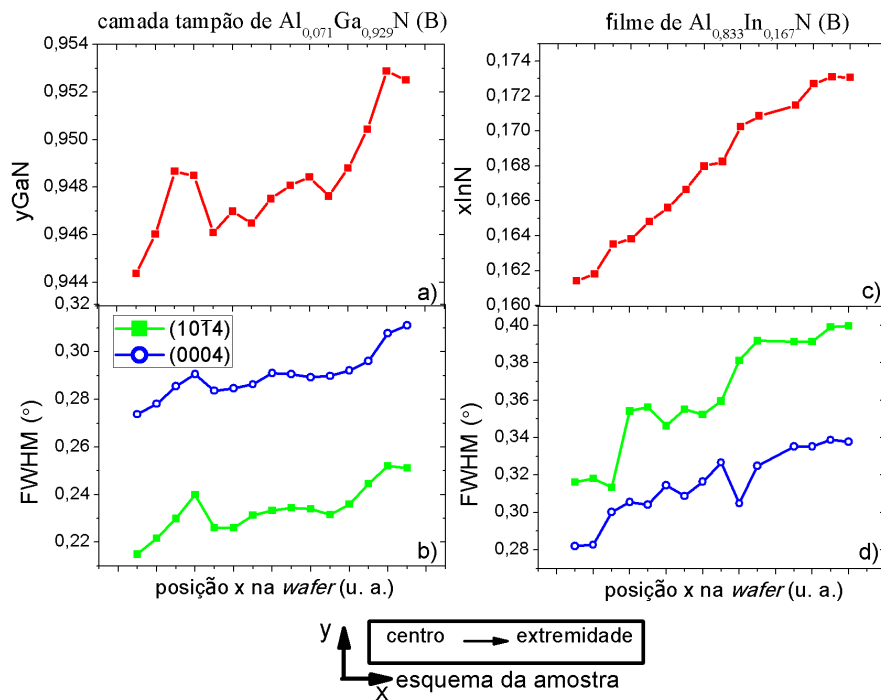


Figura VI.6: Evolução das frações molares de GaN/InN (a,c) e das FWHM das RC (b,d) ao longo das wafers da camada tampão de $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$ e filme de $Al_{0,833}In_{0,167}N$.

Usando o programa de simulação de medidas de raios-X Leptos V.4, simularam-se as reflexões $(10\bar{1}4)$ e (0004) de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$ [Pie04, Lep06]. Usou-se como parâmetros de entrada no programa de simulação a espessura nominal do filme (110 nm) e a composição dos ternários derivados a partir do método de Bond para as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, e, dos RSM, para os filmes de $Al_{1-x}In_xN$. Verifica-se, que o alargamento intrínseco das RC e a influência da composição podem ser desprezados face aos valores medidos (vide tabela VI.4). Assim, o alargamento das RC é principalmente originado por defeitos estruturais (provavelmente, serão maioritariamente deslocações que percorrem toda a camada tampão e terminam na superfície da amostra) e baixos comprimentos de coerência paralelo e/ou vertical e/ou heterogeneidades na composição.

Amostra #	Camada tampão	(10 $\bar{1}4$) FWHM		(0004) FWHM	
		Experimental / teórico (°)		Experimental / teórico (°)	
A	GaN	0,065±0,002	0,0164	0,089±0,007	0,0216
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	0,234±0,010	0,0164	0,290±0,001	0,0215
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	0,191±0,008	0,0164	0,224±0,010	0,0215
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	0,227±0,007	0,0164	0,283±0,013	0,0213
Amostra #	Filme	(10 $\bar{1}4$) FWHM experimental / teórico (°)		(0004) FWHM experimental / teórico (°)	
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	0,255±0,007	0,0679	0,182±0,005	0,0457
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	0,357±0,030	0,0680	0,312±0,018	0,0458
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	0,372±0,015	0,0678	0,352±0,013	0,0457
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	----	0,0680	----	0,0459

Tabela VI.4: Larguras a meia altura (FWHM) experimentais e teóricas das reflexões (10 $\bar{1}4$) e (0004) obtidas as camadas GaN, $Al_{1-y}Ga_yN$ e filmes de $Al_{1-x}In_xN$. O valor absoluto e a incerteza das FWHM correspondem à média dos valores das FWHM e ao desvio padrão das diversas FWHM experimentais obtidos para cada posição medida em cada amostra.

A camada de GaN mostra a sua, já esperada, qualidade superior. De facto, é usual haver heterogeneidades da composição, separações de fase e problemas no crescimento de uma liga e, conseqüentemente, a qualidade cristalina de um qualquer ternário baseado em nitretos, é inferior à dos binários [Mor09].

Para além do referido, a menor radiação difusa no filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido na camada de GaN ilustrada no RSM da figura VI.1a, indica que a qualidade cristalina desse filme é melhor quando comparada com a dos outros filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$. Defeitos extensos e defeitos da superfície, os segundos discutidos na secção seguinte, podem, igualmente, afetar o alargamento do ponto do espaço recíproco (10 $\bar{1}5$) representado nos RSM.

É interessante verificar-se que a camada de GaN mostra uma qualidade superior à das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, recorrendo a medidas de raios-X tais como as RC. Ao invés, as medidas de RBS/C mostram rendimentos mínimos para o eixo <0001> muito semelhantes. O motivo desta discrepância poderá estar relacionado com o facto, de que, os principais defeitos que contribuem para o alargamento das RC (*threading dislocations* e ainda flutuações na composição) terem

menos efeito nos valores obtidos para o rendimento mínimo ao longo da direção de crescimento. De facto, o RBS é mais sensível a defeitos intersticiais, contrariamente a defeitos extensos, como deslocações, que contribuem mais para a descanalização do feixe de iões em regiões mais profundas na amostra [Feld83]. Em primeira aproximação, o rendimento mínimo é independente da composição. Além disso, o rendimento mínimo do Ga é medido perto da superfície da camada de $Al_{1-y}Ga_yN$, enquanto o alargamento das RC é fortemente influenciado pela região perto da interface com o substrato (safira) que possui uma elevada densidade de defeitos (os espetros de RBS/C representados na figura VI.5a mostram, à volta do canal 400, um aumento significativo da densidade de defeitos perto da interface com o substrato).

Provou-se, anteriormente, a partir da análise dos espetros de RBS, que a composição das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ varia 2-8% em profundidade e que a sua variação lateral nas amostras é menor. Comparando os espetros alinhados segundo a direção de crescimento ($\langle 0001 \rangle$) com os espetros segundo o eixo $\langle \bar{2}113 \rangle$, verifica-se que os rendimentos mínimos do Ga obtidos para a direção inclinada mais do que duplica face àqueles obtidos para a direção de crescimento (tabela VI.3). Assim, medições ao longo deste eixo poderão ser mais sensíveis à torção (associada à mosaicidade do cristal, do inglês, *twist*). Estes resultados sugerem uma *maior sensibilidade* aos defeitos estruturais típicos do GaN das medidas de canalização de eixos inclinados comparativamente às medidas de canalização adquiridas ao longo do eixo-c (direção central). Relativamente aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, se se comparar o aumento dos rendimentos mínimos para a direção central com o aumento dos rendimentos mínimos do In obtidos para direção inclinada $\langle \bar{2}113 \rangle$, praticamente triplica nos filmes crescidos sobre os ternários e duplica no filme crescido sobre a camada de GaN (tabela VI.3). Os resultados sugerem que existem, de facto, mais defeitos nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ comparativamente às camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Estas conclusões permitem reforçar a ideia de que o filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a camada de GaN tem melhor qualidade cristalina ao longo do eixo-c mas também ao longo da direção inclinada correspondente ao eixo $\langle \bar{2}113 \rangle$.

O estudo dos defeitos presentes nas diversas camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ a partir da técnica de XRD foi igualmente aprofundado. Foi usado o modelo de defeitos da ref. [Met98] onde os autores sugerem que, se o alargamento das *rocking curves* de reflexões simétricas for predominantemente gaussiano ($a_3 < 0,5$), então o defeito dominante são as deslocações em parafuso. Por outro lado, se o alargamento das *rocking curves* de reflexões simétricas for predominantemente lorentziano ($a_3 > 0,5$), o defeito dominante é o baixo comprimento de coerência lateral. No entanto, tal como referido nos capítulos III e V, os efeitos

de heterogeneidades de composição em profundidade e lateralmente, pequenas separações de fase e a presença de aglomerados de In, por exemplo, não são contabilizados no alargamento das *rocking curves*. De facto, o modelo descrito em [Met98] é aplicado ao binário GaN que, à partida, não sofrerá dos efeitos mencionados anteriormente, podendo apenas haver variações na preservação da estequiometria do azoto.

Tal como descrito no capítulo V, a rugosidade tem uma relação com a relaxação do filme ternário e esta última, influencia o alargamento das *rocking curves*. De acordo com as simulações de *rocking curves* recorrendo ao programa Leptos [Lep06], a presença de rugosidade não afeta a quantidade a_3 usada para descrever o perfil experimental da *rocking curve*. Consequentemente, optou-se por assumir, inicialmente, que para $a_3 < 0,5$ os defeitos dominantes presentes nas amostras sejam as deslocações em parafuso ou outros que contribuam para um maior alargamento da largura a meia altura comparativamente ao verificado nas extremidades da *rocking curve*. Por outro lado, se $a_3 > 0,5$, o efeito dominante presente nas amostras é o baixo comprimento de coerência ou defeitos que contribuam para um maior alargamento das extremidades da *rocking curve*. Após a análise e comparação qualitativas da evolução da componente a_3 ao longo e entre as várias amostras, far-se-á a análise da aplicação direta do modelo descrito pelos autores da ref. [Met98].

As figuras VI.7a, VI.7b e VI.7c mostram a evolução da razão entre as componentes gaussiana e lorentziana das *rocking curves* (0004) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$), e C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$), respetivamente, nos vários pontos medidos. Verifica-se que, ao longo da *wafer*, no caso do filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), a componente a_3 das *rocking curves*, representada com a curva a vermelho na figura VI.7a₁, aumenta na direção da extremidade da *wafer*.

Identifica-se que, próximo do centro da *wafer* o alargamento é predominantemente gaussiano ($a_3 < 0,5$) e, perto da extremidade da mesma é predominantemente lorentziano ($a_3 > 0,5$). Qualitativamente, este comportamento significa deslocações em parafuso como defeitos dominantes nas regiões do centro da *wafer* e, baixo comprimento de coerência como defeito dominante nas regiões mais próximas da extremidade da *wafer*. No caso do GaN, camada A, a componente a_3 das RC, representada a azul na figura VI.7a₁, é predominantemente gaussiana (deslocações em parafuso), sugerindo uma relação complicada dos defeitos em ambas as camadas.

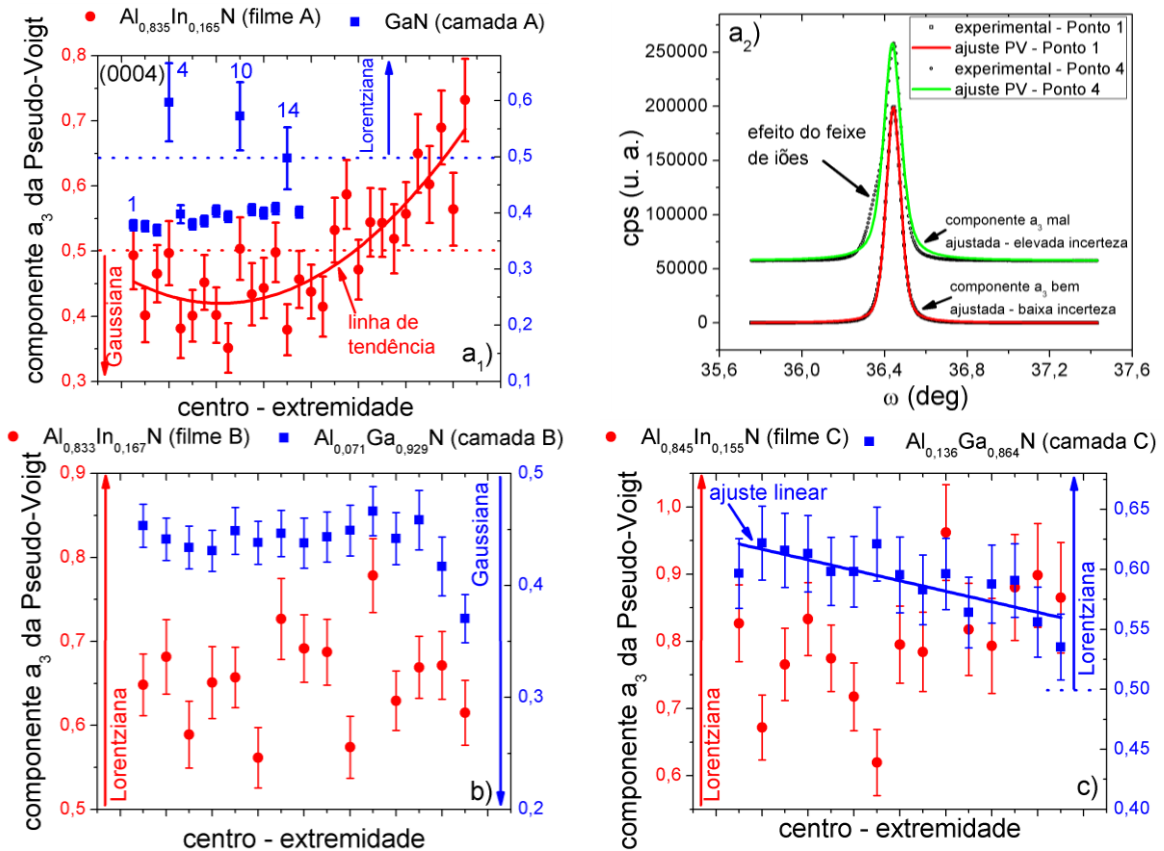


Figura VI.7: Evolução da quantidade a_3 que descreve a razão entre as componentes lorentziana e gaussiana das rocking curves (0004) das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A, a₁), B, b), e C, c), nos vários pontos medidos das amostras, respetivamente. a₂) Ajustes das rocking curves (0004) correspondentes aos pontos 1 e 4 representados na figura a₁). Somou-se à rocking curve experimental do ponto 4, e, ao seu ajuste, uma constante com o objetivo de sobressair as diferenças das curvas (pontos 1 e 4). Os eixos verticais posicionados no lado esquerdo e direito das figuras a₁, b e c referem-se às componentes a_3 da Pseudo-Voigt das camadas tampão de GaN e $Al_{1-y}Ga_yN$ e filmes de $Al_{1-x}In_xN$.

Em função da posição da amostra, verifica-se, que a_3 é uniforme ao longo da camada de GaN. Os pontos 4, 10 e 14 observados no GaN correspondem aos pontos onde a amostra foi irradiada com um feixe de iões. Os ajustes, recorrendo à função Pseudo-Voigt das rocking curves 1 e 4, estão representados na figura VI.7a₂. O ponto 1 correspondente a um ponto da amostra que não foi irradiado com feixe de iões, sendo que o ponto 4 foi irradiado com feixe de iões de He^+ durante a medida de RBS/C. A irradiação com baixas doses de um determinado elemento (ou ião) em nitretos distorce ligeiramente a forma das rocking curves tornando o ajuste da RC de má

qualidade (curva simulada representada a verde na figura VI.7a₂). Este ajuste é claramente contrastado com o ajuste representado com a curva a vermelho da figura VI.7a₂, que representa o ajuste da *rocking curve* medida no ponto 1 (não irradiado com He^+). Assim, para baixas doses de irradiação, o efeito é mais visível nas extremidades das *rocking curves*, e, logo na componente a_3 da Pseudo-Voigt. Aumentando a dose de irradiação, os danos da irradiação aumentam e, logo, a intensidade na região angular assimétrica da *rocking curve* aumenta e a sua posição desloca-se para menores ω . O deslocamento para menores ω (ou menores 2θ) significa uma expansão do parâmetro de rede c . A assimetria das *rocking curves* não é observada no filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), e em regra, nos filmes analisados, porque até à espessura do filme de ≈ 110 nm, as colisões entre as partículas He^+ e o material são predominantemente eletrónicas. Para energias mais baixas, dominam as colisões nucleares e, assim, há uma elevada probabilidade de colisões das partículas de He^+ com os átomos da rede, podendo retirar os átomos das suas posições. Consequentemente, o efeito da assimetria das *rocking curves* é apenas visível nos máximos das camadas tampão que tenham sido previamente irradiadas com feixe de iões.

Não se observa uma tendência definida da quantidade a_3 da camada B, $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$, e do filme B, $Al_{0,833}In_{0,167}N$, em função da posição medida da amostra. No entanto, como no caso anterior (filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$) crescendo sobre a camada de GaN), os perfis das *rocking curves* da camada de $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$, ao longo da *wafer*, têm um carácter gaussiano, ou seja, as deslocações em parafuso são o defeito dominante. Porém, as *rocking curves* dos filmes apresentam uma componente a_3 predominantemente lorentziana, i. e., o efeito dominante é o baixo comprimento de coerência lateral. Relativamente à amostra C, ambas as *rocking curves*, i. e., da camada e do filme, apresentam um carácter predominantemente lorentziano. Na camada C, $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$, observa-se uma tendência de diminuição da componente a_3 em direção à extremidade da amostra, como pode ser visto no ajuste linear representado a azul dos pontos da figura VI.7c. Este comportamento é contrário à tendência de aumento de a_3 observada no filme ($Al_{0,845}In_{0,155}N$, filme C). Assim, verifica-se que, de acordo com o modelo descrito em [Met98], o único par camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ /filme de $Al_{1-x}In_xN$, cujo tipo de defeitos dominantes (baixo comprimento de coerência) são os mesmos, ocorre na camada C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$). No entanto, é preciso também considerar que, em regra, uma reduzida/elevada densidade de deslocações em parafuso está correlacionada com uma elevado/reduzido comprimento de coerência lateral.

Na figura VI.8a comparam-se as quantidades a_3 em função da posição medida da amostra das quatro camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e na figura VI.8b é demonstrada a sobreposição das mesmas

variáveis de ajuste da Pseudo-Voigt para os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ correspondentes. O facto de não ser possível a separação dos picos da camada D ($Al_{0,309}Ga_{0,691}N$) e do filme D ($Al_{0,831}In_{0,169}N$), não permite determinar a componente a_3 da *rocking curve* do filme D com um grau de confiança razoável. Verifica-se, a partir da figura VI.8, que há uma tendência de aumento da componente a_3 da Pseudo-Voigt do filme de $Al_{1-x}In_xN$ na direção da extremidade da amostra, contrariamente ao constatado para as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ que apresentam alguma uniformidade da componente a_3 ao longo da *wafer*. Verifica-se, igualmente, que a componente a_3 da Pseudo-Voigt é maior no filme C e camada C, ou seja os compostos $Al_{0,845}In_{0,155}N$ e $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$, seguindo-se a camada D, i. e., o composto $Al_{0,309}Ga_{0,691}N$, o filme B e camada B definidos pelos compostos $Al_{0,833}In_{0,167}N$ e $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$ e, por fim, a camada A (GaN) e filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$). No entanto, de acordo com o modelo descrito em [Met98], as grandezas físicas que caracterizam a mosaicidade de um cristal, como foi referido no capítulo III, dependem simultaneamente das FWHM e das componentes a_3 das *rocking curves*.

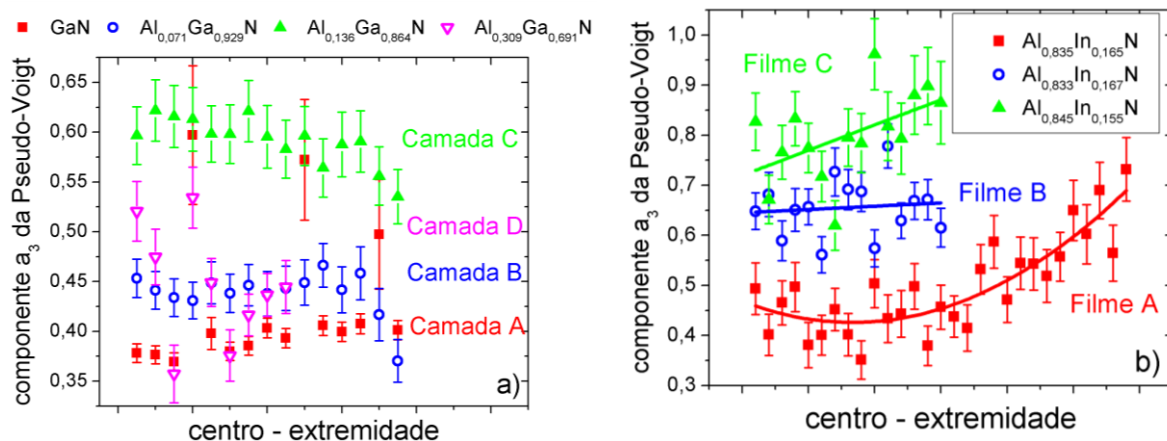


Figura VI.8: Componentes a_3 das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ derivadas a partir dos ajustes das *rocking curves* para cada ponto medido das amostras.

Na tabela VI.5 resumem-se, usando as Eq. III.25, III.26 e III.28 e, do capítulo III, as inclinações das cristalites, comprimentos de coerência paralelos e densidades de deslocações em parafuso das camadas tampão A (GaN), B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,309}Ga_{0,691}N$) e respetivos filmes A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) e C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$).

Amostra #	Camada tampão	Inclinação das cristalites (°)	Deslocações em parafuso (cm^{-2})	Comprimento de coerência lateral (nm)
A	GaN	$0,053 \pm 0,003$	$(0,8 \pm 0,2) \times 10^{10}$	$299,0 \pm 12,0$
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	$0,171 \pm 0,010$	$(8,0 \pm 1,0) \times 10^{10}$	$81,0 \pm 3,0$
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	$0,105 \pm 0,009$	$(3,0 \pm 1,0) \times 10^{10}$	$83,0 \pm 2,0$
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	$0,16 \pm 0,02$	$(7,0 \pm 2,0) \times 10^{10}$	$81,0 \pm 6,0$
Amostra #	Filme	Inclinação das cristalites (°)	Deslocações em parafuso (m^{-2})	Comprimento de coerência lateral (nm)
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	$0,10 \pm 0,01$	$(2,7 \pm 0,7) \times 10^{10}$	$117,0 \pm 16,0$
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	$0,13 \pm 0,02$	$(4,7 \pm 0,1) \times 10^{10}$	$55,0 \pm 4,0$
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	$0,11 \pm 0,03$	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^{10}$	$43,0 \pm 2,0$
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	----	----	----

Tabela VI.5: Média e desvio padrão das inclinações das cristalites, deslocações em parafuso e comprimento de coerência lateral das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ A, B, C e D e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A, B e C.

A razão entre as inclinações das cristalites do filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$) e da camada de GaN (A) é aproximadamente o dobro, mostrando que ainda há defeitos intrínsecos do filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$) que provocam um aumento da inclinação das cristalites. No entanto, comparando com os outros filmes de $Al_{1-x}In_xN$, verifica-se que o filme crescido sobre a camada de GaN apresenta a densidade de deslocações em parafusos mais baixa e, conseqüentemente, a inclinação das cristalites mais baixa ($\approx 0,1^\circ$), e ainda, o melhor comprimento de coerência lateral de aproximadamente ≈ 117 nm (tabela VI.5). A figura VI.9 mostra a tendência do comprimento de coerência lateral ao longo das amostras.

A partir dos resultados sintetizados na tabela VI.5 e figura VI.9, verifica-se que o filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$, figura VI.9c) apresenta o menor comprimento de coerência lateral, L^{\parallel} , seguido do filme B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$, figura VI.9b) e finalmente o filme crescido sobre a camada de GaN ($Al_{0,835}In_{0,165}N$, figura VI.9a). Ao longo das *wafers*, no caso dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ há uma tendência para que o comprimento de coerência lateral diminua em direção à extremidade. Relativamente às camadas de GaN e $Al_{1-y}Ga_yN$, verifica-se uma maior uniformidade de L^{\parallel} , excetuando a camada $Al_{0,309}Ga_{0,691}N$ (camada D, figura VI.9d), onde se verifica uma acentuada flutuação de L^{\parallel} ao longo

da wafer. No caso da camada de GaN, não se contabilizaram os pontos 4, 10 e 14 na derivação da média e desvio padrão de $L_{||}$, já que a diminuição de $L_{||}$ associada a esses pontos não provém do material virgem, mas sim, do mau ajuste das curvas devido à assimetria das mesmas originada pela irradiação de partículas He^+ .

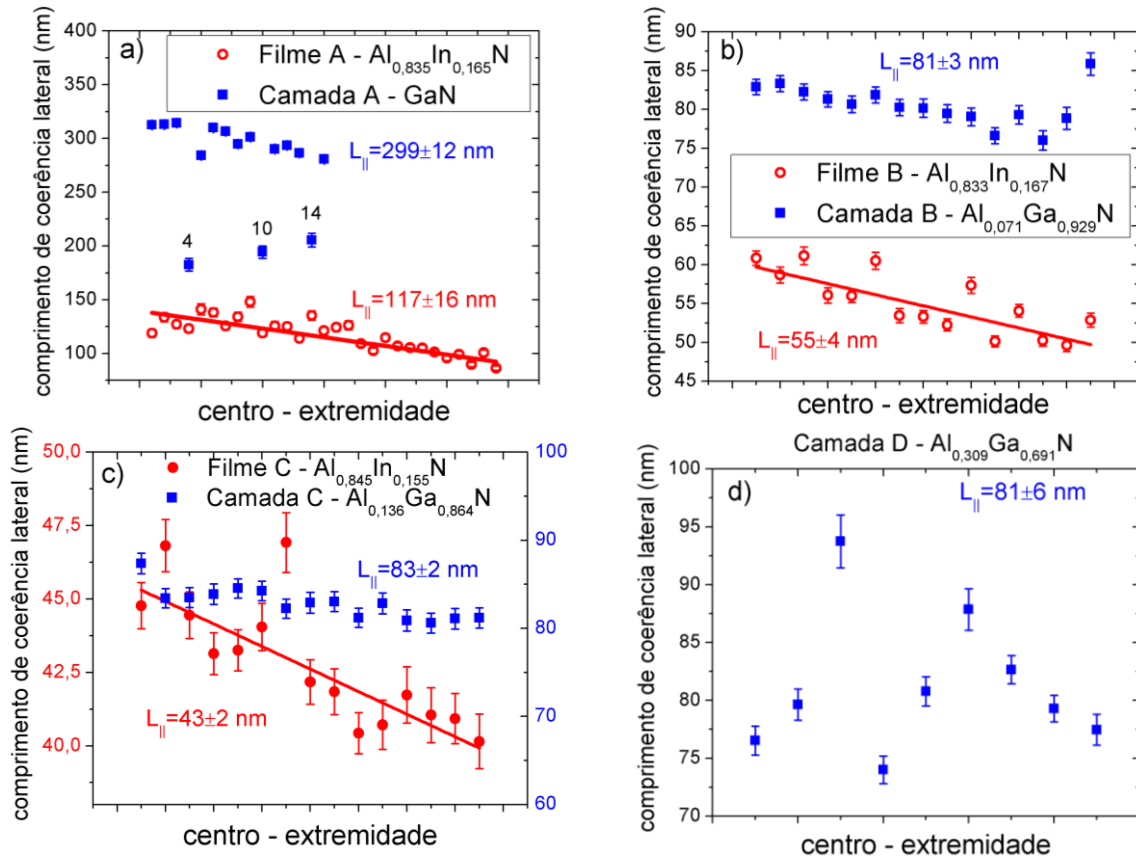


Figura VI.9: Comprimentos de coerência lateral das camadas tampão A, B, C e D e dos respectivos filmes A, B e C, derivados de acordo com a referência [Met98].

Não foi detetada, ao longo das wafers, uma tendência na evolução da densidade de deslocações em parafuso, e, conseqüentemente da inclinação das cristalites, das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e mesmo dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as respectivas camadas. Verifica-se que a densidade de deslocações em parafuso é maior nas camadas tampão e filme B, $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$ e $Al_{0,833}In_{0,167}N$, respetivamente, e que a mesma grandeza é aproximadamente igual na camada tampão C e filme C, i. e., $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$ e $Al_{0,845}In_{0,155}N$, respetivamente. No entanto, de acordo com a literatura, é expectável que a densidade de deslocações em cunha nos nitretos seja uma a duas ordens de grandeza superior à densidade de deslocações em parafuso [Mor09]. Há ainda a

considerar, a densidade de deslocações mistas, que, em regra, é igualmente superior à densidade de deslocações em parafuso mas inferior à densidade de deslocações em cunha.

Por conseguinte, sendo as deslocações em cunha o defeito dominante presente em nitretos, é necessário comparar a referida grandeza nas várias amostras. Estas deslocações irão dar origem à rotação das cristalites.

Com vista a comparar qualitativamente a densidade de deslocações em cunha das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, mediram-se RC usando a geometria de incidência rasante, GID , da reflexão $(10\bar{1}0)$ e ϕ -scans da reflexão $(10\bar{1}4)$.

Na figura VI.10a mostram-se as RC obtidas na configuração de GID , quando o ângulo de incidência é de $0,4^\circ$. Este ângulo corresponde ao ângulo para o qual a difração é máxima. A camada tampão C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) mostra maiores FWHM das RC (GID) comparativamente às outras camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ sugerindo que a camada tampão C deverá possuir uma maior torção associada à mosaicidade cristalina. Apesar dos ϕ -scans da reflexão $(10\bar{1}4)$ das camadas tampão $Al_{1-x}Ga_xN$ B e C mostrarem que as suas larguras se encontram dentro dos respetivos erros, pode sugerir-se, que a camada tampão C, $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$, é caracterizada por ter uma maior densidade de deslocações em cunha comparativamente às outras camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ pois a sensibilidade das medidas de incidência rasante (GID) é maior para regiões mais próximas da superfície. A superfície corresponde às regiões de maior influência no que respeita ao crescimento do filme de $Al_{1-x}In_xN$, sendo por isso, a região mais interessante do ponto de vista do filme. Relativamente aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, a relação encontrada entre as FWHM das curvas GID $(10\bar{1}0)$ e dos ϕ -scans da reflexão $(10\bar{1}4)$ dos filmes B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) e C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) segue o mesmo comportamento das camadas tampão B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) e C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$), i. e., o alargamento da FWHM das curvas GID $(10\bar{1}0)$ do filme C para o filme B é muito maior do que o alargamento da FWHM dos ϕ -scans da reflexão $(10\bar{1}4)$ entre os mesmos filmes. Além disso, as razões entre as FWHM das GID $(10\bar{1}0)$ dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e das camadas tampão $Al_{1-y}Ga_yN$ B e C são aproximadamente constantes, o que parece indicar que as razões entre as deslocações em cunha serão, também, aproximadamente unitário. Estes resultados sugerem que não foram criadas novas deslocações em cunha nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ tal como já foi reportado na ref. [Cle10] e, que a qualidade dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ depende fortemente da qualidade dos substratos onde foram crescidos. Assim, é possível sugerir que o filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) apresenta mais deslocações em cunha porque a camada tampão onde este foi crescido, i. e., a camada C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) é a camada com mais defeitos extensos dos mencionados. No entanto, os ϕ -scans apontam para um comportamento

diferente com o aumento das larguras para os filmes e neste momento não fica esclarecido quais são os tipos de defeitos que causam este alargamento.

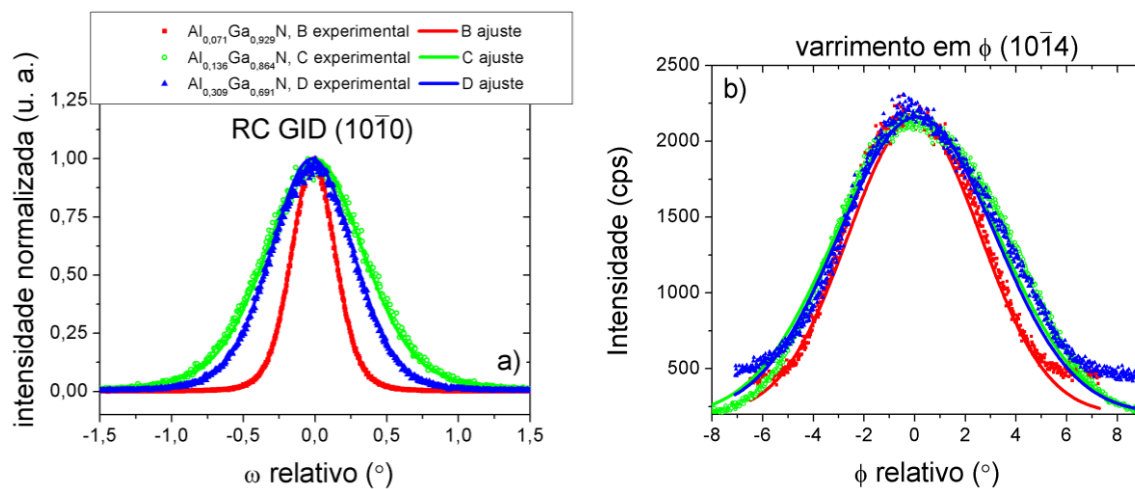


Figura VI.10: a) FWHM das RC ($10\bar{1}0$) medidas na configuração de GID com intensidades normalizadas. b) ϕ -scans em torno da reflexão ($10\bar{1}4$) das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. As RC e ϕ -scans representam-se em unidades relativas de ω e ϕ , respetivamente.

Na tabela VI.6 resumem-se os valores das FWHM das rocking curves das reflexões ($10\bar{1}0$) obtidas na geometria de incidência rasante e das FWHM dos ϕ -scans da reflexão ($10\bar{1}4$) das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes B e C.

Amostra #	Camada tampão	($10\bar{1}0$) RC GID FWHM experimental (°)	ϕ ($10\bar{1}4$) FWHM experimental (°)
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	$0,357 \pm 0,001$	$3,1 \pm 0,2$
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	$0,800 \pm 0,040$	$3,8 \pm 0,3$
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	$0,675 \pm 0,002$	$3,6 \pm 0,3$
Amostra #	Filme	($10\bar{1}0$) RC GID FWHM experimental (°)	ϕ ($10\bar{1}4$) FWHM experimental (°)
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	$0,44 \pm 0,06$	$6,87 \pm 0,11$
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	$0,80 \pm 0,04$	$6,93 \pm 0,15$

Tabela VI.6: FWHM das rocking curves ($10\bar{1}0$) medidas na geometria GID e FWHM dos ϕ -scans da reflexão ($10\bar{1}4$) das camadas de suporte $Al_{1-y}Ga_yN$ B, C e D e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ B e C.

Não foi possível determinar as FWHM das RC GID ($10\bar{1}0$) e RC ($10\bar{1}4$) do filme D ($Al_{0,831}In_{0,169}N$) devido à sobreposição das respectivas curvas da camada tampão D ($Al_{0,309}Ga_{0,691}N$) e filme D. Em jeito de conclusão da análise da qualidade cristalina macroscópica dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, provou-se que o filme crescido sobre a camada de GaN ($y = 1$) apresenta a melhor qualidade cristalina. Além de apresentar a menor densidade de deslocações em parafuso, possui também o maior comprimento de coerência lateral. Não se estabeleceu nenhuma relação entre variação de composição dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ em profundidade com uma maior presença de defeitos extensos: verificou-se que o filme C de $Al_{1-x}In_xN$ ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) não apresenta a maior variação de composição em profundidade, mas é aquele que apresenta o menor comprimento de coerência lateral quando se comparam os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) e C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$), já que, para o filme D, ($Al_{0,831}In_{0,169}N$), não foi possível determinar essa grandeza. Como irá ser demonstrado a seguir, o filme $Al_{1-x}In_xN$ C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) apresenta igualmente a maior rugosidade de superfície, maior densidade de *pits* e, ainda, um estado de tensão não expectável, que poderá ser explicado por um mecanismo de nucleação diferente comparativamente aos outros filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e/ou à relação complicada, quer de defeitos extensos e intersticiais, quer no que diz respeito à morfologia. Foi também encontrada neste filme a presença de uma camada fina de AlN (≈ 40 nm) crescida sobre o substrato de safira que, de alguma forma, pode influenciar o crescimento do filme de $Al_{1-x}In_xN$. No entanto, não se espera que esta camada influencie negativamente a qualidade cristalina do filme. Porém, apesar de não ter sido possível provar, é provável que o crescimento desta camada influencie positivamente a densidade de deslocações em parafuso do $Al_{1-x}In_xN$ (já que estas são menores no filme de $Al_{1-x}In_xN$ C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) do que no filme de $Al_{1-x}In_xN$ B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) mas tenha um efeito contrário relativamente às deslocações em cunha que são os defeitos dominantes em nitretos semicondutores.

VI.3.3 Morfologia

De forma a entender-se melhor as razões subjacentes às diferentes qualidades cristalinas dos filmes crescidos sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e GaN, foram realizados estudos da morfologia de superfície nas camadas tampão e nos filmes finais de $Al_{1-x}In_xN$ (figura VI.11), recorrendo para o efeito à técnica de microscopia de força atómica (AFM). Estes estudos mostram que a camada tampão de GaN é a menos rugosa (rugosidade rms de 0,2 nm), sendo que os valores da rugosidade aumentam com a diminuição da fração molar de GaN das camadas tampão (as camadas tampão B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$), C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$) e D ($Al_{0,309}Ga_{0,691}N$) possuem valores de

rugosidade rms de 1,58 nm, 3,19 nm e 4,34 nm, respetivamente). Os valores da rugosidade rms das camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$, assim como dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ estão sumariados na tabela VI.7 e na figura VI.11i. A partir do histograma da figura VI.11i, verifica-se claramente que a rugosidade dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ aumenta com as rugosidades das camadas tampão.

Constata-se que, à exceção da camada tampão GaN e respetivo filme ($Al_{0,835}In_{0,165}N$), há variações da ordem dos 1-2 nm nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e 2-3 nm nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ para as rugosidades rms calculadas em pontos diferentes das amostras. A variação na rugosidade rms no filme $Al_{0,835}In_{0,165}N$ crescido sobre GaN é inferior a 0,5 nm. Tendo em conta os resultados anteriores é possível concluir que existe uma tendência de aumento de rugosidade nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com a diminuição da fração molar de GaN.

Amostra #	Camada tampão	Rugosidade rms (nm)	
A	GaN	0,20	
B	$Al_{0,071}Ga_{0,929}N$	1,58	
C	$Al_{0,136}Ga_{0,864}N$	3,19	
D	$Al_{0,309}Ga_{0,691}N$	4,34	
Amostra #	Camada tampão	Rugosidade rms (nm)	Densidade de pits (cm^{-2})
A	$Al_{0,835}In_{0,165}N$	0,85	$1,2 \times 10^9$
B	$Al_{0,833}In_{0,167}N$	2,77	$4,2 \times 10^9$
C	$Al_{0,845}In_{0,155}N$	3,15	$2,3 \times 10^{10}$
D	$Al_{0,831}In_{0,169}N$	5,48	$2,2 \times 10^{10}$

Tabela VI.7: Rugosidade rms das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e densidade de pits dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$.

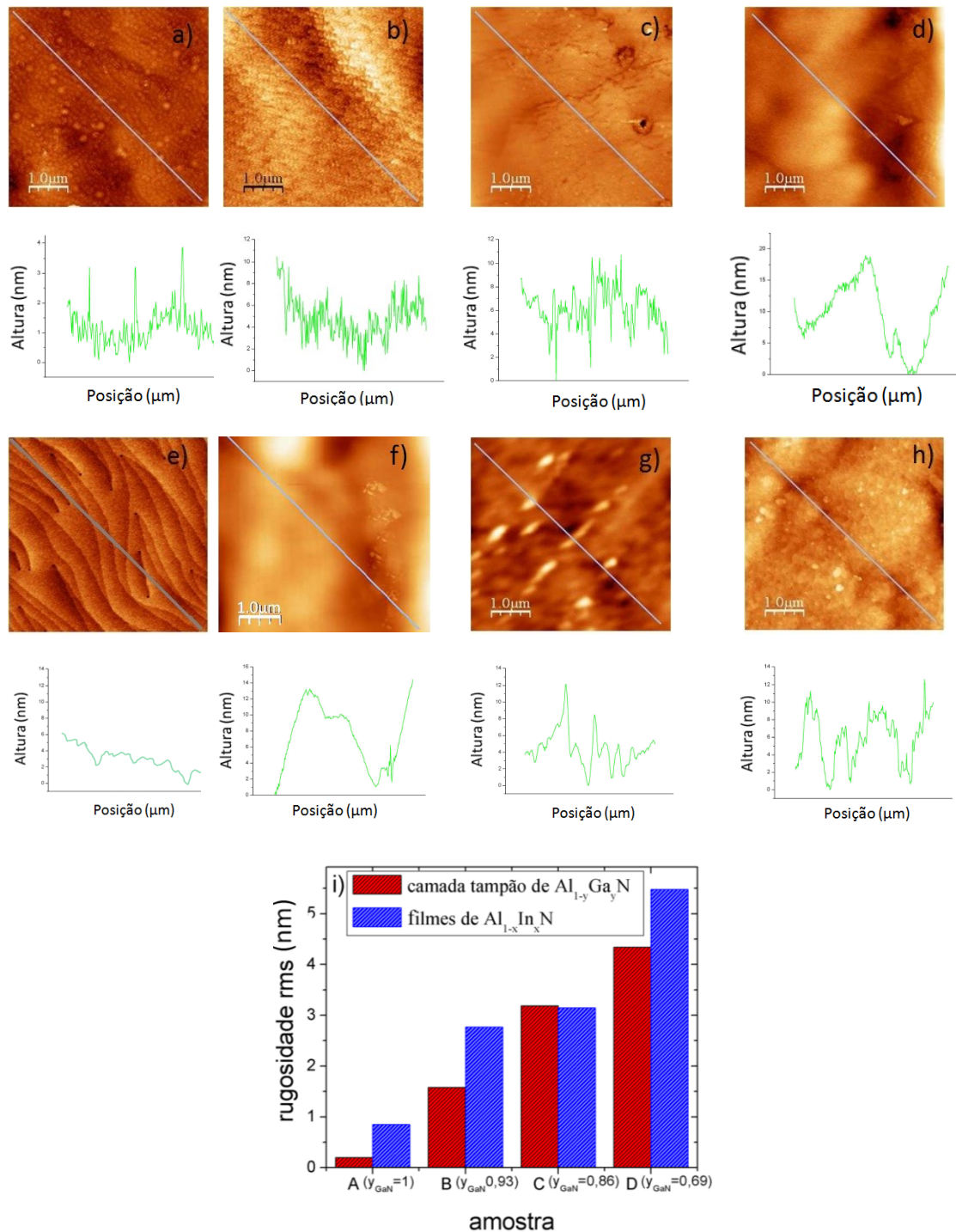


Figura VI.11: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) das amostras estudadas. a-d) Imagens de AFM dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ das amostras A, B, C e D. e-h) Imagens de AFM das camadas tampão A, B, C e D. O perfil dos cortes representado com linhas oblíquas ao longo das várias imagens também é representado. i) Histograma ilustrando a rugosidade rms das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ (retângulos com fundo vermelho) e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ (retângulos com fundo azul).

As imagens de microscopia eletrônica de varrimento, SEM (figura VI.12) dos quatro filmes de $Al_{1-x}In_xN$ revelam uma degradação semelhante da superfície com a diminuição da fração molar de GaN da camada tampão. Em particular, a densidade de *pits* aumenta significativamente com a diminuição da fração molar de GaN da camada tampão. Foi demonstrado que *pits* de forma hexagonal são o principal defeito em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN. Geralmente, são o terminus das *threading dislocations* que têm origem, como já foi referido, nas camadas tampão [Cle10]. Além disso, a técnica de SEM sugere que a morfologia é homogênea ao longo das amostras e que não se formaram fissuras durante o processo de crescimento.

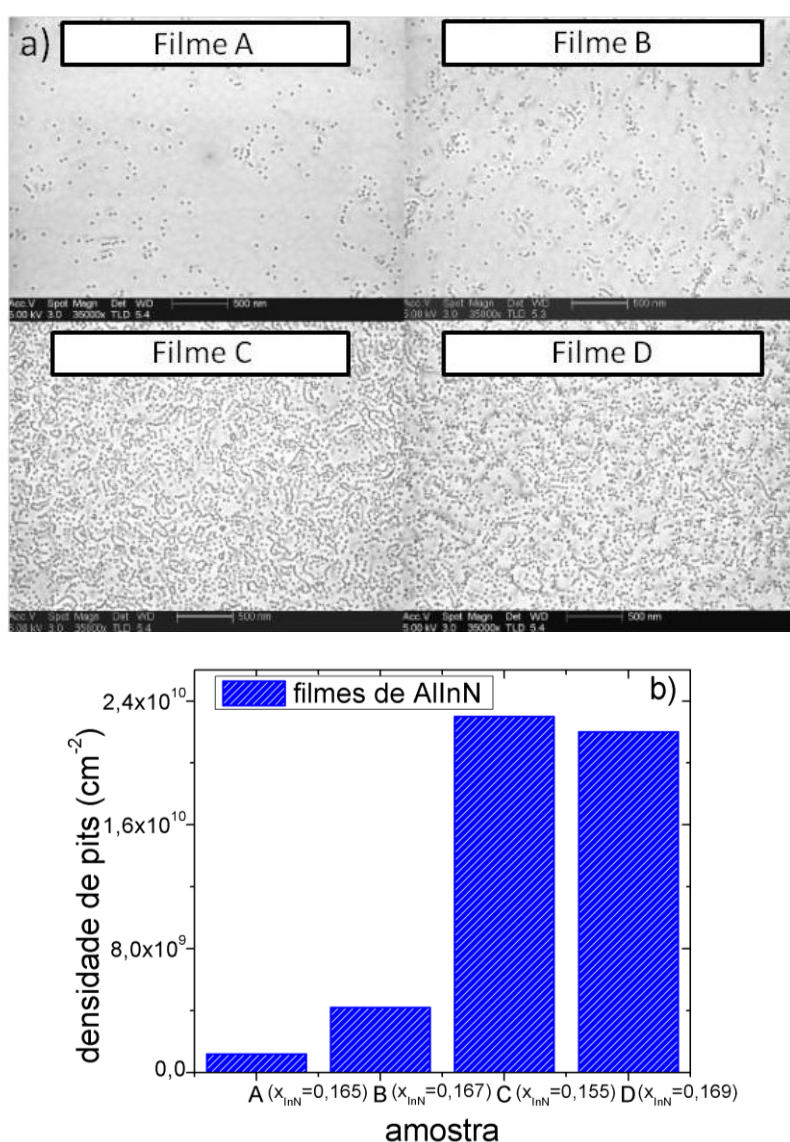


Figura VI.12: a) Imagens de microscopia eletrônica de varrimento dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A, B, C e D. b) Densidade de pits calculada a partir das imagens ilustradas em a) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ A, B, C e D.

VI.3.4 Análise dos estados de tensão

As deformações, paralela $\varepsilon^{\parallel} = \frac{a_{medido} - a_0}{a_0}$ e perpendicular $\varepsilon^{\perp} = \frac{c_{medido} - c_0}{c_0}$, das camadas tampão estão sumariadas na tabela VI.2 (página 161), onde a_0 e c_0 são os parâmetros de rede do composto relaxado. Estes valores foram derivados interpolando os parâmetros de rede relaxados dos binários discriminados na tabela I.1 (página 7).

