

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Ziani de Souza Schiaber

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO TIPO DE SUBSTRATO EM FILMES DE
GaN DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

Bauru
2012

ZIANI DE SOUZA SCHIABER

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DO TIPO DE SUBSTRATO EM FILMES DE
GaN DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING REATIVO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru
2012

Schiaber, Ziani de Souza.

Influência da temperatura e do tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo/ Ziani de Souza Schiaber, 2012
95 f. Il.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

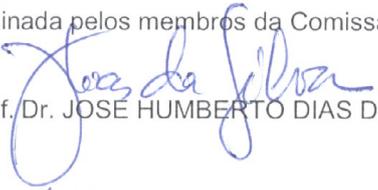
1. GaN. 2. Sputtering. 3. Temperatura de deposição. 4. Tipo de substrato. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.



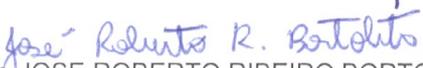
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ZIANI DE SOUZA SCHIABER, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 24 dias do mês de fevereiro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Sala 04 da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. MARIO ANTONIO BICA DE MORAES do(a) Instituto de Física / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Campus Experimental de Sorocaba / Universidade Estadual Paulista, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ZIANI DE SOUZA SCHIABER, intitulada "INFLUENCIA DA TEMPERATURA E TIPO DE SUBSTRATO EM FILMES DE GaN DEPOSITADOS POR RF MAGNETRON SPUTTERING REATIVO". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: _ _ _ _

aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. MARIO ANTONIO BICA DE MORAES


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

*Dedico este trabalho aos meus pais, Celso
Luis Schiaber e Lenice de Souza Schiaber.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, pela oportunidade, confiança, paciência, dedicação e pela maravilhosa orientação que me fez crescer profissionalmente e pessoalmente durante esses dois anos.

Ao prof. Dr. José Roberto Bortoleto da UNESP de Sorocaba, pelas medidas de AFM que enriqueceram meu trabalho.

Ao professor Francisco Lavarda e ao discente Leonardo de Conti da UNESP de Bauru, pelos cálculos vibracionais.

Ao Dr. Tiago Fiorini da Silva e ao prof. Dr. Manfredo Tabacniks, da USP de São Paulo, pelas medidas de RBS.

A Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos pela utilização do difratômetro de raio X.

Ao Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff pela utilização do Espectrofotômetro UV-Vis.

Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho e a Larisa Baldo pela utilização do Espectrofotômetro Infravermelho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus exemplos de vida, meus maiores mestres, meus pais, Celso Luis Schiaber e Lenice de Souza Schiaber, minhas irmãs Geisla Schiaber, Pâmela de Souza Schiaber e Eloisa Nishida de Souza pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu namorado, Rodolfo Francisco, por todo amor e companheirismo durante o mestrado.

Aos amigos do laboratório: Douglas Leite, André Pereira, Rodrigo Toniato, Nilton Francelosi, João Angélico, Pedro Arfeli e Ariadne Goma Xantana por toda ajuda e por tornar meus dias de trabalho muito mais agradáveis.

Aos amigos que ficaram em Londrina, mas estiveram sempre presentes mesmo longe: Franciele Mendes, Patrícia Caldana, Lucas Marques, Franciane Cardoso e Wesley Olivatto.

*“A mente que se abre a uma nova idéia
jamais voltará ao seu tamanho original”.*

Albert Einstein

SCHIABER, Z. S. “**Influência da temperatura e tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo**”. 2012. 95f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2011.

RESUMO

Semicondutores de *gap* largo são materiais de grande interesse devido às suas amplas aplicações tecnológicas. Entre os semicondutores de *gap* largo se destaca o GaN que apresenta características desejáveis para tais aplicações, como valor de energia de *bandgap* de 3,4 eV, alta condutividade térmica e alta dureza. As técnicas convencionais para a produção de filmes finos de GaN são a epitaxia por feixe molecular (MBE) e deposição de vapor químico de precursores metalorgânicos (MOVPE), porém tais técnicas possuem um elevado custo.

Este trabalho discorre sobre a preparação e caracterização de filmes policristalinos de GaN pela técnica alternativa de RF magnetron sputtering reativo com diferentes temperaturas e tipos de substratos. Analisou-se o efeito da variação destes dois parâmetros sobre estrutura e propriedades ópticas destes filmes. Utilizou-se medidas de difração de raios-X, microscopia de força atômica, transmitância no ultravioleta/visível/infravermelho e espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS). As medidas realizadas reportaram que tanto a temperatura quanto o tipo de substrato influenciam na textura de orientação, morfologia e propriedades ópticas dos filmes.

Medidas de transmitância no infravermelho indicaram a presença de bandas relacionadas à contaminação com hidrogênio e oxigênio em filmes depositados em temperaturas de substrato menores que 500°C. As referidas contaminações são compatíveis com a análise residual de água detectada no sistema de deposições, e não foram observadas em temperaturas maiores de substrato.

Os difratogramas de raios-X revelaram que somente em temperaturas altas ($T_s > 500^\circ\text{C}$) a textura de orientação dos filmes é influenciada pelo substrato utilizado, podendo apresentar indícios de crescimento epitaxial. As medidas de microscopia de força atômica também mostraram que em temperaturas acima de 500°C, a morfologia superficial é diferente para substratos amorfo e cristalino.

Através dos resultados de transmitância no visível/ultravioleta, foi possível observar que a taxa de deposição e o *bandgap* dos filmes decaem com o aumento da temperatura de deposição. Isso acontece devido a possível deficiência de nitrogênio causada pela alta taxa de dessorção nas temperaturas mais altas.

Assim, os resultados indicam que há potencial para otimização dos parâmetros de sputtering utilizados na produção de filmes de GaN, visando a obtenção de propriedades mecânicas, estruturais e ópticas compatíveis com a utilização prática desses filmes.

Palavras chave: GaN, sputtering, temperatura de substrato, tipo de substrato.

SCHIABER, Z. S. **“Influence of temperature and substrate type GaN films deposited by reactive magnetron sputtering”**. 2012. 95f. Dissertation (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2012.

ABSTRACT

Wide bandgap semiconductor materials are of great interest due to the broad range of their technological applications. Among the wide bandgap semiconductor GaN stands out due to its desirable characteristics for such applications as the value of energy bandgap of 3.4 eV, high thermal conductivity and high hardness. Conventional techniques for producing GaN thin films are the molecular beam epitaxy (MBE) and chemical vapor deposition of metalorganic precursors (MOVPE), nevertheless these are high cost techniques.

This work brings into focus the preparation and characterization of polycrystalline GaN films by the alternative technique of reactive RF magnetron sputtering with different temperatures and substrates. The effects of varying these two parameters on structure and optical properties of these films were analysed. Therefore, X-ray diffraction, atomic force microscopy, optical transmittance in the ultraviolet/visible/infrared, and Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) were used to characterize the samples. The results show that temperature, substrate type, and substrate orientation influence the texture, morphology and optical properties of the films.

The X-ray diffraction patterns revealed that the orientation texture of films is influenced by the substrate used only at high substrate temperature ($T_s > 500^\circ\text{C}$). This evidences a tendency of epitaxial growth. Besides, the atomic force microscopy at temperature above 500°C showed that the surface morphology is different for amorphous and crystalline substrates. It also became evident that the decrease of deposition rate and bandgap of the films with increasing deposition temperature is possibly due to nitrogen deficiency by the high rate of desorption at these temperatures. In addition, measurements of transmittance in the infrared Fourier Transform indicated the presence of hydrogen and oxygen contaminants in the samples deposited at substrate temperatures below 500°C .

The results indicate that there is potential for optimization of the sputtering in order to produce GaN films with mechanical, structural and optical properties compatible with their practical use.

Key words: GaN, sputtering, substrate temperature, substrate type.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Desenho esquemático da estrutura cristalina e amorfa de um semiconductor.....	19
Figura 2 Desenho esquemático de um material cristalino e um material policristalino.....	20
Figura 3 Desenho esquemático mostrando a estrutura da banda de valência e condução para (a) um material monocristalino ideal e (b) um semiconductor policristalino desordenado.....	21
Figura 4 Esquema representativo dos três modelos básicos de crescimento de filmes finos: a) Volmer-Weber (ilhas), b) Frank der Merwe (camadas) e c) Stranski-Krastanov (camadas e ilhas).....	23
Figura 5 Desenho esquemático da estrutura wurtzita, com simetria hexagonal. As bolas pretas representam os átomos de gálio e as bolas brancas, os átomos de nitrogênio (Pankove e Moustakas, 1998).....	24
Figura 6 Esquema do processo de ionização do gás, ou seja, formação do plasma. Em (a) observa-se o elétron emitido pelo catodo; (b) ionização do átomo do gás pela colisão do elétron emitido; (c) bombardeamento do íon induzido pela emissão de elétron secundário. Adaptado de Smith (1995, p. 380).	27
Figura 7 Tipos de efeitos produzidos na chegada de um átomo ejetado do alvo. (a) criação de pares de interstício e lacuna (pares de Frenkel), (b) colisão de substituição, (c) ejeção de átomos do alvo, (d) mistura de átomos do filme e substrato, (e) e (f) implantação e de átomos. Adaptado de Smith (1995, p. 411). ..	28
Figura 8 Esquematisação do processo de difração de raios X numa estrutura cristalina segundo a lei de Bragg.	30
Figura 9 Os dois métodos de difração de raios X mais utilizados: (a) o método de Bragg Brentano e (b) o método de incidência rasante.	31
Figura 10 Esquema do processo de transmissão e reflexão numa interface dupla. Durante a medida o feixe geralmente é normal à superfície. A representação oblíqua dos feixes foi utilizada para facilitar a visualização.	33
Figura 11 Esquematisação do modo de operação não-contato e contato do microscópio de força atômica.....	36
Figura 12 Força entre a ponteira e a amostra em função da distância de separação entre elas.....	36
Figura 13 Esquema do microscópio sob ponto de vista do processo de obtenção da amostra.	37
Figura 14 Processo de espalhamento das partículas.....	38

Figura 15 Foto do sistema de sputtering utilizado para deposição dos filmes finos de GaN. A figura ilustra algumas partes principais do sistema de deposição.	42
Figura 16 Esquema do sistema de RF magnetron sputtering reativo.	43
Figura 17 Desenho esquemático do interior da câmara de deposição do sistema RF-Magnetron Sputtering utilizado na deposição das amostras de GaN.	44
Figura 18 Esquemática do porta-substratos com visão a partir do alvo. Os substratos codificados são a) sílica, b) sílica, c) safira-c e d) safira-a.	46
Figura 19 Exemplo de análise de RGA realizada com o sistema aquecido a 500°C antes e após a deposição. Os principais contaminantes acusados são a água e hidrogênio.	48
Figura 20 Pressão residual da água contaminante no sistema de deposições, em relação a temperatura de deposição, medida com analisador de gases residuais, antes e após as deposições.	49
Figura 21 Esquemática do critério de nomenclatura das amostras.	50
Figura 22 Acelerador do Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônicos da USP.	54
Figura 23 Difractogramas de todas as amostras medidas em geometria de ângulo rasante. As figuras (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g) correspondem respectivamente às temperaturas de substrato de 100, 300, 500, 600, 700, 800 e 1000°C. Cada cor de linha corresponde a um tipo diferente de substrato: curva preta – sílica, curva azul – safira (eixo c) e curva vermelha – safira (eixo a). A coluna da esquerda (a, b, c, d, e, f e g) mostra a difração de 15 a 70°, já na coluna da direita (a', b', c', d', e', f' e g') pode-se observar o ângulo de difração entre 30 e 40°, com o objetivo de enfatizar os picos principais do GaN.	60
Figura 24 Relação entre a intensidade difratada em função da temperatura de substratos nos filmes de GaN depositados por sputtering reativo. Os pontos pretos são referentes ao plano (1010), os vermelhos referentes ao plano (0002) e os pretos referentes ao plano (1011).	62
Figura 25 Difractogramas das amostras depositadas em substrato de sílica, na geometria Bragg-Brentano, em diferentes temperaturas de deposição.	62
Figura 26 Relação entre a temperatura de deposição com a estimativa do tamanho médio do cristalito, pela equação de Scherrer, para o substrato de sílica. Os pontos pretos representam os valores do plano (1010), os vermelhos do plano (0002) e os azuis do plano (1011), obtidos das medidas realizadas em ângulo rasante a 1,5°.	64
Figura 27 Relação entre a temperatura de deposição com a estimativa do tamanho médio do cristalito, pela equação de Scherrer, para o substrato de safira-plano a. Os pontos pretos representam os valores do plano (1010), os vermelhos do plano (0002) e os azuis do plano (1011), obtidos das medidas realizadas em ângulo rasante a 1,5°.	64
Figura 28 Morfologia das superfícies, por microscopia de força atômica com área de 2 x 2 µm, das amostras depositadas em 100°C (SP100a/SiO), 300°C	

(SP300a/SiO), 800°C (SP800a/SiO) e 1000°C (SP1000a/SiO) sobre substrato de sílica (SiO ₂) e 100°C (SP100d/AlO) sobre substrato de safira-plano a.....	67
Figura 29 Morfologia das superfícies, por microscopia de força atômica com área de 2 x 2 µm, das amostras depositadas na mesma temperatura (800°C), porém em substratos diferentes: sílica, safira-plano a e safira plano-c.....	69
Figura 30 Relação entre a rugosidade superficial, medida pela microscopia de força atômica (AFM), e a temperatura de deposição nos diferentes tipos de substrato.....	71
Figura 31 Espectros de medidas RBS de filmes de GaN em substrato de sílica. Em (a) observa-se o espectro referente a uma amostra depositada a 300°C e em (b) a 800°C.	72
Figura 32 Espectros de transmitância dos filmes de GaN depositados por sputtering reativo, sobre substrato de safira-plano a.....	73
Figura 33 Curva da temperatura (°C) versus a taxa de deposição (nm/min). A relação é mostrada para os diversos substratos utilizados: sílica, safira-plano a e safira-plano c.....	75
Figura 34 Bordas de absorção dos filmes de GaN depositados sobre substrato de safira-plano c.....	76
Figura 35 Energia do bandgap em função da temperatura de deposição dos filmes de GaN.....	77
Figura 36 Medidas de FTIR realizadas no substrato de sílica para todas as variadas temperaturas de deposição.	78
Figura 37 Proporção de átomos de Ga (pontos pretos) e N (pontos azuis) em relação à temperatura de substrato.....	83
Figura 38 Comparação entre as medidas de espessura calculadas através dos dados de UV-Vis e obtidos pelas medidas de RBS.....	84
Figura 39 Visualização superior dos planos (0002), (1010) e (1011) do GaN.	85
Figura 40 Esquematização de superfícies lisa e rugosa a nível atômico. Na superfície lisa as espécies que chegam possuem menor dificuldade de dessorção devido à menor quantidade de ligações disponíveis. Já em uma superfície rugosa, a incorporação de átomos se torna mais estável pela maior quantidade de ligações prováveis.....	86
Figura 41 Cluster de GaN calculado pelo programa GAMES. Os átomos de gálio são representados pelas esferas verdes, de nitrogênio pelas esferas azuis, de hidrogênio pelas esferas brancas e de oxigênio pela esfera vermelha. A frequência escolhida em a) foi de 3200 cm ⁻¹ e em b) 3500 cm ⁻¹	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros de deposição.	50
Tabela 2 Relação entre o nome das amostras e suas respectivas temperaturas de deposição.	51
Tabela 3 Condições experimentais utilizadas nas medidas de RBS. O ângulo de espalhamento e ângulo sólido podem ser observados na Figura 14.	53
Tabela 4 Ângulo de difração, intensidade difratada e índices de Muller da difração padrão de pó de GaN do arquivo JCPDS de número 898624.	58
Tabela 5 Medidas da largura a meia altura dos picos de difração (1010), (0002) e (1011) e tamanho médio dos cristalitos nas amostras depositadas em substrato de sílica (SiO ₂), em diferentes temperaturas de deposição.	63
Tabela 6 Medidas da largura a meia altura dos picos de difração (1010), (0002) e (1011), tamanho médio dos cristalitos nas amostras depositadas em substrato de safira – plano a (1120), em diferentes temperaturas de deposição.	63
Tabela 7 Estimativa de rugosidade superficial a partir de medidas de AFM e suas respectivas temperaturas de deposição e substratos.	70
Tabela 8 Valores da espessura (nm) dos filmes depositados sobre diferentes temperaturas e substratos diferentes.	74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTAÇÃO	18
2.1 Semicondutores	18
2.2 Mecanismos de crescimento de filmes	22
2.3 Nitreto de gálio	24
3. MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADAS	26
3.1 Sputtering.....	26
3.2 Difração de raios X.....	29
3.3 Transmitância no UV-Vis-NIR	32
3.4 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)	35
3.6 Espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS)	37
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	41
4.2 Limpeza dos substratos e do sistema	44
4.3 Procedimentos de deposição	46
4.4 Parâmetros de deposição	49
4.5 Caracterização das amostras.....	52
4.5.1 Medidas de Difração de Raios X.....	52
4.5.2 Medidas de Microscopia de Força atômica.....	53
4.5.3 Espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS).....	53
4.5.4 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR	54
4.5.5 Medidas de Transmitância no Infravermelho por Transformada de Fourier	55
5. RESULTADOS	57
5.1 Propriedades estruturais	57
5.2 Propriedades ópticas	73
6. DISCUSSÃO	79
6.1 Propriedades estruturais	79
6.2 Propriedades ópticas	85
7. CONCLUSÕES	89
8. REFERENCIAS	92

1. INTRODUÇÃO

O nitreto de gálio (GaN) é um semicondutor pertencente ao grupo III-V e vem sendo estudado nos últimos anos devido à sua grande energia de *bandgap*, alta condutividade e estabilidade térmica (Pankove e Moustakas, 1998; Yadav, et al., 2007). Estas características o tornam um material amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, tais como diodos emissores de luz (LED's), diodos de lasers, transistores, entre outros dispositivos eletrônicos contemporâneos (Kim e Kim, 2004; Knox-Davies, et al., 2006; Prechilla, et al., 1998; Zou, et al., 2007).