Como já foi referido, as camadas tampão dos ternários de $Al_{1-y}Ga_yN$ encontram-se quase relaxadas. Apenas a camada tampão B possui um pequeno grau de tensão compressiva (tabela VI.2, página 161). A camada tampão de GaN está sob uma pequena tensão compressiva sendo esta situação típica para o GaN crescido sobre um substrato de safira-c [Zha11]. Os mapas do espaço recíproco da figura VI.1 (página 159) mostram que os centros das manchas associadas aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ não se encontram exatamente posicionados numa linha vertical. Comparando os parâmetros de rede a das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, conclui-se que o único filme de $Al_{1-x}In_xN$ realmente pseudomórfico, i. e., $a(\text{filme}) - a(\text{camada tampão}) \approx 0$, é o filme crescido sobre a camada tampão de GaN. Os outros filmes apresentam uma discrepância nos parâmetros de rede a . De acordo com os resultados da tabela VI.2 (página 161), o filme A encontra-se sob um estado de tensão tênsil, enquanto os filmes B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) e D ($Al_{0,831}In_{0,169}N$), apresentam um estado de tensão compressivo. Os estados de tensão medidos são, de facto, os esperados. Contudo, os filmes B e D apresentam um parâmetro de rede a maior do que a respetiva camada tampão indicando um pequeno grau de relaxação. Relativamente ao filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$), apesar de se esperar um estado de tensão compressivo, este encontra-se sob um pequeno estado de tensão tênsil.

A partir da figura VI.6 (página 171), demonstrou-se que a fração molar de InN varia ao longo das *wafers*. Assim, os estados de tensão variam ao longo das *wafers*. A figura VI.13 mostra as deformações paralelas e perpendiculares medidas em diferentes pontos ao longo das *wafers* para as amostras A, B e C. Note-se que esta análise não é possível para a amostra D, já que os máximos de Bragg do filme de $Al_{1-x}In_xN$ e da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ encontram-se demasiadamente próximos e assim, não é possível a sua separação.

Para a condição de compatibilidade de rede, ambas as deformações ortogonais são nulas. A fração molar que minimiza a tensão (deformação) encontra-se representada por áreas sombreadas na figura VI.13. O intervalo de condições de compatibilidade de rede é explicado pelo facto dos parâmetros de rede a do $Al_{1-y}Ga_yN$ variarem ligeiramente ao longo da *wafers*.

Constata-se que o filme A ($Al_{0,835}In_{0,165}N$ crescido sobre a camada tampão de GaN) se encontra sob um estado de tensão t nsil ao longo de toda a amostra sendo que este diminui ligeiramente no sentido   extremidade da *wafer* devido ao aumento da fra o molar de InN verificada no mesmo sentido. O filme B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$) encontra-se praticamente relaxado no centro da *wafer* j  que a sua fra o molar de InN   pr xima da requerida para se obter a condi o de compatibilidade de rede. Como j  foi referido, e contrariamente  s expetativas, o filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) encontra-se sob um estado de tens o t nsil em todos os pontos medidos da amostra.

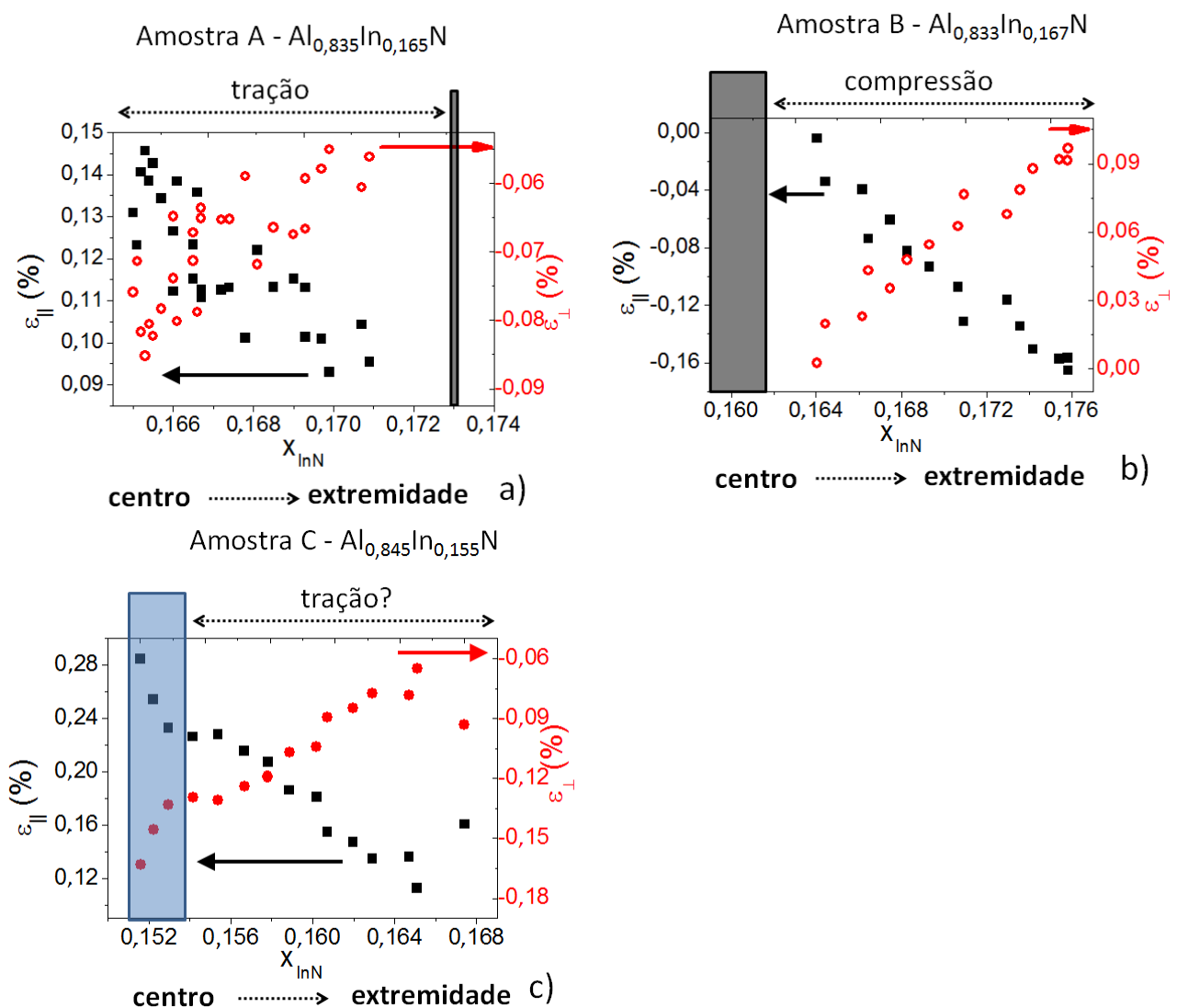


Figura VI.13: Deforma es, paralela ($\epsilon_{||}$) e perpendicular (ϵ_{\perp}) dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ (A, B e C) em fun o da fra o molar de InN derivada para cada ponto medido das respetivas amostras.

VI.4 Correlação das propriedades estruturais e morfológicas

É interessante notar que a rugosidade dos filmes, o rendimento mínimo do In obtido para o eixo $\langle \bar{2}113 \rangle$ e o alargamento das RC assimétricas tendem a aumentar com a diminuição da fração molar de GaN da camada tampão. Relativamente à direção de crescimento, a proporcionalidade não é observada. Além disso, o mesmo não sucede com o alargamento das RC simétricas. No entanto, como a caracterização dos defeitos cristalinos, realizada através da técnica de difração de raios-X, depende das quantidades FWHM e a_3 (fração lorentziana da Pseudo-Voigt) que descrevem as *rocking curves*, é difícil estabelecer uma relação entre a qualidade cristalina macroscópica fornecida pelas técnicas RBS e XRD e a morfologia das camadas tampão. Por outro lado, a análise individual das FWHM das RC $(10\bar{1}4)$ e (0004) das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ parece sugerir que a camada tampão B, ou seja, $Al_{0,071}Ga_{0,929}N$, é a camada com mais deslocações em parafuso e, é aquela, que segundo a técnica de RBS apresenta o maior gradiente de composição em profundidade. No entanto, comparando individualmente as quantidades a_3 das reflexões $(10\bar{1}4)$ e (0004) das camadas tampão $Al_{1-y}Ga_yN$, verifica-se que é a camada tampão C, $Al_{0,136}Ga_{0,864}N$, que parece possuir uma maior quantidade de defeitos estruturais de determinada natureza que se relaciona com a maior quantidade a_3 que provém do ajuste da *rocking curve*. Todavia, o modelo de defeitos descrito pelos autores da ref. [Met98], que correlaciona ambas as quantidades (FWHM e a_3), mostra que as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ aparentam ter comprimentos de coerência lateral semelhantes (dentro do erro, figura VI.9b, VI.9c e VI.9d, página 179), mas, a densidade de deslocações em parafuso da camada tampão B ($Al_{0,071}Ga_{0,929}N$) é três vezes superior à densidade de deslocações em parafuso da camada tampão C ($Al_{0,136}Ga_{0,864}N$). Relativamente aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, verifica-se que, para as reflexões medidas ($(10\bar{1}4)$ e (0004)), a FWHM e a componente a_3 é maior no filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$). Este filme ainda apresenta o menor comprimento de coerência lateral e a maior densidade de deslocações em cunha que, como já foi referido, é o defeito dominante em nitretos. Porém, a densidade de deslocações em parafuso obtida das medidas de XRD do filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) é menor do que a densidade de deslocações em parafuso do filme B ($Al_{0,833}In_{0,167}N$). Além do referido anteriormente, a densidade dos diversos tipos de defeitos em determinada camada tampão é sempre inferior, comparativamente ao determinado para o respetivo filme. Pode, portanto, concluir-se, que apesar de haver uma relação entre a densidade de defeitos em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e a densidade de defeitos nas camadas onde estes foram crescidos ($Al_{1-y}Ga_yN$), há ainda defeitos que existem nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ que contribuem para o alargamento e/ou

aumento da componente a_3 das RCs que não existem nas camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$. Este alargamento não pode ser devido ao efeito da composição no alargamento intrínseco das RC, uma vez que este pode ser desprezado face ao provocado pela presença de defeitos. Acresce mencionar que, o facto da componente a_3 da RC ser independente da espessura do filme e a diferença entre as FWHM experimentais e simuladas continuar a ser maior nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, reforça a ideia de que, existem ainda defeitos nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ que não estão presentes nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. De acordo com os dados de SEM disponíveis não é possível afirmar que esse defeito adicional presente nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ sejam os *pits*. No entanto, as imagens de AFM parecem sugerir que, a existirem *pits* na superfície das camadas de $Al_{1-y}Ga_yN$, a sua densidade deverá ser muito pequena. Há ainda a considerar a hipótese de que, o maior rendimento mínimo determinado por RBS nas extremidades das filmes pode apontar para a formação de aglomerados de In ou para um aumento de defeitos como por exemplo a densidade de deslocações (aumento das FWHM das RC) em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas compostas por ternários.

A relaxação das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ pode ser facilitada por uma maior rugosidade da superfície das camadas tampão e dos filmes. O estado de tensão final de um filme heteroepitaxial é determinado pelas tensões extrínsecas impostas pela diferença dos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme, mas também por tensões intrínsecas associadas a mecanismos de nucleação e mesmo de incorporação de impurezas e de defeitos. No caso em análise, as tensões devido ao desajuste térmico, assim como a introdução de impurezas deverão ser comparáveis. Assim, atribui-se o estado de tensão tênsil observado no filme C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$), que é o filme que apresenta uma maior densidade de defeitos, a um esquema de nucleação diferente influenciada por uma maior mosaicidade associada à torção da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e/ou à rugosidade da superfície. Deve também ter-se em conta que a componente a_3 das RC da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ e respetivo filme de $Al_{1-x}In_xN$ está correlacionada com algum defeito estrutural que pode afetar, por si, o crescimento do filme. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação entre alguma grandeza física que relaciona o crescimento do filme com a referida componente a_3 .

Uma tensão tênsil encontrada, por exemplo, no filme de $Al_{1-x}In_xN$ C ($Al_{0,845}In_{0,155}N$) é, também, geralmente vista, no crescimento de filmes de GaN como sendo atribuída ao crescimento tridimensional e coalescência de ilhas [Rag05]. A nucleação e crescimento de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ podem ser igualmente influenciados por uma contaminação ou formação de um óxido na superfície da camada tampão. Esta última explicação prende-se com o facto de que o crescimento do filme de $Al_{1-x}In_xN$ ter sido efetuado sem o recurso a uma camada tampão intermédia.

VI.5 Conclusões

Filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$, com composição próxima da condição de compatibilidade de rede, foram crescidos com sucesso sobre camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ com diferentes frações molares de GaN ($y = 1, \approx 0,93, \approx 0,86$ and $\approx 0,69$). A composição, propriedades estruturais e morfológicas do filme de $Al_{1-x}In_xN$, assim como das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ foram estudadas. Verifica-se uma melhor qualidade cristalina no filme de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre a camada tampão de GaN. De facto, este filme de $Al_{1-x}In_xN$ apresenta uma qualidade superior em termos estruturais e morfológicos. Além de uma qualidade superior, o filme de $Al_{1-x}In_xN$ foi crescido pseudomorficamente sobre a camada tampão de GaN e apresenta menores rendimentos mínimos de RBS/C, menores larguras a meia altura das RC e ainda apresenta a superfície menos rugosa e ainda a menor densidade de *pits*. Os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ apresentam maiores rugosidades de superfície. Constatou-se que a rugosidade dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ tende a aumentar com a diminuição da fração molar de GaN das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Atribui-se este efeito à tendência do aumento da rugosidade das camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ com a diminuição da fração molar de GaN das mesmas. Foi observado um aumento da densidade de *pits* na superfície nas amostras mais rugosas (filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre os ternários $Al_{1-y}Ga_yN$). Foi encontrada uma elevada densidade de deslocações nas camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ apesar destas camadas tampão apresentarem rendimentos mínimos associados a uma boa e homogénea qualidade cristalina. A identificação da presença de tais deslocações foi inferida a partir do alargamento acentuado das RC simétricas e assimétricas. A qualidade dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ é influenciada por essa elevada densidade de deslocações e ainda pela qualidade morfológica inferior observada nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão dos ternários de $Al_{1-y}Ga_yN$. Os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão dos ternários de $Al_{1-y}Ga_yN$ exibem também rendimentos mínimos de RBS/C do In superiores. O maior rendimento mínimo do In constatado nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ pode ser explicado a partir de uma maior quantidade de In intersticial causado, por exemplo, pela interação do In com defeitos da rede, aglomeração de In ou separação de fase. Estes resultados indicam que as camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ influenciam a qualidade do cristal de $Al_{1-x}In_xN$ crescido sobre as mesmas. Além disso, os estados de tensão dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ são influenciados pela qualidade da camada tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$ indicando que diferentes mecanismos de nucleação podem estar presentes nas várias camadas tampão de $Al_{1-y}Ga_yN$. Em regra, os filmes de $Al_{1-x}In_xN$ mostram um aumento da

fração molar de InN no sentido da extremidade da *wafer* e uma diminuição da qualidade cristalina. O gradiente de temperatura durante o crescimento poderá explicar ambas as correlações (fração molar e qualidade cristalina) observadas.

Apontamentos finais

A grandeza comprimento de coerência lateral foi determinada a partir de *rocking curves* da reflexão (0004). No entanto, como se demonstrou no capítulo III, o valor *mais provável* para essa grandeza é derivado a partir da reflexão (0002), o que significa que os valores absolutos *mais prováveis* para o comprimento de coerência lateral, determinados neste capítulo, podem ser aproximadamente o dobro dos determinados. No entanto, usando a mesma reflexão, a comparação entre amostras é válida.

Capítulo VII

Estudo das propriedades estruturais e óticas de pontos quânticos de GaN em camadas de AlN virgens, recozidas e implantadas com Eu

VII.1 Objetivo

Neste capítulo descreve-se o estudo das propriedades estruturais e óticas de super-redes compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN. Doravante, estas estruturas serão designadas, simplesmente, por super-redes. Conforme descrito no capítulo II, essas super-redes foram crescidas com ou sem capa de AlN, camada tampão de AlN e substratos de SiC ou Al₂O₃/AlN (0001).

Serão explorados os efeitos de recozimento a diferentes temperaturas e fluências de implantação do íon lantanídeo Eu²⁺ nas várias super-redes.

Como foi referido no capítulo introdutório desta tese, para além da descrição exaustiva, quer estrutural, quer ótica destas amostras, existe uma evidente motivação tecnológica na elaboração e desenvolvimento de dispositivos optoelectrónicos partindo do recurso a este tipo de sistema. Por conseguinte, a descrição das propriedades estruturais, posteriormente, das suas propriedades óticas e, finalmente, da correlação das mesmas, é essencial para um esclarecimento conciso do comportamento destas super-redes quando sujeitas a recozimentos e à implantação de Eu.

VII.2 Resultados experimentais

VII.2.1 Estudo estrutural das amostras virgens

Na figura VII.1a mostra-se o mapa do espaço recíproco da difração em torno da reflexão (0002) do substrato de SiC da amostra N2 com 6 períodos (vide capítulo II, páginas 19-22). São visíveis as ordens de difração SL0, SL-1 e SL1, respetivamente. A presença destas ordens de difração mostra que se está na presença de uma estrutura com uma determinada repetição em profundidade. Além disso, revela a boa qualidade cristalina das interfaces internas da estrutura periódica. Como expectável para uma amostra de boa qualidade cristalina, a ordem de difração SL0 apresenta o mesmo Q_x ($\approx 0 \text{ nm}^{-1}$) que o substrato de SiC mostrando que não existem inclinações macroscópicas. Por outro lado, e como já mencionado, a posição em Q_z da ordem de difração SL0 está relacionada com o parâmetro de rede c , médio, entre o AlN e o GaN da super-rede. Todavia, devido à pouca quantidade de pontos quânticos de GaN, a obtenção de um sinal direto destes requer a utilização de difração de raios-X com incidência rasante ou o recurso a uma fonte de um sincrotrão [Cha04].

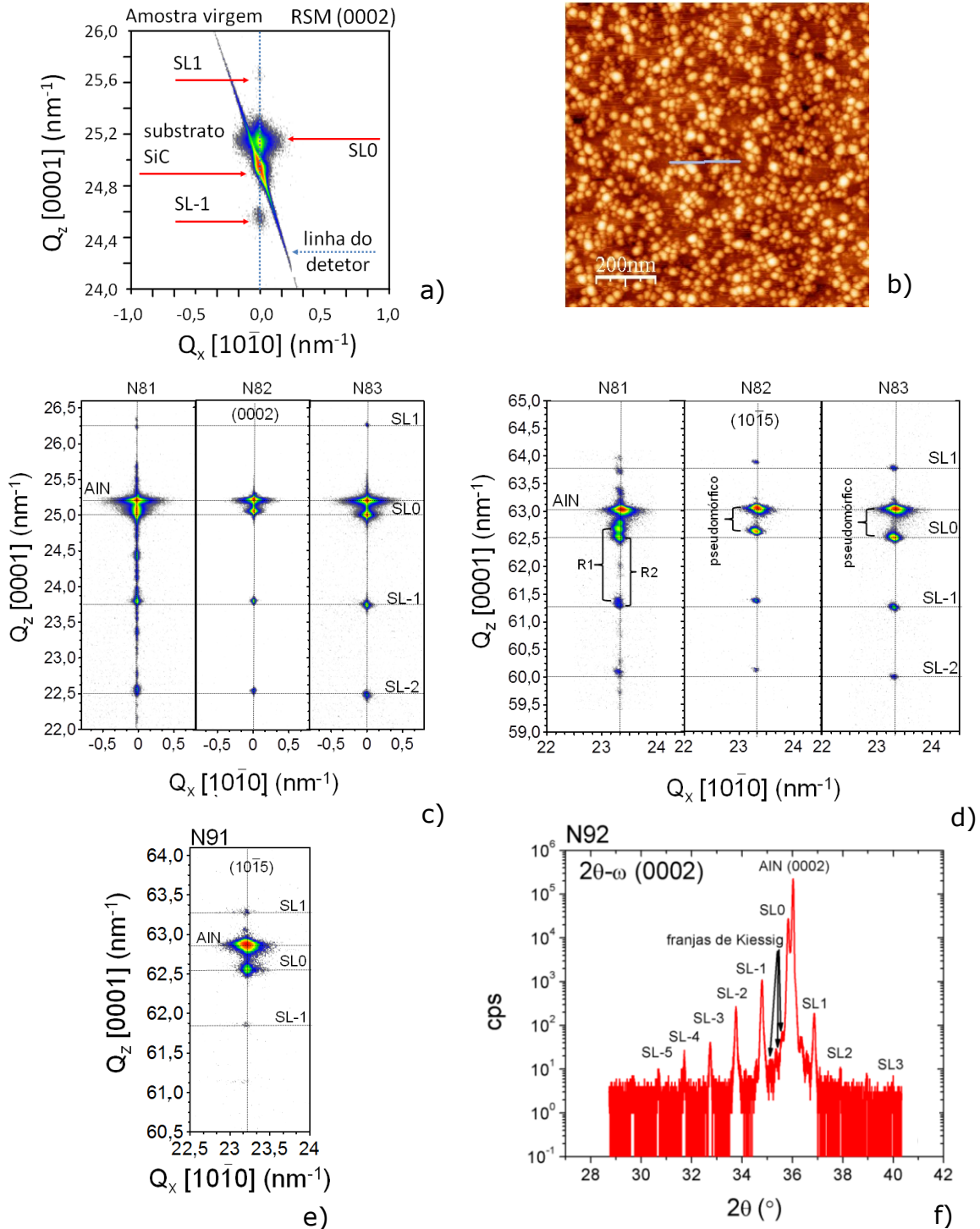


Figura VII.1: Mapa do espaço recíproco da difração em torno da reflexão (0002) do substrato de SiC e de AlN das amostras virgens N2 a) e N81, N82 e N83 c), respectivamente. b) Imagem de AFM mostrando os pontos quânticos de GaN na superfície da amostra N2. Mapa do espaço recíproco da difração em torno da reflexão (10 $\bar{1}5$) do substrato AlN das amostras virgens N81, N82 e N83 d), respectivamente. Mapa do espaço recíproco em torno da reflexão (10 $\bar{1}5$) do AlN da amostra N91, e) e varrimento 2 θ - ω em torno da reflexão (0002) do AlN da amostra e N92, f), respectivamente.

A linha, identificada como linha do detetor, está relacionada com a saturação do detetor.

Na figura VII.1b mostra-se uma imagem de AFM de uma estrutura típica composta por pontos quânticos de GaN na superfície da amostra.

As figuras VII.1c e VII.1d mostram os mapas do espaço recíproco das reflexões simétrica (0002) e assimétrica ($10\bar{1}5$) nas amostras N81, N82 e N83 (descritas no capítulo II, páginas 20,21), respetivamente. Tal como na amostra N2, não se observam inclinações macroscópicas nestas amostras já que, o centro da mancha na direção Q_x correspondente à reflexão (0002) do AlN, coincide praticamente com o centro das manchas atribuídas às diversas ordens de difração. Porém, as ordens de difração da amostra N81 aparentam serem manchas elípticas prolongadas ao longo de Q_z e, este alongamento não se verifica nas amostras N82 e N83. Os mapas do espaço recíproco em torno da reflexão ($10\bar{1}5$) do AlN das amostras N81 permitem afirmar, a partir dos centros em Q_x de algumas das manchas das SL, que a super-rede possui um estado de tensão diferente ao do AlN da camada tampão. Paralelamente, identifica-se que outra parte da heteroestrutura da amostra N81 cresceu pseudomorficamente com o AlN da camada tampão. Os sinais, ou manchas, da super-rede de ambos os estados de tensão mencionados anteriormente estão identificados na figura VII.1d como R1 e R2, respetivamente. Pelo referido, verifica-se que as super-redes das amostras N82 e N83 cresceram pseudomorficamente com as respetivas camadas tampão de AlN. O mapa do espaço recíproco em torno da reflexão assimétrica ($10\bar{1}5$) do AlN da amostra N91 mostra, também, que a super-rede cresceu pseudomorficamente com o AlN da camada tampão (figura VII.1e) e que, a qualidade cristalina desta amostra e da amostra N92 é elevada. Esta é demonstrada pelo número de ordens de difração presentes no varrimento angular em torno da reflexão (0002) do AlN da amostra N92 como se representa na figura VII.1f. Apesar da técnica de XRR não permitir, de forma direta, a conclusão de que se está perante um tipo de estrutura composta por pontos quânticos, esta técnica fornece informação adicional acerca destas heteroestruturas.

Na figura VII.2 mostram-se mapas da refletividade de várias amostras. Evidenciam-se diversas *ordens de difração* correspondentes a mapas do espaço recíproco em torno da reflexão (0000), i. e., da superfície da amostra.

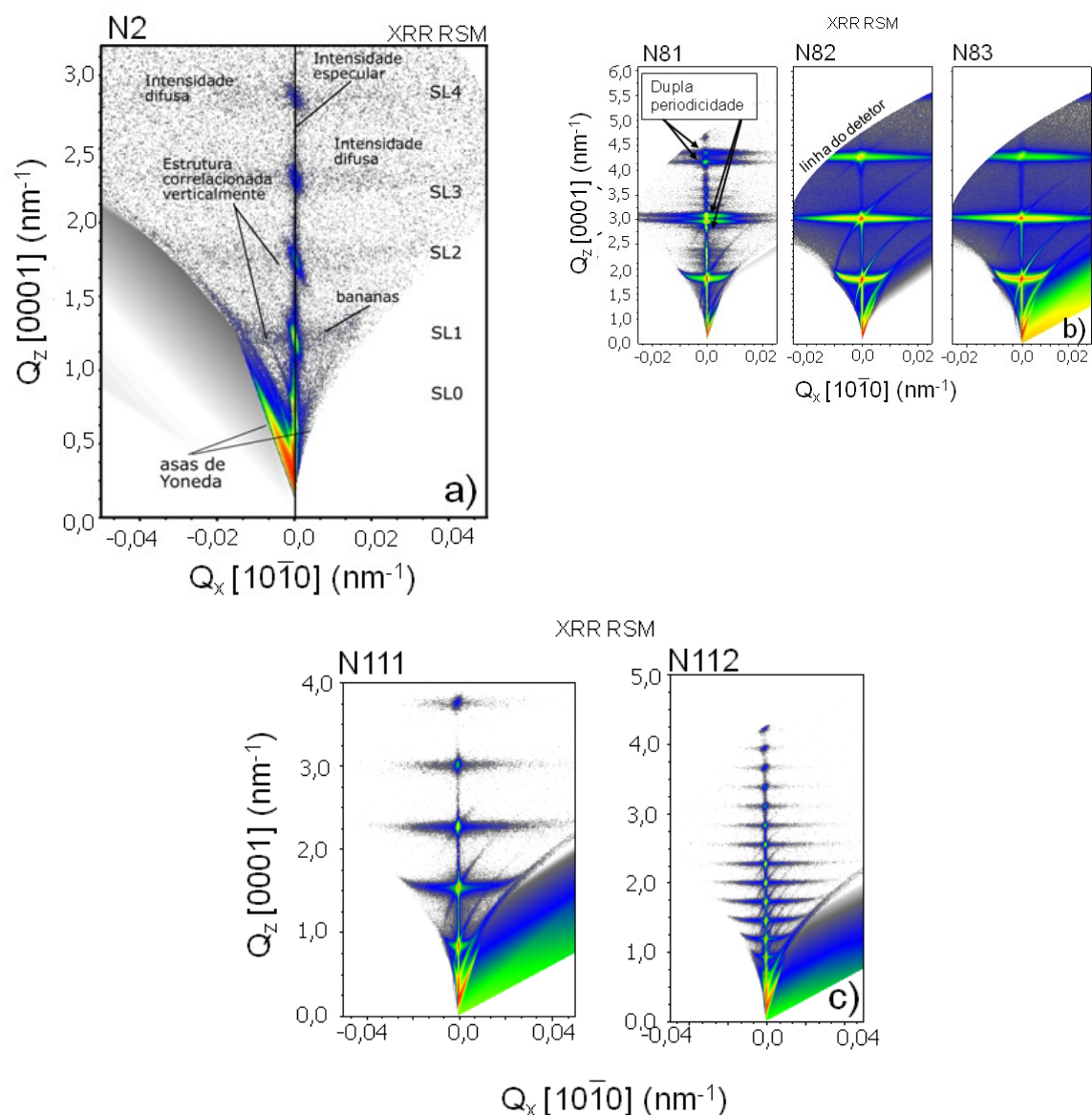


Figura VII.2: Mapas do espaço recíproco da refletividade de raios-X das amostras N2 a), N81, N82, N83, b) e N111 e N112, c). São visíveis diversas ordens de difração (até à 4ª ordem) na amostra N2, e, ao longo de Q_x , mostra-se a presença de artefactos designados por bananas. Estes resultados revelam uma estrutura correlacionada verticalmente. O mapa de XRR da amostra N81 evidencia a presença de duas super-redes intrínsecas da heteroestrutura.

Nos mapas do espaço recíproco da refletividade, a qualidade cristalina é igualmente avaliada pelo número de *ordens de difração* presentes [Mik94]. Todavia, devido ao reduzido ângulo de incidência, a sensibilidade desta técnica para com a superfície é superior quando comparada com a técnica de XRD. Note-se que o ângulo de incidência para o material SiC na reflexão (0002) situa-se em torno dos 17°; ao invés, quando se efetua uma medida de refletividade, este situa-se

abaixo dos $0,5^\circ$ para praticamente todos os materiais. Além de informação relativa à qualidade cristalina, os mapas do espaço recíproco da difração (figura VII.1) e reflexão (figura VII.2) fornecem a informação da dimensão do período da heteroestrutura quântica recorrendo apenas à lei de Bragg, tal como foi descrito no capítulo III. Particularmente, a medida de refletividade de raios-X usando não só a radiação especular (em que o ângulo de incidência iguala o ângulo de reflexão) mas também a radiação difusa, mostra nestas amostras, a presença de linhas de intensidade difusa horizontais (vide figura VII.2a) denominadas por *bananas*. A presença dessas bananas está relacionada com a identificação de uma estrutura correlacionada verticalmente [Mik94] podendo ser esperada para pontos quânticos de GaN alinhados verticalmente em profundidade. Recorrendo a uma fonte de sincrotrão poderia ser possível determinar o espaçamento entre os pontos quânticos de GaN da mesma forma que é possível determinar a periodicidade vertical das heteroestruturas usando fontes comerciais de raios-X, ou seja, a partir da lei de Bragg [Hol99]. As denominadas “asas de Yoneda”, identificadas também na figura VII.2a mostram que a rugosidade tem a característica particular de ser replicada em profundidade [Hol94]. Esta constatação é, igualmente concordante com a hipótese da presença de pontos quânticos na superfície e em profundidade.

A partir da reflexão especular, que representa um corte do mapa do espaço recíproco da refletividade ao longo de $Q_x=0 \text{ nm}^{-1}$ pode derivar-se o espaçamento da bi-camada (período) e, ainda, obter informação relativamente às espessuras individuais das camadas que compõem a super-rede. Todavia, em particular nas amostras deste capítulo de tese, é preciso ter em mente que são heteroestruturas compostas por pontos quânticos. Os modelos que permitem derivar as espessuras de camadas individuais, através da técnica de XRR, não entram em conta com estas estruturas quânticas particulares. Assim, a modelação e ajuste dos perfis especulares da refletividade de raios-X foi efetuada recorrendo a um modelo assumindo camadas de $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ de modo a simular a região entre pontos quânticos, incluindo estes. Trata-se, porém, de uma aproximação. Contudo, os resultados das espessuras individuais obtidas estão de acordo com os valores nominais fornecidos e, ainda, com os resultados obtidos recorrendo à técnica de RBS. Além das espessuras individuais (e do período da super-rede), os resultados do ajuste dos perfis de XRR fornecem informação relativamente à densidade dos materiais por intermédio da grandeza física denominada por densidade de dispersão. A parte real desta grandeza é diretamente proporcional à densidade em massa de um material [Mik94]. Além disso, fornece informação da rugosidade individual das camadas. No entanto, a rugosidade neste tipo de amostras é fortemente influenciada pela presença dos pontos quânticos. Consequentemente, é

impossível separar a rugosidade da superfície dos pontos quânticos da rugosidade entre pontos quânticos [Mik94,Dar97]. Deve-se notar que o ajuste simplificado (que recorre a camadas de $Al_{1-x}Ga_xN$) pode afetar as espessuras individuais e suas rugosidades mantendo, bem descrita, a espessura da bi-camada. Todavia, apesar do problema da separação dos efeitos rugosidade/pontos quânticos de GaN, é possível efetuar a comparação de amostras sujeitas a diferentes tratamentos térmicos.

Na figura VII.3a apresenta-se a curva correspondendo ao perfil especular da técnica de XRR e respetivo ajuste do mesmo para a amostra N2. O ajuste foi efetuado usando o método recursivo de Parratt [Par54]. A figura VII.3b mostra o resultado do ajuste do perfil de XRR representado na figura VII.3a. Esse resultado é expresso como sendo a densidade de dispersão em função da profundidade na amostra.

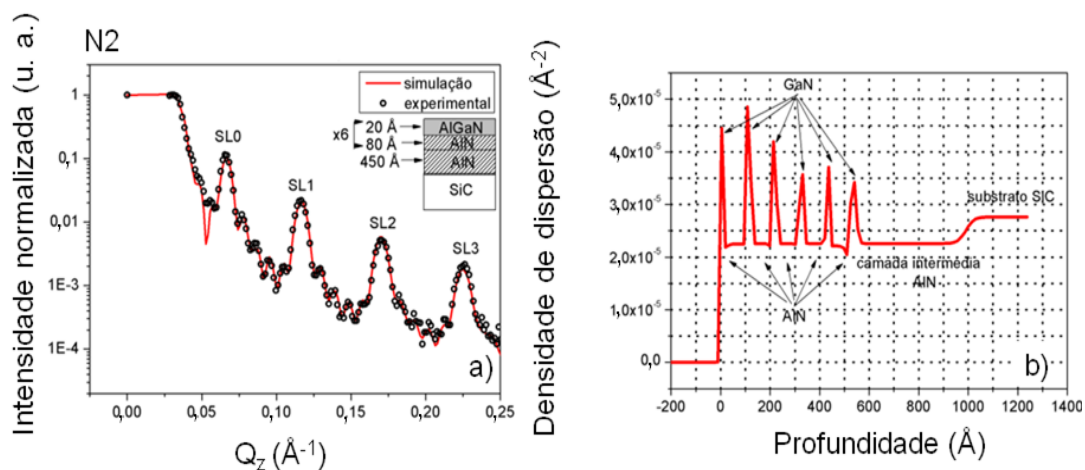


Figura VII.3: a) Perfil especular da refletividade de raios-X e simulação do mesmo para a amostra N2 no seu estado virgem. Insere-se no interior da figura a estrutura assumida na simulação. b) Densidade de dispersão em função da profundidade. Os máximos correspondem às regiões dos pontos quânticos de GaN sendo que as partes praticamente horizontais entre os máximos correspondem às camadas envolventes de AlN. Mostra-se, igualmente, a região correspondente à camada intermédia de AlN, ou camada tampão de AlN e a densidade de dispersão do substrato de SiC.

A densidade de dispersão, cujo modelo usado é descrito em [Mag07], permite inferir que nas regiões correspondentes aos pontos quânticos de GaN (expressos pelos máximos na figura VII.3b) a densidade varia ligeiramente com a profundidade sugerindo que para os pontos quânticos esta grandeza por unidade de área não é constante em profundidade. Contudo, as camadas de AlN

que envolvem os pontos quânticos de GaN apresentam, como é expectável, densidades de dispersão (e conseqüentemente, densidades atômicas) muito semelhantes.

Na tabela VII.1 comparam-se as espessuras das camadas individuais e, conseqüentemente, do período da amostra N2, derivados recorrendo ao ajuste da curva especular de XRR e ajuste dos espetros *random* de RBS representados na figura VII.4 (página 200). Note-se que as incertezas apresentadas para as espessuras das camadas individuais, assim como para a rugosidade das mesmas, correspondem, apenas, ao efeito que essas incertezas produzem na qualidade do ajuste entre as curvas experimental e simulada, respetivamente.

Camada	XRR (nm)	Rugosidade	RBS (nm)
1	0,78 ± 0,14	0,3 ± 0,1	1,9
2	10,02 ± 0,82	0,9 ± 0,4	9,9
3	1,64 ± 0,14	0,2 ± 0,1	2,2
4	9,56 ± 0,82	0,8 ± 0,4	8,5
5	1,84 ± 0,14	0,2 ± 0,1	2,3
6	9,46 ± 0,82	1,9 ± 0,4	8,6
7	2,05 ± 0,14	0,3 ± 0,1	2,4
8	9,17 ± 0,82	1,0 ± 0,4	8,6
9	2,37 ± 0,14	0,2 ± 0,1	2,7
10	9,17 ± 0,82	1,0 ± 0,4	9,3
11	1,99 ± 0,14	0,5 ± 0,1	2,9
12	43,00 ± 3,26	1,3 ± 0,8	44,5

Tabela VII.1: Espessuras das camadas individuais obtidas usando as técnicas de XRR e de RBS e rugosidades das camadas individuais da amostra N2 derivadas via XRR. As incertezas apresentadas correspondem, apenas, ao efeito que a variação das grandezas espessura da camada e rugosidade tem na qualidade do ajuste da curva simulada e comparação visual com a curva experimental.

Tal como descrito exhaustivamente no capítulo III desta tese, a técnica de RBS/C é muito sensível à presença de pequenas quantidades de impurezas pesadas numa matriz mais leve. Assim, esta técnica pode fornecer informação acerca da qualidade cristalina dos pontos quânticos de GaN. A

figura VII.4a mostra os espectros *random* e alinhado segundo a direção <0001> da super-rede N2, i. e., a super-rede composta por seis períodos de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN. Os espectros foram adquiridos usando partículas He⁺ de 2 MeV como feixe incidente. O ângulo de inclinação entre o feixe e a amostra é de 5°. No caso particular da amostra N2, através do rendimento mínimo de RBS/C, verificou-se que a qualidade dos pontos quânticos de GaN é melhor para o interior da super-rede quando comparada com a qualidade dos mesmos da superfície. Atribui-se esta diferença de qualidade cristalina dos pontos quânticos de GaN à oxidação da superfície ou mesmo a uma danificação das estruturas à superfície. Na figura VII.4b mostra-se um varrimento angular adquirido ao longo de <0001>, da amostra N2 virgem para duas regiões de profundidade distintas. Estas regiões estão identificadas na figura VII.4a por j1 e j2 para a região espectral correspondente ao sinal do Al, e, j3 e j4 para a região correspondente ao sinal do Ga dos pontos quânticos. Os rendimentos mínimos obtidos a partir do varrimento angular para o Al e para o Ga de regiões mais interiores da super-rede são equiparáveis (aproximadamente 7,7%). Enquanto o AlN da região mais superficial mostra a mesma boa qualidade cristalina, o rendimento mínimo da janela superficial do GaN é elevado (concluído da figura VII.4a e VII.4b). No entanto, com uma inclinação de 5°, não é possível separar as várias camadas dos pontos quânticos de GaN. Contudo, a resolução em profundidade pode ser aumentada através de execução de medidas em incidência rasante. Para além desta, a confiança dos resultados pode ainda ser aumentada, ajustando simultaneamente conjuntos de espectros adquiridos a inclinações diferentes. Na figura VII.4c mostram-se espectros experimentais de RBS adquiridos com as inclinações de $\theta = 78^\circ$ e $\theta = 82^\circ$ juntamente com os respetivos ajustes. Nesta geometria as camadas correspondentes aos pontos quânticos de GaN são totalmente separáveis. Os ajustes foram efetuados com o código NDF [Bar97]. Por forma a descrever o efeito dos pontos quânticos cilíndricos na resolução em energia de um espectro foi usado o modelo descrito em [Bar04]. Devido ao facto do modelo usado não descrever pontos quânticos de GaN na superfície, o que é o caso da amostra N2, a primeira camada (em torno do canal 575 representado na figura VII.4c) não é bem simulada. A espessura da bi-camada de AlN/GaN é determinada pela separação entre os picos de Ga e, assim, é bem determinada. Porém, as espessuras das camadas individuais é ambígua, pois, ajustes igualmente bons são obtidos a partir de várias combinações de espessuras e frações volúmicas de GaN. Para obter os valores apresentados na tabela VII.1 foram assumidos QDs com uma altura de 2,6 nm, correspondente ao tamanho determinado através de imagens de TEM em amostras semelhantes (figura VII.9, página 207). A média do período obtida a

partir da técnica de RBS difere apenas de $\approx 0,4 \text{ \AA}$ daquele derivado via XRR, $\approx 11,25 \text{ nm}$ e $\approx 11,21 \text{ nm}$, respectivamente.

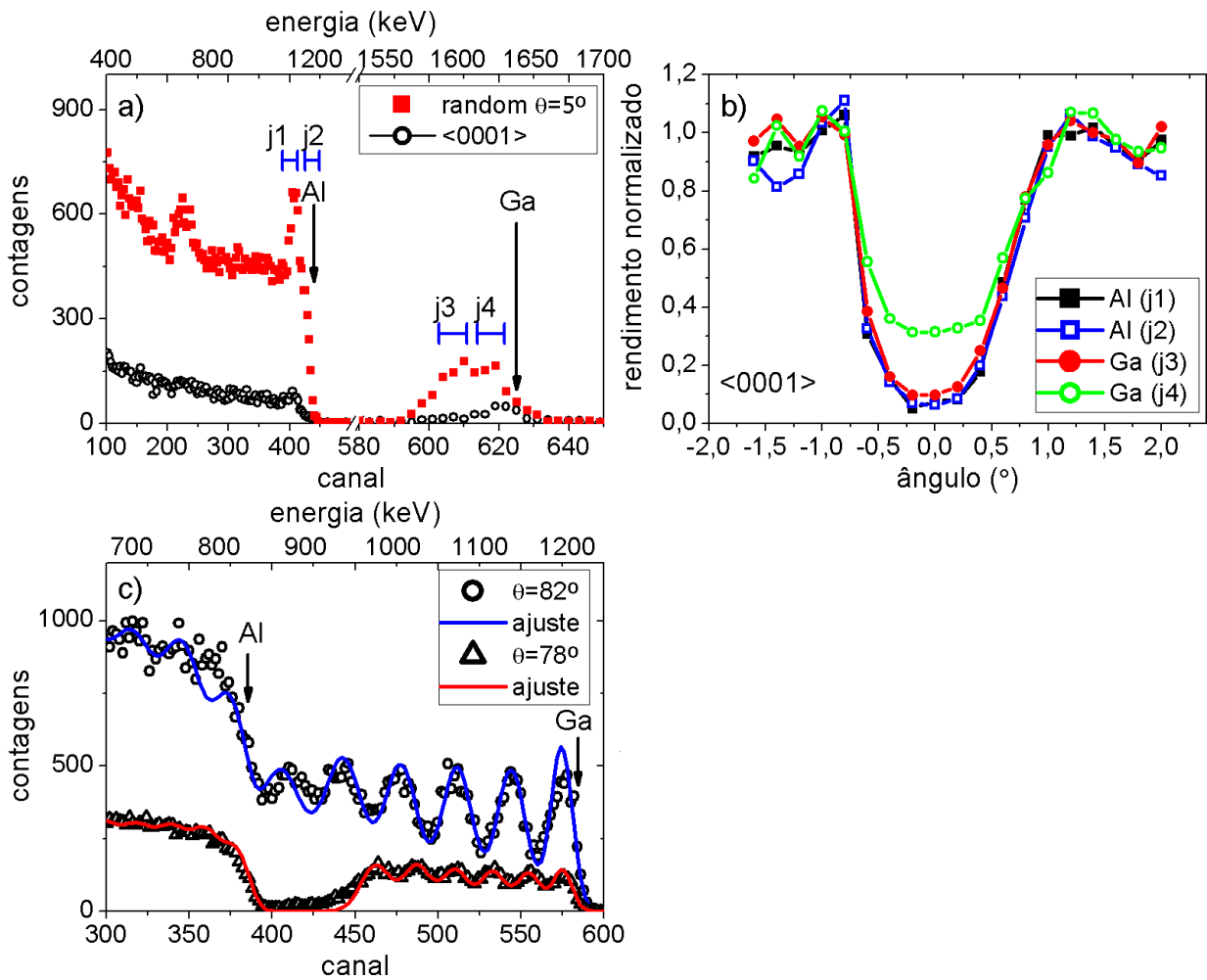


Figura VII.4: a) Espetros random e alinhado ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$ da amostra N2 virgem. Indica-se o intervalo de canais (energia) usados para integração dos espectros que compõem o varrimento angular. j1-2 e j3-4 são diferentes regiões em profundidade correspondentes aos elementos Al das camadas envolvidas de AlN e ao Ga dos pontos quânticos da super-rede, respectivamente. b) Varrimento ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$ da amostra N2 virgem. c) Espetros de RBS e respectivos ajustes da amostra N2 virgem para duas inclinações diferentes.

VII.2.2 Estudo do recozimento das amostras e da estabilidade térmica

As figuras VII.5a e VII.5b mostram os mapas de difração do espaço recíproco da reflexão (0002) em torno do substrato de SiC da amostra N2 tratada termicamente às temperaturas de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ e

1200 °C, respetivamente. É notório um aumento da radiação difusa distribuída em torno da ordem de difração SLO.

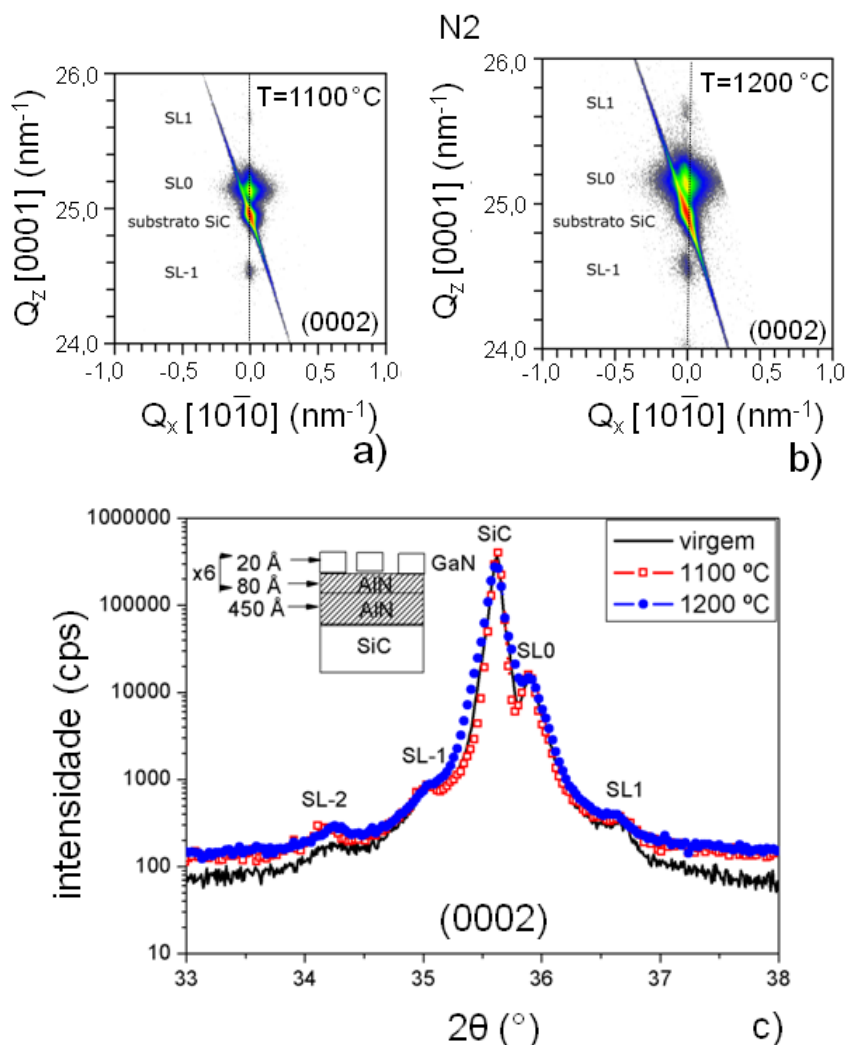


Figura VII.5: Mapa da difração do espaço recíproco em torno da reflexão (0002) do SiC da amostra N2 recozida à temperatura de 1100 °C e 1200 °C, a) e b), respetivamente. Sobreposição de varrimentos radiais em torno da reflexão simétrica (0002) do SiC mostrando a comparação entre a amostra N2 virgem e a amostra N2 recozida a 1100 °C e 1200 °C, c).

Por outro lado verifica-se que a estrutura interna da super-rede se mantém inalterada, e, há mesmo uma melhoria da qualidade das interfaces e/ou da qualidade cristalina da superfície. Estas observações inferem-se do aumento da intensidade das ordens de difração SL-1 e SL1, já que a estatística usada foi a mesma da amostra virgem. Estas ordens de difração são resultado do fenómeno de interferência entre os feixes refletidos nos binários AlN da camada tampão, AlN das camadas envolventes dos pontos quânticos de GaN e nos próprios pontos quânticos de GaN. A

figura VII.5c mostra a sobreposição de varrimentos radiais em torno da reflexão simétrica (0002) das amostras N2 virgem, recozida a 1100°C e 1200 °C, respetivamente. O aumento da FWHM do substrato mostra que a sua qualidade cristalina diminui. Porém, mesmo para a temperatura mais elevada, a estrutura da super-rede é preservada.

Nas figuras VII.6a e VII.6b representam-se os efeitos da temperatura nos perfis especulares de XRR e o resultado dos ajustes das respetivas curvas, respetivamente.

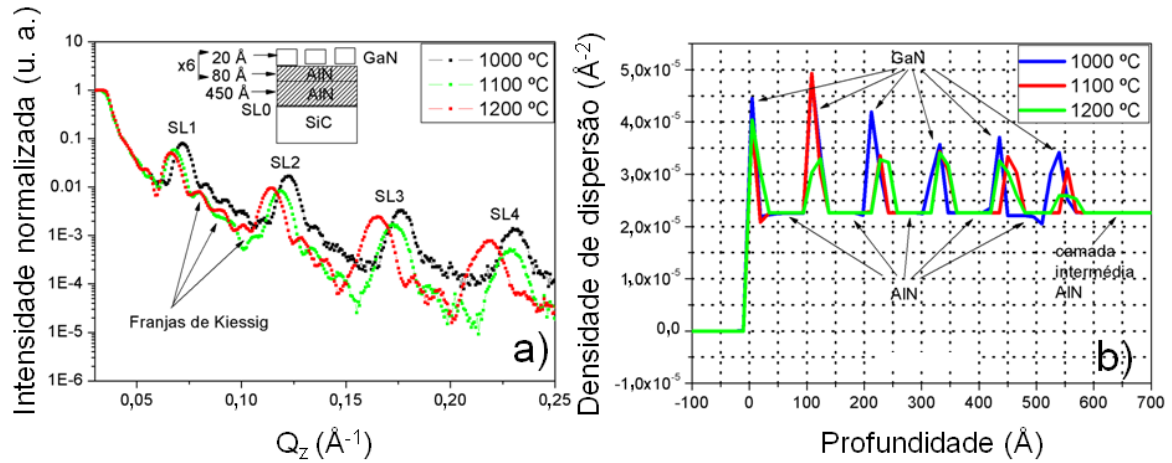


Figura VII.6: a) Sobreposição dos varrimentos especulares da refletividade de raios-X da amostra N2 recozida a 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. b) Densidade de dispersão em função da profundidade das mesmas amostras.

Como se identifica, após o tratamento térmico, ocorre desvio nos máximos das ordens SL1 até SL4 que podem estar associados a flutuações de espessuras, e, em particular, à diminuição da espessura da camada de GaN dos pontos quânticos da superfície. Igualmente, o número de franjas de Kiessig, n , identificadas na figura VII.6a, e, que são o resultado da interferência múltipla entre camadas da heteroestrutura quântica, é determinado pelo número de períodos, m , da super-rede como sendo $n = m - 2$. Verifica-se que n é reduzido de quatro para três. Esta redução do número de franjas pode ser associada à redução da espessura do primeiro período da heteroestrutura devido à dissociação dos pontos quânticos de GaN da superfície. De facto, a redução de uma franja de oscilação mostra que um dos períodos da super-rede desaparece e essa circunstância é provada *de facto* com as medidas de RBS que se apresentam subsequentemente. Antes de se mostrarem e analisarem os referidos espetros é necessário resumir-se os resultados fundamentais provenientes da análise das curvas especulares de XRR representadas na figura VII.6a e traduzidos na figura VII.6b. Assim, a partir da figura VII.6b é possível inferir-se o seguinte:

1. Expansão do período da super-rede. O deslocamento dos “picos” associados aos pontos quânticos de GaN para a direita (maiores profundidades). Este efeito é mais notório para profundidades mais elevadas.
2. Redução com a temperatura da densidade de dispersão das regiões correspondentes às camadas dos pontos quânticos de GaN. Esta informação permite concluir que a região correspondente aos pontos quânticos de GaN se tornou uma região de mistura.
3. A forma assimétrica dos “picos” de GaN mostra um aumento da rugosidade nessas mesmas camadas conforme sugerido pelas simulações.
4. Se, no ajuste do perfil da refletividade se usar como variável livre de ajuste a densidade de dispersão das camadas de AlN, no final do ajuste, os valores resultantes do mesmo para a referida grandeza não sofrerão alterações significativas. É necessário alertar que a sua espessura é alterada devido à re-distribuição das espessuras das bi-camadas.

A figura VII.7 mostra espectros de RBS adquiridos com He^+ e 1,6 MeV antes e após o recozimento a 1000 °C e 1100 °C, respectivamente. Após o recozimento a 1100 °C, a camada dos pontos quânticos de GaN da superfície é destruída e parte do Ga da superfície é removido.

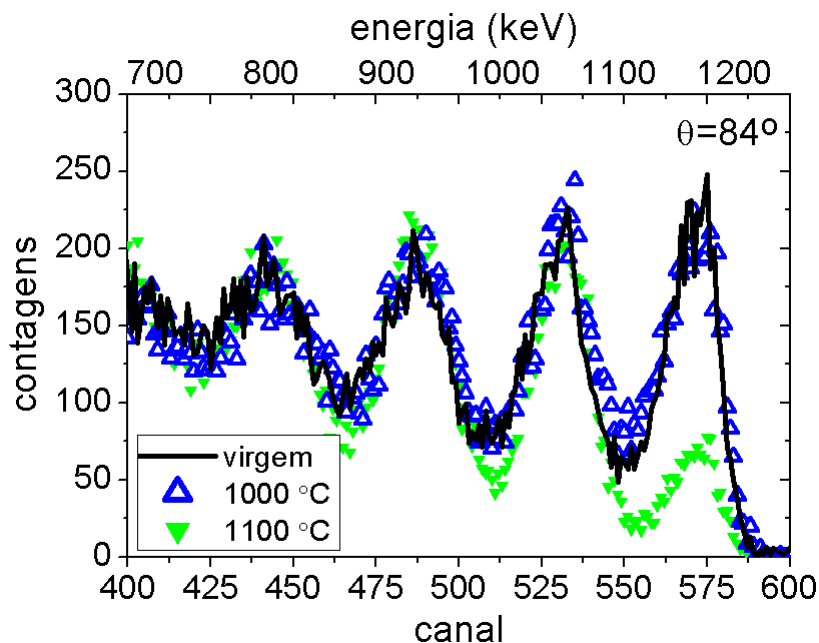


Figura VII.7: Ampliação dos espectros random de RBS da amostra N2 virgem, onde se incluem os espectros random de RBS da mesma amostra recozida a 1000 °C e 1100 °C, respectivamente.

No entanto, como o AlN é mais estável a temperaturas mais elevadas, a segunda camada pode agir como uma proteção para a camada seguinte dos pontos quânticos de GaN. Esta situação foi igualmente observada em filmes espessos de GaN recozidos usando uma capa protetora de AlN [Lor04].

Na realidade, foi observada, apenas, uma pequena alteração da estrutura das camadas mais interiores sendo que foi preservada a estrutura da multicamada, tal como já foi sugerido pelos mapas de XRD. O espectro de RBS da amostra recozida a 1000°C mostra um ligeiro aumento do rendimento entre os dois picos correspondentes às duas primeiras camadas de pontos quânticos de GaN. Este aumento pode ser devido a uma inter-difusão nas interfaces. Para maiores temperaturas de recozimento, os picos do GaN no espectro ficam melhor definidos. Este aumento de definição dos picos deve-se à homogeneização da superfície da primeira camada, e, conseqüente diminuição do *stragglings* da energia do feixe de He⁺ ao atravessar a primeira camada. Em virtude do efeito da inter-difusão no espectro de RBS ser competitivo com o efeito descrito anteriormente, o efeito da inter-difusão pode ser mascarado pelo primeiro.

Em jeito de conclusão, o efeito do recozimento nas propriedades estruturais de heteroestruturas quânticas da amostra N2 corresponde à destruição do Ga da superfície a 1100 °C devido ao facto de não se ter usado uma camada protetora de AlN na superfície aquando do tratamento térmico. Por outro lado, os pontos quânticos de GaN de regiões mais interiores da super-rede são protegidos pelas camadas de AlN. Apesar da estrutura da super-rede se manter inalterada, mesmo para temperaturas tão elevadas como 1200 °C, existem algumas indicações de que ocorre inter-difusão nas camadas e aumento da rugosidade nas interfaces.

Todavia, apesar da descrição exaustiva estrutural das amostras recorrendo às técnicas de XRD e de RBS, não é retirada qualquer informação acerca das dimensões dos pontos quânticos de GaN. Uma forma direta de obter informação sobre a dimensão e forma dos pontos quânticos de GaN consiste na utilização de técnicas estruturais de análise direta tais como o TEM. No entanto, o tempo necessário para a preparação das amostras é muito significativo e dispendioso. Além disso, muitas vezes não é possível obter informação proveniente de várias zonas das amostras e conseqüentemente a amostragem, é, na maioria das vezes, pequena. Contudo, é possível recorrendo a técnicas de espectroscopia ótica, tal como a fotoluminescência, obter informação da dimensão relativa de pontos quânticos [Dam99,Wid99,Gui09,Wid98].

Tipicamente os processos de recombinação radiativa dos pontos quânticos de GaN abrange a região espectral do ultravioleta ao azul. A localização energética, forma e largura a meia altura da banda de luminescência dependem do balanço energético entre os efeitos de confinamento

quântico, QC (do inglês *Quantum Confinement*) que tende a aumentar o hiato de energia, os efeitos da tensão e o efeito de Stark nestes sistemas de baixa dimensionalidade, QCSE (do inglês *Quantum Confined Stark effect*), que tende a diminuir o hiato de energia [Dam99,Wid99,Bre03,Sal04,Gui06,Bra09,Wid98,Bre06,And01,Sar07]. De facto, amostras com pontos quânticos pequenos de GaN emitem tipicamente acima ou perto do hiato de energia do GaN ($\approx 3,4$ eV), fundamentalmente devido ao efeito de QC. Por outro lado, amostras com pontos quânticos de GaN maiores emitem a menores energias devido à predominância do efeito QCSE. A variação da localização energética da recombinação excitónica dos pontos quânticos de GaN em função do tamanho dos mesmos foi recentemente reportada, num estudo teórico efetuado com base em amostras semelhantes às analisadas neste capítulo, e revela a ocorrência de um desvio do máximo de emissão (na direção de menores energias) de $\approx 0,74$ eV para pontos quânticos de GaN com alturas médias entre os 2,3 nm a 4 nm [And01].

No caso das amostras estudadas, a FWHM da recombinação excitónica é de aproximadamente 300 meV o que está de acordo com a presença de pontos quânticos de GaN com dimensões homogêneas [Gui06]. Todavia, mostra-se nas figuras VII.8a uma assimetria do máximo da emissão que pode estar relacionado com a distribuição bi-modal de tamanhos dos pontos quânticos de GaN nas amostras N83 e N111 [Ade04].

Tal como ficou explícito nos parágrafos anteriores, o recozimento de amostras compostas por pontos quânticos induz comportamentos diferentes nas super-redes, entre os quais se salientam também os observados em medidas de fotoluminescência. A figura VII.8a permite observar que, o tratamento térmico nas amostras influencia a localização do máximo de emissão, conduzindo a um desvio do mesmo para menores energias no caso das amostras compostas por pontos quânticos de dimensões mais elevadas e um desvio para maiores energias nas amostras compostas por pontos quânticos de dimensões mais reduzidas. Este efeito está também ilustrado na figura VII.8b onde se efetua uma comparação direta dos máximos de emissão da recombinação excitónica em função da energia para as amostras de pontos quânticos de GaN virgens e recozidas, N81, N82, N83, N91, N92, N110 e N111. Destes resultados conclui-se que apenas a amostra N91 não é sensível ao recozimento dado que praticamente não ocorrem alterações espectrais quando se efetua uma comparação com a correspondente amostra virgem.

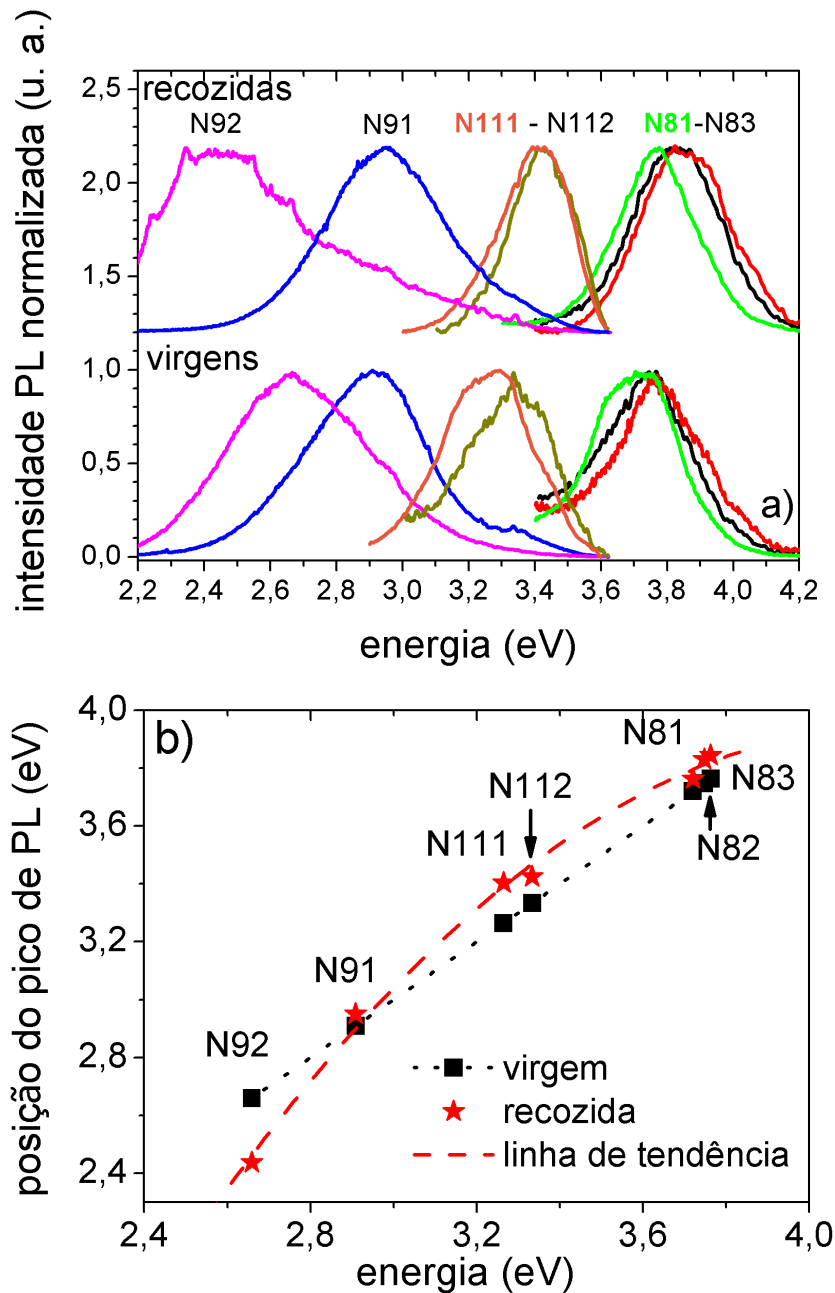


Figura VII.8: a) Espectros de fotoluminescência das amostras virgens e recozidas N81, N82, N83, N91, N92, N111 e N112 adquiridos a 14 K. Todos os espectros, com exceção dos das amostras N81-3 onde se usou o comprimento de onda de excitação de 250 nm, foram obtidos usando como excitação a linha de 325 nm de um laser de He-Cd. b) Posição do pico máximo de fotoluminescência em função da energia de emissão das amostras virgens [Per10]. As linhas representadas com pontos negros e traços vermelhos são linhas de tendência por forma a evidenciar o ponto de interseção de ambas as curvas.

Além da informação proveniente da análise ótica, a técnica de análise direta da estrutura por microscopia eletrônica de varrimento, mostra que, após recozimento, pelo menos na amostra N82, existe um efeito de interdifusão entre os pontos quânticos de GaN e as camadas envolventes de AlN (figura VII.9).

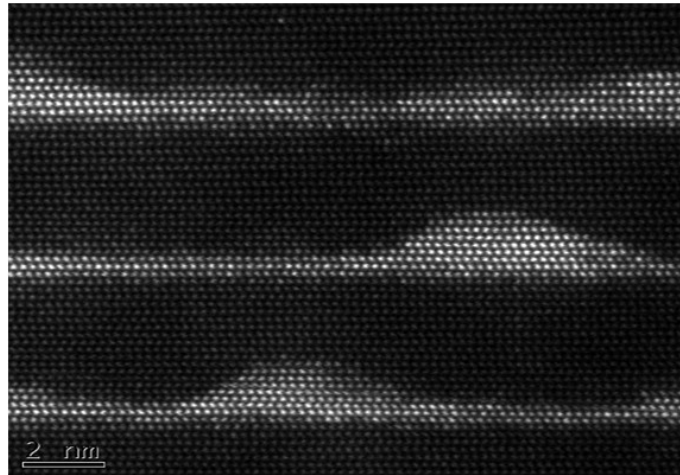


Figura VII.9: Imagem de HAADF-STEM de três camadas de pontos quânticos de GaN e camada molhante (pontos claros na figura) envolvidos por camadas de AlN (regiões mais escuras) da amostra N82 recozida a 1000 °C.

De facto, as imagens obtidas por HAADF-STEM permitiram verificar que, no estado virgem, as interfaces da amostra N82 eram planas e, posteriormente ao recozimento a 1000 °C identificam-se átomos de Ga (localizados acima dos pontos quânticos de GaN) nas camadas envolventes de AlN sugerindo um processo de inter-difusão. Esta difusão pode causar um desvio do máximo da emissão para menores energias através da redução da energia entre o máximo e mínimo da barreira de confinamento quântico. Todavia, a presença de Al nos pontos quânticos de GaN, formando o composto ternário, aumentariam o hiato de energia e, logo, os máximos da fotoluminescência estariam centrados em energias superiores às detetadas. Esta hipótese não é passível de ser testada já que, a técnica de TEM não consegue detetar a presença de Al nas regiões do Ga devido à reduzida massa do primeiro. Por outro lado, outros efeitos terão de ser colocados como hipótese para além do efeito da intermistura na relação observada relativamente ao desvio dos máximos de emissão para maiores e menores energias em função do tamanho dos pontos quânticos. Entre as várias possibilidades há a considerar, por exemplo, a diminuição do tamanho dos pontos quânticos de GaN devido à difusão e a modificação dos estados de tensão dos pontos quânticos de GaN e/ou camadas envolventes de AlN que conduz a uma competição

entre o efeito de confinamento quântico que tende a aumentar a energia de hiato e o efeito de Stark que tende a diminuí-la. Por conseguinte, os desvios observados nos máximos da recombinação excitônica têm como possível causa mecanismos competitivos tais como intermistura, a diminuição do tamanho dos pontos quânticos de GaN devido ao efeito intrínseco do recozimento, relaxação dos estados de tensão e, ainda, variação na amplitude dos efeitos de confinamento quântico e efeito de Stark.

Nas figuras VII.10a, VII.10b e VII.10c mostram-se espectros de PL em função da temperatura das amostras N81, N82 e N83, respectivamente.

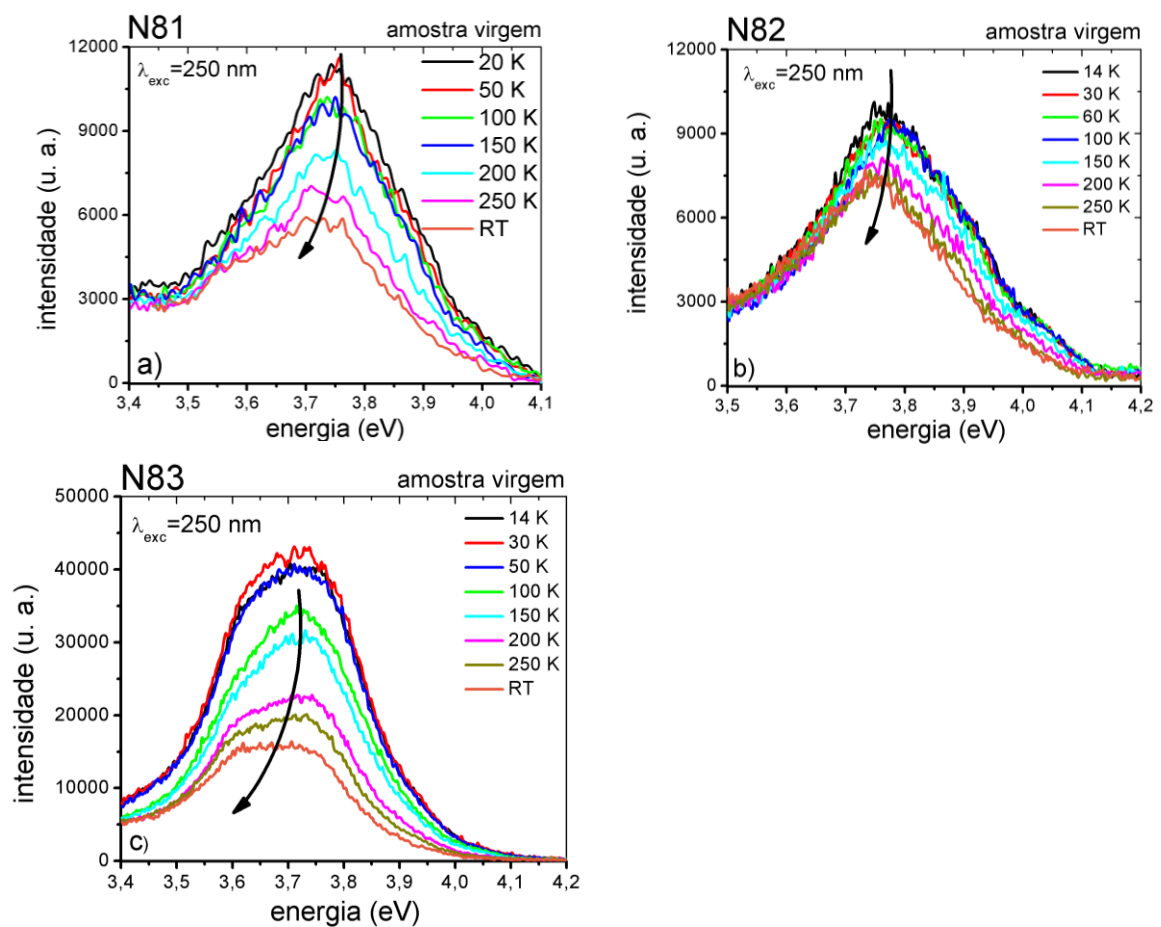


Figura VII.10: Espectros de fotoluminescência das amostras N81, N82 e N83 em função da temperatura.

Todas as amostras evidenciam um desvio para menores energias do máximo de emissão entre as temperaturas de 14 K e a temperatura ambiente, como expectável para o decréscimo do hiato energético. Simultaneamente, a análise da evolução da intensidade integrada da luminescência em função da temperatura permite estabelecer a eficiência quântica interna da emissão (razão

entre a probabilidade de transição radiativa sobre a soma de probabilidades de transição radiativa e não radiativa). Admitindo que a probabilidade de transição não radiativa pode ser analisada à luz de um modelo clássico, a extinção térmica da luminescência pode ser aferida por uma energia de ativação que descreve como os processos não radiativos competem com os radiativos. A resolução da equação de Schrödinger para o potencial de confinamento de elétrons e buracos nos pontos quânticos de GaN embebidos nas camadas de AlN [And01] com maior hiato energético (energia da barreira) permite pressupor uma maior eficiência quântica interna da recombinação excitônica devido aos efeitos de confinamento quântico dos portadores de carga, com mecanismos de perdas não radiativas praticamente desprezáveis. Para o caso das amostras mencionadas nas figuras VII.10a, VII.10b e VII.10c identifica-se que ocorre um decréscimo da intensidade total em função da temperatura, não sendo este idêntico nas diferentes amostras. Simultaneamente, a forma espectral da luminescência é também distinta, sugerindo que o diferente decréscimo pode estar associado à presença de diferentes tamanhos médios dos pontos quânticos que, por sua vez, possuem uma emissão que está sujeita a diferentes processos de desexcitação não radiativa.

Uma análise da estabilidade da emissão global efetuada com base na razão da intensidade integrada da luminescência observada a 14 K e à temperatura ambiente para as amostras N81, N82, N83 e N111 fornece valores de 2; 1,4; 2,5 e 4; respectivamente revelando diferentes estabilidades térmicas para estas heteroestruturas, sendo que as amostras compostas por pontos quânticos de dimensões mais reduzidos (N81 e N82) apresentam maior estabilidade da emissão global.

VII.3 Estudo de implantação das amostras

Conforme descrito no capítulo II, após implantação, as amostras N81, N82, N83, N91, N92, N110 e N111 foram sujeitas a recozimentos térmicos durante 20 min a temperaturas que variam entre os 800 °C e os 1100 °C. Algumas das amostras foram ainda recozidas a 1200 °C mantendo constantes os restantes parâmetros do recozimento. Ao contrário da amostra N2, estas amostras foram crescidas, introduzindo uma capa de AlN na superfície com o objetivo de evitar a destruição dos pontos quânticos de GaN.

Na figura VII.11 mostra-se uma imagem de TEM de uma super-rede típica composta por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN (40 períodos) e uma capa de AlN na superfície (amostra N81). Os pontos quânticos são evidenciados pelas saliências das linhas verticais escuras.

Estas linhas mostram a presença das chamadas camadas molhantes de GaN descritas sucintamente no capítulo II.

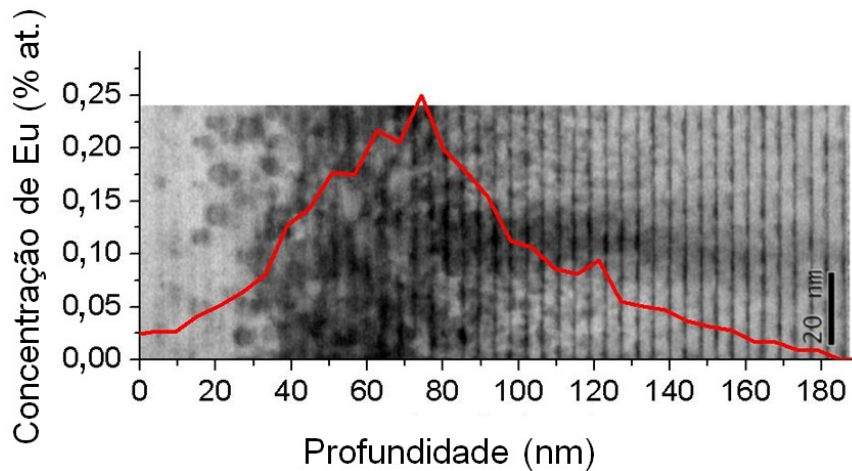


Figura VII.11: Imagem de TEM de alta resolução de uma super-rede de pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN implantada com $1,5 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e 300 keV e recozida a 1000 °C. As regiões mais escuras e difusas da imagem mostram a área da super-rede com mais danos de implantação. As linhas mais escuras representadas na vertical indicam as camadas molhantes de GaN onde cresceram os pontos quânticos de GaN pelo método de Stranski-Krastanow. Os pontos quânticos de GaN correspondem às saliências na horizontal das linhas verticais atribuídas às camadas molhantes de GaN. Sobreposto à imagem de TEM vê-se o perfil do Eu medido por RBS.

Note-se que a concentração do Eu determinada por RBS, representada pela linha a vermelho na figura VII.11, atinge o seu máximo à volta dos 70 nm de profundidade.

A implantação de elementos pesados tende a danificar a qualidade cristalina das amostras, diminuindo também a emissão proveniente da matriz anfitriã e dos iões terras raras. A figura VII.12a, mostra as sobreposições dos varrimentos radiais de XRD em torno da reflexão (0002) do AlN das amostras N81 no seu estado virgem, recozida a 1100 °C e implantada com uma fluência de 1×10^{14} de Eu/cm^2 , energia de implantação de 300 keV e incidência aproximada de 10° para evitar possíveis direções de canalização. Na figura VII.12b mostra-se, igualmente, o varrimento radial da difração de raios-X em torno de AlN (0002) da amostra N82 após o recozimento a 1100 °C que ocorreu posteriormente à implantação de Eu com uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e, a figura VII.12c refere-se ao mesmo tipo de varrimento da amostra N83 mas implantada com a mesma fluência, energia e ângulo de incidência que a amostra N81.

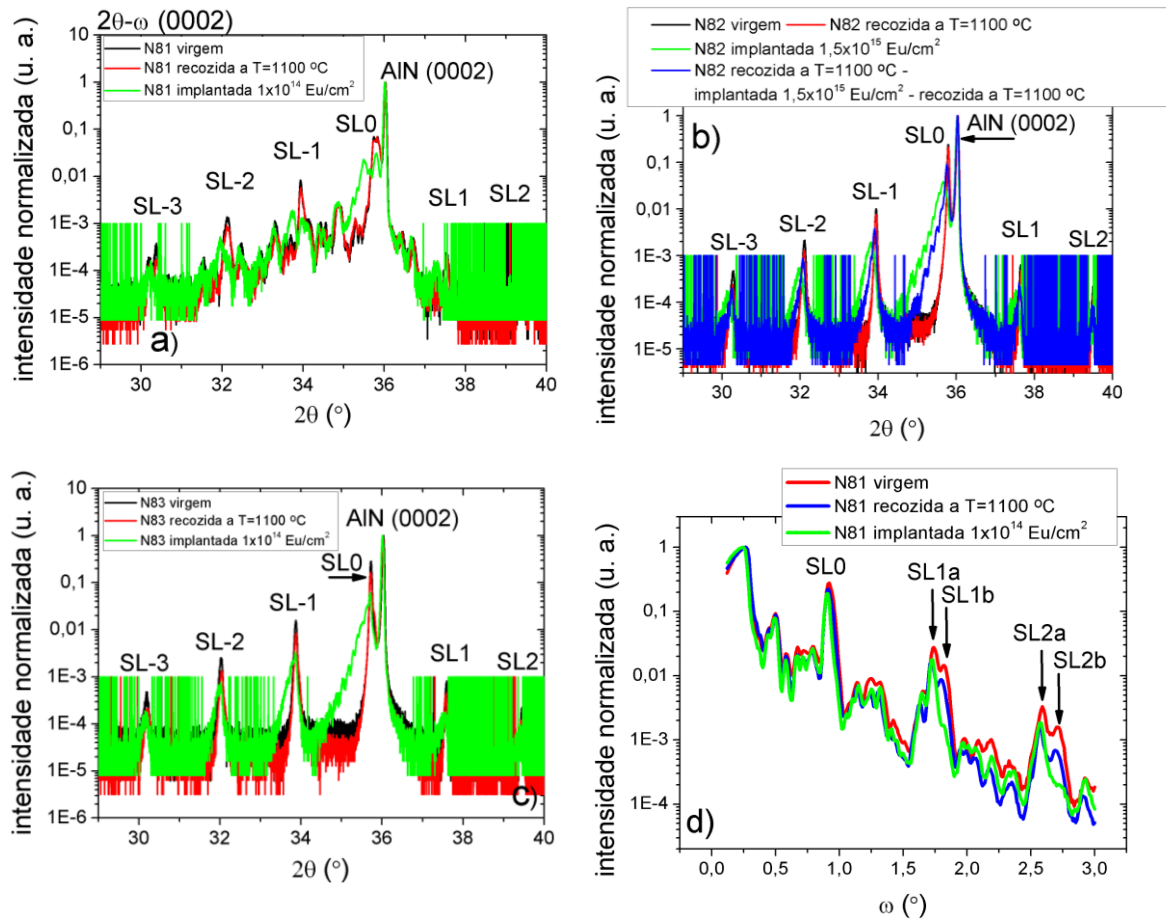


Figura VII.12: Varrimentos radiais em torno da reflexão (0002) do AlN das amostras N81, N82 e N83 nos estados virgem, recozidas a 1100 °C e implantadas com uma fluência de 1×10^{14} de Eu/cm^2 , (a,c), e para o caso da amostra N82 implantada com uma fluência de $1,5 \times 10^{15}$ de Eu/cm^2 b). Sobreposição dos perfis da refletividade especular da amostra N81 virgem, recozida a 1000 °C e implantada com uma fluência de 1×10^{14} Eu/cm^2 , mostrando a presença de pelo menos dois períodos distintos da super-redes. Esses períodos estão identificados na figura como SL1a e SL1b para a ordem de difração 1, d). A energia de implantação do ião lantanídeo foi de 300 keV, implantado à temperatura ambiente e com um ângulo de inclinação de 10° .

Como se visualiza da figura VII.12, o tratamento térmico não produz efeitos substanciais nas curvas de difração, muito embora se identifique uma expansão do parâmetro c da super-rede para as três amostras implantadas (SL0 nas figuras VII.12). Após o recozimento a 1100 °C assiste-se a uma recuperação parcial do parâmetro de rede c . As franjas de Kiessig, particularmente visíveis nos varrimentos radiais das amostras N82 e N83, figuras VII.12b e VII.12c, respetivamente, podem ser o resultado da interferência do feixe de raios-X entre a região expandida da rede e a região não deformada da super-rede. O facto de existirem franjas de

Kiessig após implantação entre as principais ordens de difração nos varrimentos $2\theta-\omega$ (0002), incluídas nas figuras VII.12, mostra que o efeito de implantação tende a ser homogêneo (ou pelo menos da mesma natureza) entre cada interface de pontos quânticos de GaN da super-rede e o AlN da camada envolvente. Após o recozimento, a quase completa ausência destas características particulares (franjas de Kiessig) mostra que esse efeito provocado devido à implantação tende a desaparecer nas três amostras. Porém, e apesar da natureza destas franjas ser de origem complicada, de facto, observa-se um aumento da largura das diversas ordens de difração e, particularmente para as amostras N82 e N83 é possível inferir-se a presença de franjas de Kiessig para menores ângulos de inclinação relativamente às respetivas ordens de difração. Parece pois provável a ocorrência de fenómenos de interferência entre a região deformada (com aumento do parâmetro de rede c) e a região não deformada da super-rede justificando a periodicidade observada. Conclusões acerca da evolução estrutural da amostra N81 após implantação são também deveras mais complicadas porque, tal como ficou demonstrado no estudo das amostras virgens (nomeadamente da figura VII.2b, página 195) o desdobramento das chamadas bananas no mapa do espaço recíproco da refletividade e ainda no perfil da refletividade especular representando na figura VII.12d, mostram uma dupla periodicidade na super-rede dificultando, ainda mais, o estudo da mesma amostra após implantação. Além disso, o desdobramento das ordens de difração no perfil especular da refletividade é identificado na figura VII.12d por SL1a e SL1b e SL2a e SL2b para as ordens de difração 1 e 2, respetivamente.

Na figura VII.13a mostra-se a sobreposição dos varrimentos radiais em torno da reflexão (0002) do AlN da amostra N92 virgem, implantada com fluências de 1×10^{13} Eu/cm², 1×10^{14} Eu/cm² e 1×10^{15} Eu/cm². As amostras implantadas foram posteriormente recozidas a uma temperatura de 1000 °C durante 20 min. Observam-se diversas ordens de difração SL-7 até à SL5 na amostra virgem. Esta condição é sinónima de uma muito boa qualidade cristalina das interfaces. Verifica-se que, com o aumento da fluência, a posição da ordem de difração SLO diminui em 2θ , o que significa que o parâmetro de rede c médio da super-rede aumenta na mesma direção que a fluência de implantação. Para esta amostra implantada com a fluência mais elevada (1×10^{15} Eu/cm²), a comparação entre as posições e número de franjas de Kiessig entre a amostra virgem e as amostras recozidas permite inferir que a super-rede não recupera a plenitude das suas características iniciais, e, em particular, a distribuição de espessuras em profundidade, é aparentemente, diferente. Consequentemente, o recozimento não é suficiente para recuperar completamente a rede. Todavia, nas restantes duas amostras, a recuperação por recozimento é

aparentemente total mostrando-se, na figura VII.13a que, após o recozimento a 1000 °C, a posição da ordem de difração SL0 tende para a posição identificada na amostra virgem.

Mostrou-se na figura VII.13a que a recuperação da rede na super-rede implantada com a maior fluência de Eu ($1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) não é total recorrendo a uma temperatura de recozimento de 1000 °C. Para testar o efeito da recuperação da rede recorrendo a temperaturas de recozimento mais elevadas, tratou-se termicamente a amostra N91 a uma temperatura de 1200 °C. Na figura VII.13b mostram-se os varrimentos radiais de XRD em torno da reflexão (0002) do AlN (e da (0006) da safira-c) da amostra N91 virgem, implantada com uma fluência de 1×10^{15} Eu/cm² e recozida às temperaturas de 1100 °C e 1200 °C.

São visíveis os picos relativos à difração da safira-c, correspondente à reflexão (0006), pico do AlN da camada tampão com a reflexão (0002), ordem de difração SL0, diversas ordens de difração (desde a SL-5 à SL4). Observa-se, igualmente, como já foi referido, uma expansão da rede por intermédio de um aumento do parâmetro de rede *c* médio do material composto pelos pontos quânticos de GaN e camadas envolventes de AlN após a implantação de Eu.

Esse aumento do parâmetro de rede *c*, da super-rede, típico em GaN implantado com terras raras [Lac11], identificado através da posição do pico SL0, está relacionado com a deformação da super-rede devido a defeitos da implantação. O recozimento térmico tem como objetivo a recuperação da rede e consequente ativação ótica dos iões terras raras no material. O objetivo da recuperação cristalina é atingido, como se pode verificar pela posição do pico em 2θ , correspondente à ordem de difração SL0. Verifica-se, a partir da figura VII.13b, que após implantação a posição do pico da ordem SL0 desvia-se para menores 2θ e que, após recozimento, a posição do pico volta a aproximar-se do valor correspondente ao seu estado virgem. Todavia, não se atinge um estado de recuperação completa mesmo após um recozimento a elevadas temperaturas (1200 °C). Por conseguinte, a qualidade das interfaces da super-rede diminui em consequência da implantação e não pode ser recuperada por efeitos do recozimento. Essa conclusão deriva do facto do número das ordens de difração nos varrimentos correspondentes às amostras implantadas e recozidas tender a diminuir, particularmente para ângulos mais baixos e mais elevados em tornos das ordens de difração, respetivamente, com a implantação e posteriores recozimentos.

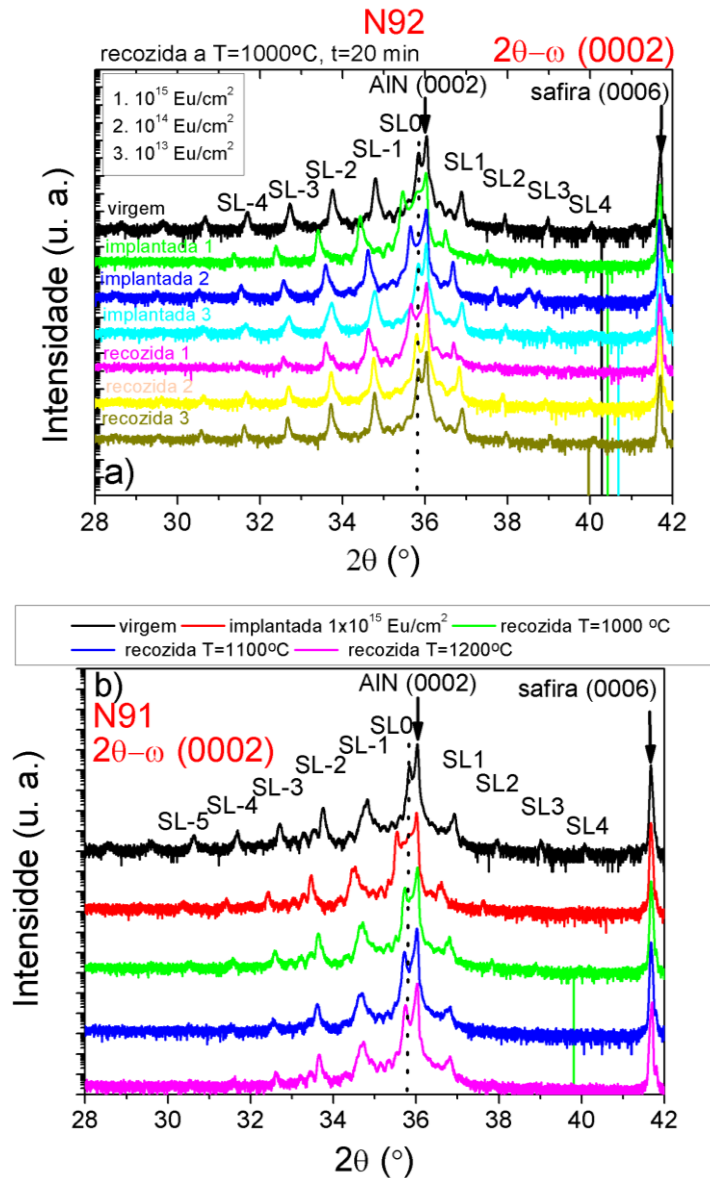


Figura VII.13: Varrimentos radiais da amostra N92 em torno da mesma reflexão no seu estado virgem e implantada com fluências de 1×10^{13} Eu/cm², 1×10^{14} Eu/cm² e 1×10^{15} Eu/cm². Posteriormente recozeram-se estas amostras à temperatura de 1000 °C, a). Varrimentos radiais em torno da reflexão (0002) do AlN das amostra N91 no seu estado virgem, implantada com 1×10^{15} Eu/cm² e recozida às temperaturas de 1100 °C e 1200 °C, respectivamente, b).

A partir da posição dos centros dos picos SL0 dos varrimentos $2\theta-\omega$ da reflexão (0002) do AlN da amostra N92 recozida e implantada com fluências 10^{13} , 10^{14} e 10^{15} Eu/cm², determinou-se a expansão relativa do parâmetro de rede c que se representa na figura VII.14.

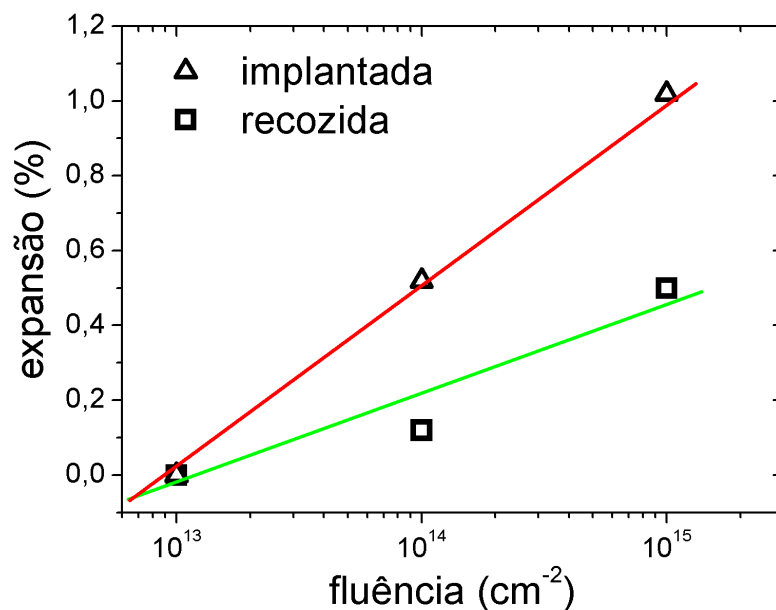


Figura VII.14: Expansão relativa do parâmetro de rede c médio da super-rede N92 em função da fluência da implantação. As linhas a verde e a vermelho constituem linhas de tendência.

Verifica-se, a partir da figura VII.14, que a posição do centro da ordem de difração SLO da amostra N92 implantada com a menor fluência ($1 \times 10^{13} \text{ Eu/cm}^2$) fica inalterada após implantação, i. e., a posição da ordem de difração SLO da amostra N92 nos seus estados implantada e virgem coincidem.

Mediram-se, igualmente, mapas do espaço recíproco em torno da reflexão assimétrica ($10\bar{1}5$) do AlN de todas as amostras com vista a estudar os estados de tensão. Na figura VII.15 mostram-se os mapas do espaço recíproco da amostra N91 nos seus estados virgem, implantada com uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e recozida às temperaturas de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Verifica-se que o par de coordenadas do espaço recíproco (Q_x, Q_z) da ordem de difração SLO, apresenta, sensivelmente o mesmo valor de Q_x do AlN da camada tampão. Esta situação implica que os pontos quânticos de GaN e camadas envolventes de AlN são pseudomórficos com o AlN da camada tampão. Contudo, o efeito esperado da relaxação dos estados de tensão no interior dos pontos quânticos de GaN é muito pequeno para ser medido com o recurso com um equipamento de difração de raios-X comercial. Tal como nos varrimentos radiais, é igualmente visível a expansão da rede ao longo de $\langle 0001 \rangle$ depois da implantação. Esta última constatação deriva do facto do centro da mancha atribuída à ordem de difração SLO diminuir o seu centro em Q_z que, de acordo com a Eq. III.24b é inversamente proporcional ao parâmetro de rede c .