Dentre as técnicas de produção de filmes finos cristalinos de GaN se destacam a Epitaxia por Feixe Molecular (em inglês, *Molecular Beam Epitaxy*, MBE) e Deposição de Vapor Químico com precursores Metalorgânicos (em inglês, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD) (Kikuma, et al., 2002; Knox-Davies, et al., 2006; Liu, et al., 2004). Porém, estas técnicas apresentam elevado custo. Uma técnica alternativa, com potencial para produzir filmes finos policristalinos de alta qualidade, é o sputtering reativo. Alguns autores reportam estudos sobre filmes de alta qualidade de GaN produzidos por esta técnica (Kikuma, et al., 2002; Kim e Kim, 2004; Know-Davies, et al., 2006; Kusaka, et al., 2004; Preschilla, et al., 1998; Yadav e Major, 2007; Zhang, et al., 2007; Zou, et al., 2007). As vantagens são várias, o baixo custo e a obtenção de filmes policristalinos a temperaturas mais baixas são as principais, quando comparadas a outras técnicas.

Apesar de haver uma grande variedade de trabalhos publicados sobre o tema, ainda há questões não interpretadas sobre o mecanismo de crescimento deste material por esta técnica alternativa. Dessa forma, torna-se indispensável o entendimento do mecanismo de crescimento de filmes finos de GaN pela técnica de sputtering reativo, para que se viabilize futuramente uma produção desse material em grande escala e custo mais acessível.

Vários são os parâmetros que interferem durante a deposição de um filme por sputtering reativo, entre eles, a temperatura do substrato é um parâmetro que influencia as características do filme, tais como cristalinidade e rugosidade (Smith, 1995). O tipo de substrato utilizado também pode ser um fator determinante na

estrutura e morfologia resultante do filme (Preschilla, et al., 1998; Kusaka, et al., 2004).

Tendo em vista esses aspectos, o presente trabalho reporta a produção e caracterização óptica e estrutural de filmes de GaN produzidos pela técnica de sputtering reativo, em temperaturas de substrato que variaram entre 100°C e 1000°C. Foram testados substratos amorfo, sílica (SiO₂), e cristalinos em diferentes orientações, plano *a* (11 $\bar{2}$ 0) e *c* (0001) da safira (Al₂O₃). Foram analisadas as características estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes produzidos.

2. FUNDAMENTAÇÃO

O presente trabalho discorre sobre a preparação e caracterização de filmes de GaN preparados por *RF magnetron sputtering* Reativo. Este capítulo será dedicado a explicação de alguns conceitos básicos relacionados aos aspectos estruturais, regime de crescimento dos filmes e composição do material estudado.

2.1 Semicondutores

Os semicondutores são materiais essenciais na indústria eletrônica que possuem capacidade de conduzir eletricidade intermediária, ou seja, não são bons condutores de eletricidade, nem bons isolantes (Grove, 1967; Hyde, 1971; Kane e Larrabee, 1970; Shackelford, 2010). O controle da condutividade, tanto permanentemente como dinamicamente, consiste na principal característica desse material. Inicialmente o silício e o germânio eram os mais utilizados para confecção de dispositivos semicondutores, porém sua baixa eficiência levou a descoberta de outros materiais, tais como os semicondutores do tipo III-V (Kittel, 1978). São inúmeros os dispositivos eletrônicos que utilizam esse tipo de material, entre eles, se destacam transistores, diodos emissores de luz, retificadores, moduladores, fotocélulas, microprocessadores, detectores, entre outros.

As características dos semicondutores se devem principalmente aos seus níveis (ou estados) eletrônicos, que agrupados, dão origem ao que se denomina banda. Na temperatura do zero absoluto (0 K), a faixa de energia ocupada completamente por elétrons é denominada banda de valência, a faixa de energia onde há ausência de elétrons é denominada banda de condução e entre estas bandas existe ausência de estados eletrônicos, chamadas de regiões proibidas *gap* ou *bandgap* (Grove, 1967). No material condutor não existe região proibida, portanto elétrons fluem facilmente da banda de valência para a banda de condução. Já no material isolante, a largura da região proibida é grande, então dificilmente haverá condução de corrente elétrica. A largura da região de *bandgap* para os materiais semicondutores é considerada intermediária, assim, ao se fornecer energia suficiente (que pode ser térmica, elétrica ou química) os elétrons

tem condições de deixar a banda de valência e se locomoverem para a banda de condução.

A estrutura do semicondutor afeta a energia de *bandgap* e é dividida em cristalina ou amorfa. Na estrutura cristalina encontram-se átomos arranjados regularmente e repetitivamente em ordem de longo alcance. A posição de um determinado átomo e dos átomos dispostos em seu redor é conhecida precisamente. Já no material amorfo, o ordenamento atômico é no máximo de curto alcance. A Figura 1 esquematiza esses dois tipos de estruturas.

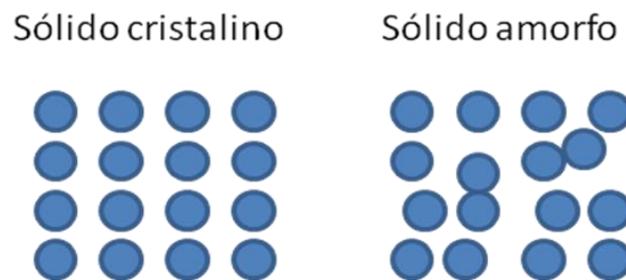


Figura 1 Desenho esquemático da estrutura cristalina e amorfa de um semicondutor.

Alguns materiais cristalinos podem ser constituídos de somente um domínio cristalino, sendo então classificados como monocristais. Há também materiais que são formados por vários cristais (cristalitos ou grãos) que são nomeados de materiais policristalinos (Askeland e Phylé, 2003; Elshabini e Barlow, 1997). Em outras palavras, os grãos são praticamente idênticos, sendo diferenciados somente pela orientação espacial e tamanho. A região que separa os cristalitos, ou grãos, é denominada contorno de grão. Os átomos dos cristalitos podem estar bem próximos uns dos outros e causar tensão de compressão, ou ao contrário, estar bem distantes e causar tensão de tração. Geralmente, a superfície externa de um material policristalino pode ser bastante rugosa. A Figura 2 esquematiza um material monocristalino e um policristalino destacando o contorno de grão.

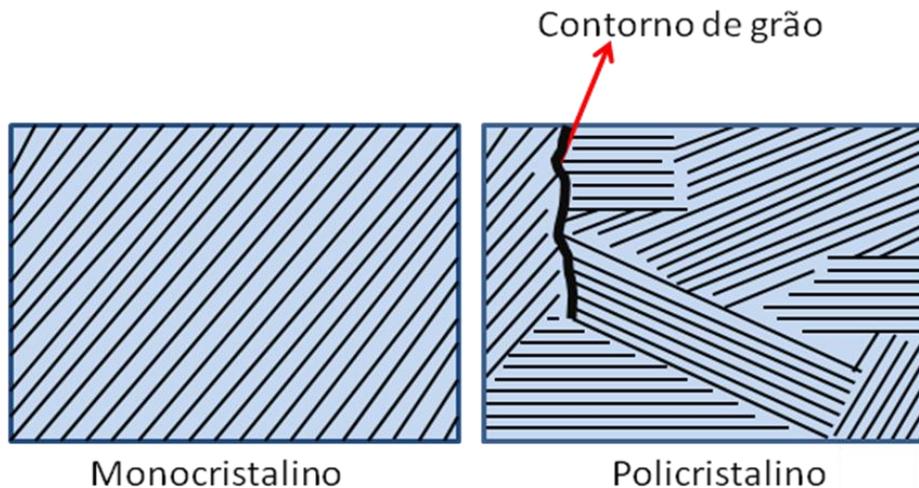


Figura 2 Desenho esquemático de um material cristalino e um material policristalino.

O ordenamento sistemático do semiconductor cristalino cria condições para que a separação energética, *bandgap*, seja bem definida. Nos materiais policristalinos a faixa de energia se assemelha ao *bandgap*, mencionado anteriormente, porém há um alargamento considerável das bandas, surgindo os chamados estados de cauda. Em outras palavras, no caso de material policristalino, os estados de cauda advêm principalmente das regiões dos contornos de grãos, nos quais a densidade de defeito é maior, ou seja, como se nesta região o cristal se modificasse ligeiramente, contraindo ou expandindo, dando origem a *bandgaps* locais um pouco menores ou maiores que o *bandgap* do material cristalino. Esta diferença de *bandgaps* no semiconductor policristalino pode ser considerada uma das principais responsáveis pelos estados de cauda (Grove, 1967; Hyde, 1971). A Figura 3 esquematiza a estrutura da banda de valência e condução para um material monocristalino e um material policristalino.

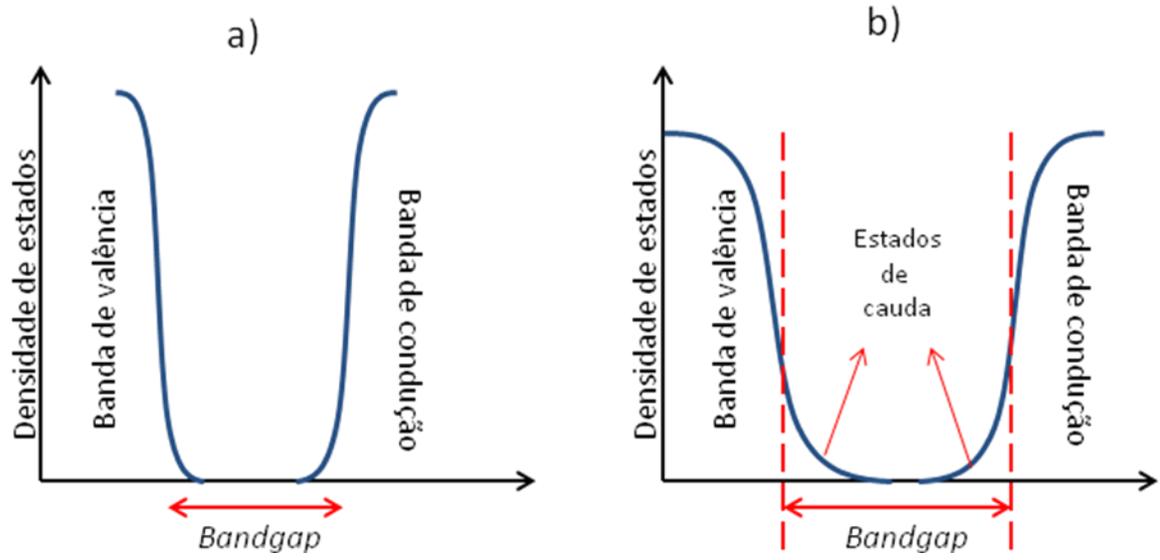


Figura 3 Desenho esquemático mostrando a estrutura da banda de valência e condução para (a) um material monocristalino ideal e (b) um semiconductor policristalino desordenado.

2.2 Mecanismos de crescimento de filmes

Como mencionado anteriormente, os filmes de GaN foram obtidos pela técnica de RF magnetron sputtering reativo. Uma descrição breve da técnica consiste na ejeção de átomos de um alvo através do bombardeamento iônico, que podem atravessar a região do plasma, reagir com os átomos que se encontrarem no substrato e lá permanecerem, promovendo assim condições favoráveis para o crescimento do filme. Esta técnica será explicada com maiores detalhes na seção 3.1.

Vários fenômenos podem acontecer quando os átomos ou moléculas incidem na superfície do substrato, entre eles, destacam-se a adsorção física ou fisissorção, a adsorção química ou quimissorção, a dessorção e a absorção ou incorporação. Os átomos ou moléculas adsorvidos ou fisissorvidos correspondem àqueles que chegam à superfície do substrato e ali permanecem aderidos bem fracamente, com energias de ligação inferiores a 20 kcal/mol (Smith, 1995). Neste caso, a molécula ou átomo é móvel na superfície, ou seja, ela pode se difundir na superfície. Ao se difundir, o átomo/molécula pode encontrar um local na superfície e sofrer uma forte interação formando ligações químicas, com energias superiores a 20 kcal/mol, com os átomos dessa superfície. Neste último caso, diz-se que a molécula ou o átomo foi quimissorvido. Na quimissorção as ligações entre as espécies são mais fortes do que na fisissorção, pois nesta situação ocorre a partilha de elétrons e não somente as interações de dipolos, que acontece no caso da fisissorção.

A molécula fisissorvida também pode ser dessorvida da superfície do filme em crescimento, ou seja, o átomo/molécula pode deixar a superfície e retornar ao estado de vapor. A probabilidade de um átomo dessorvido retornar ao filme é nula.

O átomo/molécula quimissorvido que não escapar da superfície do filme em crescimento, e fizer ligações químicas fortemente com as espécies ao seu redor, será chamado de espécie que foi incorporada no filme.

Conforme os átomos vão se incorporando no filme, este vai ganhando forma e estrutura. São propostos três modelos básicos de estrutura na formação dos filmes referente à maneira em que os átomos/moléculas podem ser incorporados. Os modelos básicos são ilhas, camadas e ilhas mais camadas, este último conhecido como Stranski-Krastanov (Smith, 1995). A Figura 4 esquematiza estes

três modelos de crescimento. No modelo de ilhas observam-se aglomerados de átomos. As ilhas crescem quando os átomos/moléculas ao serem depositados são mais fortemente ligados entre si do que com os átomos do substrato (Ohring, 1992). Portanto, a tendência é que os átomos incidentes ao encontrarem átomos da mesma espécie sejam atraídos mais fortemente do que pelos átomos do substrato fazendo com que o filme comece a ganhar espessura antes de preencher a área total de cobertura do substrato. Este modelo também é conhecido como modelo de Volmer-Weber (Ohring, 1992; Smith, 1995). Quando o oposto a este modelo acontece, ou seja, quando os átomos se ligam mais fortemente ao substrato do que entre si, diz-se que o modelo é de camadas ou de Frank-Van der Merwe. Neste caso, os átomos vão se incorporando no substrato de modo a preencher toda a região disponível, constituindo uma monocamada e assim, sucessivamente. Neste tipo de crescimento os filmes obtidos são geralmente monocristalinos (Ohring, 1992).

É possível também que aconteça o crescimento chamado modelo de Stranski-Krastanov. Neste caso há formação de algumas camadas sucessivas e posteriormente a formação de ilhas, devido à mudança energética superficial ou tensões criadas durante a formação das camadas (Smith, 1995).

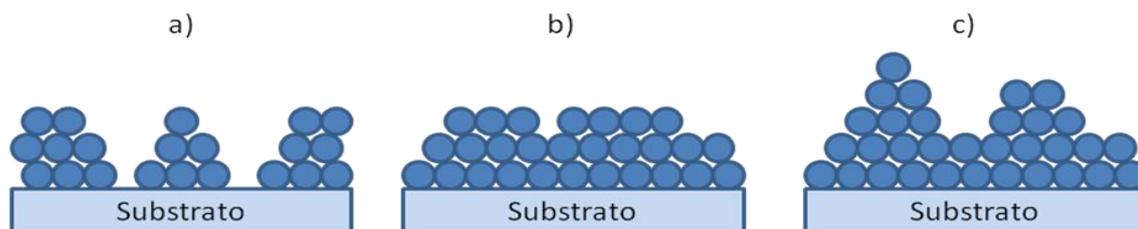


Figura 4 Esquema representativo dos três modelos básicos de crescimento de filmes finos: a) Volmer-Weber (ilhas), b) Frank der Merwe (camadas) e c) Stranski-Krastanov (camadas e ilhas).

2.3 Nitreto de gálio

Os semicondutores do grupo III-V compreendem o GaN, AlN, InN e suas ligas ternárias e quaternárias e se destacam por apresentarem *bandgap* largo. Eles emitem/absorvem comprimentos de onda da faixa do visível, especificamente no verde ou azul ou na faixa do violeta ao ultravioleta. Estas características permitem a aplicação dos semicondutores deste grupo na optoeletrônica e na tecnologia de dispositivos eletrônicos.