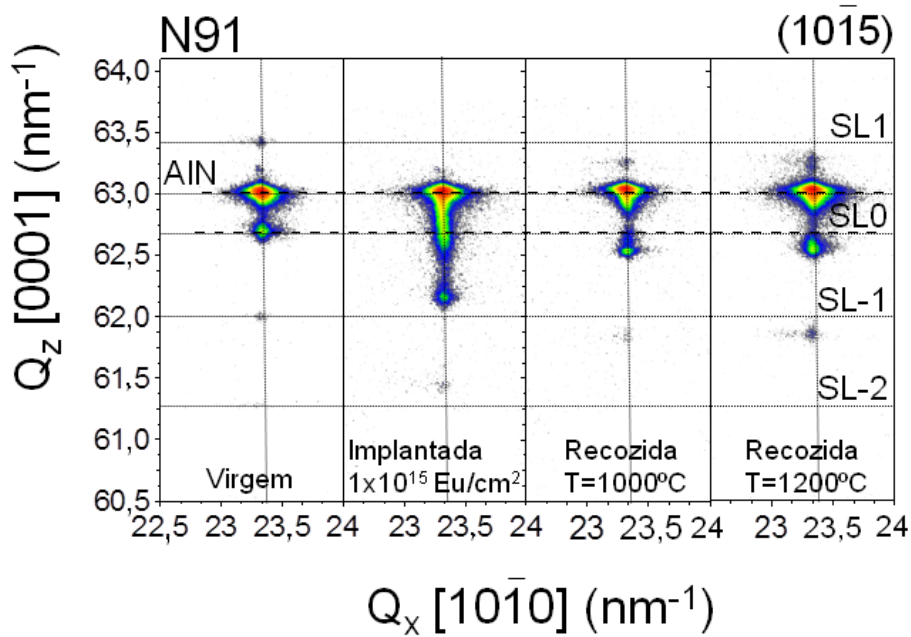


Figura VII.15: Mapas do espaço recíproco da difração em torno da reflexão $(10\bar{1}5)$ do AlN da amostra N91 virgem, implantada com $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e recozidas às temperaturas de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

O facto de não serem observadas tantas ordens de difração no RSM comparativamente ao observado nos varrimentos radiais está relacionado com a estatística das medidas.

Recorrendo à técnica de XRD, concluíram-se, portanto, características fundamentais estruturais das super-redes. Contudo, não se obteve informação relativamente aos pontos quânticos de GaN tais como as suas dimensões e forma. Para tal, e recorrendo à técnica de XRD, seria necessário efetuar medidas de incidência rasante e ainda usar uma fonte de raios-X de um sincrotrão.

A figura VII.16a mostra os espectros de RBS adquiridos na configuração *random*, experimental e simulado, e alinhado ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$ da amostra N92 antes e depois da implantação com uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$.

O ajuste do espectro *random* foi efetuado usando o código NDF [Bar98] e permite a determinação do conteúdo médio de GaN existente na super-rede. De acordo com o mesmo o conteúdo médio de GaN da super-rede é de $\approx 10\%$ o que mostra que está de acordo com o valor de $11,4\%$ obtido por XRD. A fração molar de GaN derivada via XRD é obtida a partir do máximo de SL0 no mapa do espaço recíproco, representado na figura VII.15 assumindo um ternário homogéneo de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$.

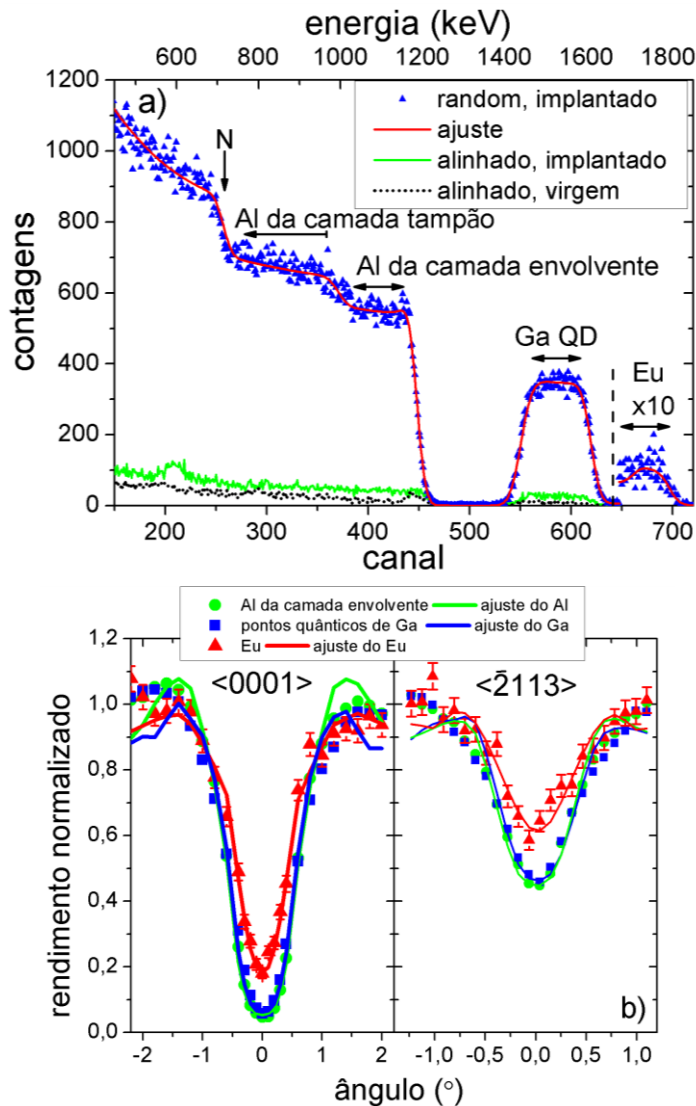


Figura VII.16: Espectros random e alinhado ao longo do eixo $\langle 0001 \rangle$ das amostras N92 virgem e implantada com uma fluência de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$. A energia de implantação foi de 300 keV a). Varrimentos angulares de canalização iônica ao longo dos eixos $\langle 0001 \rangle$ e $\langle \bar{2}113 \rangle$ da amostra implantada com a fluência e energia descritas em a) e recozida. Os varrimentos da amostra recozida são praticamente idênticos aos da amostra implantada. As janelas usadas para integração estão representadas em a) como sendo Eu, Ga e Al das camadas envolventes, b).

O rendimento mínimo do Ga ($\chi_{\min}(\text{Ga})$), ou seja, o rendimento mínimo dos pontos quânticos de GaN, é de 2,5% na amostra virgem, o que confirma a muito boa qualidade da amostra virgem, podendo mesmo ser equiparável a camadas epitaxiais espessas *state-of-the-art* de GaN [Mar06]. Após implantação, $\chi_{\min}(\text{Ga})$ aumenta para os 8%. Todavia, se se implantar uma camada espessa de GaN, o aumento de $\chi_{\min}(\text{Ga})$ da amostra virgem para a amostra implantada é de 2% para 16%,

respetivamente. Prova-se, por conseguinte, que estruturas quânticas tais como os pontos quânticos adquirem uma elevada resistência à irradiação comparativamente a camadas epitaxiais de GaN [Lor09]. Por outro lado, o rendimento mínimo do Al após implantação, correspondente às regiões das camadas envolventes dos pontos quânticos de GaN, é comparável ao dos pontos quânticos de GaN e ainda a uma estrutura espessa planar de AlN implantada nas mesmas condições. O recozimento térmico a 1000 °C remove, apenas parcialmente, os danos de implantação tendo em conta a redução de χ_{\min} (Ga) para os 5% após recozimento. Na amostra N92 implantada com 1×10^{15} Eu/cm² efetuaram-se varrimentos angulares dos eixos <0001> e < $\bar{2}$ 113> recorrendo às técnicas de retrodispersão de Rutherford e canalização iónica (figura VII.16b). Foram escolhidas janelas para integração de áreas dos vários espectros correspondentes às regiões do Al das camadas envolventes dos pontos quânticos de GaN, regiões correspondentes ao Ga dos próprios pontos quânticos de GaN e ao Eu, correspondente a toda a região implantada da amostra. Verifica-se que ocorre uma sobreposição dos varrimentos correspondentes aos sinais do Ga e Al. Contudo, nos varrimentos dos 2 eixos cristalográficos medidos, os sinais do Eu são mais estreitos. Esta constatação indica que o Eu é incorporado em sítios da rede ligeiramente desviados da posição substitucional do catião. De facto, aquando da implantação de Eu em camadas espessas de GaN e de AlN é observado o mesmo fenómeno [Mon01,Per06]. Mostra-se, igualmente, na figura VI.16b, os ajustes dos varrimentos angulares recorrendo ao código de Monte Carlo Flux [Smu87]. As amplitudes de vibração para os eixos <0001> e < $\bar{2}$ 113> dos átomos de Al, Ga e Eu foram de 0,18(2) Å, 0,20(2) Å e 0,28(2) Å e 0,21(2) Å, 0,24(2) Å e 0,40(1) Å, respetivamente. Todavia, os valores correspondentes aos elementos Al e Ga são significativamente maiores do que os encontrados na literatura para substratos de AlN, e GaN, 0,08 Å e 0,10 Å, respetivamente [Gab01,Yos97]. A diferença entre os valores correspondentes às amplitudes de vibração encontradas e as existentes na literatura para os respetivos substratos de AlN e de GaN pode ser devida ao desvio estático dos respetivos átomos das posições na rede causado pela presença de defeitos e do desajuste da rede entre as diferentes camadas. Os valores superiores da amplitude de vibração encontrados para o Eu dão uma indicação de que este poderá estar mais desviado das posições substitucionais da rede. Porém, o varrimento angular correspondente ao sinal do Eu medido para a *direção inclinada*, não é bem definido, dificultando consequentemente, a determinação exata do desvio na posição da rede deste elemento em relação à posição regular do catião na rede. No entanto, qualitativamente, ambos os varrimentos angulares, correspondentes a <0001> e < $\bar{2}$ 113>, confirmam o desvio das posições substitucionais para o lantanídeo. A fração substitucional estimada para o Eu, $\frac{1-\chi_{\min}(\text{Eu})_{\text{implantado}}}{1-\chi_{\min}(\text{Ga})_{\text{implantado}}}$, após

implantação, é de 84%. Verifica-se, também, que a fração substitucional, assim como o desvio em relação à posição substitucional, permanecem inalterados após o recozimento térmico. Face às dimensões das amostras, é natural assumir que o Eu seja incorporado nas regiões correspondentes aos pontos quânticos de GaN assim como nas regiões correspondentes às camadas envolventes de AlN. Contudo, a partir das medidas dos varrimentos angulares, não é possível distinguir a incorporação do európio nas regiões dos pontos quânticos de GaN da incorporação do mesmo nas camadas envolventes de AlN. Todavia, assumindo que a fração de Eu incorporado nos pontos quânticos de GaN corresponde, em primeira aproximação ao conteúdo médio de GaN na super-rede, apenas aproximadamente 10% dos iões de Eu estarão localizados nas regiões dos pontos quânticos de GaN e os restantes incorporados nas regiões das camadas envolventes de AlN, na camada de AlN da superfície, e ainda, na camada tampão de AlN. No estado de carga trivalente o európio é óticamente ativo em ambas as matrizes de GaN e AlN podendo pois a emissão intraintraónica ser proveniente de regiões dos pontos quânticos de GaN mas também das camadas envolventes de AlN. Além disso, apesar de não ter sido concludentemente provado com as técnicas XRD, XRR e RBS, pode existir intermistura nas camadas da super-rede dando origem a regiões locais da super-rede possivelmente compostas pelo ternário $Al_{1-x}Ga_xN$. Essa ideia é ilustrada nas imagens de HAADF-STEM na figura VII.17 onde, na figura a), se mostra a região total da super-rede e, na figura b) definido pelos pontos 1, 2 e 3 se ilustra a referida inter-mistura, a presença de algumas deslocações e a estrutura inalterada do interior mais profundo da super-rede após implantação. Deste modo, o recurso a técnicas óticas pode ser visto como uma mais valia na tentativa de identificar a localização do ião lantanídeo, nomeadamente através do reconhecimento das características da emissão intraintraónica do Eu^{3+} nas matrizes de AlN, GaN e $Al_{1-x}Ga_xN$.

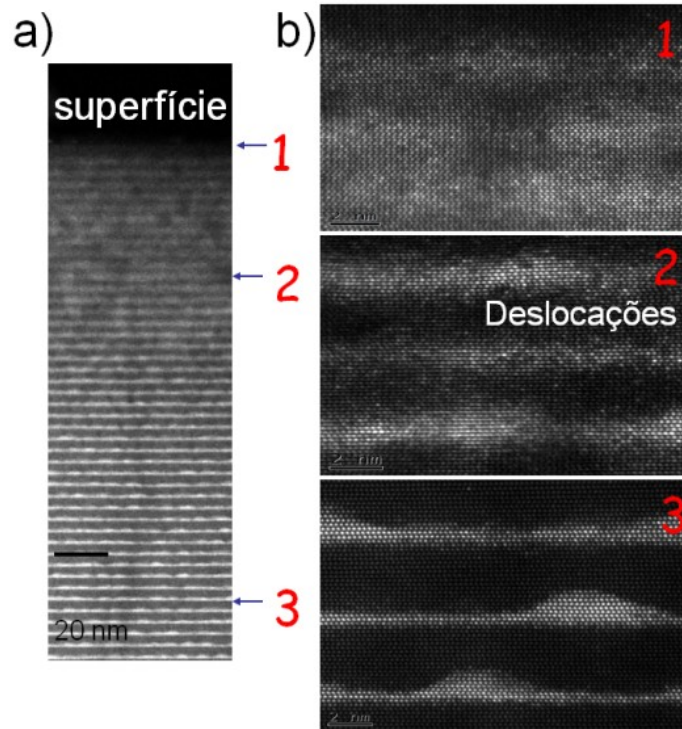


Figura VII.17: Imagens de HAADF-STEM de uma super-rede onde se mostra em a) a região total da super-rede e em b) identificados pelos números 1, 2 e 3, a superfície da amostra, a presença de deslocações no interior da super-rede, e o interior mais profundo da super-rede.

Como é do conhecimento da comunidade científica, a luminescência mais intensa do Eu^{3+} (configuração intra- $4f^6$) em nitretos semicondutores deve-se à transição entre os multipletos 5D_0 e 7F_2 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) [Wan09,Per10b]. Esta transição ocorre, aproximadamente a 624 nm e 621,8 nm nas matrizes de AlN e GaN, respetivamente, estando pois ligeiramente desviada para maiores energias no caso do GaN. Tipicamente, os iões de Eu^{3+} dão origem a múltiplos centros óticos em sistemas binários [Wan05,Bod09], sendo estes dependentes da simetria local do ião na rede que é influenciada pelos próximos vizinhos.

A figura VII.18 mostra os espectros de luminescência na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da amostra N92 implantada com diferentes fluências e tratada termicamente. As amostras foram implantadas com uma energia de 300 keV e fluências de $1 \times 10^{13} \text{ Eu/cm}^2$, $1 \times 10^{14} \text{ Eu/cm}^2$ e $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$ e posteriormente sujeitas a tratamento térmico a 1000 °C e posteriormente a 1200 °C por forma a remover os danos da implantação e ativar óticamente os centros do Eu^{3+} . Os espectros foram obtidos sob excitação ultravioleta, usando como fonte de excitação a linha 325 nm de um laser de He-Cd. Para comparação, mostram-se também os espectros de PL obtidos sob as mesmas condições de excitação de amostras de AlN, GaN e $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ dopados com európio. A energia de

excitação utilizada (3,8 eV) corresponde a uma energia superior ao hiato de energia do GaN ($\approx 3,4$ eV) mas inferior ao do AlN ($\approx 6,1$ eV). Contudo, é conhecido que para o caso do AlN e dos ternários

$\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ocorrem bandas largas de excitação (absorção) nesta região espectral que permitem a excitação dos íons de európio [Wan09].

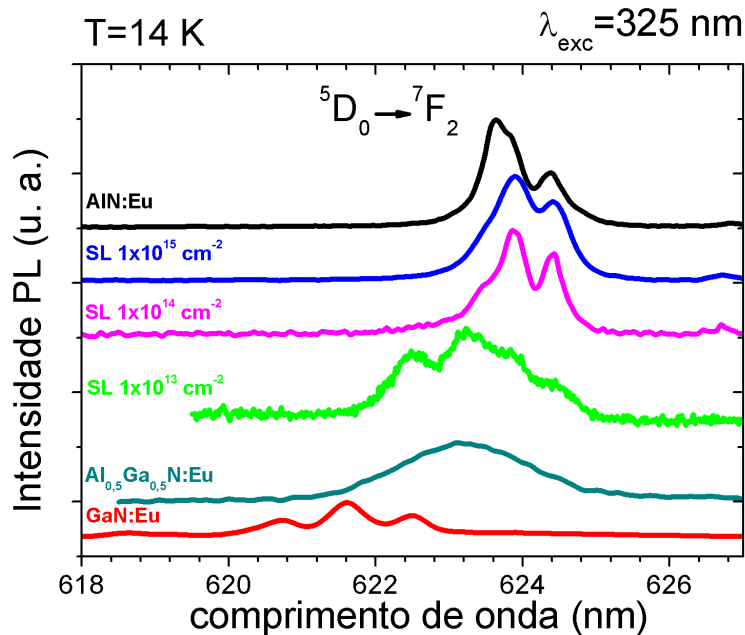


Figura VII.18: Espectros de fotoluminescência adquiridos a 14 K usando como excitação a linha 325 nm de um laser de He-Cd das amostras N92 implantadas e recozidas a 1000 °C e posteriormente a 1200 °C. No caso das amostras GaN:Eu, AlN:Eu e $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ a fluência de implantação foi de $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$.

Verifica-se que as amostras N92 implantadas e recozidas, assim como os binários AlN e GaN e o ternário $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$ mostram emissão do Eu^{3+} na região espectral do vermelho. A intensidade da emissão intraiônica das amostras N92 aumenta com o aumento da fluência do íon lantanídeo. Como se demonstrará a seguir, as amostras implantadas da série N92 também evidenciam emissão excitônica dos pontos quânticos de GaN, localizada aproximadamente aos 2,8 eV (≈ 443 nm) estando esta desviada para maiores energias quando comparada com a amostra virgem. Este desvio é consistente com o estudo do recozimento apresentado na secção anterior e da ref. [Per10].

Para as duas fluências de implantação mais elevadas verifica-se que a posição do máximo da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} ocorre a ≈ 624 nm. Esta situação é análoga ao observado em filmes de AlN implantados com íons de európio, o que indica, que nestas amostras, a fotoluminescência

provém fundamentalmente, do AlN das camadas envolventes dos pontos quânticos (ou ainda do AlN da capa ou AlN da camada tampão). Além disso, a partir dos espectros da figura VII.18, são visíveis, apenas, variações na intensidade relativa dos máximos de luminescência das amostras implantadas com as altas fluências, enquanto as suas posições, quando comparadas com a amostra AlN:Eu, permanecem inalteradas. Por outro lado, na amostra composta pelos pontos quânticos de GaN implantada com a menor fluência de Eu ($1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$), podem ser resolvidas pelo menos quatro linhas distintas como se evidencia na figura VII.18. A emissão mais intensa situa-se nos 623,2 nm, claramente desviado da posição identificada no AlN:Eu.

Apesar da intensidade da emissão ser fraca devido à reduzida fluência dos íons lantanídeos implantados nessa amostra, é notória a semelhança entre as duas linhas situadas para maiores comprimentos de onda entre a amostra N92 implantada com menor e maior fluência, respetivamente. Estas duas linhas são atribuídas à emissão do Eu^{3+} proveniente do AlN. As restantes duas linhas, 622,5 nm e 623,2 nm, não correspondem a emissão provenientes do Eu^{3+} do AlN nem a emissão provenientes de GaN que, geralmente mostra emissões bem definidas entre os 620 nm e os 623 nm em amostras espessas, como se infere da figura VII.18. No entanto, a emissão dos íons lantanídeos proveniente do interior dos pontos quânticos de GaN pode sofrer um desvio devido a diferentes estados de tensão a que estes estão sujeitos, podendo assim conduzir às diferenças observadas. Por outro lado, a emissão do Eu^{3+} na super-rede implantada e recozida N92 assemelha-se à emissão detetada em camadas planas da liga ternária de $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{N}$, sendo pois necessário identificar a viabilidade desta hipótese. Deste modo, e por forma a identificar os diferentes mecanismos de povoamento dos diferentes centros óticos associados ao Eu^{3+} , foram efetuadas medidas de excitação da fotoluminescência (PLE). A figura VII.19 mostra os espectros de PLE monitorados no máximo de emissão mais intenso dos íons de európio, i. e., no máximo da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Mostra-se, igualmente, o espectro PLE de uma super-rede de pontos quânticos monitorizado na emissão excitónica (que ocorre próximo dos 450 nm) dos pontos quânticos de GaN. As intensidades dos espectros de PLE das super-redes foram normalizadas ao comprimento de onda de 265 nm que corresponde a uma banda intensa de absorção em todas as amostras. Note-se que estas bandas resultantes da monitorização na recombinação excitónica sobrepõem-se à banda resultante da monitorização da emissão intraiónica associada ao Eu^{3+} . O espectro de PLE da amostra AlN:Eu revela ainda a presença de uma segunda banda (larga) de excitação, cujo centro se situa em ≈ 345 nm.

- ▲ SL $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ @ 623 nm Eu^{3+} ○ SL $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ @ 450 nm emissão dos QD
▲ SL $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ @ 624 nm Eu^{3+} — $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ @ 623 nm Eu^{3+}
..... AlN @ 624 nm Eu^{3+}

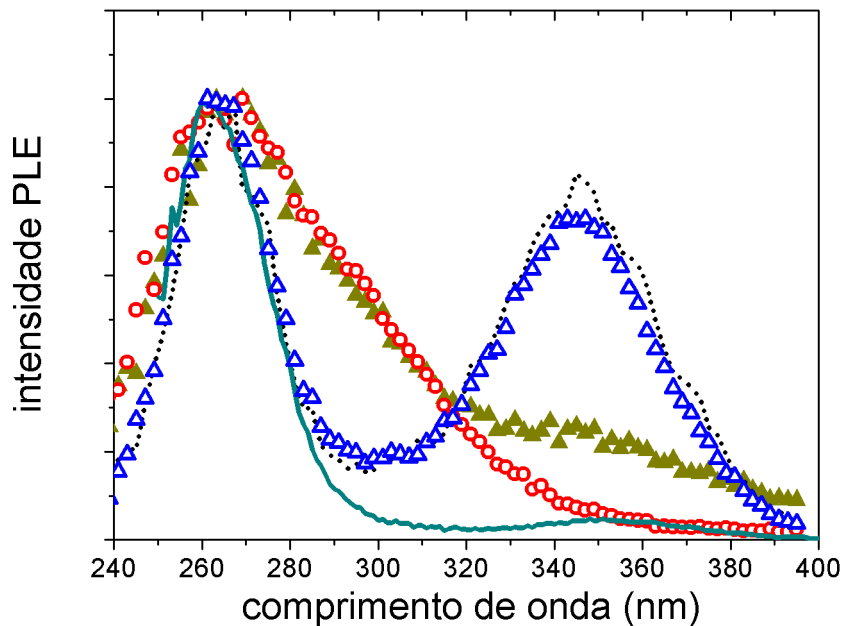


Figura VII.19: Espectros de PLE adquiridos a 14 K monitorados na linha de emissão mais intensa de Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), das amostras N92 implantadas com $1 \times 10^{13} \text{ Eu/cm}^2$ e $1 \times 10^{15} \text{ Eu/cm}^2$. Mostra-se, igualmente, no caso da amostra composta por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN implantada com a menor fluência, o espectro de PLE monitorado na recombinação excitônica dos pontos quânticos de GaN. Para efeitos de comparação, incluem-se os espectros de PLE monitorados na luminescência do Eu^{3+} num composto ternário $\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{N}$ e de um binário de AlN.

No caso da amostra AlN:Eu, as bandas de excitação designadas por X2 e X1 (centradas sensivelmente a 265 nm e a 345 nm, respetivamente) têm sido associadas a um centro de európio específico e interpretadas com base em características excitónicas [Wan09]. Foram, igualmente observadas por outros autores [Loz05] em amostras de AlN:Eu implantadas sobre distintas condições.

Na amostra N92, a intensidade relativa da banda de absorção X1 aumenta com a fluência de Eu e, para a fluência mais elevada, a forma do espectro de PLE é praticamente idêntica à do espectro PLE da amostra AlN:Eu que foi implantada com a mesma fluência. As semelhanças nos espectros entre as medidas de PL e de PLE das amostras da super-rede N92 implantada com fluências altas e camada espessa de AlN permitem sugerir que os sítios do Eu^{3+} , oticamente ativos, das amostras

implantadas com maior fluência provêm do AlN das camadas envolventes e/ou camada superficial e/ou camada tampão.

No que diz respeito à amostra N92 implantada com a menor fluência (1×10^{13} Eu/cm²), a banda de excitação, centrada nos 265 nm, alarga assimetricamente para maiores comprimentos de onda. Verifica-se ainda uma sobreposição completa dos espectros de PLE quando monitorado na linha principal do Eu³⁺ e na emissão excitónica dos pontos quânticos de GaN para os comprimentos abaixo dos 320 nm. Este comportamento permite sugerir que a emissão do Eu³⁺ na amostra N92 implantada com a menor fluência é, preferencialmente excitada, via banda de absorção dos pontos quânticos de GaN. Por outro lado, a localização do máximo de emissão do Eu³⁺ nesta amostra (representado na figura VII.18), permite colocar como hipótese que a maioria dos iões que a originam estejam localizados nos pontos quânticos de GaN, como se infere da menor intensidade das linhas localizadas na região de maiores comprimentos de onda (região da emissão dos iões de európio na matriz de AlN). Voltando de novo à figura VII.19, a banda de absorção X1 da amostra N92, centrada nos ≈ 345 nm, é muito pouco intensa e, parcialmente sobreposta com os estados excitados da banda de absorção dos pontos quânticos de GaN. Assim, utilizando fótons de 325 nm de comprimento de onda como excitação para a realização das medidas de luminescência excita-se simultaneamente os iões lantanídeos existentes nos pontos quânticos de GaN e nas camadas envolventes de AlN.

A comparação dos espectros de PLE de uma amostra de Al_{0,5}Ga_{0,5}N implantada com uma fluência de 1×10^{15} Eu/cm² e da amostra N92 implantada com as diferentes fluências usadas permite isolar e, conseqüentemente eliminar a hipótese da intermistura na sobreposição das bandas de emissão das diferentes matrizes (AlN, GaN e Al_{0,5}Ga_{0,5}N). Na amostra Al_{0,5}Ga_{0,5}N:Eu, os iões lantanídeos são excitados via absorção da banda situada nos 265 nm que corresponde aproximadamente ao hiato de energia de um composto de Al_{0,5}Ga_{0,5}N ($\approx 4,7$ eV) e, a banda de absorção X1, centrada nos 345 nm, abaixo do hiato de energia (i. e., $\approx 3,5$ eV). Contudo, no caso da amostra N92 implantada com maior fluência, a banda de absorção que excita os iões Eu³⁺ situada em torno dos 300 nm, assim como a emissão excitónica dos pontos quânticos de GaN encontra-se ausente.

Estes resultados sugerem que os centros óticos de Eu³⁺ com emissão a ≈ 623 nm na amostra N92 implantada com a menor fluência (1×10^{13} Eu/cm²) estão associados aos iões lantanídeos incorporados nos pontos quânticos de GaN. Esta observação é notável tendo em conta que, de acordo com a suposição inicial de que se pode assumir que a fração de GaN presente na super-rede é de 10%, também só 10% de Eu reside nos pontos quânticos de GaN. As conclusões presentes neste último parágrafo permitem inferir que a excitação do Eu³⁺ é mais eficiente

quando este se encontra nos pontos quânticos de GaN. Todavia, a quantificação desta eficiência não é possível devido às diferentes condições de excitação nas medidas de PL dos pontos quânticos de GaN e camadas envolvidas de AlN (acima do hiato de energia para o caso do GaN e abaixo do hiato de energia para o caso do AlN). Para além de uma maior eficiência, o benefício adicional do confinamento quântico é confirmado com estudos da dependência da fotoluminescência com a temperatura, como se mostra figura VII.20, onde se ilustram os espectros de fotoluminescência em função da temperatura das super-redes N91 e N92, implantadas com fluências elevadas e reduzidas, respetivamente. Os espectros foram adquiridos com um comprimento de onda de excitação de 325 nm, o que corresponde à excitação na banda X1 do AlN e nos estados excitados dos pontos quânticos de GaN. A partir da variação da intensidade observada para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são evidenciados diferentes processos de extinção térmica. Verifica-se que para amostras implantadas com maior fluência, a luminescência decresce entre 14 K e RT, contrariamente ao observado na amostra N92 (menor fluência) onde se constata que a luminescência é praticamente constante [Per11]. Este resultado encontra-se de acordo com o observado em pontos quânticos dopados *in-situ* [Hor04] e constitui uma indicação adicional de que a luminescência intraiónica das super-redes dopadas com baixas fluências é oriunda dos iões de Eu^{3+} localizados no interior dos pontos quânticos de GaN. Devido ao facto da maior concentração de Eu estar localizada nas camadas envolvidas de AlN [Mag10b], a identificação da emissão do Eu^{3+} existente nos pontos quânticos de GaN sugere, como mencionado previamente, uma maior eficiência do processo de excitação destes iões e um forte decréscimo na probabilidade de mecanismos de desexcitação não radiativos como se infere da figura VII.20b.

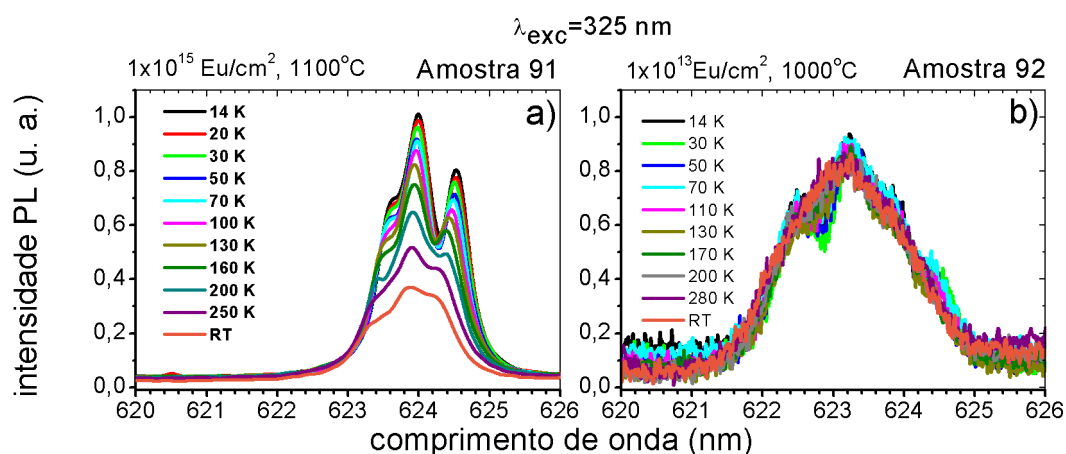


Figura VII.20: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura adquiridos usando excitação de 325 nm das amostras N91 e N92, a) e b), respetivamente (adaptado de [Per11]).

VII.4 Conclusões

Neste capítulo estudaram-se as propriedades estruturais e óticas de super-redes compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN. As amostras diferem no número de períodos, espessura dos mesmos, altura dos pontos quânticos de GaN e na presença ou ausência de uma capa de AlN na superfície da amostra.

Foi estudado o efeito do recozimento nas propriedades estruturais das super-redes da amostra N2 crescida por MBE. Verificou-se que, a 1100 °C, os pontos quânticos de GaN da superfície são destruídos e, conseqüentemente, o Ga da superfície perde-se. Por outro lado, os pontos quânticos de GaN do interior da super-rede são protegidos pelas camadas de AlN que os envolvem. A super-rede da amostra N2 é estável para temperaturas elevadas até aos 1200 °C. Todavia, existem indicações de interdifusão. Com a amostra N2 reteve-se a informação importante de que, até pelo menos 1200 °C, a estrutura interna da super-rede se mantém. Por conseguinte, o recozimento das amostras das séries N8, N9 e N11 não excedeu os 1200 °C. Além das técnicas de XRD, XRR e RBS/C, estas amostras foram estudadas recorrendo às técnicas de microscopia eletrónica de transmissão e de caracterização ótica por fotoluminescência e excitação da fotoluminescência. Após tratamento térmico, verificaram-se desvios no máximo da recominação excitónica dos pontos quânticos de GaN para menores e maiores energias em função do tamanho dos pontos quânticos de GaN (grandes e pequenos, respetivamente). Os desvios observados são, provavelmente, o resultado de mecanismos que competem entre si tais como a intermistura, a diminuição do tamanho dos pontos quânticos de GaN devido à própria intermistura, mecanismos de relaxação de tensão que causam variações na amplitude dos efeitos de confinamento quântico e efeito de Stark nas estruturas de baixa dimensionalidade.

No caso da amostra N92, após implantação e recozimento, o Eu localiza-se predominantemente próximo de posições substitucionais dos catiões. A implantação desta super-rede com Eu com fluência mais reduzida, 1×10^{13} Eu/cm², introduz uma pequena quantidade de danos na rede e os centros óticos dominantes do Eu³⁺ estão incorporados nos pontos quânticos de GaN. Por outro lado, para fluências mais elevadas, ou seja, 1×10^{14} Eu/cm² e 1×10^{15} Eu/cm², os danos estruturais são consideravelmente superiores, provocando uma expansão da rede ao longo da direção de crescimento. No entanto, não se verificaram deformações da rede para a direção perpendicular à direção de crescimento. Estes danos de irradiação provocados pelas respetivas implantações não são completamente removidos após o recozimento das amostras. Assim, a permanência de alguns defeitos, após recozimento, levam a uma diminuição da luminescência dos centros de Eu³⁺

localizados no interior dos pontos quânticos de GaN. Nas amostras implantadas com maiores fluências, os centros óticamente ativos associados ao Eu^{3+} estão essencialmente localizados no AlN das camadas envolventes dos pontos quânticos de GaN e/ou na camada superficial e/ou na camada tampão de AlN. No que diz respeito às amostras implantadas com menor fluência, a emissão é predominantemente proveniente dos íons de Eu^{3+} localizados no interior dos pontos quânticos de GaN, verificando-se que a luminescência é praticamente independente da temperatura.

Conclusões finais

e sugestões para trabalho futuro

VIII.1 Conclusões finais

Nesta tese foram estudados dois grupos de amostras: o primeiro, formado por filmes de $Al_{1-x}In_xN$ com diferentes frações molares de InN e diferentes espessuras, crescidos em camadas tampão de GaN e de $Al_{1-y}Ga_yN$ e, estes últimos, com diferentes frações molares de GaN; o segundo, formado por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN com número e espessura de períodos diferentes, com e sem camada superficial de AlN e ainda crescidos em dois substratos diferentes (*c*-SiC e AlN/safira-*c*).

Ambas as estruturas referidas assumem um papel de relevo na criação e desenvolvimento de dispositivos micro-opto-eletrônicos inovadores e, conseqüentemente, torna-se particularmente importante o reconhecimento das suas propriedades físicas. Tanto para o caso do nitreto ternário $Al_{1-x}In_xN$, que é o composto de materiais III-N menos conhecido e explorado, como para as heteroestruturas de pontos quânticos de GaN, o estudo das propriedades estruturais e óticas, é fundamental. Nesta perspectiva, pretendeu-se com esta tese contribuir para enriquecer o conhecimento da comunidade científica relativamente às propriedades destes materiais fascinantes.

Em particular, a discussão e análise da qualidade cristalina das camadas de $Al_{1-x}In_xN$ crescidas sobre uma camada tampão de GaN, será certamente relevante no âmbito do desenvolvimento de dispositivos eletro-óticos de compatibilidade de redes entre o ternário e o binário. Tomou-se, como hipótese, que nessa condição, que depende da composição do ternário, a densidade de defeitos do filme do composto ternário (particularmente as deslocações, mas também outros defeitos que possam ser originados por tensões) diminui em virtude da diminuição do desajuste entre as redes da camada tampão de GaN e a rede do $Al_{1-x}In_xN$. Contudo, o trabalho desenvolvido ao longo desta tese, evidenciou que a determinação exata da composição nestes filmes finos é crucial para a compreensão destes fenómenos. Nesse sentido, foi necessário desenvolver um método de análise de espectros de RBS que determina, com elevado rigor, a fração molar de InN assim como a sua incerteza. A comparação da composição dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ derivados via RBS, e, XRD, o último recorrendo à lei de Vegard e correções à lei de Vegard descritas na literatura, permitiu validar a lei de Vegard dentro das incertezas das medidas. Existem indicações de que a correção descrita na ref. [Dar08a] diminui a diferença na fração molar de InN obtida por ambas as técnicas referidas. Em particular, verificou-se que a lei de Vegard é validada em 76% dos filmes de $Al_{1-x}In_xN$ e essa percentagem aumenta para os 87% quando se recorre à correção da lei de Vegard descrita em [Dar08a]. Também a determinação dos estados de tensão dos vários filmes

de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre as camadas de GaN parece sugerir a necessidade de uma correção à lei de Vegard para este sistema ternário. No entanto, a correção é tão pequena que é difícil validar experimentalmente. Esta análise também valida, até certo ponto, os parâmetros de rede relaxados dos binários (AlN e InN) e respectivos coeficientes de rigidez utilizados. Estes apresentam, particularmente no caso do InN, ainda alguma controvérsia na comunidade científica.

Todavia, apontadas várias amostras, cuja fração molar de InN derivada via XRD é significativamente maior do que a mesma grandeza obtida via RBS. As incertezas na fração molar de InN derivada via RBS e difração de raios-X não podem justificar, o facto que as frações molares de InN obtidas a partir de XRD e de RBS não coincidirem. Esta diferença pode ser atribuída a defeitos ou impurezas que introduzem tensões hidrostáticas e assim aumentem o parâmetro de rede c , sendo que esta é uma razão provável pela qual os primeiros trabalhos experimentais sobre este material reportaram um desvio à lei de Vegard. Porém, mesmo nas amostras com a maior densidade de deslocações em cunha e em parafuso, nem nas amostras com fissuras ou rugosidades elevadas foi possível relacionar algum tipo de defeitos particular com o desvio da composição medida por XRD.

Foi efetuado um estudo abrangente do estado de tensão das amostras e dos efeitos de relaxação. Filmes com frações molares de InN mais afastados da condição de compatibilidade de redes, tendem a relaxar através da criação de fissuras para filmes com frações molares de InN mais reduzidas, e, do outro lado, tendem a heterogeneizar a superfície dos filmes finos dos ternários com o aumento da rugosidade quando crescidos com frações molares de InN mais elevadas. Por conseguinte, estes últimos tendem a relaxar devido a uma maior densidade de defeitos. As amostras pseudomórficas, ao invés, apresentam, em geral, uma boa qualidade cristalina. O estudo das tensões nestes filmes permitiu confirmar a composição para realizar a compatibilidade de rede ($x \approx 17,12\%$ para camadas de tampão típicas de GaN crescidas em safira- c). Os defeitos dominantes nestes filmes pseudomórficos são deslocações que são defeitos muito comuns em filmes de III-N. A diferença nos parâmetros de rede entre substrato de safira- c e a camada de tampão de GaN é o motivo principal para a existência das chamadas *threading dislocations*, que se observam nas imagens de TEM. Estas têm início na interface entre a safira- c e o GaN. Nas amostras estudadas nesta tese, observaram-se, a partir de imagens de TEM, as referidas *threading dislocations* que se prolongam até à superfície do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ onde, em regra, terminam em estruturas designadas por *pits* de forma hexagonal. Verificou-se que o diâmetro da abertura do *pit* na superfície se encontra relacionado com a espessura do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$.

Recorrendo a modelos de XRD, foram analisados as densidades de deslocações bem como outras grandezas descrevendo a qualidade cristalina dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e das camadas de tampão de GaN. Verificou-se uma correlação entre as larguras a meia altura de alguns tipos de medidas de raios-X do filme ternário de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e as camadas tampão de GaN. Apesar do binário GaN, que serve de suporte ao crescimento do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, ser de elevada qualidade cristalina em todas as amostras analisadas, os filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ que genericamente apresentam a melhor qualidade cristalina, correspondem aos que foram crescidos sobre as camadas tampão de GaN de melhor qualidade: crescidas por ELOG ou em GaN volúmico (não crescido sobre safira-c). Com o recurso aos métodos de análise de defeitos cristalográficos usados nesta tese, essas camadas tampão de GaN apresentam a menor densidade de deslocações em parafuso e o maior comprimento de coerência lateral. Estes resultados sugerem que um ponto importante para a otimização do crescimento do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ é a otimização da camada de tampão.

É ainda possível crescer filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ sobre camadas de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ e, desta forma, controlar os estados de tensão dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. A vantagem da inclusão do ternário $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ como camada tampão deve-se ao facto da condição de rede compatível do filme depender da fração molar de GaN da camada tampão. Assim, é possível ter várias condições de rede compatível do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ sendo que para cada y da camada tampão irá existir um x do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ que valida a condição de rede compatível. No caso dos filmes crescidos em cima de camadas de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, mostrou-se, tal como foi verificado no caso de filmes finos de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre camadas espessas de GaN, que a qualidade cristalina macroscópica dos ternários $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ influencia significativamente o crescimento dos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Estas camadas tampão de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$ apresentam maiores rugosidades de superfície que diminuem com o aumento da fração molar de GaN, e, verificou-se, a mesma tendência nos filmes de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre as respectivas camadas sugerindo, mais uma vez, que a qualidade cristalina, neste caso, morfológica, do filme é fortemente dependente da qualidade da camada que o suporta.

A variação na composição observada ao longo da maioria das amostras pode ser considerada desprezável (aproximadamente dentro do erro, i. e., 0,2% a 0,4%). Todavia, em todas as amostras observou-se que a fração molar de InN, x , a fração molar de GaN, y , e as FWHM das *rocking curves* aumentam na direção da extremidade das amostras. A variação dessas grandezas na camada tampão é muito menor do que a observada para o filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Apesar dos valores absolutos das frações molares de InN derivados via RBS e XRD estarem de acordo em todos os filmes analisados de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescidos sobre as camadas tampão de $\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y\text{N}$, as suas incertezas

(via RBS) são elevadas (chegando aos 1,9%) e abrangem os valores obtidos, para a mesma grandeza, a partir da técnica de raios-X.

Na segunda parte desta tese, foi estudado o efeito do recozimento a diversas temperaturas e da implantação de Eu com diversas fluências em super-redes compostas por pontos quânticos de GaN envolvidos por camadas de AlN.

Na super-rede composta por seis períodos das camadas alternadas referidas, efetuou-se o recozimento a elevadas temperaturas com vista a estudar a estabilidade térmica da mesma. A análise da amostra virgem mostrou a presença das chamadas *bananas*, fenómeno que resulta da interferência lateral de uma estrutura verticalmente correlacionada, sugerindo a presença de pontos quânticos distribuídos, verticalmente, de forma uniforme. Tendo por base as dimensões dos pontos quânticos obtidas a partir das imagens de TEM, fez-se a análise estrutural com a técnica de RBS, usando o código de simulação NDF, e obteve-se um ajuste bastante aceitável. Após recozimento a 1100 °C, mostrou-se que praticamente todo o Ga da superfície evaporou. No entanto, a estrutura interna da super-rede manteve-se praticamente inalterada, como mostram as técnicas de difração de raios-X a partir das posições angulares das ordens de difração e retrodispersão de Rutherford, a partir da evolução dos espetros *random*, onde se constata, uma quase perfeita sobreposições dos espetros nas regiões após a 1ª camada. A técnica de reflexão de raios-X mostrou uma pequena re-distribuição das espessuras das camadas que compõem o período, verificando-se uma expansão da espessura da bi-camada de 3,8%. Esta expansão pode ser o resultado de algum fenómeno de relaxação que possa ter ocorrido nas interfaces. A hipótese de mistura não está comprovada pois, usando esta técnica não é possível separar o fenómeno da rugosidade da interdifusão. Contudo, de acordo com o modelo utilizado, verificou-se um aumento da rugosidade com a temperatura. Pela comparação dos perfis de refletividade especular obtidos para as diferentes temperaturas, verificou-se um decréscimo da densidade de dispersão nas regiões da super-rede associadas aos pontos quânticos GaN, sugerindo alguma interdifusão. O estudo desta amostra, particularmente após o seu recozimento a temperaturas elevadas, permitiu estabelecer a conexão de que o recozimento com o crescimento de uma camada de AlN na superfície com o objetivo de proteger os pontos quânticos de GaN são condições essenciais para que o azoto não evapore da superfície, seguindo-se da evaporação do Ga metálico da superfície. Em amostras com pontos quânticos grandes, observou-se por fotoluminescência, desvios para menores energias do máximo de emissão da recombinação excitónica dos pontos quânticos de GaN após recozimento. Ao contrário, em

amostras compostas por pontos quânticos pequenos a emissão desviou-se para maiores energias. Esses desvios são atribuídos a mecanismos que competem entre si, tais como a intermistura vista no TEM, diminuição do tamanho dos próprios pontos quânticos de GaN devido à própria intermistura, mecanismos de relaxação de tensão; todos estes efeitos provocam variações na amplitude dos efeitos de confinamento quântico e efeito de Stark em sistemas de baixa dimensionalidade.

Estabelecido o efeito do recozimento nas propriedades estruturais e óticas das super-redes, estudou-se o efeito da implantação de Eu nas mesmas propriedades. Verificou-se que os danos de irradiação provocados pela implantação com baixas fluências de Eu (1×10^{13} Eu/cm²) são praticamente recuperados na sua totalidade após recozimento das amostras a temperaturas de 1000 °C. Nestas amostras, observou-se que a emissão intraiónica dominante é proveniente dos iões Eu³⁺ incorporados nos pontos quânticos de GaN. Por outro lado, nas amostras implantadas com fluências mais elevadas (1×10^{14} Eu/cm² e 1×10^{15} Eu/cm²) a recuperação cristalina é deveras inferior à da conseguida com a fluência mais reduzida levando à redução da luminescência dos centros de Eu³⁺ localizados no interior dos pontos quânticos de GaN. Nestas amostras a emissão provém fundamentalmente do AlN das camadas envolventes dos pontos quânticos de GaN e/ou da camada superficial de AlN e/ou da camada tampão de AlN.

VIII.2 Sugestões de trabalho futuro

Foram usados os modelos das refs. [Met98] e [Wil53] para estudar as grandezas que descrevem a mosaicidade de filmes de Al_{1-x}In_xN crescidos sobre camadas de GaN ou Al_{1-y}Ga_yN a partir de medidas de XRD. Requer-se um estudo comparativo aprofundado da mosaicidade derivada a partir dos referidos modelos utilizando a difração de raios-X e a técnica de TEM. Porém, ambos os modelos foram desenvolvidos para materiais binários pelo que será necessário incluir-se gradientes de composição e/ou tensão no efeito do alargamento das *rocking curves*, varrimentos radiais e azimutais. De facto, não é possível separarem-se os efeitos que a presença de rugosidade, defeitos extensos e pontuais e gradientes de estados de tensão fazem nos alargamentos das várias curvas experimentais de raios-X. Além disso, quando, além dos referidos defeitos ainda se tem gradientes de composição nas amostras, torna-se difícil a interpretação dos vários varrimentos de raios-X. A maior diferença poderá provir na quantificação da fração Lorentziana usada para definir a Pseudo-Voigt da curva experimental, mas esta diferença não é facilmente quantificável pois, efeitos de estatística, efeitos da dispersão dos fotões de raios-X nas

extremidades nas amostras, efeitos da curvatura da amostra, e uma elevada densidade de defeitos contribuem para um aumento dessa componente ou assimetria do pico medido. Consequentemente, apesar de difícil de quantificar e de analisar, a exploração da componente da fração Lorentziana é fundamental para a correta interpretação das várias curvas de raios-X. Sugere-se, portanto, um estudo sistemático desta quantidade que descreve a Pseudo-Voigt, de filmes ternários dedicados para exclusivamente para esse efeito, i.e., reconhecidamente com gradiente de composição desprezável, pseudomórfica com o seu substrato, uma superfície com uma rugosidade rms inferior a 1 nm e espessura superior à centena de nanómetros para que o alargamento da *rocking curve* seja apenas (ou maioritariamente) devido aos defeitos.

Finalmente, relativamente aos filmes de $Al_{1-x}In_xN$, o recozimento térmico altera as propriedades estruturais dos materiais. Assim, espera-se que o recozimento possa afetar positivamente a qualidade cristalina dos materiais, pelo que um estudo, recorrendo às técnicas de difração de raios-X, retrodispersão de Rutherford, AFM, SEM e TEM poderá ser esclarecedor na procura de um filme de $Al_{1-x}In_xN$ com melhor qualidade cristalina. Relativamente à primeira, estudar-se-iam os parâmetros de rede e as quantidades matemáticas que descrevem as várias curvas experimentais de difração; a técnica de RBS seria fundamental para um estudo com elevado rigor da composição do filme e do estudo dos defeitos intersticiais; as técnicas de AFM e SEM evidenciariam as alterações morfológicas nas amostras virgens e recozidas e, a técnica de TEM, destacaria pequenas variações dos estados de tensão/composição em profundidade nos filmes de $Al_{1-x}In_xN$.

O trabalho no âmbito desta tese estava focado na caracterização estrutural dos filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$. Num trabalho futuro seria certamente interessante de correlacionar as propriedades óticas e estruturais deste tipo de materiais. Em particular, foram evidenciados no $Al_{1-x}In_xN$ desvios significativos entre o hiato de energia e a emissão do ternário (Stokes *shift*) cujos origens ainda não estão esclarecidos [Wang08].

No que diz respeito às super-redes de pontos quânticos de GaN seria importante explorar os efeitos da inter-mistura e rugosidade recorrendo a mapas do espaço recíproco da reflexão de raios-X e componente especular da mesma. Estudos teóricos deste tipo de medidas podem ser encontrado em [Hol94,Mik94,Sin88]. Por outro lado, a técnica de difração de raios-X realizada recorrendo a um sincrotrão, conjugada com as técnicas de dispersão anómala de raios-X e transmissão eletrónica, podem ajudar a esclarecer as dúvidas no que diz respeito à interdifusão entre as camadas de AlN e os pontos quânticos de GaN. Como se pode ver na ref. [Lec13], a conjugação destas técnicas permitiu identificar interdifusão, preferencialmente no topo dos

pontos quânticos de GaN cujo estado de tensão é compressivo, para amostras recozidas a 1500 °C. Assim, observa-se uma diminuição do tamanho dos pontos quânticos e medidas óticas de fotoluminescência mostram um desvio para maiores energias, indicando a presença de mais AlN, ou seja, um material com maior hiato energético na interface entre os pontos quânticos e a camada envolvente de AlN. De acordo com a referência citada no parágrafo anterior, o recozimento a 1700 °C deste tipo de heteroestruturas irá danificar irremediavelmente a super-rede, tendo-se assistido à criação de aglomerados de GaN pseudomórficos com a matriz de AlN.

O modelo usado nesta tese para descrever a curva da reflexão especular de raios-X apenas entra em conta com a projeção do vetor de onda na direção paralela à direção de crescimento, ou seja, usa o modelo descrito em [Par54]. Assim, assume-se que na direção perpendicular à direção de crescimento da amostra, não existem fenômenos de interferência e de difração. De facto, esta situação, não corresponde à realidade. Por conseguinte, a manipulação do modelo existente poderá fornecer informação adicional no que diz respeito à organização estrutural da super-rede na direção paralela à superfície. Assim, é proposto, e encontra-se em fase de estudo, uma alteração ao modelo matricial da ref. [Par54], onde se introduz a componente paralela à superfície do vetor de onda refletido. Desta forma, poderá ser possível separar o efeito da rugosidade no topo da pirâmide truncada do ponto quântico do efeito da rugosidade da camada molhante que separa a base do ponto quântico de GaN da camada de AlN envolvente. Esta ideia tem como ponto de partida o modelo descrito em [Mik94], onde a intensidade medida é o resultado da interferência resultante total, i. e., tratada integralmente como uma contribuição individual das projeções do vetor de onda refletido paralelo e perpendicularmente à direção de crescimento e não, apenas, como se tratasse de uma reflexão simétrica, ou seja, independente da direção perpendicular ao eixo-c. Mais, dependendo da variação encontrada nos novos valores da componente do vetor de onda projetado no plano paralelo à superfície, poderá ser possível estimar-se o grau de alinhamento dos pontos quânticos de GaN na direção de crescimento contribuindo para o esclarecimento estrutural deste tipo de amostras.

Lista das publicações relacionadas com este trabalho:

Capítulo IV: Determinação da composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN usando a técnica de retrodispersão de Rutherford

S. Magalhães, N. P. Barradas, E. Alves, I. M. Watson, K. Lorenz, “*High precision determination of the InN content of $Al_{1-x}In_xN$ thin films by Rutherford backscattering spectrometry*”, Nuc. Instr. and Meth. In Phys. Res. **B273** 105-108 (2012)

Capítulo V: Estudo de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e substratos de safira-c

K. Lorenz, S. Magalhães, N. Franco, N. P. Barradas, V. Darakchieva, E. Alves, S. Pereira, M. R. Correia, F. Munnik, R. W. Martin, K. P. O’Donnell, I. M. Watson, “ *$Al_{1-x}In_xN/GaN$ bilayers: structure, morphology, and optical properties*”, Phys. Stat. Sol. **B247** 7 1740-1746 (2010)

S. Magalhães, S. Pereira, N. Franco, L. T. Tan, R. W. Martin, K. P. O’Donnell, I. M. Watson, P. Vennéguès, H.P.D. Schenk, T. C. Sadler, M. J. Kappers, R. A. Oliver, V. Darakchieva, E. Alves, K. Lorenz, “*Composition, structure and morphology of $Al_{1-x}In_xN$ thin films grown on three different reactors on GaN templates*”, em preparação

Capítulo VI: Estudo de filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN e substratos de safira-c

S. Magalhães, I. M. Watson S. Pereira, N. Franco, L. T. Tan, R. W. Martin, K. P. O’Donnell, E. Alves, K. Lorenz, “*Composition, structure and morphology of $Al_{1-x}In_xN$ thin films grown on $Al_{1-y}Ga_yN$ templates with different GaN contents*”, em preparação

Capítulo VII: Estudo das propriedades estruturais e óticas de pontos quânticos de GaN em camadas de AlN virgens, recozidas e implantadas com Eu

M. Peres, S. Magalhães, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, K. Lorenz and T. Monteiro, “*Effect of Eu-implantation and annealing on the GaN quantum dots excitonic recombination*”, Nanoscale Research Letters **6** 378 (2011)

M. Peres, S. Magalhães, J. Rodrigues, M.J. Soares, V. Fellmann, A.J. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, T. Monteiro, *"The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD"*, *Optical Materials* **33** 1045-1049 (2011)

M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, E. Alves, K. Lorenz, H. Okuno-Vila, V. Fellmann, C. Bougerol, B. Daudin, *"Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of GaN/AlN quantum dot"*, *Phys. Status Solidi* **B247** 1675-1678 (2010)

S. Magalhães, K. Lorenz, N. Franco, N. P. Barradas, E. Alves, T. Monteiro, B. Amstatt, V. Fellmann, B. Daudin. *"Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures: Advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structures"*, *Surf. Interface Anal.* **42** 1552–1555 (2010)

S. Magalhães, M. Peres, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, T. Monteiro, and K. Lorenz, *"Functionalizing self-assembled GaN quantum dot superlattices by Eu-implantation"*, *J. Appl. Phys.* **108** 084306 (2010)

M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, N. Franco, K. Lorenz, E. Alves, B. Damilano, J. Massies, A. Dussaigne, and N. Grandjean, *"Optical and Structural Properties of an Eu Implanted Gallium Nitride Quantum Dots/Aluminium Nitride Superlattice"*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 2473–2478 (2010)

Anexos

Na figura A.I.1 mostra-se uma fotografia do goniómetro usado no difractómetro D8 AXS da Bruker com a identificação dos diversos eixos que representam os graus de liberdade do goniómetro.

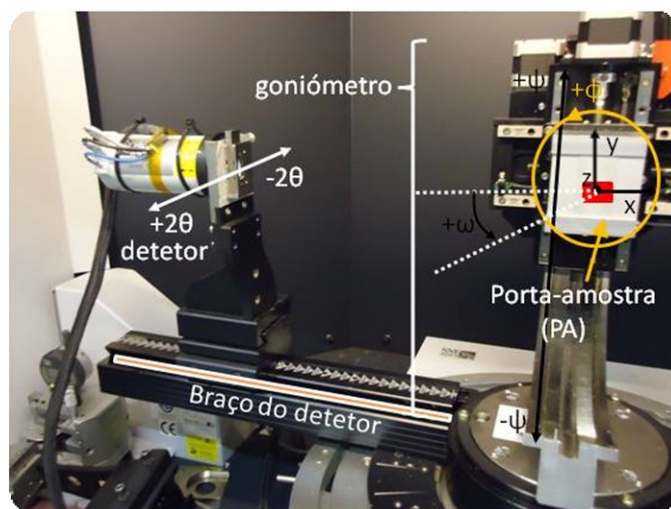


Figura A.I.1: Fotografia do goniómetro usado no difractómetro de raios-X de alta resolução Bruker D8 AXS ilustrando os vários graus de liberdade do goniómetro.

O feixe de raios-X é gerado numa fonte de Cu e colimado posteriormente num espelho de Göbel. Depois, passa por um monocromador composto por dois cristais de Ge ($22\bar{4}0$). A função deste dispositivo é eliminar as linhas k_{β} e $k_{\alpha,2}$ do Cu. O resultado é um feixe praticamente monocromático composto apenas pela linha $k_{\alpha,1}$ do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e resíduos da linha $k_{\alpha,2}$. De seguida, o feixe passa por uma fenda de 0,2 mm de largura fazendo, assim, com que a sua divergência angular horizontal diminua. O resultado final é um feixe com dimensões aproximadas de 15 mm de altura e de 0,2 mm de largura, divergências angulares vertical de $\text{tg}^{-1}(y/300 \text{ mm})$ em que y é a largura da amostra vista pelo feixe e horizontal de $0,007^\circ$ medida numa amostra de Si ($11\bar{2}1$), e, divergência no comprimento de onda de aproximadamente $4 \times 10^{-6} \text{ \AA}$. De seguida, efetua-se um varrimento com o braço do detetor de forma a alinhar-se o feixe de raios-X com o detetor. Obtém-se, assim, o ângulo “zero” do detetor. Este ângulo corresponde ao máximo de intensidade da curva 2θ mostrada na figura A.I.2.

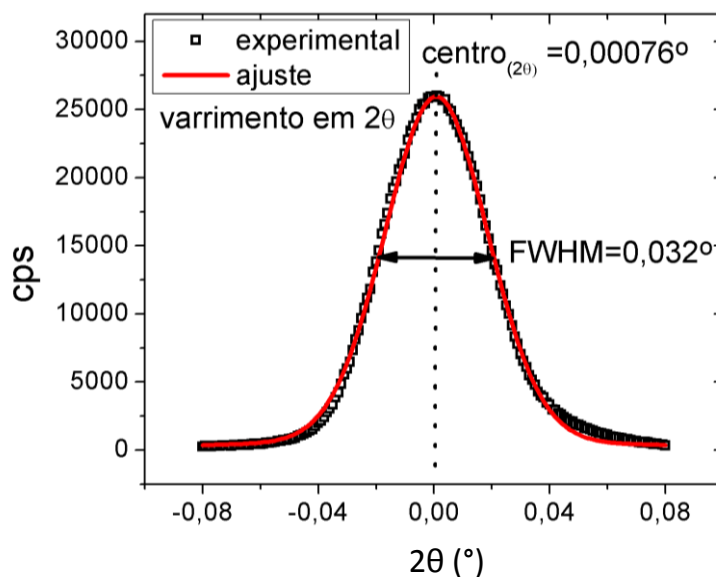


Figura A.I.2: Varrimento em 2θ para definir a posição $2\theta=0^\circ$ do detetor.

Foi escolhido, como critério de bom alinhamento do feixe de raios-X relativamente ao detetor, a determinação do centro do varrimento em 2θ inferior a $0,001^\circ$. Como se pode ver inscrito na figura A.I.2, o centro da curva é $0,00076^\circ$. Este centro é determinado a partir de um ajuste com uma função Gaussiana.

Alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios-X

Para centrar-se a superfície da amostra relativamente ao feixe incidente de raios-X, é necessário colocar a amostra numa posição do porta-amostras (PA da figura A.I.1) frontal ao feixe de raios-X. Para tal, usam-se os eixos x e y do goniómetro. De seguida, efetua-se um varrimento em z. Este varrimento tem por objetivo a definição da altura da amostra face à superfície do porta-amostras. Trata-se de uma forma de controlar a intensidade do feixe que, por um lado, é barrada pela secção transversal da amostra e, por outro, é a componente do feixe de raios-X que passa em direção ao detetor. Na figura A.I.3 representa-se um varrimento típico em z.

Pode verificar-se que, inicialmente nenhuma parte do feixe de raios-X é bloqueada pela secção transversal da amostra (região A da figura A.I.3). Para um determinado valor de z (região B da figura A.I.3), o feixe de raios-X penetra na amostra a partir da sua secção transversal, diminuindo drasticamente a quantidade de fótons de raios-X que chegam ao detetor. O patamar constante verificado na região C é explicado pela quantidade de fótons que passam entre a amostra e a superfície do vidro. Este vidro tem por objetivo eliminar qualquer condição de Bragg proveniente do alumínio presente no porta-amostra.

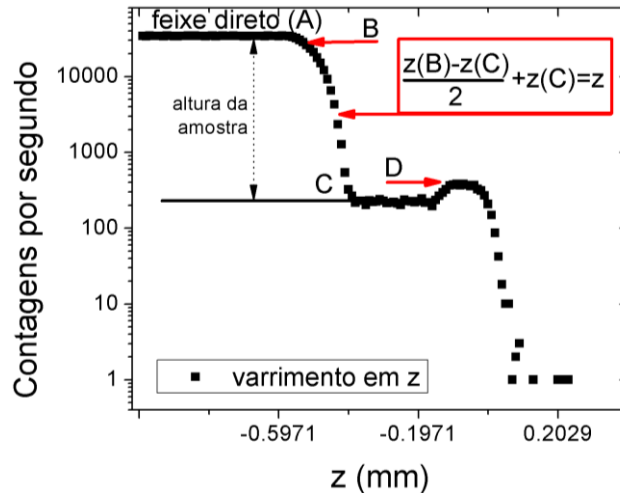


Figura A.I.3: Representação de um varrimento em z . A região A corresponde à intensidade medida pelo detetor de um valor de z baixo, fazendo com que a secção transversal da amostra não impeça a passagem de nenhuma parte do feixe de raios-X. A região B corresponde ao valor de z , a partir do qual a intensidade do feixe de raios-X começa a diminuir devido ao bloqueamento pela secção transversal da amostra. A região C corresponde ao valor de z que faz com que o feixe de raios-X passe entre a amostra e a superfície de um vidro usada para bloquear possíveis difrações provenientes do material alumínio presente no porta-amostra. A região D corresponde à região entre a superfície do vidro e a superfície do porta-amostra.

Tendo em mente, que o objetivo do alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios-X é definir com elevado nível de confiança a posição z do goniómetro, optou-se, por escolher a posição z que define metade da intensidade coletada no detetor entre A e C. Assim, fazendo um varrimento no eixo ω do goniómetro obtém-se uma curva, cuja forma triangular está representada na figura A.I.4.

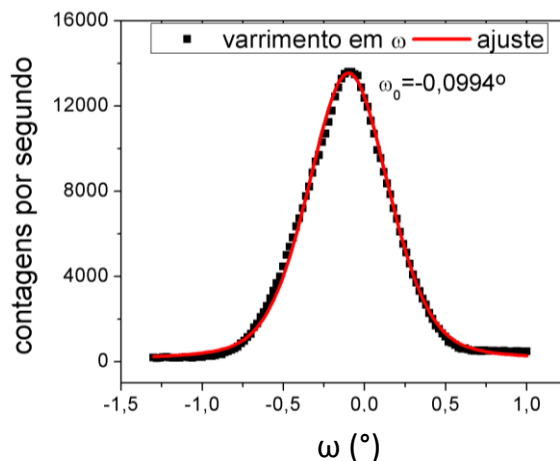


Figura A.1.4: Representação do varrimento em ω entre $-1,3^\circ$ e 1° usando o valor de z otimizado.

O varrimento em ω tem por objetivo determinar se a superfície da amostra se encontra paralela ao feixe. Quanto mais simétrica for a forma triangular do varrimento em ω e mais próximo de zero for o seu centro (máximo), significa que a amostra terá sido colada corretamente sobre a superfície de vidro e que a superfície se encontra paralela ao feixe. Caso a forma da curva não seja triangular e/ou o máximo de intensidade não corresponda com a origem do eixo ω , então a amostra não foi uniformemente colada no vidro e poderá encontrar-se desviada angularmente ao longo da superfície do vidro. Assim, escolhendo o valor de ω que corresponde ao máximo de intensidade, e efetuando-se novamente um varrimento em z , garante-se que a amostra se encontra paralela ao feixe incidente de raios-X.

Método de otimização de rocking curves

De forma a obterem-se os parâmetros de rede a e c a partir das rocking curves usou-se o método de Bond [Her02]. Este método é um método de elevada exatidão na obtenção dos parâmetros de rede porque minimiza os erros sistemáticos do alinhamento da amostra relativamente ao feixe. Antes de descrever o referido método é necessária uma prévia descrição do método usado no alinhamento da amostra com vista à maximização da intensidade difratada por um conjunto específico de planos. A descrição do método de alinhamento da amostra para a realização das medidas experimentais designadas por *rocking curves*, ou varrimentos em ω , ou ainda, do inglês, ω scans foi usada em todas as amostras estudadas nesta tese.

Após a calibração do braço do detetor (eixo 2θ) e do alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios-X, o alinhamento do feixe para uma reflexão simétrica é feito da seguinte forma: conhecendo os valores tabelados dos ω para os materiais, por exemplo, do GaN, em que

$\omega_{\text{GaN}}(0004) = 17,28^\circ$ e conseqüentemente, $2\theta_{\text{GaN}}(0004) = 34,56^\circ$, coloca-se o detetor na posição $34,56^\circ$ e efetua-se uma *rocking curve*, tipicamente numa gama de $0,05^\circ$ abrangendo o valor tabelado. O caso que se exemplifica a seguir é o de um filme fino de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. Este caso é mais complicado do que o binário nitreto de gálio, pois, de acordo com a lei de Vegard [Veg21], os parâmetros de rede variam linearmente entre os parâmetros de rede do AlN e os do InN. Assim, não conhecendo a composição, não se sabe antecipadamente onde se situam os picos em 2θ , ou seja, as reflexões. Por conseguinte, é necessário efetuar-se um varrimento em $2\theta-\omega$ que abranja a gama de 2θ compreendida entre os valores tabelados dos binários AlN e InN (tabela A.I.1). Esse varrimento encontra-se representado na figura A.I.5a. Os picos correspondentes às reflexões possíveis que respeitam a condição de Bragg são os picos referentes a reflexões simétricas, pois estas não dependem de ϕ . No caso particular dos nitretos hexagonais são as reflexões (0002), (0004) e (0006), respetivamente. É de referir que os picos encontrados não se encontram otimizados. O objetivo é apenas o de se conhecer a posição 2θ aproximada.

Cristal	2θ (0002)	2θ (0004)	2θ (0006)	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)
AlN	36,04	76,44	136,27	3,111 [Tan97]	4,98 [Tan97]
GaN	34,57	72,90	126,07	3,18956 [Yam99]	5,1855 [Yam99]
InN	31,34	65,39	108,25	3,53774 [Pas03]	5,7037 [Pas03]

Tabela A.I.1: Parâmetros de rede dos binários AlN, InN e GaN.

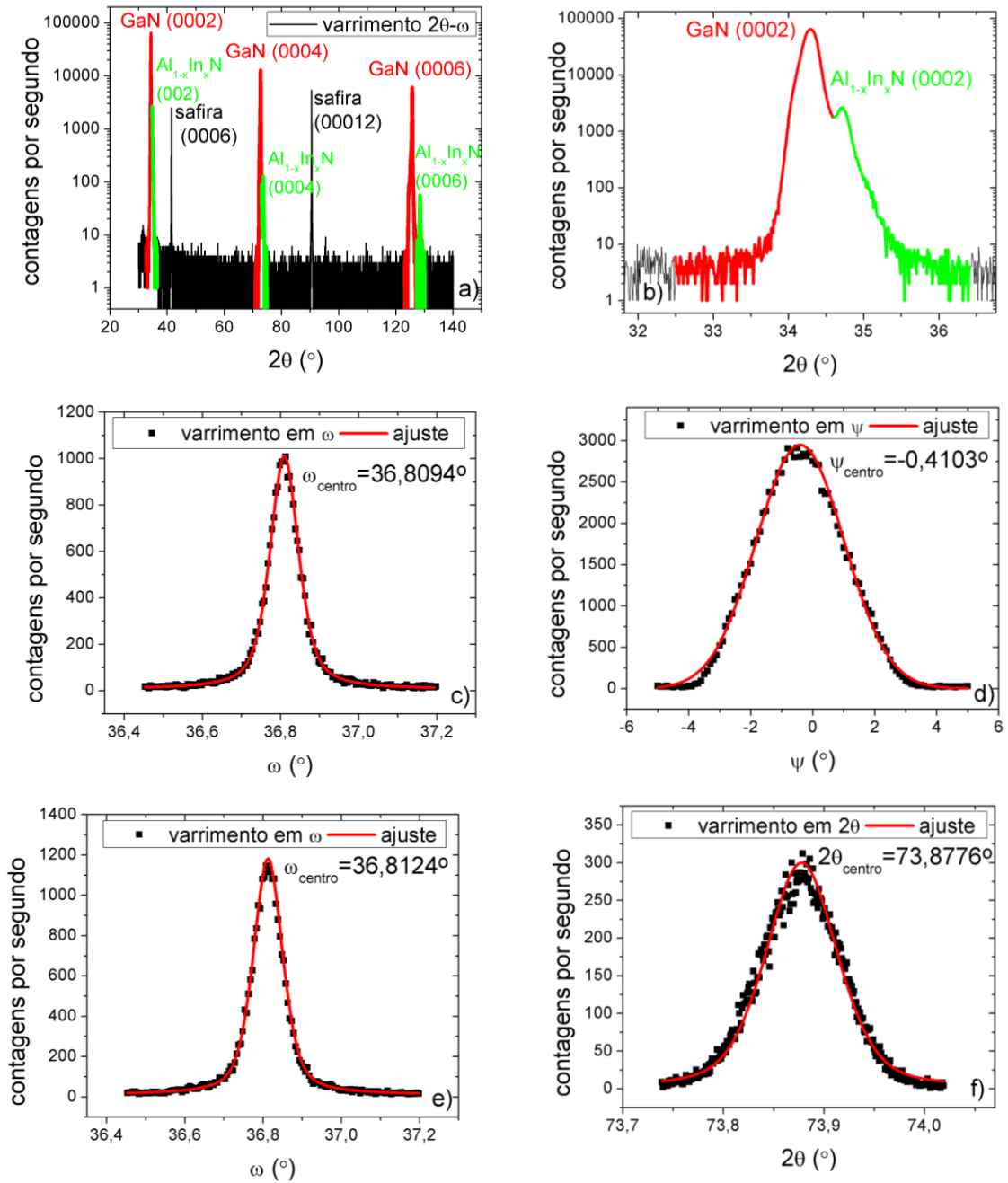


Figura A.1.5: a) Varrimento 2θ - ω abrangendo a gama de 2θ compreendida entre os valores tabelados do AlN e do InN. c) Varrimento em ω de forma a definir a posição angular de incidência. d) Varrimento em ψ usando o valor de ω que maximiza a intensidade da reflexão (0004). e) Novo varrimento em ω usando o ψ otimizado. f) Varrimento em 2θ usando o ω otimizado.

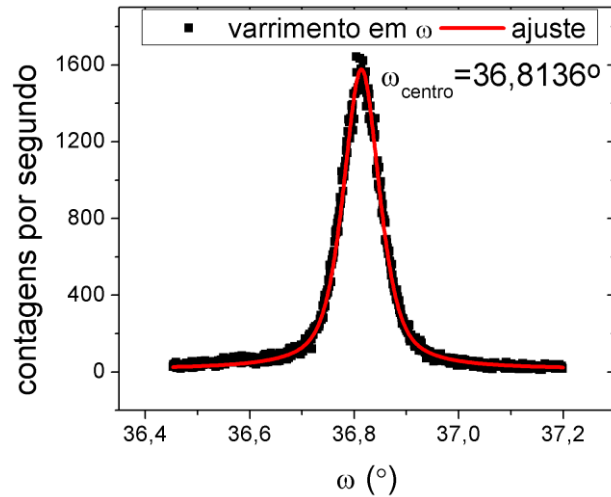


Figura A.I.6: Rocking curve final usando um passo de $0,001^\circ$ e 1 segundo de tempo de acumulação por ponto medido.

Os máximos de difração presentes no varrimento 2θ - ω scan da figura A.I.5a são atribuídos às reflexões (0002), (0004) e (0006) do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ e da camada tampão de GaN, respetivamente. De facto, as posições 2θ tabeladas do GaN não são muito distintas das encontradas experimentalmente, ainda que estas últimas não estejam otimizadas. Sendo assim, os picos do $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ podem ser facilmente indexados. De seguida, executa-se uma *rocking curve*, representada na figura A.I.5c, com a posição 2θ proveniente do 2θ - ω scan que maximiza a intensidade da reflexão pretendida que neste caso é a reflexão (0004). Após escolher o máximo de intensidade, efetua-se um varrimento em ψ para compensar os desvios de paralelismo dos planos simétricos em relação à superfície da amostra. Recorde-se que antes da execução da *rocking curve*, é a superfície da amostra que se encontra paralela ao feixe e não os planos pretendidos. A escolha do máximo de intensidade obtida no varrimento em ψ garante que os planos simétricos encontram-se paralelos ao feixe. Na figura A.I.5d representa-se o varrimento em ψ usando o centro da *rocking curve* cuja intensidade é máxima. De seguida, para o eixo ψ otimizado, faz-se um novo varrimento em ω (representado na fig. A.I.5e), e termina-se o processo de otimização de uma reflexão simétrica com um varrimento em 2θ com o objetivo de confirmação do valor tabelado, representado na figura A.I.5f. Por fim, a *rocking curve* final medida na figura A.I.6.

No caso de uma reflexão assimétrica, os planos pretendidos não se encontram “paralelos” à superfície. Assim, é necessário recorrer-se ao eixo ϕ do goniómetro.

A otimização de uma *rocking curve* assimétrica é mais complexa do que a otimização de uma *rocking curve* de uma reflexão simétrica, porque no caso de uma reflexão simétrica o único conjunto de variáveis dependentes é o conjunto composto por ω e 2θ . No caso de uma reflexão assimétrica, ω , 2θ e ϕ irão definir a posição do pico e as três variáveis, que são dependentes entre si, são desconhecidas. Uma forma de abordar este problema é supor que o crescimento do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ é epitaxial com o substrato ou camada tampão onde este foi crescido. Se for este o caso, ϕ pode ser determinado a partir das posições conhecidas da camada tampão de GaN, pois, ϕ do filme será muito próximo do ϕ do GaN (camada tampão). Colocando assim ω e 2θ nas posições tabeladas para a reflexão $(10\bar{1}4)$ do GaN e, efetuando um varrimento em ϕ , determina-se esta variável que define o plano. Depois, com vista a determinar ω ou 2θ existem alguns métodos possíveis:

- 1) Usando como referência os valores de ω e 2θ do GaN, executa-se uma *rocking curve* usando uma gama de aproximadamente 5° , para vários 2θ . De acordo com a lei de Vegard, se a fração molar de InN for maior/menor do que $\approx 24\%$, então a posição ω_{104} do filme é menor/maior do que a posição conhecida $\omega_{10\bar{1}4}$ do GaN. Apesar de aparentemente pouco eficiente, dadas as características do equipamento e mesmo a relativa boa qualidade do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, esta forma, permite rapidamente descobrir a posição $\omega_{10\bar{1}4}$ do filme. Trata-se, portanto, de um processo iterativo.
- 2) A composição do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ é obtida a partir de técnicas complementares ao XRD, tais como a técnica de espectroscopia de retrodispersão de Rutherford. Fazendo os cálculos ou usando o programa de simulação de curvas de difração/reflexão de raios-X denominado por Leptos V.4 [Lep06], obtém-se o ponto de partida para $\omega_{10\bar{1}4}$ e $2\theta_{10\bar{1}4}$ do filme. De seguida pode iniciar-se o processo de otimização.
- 3) A partir da *rocking curve* simétrica do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, determina-se o parâmetro de rede c , usando a lei de Bragg. Assumindo que o filme tem o mesmo parâmetro de rede a que a camada tampão de GaN, deriva-se a composição a partir da lei de Vegard. Posteriormente, simula-se, usando o programa Leptos, uma *rocking curve* e um varrimento em 2θ . Assim, obtém-se os pontos de partida de $\omega_{10\bar{1}4}$ e $2\theta_{10\bar{1}4}$ para efetuar a otimização das medidas experimentais.

Os métodos 2 e 3 não dispensam o recurso ao método 1. De facto, ambos os métodos não fornecem a garantia de que o pico da reflexão $(10\bar{1}4)$ se encontre nas posições deduzidas de $\omega_{10\bar{1}4}$ e $2\theta_{10\bar{1}4}$. Estas servem, apenas como primeira aproximação.

De seguida mostra-se como se obtém a *rocking curve* ($10\bar{1}4$) do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ crescido sobre a camada espessa de GaN, dando-se assim continuidade ao exemplo da otimização da reflexão simétrica (0004) do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ descrita nos parágrafos anteriores.

Após colocar as amplitudes $\omega_{10\bar{1}4}$ e $2\theta_{10\bar{1}4}$ do GaN no programa de aquisição, efetua-se um varrimento em ϕ ao longo de 360° . Esse varrimento encontra-se representado na figura A.I.7a.

Os seis picos revelam a simetria hexagonal do cristal. A intensidade dos picos mostra também que a qualidade do cristal é muito boa. Como se pretende otimizar a medida da *rocking curve*, seleciona-se, do conjunto de seis picos, a coordenada ϕ que maximiza a intensidade. De facto, não seria necessário efetuar-se o varrimento completo de 360° . O motivo está relacionado com a otimização em ω (da *rocking curve*), ou seja, cada um dos seis picos em $\phi_{10\bar{1}4}$ é otimizado a partir de pequenas variações em ω , e, assim, tratando-se de um cristal com simetria hexagonal, qualquer amplitude angular superior a 60° seria suficiente.

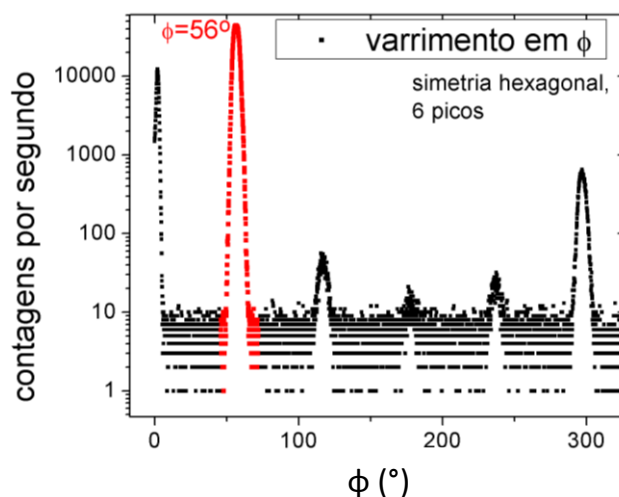


Figura A.I.7: Varrimento em ϕ em torno da reflexão ($10\bar{1}4$) de uma camada tampão de GaN mostrando a simetria hexagonal do cristal.

Conhecido então o conjunto de planos que contribuem para a difração de ($10\bar{1}4$) do GaN, neste caso $\phi=56^\circ$ (figura A.I.7), procuram-se as coordenadas $\omega_{10\bar{1}4}$ e $2\theta_{10\bar{1}4}$ do filme de $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$. Otimiza-se primeiro $\omega_{10\bar{1}4}$, de seguida $\phi_{10\bar{1}4}$, novamente $\omega_{10\bar{1}4}$, e neste trabalho recorreu-se ainda ao eixo ψ para otimizar a *rocking curve*. Depois, como o objetivo é medir a *rocking curve* assimétrica, os eixos dependentes na *rocking curve* assimétrica (2θ , ϕ (e ψ)) deverão ser otimizados para a medida da *rocking curve*, ou seja, otimizar de novo o varrimento em ω e o varrimento em ϕ antes da otimização de 2θ e da medida final da *rocking curve*.

Na figura A.I.8 mostra-se um organograma onde se resume a otimização dos diversos eixos do difratômetro para se otimizar uma *rocking curve* simétrica e assimétrica.

Representam-se igualmente o passo em todos os eixos relevantes, assim como o tempo de acumulação por passo na realização das medidas.

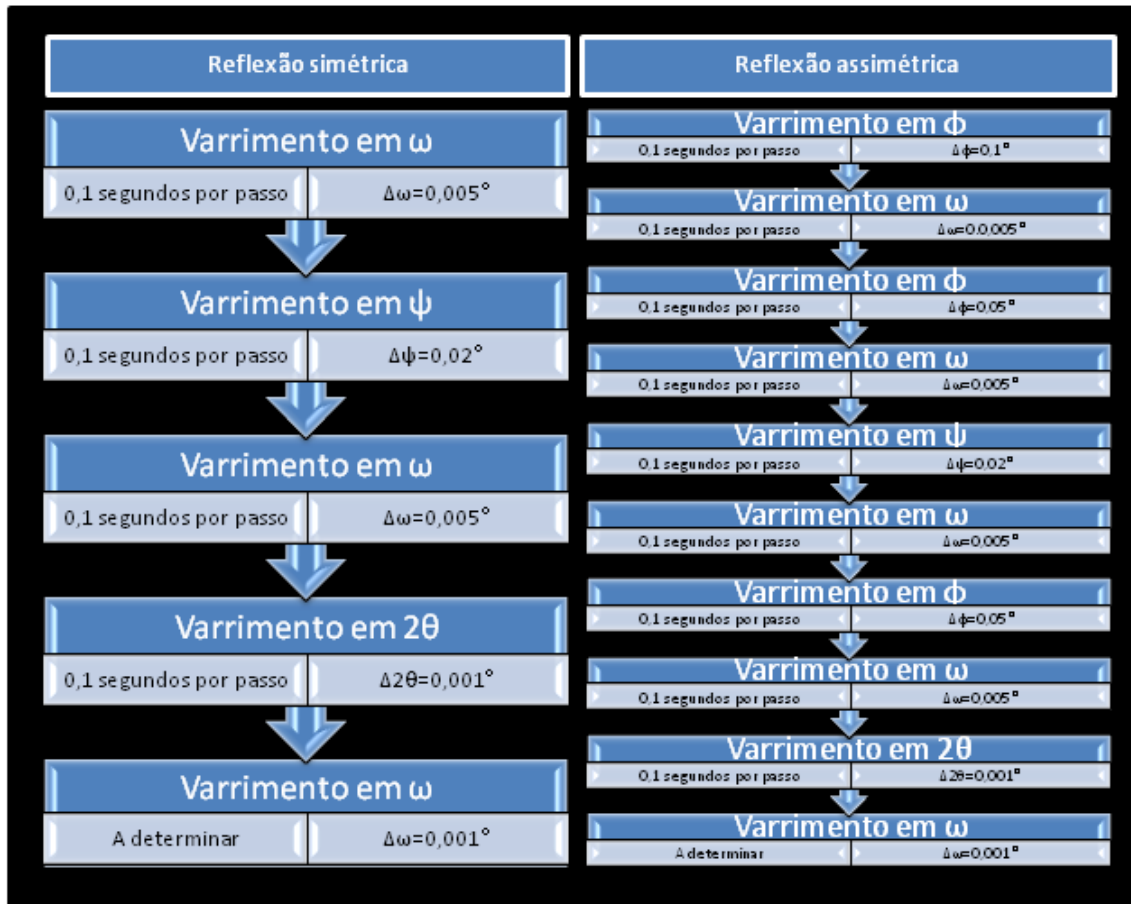


Figura A.I.8: Organograma que ilustra o processo de alinhamento de uma *rocking curve* mostrando o passo e a estatística usada em todas as medidas de *rocking curves* efetuadas nesta tese.

Os parâmetros de rede dos materiais estudados neste trabalho foram determinados através do recurso ao método de Bond [Her02]. Este é um método de elevada exatidão na determinação dos parâmetros de rede, pois elimina os erros experimentais provenientes da colocação da amostra sobre o porta-amostra (PA, figura A.I.1).

A figura A.II.1 mostra o *layout* do programa, denominado por Bond.

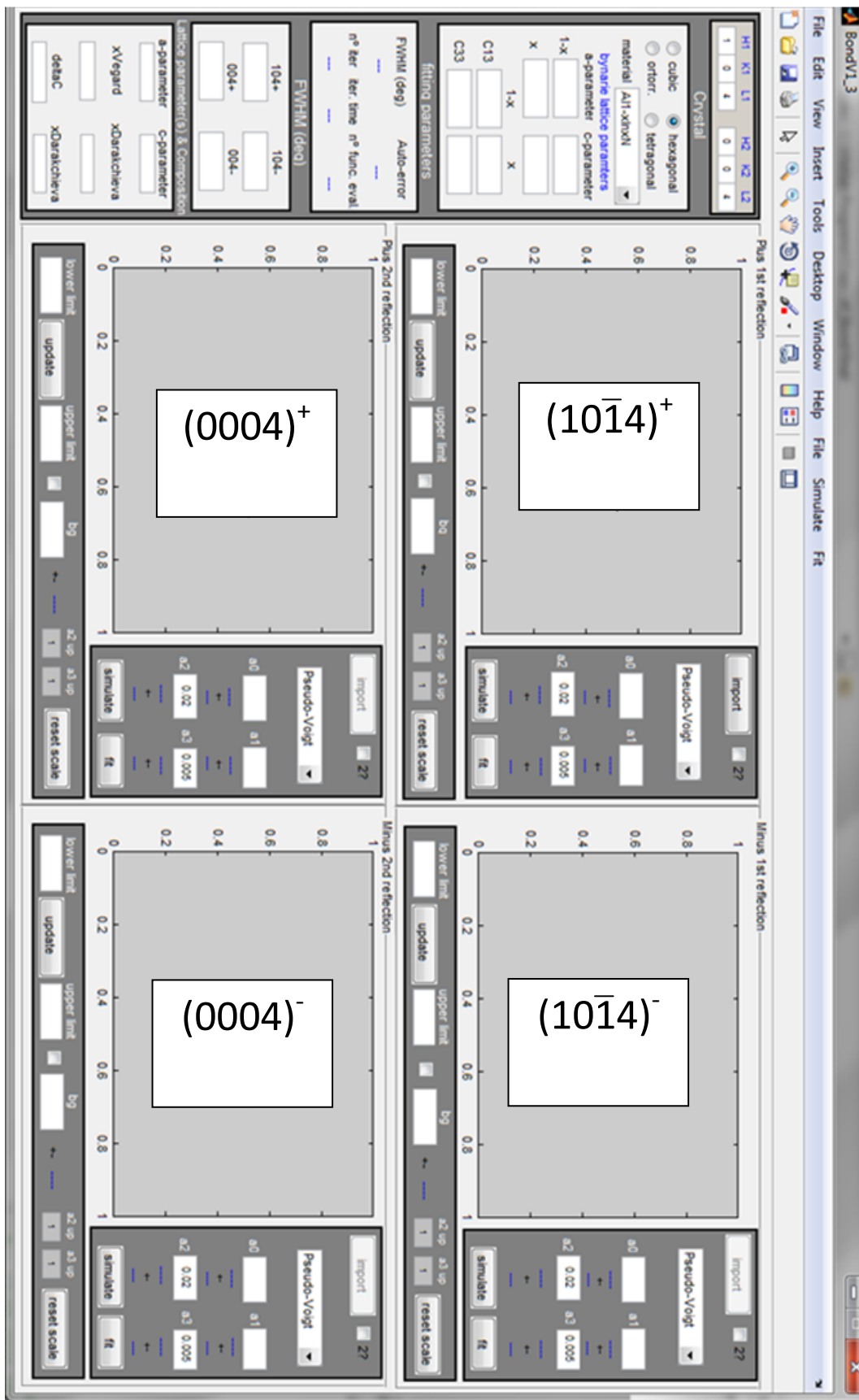
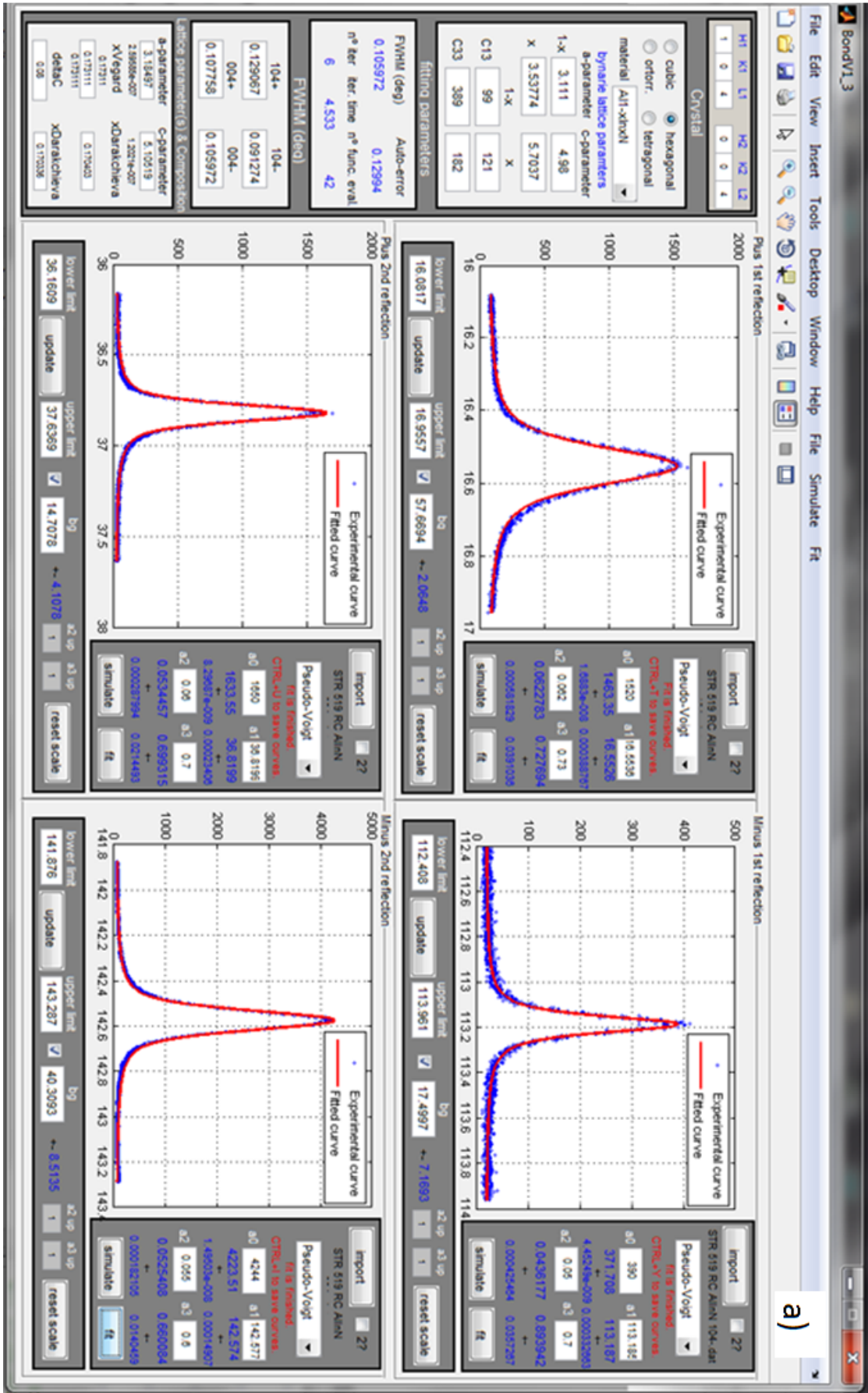


Figura A.II.1: Layout do programa Bond.

Representa-se na figura A.II.2a um caso particular onde se pretende determinar os parâmetros de rede e, a partir destes, a fração molar de InN de um filme fino de $\text{Al}_{0,827}\text{In}_{0,173}\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. A fração molar de InN foi determinada de acordo com a lei de Vegard [Veg21] e correção à lei de Vegard descrita em [Dar08a]. Ampliam-se na figura A.II.2b alguns dos resultados relevantes expressos na figura A.II.2a. Assim, no caso exemplificado, obtém-se os seguintes parâmetros de rede: $a_{\text{AlInN}} = 3,18497 \text{ \AA}$, $c_{\text{AlInN}} = 5,10519 \text{ \AA}$ e fração molar de InN derivada recorrendo à lei de Vegard [Veg21] de $x_{\text{InN}} \approx 0,17311$ e recorrendo à lei de Vegard com a correção descrita em [Dar08a] de $0,17040$, e, $\approx 0,1291^\circ$, $\approx 0,0913^\circ$, $\approx 0,1078^\circ$ e $\approx 0,1060^\circ$ para as larguras a meia altura das reflexões $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, respetivamente.



a)

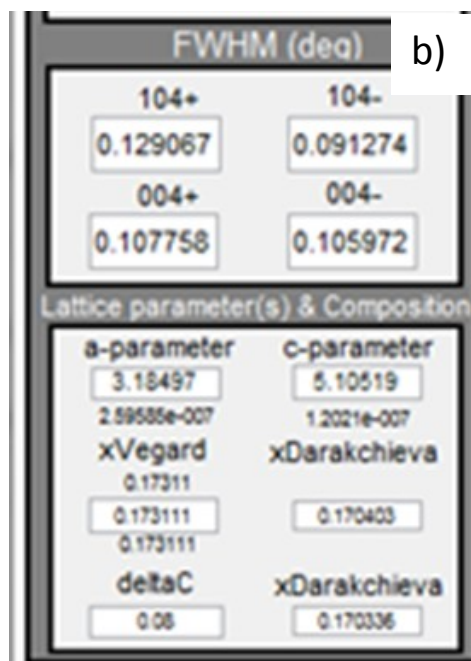


Figura A.II.2: a) Representação do layout do programa Bond após importação dos ficheiros STR 519 RC AlInN 104+.dat, STR 519 RC AlInN 104-.dat, STR 519 RC AlInN 004+ e STR 519 RC AlInN 004-.dat, referentes às rocking curves $(10\bar{1}4)^+$, $(10\bar{1}4)^-$, $(0004)^+$ e $(0004)^-$, respetivamente de um filme fino de $Al_{1-x}In_xN$ com $x = 0,173$. b) Ampliação de alguns dos resultados relevantes representados em A.II.2a.

Os parâmetros de rede, fração molar de InN e respetivas incertezas são obtidos de acordo com as Eqs. III.11-15, III.17a-b e III.22.