O nitreto de gálio se mostrou um semicondutor promissor do grupo III-V devido ao seu gap largo e alta estabilidade térmica (Yadav, et al., 2007). O valor de sua energia de *bandgap* é 3,4 eV na temperatura ambiente (Lei, et al., 1993; Morkoç, et al., 1995; Northrup e Neugebauer, 1995; Yadav e Major, 2007; Zou, et al., 2007). Ele é um dos semicondutores mais amplamente estudado nos últimos anos, segundo Zou (2007, p.9077). Os filmes finos produzidos deste material geralmente se cristalizam na estrutura *zinc-blende* com simetria cúbica ou na estrutura wurtzita, com simetria hexagonal (Zhang, et al., 2007). Esta última estrutura foi observada nas amostras obtidas neste trabalho. A Figura 5 mostra o desenho hipotético da estrutura wurtzita com simetria hexagonal.

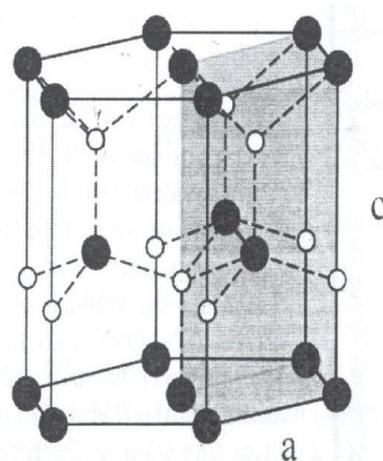


Figura 5 Desenho esquemático da estrutura wurtzita, com simetria hexagonal. As bolas pretas representam os átomos de gálio e as bolas brancas, os átomos de nitrogênio (Pankove e Moustakas, 1998).

Dependendo das condições de deposição, o crescimento nessa estrutura pode acontecer ao longo de vários planos.

Filmes cristalinos de GaN são geralmente obtidos pelas técnicas de MBE e MOCVD (Morkoç, et al., 1995). Elas se destacam por produzirem filmes de GaN cristalinos mas, a aplicação de filmes policristalinos de GaN na indústria eletrônica é vasta, como por exemplo para fabricação de diodos emissores de luz. As técnicas de MBE e MOCVD possuem inconvenientes por apresentarem elevado custo de produção e manutenção (Yadav, et al., 2007). A técnica de sputtering se mostrou bastante auspiciosa para produção de filmes policristalinos de GaN devido ao seu baixo custo e versatilidade (Guo, et al., 1993; Preschilla, et al., 1998; Zou, et al., 2007). Há autores que reportam o crescimento de filmes epitaxiais de GaN no substrato de safira (Daigo e Mutsukura, 2005; Park, et al., 1997).

3. MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADAS

3.1 Sputtering

A técnica de sputtering é muito empregada para a deposição de filmes semicondutores e metálicos. Sua alta aplicabilidade deve-se ao fato de possuir muitas vantagens, dentre elas se destaca a simplicidade, versatilidade, compatibilidade de crescimento a menores temperaturas de substrato, possibilidade de taxas mais elevadas de crescimento, excelente reprodutibilidade e baixo custo quando comparada com a técnica de MBE. Os filmes obtidos por esta técnica são geralmente amorfos ou policristalinos, porém, sob condições especiais é possível produzir filmes monocristalinos hetero-epitaxiais de GaN utilizando sputtering.

Resumidamente, o processo de sputtering pode ser definido pela ejeção de átomos ou moléculas de um alvo através da transferência de momento resultante da colisão de partículas energéticas incidentes. De forma mais detalhada, faz-se vácuo, a pressões maiores ou iguais a 10^{-7} Torr, em uma câmara de deposição (Smith, 1995). Nessa câmara existe o eletrodo negativo (catodo), que compreende o alvo (material desejado para o crescimento do filme) e o eletrodo positivo (anodo) que corresponde ao porta-substrato e às paredes da câmara de deposição. Posteriormente, injeta-se um gás, que geralmente é inerte para evitar contaminação das partes que constituem a câmara de deposição. Os átomos e moléculas desse gás colidem com os elétrons emitidos pelo catodo. Se esses elétrons possuírem energia suficiente serão capazes de ionizar o átomo do gás através da ejeção de um elétron do mesmo. Estes irão colidir com outro átomo e ionizá-lo formando uma cascata de multiplicação de elétrons.

A Figura 6 esquematiza esse processo de ionização do gás de trabalho. Em (a) observa-se um elétron energético saindo do alvo (catodo) pelo potencial negativo aplicado e se chocando com um átomo neutro do gás de trabalho (b). Se esse elétron apresentar energia suficiente produzirá a ionização do átomo que colidiu, além de elétrons secundários. Sob determinadas condições de pressão, campo elétrico aplicado e energia das partículas envolvidas, esta ionização produz um bombardeio de íons induzidos pela emissão de elétrons secundários (c). Esses

íons gerados somados com os elétrons e espécies neutras compreendem o plasma.

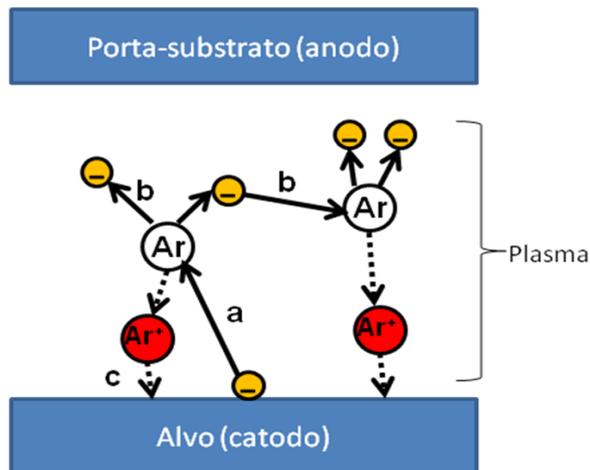


Figura 6 Esquema do processo de ionização do gás, ou seja, formação do plasma. Em (a) observa-se o elétron emitido pelo catodo; (b) ionização do átomo do gás pela colisão do elétron emitido; (c) bombardeamento do íon induzido pela emissão de elétron secundário. Adaptado de Smith (1995, p. 380).

Ao incidirem no catodo, os íons podem sofrer uma variedade de efeitos, como a reflexão do íon incidente, resultante de uma colisão sem energia suficiente para ejetar um átomo do alvo; o soterramento do íon no alvo; a ejeção de átomos do alvo, que é o efeito esperado para o processo de sputtering; entre outros. Estes átomos ejetados podem atravessar o plasma e chegar à superfície do substrato.

Quando os átomos ejetados chegam à superfície do substrato vários fenômenos também podem acontecer. Exemplos são a ejeção de átomos do filme em formação ou do substrato, espalhamento elástico de átomos incidentes, criação de pares de lacunas e interstícios (denominados pares de Frenkel) (Askeland e Phulé, 2003; Callister, 2000; Schakelford, 2010), reflexão do átomo, colisão de substituição, mistura de átomos, implantação de átomos no filme, entre outros.

A Figura 7 esquematiza alguns desses efeitos que ocorrem na superfície do filme durante o processo de formação. Em (a) observa-se o deslocamento de um átomo que produz uma lacuna e um interstício simultaneamente (par de Frenkel). O átomo também pode colidir com o filme e ter energia para produzir somente um interstício no substrato (b). O efeito mostrado em (c) consiste na colisão de um átomo com energia suficiente para ejetar um átomo do filme em formação. Em (d) ocorre um deslocamento de um átomo do substrato para o filme, misturando os

átomos do filme e do substrato. O efeito contrário também pode acontecer, como está exemplificado em (e). Além disso, um átomo pode ser implantado no interior dos átomos do substrato como está em (f).

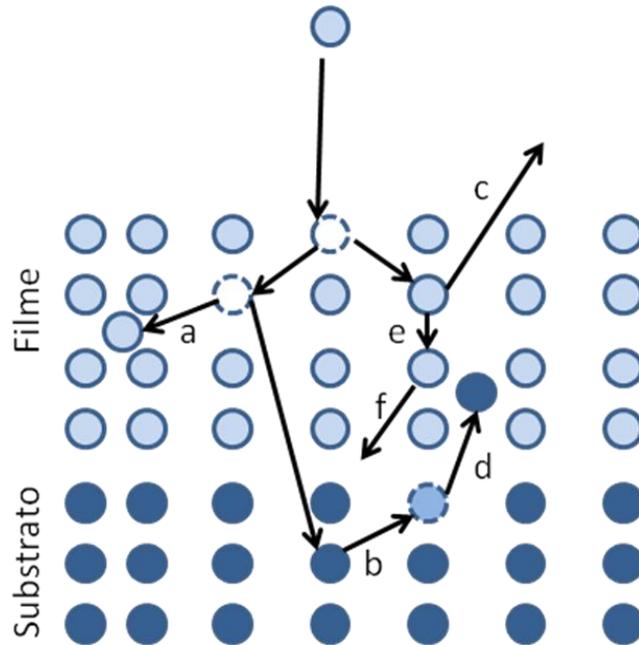


Figura 7 Tipos de efeitos produzidos na chegada de um átomo ejetado do alvo. (a) criação de pares de interstício e lacuna (pares de Frenkel), (b) colisão de substituição, (c) ejeção de átomos do alvo, (d) mistura de átomos do filme e substrato, (e) e (f) implantação de átomos. Adaptado de Smith (1995, p. 411).

Se um gás não inerte é utilizado no processo de sputtering não serão somente os átomos ejetados do alvo que constituirão o filme, mas também os átomos do gás presente na câmara de deposições. Neste caso, nomeia-se o processo como sputtering reativo (Ohring, 1992). A única desvantagem da utilização de um gás não inerte é a contaminação do elemento gasoso na superfície do alvo, modificando a dinâmica de sputtering pela mudança de composição do material do alvo.

Quando se aplicam tensões contínuas nos eletrodos, o processo é chamado de *DC Sputtering*, neste caso, quando se usa semicondutores ou isolantes pode haver efeito significativo de carregamento do alvo. O carregamento do alvo é prejudicial ao processo de deposição de filmes, pois dificulta o acesso de íons ao alvo e para solucionar este problema, aplica-se um campo alternado, geralmente na faixa de rádio frequência (13,56 MHz). Pela assimetria dos eletrodos a descarga

alternada também se torna assimétrica assumindo o alvo novamente o papel de catodo, durante a maior parte do ciclo de tensões. A este processo se dá o nome de *RF sputtering*.

É possível otimizar a técnica do *RF sputtering* introduzindo ímãs permanentes internamente ao catodo, formando assim um campo magnético com forte componente paralela a superfície do substrato. A presença do campo magnético produz um aumento do livre caminho médio dos elétrons do plasma e aumenta o grau de ionização do plasma nas proximidades do alvo, conseqüentemente aumenta a taxa de deposição. Esta técnica é chamada de *RF magnetron sputtering* (Smith, 1995).

A técnica de deposição de filmes finos por sputtering apresenta muitas vantagens: possibilidade de depositar ligas e compostos, utilização de alvos sólidos ou líquidos, deposição simultânea sobre vários tipos de substratos diferentes, incorporação de elementos gasosos, utilização de temperaturas mais baixas, em comparação às utilizadas em MOCVD e MBE.

Neste trabalho optou-se pela técnica de *RF magnetron sputtering* reativo utilizando um alvo de Ga e atmosfera da mistura de gases de N_2 e Ar. Os átomos de Ga ejetados do alvo por bombardeamento iônico reagem com os átomos de N_2 presentes no plasma e na superfície dos substratos, provocando o crescimento dos filmes. Como o gálio possui ponto de fusão em 303 K, o alvo apresentou-se na fase líquida durante os processos de deposição, o que permitiu o uso uniforme resultando em melhor aproveitamento do material, ou seja, evitando a existência de trilhas de corrosões características do *magnetron sputtering* de alvos sólidos.

3.2 Difração de raios X

Como mencionado anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi analisar os planos preferenciais de crescimento dos filmes de GaN em diferentes temperaturas de substrato. Para atingir tal objetivo, utilizou-se uma ferramenta precisa e de grande utilidade na análise da estrutura dos materiais: a difração de raios X (DRX). Esta técnica apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de caracterização estrutural, como microscopia de transmissão de elétrons (MET), pois é relativamente mais simples, não destrutiva e direta.

Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem um comprimento de onda entre 0,1 e 10 Angstroms. Uma vez que as distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios x, é possível utilizar estes feixes para analisar as estruturas cristalinas e propriedades dos materiais.

A estrutura cristalina consiste no agrupamento ordenado de átomos ou moléculas que se repete periodicamente, em três dimensões, por longo alcance. De forma alternativa, a estrutura cristalina também pode ser compreendida como um conjunto de planos cristalográficos separados por uma distância d_{hkl} (os índices h, k e l são os índices de Miller e são utilizados para discriminar as famílias e planos de uma estrutura cristalográfica) (Cullity e Stock, 2001).

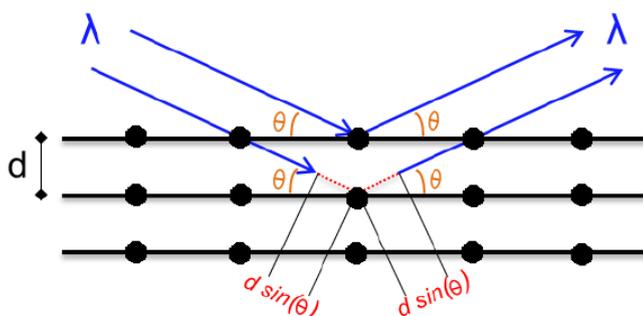


Figura 8 Esquemática do processo de difração de raios X numa estrutura cristalina segundo a lei de Bragg.

A Figura 8 esquematiza o processo de difração de raios X. Um feixe de raios X ao atingir uma estrutura cristalina pode ser espalhado elasticamente, devido ao fato do comprimento de onda de raios X (λ) ser da mesma ordem da distância interplanar (d_{hkl}). A diferença de caminho óptico entre os feixes incidentes, por geometria, é igual a $2d_{hkl}\sin\theta$. Se esta diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda de radiação diz-se que ocorreu uma interferência construtiva. Esta só ocorre quando os parâmetros de comprimento de onda dos raios X incidentes (λ), distância interplanar (d_{hkl}) e ângulo de incidência dos raios X com relação aos planos cristalinos (θ) obedecem a lei de Bragg (Cullity e Stock, 2001):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

onde n é a ordem de difração (um número inteiro conhecido).

Para se obter um difratograma existem alguns métodos, dos quais dois deles são mais usados: método de Bragg Brentano e método de incidência de ângulo rasante.

No método de Bragg Brentano (Θ - 2Θ) utiliza-se um valor fixo de comprimento de onda (λ) e o ângulo de incidência (Θ) e o detecção (2Θ) são variados mantendo a mesma relação entre os dois. No outro método, de incidência de ângulo rasante, o ângulo de incidência (φ) permanece fixo em $1,5^\circ$ com a superfície da amostra e o ângulo de detecção é variado em 2Θ . A Figura 9 esquematiza os dois métodos (a) método de Bragg Brentano; (b) método de incidência rasante. O método de incidência de ângulo rasante resulta em uma menor influência no substrato do difratograma obtido.

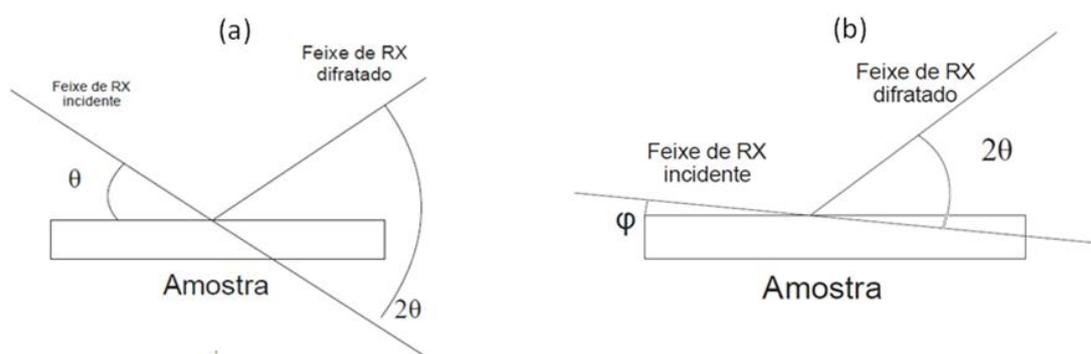


Figura 9 Os dois métodos de difração de raios X mais utilizados: (a) o método de Bragg Brentano e (b) o método de incidência rasante.

As posições e intensidades dos picos obtidos nos difratogramas são muito importantes porque identificam a estrutura e a composição do material. As posições dos picos de difração permitem a obtenção dos ângulos de Bragg, e com os índices de Miller (h, k, l) de cada família de planos cristalográficos e comprimento de onda da radiação utilizada é possível calcular os parâmetros de rede a e c (no caso da célula unitária hexagonal) com auxílio da Lei de Bragg e da equação a seguir:

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + k^2 + kl) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \right]^{-1/2}$$

A fórmula de Scherrer (Cullity e Stock, 2001) estima o tamanho médio dos cristalitos relacionando a largura à meia altura do pico de difração com o tamanho médio dos grãos do cristalito. A fórmula de Scherrer é descrita a seguir:

$$L = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta}$$

onde L é o tamanho médio dos cristalitos, B a largura a meia altura do pico de difração, θ o ângulo de Bragg, λ o comprimento de onda da radiação utilizada e a constante 0,9 é usada como uma aproximação do cristalito a uma forma esférica para efeito de cálculo.