Na figura A.III.1 mostra-se um mapa da difração do espaço recíproco em torno da reflexão $(10\bar{1}5)$ de um filme fino de $\text{Al}_{0,17}\text{In}_{0,83}\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão de GaN. A amostra usada para exemplificação do software “RSM” desenvolvido durante o período desta tese corresponde à amostra usada no anexo II, i. e., a amostra STR 519. O objetivo do programa “RSM” tem que ver com a determinação dos parâmetros de rede e consequentemente da fração molar de InN/GaN dos filmes analisados durante esta tese a partir dos mapas.

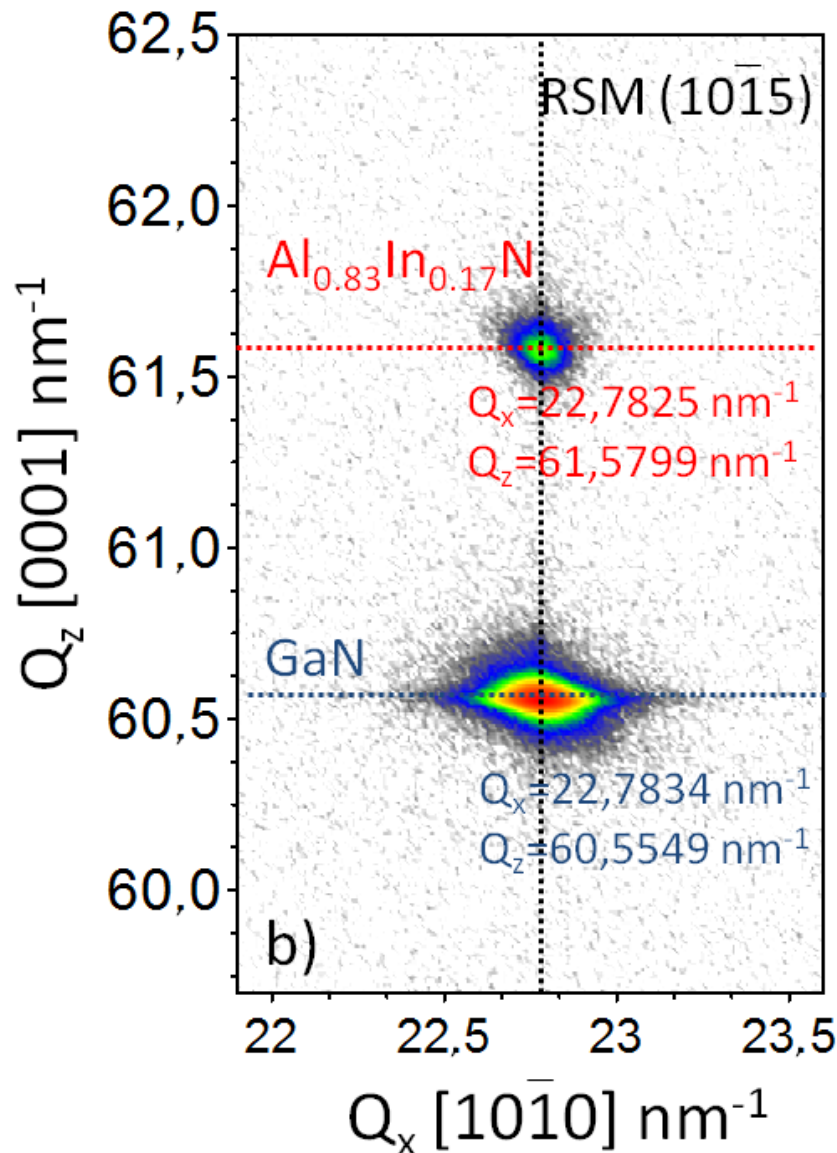


Figura A.III.1: Mapa do espaço recíproco da difração em torno da reflexão $(10\bar{1}5)$ de um filme fino de $\text{Al}_{0,17}\text{In}_{0,83}\text{N}$ crescido sobre uma camada tampão de GaN.

A figura A.III.2 mostra o *layout* do programa “RSM”. Genericamente, definem-se os limites de Q_x e de Q_z , segundo os quais se irão efetuar cortes no mapa do espaço recíproco representado na figura A.III.1.

Os quatro gráficos representados na figura A.III.2 mostram as intensidades integradas ao longo de Q_z e Q_x , a) e c), respetivamente, e todos os cortes, correspondentes à gama de Q_x , Q_z , pretendida, sobrepostos, b) e d), respetivamente.

Após a realização dos ajustes parciais dos cortes mencionados (recorrendo a uma função Pseudo-Voigt) a solução otimizada, i. e., o par (Q_x, Q_z) que melhor define o centro dos máximos do filme $Al_{-0,17}In_{-0,83}N$ e do GaN da camada tampão corresponde à interpolação das coordenadas centrais (Q_x, Q_z) derivadas para os cortes verticais (Q_x constante) e cortes horizontais (Q_z constante), respetivamente.

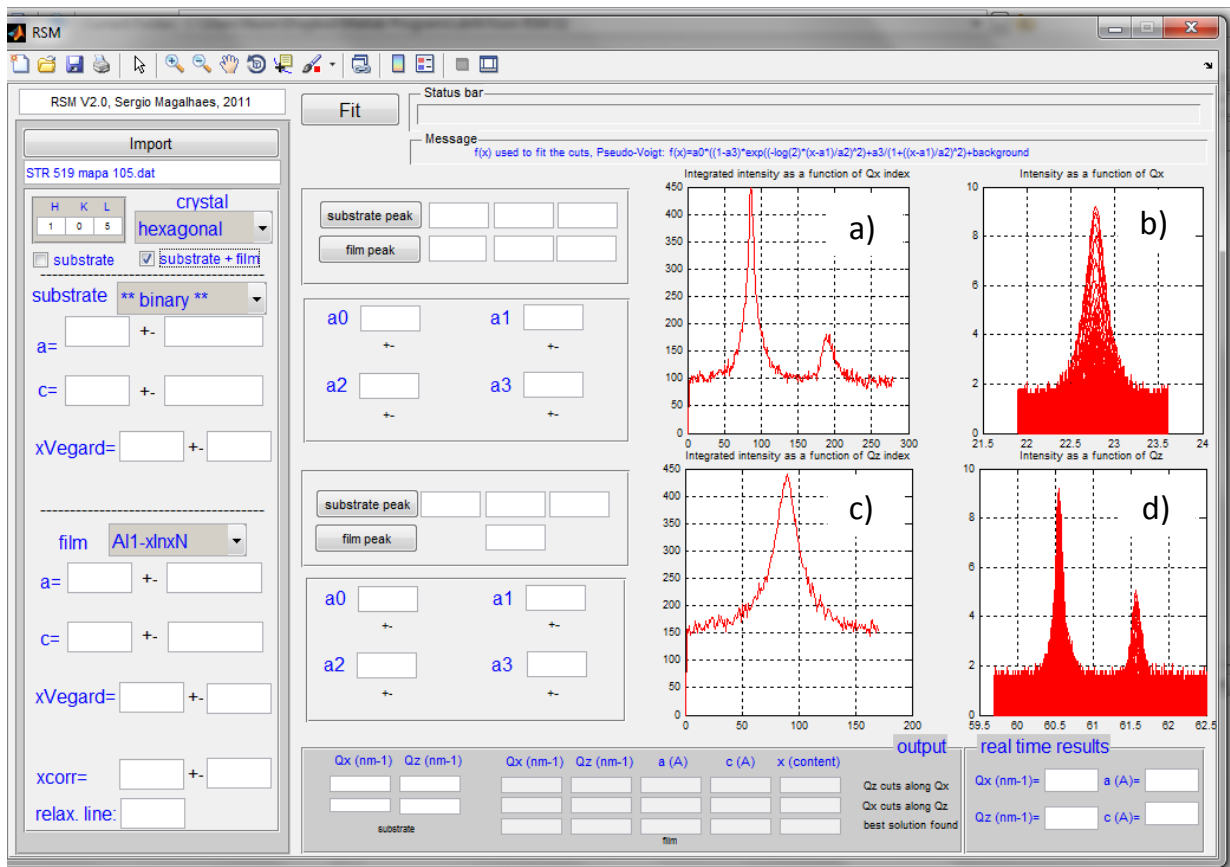


Figura A.III.2: Layout do programa “RSM” após importação do ficheiro correspondente ao mapa do espaço recíproco que se pretende analisar.

Na figura A.III.3a representa-se o último corte em Q_x e na figura A.III.3b mostram-se os resultados dos parâmetros de rede e fração molar de InN derivados para o caso do exemplo ilustrado.

A conversão das unidades do espaço recíproco Q_x e Q_z para as unidades do espaço real, parâmetros de rede a e c é efetuada de acordo com as Eqs. III.24a-b e o procedimento da determinação da fração molar de InN segue a Eq. III.22. As incertezas dos parâmetros de rede são calculadas de acordo com as Eqs. III.17a-b.

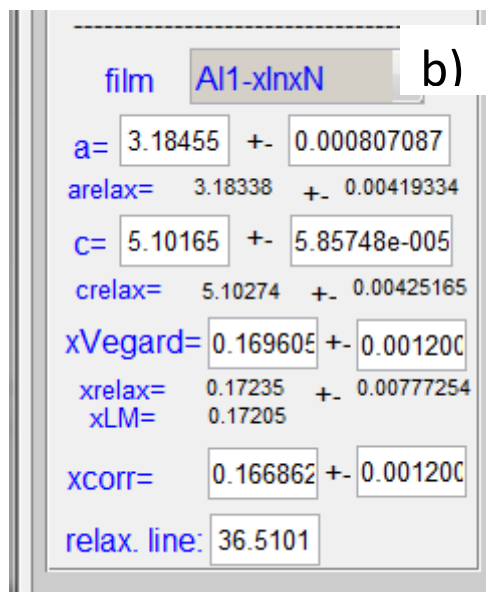
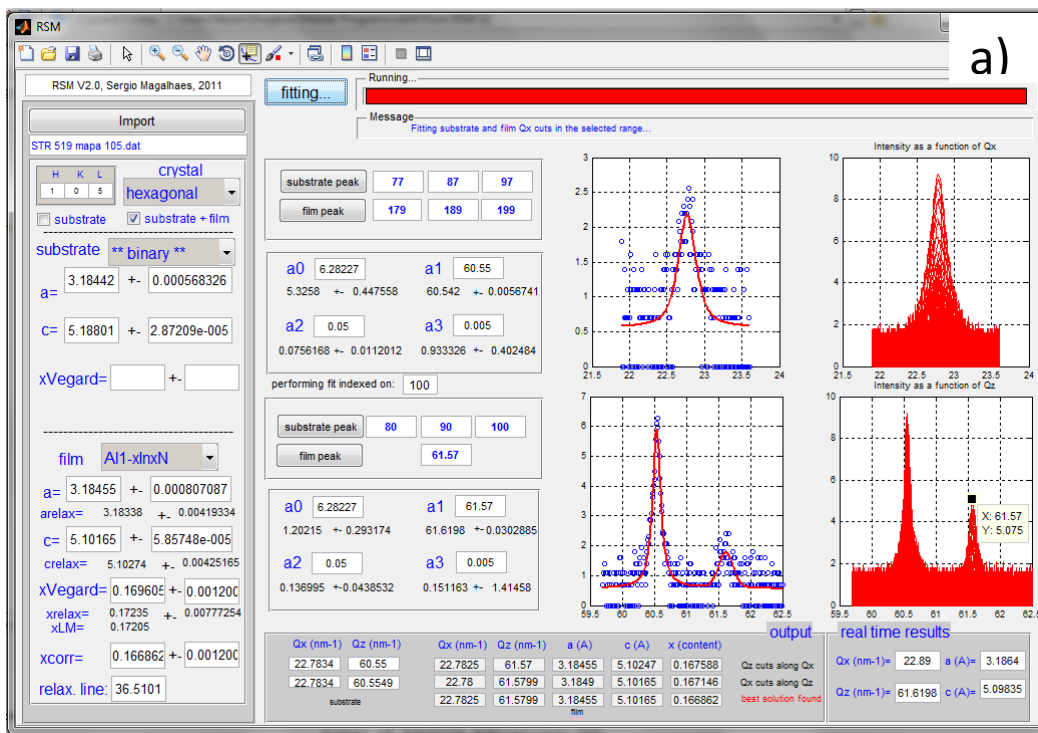


Figura A.III.3: Layout do programa "RSM" ilustrando o ajuste ao último corte em Q_x e Q_z a) e ampliação dos resultados referentes aos parâmetros de rede e fração molar de InN do filme de $Al_{1-x}In_xN$, b).

Na figura A.IV.1a exemplifica-se a análise de defeitos via difração de raios-X com o uso do programa denominado por “defects” desenvolvido durante a tese e, na figura A.IV.1b ampliam-se os resultados relativos ao comprimento de coerência lateral, inclinação entre cristalites e densidade de deslocações em parafuso (Lparallel, tilt e Screw TD dislocations).

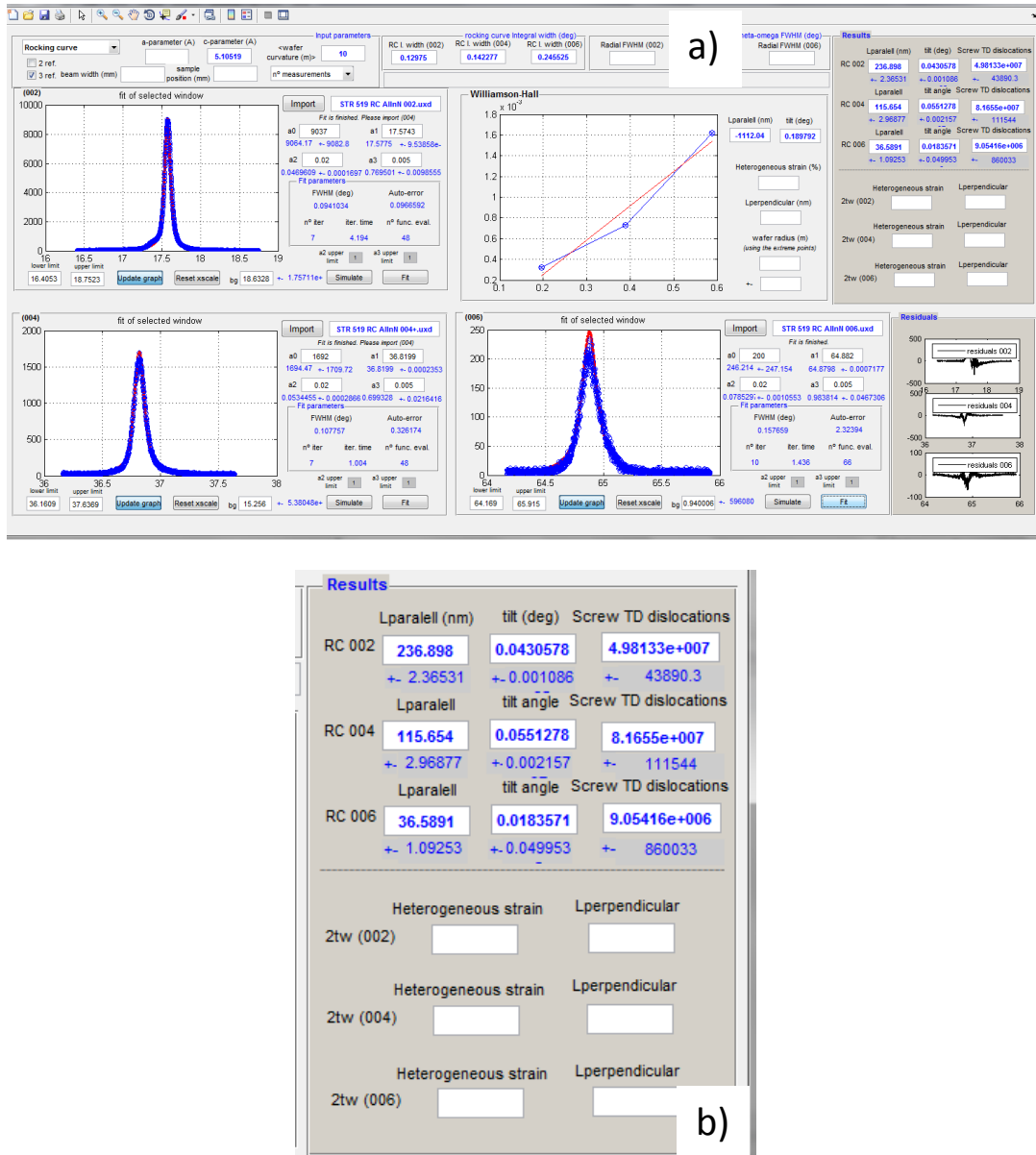


Figura A.IV.1: a) layout do programa “defects” mostrando o ajuste das rocking curves das reflexões (0002), (0004) e (0006) de um filme fino de $Al_{\sim 0,83}In_{\sim 0,17}N$ crescido sobre uma camada tampão de GaN e resultados relevantes tais como a largura a meia altura da Gaussiana, razão entre componente Lorentziana e Gaussiana e físicos como comprimento de coerência lateral, ângulo de inclinação entre cristalites e densidade de deslocações em parafuso. b) Ampliação dos resultados físicos relevantes e respectivas incertezas.

Na figura A.IV.1a mostram-se os ajustes, recorrendo a funções Pseudo-Voigt expressas na Eq. III.16, de *rocking curves* das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) de um filme fino de $\text{Al}_{\sim 0,83}\text{In}_{\sim 0,17}\text{N}$ crescido sobre uma camada de GaN.

Concluindo, as grandezas comprimento de coerência lateral, ângulo entre cristalites e densidade de deslocações em parafuso são obtidas usando as Eqs. III.26, III.25 e III.28, respetivamente.

O programa RBScaI converte a escala de canais em escala de energia de espectros de Retrodispersão de Rutherford.

A figura A.V.1 mostra um espectro de uma amostra composta pelos elementos Er, Ge, Si e O. A diferença na massa dos elementos está relacionada com as diferentes posições dos canais associados a esses mesmos elementos. A relação entre energia a que o feixe de partículas incidentes é retrodisperso da superfície e a massa dos diversos elementos que origina a retrodispersão é descrita pela grandeza física denominada por fator de cinemática (Eq. III.34).

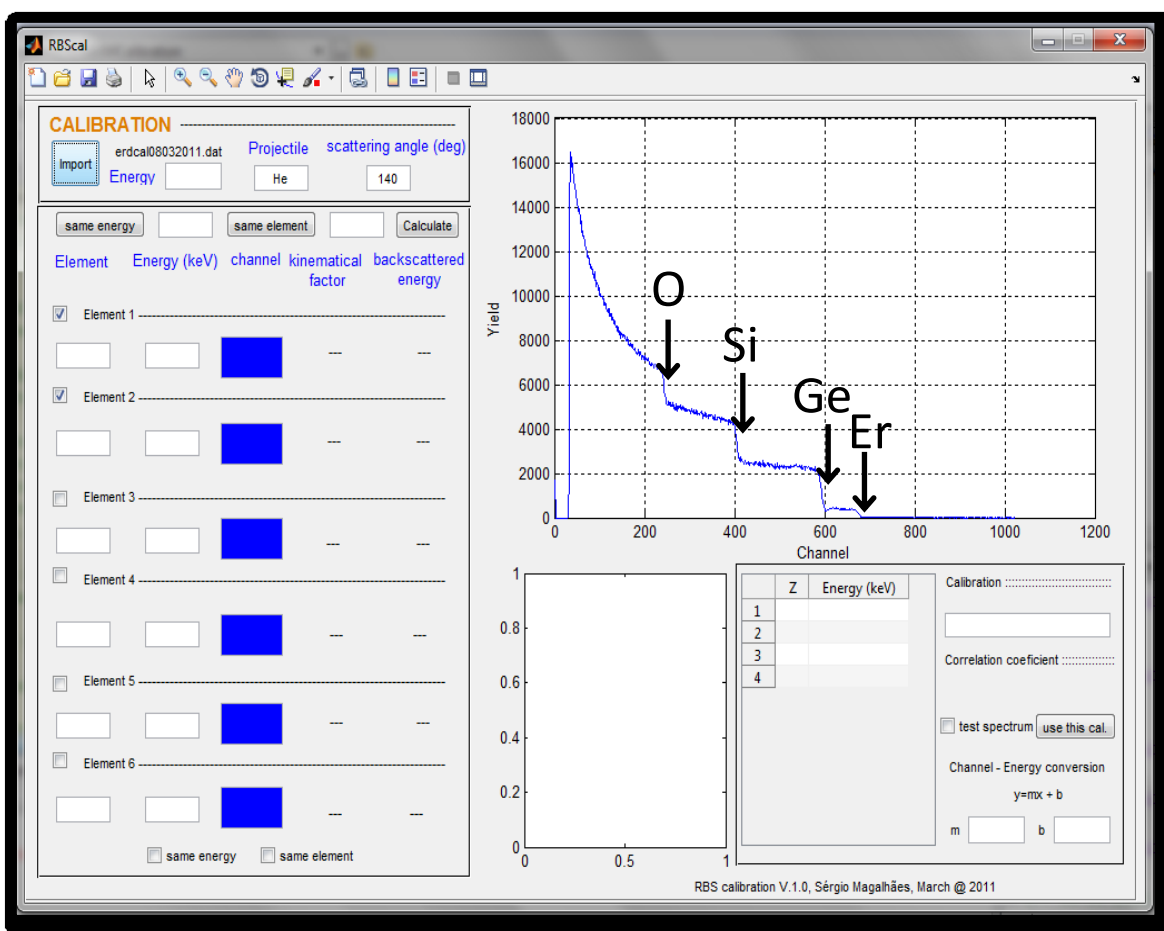


Figura A.V.1: Layout do software RBScaI mostrando a representação de um espectro onde se podem ver as barreiras do Er, Ge, Si e O.

De seguida, importa-se o ficheiro correspondente à amostra de calibração.

Usando a ferramenta "data cursor" no menu interno do software Matlab, escolhem-se e introduzem-se os canais correspondentes aos elementos químicos indicados nas caixas de texto representadas ao longo da vertical no lado esquerdo do layout do programa "RBScaI". No caso representado na figura A.V.1, os canais dos elementos Er, Ge, Si e O são 678, 593, 405 e 243, respetivamente.

Clicando no botão “calculate” situado no canto superior esquerdo, o software “RBScaI” calcula os fatores de cinemática e as energias de retrodispersão de superfície (Eq. III.34).

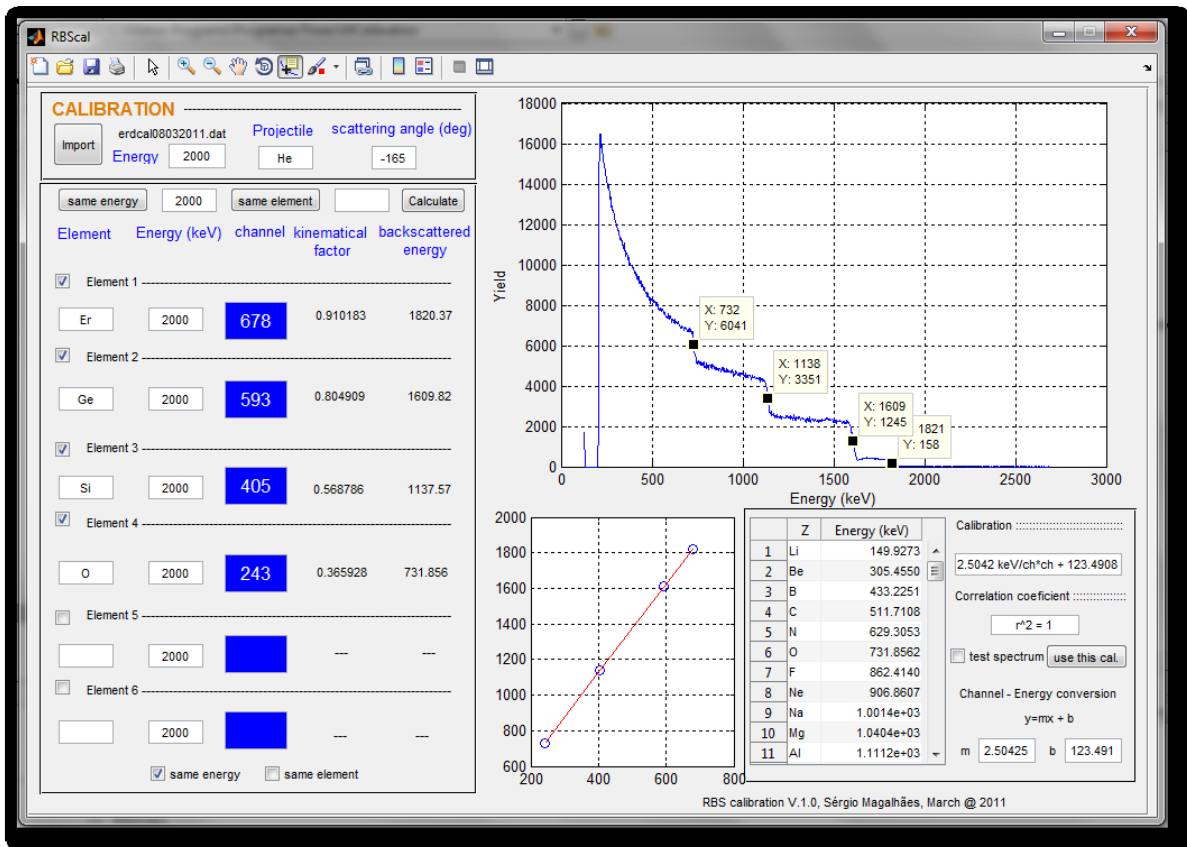


Figura A.V.2: Conversão canal para energia efetuada pelo programa “RBScaI”.

Além da conversão canal-energia, o programa RBScaI calcula o coeficiente de correlação linear; no caso usado para exemplificação, $r^2=1$, que mostra um ajuste perfeito da reta de calibração. No canto inferior direito do programa é mostrada uma tabela, com a energia das partículas usadas neste exemplo (He^+) se colidissem com um qualquer elemento químico, a partir de $Z=3$. O programa “RBScaI” permite, igualmente, identificar num espectro os elementos presentes em dada amostra, no caso de se usar a calibração determinada previamente, usando o botão “use this cal.”, ou, ainda, uma outra qualquer calibração introduzida pelo utilizador nas caixas de texto “m” e “b”. A energia de todos os elementos, a partir de $Z=3$, será calculada de acordo com a calibração fornecida e indicada no respetivo espectro testado (figura A.V.3).

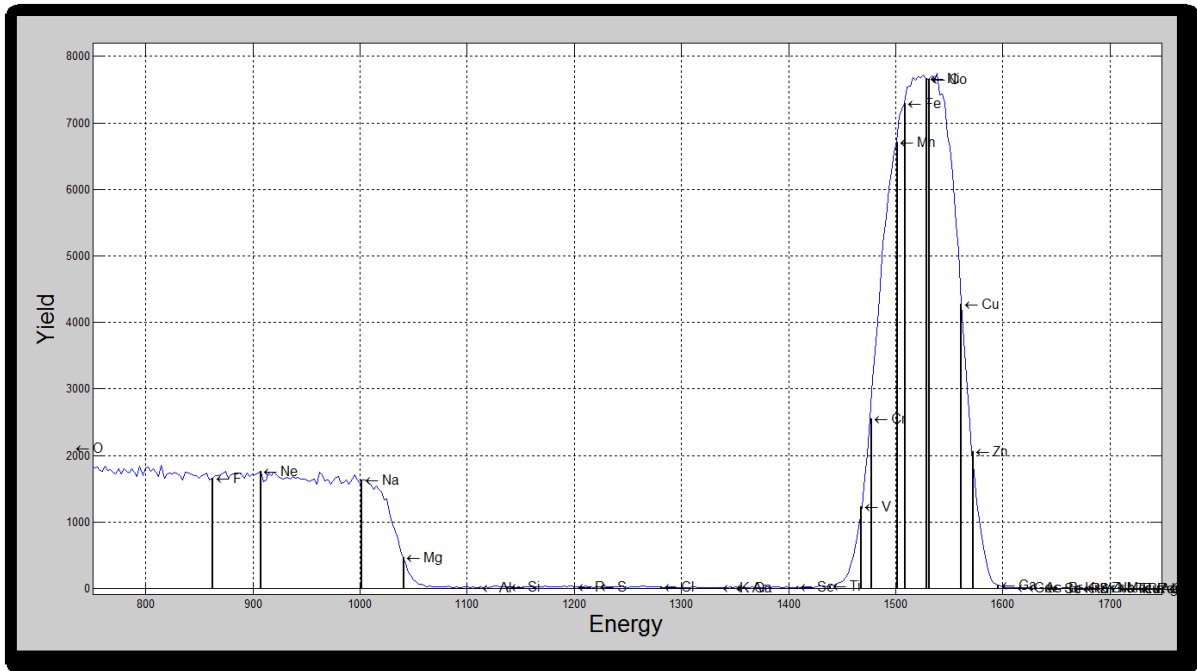


Figura A.V.3: Comparação entre as energias de superfície de retrodispersão dos vários elementos químicos e as barreiras presentes num espectro importado por forma a verificar a presença/ausência desses elementos em determinada amostra.

Apontamentos finais:

É possível obter-se a conversão canal – energia a partir de três procedimentos efetuados nas medidas de RBS:

1. A energia do feixe incidente é constante e analisou-se uma amostra composta por vários elementos químicos. Neste caso, usa-se o botão “same energy” colocado na interface composta pelos parâmetros de entrada ao longo da vertical do lado esquerdo do programa.
2. A energia do feixe incidente de partículas varia de medida para medida mas foi sempre usada uma barreira que é atribuída a um mesmo elemento. Neste caso usa-se o botão “same element”.
3. A energia do feixe incidente varia de medida para medida e as barreiras seleccionadas em cada espectro medido correspondem a elementos diferentes.

No caso usado para demonstração foi usada a opção 1, tal como é indicado na caixa de seleção “same energy” checkbox no canto inferior esquerdo do programa.

O software denominado simplesmente por “x” tem como finalidade a determinação da composição de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN.

A figura A.VI.1 mostra o *layout* inicial do programa.

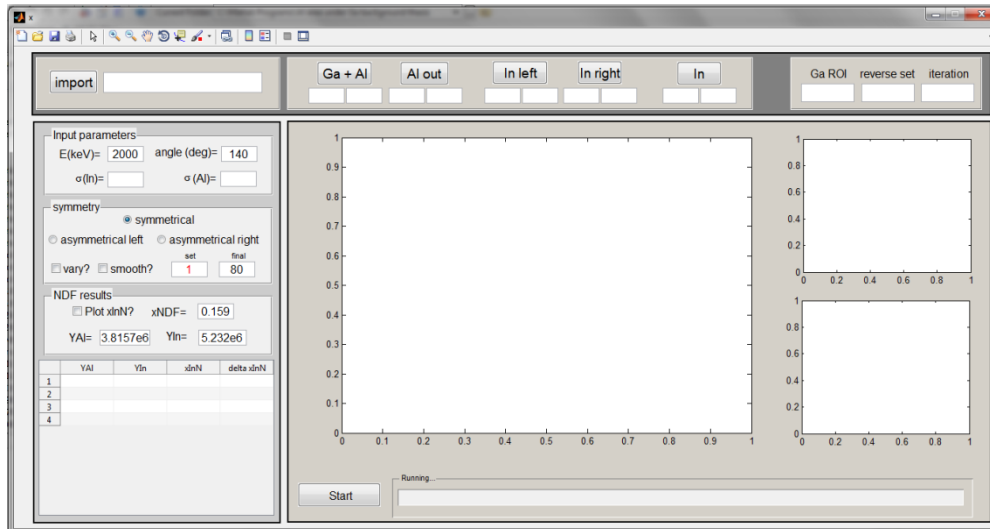


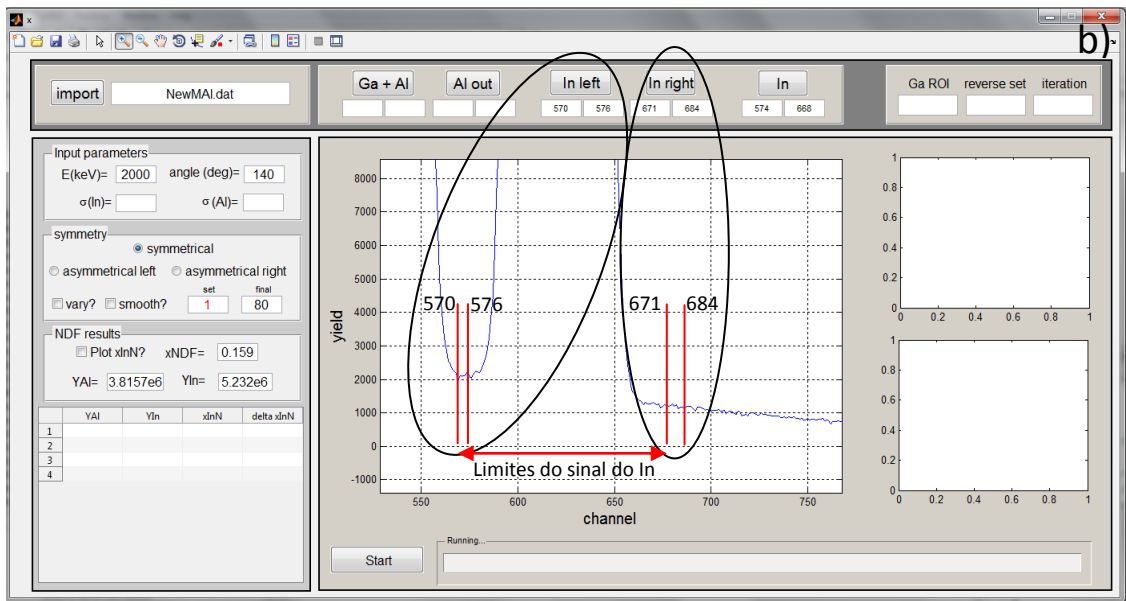
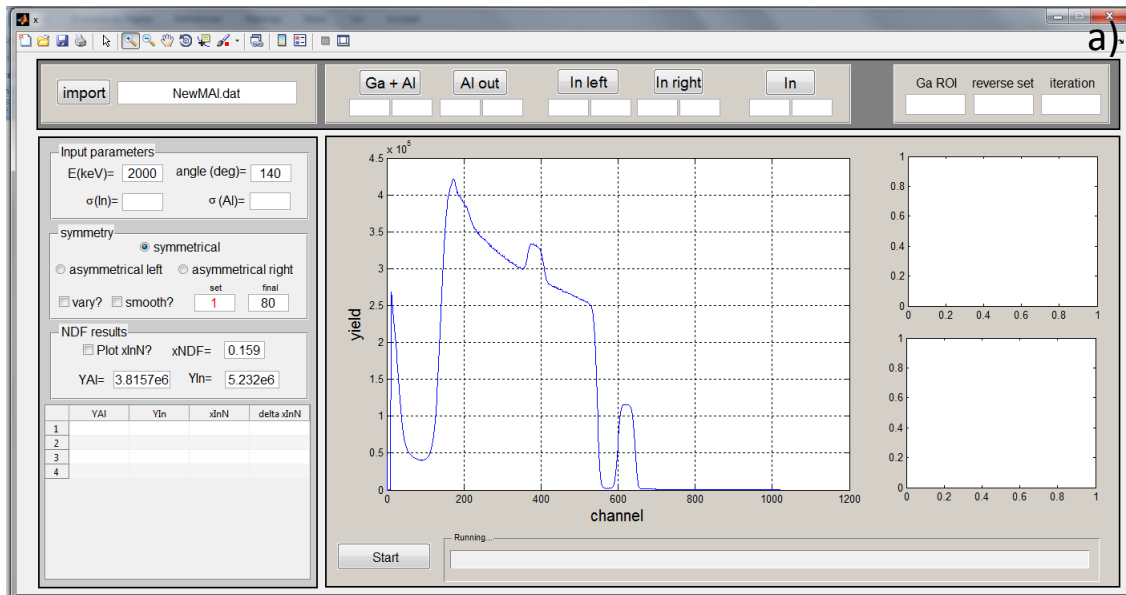
Figura A.VI.1: Layout inicial do programa x.

Após importação do ficheiro correspondente ao espectro que se pretende analisar, é preciso indicar ao programa a energia do feixe incidente, E , e o ângulo de retrodispersão definido simplesmente como “angle”. Para isso, usam-se as caixas de texto situadas no canto superior esquerdo do programa.

De seguida, tal como descrito no capítulo IV desta Tese, é necessário incluir-se o valor de f (ver secção IV.2.2) que está indicado como “final” na caixa de texto no interior do painel denominado por “symmetry”. O valor indicado a vermelho na caixa “set” situada do lado esquerdo da caixa de texto “final” indica o valor atual de f . Assim, o valor representando em “set” irá variar de 1 até ao valor indicado na caixa de texto “final”. Por forma a reforçar a ideia inicialmente transmitida ao longo do capítulo IV, f representa o envelope do número de iterações que o programa irá efetuar. Tal como referido, o número total de iterações, que correspondente ao número total de áreas do sinal do Al, é calculado como sendo $\sum_{i=1}^f 3 \times i$, em que a constante 3 é devida ao facto de se usar três (3) ROIs de dimensões diferentes para cada valor de f . Estas ROIs têm com o objetivo de definir uma variação da área do sinal do Al. Assim, pode estimar-se um erro para a área do sinal do Al.

ANEXO VI: Determinação da fração molar, x , em filmes de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN

Consequentemente, para o caso da figura A.VI.2a em que $f=80$ e contabilizando-se igualmente as áreas do sinal do Al usando os erros dos coeficientes dos mesmos, i. e., Δa , Δb , Δc e Δd como sendo os erros dos coeficientes do polinômio ax^3+bx^2+cx+d , o número total de áreas do sinal do Al envolvidas é de 9720.



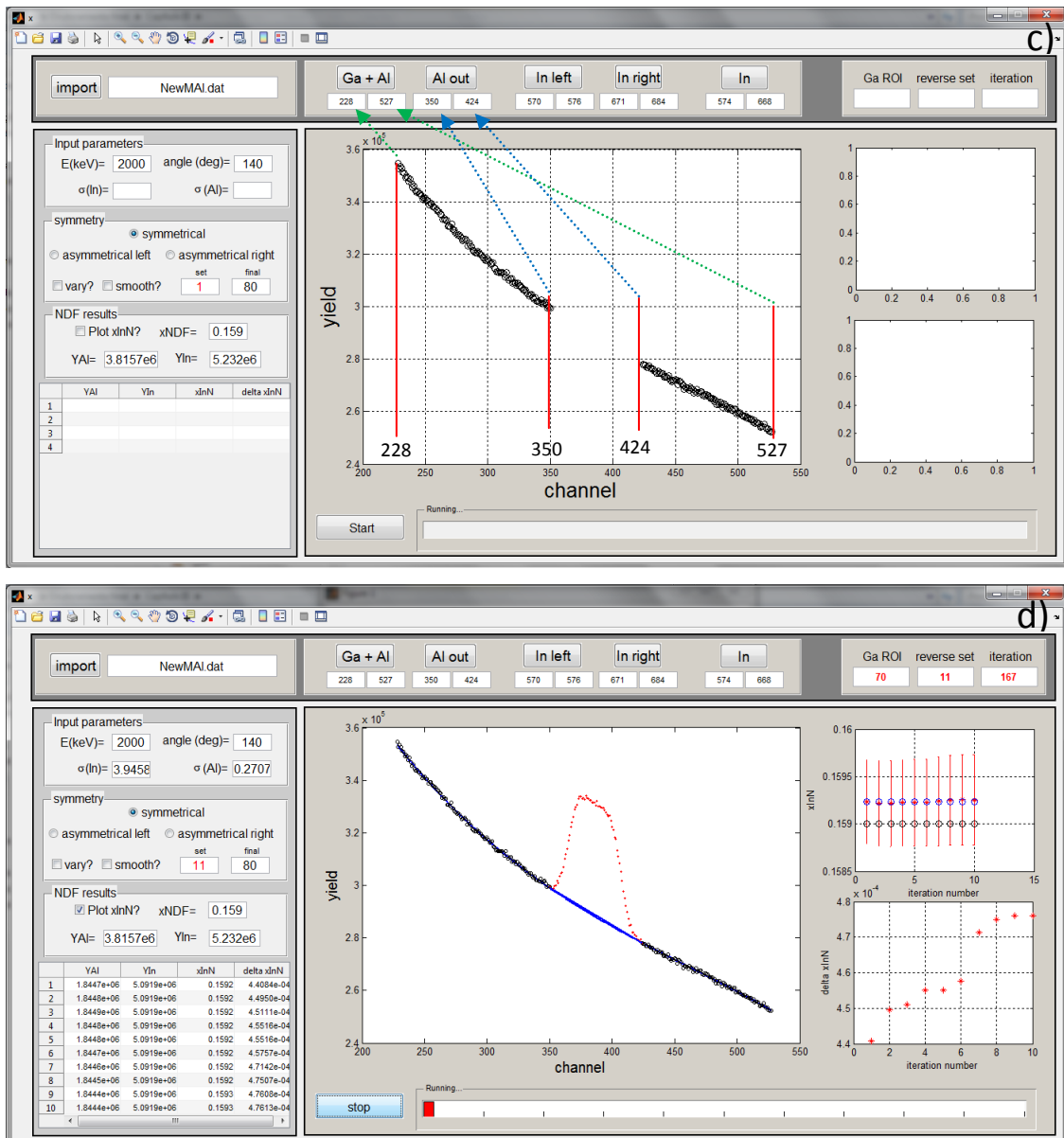


Figura A.VI.2: a) layout do programa “x” que determina a fração molar de InN de filmes finos de $Al_{1-x}In_xN$ crescidos sobre camadas tampão de GaN após importação do ficheiro NewMAI.dat com um espectro de RBS. b) Escolha das regiões importantes no sinal do In com vista à subtração do fundo do mesmo sinal. c) Escolha da região de interesse em torno do sinal do Al sobreposto ao sinal do Ga considerado como fundo para determinar a área do sinal do primeiro. d) Determinação da fração molar de InN em janelas consecutivas diferentes escolhidas em c), (vide texto e texto do capítulo IV).

Posteriormente, escolhem-se as regiões relevantes com vista à determinação da área do sinal do In e do Al, figuras A.VI.2b e A.VI.2c, respetivamente. Finalmente inicia-se o processo de

determinação da fração molar de InN e respetiva incerteza recorrendo a todas as equações descritas no capítulo IV desta tese.

Foi efetuada uma série de testes relativamente à simetria das ROIs e verificou-se que a área do sinal do Al não varia significativamente até $f=80$. Existem três opções de simetria expostas no painel “symmetry”: “symmetrical”, “asymmetrical left” e “asymmetrical right”. A opção escolhida para a determinação da área e respetivo erro do sinal do Al foi a opção “symmetrical” cuja função é retirar simetricamente pontos das extremidades das ROIs que “envolvem” o sinal do Al. As opções “symmetrical left”/“symmetrical right” retiram pontos experimentais do lado esquerdo/direito da ROI que “envolve” o sinal do Al (Fig. A.VI.3).

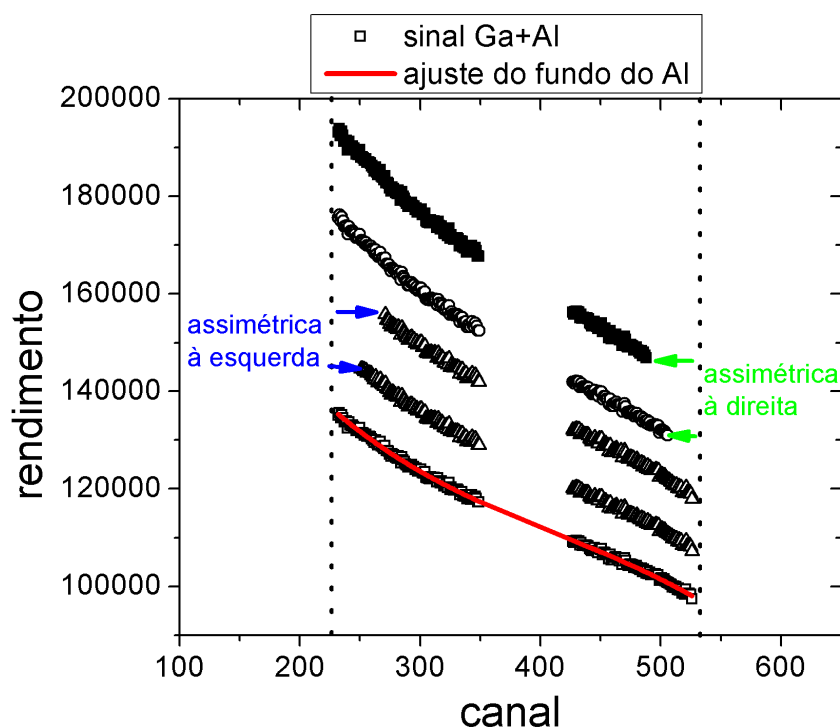


Figura A.VI.3: Assimetria à esquerda (azul) e assimetria à direita (verde) das ROIs que envolvem o sinal do Al (correspondentes ao sinal do Ga) com vista a ilustrar o procedimento efetuado na determinação da área do sinal do Al. Optou-se por escolher a situação de eliminação simétrica dos pontos experimentais que envolvem o sinal do Al.

A figura A.VII.1a mostra o *layout* do software *MAngScan*. O nome do programa, *MAngScan*, pretende transmitir a ideia de um acrónimo de varrimento angular (*AngScan*) efetuado recorrendo ao *software* Matlab. Além do *layout* geral, são representados os espetros de RBS de 93 espetros, cujos ficheiros foram importados previamente usando o botão “import” localizado na parte superior esquerda do programa. Os espetros foram adquiridos variando a coordenada azimutal (ϕ) por 1° mantendo fixa a coordenada associada à inclinação da amostra relativamente à incidência do feixe ($\theta = 5^\circ$) (corresponde ao varrimento angular mostrado na figura IV.14 do capítulo IV). A amostra usada para exemplificar as potencialidades do programa *MAngScan* é composta por um filme fino de $\text{Al}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{N}$ (≈ 100 nm) crescido em cima de uma camada espessa de GaN e de um substrato de safira orientado segundo o eixo $\langle 0001 \rangle$.

As áreas representadas a azul (sinal do In) e a vermelho (sinal do Al) na figura A.VII.1b definidas pelas regiões de interesse, ROIs, limitadas pelos números de canais localizados nas caixas de texto adjacentes aos botões w1 a w6 (573-681 para o In, e 351-437 para o Al) são calculadas como sendo a soma das taxas de contagens nestas áreas de cada espetro.

Finalmente, as áreas são normalizadas e representadas em função da coordenada definida como sendo o produto externo de dois vetores representados em coordenadas esféricas. Estes dois vetores representam as coordenadas θ e ϕ de cada espetro. Analiticamente,

$$\Psi_j = \text{acos}[\sin(\theta_j) \times \sin(\theta_{j+1}) \times \cos(\phi_{j+1} - \phi_j) + \cos(\theta_j) \times \cos(\theta_{j+1})] \quad \text{Eq. A.VII.1,}$$

onde j e $j+1$ são dois espetros consecutivos, θ and ϕ são os ângulos de inclinação da amostra relativamente ao feixe incidente e azimutal, respetivamente. O erro na determinação da área é calculado como sendo o erro estatístico relativo de cada área calculada nas ROIs de cada espetro individual.

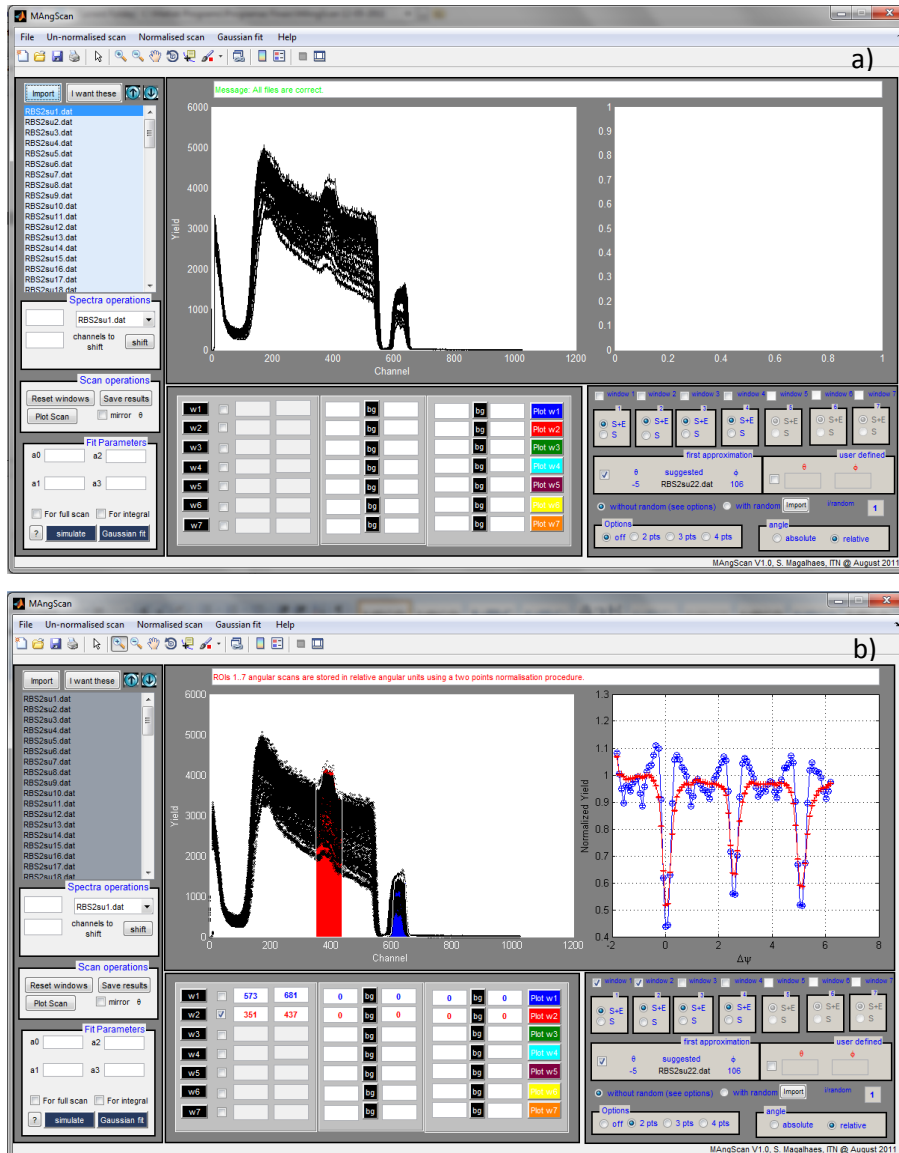
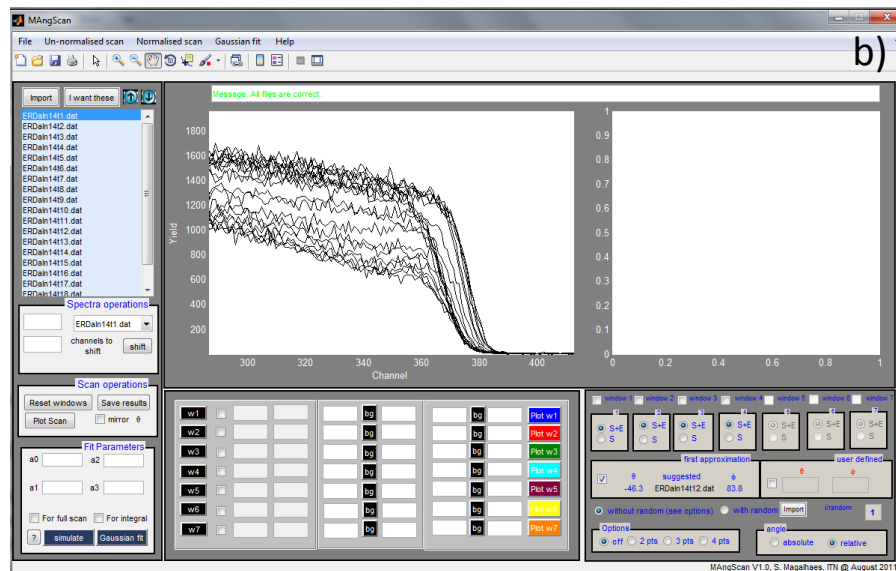
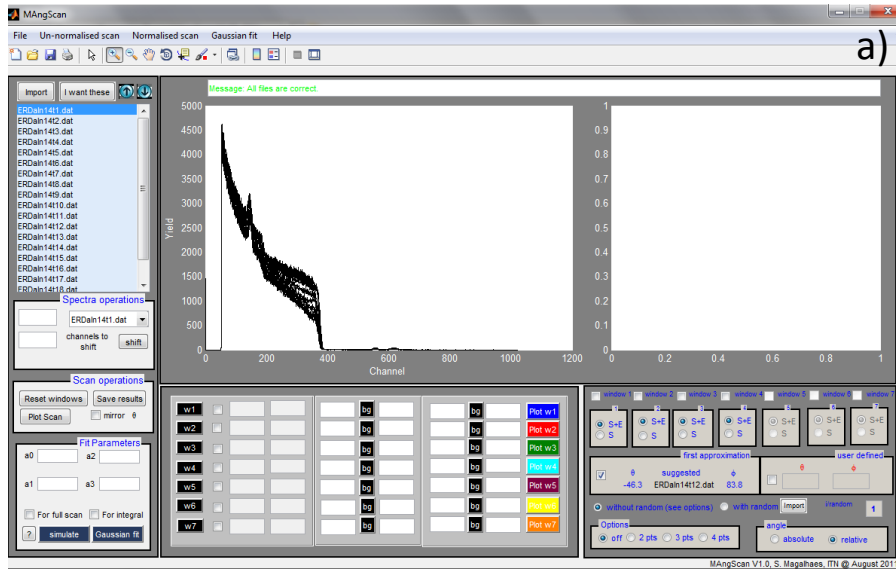


Figura A.VII.1: Representação do layout do programa MAngscan. schematic view. Os 93 espetros que correspondem aos 93 ficheiros importados são representados em a). Representação dos varrimentos angulares usando as ROIs ilustradas a vermelho para o sinal do Al e a vermelho para o sinal do In b).

A translação de espetros permitida pelo *software* é, geralmente atribuída a variações ou flutuações dos sistemas eletrónicos dos amplificadores ou pre-amplificadores. Estes dispositivos são responsáveis por gerar sinais que irão ser decodificados pelo sistema analisador de sinais. Por forma a ilustrar um exemplo da interferência dos sistemas eletrónicos no espetro de saída, exemplifica-se na figura A.VII.2a, um conjunto de espetros correspondentes a um varrimento

angular em torno do eixo $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ de iões Pr^+ implantados numa camada tampão de AlN. A energia e fluência dos iões implantados foi de 100 keV e de $1 \times 10^{14} \text{ Pr}^+/\text{cm}^2$, respetivamente. A implantação foi realizada ao longo da normal à superfície da amostra. O desvio em termos de canais (energia) das barreiras correspondentes ao elemento Al dos vários espetros pode ser visto na figura A.VII.2b.



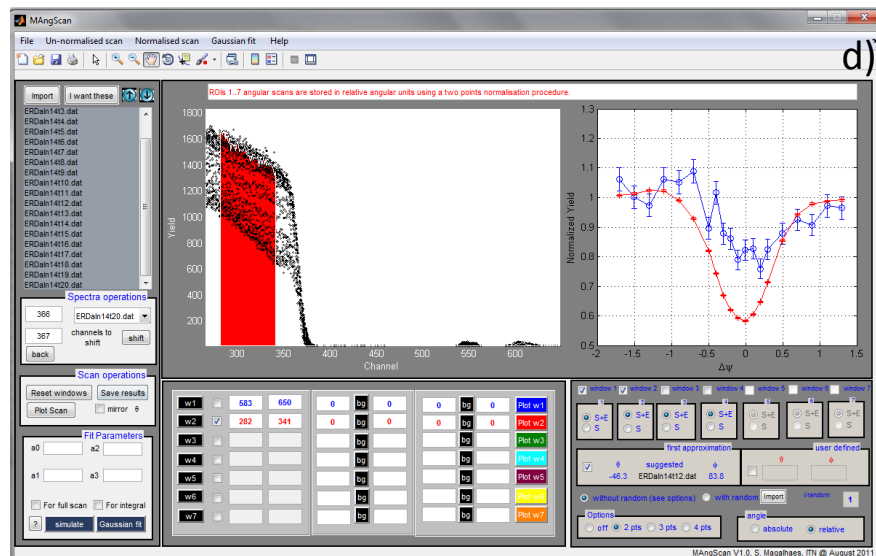
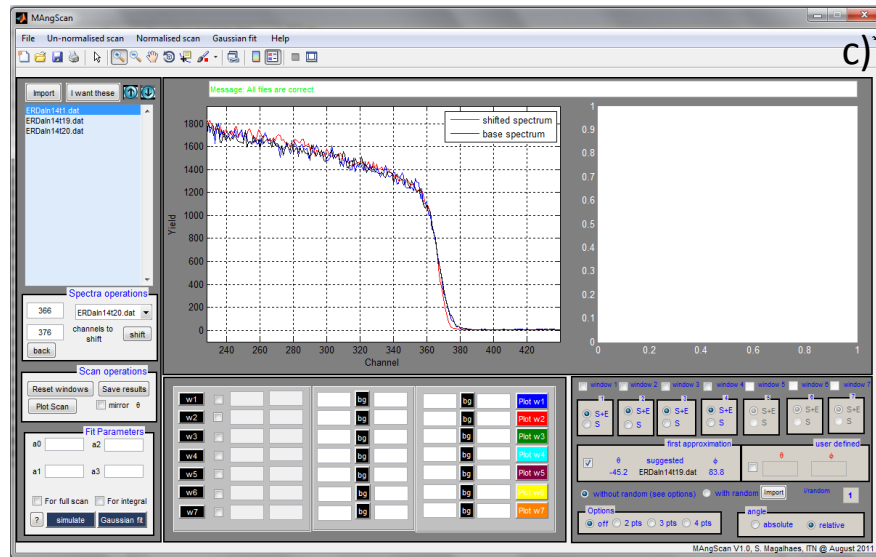


Figura A.VII.2: a) Espetros correspondentes ao varrimento angular em torno do eixo $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ de uma amostra implantada com iões Pr^+ . b) Ampliação das zonas dos espetros correspondentes às barreiras do Al, mostrando um pequeno desvio de algumas das barreiras relativamente às outras. c) Exemplo da operação de translação usando o espetro correspondente ao ficheiro ERDaln14t20.dat (representado com uma linha contínua azul) como espetro base e o ficheiro ERDaln14t1.dat (representando com uma linha vermelha) como sendo o espetro que necessita de “sofrer” de translação. d) Efeito da operação de translação mostrando o ajuste das diversas barreiras dos sinais do Al dos vários espetros e representação do varrimento angular no gráfico do lado direito. Linha vermelha: varrimento angular correspondente ao sinal do Al usando as áreas ilustradas a vermelho do conjunto de espetros. Linha azul: varrimento angular correspondendo ao sinal do Pr.

O procedimento de translação de espectros encontra-se descrito no anexo A.VIII, aquando da descrição do programa *Mspectra*.

A figura A.VII.2c mostra um exemplo da operação de translação aplicado em três espectros importados: ERDaln14t1, ERDaln14t19 and ERDaln14t20. O espectro ERDaln14t20 corresponde ao espectro base e a operação de translação é aplicada ao espectro ERDaln14t1. Não é necessário efetuar-se a operação de translação no espectro ERDaln14t19.

Finalmente na figura A.VII.2d mostra-se o varrimento angular ao longo do eixo $\langle 10\bar{1}1 \rangle$. O programa desenvolvido *MAngScan*, tem apenas como objetivo a representação dos varrimentos angulares e não a sua análise.

Os resultados experimentais representados na figura A.VII.2d foram gentilmente fornecidos pela estudante de doutoramento do Instituto Superior Técnico, Instituto Tecnológico e Nuclear Isabel Maria Fialho.

Este programa permite escolher as ROIs dos espectros importados usadas para a representação do varrimento angular. São possíveis 7 ROIs (indicadas na parte central inferior do *layout* do programa). Além disso, é possível, após representação do primeiro conjunto de ROIs, variar os limites das referidas ROIs, expandido o limite de ROIs permitidas até ao limite escolhido pelo utilizador. Depois, o programa permite a representação *sob a forma de espelho* do varrimento angular. Esta representação é útil se houver uma troca na sequência dos espectros importados.

Após importação dos ficheiros correspondentes a determinados espectros, o programa calcula a área total de cada espectro e indica o nome do ficheiro e respetivo ângulo que corresponde ao mínimo das áreas obtidas. Esta é uma primeira aproximação, que apesar de não ser genérica, tem-se constatado, que em todos os casos analisados até ao momento, tratar-se de uma excelente aproximação. No entanto, é preciso referir-se que existem casos onde a área total mínima de um conjunto de espectros não corresponde à área mínima dos espectros em determinada ROI. Essas situações podem ocorrer na medição das tensões de uma camada fina. Para resolver este problema, incluiu-se no lado direito do painel referido como “first approximation” um novo painel, denominado por “user defined”, em que o utilizador pode definir o conjunto de coordenadas (θ, ϕ) , que correspondem à área mínima de uma dada ROI, ou seja, as coordenadas em que determinado espectro foi adquirido. Além disso, é ainda possível ajustar, usando uma função Pseudo-Voigt, a curva do varrimento angular por forma a definir-se o melhor possível a posição do mínimo, ou seja, as coordenadas (θ, ϕ) que definirão o centro da curva do varrimento angular. Esta posição corresponde ao ponto central do varrimento angular. A partir destes valores (θ, ϕ) , usa-se a Eq. A.VII.1 para definir a posição $\Delta\psi$ dos restantes pontos. O ajuste,

recorrendo à função Pseudo-Voigt, além da determinação do centro definido como a_1 , permite ainda determinar a largura a meia altura da curva ($2 \cdot a_2$).

Relativamente à normalização dos varrimentos angulares são dadas 4 possíveis hipóteses ao utilizador: normalização usando 2 pontos, 3 pontos, 4 pontos e ainda a normalização usando o espectro tirado sob uma direção aleatória, i.e., o espectro *random*. Neste último caso, é ainda possível definir a razão entre as cargas acumuladas nos espectros correspondentes ao varrimento angular e ao do espectro *random*.

É ainda possível, nas quatro primeiras ROIs selecionadas, optar por representar o varrimento angular com a respetiva barra de erro, apenas o varrimento angular (sem barras de erro) ou ainda omitir ambas as representações. Esta possibilidade é útil quando os varrimentos correspondente às 4 ROIs apresentam um elevado grau de sobreposição (por exemplo quando a amostra é homogénea em profundidade e usam-se ROIs que representem pequenos incrementos de profundidade). É ainda possível alterar entre a representação em escala angular absoluta ou relativa. Definiu-se escala relativa como sendo relativo ao centroide do varrimento.

O ficheiro dos resultados é composto pelas coordenadas (ψ), integral (o integral de todas as contagens dentro da ROI) e área (o integral de todas as contagens de uma ROI menos o fundo) das ROIs selecionadas, área normalizada de acordo com o método pretendido e ainda o respetivo erro. A distinção entre integral e área é feita do seguinte modo: no quadro central, local onde se selecionam os intervalos das diversas ROIs é ainda possível definir-se a existência ou não de fundo (bg). São possíveis três situações distintas: no caso das caixas de texto associadas ao fundo estarem preenchidas com 0 (zero) significa que a área na ROI de dado espectro será igual ao seu integral (soma do rendimento dos pontos experimentais compreendidos entre os limites da ROI). Relativamente ao segundo caso, se ambas as referidas caixas de texto estiverem preenchidas com um intervalo de canais, às áreas calculadas para essa ROI dos vários espectros é-lhes subtraído o valor do fundo calculado a partir de interpolação entre os limites das ROIs que definem os limites do fundo. Para tal, usou-se a posição central das ROIs que definem o fundo do lado esquerdo/direito relativamente à ROI que define a área a determinar. No terceiro caso, apenas uma das caixas de texto relativas ao fundo encontra-se preenchido com um intervalo de canais: neste caso assim como no caso anterior, a altura da(s) ROI(s) que define(m) o fundo é/são determinada(s) como sendo a(s) razão/razões entre o(s) integral/integrais dessa(s) área(s) e o número de canais presentes nessa(s) ROI(s).

As operações que o *software Mspectra* efetua são as seguintes:

1. Normalização de espectros.
2. Translação de espectros.
3. Adição de espectros.
4. Multiplicação de uma região de interesse do espectro por um escalar.
5. Determinação do rendimento mínimo (χ_{\min}) de um elemento.

Na figura A.VIII.1 mostra-se uma representação do *layout* do *software Mspectra*.

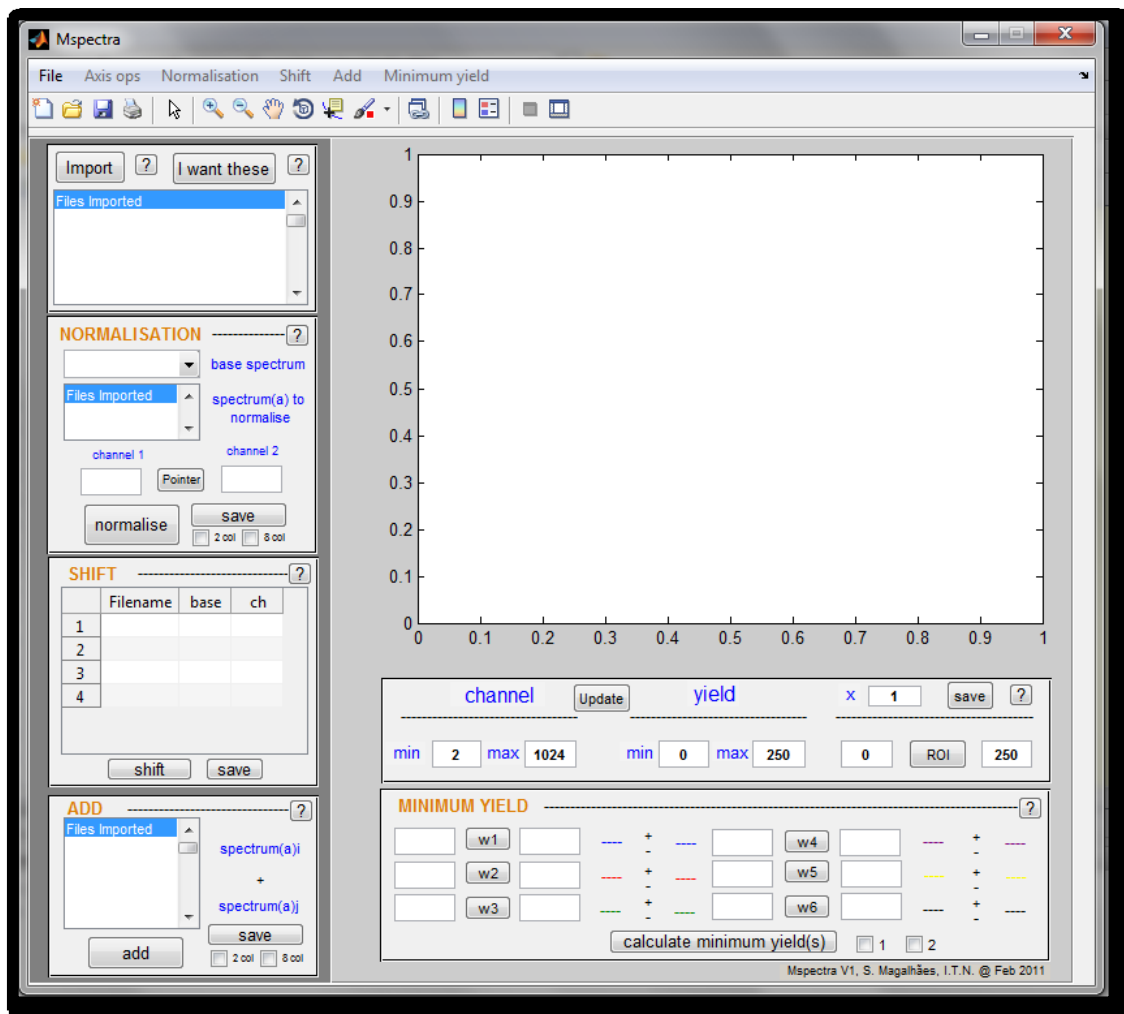


Figura A.VIII.1: Representação do *layout* do *software Mspectra*.

Dois ou mais espectros são importados usando o botão “import” localizado no canto superior esquerdo da figura A.VIII.1. A representação dos espectros selecionados é efetuada recorrendo ao botão “I want these” situado, igualmente, no canto superior esquerdo. A finalidade deste botão é a representação dos espectros selecionados. Esta operação pode ser útil quando se importam um

conjunto de espectros e pretende-se de forma sistemática comparar sub-conjuntos desses mesmos espectros.

1. Normalização

A Figura A.VIII.2a mostra dois espectros onde se pretende efetuar a normalização de um deles. No painel de normalização, situado à esquerda na figura, são listadas duas *list boxes*: a primeira, associada ao nome do ficheiro do espectro base, neste caso, *RBS2su1.dat*, e a segunda associada aos nomes do(s) ficheiro(s) cujos espectros são para normalizar; neste caso, apenas o espectro correspondente ao ficheiro *RBS2su20.dat*. Para se efetuar a normalização, recorre-se ao botão designado por “pointer” que tem a finalidade de definir a região de interesse (ROI) onde se irá calcular o fator de normalização de cada espectro. A representação do(s) espectro(s) normalizado(s) assim como do espectro base, representada na figura A.VIII.2b, é feita usando o botão “normalise”. O fator de normalização é simplesmente a razão entre as áreas calculadas na ROI selecionada dos espectros a normalizar e espectro base. No canto superior direito do programa é mostrada uma tabela onde se discriminam os fatores de normalização dos espectros de RBS importados. A operação de normalização é útil quando é necessário comparar espectros de uma mesma amostra, medida no mesmo ponto, mas com uma carga de acumulação diferentes.

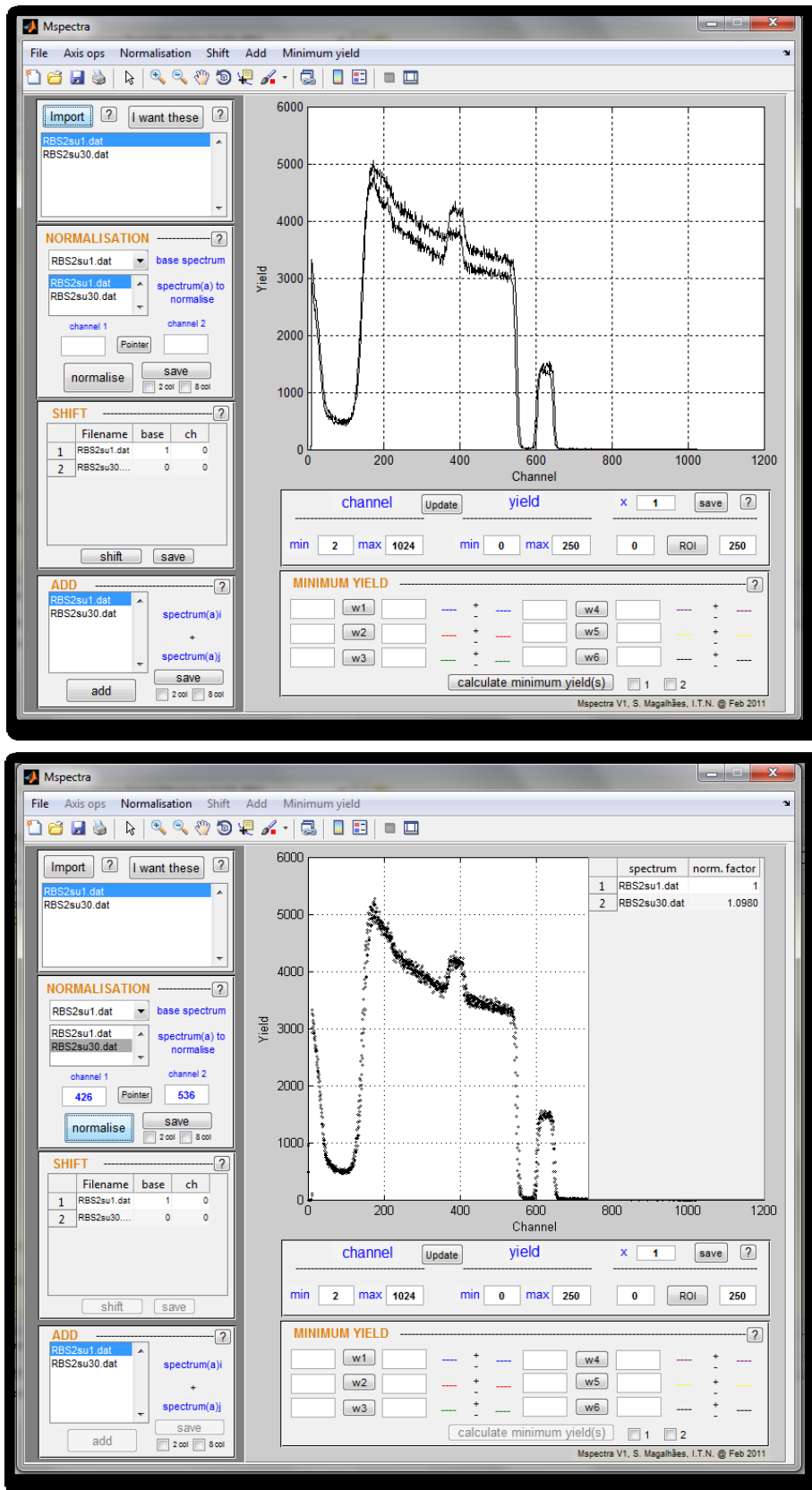


Figura A.VIII.2: Normalização de espectros aplicada aos espectros representados na figura a). O efeito da normalização e a representação dos fatores de normalização são representados em b).

2. Translação de espectro(s)

São mostradas três colunas no painel correspondente à translação de espectros: nome do ficheiro, *filename*, espectro base, *base* e canal, *ch*. Na coluna correspondente ao nome do ficheiro, discriminam-se os nomes dos ficheiros importados. São possíveis dois caracteres na coluna correspondente ao espectro base: 0 (zero) e 1 (um). O introdução de 0 (zero)/1 (um) na linha correspondente a determinado nome de ficheiro importado indica que o espectro associado a esse ficheiro não é/é o espectro base.

De seguida descreve-se o procedimento usado para translacionar o(s) espectro(s): a quantidade inteira indicada pelo utilizador na coluna definida por *ch* indica o número do canal onde o procedimento de translação irá ser baseado. O número do canal do espectro base é usado para normalizar os canais do(s) outro(s) espectro(s) e os novos canais do(s) espectro(s) *i* são obtidos de acordo com a Eq. A.VIII.1:

$$Canal_i^{new} = \frac{Canal_i^{antigo}}{Canal_{base}^{old}} + Canal_i^{antigo} \quad \text{Eq. A.VIII.1}$$

O resultado da operação de translação encontra-se representado na figura A.VIII.3b). Esta operação é útil quando pretende-se comparar espectros adquiridos em dias diferentes. A aquisição de espectros em dias diferentes aumenta a probabilidade de variações na eletrónica dos pré-amplificadores quando comparado com a aquisição de espectros num mesmo dia.

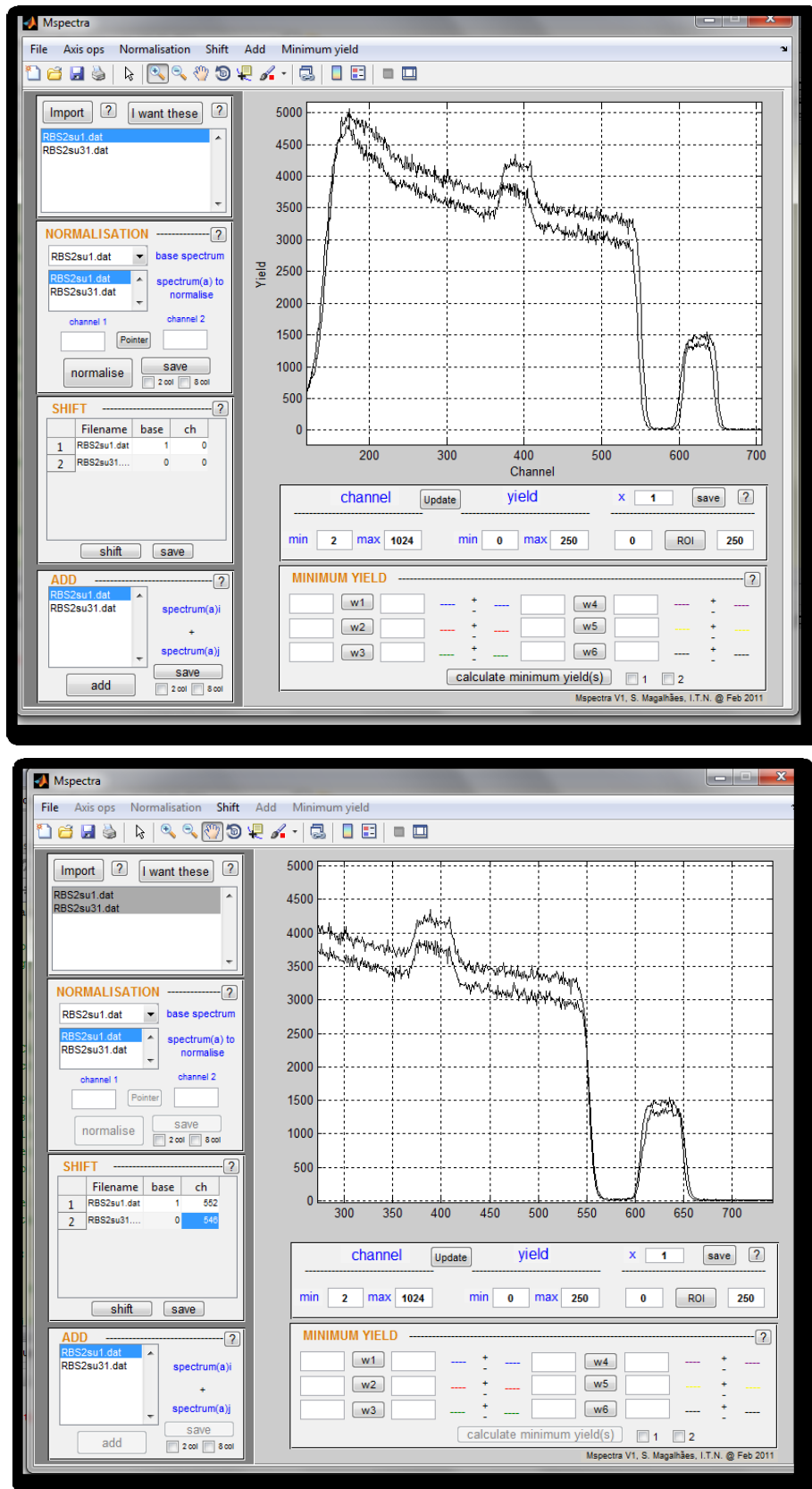


Figura A.VIII.3: Procedimento de translação aplicado aos espetros da figura a). O efeito da translação é representado na figura b).

3. Adição de espectro(s)

No painel atribuído à soma de espectros são mostrados os nomes dos ficheiros importados e na figura A.VIII.4a representam-se esses mesmos espectros.

A soma dos espectros é efetuada de acordo com a Eq. A.VIII.2, após seleção dos espectros que se deseja somar e clicando no botão “add” por baixo da respetiva *list box*. Na figura A.VIII.4b representa-se, a vermelho, o espectro soma.

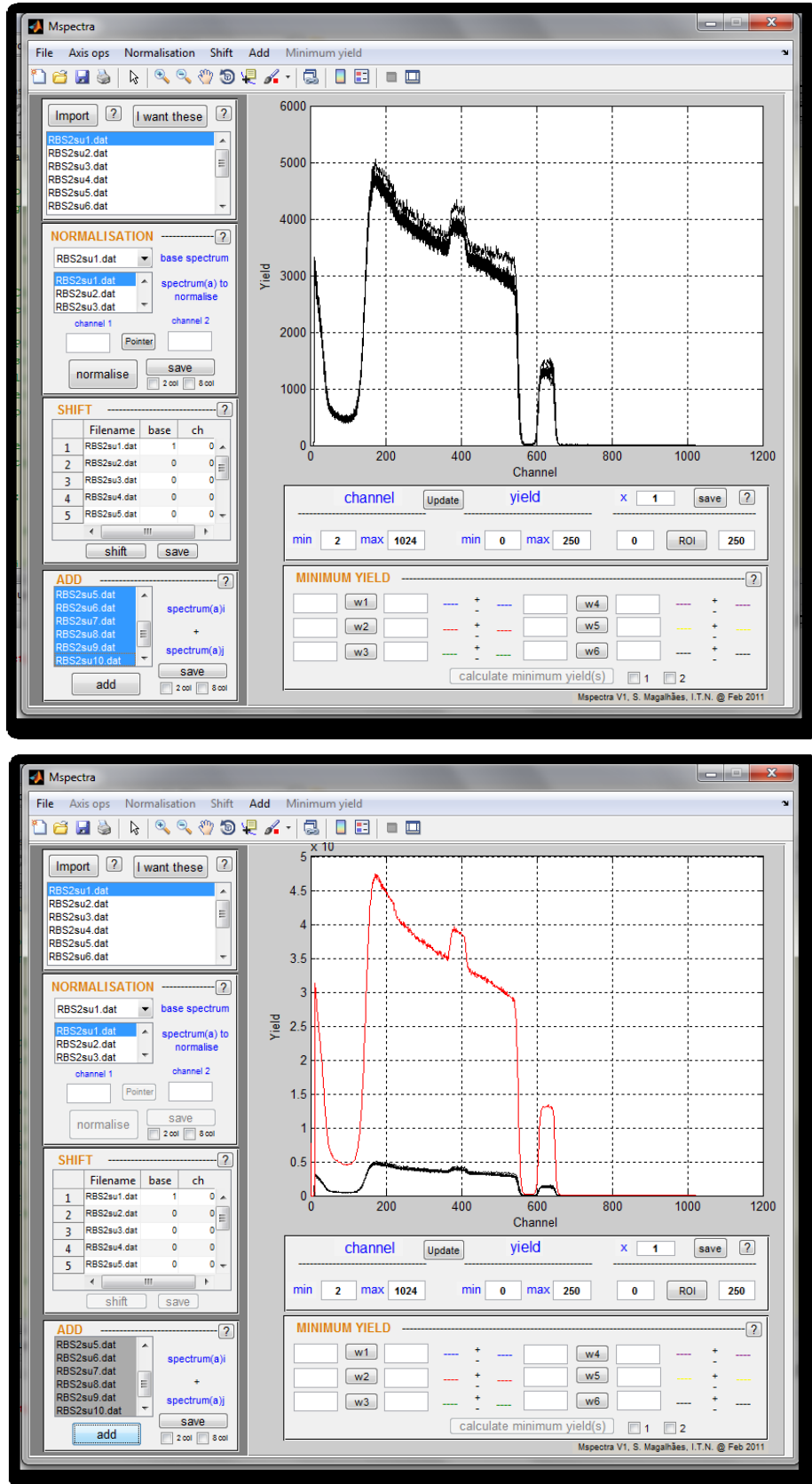


Figura A.VIII.4: Procedimento de soma aplicado aos espectros da figura a). O efeito da soma é representado na figura b) como sendo a curva a vermelho.

$$Yield_{final} = \sum_{i=1}^f Yield_i \quad \text{Eq. A.VIII.2,}$$

onde a soma é efetuada sobre o conjunto de espectros i a f .

Multiplicação de uma região de interesse de um (vários) espectro(s) por uma constante

A figura A.VIII.5 mostra um espectro de uma amostra de GaN implantada com iões Pr^{3+} . É esperado que a barreira do elemento Pr se situe em torno do canal 670. No entanto, como foi implantada uma fluência relativamente baixa, $2.5 \times 10^{14} Pr^{3+}$ iões/cm², o pico correspondente à impureza (Pr) apenas se torna visível após realizar operações de ampliação. Para tornar visível o pico do Pr implantado, uma hipótese será multiplicar o rendimento correspondente ao intervalo de canais em torno do pico de Pr por uma constante. Assim, clicando no botão “ROI” situado na parte central do *layout* do programa pode definir-se a gama de canais onde a multiplicação do rendimento por um escalar irá ser efetuada. De seguida, indica-se na caixa de texto indicada com um “x” o fator de multiplicação que, no caso ilustrado, é 50. Os efeitos dessa multiplicação nos espectros representados na figura A.VIII.5a são mostrados na figura A.VIII.5b.

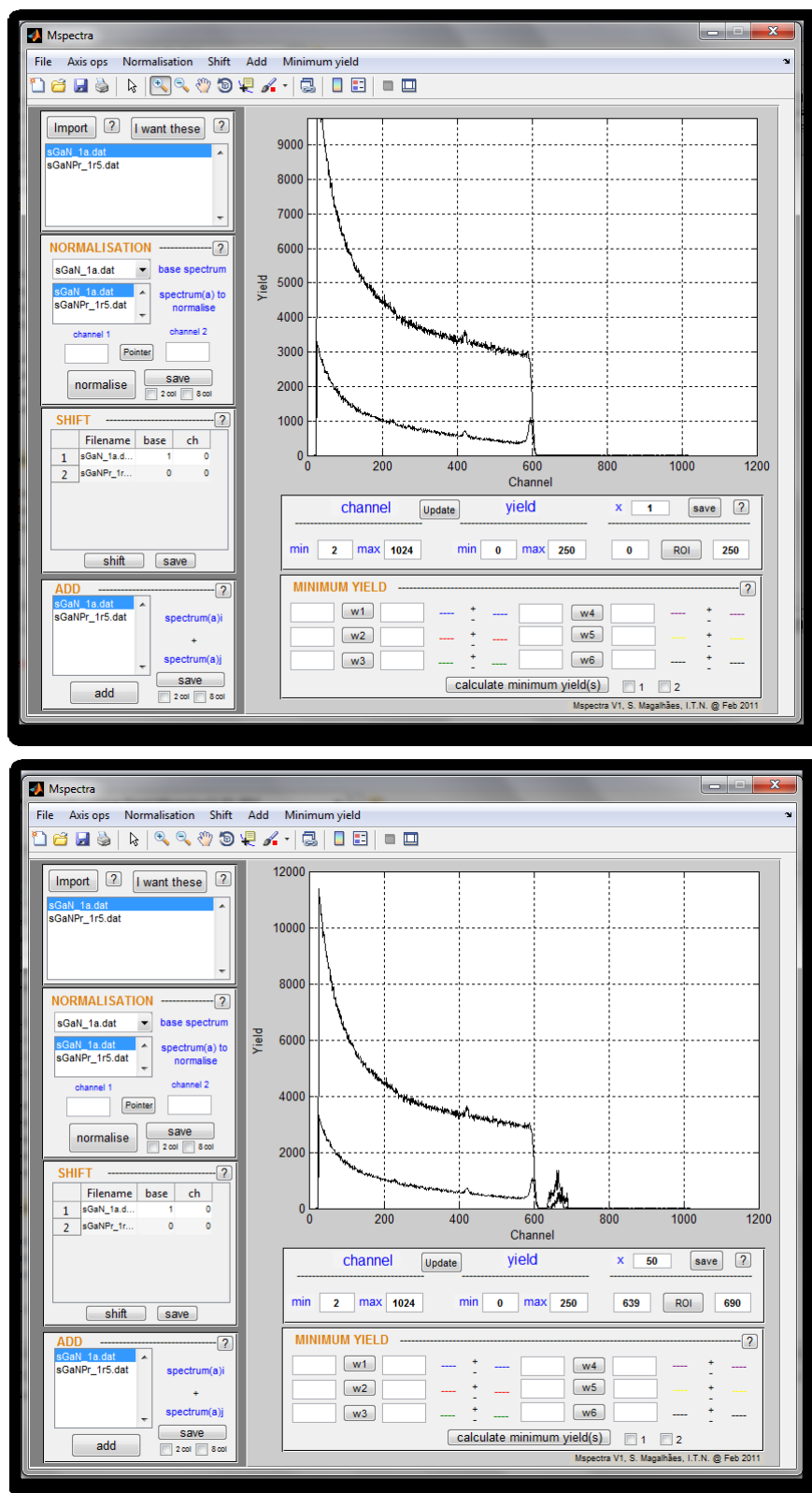


Figura A.VIII.5: Procedimento de multiplicação do rendimento no intervalo de canais compreendido entre 639 e 690 aplicado aos espectros da figura a.) O efeito da multiplicação é representado na figura b).

Esta operação é útil quando existe uma pequena quantidade de impurezas ou de elementos puros devido a problemas no procedimento de crescimento e/ou operações de implantação que originam um pequeno pico no espectro.

Para gravar os espectros *modificados*, clica-se no botão “save” e o ficheiro resultante é composto por n+1 colunas sendo n o número de espectros importados. A primeira coluna corresponde ao número de canais. Desta forma, a representação nos *softwares*’ tradicionais tais como o Origin ou Excel é realizada de uma forma rápida.

4. Cálculo do rendimento mínimo

O rendimento mínimo (χ_{\min}) para uma dada direção cristalográfica é uma quantidade física relacionada com a qualidade cristalina do cristal analisado nessa direção. Compara a quantidade de partículas incidentes retrodispersas ao longo de um eixo (ou plano) cristalográfico com o número de partículas retrodispersas segundo uma direção aleatória. Explicitamente, o rendimento mínimo pode ser obtido a partir de:

$$\chi_{\min} = \frac{Y_{\text{alinhado}}}{Y_{\text{aleatório}}} \quad \text{Eq. A.VIII.3}$$

onde $Y_{(\text{alinhado/aleatório})}$ corresponde à área determinada numa determinada região de interesse do espectro alinhado/aleatório. Neste caso, o *software Mspetra* apenas permite a importação de dois ficheiros: um correspondente a um espectro alinhado e outro correspondente a um espectro adquirido para uma direção aleatória.

A incerteza do rendimento mínimo, derivada a partir da propagação do erro, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta\chi_{\min} = \sqrt{\left(\frac{\partial\chi_{\min}}{\partial Y_{\text{alinhado}}}\Delta Y_{\text{alinhado}}\right)^2 + \left(\frac{\partial\chi_{\min}}{\partial Y_{\text{aleatório}}}\Delta Y_{\text{aleatório}}\right)^2} \quad \text{Eq. A.VIII.4,}$$

onde $\Delta Y_{\text{alinhado}}$ and $\Delta Y_{\text{aleatório}}$ são os erros absolutos das áreas determinadas nas mesmas regiões de interesse dos espectros alinhado e aleatório, respetivamente. É possível a determinação de até seis rendimentos mínimos através do uso dos botões w1 até w6, representados na parte central inferior da figura A.VIII.6.

As caixas de seleção 1 e 2, representadas no lado direito do botão “calculate minimum yield” referem-se à ordem dos ficheiros importados. A caixa de seleção 1 efetua os cálculos dos rendimentos mínimos usando o primeiro espectro importado como espectro aleatório e a caixa de seleção 2, efetua os mesmos cálculos usando o primeiro espectro importado como sendo o espectro alinhado. A necessidade da introdução destas caixas de seleção deve-se ao facto de não ser possível prever em todas as situações qual é o espectro alinhado e qual o espectro adquirido para uma direção aleatória.

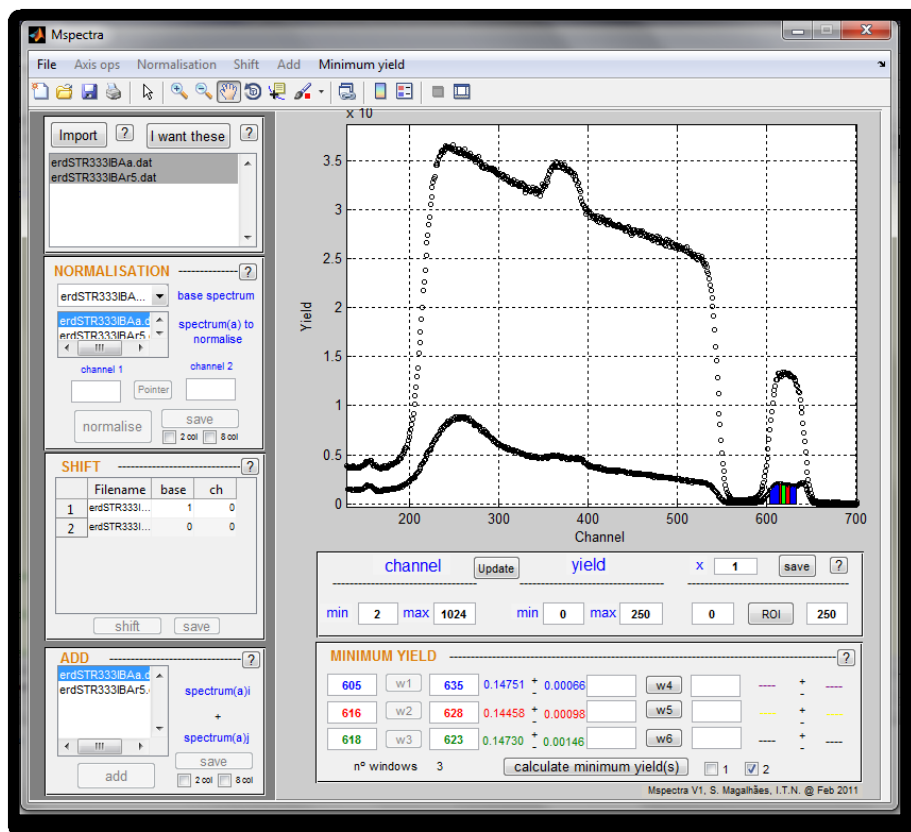


Figura A.VIII.6: Cálculo dos rendimentos mínimos nas regiões de interesse consideradas nas caixas de texto adjacentes aos botões w1 até w6. Por forma a tornar a leitura dos rendimentos mínimos eficiente, foi usada a mesma cor para a representação das regiões de interesse das áreas no espectro e para a quantificação dos rendimentos mínimos calculados nas respetivas regiões de interesse do espectro.

Após o cálculo do primeiro conjunto de rendimentos mínimos, é possível alterar os valores limites das regiões de interesse por forma a determinarem-se novos conjuntos de rendimentos mínimos em outras regiões de interesse. Desta forma, o cálculo de rendimentos mínimos se encontra limitado a seis possíveis regiões de interesse.