3.3 Transmitância no UV-Vis-NIR

A espectrofotometria na região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) utiliza a radiação eletromagnética na faixa de 190 e 1100 nm. Esta técnica permite analisar a transmissão da radiação em função do comprimento de onda, e posteriormente avaliar alguns parâmetros óticos dos filmes. Quando submetida a essa radiação o material do composto, se possuir energia de *gap* menor que a energia do fóton incidente, pode sofrer transições eletrônicas. Esta transição consiste na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução através da absorção do fóton incidente.

Ao realizar uma medida de transmissão, a região que absorve os fótons incidentes corresponde a uma intensidade de feixe transmitido que se aproxima de zero, que corresponde à borda de absorção do material. Entretanto, se a energia do fóton incidente for menor que a energia do *gap*, o feixe atravessará a amostra sem promover nenhuma excitação, resultando em uma intensidade próxima à intensidade do feixe incidente (Heavens, 1991).

Nas medidas de transmitância em filmes finos é observado o fenômeno de interferência na região em que o filme é praticamente transparente (Cisneros, 2001). A interferência acontece devido as várias reflexões do feixe nas interfaces do filme com o substrato e do filme e o ar. Desse modo, cada raio que emerge da amostra pode ter vários caminhos óticos. A Figura 10 esquematiza alguns desses

possíveis caminhos: transmissão (quando o feixe atravessa a amostra toda) e reflexão (quando o feixe é refletido).

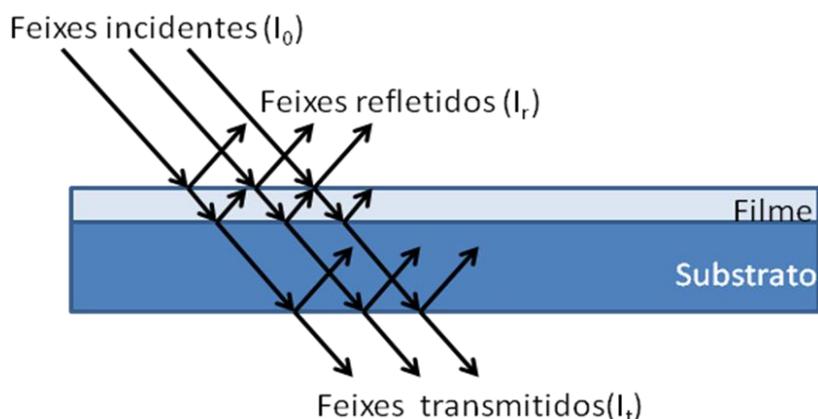


Figura 10 Esquema do processo de transmissão e reflexão numa interface dupla. Durante a medida o feixe geralmente é normal à superfície. A representação oblíqua dos feixes foi utilizada para facilitar a visualização.

Quando os feixes transmitidos se combinam de forma construtiva provocam um máximo de intensidade e quando se combinam de forma destrutiva (180°) provocam uma intensidade mínima. Essas interferências, construtivas e destrutivas, levam a obtenção das chamadas franjas de interferências. Interferências estas que dependem do comprimento de onda do feixe incidente, do índice de refração do filme, da espessura do filme e da relação n/n_s (índice de refração do filme dividido pelo índice de refração do substrato).

A espectrofotometria utiliza a região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo sendo chamada de feixe duplo. Neste tipo de aparato o feixe emitido pelas lâmpadas é encaminhado por espelhos a um conjunto de filtros e em seguida a um monocromador e depois de monocromatizado, o feixe é dividido em dois através de um *chopper*. Um dos feixes é encaminhado para amostra (I_t) e outro é utilizado como um feixe de referência (I_0). Dessa forma é possível medir a relação entre a intensidade de feixe transmitido pela intensidade incidente ($T = I_t/I_0$), ou seja, é possível medir a transmitância do filme.

Nos espectros de transmitância é possível obter os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferências e determinar os valores de índice de refração, espessura do filme e os valores do coeficiente de absorção em cada um dos pontos usando cálculos iterativos (Cisneros, 2001).

3.4 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia Infravermelho utiliza a região infravermelha do espectro eletromagnético e tem como objetivo analisar a interação dessa radiação com a matéria através das vibrações dos átomos de uma molécula. A técnica tem capacidade para identificar e quantificar materiais (Stuart, et al., 1998). A obtenção de um espectro infravermelho se dá pela passagem da radiação infravermelha através da amostra e pela determinação da fração da radiação incidente absorvida.

A espectroscopia infravermelho ocorre pela interação das vibrações dos átomos das moléculas, ou seja, quando há variação no momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional. Nessas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando espectros de absorção (Stuart, et al., 1998). Em outras palavras, a radiação eletromagnética infravermelha incidente é absorvida quando a frequência de vibração dos átomos da molécula entra em ressonância com a frequência da radiação incidente.

As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformação axial e deformação angular, podendo estar no plano ou fora dele. Além disso, elas podem ser simétricas ou assimétricas (Stuart, et al., 1998).

Após a realização da medida obtém-se o espectro infravermelho. Nele observam-se picos de absorção que correspondem às frequências das ligações químicas dos átomos que constituem o material. Cada material possui seus picos característicos sendo que dois compostos não possuem o mesmo espectro infravermelho. Outra aplicação importante é a análise quantitativa do material. A intensidade do pico de absorção é proporcional a concentração do componente que absorveu essa banda. Esta característica faz com que a espectroscopia na região do infravermelho tenha extensa aplicação na identificação e quantificação de compostos.

A técnica de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier é baseada na interferência da radiação entre dois feixes e para isto, utiliza-se um interferômetro, que produz um único tipo de sinal com todas as frequências do infravermelho. No interferômetro há um divisor de feixes (*beamsplitter*) que divide igualmente o feixe incidente em 50% do original. Um dos feixes (feixe A) segue em direção a um espelho fixo, que reflete e volta para o *beamsplitter*. O outro feixe

(feixe B) segue em direção a um espelho móvel, que também reflete de volta para a fonte e parte para o detector. Dessa forma, um feixe possui um comprimento de onda fixo e o outro possui um caminho óptico que varia com a movimentação do espelho. Se a posição do espelho movel é tal que o feixe B percorreu a mesma distância que o feixe A antes de chegar no detector, então os dois feixes estarão em fase. Se os feixes chegarem em fases opostas, eles se cancelarão um ao outro. O sinal resultante do interferograma é o resultado dessas interferências desses dois feixes, que chegam ora em fase, ora não. Neste sinal está toda a informação fornecida pelo espectrômetro, mas ele não é identificado imediatamente, é necessário decodificá-lo, convertendo o espectro e relacioná-lo com as respectivas frequências, através da Transformada de Fourier.

3.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (em inglês, *Atomic Force Microcopy*, AFM) utiliza as forças de interação entre uma sonda (ponteira) e a amostra para permitir a obtenção de informações topográficas em resolução atômica e traçar o mapa de sua superfície. O princípio fundamental do microscópio de força atômica é a medida das deflexões de um suporte ligado a uma sonda em cuja extremidade está livre para se movimentar. As deflexões são causadas pelas forças de interação entre a sonda e a amostra. A ponteira varre toda a amostra e a distância mantida entre a sonda e a amostra forma a imagem superficial. Em outras palavras, quando a sonda se aproxima da superfície da amostra é atraída por forças microscópicas como força de van der Waals, forças magnéticas e forças Coulombianas.

Existem dois modos de fazer as imagens: o modo de contato e o modo não contato. Estes dependem das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho opera no modo não-contato, as forças de interação são atrativas e no modo de contato as forças são repulsivas, onde a alavanca se afasta da amostra. A Figura 11 esquematiza esses dois modos de operação.



Figura 11 Esquematização do modo de operação não-contato e contato do microscópio de força atômica.

O princípio de funcionamento que o microscópio de força atômica utiliza consiste na interação de forças microscópicas. A Figura 12 mostra o comportamento das forças que agem entre a ponteira e a amostra em função da distância que as separa. Acima da força nula as forças são consideradas repulsivas e a área abaixo as forças são consideradas atrativas.

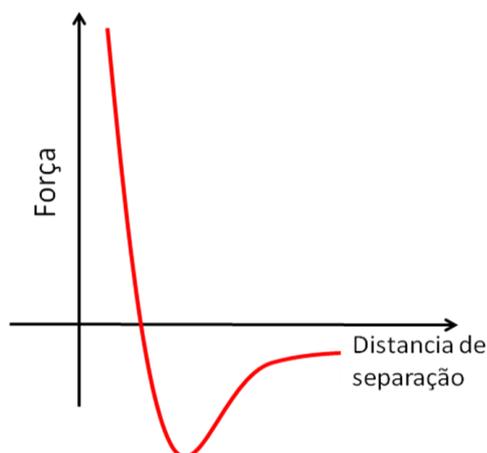


Figura 12 Força entre a ponteira e a amostra em função da distância de separação entre elas.

À medida que a ponteira se aproxima da amostra é atraída pela superfície através das forças atrativas de van der Waals (Askeland e Phulé, 2008; Schakelford, 2010) e a atração aumenta até que, quando a ponteira se aproxima muito da amostra, os átomos delas ficam tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Então esta interação de repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força é anulada quando a

distância entre os átomos da ponteira e da amostra é da ordem de alguns angstroms.

A Figura 13 esquematiza o interior do microscópio de força atômica. O equipamento possui uma ponta fina e sensível, que está presa a uma alavanca e sobre este é colocado um feixe de laser e um fotodetector com o propósito de medir a deflexão do laser conforme a varredura da ponteira. O fotodetector detecta a deflexão do laser e tal informação é transmitida a um computador, que fornece a imagem da superfície da amostra. O movimento de varredura da ponteira, nas direções x , y e z , é governado por um *scanner* e é feito por um material piezoelétrico, que tem a característica de se contrair ou expandir de acordo com a voltagem aplicada. Estes movimentos de contração e expansão fazem com que a ponteira percorra toda a amostra.

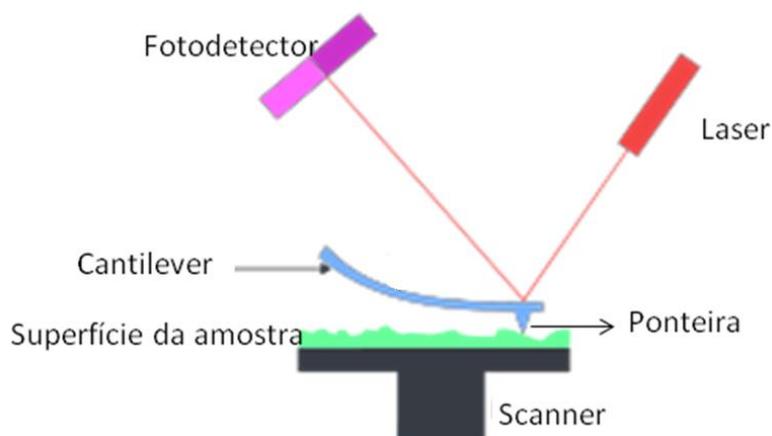


Figura 13 Esquema do microscópio sob ponto de vista do processo de obtenção da amostra.

3.6 Espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS, em inglês, Rutherford Backscattering Spectrometry) pertence a um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos denominados de métodos de análises de materiais por feixe iônico (Ion Beam Analysis) que consistem na utilização de feixes de íons

monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV, permitindo identificar e quantificar elementos químicos (Feldman e Mayer, 1986; Tabacniks, 2012).

A técnica de RBS é baseada na incidência e detecção de um feixe de partículas alfa (He^{2+}) em uma amostra. Após as partículas do feixe incidente colidirem com os átomos da amostra, mede-se a energia das partículas do feixe que foram retro-espalhadas. A Figura 14 esquematiza o processo de espalhamento das partículas. O ângulo chamado de Θ consiste no ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe retroespalhado pela partícula incidente, já o ângulo Ω é o ângulo formado pelo feixe retroespalhado no detector.

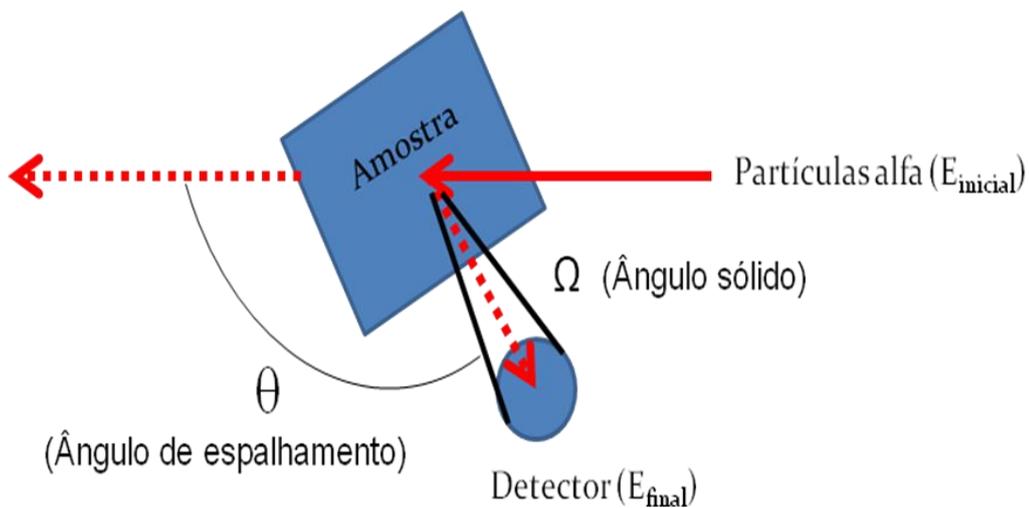


Figura 14 Processo de espalhamento das partículas.

Esta colisão entre o átomo da amostra e o feixe de partículas alfa pode ser descrita como uma colisão elástica, onde há conservação de energia e momento linear (Feldman e Mayer, 1986). Considerando o índice 1 para a partícula alfa incidente e índice 2 para a partícula do alvo, é possível escrever para a energia cinética e momento linear, respectivamente:

$$\frac{1}{2}M_1v^2 = \frac{1}{2}M_1v_1^2 + \frac{1}{2}M_2v_2^2$$

$$M_1v = M_1v_1 \cos(\theta) + M_2v_2 \cos(\phi)$$

$$0 = M_1v_1 \text{sen}(\theta) - M_2v_2 \text{sen}(\phi)$$

onde ϕ é o ângulo formado pelo desvio de trajetória da partícula do alvo.

Eliminando ϕ e v_2 obtém-se:

$$\frac{v_1}{v} = [\pm(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta] / (M_2 + M_1)$$

e conseqüentemente:

$$\frac{E_1}{E_0} = K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2$$

Se houver transferência de energia máxima, ou seja, se θ for igual a 180° , então:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right]^2$$

Portanto, pode-se dizer que a razão entre as energias incidente e retroespalhada depende basicamente das massas das partículas incidentes e das massas dos átomos do alvo. (Chu, et al, 1978; Feldman e Mayer, 1986; Tabacniks, 2011).

Dessa forma, a técnica permite identificar a massa do alvo e conseqüentemente o elemento químico constituinte do alvo.

A técnica de RBS não somente identifica o elemento do alvo. Conhecendo o número de partículas detectadas, o número total de partículas incidentes e o ângulo sólido é possível fazer uma estimativa da densidade de átomos/cm².

$$\left(\begin{array}{c} \text{número de partículas} \\ \text{detectadas} \end{array} \right) = \sigma \Omega \left(\begin{array}{c} \text{número total de} \\ \text{partículas incidentes} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \text{número de átomos} \\ \text{por cm}^2 \text{ na amostra} \end{array} \right)$$

onde σ é chamado de seção de choque de espalhamento. Esta unidade é proporcional a razão do número de partículas espalhadas dentro do ângulo Ω pelo número total de partículas incidentes.

O espectro de RBS obtido consiste de, no eixo das ordenadas, a contagem das partículas detectadas e no eixo das abscissas, a energia dada em MeV. O aparecimento de picos ocorre devido à transferência de energia e momento linear durante a colisão, então átomos do alvo com massa maior geram picos em energias maiores e picos referentes a elementos mais leves aparecem em energias menores. Em outras palavras, transferência de energia e momento da partícula alfa para os átomos do material alvo é maior quando massa do alvo é menor, e conseqüentemente a partícula alfa perde menos energia e momento ao se chocar com um átomo de massa grande do que com um átomo de massa pequena.

Dessa forma, no caso de filmes finos suportados por substratos é importante que a massa dos elementos constituintes do substrato preferencialmente menor que a massa dos elementos constituintes do filme. Isto faz com que os picos de espalhamento do filme não se sobreponham aos picos de espalhamento do substrato, permitindo que interpretação de um espectro de RBS seja mais clara.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Preparação dos filmes

Os filmes finos de GaN utilizados neste trabalho foram depositados pela técnica de RF magnetron sputtering reativo. O sistema utilizado para a deposição dos filmes por essa técnica foi projetado e construído no Laboratório de Filmes Semicondutores, na UNESP/Bauru.

A Figura 15 mostra a foto do sistema e a Figura 16 o esquematiza. O sistema possui porta-alvo, uma bomba de vácuo mecânica, uma bomba de vácuo turbo-molecular, controlador de pressão, controlador de fluxo de gases, gerador de radio-frequência (RF), casador de impedância comerciais e câmara construída em aço inox, com vedação do tipo *conflat*, permitindo atingir pressões em até 1×10^{-8} Torr. É importante ressaltar que o sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total da câmara e potência de radio-frequência. Além disso, o sistema possui acoplado uma *glove box*, um analisador de gases residuais e um sistema de aquecimento dos substratos.

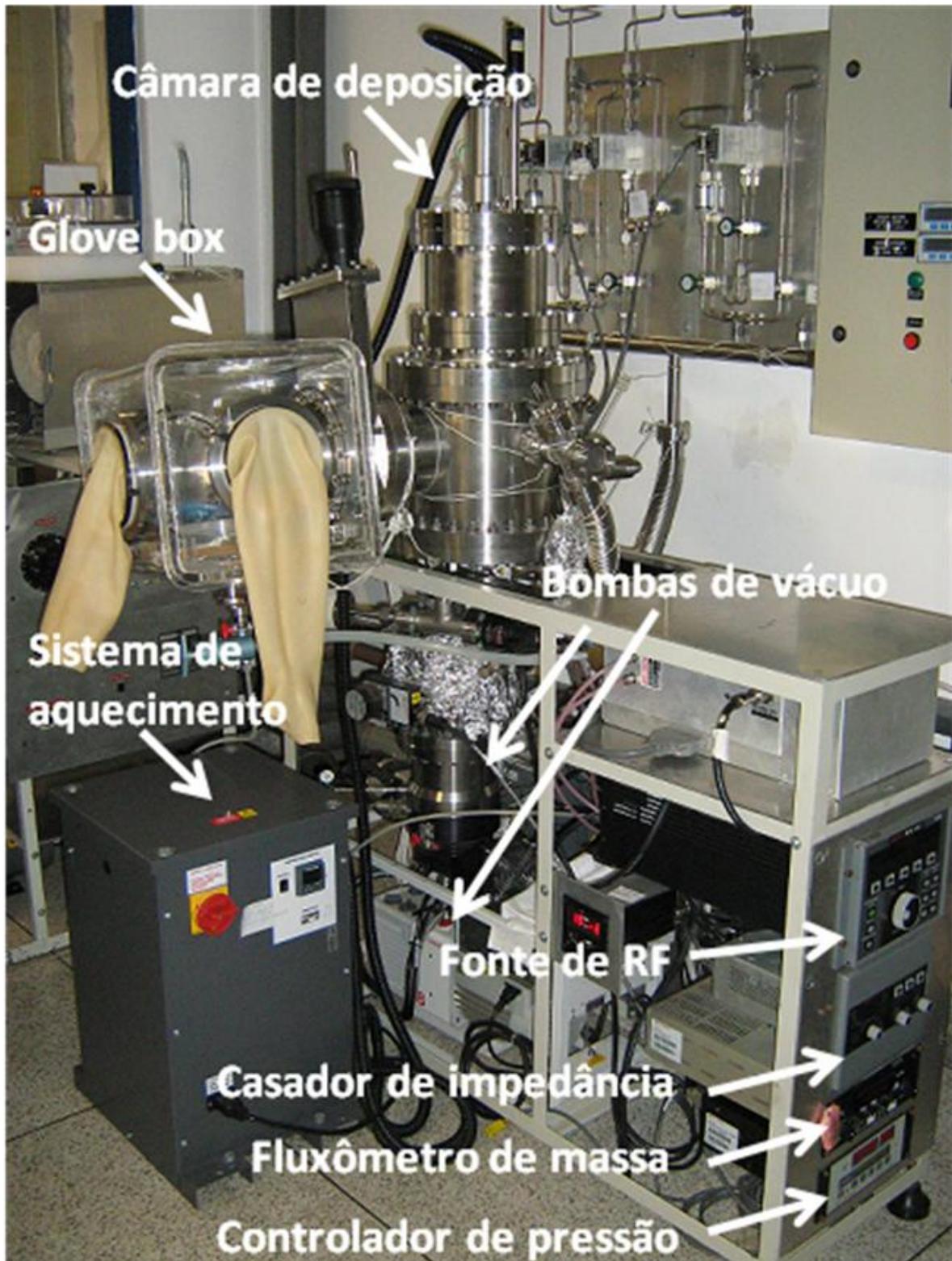


Figura 15 Foto do sistema de sputtering utilizado para deposição dos filmes finos de GaN. A figura ilustra algumas partes principais do sistema de deposição.

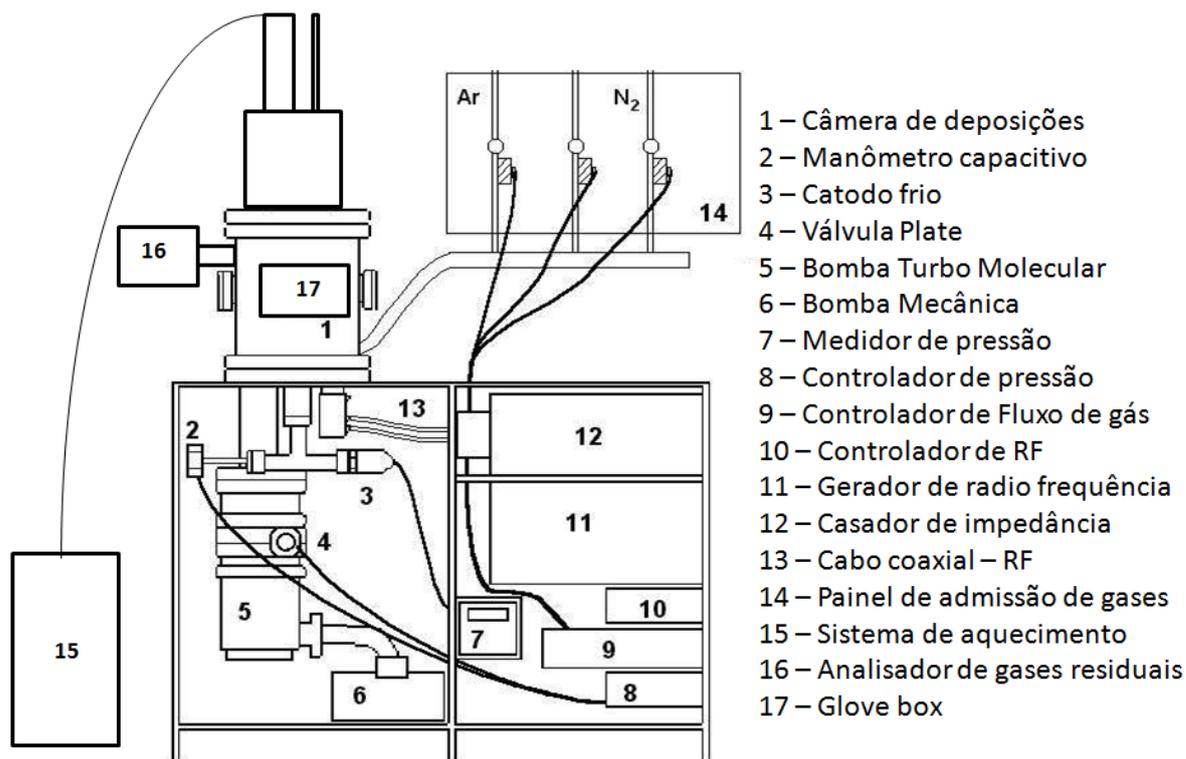


Figura 16 Esquema do sistema de RF magnetron sputtering reativo.

A Figura 17 esquematiza o interior da câmara de deposições, que foi construída exclusivamente para o sistema. Ela é cilíndrica, com diâmetro de 350 mm e porta-alvo de diâmetro de 100 mm. Como pode-se visualizar, a geometria é planar, ou seja, o alvo e o substrato são paralelos. Acima do porta-substratos há resistores de aquecimento e um termopar, que são responsáveis pelas variadas temperaturas de substrato, fundamentais neste trabalho.

Merece destaque também, o shutter, item 4 da Figura 17. Este componente do sistema consta de um anteparo localizado entre o alvo e o porta-substrato. Como o shutter é móvel, ele tem a função de determinar a duração em que os substratos são expostos ao plasma.

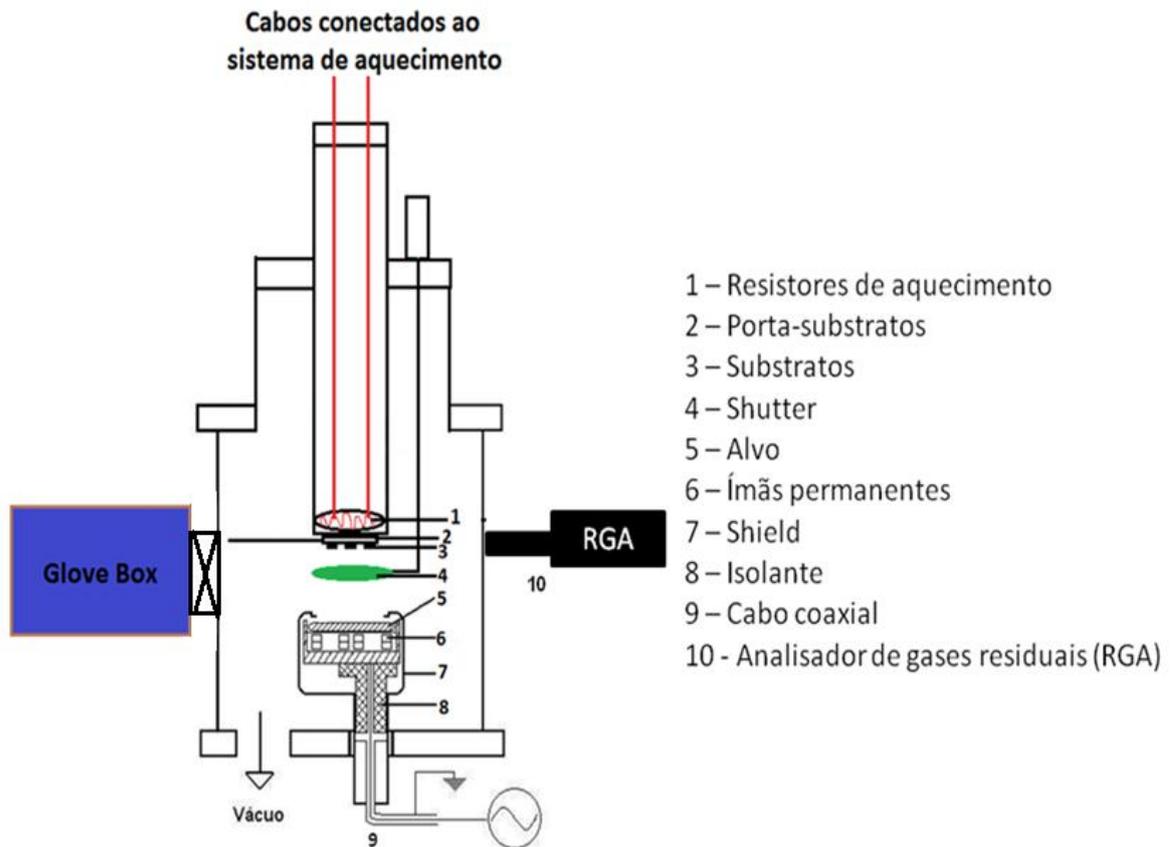


Figura 17 Desenho esquemático do interior da câmara de deposição do sistema RF-Magnetron Sputtering utilizado na deposição das amostras de GaN.

O alvo utilizado foi de gálio (Ga) metálico com 99,99999% de pureza. Os gases utilizados para formação do plasma e obtenção dos filmes de GaN foram os gases de argônio (Ar) e nitrogênio, ambos em porcentagens iguais, como será detalhado posteriormente.

4.2 Limpeza dos substratos e do sistema

Um dos objetivos deste trabalho foi analisar de que maneira o substrato afeta o crescimento do filme sob mesmas condições de deposição. Portanto, qualquer possível contaminante, ou seja, qualquer outro material que esteja presente sobre a superfície do substrato pode interferir nas características do filme

tornando necessária uma atenção especial à limpeza dos substratos antes de cada deposição.

Os substratos utilizados foram os de sílica amorfa (SiO_2), safira (Al_2O_3) orientada no plano *a* (11 $\bar{2}$ 0) e safira orientado no plano *c* (0001). Para todos estes substratos, o procedimento de limpeza foi o mesmo e será descrito a seguir.

Primeiramente os substratos foram colocados em um béquer, em ultra-som por cerca de 10 minutos, com água deionizada e detergente especial para lavagem de substratos (EXTRAN MA 02 Neutro, da marca Merck). Depois, os substratos foram “enxaguados” em água deionizada. Depois disso, os substratos foram novamente colocados em um béquer, em ultra-som por cerca de 10 minutos, porém desta vez, imersos em álcool isopropílico (Impex). Após este procedimento, os substratos foram imersos em acetona de alta pureza (marca Merck), levados em ultra-som e aquecidos por 10 minutos. O último procedimento consistiu na imersão em álcool isopropílico novamente, mas desta vez com alto grau de pureza (Merck), por mais 10 minutos e ultra-som. Finalmente, os substratos foram secos com auxílio de um jato de gás de Ar.

Toda a limpeza dos substratos foi feita com o intuito de diminuir a quantidade de impurezas durante a deposição. Porém, não são somente os substratos que podem levar impurezas pra dentro da câmara de deposição, muitas impurezas podem ser adicionadas ao abrir a câmara para introduzir os substratos e para solucionar este problema, foi acoplada à entrada da câmara de deposição, uma *glove Box*. Ela teve uma importância muito grande no sistema, pois permitiu que este não fosse contaminado com impurezas provenientes do ar. Então, após serem devidamente limpos, os substratos foram introduzidos na *glove Box* e fechados lá dentro. São realizadas cerca de três a cinco purgas (entrada de gás argônio e saída do ar presente na *glove Box*) antes da abertura da câmara de deposição. Assim, é possível evitar a contaminação da câmara ao abri-la para introdução e retirada dos substratos.

Além disso, é importante ressaltar que o laboratório onde se encontra o sistema de sputtering recebe limpeza especial e é mantido refrigerado, em cerca de 17°C.

4.3 Procedimentos de deposição

Após a limpeza dos substratos estes foram colocados no porta-substratos e somente depois introduzidos na câmara de deposição. Para cada deposição, foram utilizados quatro substratos: dois de sílica (SiO_2) (a e b), um de safira (Al_2O_3) no plano-c (c) e outro safira (Al_2O_3) no plano a (d). A posição dos substratos foi mantida em todas as deposições com o intuito de permitir comparações futuras. A Figura 18 mostra a posição dos quatro substratos no porta-substratos.

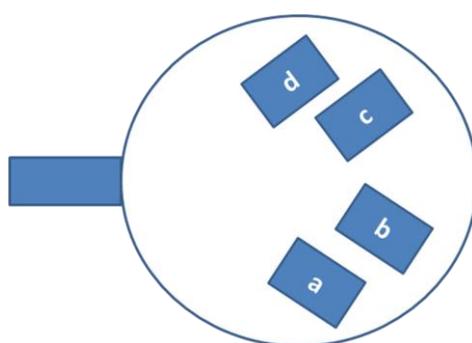


Figura 18 Esquematização do porta-substratos com visão a partir do alvo. Os substratos codificados são a) sílica, b) sílica, c) safira-c e d) safira-a.

Após a introdução do porta-substratos, já com os substratos devidamente limpos, é necessário que o sistema permaneça aquecido e em vácuo antes de cada deposição, para degaseificação de moléculas indesejáveis que se encontram nas paredes da câmara de deposição. Então, o sistema permanecia cerca de 18 horas em vácuo, com aquecedor interno, na temperatura de 400°C e fitas de aquecimento externo a 80°C . Após isto, o porta-amostras era levado a uma temperatura de 800°C por duas horas antes do início da deposição. Somente após este procedimento, a temperatura desejada para cada deposição era programada.

Para certificação de que o sistema se encontrava pronto para deposição, foram realizadas medidas de análises de gases residuais, com auxílio do Analisador de Gases Residuais (em inglês, *Residual Gas Analyser*, RGA) da marca Accu Quad, Kurt J. Lesker. Este analisador consiste num espectrômetro de massa que determina as pressões parciais dos gases contidos dentro da câmara de deposição. As medidas eram realizadas antes e após cada deposição. A Figura 19

mostra um exemplo dessas análises, correspondente à amostra SP500a/SiO, depositada na temperatura de 500°C. É possível perceber que há em maior quantidade água e hidrogênio como contaminantes dentro da câmara de deposição. Em todas as deposições, sem exceção, a água se apresentou como principal contaminante.

A Figura 20 relaciona a pressão exercida pela água antes e após cada deposição, com a temperatura de deposição. Observa-se, nos pontos abertos, a porcentagem de água no início de cada deposição e nos pontos cheios, no final da deposição. A porcentagem final é sempre maior no final da deposição do que no início devido à degaseificação das moléculas de água presas nas paredes do interior da câmara de deposição. Nota-se também, que a pressão referente à água aumenta com o aumento da temperatura, pois o aumento da temperatura promove a degaseificação das moléculas de água adsorvidas nas paredes da câmara de deposição.