Apontamentos finais:

1. No caso das operações de normalização e de adição de espectros, é possível gravarem-se os ficheiros resultantes no formato de 2 (duas) ou 8 (oito) colunas. A inclusão desta possibilidade deve-se facto de muitos investigadores/estudantes que usam o acelerador Van der Graaff do Instituto Tecnológico e Nuclear de Sacavém usarem o código NDF de simulação de espectros aleatórios de RBS [Bar97].
2. As operações de translação e de multiplicação de uma região de interesse do espectro por uma constante não oferecem a possibilidade mencionada no parágrafo anterior por motivos considerados óbvios: as mudanças no perfil de um espectro de RBS são apenas válidas para efeitos de representação e não para efeitos de simulação.
3. Todas as informações relevantes podem ser adquiridas clicando nos botões identificados com pontos de interrogação (?) situados em todos os painéis relevantes e todas as operações efetuadas pelo programa *Mspetra* encontram-se disponíveis usando atalhos, cuja combinação de teclas está disponível no menu principal do programa.

Lista de publicações:

1. M. Fialho, K. Lorenz, S. Magalhães, J. Rodrigues, N. F. Santos, T. Monteiro, E. Alves, *“Lattice site location and luminescence of $Al_{1-x}Ga_xN$ alloys doped with thulium ions”*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **B** <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.010>
2. M. Peres, S. Magalhães, M. R. Soares, M. J. Soares, L. Rino, E. Alves, K. Lorenz, M. R. Correia, A. C. Lourenço, T. Monteiro, *“Disorder induced violet/blue luminescence in rf-deposited ZnO films”*, Phys. Stat. Sol. **C10** 4 (2013)
3. S. Magalhães, N. P. Barradas, E. Alves, I. M. Watson, K. Lorenz, *“High precision determination of the InN content of $Al_{1-x}In_xN$ thin films by Rutherford backscattering spectrometry”*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **B273** 105-108 (2012)
4. M. Fialho, S. Magalhães, L.C. Alves, C. Marques, R. Maalej, T. Monteiro, K. Lorenz, E. Alves, *“AlN content influence on the properties of $Al_xGa_{1-x}N$ doped with Pr ions”*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **B273** 149-152 (2012)
5. K. Lorenz, M. Peres, N. Franco, J. G. Marques, S. M. C. Miranda, S. Magalhães, T. Monteiro, W. Wesch, E. Alves, E. Wendler, *“Radiation damage formation and annealing in GaN and ZnO”*, Proc. of SPIE Vol. **7940** 794000-1 (2011)
6. M. Peres, S. Magalhães, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, K. Lorenz, T. Monteiro *“Effect of Eu-implantation and annealing on the GaN quantum dots excitonic recombination”*, Nanoscale Research Letters **6** 378 (2011)
7. M. Peres, S. Magalhães, J. Rodrigues, M.J. Soares, V. Fellmann, A.J. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, T. Monteiro, *“The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD”*, Optical Materials, **33** 1045-1049 (2011)

8. M. Peres, S. Magalhães, J. Rodrigues, M.J. Soares, V. Fellmann, A.J. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, T. Monteiro, "The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD", *Optical Materials* Vol. **33** (7) 2011
9. M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, E. Alves, K. Lorenz, H. Okuno-Vila, V. Fellmann, C. Bougerol, B. Daudin, "Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of GaN/AlN quantum dots", *Phys. Status Solidi* **B247** 1675-1678 (2010)
10. K. Lorenz, S. Magalhães, N. Franco, N. P. Barradas, V. Darakchieva, E. Alves, S. Pereira, M. R. Correia, F. Munnik, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, and I. M. Watson, "Al_{1-x}In_xN/GaN bilayers: structure, morphology and optical properties", *Phys. Status Solidi* **B247** 1740–1746 (2010)
11. A. Das, S. Magalhães, Y. Kotsar, P. K. Kandaswamy, B. Gayral, K. Lorenz, E. Alves, P. Ruterana, and E. Monroy, "Indium kinetics during the plasma-assisted molecular beam epitaxy of semipolar (11–22) InGaN layers", *Appl. Phys. Lett.* **96** 181907 (2010)
12. K. Lorenz, S. Magalhães, E. Alves, M. Peres, T. Monteiro, A.J. Neves, M. Boćkowski, "High temperature annealing of Europium implanted AlN", *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B268** 2907–2910 (2010)
13. S. Magalhães, K. Lorenz, N. Franco, N. P. Barradas, E. Alves, T. Monteiro, B. Amstatt, V. Fellmann, B. Daudin, "Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures: Advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structure", *Surf. Interface Anal.* **42** 1552–1555 (2010)
14. S. Magalhães, M. Peres, V. Fellmann, B. Daudin, A. J. Neves, E. Alves, T. Monteiro, K. Lorenz, "Functionalizing self-assembled GaN quantum dot superlattices by Eu-implantation", *J. Appl. Phys.* **108** 084306 (2010)

15. M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, N. Franco, K. Lorenz, E. Alves, B. Damilano, J. Massies, A. Dussaigne, N. Grandjean, "Optical and Structural Properties of an Eu Implanted Gallium Nitride Quantum Dots/Aluminium Nitride Superlattice", *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 2473–2478 (2010)
16. M. Peres, S. Magalhães, N. Franco, M. J. Soares, A. J. Neves, E. Alves, K. Lorenz, T. Monteiro, "Influence of the AlN molar fraction on the structural and optical properties of praseodymium doped $Al_xGa_{1-x}N$ alloys", *Microelectronics Journal* Volume **40** Issue 2 377–380 (2009)
17. E. Alves, S. Magalhães, N.P. Barradas, N.V. Baidus, M.I. Vasilevskiy, B.N. Zvonkov, "Ion beam studies of InAs/GaAs self assembled quantum dots", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B266** 8 1439-1442 (2008)
18. J. P. Leitão N. M. Santos, N. A. Sobolev, N. P. Stepina, M. C. Carmo, S. Magalhães, E. Alves, A. V. Novikov, M. V. Shaleev, D. N. Lobanov, Z. F. Krasilnik, "Radiation hardness of GeSi heterostructures with thin Ge layers", *Materials Science & Engineering* **B147** 191-194 (2008)
19. J. P. Leitão, N. A. Sobolev, M. R. Correia, M. C. Carmo, N. Stepina, A. Yakimov, A. Nikiforov, S. Magalhães, E. Alves, "Electronic properties of Ge islands embedded in multilayer and superlattice structures", *Thin Solid Films*, Volume **517** Issue 1 303-305 (2008)
20. S. Magalhães, N. A. Sobolev, E. Alves, "Study of SiGe alloys with different Germanium concentrations implanted with Mn and As ions", *Journal Materials Science Forum* Vols. 587-588 (2008)
21. S. Magalhães, K. Lorenz, M. Peres, T. Monteiro, S. Tripathy, E. Alves, "Implantation of nanoporous GaN with Eu ions", *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.* **B257** Issue 1-2 328-331 (2007)

22. R. P. Borges, R. C. da Silva, S Magalhães, M. M. Cruz, M. Godinho, "*Magnetism in Ar implanted ZnO*", Journal of Physics Review: Condensed Mater **19** 476207 (2007)

23. S. Magalhães, A. Fonseca, N. Franco, N. P. Barradas, N. Sobolev, R. Hey, H. Grahn, E. Alves, "*Damage behaviour of GaAs/AlAs multilayer structures*", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **B249** 890-893 (2006)

Referências

A

- [Ade04] C. Adelmann, B. Daudin, R. A. Oliver, G. A. D. Briggs, R. E. Rudd, “Nucleation and growth of GaN/AlN quantum dots”, *Phys. Rev.* **B70** 125427 (2004)
- [Ahm86] I. Ahmad, “High sensitivity alpha-particle and electron spectroscopy”, *Nucl. Instrum. Meth. A* **242** 395 (1986)
- [Alv92] E. Alves, Tese de Doutorado, “Estudo da localização de iões em Berílio, Silício e Arseneto de Gálio”, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal, 1992
- [And01] A. D. Andreev, E. P. O’ Reilly, “Optical transitions and radiative lifetime in GaN/AlN self-organized quantum dots”, *Appl. Phys. Lett.* **79** 521 (2001)
- [And06] T. Andreev, N. Q., Liem, Y. Hori, M. Tanaka, O. Oda, D. L. Si Dang, B. Daudin, “Eu³⁺ location in Eu doped GaN films and quantum dots”, *Phys. Stat. Solidi* **C3** 6 2026 (2006)
- [Aye94] J. E. Ayers, “The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by x-ray diffraction”, *J. Cryst. Growth* **135** 71-77 (1994)

B

- [Bar97] N. P. Barradas, C. Jeynes, R. P. Webb, “Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data”, *Appl. Phys. Lett.* **71** 291-293 (1997)
- [Bar04] N. P. Barradas, E. Alves, S. Pereira, V. V. Shvartsman, A. L. Kholkin, E. Pereira, K. P. O’Donnell, C. Liu, C. J. Deatcher, I. M. Watson, M. Mayer, “Roughness in GaN/InGaN films and multilayers with Rutherford backscattering”, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B217** 479 (2004)
- [Bar07] N. P. Barradas, “Calculation of the low energy yield in RBS”, *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res.* **B261** 418-421 (2007)
- [Bau96] G. Bauer, W. Richter, “Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers”, Springer-Verlag Berlin (1996)
- [Bay99] S.C. Bayliss, P. Demeester, I. Fletcher, R.W. Martin, P.G. Middleton, I. Moerman, K.P. O’Donnell, A. Sapelkin, C. Trager-Cowan, W. Van Der Stricht, C. Young, “The optical and

structural properties of InGaN epilayers with very high indium content", Mat. Sci. and Eng. **B59** 292 (1999)

[Bir06] M. Birkholz, P. F. Fewster, C. Genzel, *"Thin Film Analysis by X-Ray Scattering"*, Wiley-VCH, (2006)

[Bis81] S. G. Bishop, *"Characterization of semiconductors by photoluminescence and photoluminescence excitation spectroscopy"*, Proc. SPIE **0276**, Optical Characterization techniques for semiconductor technology (1981)

[Bod09] L. Bodiou, A. Braud, J.-L. Doualan, R. Moncorgé, J. H. Park, C. Munasinghe, A. J. Steckl, K. Lorenz, E. Alves, B. Daudin, *"Optically, active center in Eu implanted, Eu in-situ doped GaN, and Eu doped GaN quantum dots"*, J. Appl. Phys. **115** 043104 (2009)

[Bora83] J. Von Borany, G. Mende, B. Schmidt, *"Ion implanted nuclear radiation detectors passivated with anodic silicon oxide"*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **212** 489 (1983)

[Bor93] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*. Pergamon Press (1993)

[Bra09] J. Brault, T. Huault, F. Natali, B. Damilano, D. Lefebvre, M. Leroux, M. Korytov, J. Massies, *"Tailoring the shape of GaN/Al_xGa_{1-x}N nanostructures to extend their luminescence in the visible range"*, J. Appl. Phys. **105** 033519 (2009)

[Brau97] C. Braun, HMI Berlin, V. 1.6.0 build 242, *Parratt 32* (1997)

[Bre03] T. Bretagnon, S. Kalliakos, P. Lefebvre, P. Valvin, B. Gil, N. Grandjean, A. Dussaigne, B. Damilano, J. Massies, *"Time dependence of the photoluminescence of GaN/AlN quantum dots under high photoexcitation"*, Phys. Rev. **B68** 205301 (2003)

[Bre06] T. Bretagnon, P. Lefebvre, P. Valvin, R. Bardoux, T. Guillet, T. Taliencio, B. Gil, N. Grandjean, F. Semond, B. Damilano, A. Dussaigne, J. Massies, *"Radiative lifetime of a single electron-hole pair in GaN/AlN quantum dots"*, Phys. Rev. **B73** 113304 (2006)

[Brg13] W. L. Bragg, *"The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal"*, Proc. Cambridge Phil. Soc., **17**, 43-57 (1913)

[Bro00] P. D. Brown, *"TEM assessment of GaN epitaxial growth"*, J. Cryst. Grow. **210** 143 (2000)

[Bro04] J. Brown, F. Wu, P. M. Petroff, and J. S. Speck, *"GaN quantum dot density control by rf-plasma molecular beam epitaxy"*, Appl. Phys. Lett. **84** 690 (2004)

[Bur84] P. Burger, M. O. Lampert, R. Henck, J. Kemmer, *"Performance and Applications of Room Temperature Silicon Passivated Ion-Implanted X-Ray Detectors"*, IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-**31**(1) 344 (1984)

[But07] R. Butté, J.-F. Carlin, E. Feltn, M. Gonschorek, S. Nicolay, G. Christmann, D. Simeonov, A. Castiglia, J. Dorsaz, H. J. Buehlmann, S. Christopoulos, G. Baldassarri, H. von Högersthal,

A. J. D. Grundy, M. Mosca, C. Piquier, M. A. Py, F. Demangeot, J. Frandon, P. G. Lagoudakis, J. J. Baumberg, N. Grandjean, "Current status of AllnN layers lattice-matched to GaN for photonics and electronics", J. Phys. D, Appl. Phys. **40** 6328 (2007)



[Cha04] V. Chamard, T. Schüllli, M. Sztucki, T. H. Metzger, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, M. Tolan, C. Adelmann, B. Daudin, "Strain distribution in nitride quantum dot multilayers", Phys. Rev. **B69** 125327 (2004)

[Che01] D. Cherns, S. J. Henley, F. A. Ponce, "Edge and screw dislocations as non-radiative centers in InGaN/GaN quantum well luminescence", Appl. Phys. Lett. **78** 2691 (2001)

[Chi03] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, "Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by X-ray diffraction", J. Appl. Phys. **93** 11 (2003)

[Cho02] Y. H. Cho, B. J. Kwon, J. Barjon, J. Brault, B. Daudin, H. Mariette, L. S. Dang, "Optical characteristics of hexagonal GaN self-assembled quantum dots: Strong influence of built-in electric field and carrier localization", Appl. Phys. Lett. **81** (26) 4934 (2002)

[Chow96] Chow, T.P, Ghezzi. "SiC power devices. in III-Nitride, SiC, and Diamond Materials for Electronic Devices", Eds. Gaskill D.K, Brandt C.D. and Nemanich R.J., Material Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh, PA. **423** 69-73 (1996)

[Chu78] W.-K. Chu, J. V. Mayer, M.-A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press (1978)

[Chu10] B. Chu, B. S. Kang, S. C. Hung, K. H. Chen, F. Ren, A. Sciullo, B. P. Gila, S. J. Pearton, "Aluminium Gallium Nitride (GaN)/GaN High Electron Mobility Transistor-Based Sensors for Glucose Detection in Exhaled Breath Condensate", J. of Diabetes Science and and Technology **4** (1) 171 (2010)

[Cle10] A. V-Clemente, M. Morales, M. P. Chauvat, Y. A-R. Dasilva, M. A. Poisson, M. Heuken, C. Giesen, P. Ruterana, "Transmission electron microscopy and XRD investigations of InAlN/GaN thin heterostructures for HEMT applications", Proc. of SPIE **7602** 76020K-1 (2010)

[Cro76] P. Croce, L. Nénot, "Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X", Rev. Phys. Appl. **11** 113 (1976)

[Cub10] A. R. Cubero, Tese de Doutorado, "Structural and compositional characterization of wide bandgap semiconductor heterostructures by ion beam analysis", Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, Espanha (2010)

[Cul03] B. D. Cullity, S. R. Stock, "Elements of X-ray Diffraction", Prentice Hall, 3 edition (2003)

D

[Dad04] A. Dadgar, F. Schulze, J. Bläsing, A. Diez, A. Krost, M. Neuburger, E. Kohn, I. Daumiller, M. Kunze, "High-sheet-charge-carrier-density AlInN/GaN field effect transistors on Si (111)", Appl. Phys. Lett. **85** 5400 (2004)

[Dam99] B. Damilano, N. Grandjean, F. Semond, J. Massies, M. Leroux, "From visible to white light emission by GaN quantum dots on Si (111) substrates", Appl. Phys. Lett. **75** 962 (1999)

[Dar97] A. A. Darhuber, V. Holý, J. Stangl, "Lateral and vertical ordering in multilayered self-organized InGaAs quantum dots studied by high resolution x-ray diffraction", Appl. Phys. Lett., **70** 955 (1997)

[Dar08a] V. Darakchieva, M.-Y. Xie, F. Tasnádi, I. A. Abrikosov, L. Hultman, B. Moneman, J. Kamimura, K. Kishino, "Lattice parameters, deviations from Vegard's rule, and E_2 phonons in InAlN", Appl. Phys. Lett. **93** 261908 (2008)

[Dar08b] V. Darakchieva, M. Beckers, L. Hultman, M. Xie, B. Monemar, J.-F. Carlin, N. Grandjean, "Strain and compositional analysis of Al-rich $Al_{1-x}In_xN$ films grown by MOVPE: impact on the applicability of Vegard's rule", Phys. Stat. Sol. **C5** 6 1859-1862 (2008)

[Dav03] R. F. Davis, S. Einfeldt, E. A. Preble, A. M. Roskowski, Z. J. Reitmeier, P. Q. Miraglia, "Gallium nitride and related materials: challenges in materials processing", Acta Mater. **51** 5961 (2003)

[Dau97] B. Daudin, F. Widmann, G. Feuillet, Y. Samson, M. Arlery, J. L. Rouvière, "Stranski-Krastanow growth mode during the molecular beam epitaxy of highly-strained GaN", Phys. Rev. **B56** R7069 (1997)

[Dei05] V. G. Deibuk, A. V. Voznyi, "Thermodynamic stability and redistribution of charges in ternary AlGaIn, InGaIn, and InAlIn alloys", Semiconductors **39** 62 (2005)

[Dom02] J. Z. Domagala, Z. R. Zytkevicza, B. Beaumontb, J. Kozlowskic, R. Czernetzkid, P. Prystawkod, M. Leszczynskid, "X-ray diffraction studies of epitaxial laterally overgrown (ELOG) GaN layers on sapphire substrates", J. Cryst. Grow. **245** 37-49 (2002)

E

[Eat10] P. Eaton, P. West, *“Atomic Force Microscopy”*, Oxford University Press, USA (2010)

[Ecu79] J. L’Ecuyer, J. A. Davies, N. Matsunami, *“How accurate are Rutherford backscattering yields”*, Nucl. Instr. Meth. **160** 337 (1979)

F

[Feld83] L. C. Feldman, J. W. Mayer, S. T. A. Picraux, *“Materials Analysis by Ion Channelling: Submicron Crystallography”*, Academic Press ISBN-13: 978-0122526800 (1983)

[Fel12] V. Fellmann, Tese de Doutorado, *“Croissance et caractérisations structurales et optiques d’ hétérostructures de nitrides d’ éléments III émettant dans l’ UV”*, Universidade de Grenoble, laboratório Nanofísica et Semicondutores, França, Janeiro de 2012

[Fer02] M. Ferhat, F. Bechstedt, *“First-principles calculations of gap bowing in $In_xGa_{1-x}N$ and $In_xAl_{1-x}N$: Relation to structural and thermodynamic properties”*, Phys. Rev. **B65** 075213 (2002)

[Few00] P. F. Fewster, *“X-ray scattering from semiconductors”*, Imperial College Press, London, UK (2000)

[Fri12] D. J. Friedman, R. M. Farrell, E. E. Perl, C.-T. Lin, J. E. Bowers, J. S. Speck, U. K. Mishra, *“Design on integrated III-nitride/non-III-nitride tandem photovoltaic devices”*, J. Appl. Phys. **111** 054503 (2012)

[Fuj04] T. Fujimori, H. Imai, A. Wakahara, H. Okada, A. Yoshida, T. Shibata, and M. Tanaka, *“Growth and characterization of AlInN on AlN template”*, J. Cryst. Grow. **272** 381 (2004)

G

[Gab81] E. Gabe, Y. L. Page, S. L. Mair, *“X-ray diffraction determination of valence-electron density in aluminium nitride”*, Phys. Rev. **B24** 5634 (1981)

[Gac11] Z. Gacevic, S. F-Garrido, J. M. Rebled, S. Estrade, F. Peiro, E. Calleja, *“High quality InAlN single layers lattice-matched to GaN grown by molecular beam epitaxy”*, Appl. Phys. Lett. **99** 3 031103 (2011)

[Gem74] D. S. Gemmel, *“Channeling and related effects in the motion of charged particles through crystals”*, Rev. Mod. Phys. **46** 129 (1974)

[Gil98] B. Gil (Ed.), *“Group III Nitride Semiconductor Nitrides, Physics and Applications, Series on Semiconductor Science and Technology”*, **6**, Oxford Science Publications, Oxford (1998)

- [Gog03]** N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, T. Shibata, M. Tanaka, B. Daudin, "Structure of GaN quantum dots grown under "modified Stranski-krastanow" conditions on AlN" J. Appl. Phys. **94** 2254 (2003)
- [Gog04]** N. Gogneau, D. Jalabert, E. Monroy, E. Sarigiannidou, J. L. Rouvière, T. Shibata, M. Tanaka, J. M. Gerard, B. Daudin, "Influence of AlN overgrowth on structural properties of GaN quantum wells and quantum dots grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy", J. Appl. Phys. **96** 2 (2004)
- [Gol07]** J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Springer (2007)
- [Gon06]** M. Gonschorek, J.-F. Carlin, E. Feltin, M. A. Py, N. Grandjean, "High electron mobility lattice-matched AlInN/GaN field effect transistors heterostructures", Appl. Phys. Lett. **89** 062106 (2006)
- [Gui06]** F. Guillot, E. Bellec-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le. Si. Dang, T. Remelle, M. Albrecht, T. Shibata, M. Tanaka, "Si-doped GaN/AlN quantum dot superlattices for optoelectronics at telecommunications wavelengths", J. Appl. Phys. **100** 044326 (2006)
- [Gui09]** F. Guillot, E. Bellec-Amalric, E. Monroy, M. Tchernycheva, L. Nevou, L. Doyennette, F. H. Julien, Le. Si. Dang. T. Remmele, M. Albrechet, T. Shibata, M. Tanaka, "Stress reduction in epitaxial GaN films on Si using cubic SiC as intermediate layers", J. Appl. Phys. **100** 033519 (2009)



- [Ham01]** C. Hammond, "The Basics of Crystallography and Diffraction", International Union of Crystallography Texts on Crystallography, 2 edition (2001)
- [Her02]** N. Herres, L. Kirste, H. Obloh, K. Köhler, J. Wagner, P. Koidl, "X-ray determination of composition of partially strained group III-nitride layers using the Extended Bond Method", Mat. Sci. and Eng. **B91-92** 425-432 (2002)
- [Hin00]** T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, M. Ikeda, "Characterization of threading dislocations in GaN epitaxial layers", App. Phys. Lett. **76** 23 (2000)
- [Hor61]** M. J. Hordon, B. L. Averbach, "X-ray measurement of dislocation density in deformed copper and aluminium single crystals", Act. Met. **9** 237-246 (1961)
- [Hol94]** V. Holý, T. Baumbach, "Nonspecular X-ray reflection from rough multilayers", Phys. Rev **B49** 10668 (1994)

[Hol99] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *“High-Resolution X-ray Scattering from Thins Films and Multilayers”*, Springer (1999)

[Hor04] Y. Hori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, L.S. Dang, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin, *“GaN quantum dots doped with Eu”*, Appl. Phys. Lett. **84** 206 (2004).

[Hor04b] Y. Hori, D. Jalabert, T. Andreev, E. Monroy, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin, *“Morphological properties of GaN quantum dots doped with Eu”*, Appl. Phys. Lett. **84** 2247 (2004)

[Hum07] C. Hums, J. Bläsing, A. Dadgar, A. Diez, T. Hempel, J. Christen, A. Krost, K. Lorenz, E. Alves, *“Metal-organic vapor phase epitaxy and properties of AlInN in the whole compositional range”*, Appl. Phys. Lett. **90** 022105 (2007)

J

[Jin02] H. X. Jiang, J. Y. Lin, *“AlGaIn and InAlGaIn alloys – epitaxial growth, optical and electrical properties, and applications”*, Opto-electronics review **10** (4) 271 (2002)

K

[Kag07] V. M. Kaganer, A. Shalimov, J. B.-Misiuk, K. H. Ploog, *“X-ray diffractoin peaks from misfit dislocations in double- and triple-crystal diffractometry”*, Phys. Stat. Sol. **A204** 8 2561-2566 (2007)

[Kan01] J. Kang, T. Ogawa, *“Threading dislocations with edge components in GaN epilayers grown on Al₂O₃ substrates”*, J. Mat. Res. **16** 9 2550 (2001)

[Kat05] O. Katz, D. Mistele, B. Meyler, G. Bahir, J. Salzman, *“Characteristics of Al_{1-x}In_xN-GaN high-electron mobility field-effect transistor”*, IEEE Trans. Electron. Devices **52** 146 (2005)

[Kel87] C. T. Kelley, *“Iterative Methods for Linear and Nonlinear Equations (Frontiers in Applied Mathematics)”*, Society for Industrial Mathematics; 1st edition (1987)

[Kir10] L. Kirste, T. Lim, R. Aidam, S. Müller, P. Waltereit, O. Ambacher, *“Structural properties of MBE AlInN and AlInGaIn barrier layers for GaN-HEMT structures”*, Phys. Stat. Sol. **A207** 6 1338-1341 (2010)

[Kne06] M. Kneissel, P. Kiesel, W. Wong, D. W. Treat, *Patent Application Publication*, Pub No. US **0073621** A1 (2006)

[Kno00] G. F. Knoll, *“Radiation detection and Measurement”*, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc. (2000)

[Kua05] J. Kuang, C. Zhang, X. Zhou, Q. Liou, C. Ye, "Formation and characterization of cubic AlN crystalline in a carbothermal reduction reaction", *Mat. Lett.* **59** 16 2006-2010 (2005)

ℒ

[Lac11] B. Lacroix, S. Leclerc, A. Declémy, K. Lorenz, E. Alves, P. Ruterana, "Mechanisms of damage formation in Eu-implanted GaN probed by X-ray diffraction", *Europhys. Lett.* **96** 4 46002 (2011)

[Lec13] C. Leclere, V. Fellmann, C. Bougerol, D. Cooper, B. Gayral, M. G. Proietti, H. Renevier, B. Daudin, "Strain-assisted inter-diffusion in GaN/AlN quantum dots", *J. Appl. Phys.* **113** 034311 (2013)

[Lei05] J. P. Leitão, A. Fonseca, N. A. Sobolev, M. C. Carmo, N. Franco, A. D. Sequeira, T. M. Burdaev, V. A. Kurbatov, M. M. Rzaev, A. O. Pogosov, N. N. Sibeldin, V. A. Tsvetkov, H. Lichtenberger, F. Schäffler, "Low-temperature molecular beam epitaxy of Ge on Si", *Mat. Sci. Semic. Proc.* **8** 35 (2005)

[Lep06] Leptos V.4, Bruker AXS (2006)

[Lio05] B.-T. Liou, S.-H. Yen, Y.-K. Kuo, "Vegard's rule deviation in band gap and bowing parameter of $Al_xIn_{1-x}N$ ", *Appl. Phys.* **A81** 651-655 (2005)

[Lee11] J.-C. Lee, Y.-F. Wu, T.-E. Nee, J.-C. Wang, "Characterization of Nanocrystallites of InGaN/GaN Multiquantum Wells by High-Resolution X-ray Diffraction", *Nanotech.* **10** 4 827 (2011)

[Lia06] Y. Liao, "Practical Electron Microscopy and Database", online book <http://www.globalsino.com/EM/page4832.html> (2006)

[Lor04] K. Lorenz, U. Wahl, E. Alves, S. Dalmasso, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, S. Ruffenach, and O. Briot, "High-temperature annealing and optical activation in Eu-implanted GaN", *Appl. Phys. Lett.* **85** 2712 (2004)

[Lor06] K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, I. M. Watson, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, "Anomalous ion channeling in AlInN/GaN bilayers: Determination of the strain state", *Phys. Rev. Lett.* **97** 085501 (2006)

[Lor08a] K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, S. Pereira, I. M. Watson, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, "Strain relaxation during AlInN growth on GaN", *J. Cryst. Grow.* **310** 4058 (2008)

[Lor08b] K. Lorenz, E. Alves, I. S. Roqan, R. W. Martin, C. Trager-Cowan, K. P. O'Donnell, I. M. Watson, "Rare earth doping of III-nitride alloys by ion implantation", *Phys. Stat. Sol.* **A205** 34 (2008)

- [Lor09]** K. Lorenz, N.P. Barradas, E. Alves, I.S. Roqan, E. Nogales, R.W. Martin, K.P. O'Donnell, F. Gloux, P. Ruterana, *"Structural and optical characterization of Eu-implanted GaN"*, J. Phys. D Appl. Phys. **42** 165103 (2009)
- [Lor10a]** K. Lorenz, S. Magalhães, N. Franco, N. P. Barradas, V. Darakchieva, E. Alves, S. Pereira, M. R. Correia, F. Munnik, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, I. M. Watson, *"Al_{1-x}In_xN/GaN bilayers: structure, morphology, and optical properties"*, Phys. Stat. Sol. **B247** 7 1740-1746 (2010)
- [Lor10b]** K. Lorenz, E. Alves, F. Gloux, P. Ruterana, M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, *"Optical doping and damage formation in AlN by Eu implantation"*, J Appl. Phys. **107** 023525 (2010)
- [Lor10c]** K. Lorenz, E. Alves, F. Gloux, P. Ruterana, Chapter II, *"RE implantation and annealing of III-nitrides"*, Topics in Applied Physics, Vol. **124**, Rare earth doped III-nitrides for optoelectronics and spintronics applications, Springer, AA Dordrecht, The Netherlands (2010)
- [Loz05]** H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, A. Bensaoula, O. Monteiro, *"Luminescence and excitation mechanism of Pr, Eu, Tb, and Tm ions implanted into AlN"*, Microelectron. J. **36** 453 (2005)
- [Lu09]** C.-Y. Lu, E.Y. Chang, J.-C. Huang, C.-T. Chang and C.-T. Lee, *"Stable AlGaIn/GaN electron mobility transistors with tungsten nitride gate metallisation"*, Electron. Lett. **45** No. 25 1348 (2009)



- [Mag06]** S. Magalhães, A. Fonseca, N. Franco, N. P. Barradas, N. A. Sobolev, R. Hey, H. Grahn, E. Alves, *"Damage behaviour of GaAs/AlAs multilayer structures"*, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B249** 890-893 (2006)
- [Mag07]** S. Magalhães, Tese de Mestrado, *"Estudo de ilhas quânticas semicondutoras"*, Instituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal (2007)
- [Mag10]** S. Magalhães, K. Lorenz, N. Franco, N. P. Barradas, E. Alves, T. Monteiro, B. Amstatt, V. Fellmann, B. Daudin, *"Effect of annealing on AlN/GaN quantum dot heterostructures: advanced ion beam characterization and X-ray study of low-dimensional structures"*, Surf. Interface Anal. **42** 10-11 1552 (2010)
- [Mag10b]** S. Magalhães, M. Peres, V. Fellmann, B. Daudin, A.J. Neves, E. Alves, T. Monteiro, K. Lorenz, *"Functionalizing self-assembled GaN quantum dot superlattices by Eu-implantation"*, J. Appl. Phys. **108** 84306 (2010)

- [Mag12] S. Magalhães, N. P. Barradas, E. Alves, I. M. Watson, K. Lorenz, “High precision determination of the InN content of $Al_{1-x}In_xN$ thin films by Rutherford backscattering spectrometry”, Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. **B273** 105-108 (2012)
- [Mar06] J. G. Marques, K. Lorenz, N. Franco, E. Alves, “Defect production in neutron irradiated GaN”, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B249** 358 (2006)
- [Mat97] T. Matsuoka, “Calculation of unstable mixing region in wurtzite $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ”, Appl. Phys. Lett. **71** 105 (1997)
- [Mat11] E. Matioli, C. Neufeld, M. Iza, S. C. Cruz, A. A. Al-Heji, X. Chen, R. M. Farrell, S. Keller, S. DenBaars, U. Mishra, S. Nakamura, J. Speck, C. Weisbuch, “High internal and external quantum efficiency InGaN/GaN solar cells”, Appl. Phys. Lett. **98** 021102 (2011)
- [Matl10] Matlab, MATrix LABORatory, V. R2010b, Mathworks, (2010)
- [Met98] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, E. Born, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H. P. Strunk, “Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry”, Phil. Mag. **A77**, N^o4, 1013-1025 (1998)
- [Mik94] P. Mikulík, Tese de Doutorado, “X-ray reflectivity from planar and structured multilayers”, CNRS Grenoble (França) e University of Masaryk Brno, República Checa (1984)
- [Mis] U.K. Mishra, P. Parikh, Y.F. Wu, *AlGaIn/GaN HEMTs: An overview of device operation and applications*, <http://my.ece.ucsb.edu/mishra/classfiles/overview.pdf>
- [Mol09] S. L. Molodtsov, A. F. Gurbich, “Simulation of pile-up effect on pulse height-spectrum”, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B267** 3484 (2009)
- [Mon01] T. Monteiro, C. Boemare, M. J. Soares, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, K. Lorenz, R. Vianden, E. Alves, “Photoluminescence and lattice location of Eu and Pr implanted GaN samples”, Physica **B308-310** 22 (2001)
- [Mor08] H. Morkoç (ed.), “Handbook of Nitride Semiconductor and Devices”, Wiley-VCH, Weinheim, Berlin (2008)
- [Mor09] M. A. Moram, M. E. Vickers, “X-ray diffraction of III-nitrides”, Rep. Prog. Phys. **72** 036502 (2009)

ℵ

- [Nak97] S. Nakamura, G. Fasol, “The blue laser diode”, Springer, Berlin (1997)

[Net1] <http://www.hakuto.co.jp/english/products/equipment/saintgobain/>

[Nis09] A. Nishikawa, T. Kawasaki, N. Furukawa, Y. Terai, Y. Fujiwara, "Room temperature red emission from a p-type Europium-doped/n-type GaN light-emitting diode under current injection", Appl. Phys. Express **2** 071004 (2009)

[Nov08] S. V. Novikov, N. M. Stanton, R. P. Campion, R. D. Morris, H. L. Geen, C. T. Foxon, A. J. Kent, "Band parameters for nitrogen-containing semiconductors", Semicond. Sci. Techn. **23** 01 5018 (2008)

O

[Oli07] R. A. Oliver, B. Daudin, "Intentional and unintentional localization in InGaN", Philos. Mag. **87** 1967 (2007)

P

[Par54] L. G. Parratt, "Surface studies of solids by total reflection of X-rays", Phys. Rev. **95** 359 (1954)

[Pie04] U. Pietsch, V. Holý, T. Baumbach, "High resolution X-ray scattering: from thin films to lateral nanostructures", Advanced text in Physics, 2nd ed., Springer, New York, Physics and Astronomy, ISBN 0-387-40092-3 (2004)

[Pin05] S. Pinsatianket, Tese de Mestrado, "Structural uniformity and quality of thick HVPE-GaN layers", Materials Science Division, Department of Physics, Linköping University, Sweden (2005)

[Pip07] J. Piprek, "Nitride Semiconductor Devices: Principles and Simulation", Wiley-VCH; 1 edition, March 27 (2007)

[Pas03] Paszkowicz, R. Cerny, R. Krukowski, "Rietveld diffraction from indium nitride in the 105-295 K range", Powder Diffr. **18** (2) 114 (2003)

[Per01] S. Pereira, M. R. Correia, E. Pereira, K. P. O'Donnell, C. Trager-Cowan, F. Sweeney, "Compositional pulling effects in $In_xGa_{1-x}N/GaN$ layers: A combined depth-resolved cathodoluminescence and Rutherford backscattering/channeling study", Phys. Rev. **B64** 205311 (2001)

[Per06] M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares, A. J. Neves, T. Monteiro, K. Lorenz, E. Alves, "Optical and structural studies of Eu-implanted AlN films", Superlattices Microstruct. **40** 537 (2006)

[Per10] M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, E. Alves, K. Lorenz, H. Okuno-Vila, V. Felmann, C. Bougerol, B. Daudin, *"Influence of thermal annealing on the structural and optical properties of GaN/AlN quantum dots"*, Phys. Stat. Sol. **B247** 7 1675 (2010)

[Per10b] M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, S. Magalhães, N. Franco, K. Lorenz, E. Alves, B. Damilano, J. Massies, A. Dussaigne and N. Grandjeani, *"Optical and structural properties of Eu implanted GaN quantum dots / AlN superlattice"*, J. Nanosci. Nanotechnol. **10** 2473 (2010)

[Per11] M. Peres, S. Magalhães, J. Rodrigues, M. J. Soares, V. Felmann, A. J. Neves, E. Alves, B. Daudin, K. Lorenz, T. Monteiro, *"The role of the annealing temperature on the optical and structural properties of Eu doped GaN/AlN QD"*, Optical Materials **33** 1045 (2011)

[Pip05] B. Pipeleers, S. M. Hogg, and A. Vantomme, *"Defect accumulation during channeled erbium implantation into GaN"*, J. Appl. Phys. **98** 123504 (2005)

[Pon97] F. A. Ponce, *"Defects and interfaces in GaN epitaxy"*, Mater. Res. Soc. Bull. **22** 51 (1997)

Q

[Que74] Y. Queré, *"Dechanneling of fast particles by lattice defects"*, J. Nucl. Mat. **53** 262 (1974)

R

[Rag05] S. Raghavan, J. Acord, J. Redwingal, *"In-situ observation of coalescence-related tensile stresses during metalorganic chemical vapor deposition of GaN on sapphire"*, Appl. Phys. Lett. **86** 261907 (2005)

[Red09] A. Redondo-Cubero, K. Lorenz, R. Gago, N. Franco, S. Fernandez-Garrido, P. J. M. Smulders, E. Munõz, E. Calleja, I. M. Watson, E. Alves, *"Breakdown of anomalous channeling with ion energy for accurate strain determination in GaN-based heterostructures"*, Appl. Phys. Lett. **95** 051921 (2009)

[Red11] A. Redondo-Cubero, M. Vinnichenko, M. Krause, A. Mücklich, E. Munõz, A. Kolitsch, R. Gago, *"Sub-lattice specific ordering of ZnO layers during the heteroepitaxial growth at different temperatures"*, J. Appl. Phys. **110** 113516 (2011)

[Rei91] D. Reilly, N. Ensslin, H. Smith, *"Passive Nondestructive Assay for Nuclear Materials"*, Springfield, VA 22161 ISBN-0-16-032724-5 (1991)

S

- [Sadd04] M. H. Sadd, *"Elasticity: Theory, Applications, and Numerics"*, Academic Press; 1 edition (September 3, 2004)
- [Sad09] T. C. Sadler, M. J. Kappers, R. A. Oliver, *"The effect of temperature and ammonia flux on the surface morphology and composition of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ epitaxial layers"*, J. Crys. Grow. **311** 3380-3385 (2009)
- [Sad09b] T. C. Sadler, M. J. Kappers, R. A. Oliver, *"Optimisation of GaN overgrowth of InAlN for DBRs"*, Phys. Stat. Sol. **C6**(2) S666-S670 (2009)
- [Sal04] G. Salviati, F. Rossi, N. Armani, V. Grillo, O. Martinez, A. Vinattieri, B. Damilano, A. Matsuse, N. Grandjean, *"Optical and structural characterization of self-organized stacked GaN/AlN quantum dots"*, J. Phys.: Condens. Matter **16** S115 (2004)
- [San11] L. Sang, M. Liao, N. Ikeda, Y. Koide, M. Sumiya, *"Enhanced performance of InGaN solar cells by using super-thin AlN interlayer"*, Appl. Phys. Lett. **99** 161109 (2011)
- [Sar07] G. Sarusi, O. Moshe, S. Khatsevich, D. H. Rich, B. Damilano, *"Microcrack-induced strain relief in GaN/AlN quantum dots grown on Si (111)"*, Phys. Rev. **B75** 075306 (2007)
- [Sch06] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, H. Kalt, *"Molecular beam epitaxy of phase pure cubic InN"*, Appl. Phys. Lett. **89** 261903 (2006)
- [Sch08] H. P. D. Schenk, M. Nemoz, M. Korytov, P. Venegues, A. D. Drager, A. Hangleiter, *"Indium incorporation dynamics into AlInN ternary alloys for laser structures lattice matched to GaN"*, Appl. Phys. Lett. **93** 081116 (2008)
- [Sep07] T. Seppänen, L. Hultman, J. Birch, *"Deviations from Vegard's rule in $\text{Al}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ (0001) alloy thin films grown by magnetron sputter epitaxy"*, J. Appl. Phys. **101** 043519 (2007)
- [Seq01] A. D. Sequeira, N. Franco, J. Neves, *"High-temperature double-crystal X-ray diffractometer for in-situ studies, the Hotbird"*, Mat. Sci. Forum **206** 378 (2001)
- [She79] A. U. Sheleg, V. A. Savastenko, Izv. Akad. Nauk SSSR, *"Determination of elastic constants of hexagonal crystals from measured values of dynamic atomic displacements"*, Neorg. Mater. **15** 1598 (1979)
- [She12] K.-C. Shen, T.-Y. Wang, D.-S. Wu, R.-H. Horng, *"High indium content InGaN films grown by pulsed laser deposition using a dual-compositing target"*, Optics Express **20** 14 15149 (2012)
- [Sil93] R. M. C. Silva, Tese de Doutorado, *"Estudo de RBS e Canalização Iônica de Ligas de Mg, Al e Fe formadas por implantação iônica"*, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Portugal (1993)

- [Sim08] D. Simeonov, E. Feltin, A. Altoukhov, A. Castiglia, J.-F. Carlin, R. Butté, N. Grandjean, "High quality nitride base microdisks obtained via selective wet etching of AlInN sacrificial layers", *Appl. Phys. Lett.* **92** 171102 (2008)
- [Sin88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, "X-ray and neutron scattering from rough surfaces", *Phys. Rev.* **B38** 2297 (1988)
- [Smu87] P. J. M. Smulders, D. O. Boerma, "Computer simulation of channelling in single crystals", *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.* **B29** 471 (1987)
- [Ste02] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D.-S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Wang, R. Jones, "Rare-earth doped GaN: Growth, properties and fabrication of electroluminescent devices", *J. of selected topics in Quantum Elect.* **8** 4 (2002)
- [Ste04] T. Steiner, "Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics Applications", Artech House, Inc., Boston, London (2004)
- [Ste07] A. J. Steckl, J. H. Park, J. M. Zavada, "Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si", *Mater. Today* **10** 7 20 (2007)
- [Str99] G. B. Stringfellow, "Organometallic Vapor-Phase Epitaxy, Theory and Practice", Academic Press, San Diego, California, USA (1999)

J

- [Tan97] M. Tanaka, S. Nakahata, K. Sogabe, H. Nakata, M. Tabioka, "Morphology and X-ray diffraction peak widths of aluminium nitride single crystals prepared by the sublimation method", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** 2 L1062 (1997)
- [Tap11] M. Tapajna, S. W. Kaun, M. H. Wong, F. Gao, T. Palacios, U. K. Mishra, J. S. Speck, "Influence of threading dislocation density on early degradation in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors", *Appl. Phys. Lett.* **99** 223501 (2011)
- [Tes87] J. R. Tesmer e M. Nastasi, "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis", Eds., MRS, Pittsburgg, Pennsylvania (1987)

V

- [Veg21] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome", *Zeitschrift für Physik* 5:17, 1921
- [Ven12] P. Vennéguès, B.S. Diaby, H. Kim-Chauveau, L. Bodiou, H.P.D. Schenk, E. Frayssinet, R.W. Martin, I.M. Watson, "Nature and origin of V-defects present in metalorganic vapor phase epitaxy-grown ($\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$) layers as a function of InN content, layer thickness and growth parameters", *J. Cryst. Grow.* **353** 108 (2012)
- [Vic05] M. E. Vickers, M. J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T. M. Smeeton, F. D. G. Rayment, C. J. Humphreys, "In-plane imperfection in GaN", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** A99-A104 (2005)

W

- [Wan05] K. Wang, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, V. Katchkanov, K. Lorenz, E. Alves, S. Ruffenach, O. Briot, "Selectively excited photoluminescence from Eu-implanted GaN", *Appl. Phys. Lett.* **87** 112107 (2005)
- [Wan06] K. Wang, R. W. Martin, E. Nogales, P. R. Edwards, K. P. O'Donnell, K. Lorenz, E. Alves, I. M. Watson, "Cathodoluminescence of rare earth implanted AlInN", *App. Phys. Lett.* **89** 131912 (2006)
- [Wan09] K. Wang, K. P. O'Donnell, B. Hourahine, R. W. Martin, I. M. Watson, K. Lorenz, E. Alves, "Luminescence of Eu ions in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ across the entire alloy composition range", *Phys. Rev.* **B80** 125206 (2009)
- [Wang08] K. Wang, R. W. Martin, D. Amabile, P. R. Edwards, S. Hernandez, E. Nogales, K. P. O'Donnell, K. Lorenz, E. Alves, V. Matias, A. Vantomme, D. Wolverson, I. M. Watson, "Optical energies of AlInN epilayers", *J. Appl. Phys.* **103** 073510 (2008)
- [Wang09] Y. Wang, M. A. Nastasi, "Handbook of Modern Ion Beam Analysis", edited by Yongqiang Wang, M. A. Nastasi, Materials Research Society, Salem, Massachusetts (2009)
- [Was03] R. Waser, "Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices", Wiley-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim (2003)
- [Wat08] I. M. Watson, C. Xiong, E. Gu, M. D. Dawson, F. Rizzi, K. Bejtka, P. R. Edwards, R. W. Martin, "Selective wet etching of AlInN layers for nitride-based MEMS and photonic devices structures", *Proc. SPIE* **6993** 69930E (2008)

[Wid98] F. Widmann, J. Simon, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, N. T. Pelekanos, G. Fishman, "Blue-light emission from GaN self-assembled quantum dots due to giant piezoelectric effect", Phys. Rev. **B58** R15989 (1998)

[Wid99] F. Widmann, J. Simon, N. T. Pelekanos, B. Daudin, G. Feuillet, J. L. Rouvière, G. Fishman, "Giant piezoelectric effect in GaN self-assembled quantum dots", Microelectron. J. **30** 353 (1999)

[Wie76] L. Wielopolski, R.P. Gardner, "Prediction of the pulse-height spectral distortion caused by the peak pile-up effect", Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **133** 303 (1976)

[Wil53] G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-ray broadening from aluminium and wolfram", Acta Metall. **1** 22 (1953)

[Wri97] A. F. Wright, "Elastic properties of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN, and InN", J. Appl. Phys. **82** 6 2833 (1997)

Y

[Yan11] C. Yang, C. H. Jang, J.-K. Sheu, M.-L. Lee, S.-J. Tu, F.-W. Huang, Y.-H. Yeh, W.-C. Lai, "Characteristics of InGaN-based concentrator solar cells operating under 150X solar concentration", Optics Express **19** S4 A695-A700 (2011)

[Yam99] M. Yamaguchi, T. Yagi, T. Sota, T. Deguchi, K. Shimada, S. Nakamura, "Brillouin scattering study of bulk GaN", J. Appl. Phys. **85** 8502 (1999)

[Yor04] Y. Yori, X. Biquard, E. Monroy, D. Jalabert, F. Enjalbert, L. S. Dang, M. Tanaka, O. Oda, B. Daudin, "GaN quantum dots doped with Eu", Appl. Phys. Lett. **84** 206 (2004)

[Yos97] A. Yoshiasa, K. Koto, H. Maeda, T. Ishii, "The mean-square relative displacement and displacement correlation functions in tetrahedrally and octahedrally coordinated $A^{II}B^{VI}$ crystals", Jpn. J. Appl. Phys. Part I **36** 781 (1997)

Z

[Zha11] L. Zhang, Y. Shao, X. Hao, Y. Wu, X. Qu, X. Chen, X. Xu, "Comparison of the strain of GaN films grown on MOCVD-GaN/Al₂O₃ and MOCVD-GaN/SiC samples by HVPE growth", J. Cryst. Grow. **334** 1 62-66 (2011)