Observa-se também que a pressão exercida pela água na temperatura de 1000°C é muito maior que as demais devido ao aquecimento do sistema. Esta deposição foi a única que o sistema foi levado a 1000°C, o que promoveu a degaseificação de moléculas de água que não desorviam em 800°C.

Estas análises permitiram prever a presença de contaminantes nas amostras.

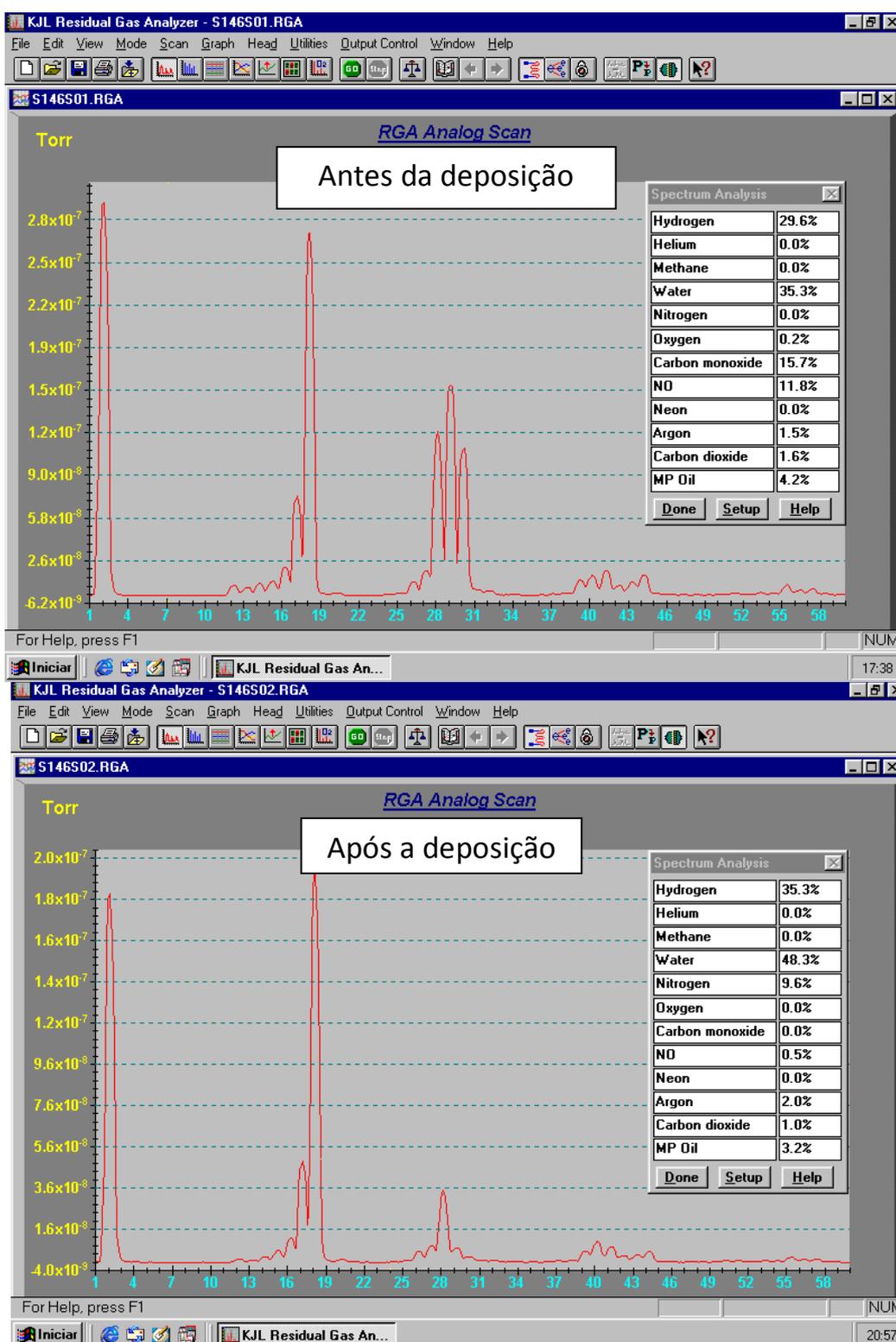


Figura 19 Exemplo de análise de RGA realizada com o sistema aquecido a 500°C antes e após a deposição. Os principais contaminantes acusados são a água e hidrogênio.

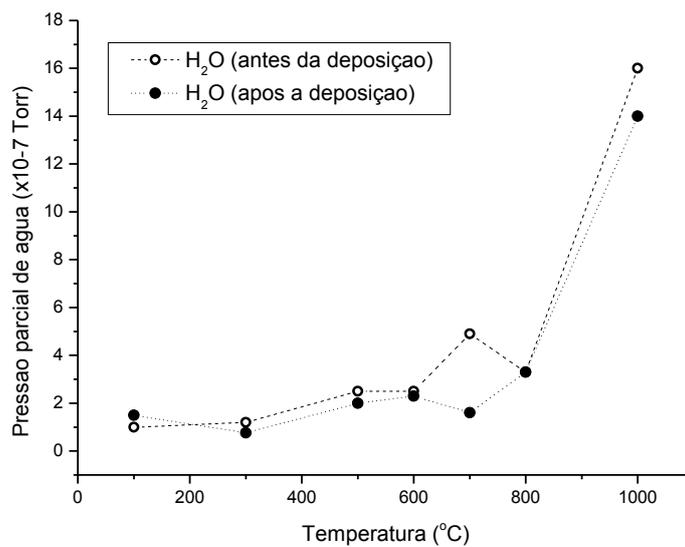


Figura 20 Pressão residual da água contaminante no sistema de deposições, em relação a temperatura de deposição, medida com analisador de gases residuais, antes e após as deposições.

4.4 Parâmetros de deposição

Como um dos principais objetivos do trabalho foi analisar as consequências da mudança de temperatura de substrato durante a deposição, somente este parâmetro foi variado. As temperaturas de substratos foram de 100, 300, 500, 600, 700, 800 e 1000°C. Para todas estas temperaturas, os outros parâmetros, mostrados na Tabela 1, foram mantidos constantes.

Tabela 1 Parâmetros de deposição.

Parâmetros de deposição	
Distância porta-substratos/alvo	50 mm
Tamanho do alvo (diâmetro)	100 mm
Velocidade de bombeamento	300 L/s
Pressão parcial	0,015 Torr
Fluxo de gás de Ar	10 sccm
Fluxo de gás de N ₂	10 sccm
Potência RF	45 W
Tempo de deposição	180 min.

Como citado anteriormente, em cada deposição, foram utilizados quatro substratos: dois de sílica (a e b), um de safira-c (0001) (c) e outro de safira-a (11 $\bar{2}$ 0) (d).

A Figura 21 mostra os critérios de nomenclatura das amostras: à esquerda, após o prefixo “SP”, o número corresponde ao valor da temperatura de deposição, a letra corresponde a posição da amostra no porta-substratos e o último prefixo corresponde ao tipo de substrato utilizado. A Tabela 2 mostra os nomes dados às amostras e suas respectivas temperaturas de deposição. É importante ressaltar que a única diferença entre as amostras depositadas em substrato de sílica, em cada grupo de temperatura, consiste na posição em que se encontravam no porta-substratos.

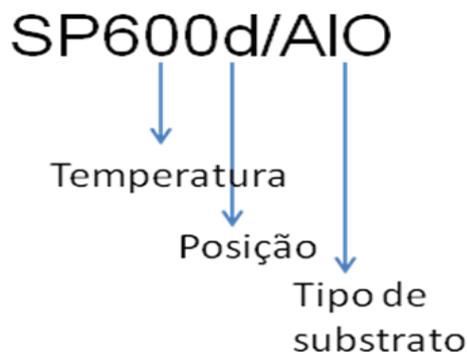


Figura 21 Esquematização do critério de nomenclatura das amostras.

Tabela 2 Relação entre o nome das amostras e suas respectivas temperaturas de deposição.

Nome da amostra	Temperatura (°C)	Substrato	Orientação (plano)
SP600a/SiO	600	SiO ₂	amorfo
SP600b/SiO	600	SiO ₂	amorfo
SP600c/AIO	600	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP600d/AIO	600	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP300a/SiO	300	SiO ₂	amorfo
SP300b/SiO	300	SiO ₂	amorfo
SP300c/AIO	300	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP300d/AIO	300	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP700a/SiO	700	SiO ₂	amorfo
SP700b/SiO	700	SiO ₂	amorfo
SP700c/AIO	700	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP700d/AIO	700	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP500a/SiO	500	SiO ₂	amorfo
SP500b/SiO	500	SiO ₂	amorfo
SP500c/AIO	500	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP500d/AIO	500	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP100a/SiO	100	SiO ₂	amorfo
SP100b/SiO	100	SiO ₂	amorfo
SP100c/AIO	100	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP100d/AIO	100	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP800a/SiO	800	SiO ₂	amorfo
SP800b/SiO	800	SiO ₂	amorfo
SP800c/AIO	800	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP800d/AIO	800	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)
SP1000a/SiO	1000	SiO ₂	amorfo
SP1000b/SiO	1000	SiO ₂	amorfo
SP1000c/AIO	1000	Al ₂ O ₃	c (0001)
SP1000d/AIO	1000	Al ₂ O ₃	a (11 $\bar{2}$ 0)

4. 5 Caracterização das amostras

Os filmes obtidos foram caracterizados estruturalmente pela técnica de difração de raios X (DRX), medidas de microscopia de força atômica (MFA) e espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS). Medidas de transmitância no espectro do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis–NIR) e medidas de transmitância na região do infravermelho foram responsáveis pela caracterização óptica das amostras. A partir das medidas de caracterização óptica foi possível, através de cálculos, obter a espessura e valor da energia de *bandgap* das amostras, existência de contaminantes e, além disso, ter uma possível idéia de como se comporta o crescimento dos filmes de GaN em diferentes substratos e temperaturas de deposição.

4.5.1 Medidas de Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro Rigaku, modelo Ultima 2000+ do Laboratório de Multiusuários do Departamento de Física da UNESP/Bauru. A incidência de ângulo rasante foi utilizada, pois os filmes são relativamente finos em relação a profundidade de penetração do raio X da amostra (Cullity, 2001). A radiação utilizada foi de CuK_α com comprimento de onda de 1,54056 Å e a configuração de detecção foi de Θ - 2Θ , com incidência fixa a $1,5^\circ$, intervalo de detecção entre 15 e 70° , com passo de $0,01^\circ$ e velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado, conforme descrito na seção 3.2.

Os difratogramas de raios X foram de grande importância no trabalho, pois com eles foi possível observar os planos de crescimento em substratos diferentes e em temperaturas de deposição variadas, além de comparar os difratogramas obtidos com os padrões da literatura para determinar a estrutura e textura dos filmes.

4.5.2 Medidas de Microscopia de Força atômica

As imagens foram realizadas no microscópio de força atômica (MFA) da marca Park Systems, modelo XE-100, na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, campus de Sorocaba - São Paulo. A ponteira utilizada foi de silício, com 10 nm de raio nominal, modo não contato, frequência de ressonância em torno de 300 kHz, varredura de uma a duas linhas por segundo, 512 por 512 pontos, área de imagem de 1, 2, 5 e 9 $\mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$, sendo que as imagens julgadas melhores e utilizadas neste trabalho são as de 2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$.

4.5.3 Espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS)

As medidas de espectrometria de espalhamento Rutherford (RBS) foram realizadas no acelerador eletrostático tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH, no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos, do Instituto de Física da USP. A Figura 22 mostra o acelerador. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Condições experimentais utilizadas nas medidas de RBS. O ângulo de espalhamento e ângulo sólido podem ser observados na Figura 14.

Parâmetros do feixe	Valor	Parâmetros do detector	Valor
Feixe	Partículas alfa (He^{2+})	V_{Bias}	30 V
Energia incidente	2,2 MeV	Ganho	13,37
Ângulo de espalhamento	173°	Ângulo detecção	10°
Tensão	-14 kV	Ângulo sólido	1,42 msr
Probe	6 kV	keV/canal	5,17
Colimador	1 kV	Offset	70 keV

Os filmes analisados por esta técnica foram os filmes de GaN depositados por sputtering reativo, em temperaturas de deposição que variaram de 100 a 1000°C e em substratos cristalinos de Al_2O_3 e amorfos de SiO_2 . Após a realização das medidas, os dados foram analisados utilizando rotina computacional que simula curvas de espalhamento. Estas, dependendo dos parâmetros que fornecidos, podem se aproximar das curvas experimentais. Na presente análise foi

utilizado o software SIMNRA (Mayer, 2002). A simulação é feita através da inserção de parâmetros no software como: elementos químicos presentes no substrato, elementos químicos presentes no filme, concentração dos elementos, número de átomos por centímetro quadrado, rugosidade, entre outros. Assim, a mudança dos parâmetros produz modificações na curva simulada, até que se obtenha uma curva que se aproxime do espectro experimental.



Figura 22 Acelerador do Laboratório de Análises de Materiais por Feixe Iônicos da USP.

4.5.4 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

As medidas de transmitância na faixa do espectro ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram realizadas no espectrofotômetro UV Mini 1240 – UV-Vis Spectrophotometers, da marca Shimadzu, do Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da UNESP/Bauru. As medidas foram realizadas na faixa de 190 a 1100 nm em todas as amostras e em temperatura ambiente.

Um porta-amostras específico foi confeccionado para as dimensões dos filmes, o que garantia a fixação da amostra e a reprodutibilidade da medida.

Como mencionado na seção 3.3, obtém-se como resultado da medida, as múltiplas franjas de interferência que a radiação incidente sofreu ao atravessar a amostra. Com auxílio de uma rotina computacional baseada no modelo de Cisneros (Cisneros, 1998), calculou-se a espessura e o valor de energia de *bandgap* das amostras.

4.5.5 Medidas de Transmitância no Infravermelho por Transformada de Fourier

As medidas de transmitância na região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier da marca Bruker, modelo Vertex-70, no modo de transmissão, para as amostras depositadas em substrato de sílica. A faixa do espectro medido compreende o intervalo de 400 a 5000 cm^{-1} (que corresponde a energias de 0,05 a 0,50 eV), onde foi possível observar picos de absorção que foram identificados com auxílio de cálculos matemáticos de modos vibracionais, além de compará-los com a literatura.

Os cálculos dos modos vibracionais foram realizados pelo professor Francisco Carlos Lavarda do LFCT – UNESP/Bauru baseados no programa GAMESS. De acordo com os autores destas simulações, o procedimento teórico para a obtenção da estrutura da nanopartícula se inicia a partir de uma estrutura inicial que é feita empregando-se um programa de computador que foi desenvolvido para tal. Ele cria as coordenadas cartesianas para um pedaço de cristal nas dimensões desejadas para a estrutura cristalina do GaN do tipo wurtzita (Petkov, et al., 2005) com as constantes de rede $a = 3.190 \text{ \AA}$ e $c = 5.189 \text{ \AA}$. Uma vez que acredita-se que na vizinhança do átomo central de uma nanopartícula de $\text{Ga}_{19}\text{N}_{20}\text{H}_{40}$, é de se esperar que as propriedades eletrônicas e vibracionais sejam similares àquelas encontradas em estruturas maiores ou cristais. A partir deste “bloco” de cristal é possível definir a forma final do agregado de GaN: uma esfera, um paralelepípedo, um cilindro, um tubo, um fio, etc. Em seguida é feita a passivação do agregado, adicionando-se átomos de hidrogênio de tal modo que todos os átomos de Ga/N tenham coordenação 4.

No caso particular da nanopartícula $\text{Ga}_{19}\text{N}_{20}\text{H}_{40}$, depois da escolha de um átomo de Ga como sendo o centro do agregado, fixou-se um raio a partir do qual se eliminou os átomos de Ga/N restantes e a seguir se produziu a passivação. A maior distância entre dois átomos do agregado de GaN:H assim produzido é de aproximadamente 1,1 nm. Os átomos de Ga/N estão distribuídos em quatro camadas ao redor do átomo central: oito estão ligados a quatro átomos de Ga/N, vinte e dois e nove estão ligados a três e dois átomos de Ga/N, respectivamente. Esta estrutura inicial, para ficar com uma configuração geométrica mais próxima da real, é otimizada com o método semiempírico Parametric Method 6 (PM6) no pacote Mopac2009. A estrutura resultante então é completamente otimizada com o uso do método Density Functional Theory (DFT) (Parr, et al., 1989), de qualidade *ab initio*, com orbitais não-restritos, empregando-se o funcional híbrido B3LYP (Stephens, et al., 1994) e o conjunto de funções de base do tipo *effective core potential* (ECP) LANL2DZ-ECP (Hay e Wadt, 1985). Estes cálculos são realizados com o emprego do pacote GAMESS (Schmidth, et al., 1993).

Esta sequência de cálculos é necessária, pois a otimização da estrutura inicial, baseada em um pedaço de cristal, com um método *ab initio* seria demasiado caro do ponto de vista computacional. O pacote GAMESS nos permite calcular os modos vibracionais do sistema, assim como obter as simulações para os espectros de infravermelho e deslocamento Raman. Para o modelo teórico DFT/B3LYP/LANL2DZ-ECP, o fator de escala apurado para a correção das frequências de modo a se comparar com os resultados experimentais é 0,961.

Os cálculos teóricos de modos vibracionais foram úteis na detecção de uma banda de absorção no intervalo de 3200 a 3500 cm^{-1} presente nas amostras depositadas em baixas temperaturas. É importante ressaltar que, apesar do comprimento de onda utilizado ser de 400 a 5000 cm^{-1} , somente foi possível observar o espectro no intervalo de 2000 a 5000 cm^{-1} , devido à absorção dos substratos transparentes no comprimento de onda referente a 2000 cm^{-1} , conforme será detalhado na seção 5.2. Entretanto, o intervalo medido foi útil, pois confirmou a presença de contaminantes que foram previstos pelas medidas de RGA, na seção 4.3.

5. RESULTADOS

5.1 Propriedades estruturais

A caracterização estrutural das amostras de GaN produzidas por RF magnetron sputtering reativo, depositadas em diferentes temperaturas de substrato, se deu por medidas de difração de raios X e medidas de microscopia de força atômica. Os resultados dessas medidas serão apresentados nesta seção.

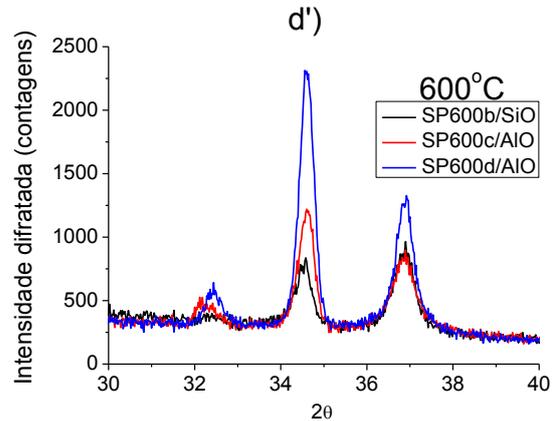
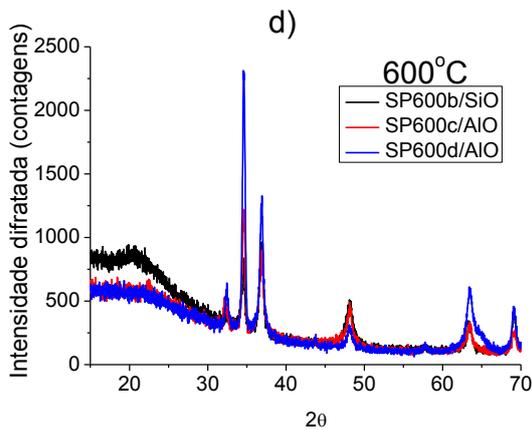
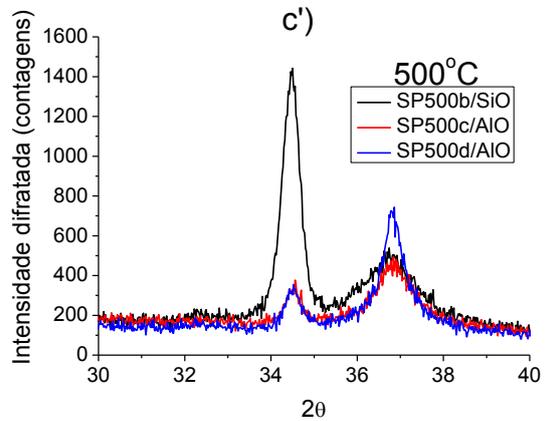
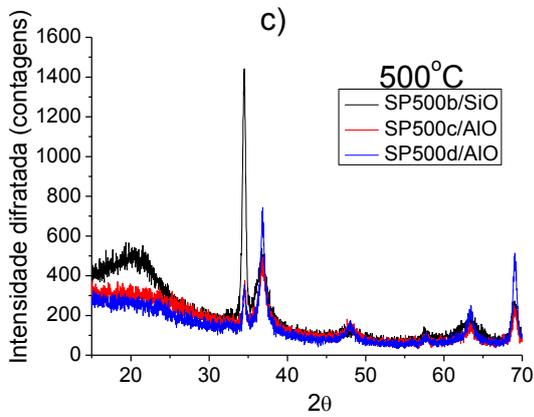
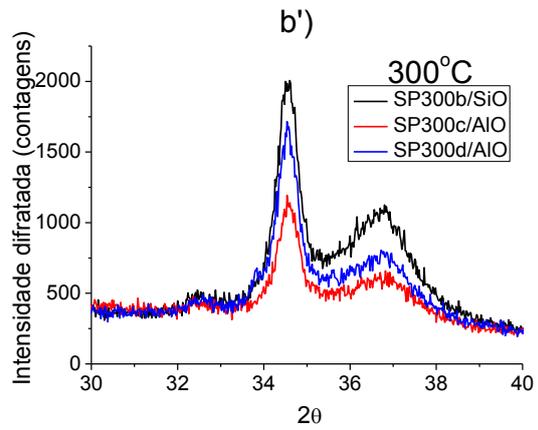
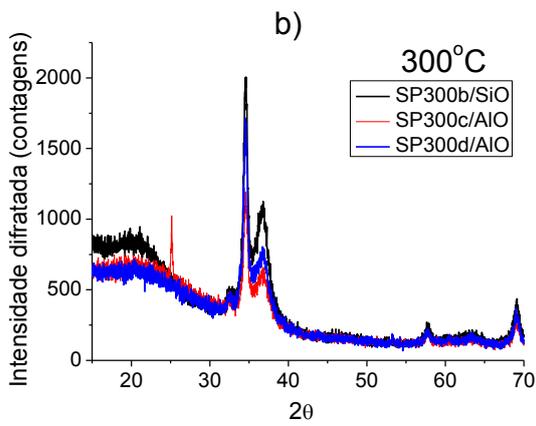
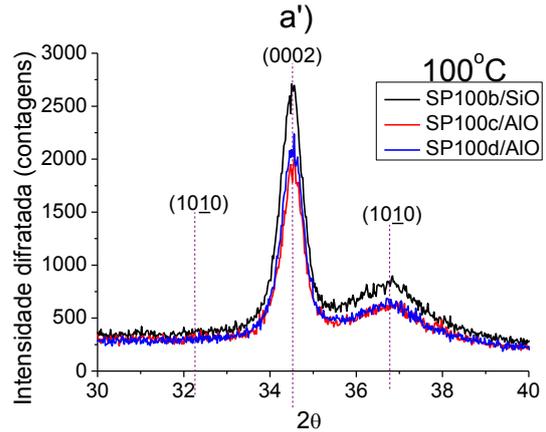
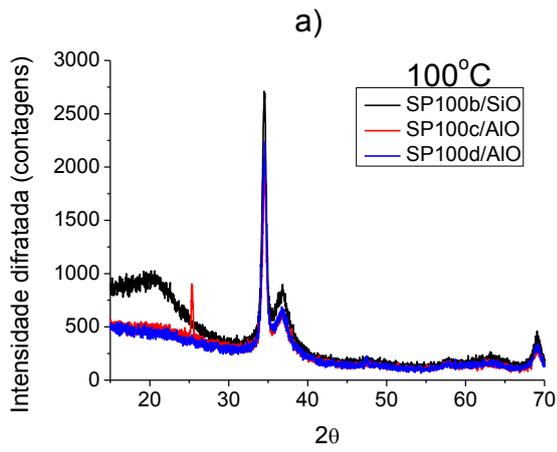
Difração de raios X

A Figura 23 mostra os difratogramas de raios X para todas as amostras. A geometria utilizada foi de ângulo rasante a $1,5^\circ$, com detecção a 2Θ , conforme descrito na seção 4.5.1.

Observa-se pela Figura 23 que os difratogramas de raios X apresentaram picos correspondentes à estrutura wurtzita do GaN ($P6_3mc$). Em particular, os picos mais intensos localizados entre 30 e 40° (figuras da direita, da Figura 23) são associados aos planos $(10\bar{1}0)$, (0002) e $(10\bar{1}1)$ do GaN com estrutura wurtzita (Pankove e Moustakas, 1998; JCPDS 898624). Comparando a intensidade dos mesmos com intensidade de uma difração padrão de pó de GaN do arquivo JCPDS de número 898624, Tabela 4, observa-se que a intensidades relativas encontradas nos filmes, principalmente os de temperatura de substrato menores, são diferentes daquelas encontradas no difratograma padrão. Isso evidencia a existência de textura de orientação dos cristalitos a qual é modificada pela temperatura de deposição. Picos característicos de outras fases ou outros materiais não foram observados.

Tabela 4 Ângulo de difração, intensidade difratada e índices de Muller da difração padrão de pó de GaN do arquivo JCPDS de número 898624.

2θ	Intensidade difratada	hkl
32,390	476	100
34,568	387	002
36,843	999	101
48,097	196	102
57,774	256	110
63,437	244	103
67,810	35	200
69,101	202	112
70,516	108	201
72,914	19	004
78,396	31	202
82,055	19	104



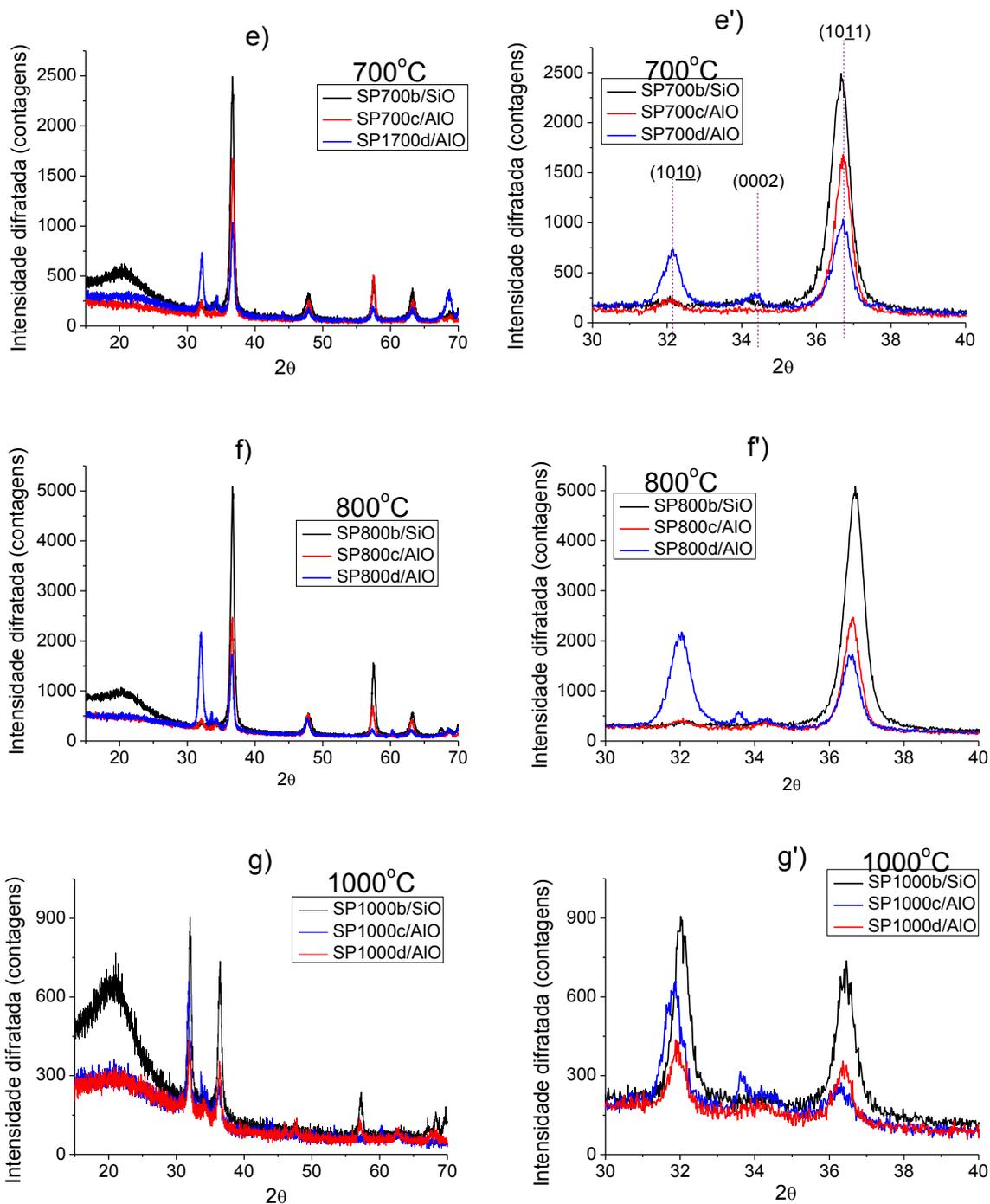


Figura 23 Difratomogramas de todas as amostras medidas em geometria de ângulo rasante. As figuras (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g) correspondem respectivamente às temperaturas de substrato de 100, 300, 500, 600, 700, 800 e 1000°C. Cada cor de linha corresponde a um tipo diferente de substrato: curva preta – sílica, curva azul – safira (eixo c) e curva vermelha – safira (eixo a). A coluna da esquerda (a, b, c, d, e, f e g) mostra a difração de 15 a 70°, já na coluna da direita (a', b', c', d', e', f' e g') pode-se observar o ângulo de difração entre 30 e 40°, com o objetivo de enfatizar os picos principais do GaN.

É possível observar que nas temperaturas de 100 e 300 °C não há influência dos diferentes substratos sobre a textura dos filmes: os picos mais relevantes, ou seja, aqueles correspondentes aos do GaN e que são mais intensos, são os picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1). A 500°C a difração nos planos (0002) é mais intensa no substrato de sílica que nos demais, em 600°C nota-se o aparecimento do pico (10 $\bar{1}$ 0) nos substratos de safira e em 800°C observa-se a influência do substrato na textura dos filmes crescidos sob mesmas condições: nas amostras de sílica e plano c da safira, somente aparece o pico referente aos planos (10 $\bar{1}$ 1), já no plano a da safira aparece também o pico associado aos planos (10 $\bar{1}$ 0). Este fato é importante no contexto deste trabalho, pois é uma indicação clara da influência do substrato no crescimento, relatando que as condições de deposição podem estar próximas as do crescimento epitaxial.

Ao se observar somente as amostras de GaN produzidas no substrato de sílica (a-SiO₂) percebe-se que a intensidade de difração, para os três picos principais sofreram modificações com a temperatura de substrato. Para acompanhar melhor esta observação, a intensidade do pico de difração com a temperatura de substrato foi relacionada e pode ser visualizada na Figura 24, que mostra que o pico (0002) é mais intenso em baixas temperaturas e diminui quando a temperatura de deposição é maior. É importante notar que o pico (10 $\bar{1}$ 0), presente nos difratogramas de pó padrão do GaN (JCPDS 898624) com intensidade comparável aos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) só aparece nas amostras depositadas a 700, 800 e 1000°C.

Além das medidas de difração de raios X no ângulo rasante também foram realizadas medidas na geometria de Bragg-Brentano, discorrida na seção 3.2, para análise de textura e comparação. Esta geometria apresentou alguns inconvenientes como: a modificação do volume do filme nas diferentes temperaturas de deposição e o fato dos substratos cristalinos apresentarem picos de alta intensidade próximos dos picos de interesse que prejudicam a análise. Devido a este último fato é que as medidas na geometria Bragg-Brentano foram somente realizadas com as amostras de substrato de sílica (SiO₂). Por isso os resultados deste trabalho foram focados principalmente na geometria de ângulo rasante, apresentados na Figura 23.

A Figura 25 mostra as medidas na configuração Bragg-Brentano. Uma peculiaridade é notada na amostra de 500°C: na configuração Bragg-Brentano

aparece somente um pico, correspondente aos planos (0002), já na medida realizada em ângulo rasante (Figura 23-c), aparece também o pico referente aos planos (10 $\bar{1}$ 1).

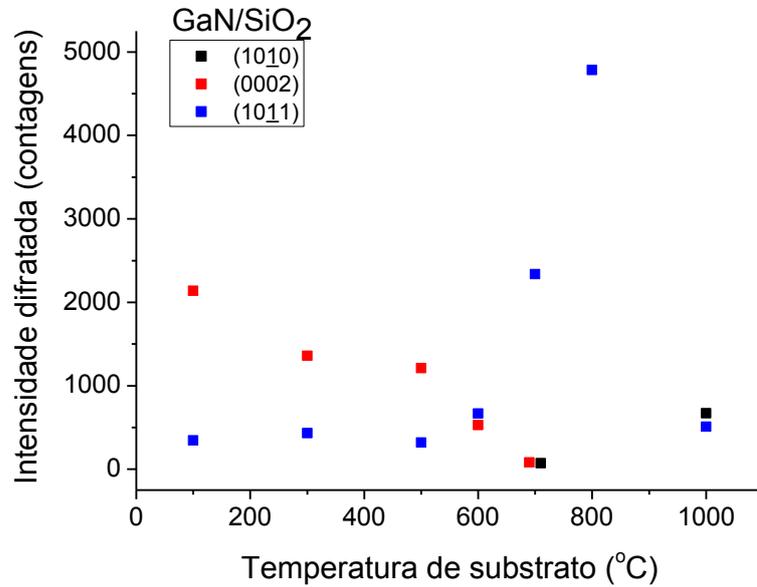


Figura 24 Relação entre a intensidade difratada em função da temperatura de substratos nos filmes de GaN depositados por sputtering reativo. Os pontos pretos são referentes ao plano (10 $\bar{1}$ 0), os vermelhos referentes ao plano (0002) e os pretos referentes ao plano (10 $\bar{1}$ 1).

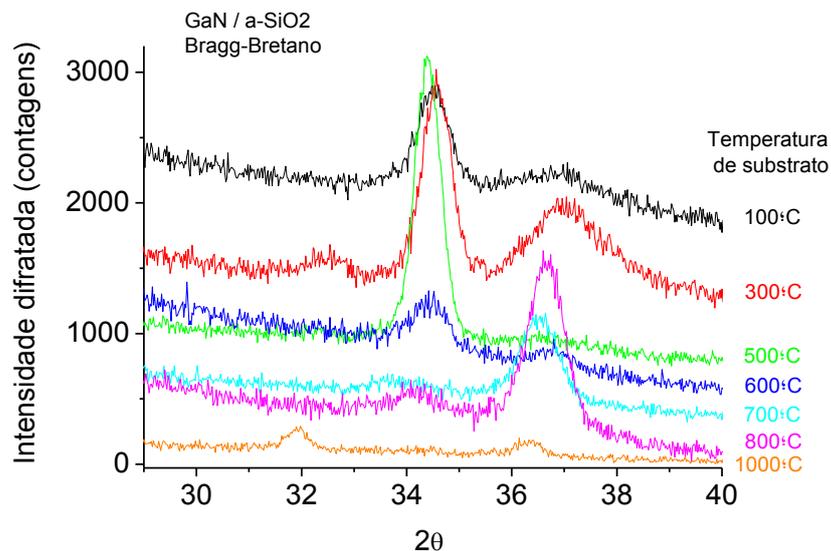


Figura 25 Difratogramas das amostras depositadas em substrato de sílica, na geometria Bragg-Brentano, em diferentes temperaturas de deposição.

Tabela 5 Medidas da largura a meia altura dos picos de difração (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) e tamanho médio dos cristalitos nas amostras depositadas em substrato de sílica (SiO $_2$), em diferentes temperaturas de deposição.

Temperatura (°C)	Largura a meia altura (graus)			Tamanho médio dos cristalitos (nm)		
	Pico (10 $\bar{1}$ 0)	Pico (0002)	Pico (10 $\bar{1}$ 1)	Pico (10 $\bar{1}$ 0)	Pico 0002)	Pico (10 $\bar{1}$ 1)
100	-	0,54	1,08	-	15	7
300	-	0,54	0,91	-	15	9
500	-	0,49	0,91	-	16	9
600	-	0,38	0,52	-	21	15
700	-	0,70	0,54	-	11	15
800	-	-	0,52	-	-	15
1000	0,44	-	0,50	18	-	16

Tabela 6 Medidas da largura a meia altura dos picos de difração (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1), tamanho médio dos cristalitos nas amostras depositadas em substrato de safira – plano a (11 $\bar{2}$ 0), em diferentes temperaturas de deposição.

Temperatura (°C)	Largura a meia altura do (graus)			Tamanho médio dos cristalitos (nm)		
	Pico (10 $\bar{1}$ 0)	Pico (0002)	Pico (10 $\bar{1}$ 1)	Pico (10 $\bar{1}$ 0)	Pico (0002)	Pico (10 $\bar{1}$ 1)
100	-	0,54	1,02	-	15	8
300	-	0,48	1,34	-	16	6
500	-	0,41	0,57	-	19	14
600	0,41	0,37	0,44	19	21	18
700	0,53	0,45	0,49	15	17	16
800	0,65	0,39	0,51	12	20	15
1000	0,59	1,18	0,67	13	7	12

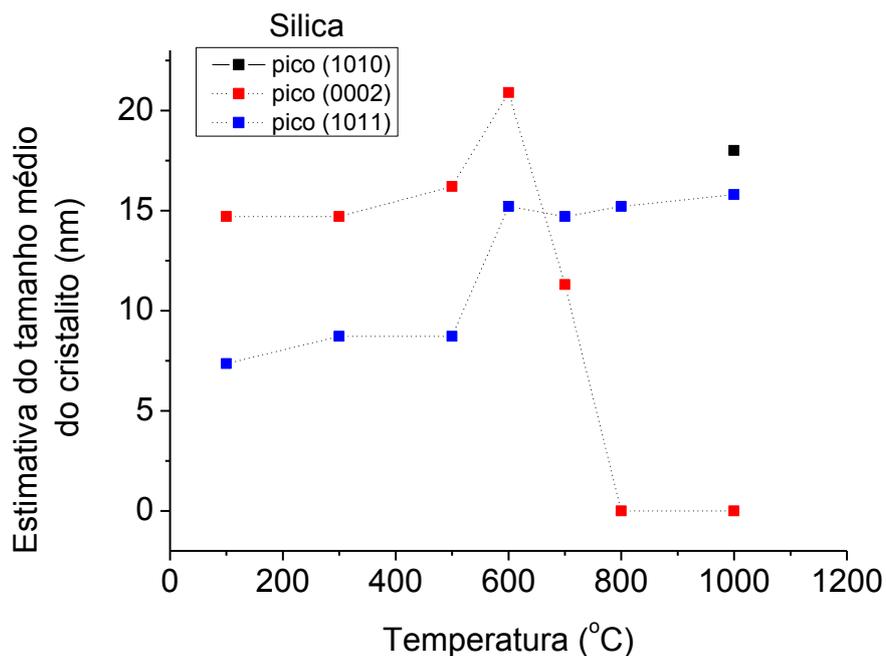


Figura 26 Relação entre a temperatura de deposição com a estimativa do tamanho médio do cristalito, pela equação de Scherrer, para o substrato de sílica. Os pontos pretos representam os valores do plano (1010), os vermelhos do plano (0002) e os azuis do plano (1011), obtidos das medidas realizadas em ângulo rasante a 1,5°.

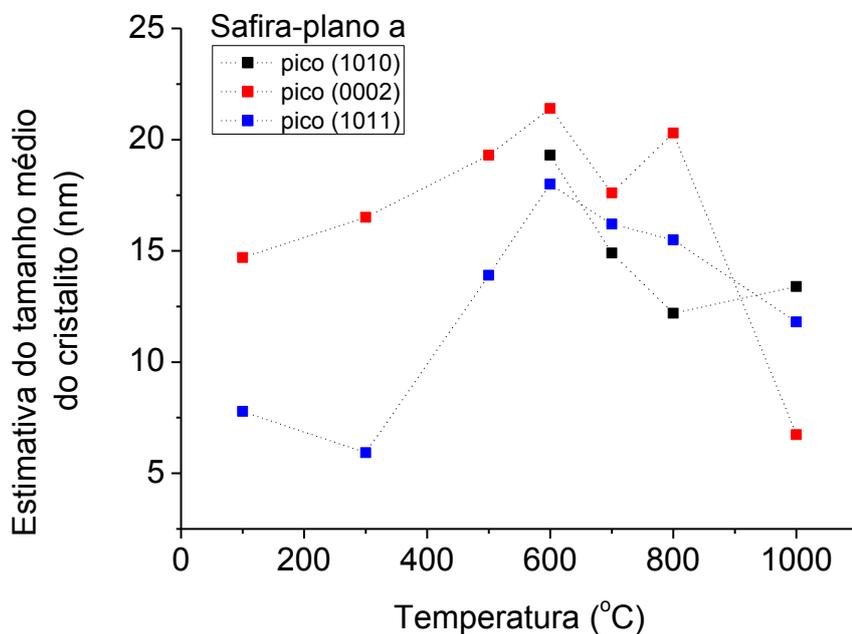


Figura 27 Relação entre a temperatura de deposição com a estimativa do tamanho médio do cristalito, pela equação de Scherrer, para o substrato de safira-plano a. Os pontos pretos representam os valores do plano (1010), os vermelhos do plano (0002) e os azuis do plano (1011), obtidos das medidas realizadas em ângulo rasante a 1,5°.

A Tabela 5 e a Tabela 6 mostram os valores da largura a meia altura e do tamanho médio dos cristalitos dos três picos principais do GaN obtidos pela técnica de difração de raios X nas amostras em diferentes temperaturas depositadas sobre o substrato de sílica (SiO_2). Os valores de tamanho médio dos cristalitos foram estimados pela fórmula de Scherrer, como mencionado na seção 3.2. É importante ressaltar que o tamanho médio real dos cristalitos pode diferenciar desses valores estimados, uma vez que esta não leva em consideração a variação dos parâmetros de rede, textura de orientação dos filmes e possíveis tensões e distorções na rede, que também podem contribuir para o aumento da largura dos picos de difração (Cullity e Stock, 2001).

Da Tabela 5 (substrato de sílica) observam-se alguns fatos curiosos: o pico ($10\bar{1}0$) somente aparece na temperatura de deposição de 1000°C , os valores médios dos cristalitos no pico ($10\bar{1}1$) mostraram uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura de deposição, o comportamento para as amostras depositadas em substrato de safira-plano *a* (Tabela 6) mostrou-se diferente, o pico ($10\bar{1}0$) apareceu já na temperatura de 600°C e o tamanho dos cristalitos variou de maneira não sistemática para ambos substratos.

Uma melhor visualização da Tabela 5 e da Tabela 6 é feita na Figura 26 e na Figura 27, respectivamente, que relacionam a temperatura de deposição com os valores do tamanho médio dos cristalitos. As figuras mostram os três picos mais importantes do GaN em função da temperatura de deposição para os dois substratos, sílica (Figura 26) e safira-plano *a* (Figura 27).

Pela análise de difração de raios X conclui-se que a temperatura de deposição e o tipo de substrato influenciam a textura da amostra. Para temperaturas abaixo de 600°C o pico referente aos planos (0002) foi favorecido e para temperaturas acima de 600°C são favorecidos os planos ($10\bar{1}1$). Na temperatura de 800°C nota-se um indício de crescimento epitaxial ao se observar a mudança de textura com substratos diferentes, expostos às mesmas condições de deposição. Outra particularidade observada pela técnica de difração de raios X está na amostra depositada em uma temperatura de 1000°C , pois somente nessa temperatura, em substrato amorfo (sílica), aparece o pico referente aos planos ($10\bar{1}0$) enquanto no substrato de safira, onde este pico torna-se aparente entre 600 e 1000°C , é mais intenso que na sílica.

Microscopia de força atômica

Além das medidas de difração de raios X, as amostras foram caracterizadas estruturalmente pelas medidas de microscopia de força atômica. Estas medidas foram realizadas no microscópio eletrônico de força atômica, da marca Park Systems, modelo XE-100, do Laboratório de Engenharia de Controle de Automação da Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho (UNESP), em Sorocaba – SP, pelo prof. Dr. José Roberto Bortoleto.

O objetivo da realização das imagens de microscopia de força atômica foi analisar a influência da temperatura e do substrato na morfologia superficial dos filmes, além da análise da rugosidade superficial das amostras. Primeiramente foram feitas medidas dos substratos utilizados. Então, com o objetivo de analisar o efeito da mudança de temperatura de deposição com a morfologia superficial das amostras, foram realizadas as medidas para as amostras depositadas em 100°C (SP100a/SiO), 300°C (SP300a/SiO), 800°C (SP800a/SiO) e 1000°C (SP1000a/SiO) sobre substrato de sílica (SiO₂) e 100°C (SP100d/AIO) sobre substrato de safira-plano a, que pode ser observado na Figura 28.

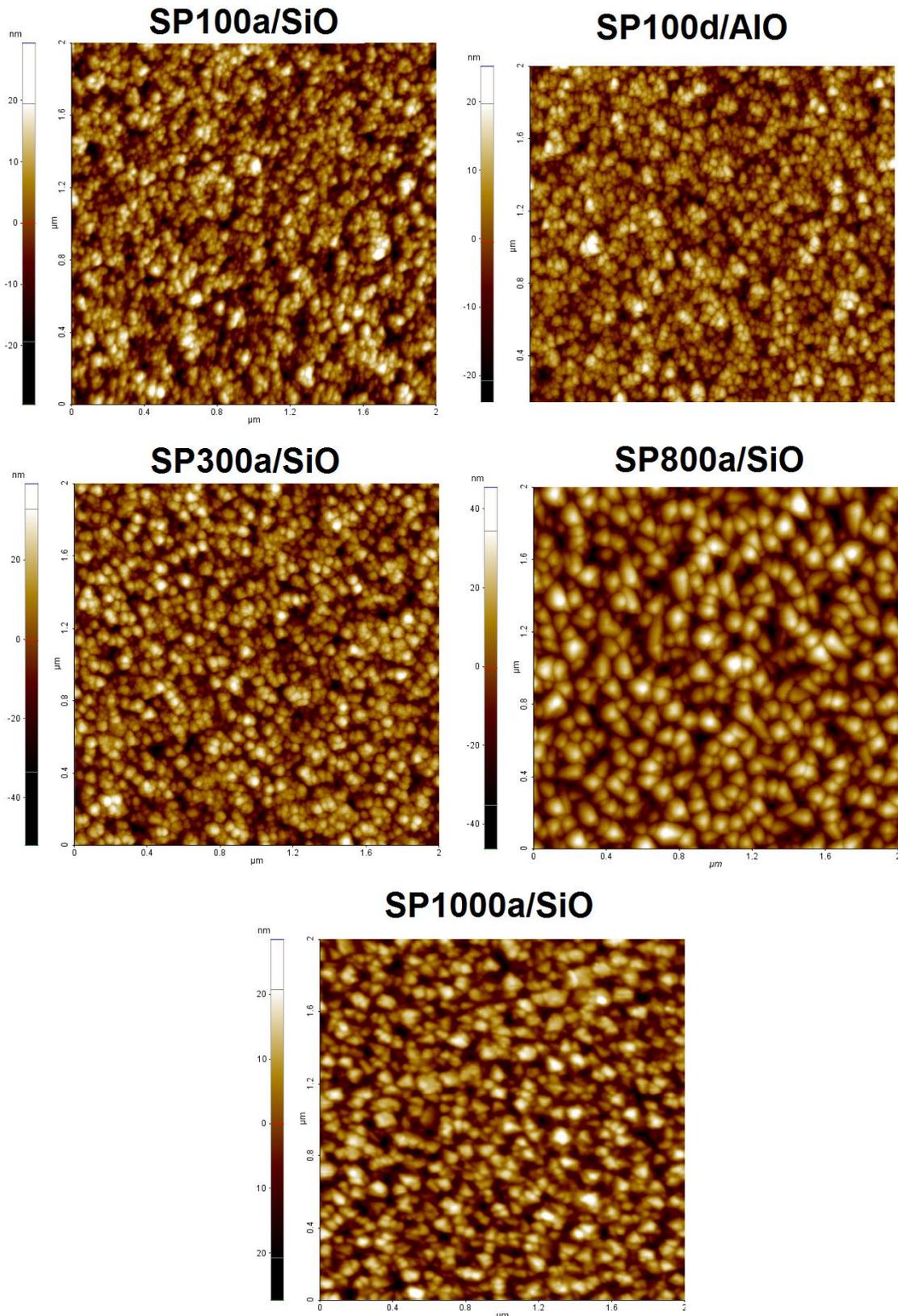


Figura 28 Morfologia das superfícies, por microscopia de força atômica com área de 2 x 2 μm , das amostras depositadas em 100°C (SP100a/SiO), 300°C (SP300a/SiO), 800°C (SP800a/SiO) e 1000°C (SP1000a/SiO) sobre substrato de sílica (SiO₂) e 100°C (SP100d/AIO) sobre substrato de safira-plano a.

Percebe-se que a morfologia das superfícies das amostras depositadas em substrato de sílica em temperaturas mais baixas, 100 e 300°C, apresentam morfologias similares, com grãos uniformes, pequenos e distribuição aleatória com certa uniformidade. Nas amostras depositadas em 800 e 1000°C nota-se morfologia semelhante às amostras depositadas em temperaturas baixas, porém, a diferença está no tamanho dos grãos: nas amostras SP800a/SiO e SP1000a/SiO, os grãos apresentam-se um pouco maiores e mais próximos que nas amostras SP300a/SiO e SP100a/SiO e SP100d/AIO. Além disso, a amostra SP800a/SiO mostrou superfície com maiores tamanhos de grãos do que todas as outras amostras em substrato de sílica.

Também foi analisado o efeito do substrato na morfologia superficial dos filmes e para atingir tal objetivo, foram realizadas medidas das amostras depositadas em mesma temperatura em substratos diferentes. Para as amostras depositadas em temperatura de substratos baixa, não se verifica mudanças significativas, porém, isto não acontece quando a temperatura de substrato é alta, ou seja, em temperaturas de substrato superiores o substrato influencia a morfologia superficial do filme, conforme observado na Figura 29 para as amostras depositadas em 800°C. Há evidências claras de que o substrato influencia a morfologia superficial, apresentando indícios de possível crescimento epitaxial dos cristalitos.

Verifica-se que para o substrato amorfo, sílica (α -SiO₂), observa-se grãos de tamanhos regulares e levemente arredondados. Nos filmes depositados em substratos cristalinos, a morfologia é diferente: aparecem também grãos com formatos alongados e irregulares, principalmente no plano *a* da safira, onde se encontram grãos maiores e mais alongados do que no plano *c* da safira.

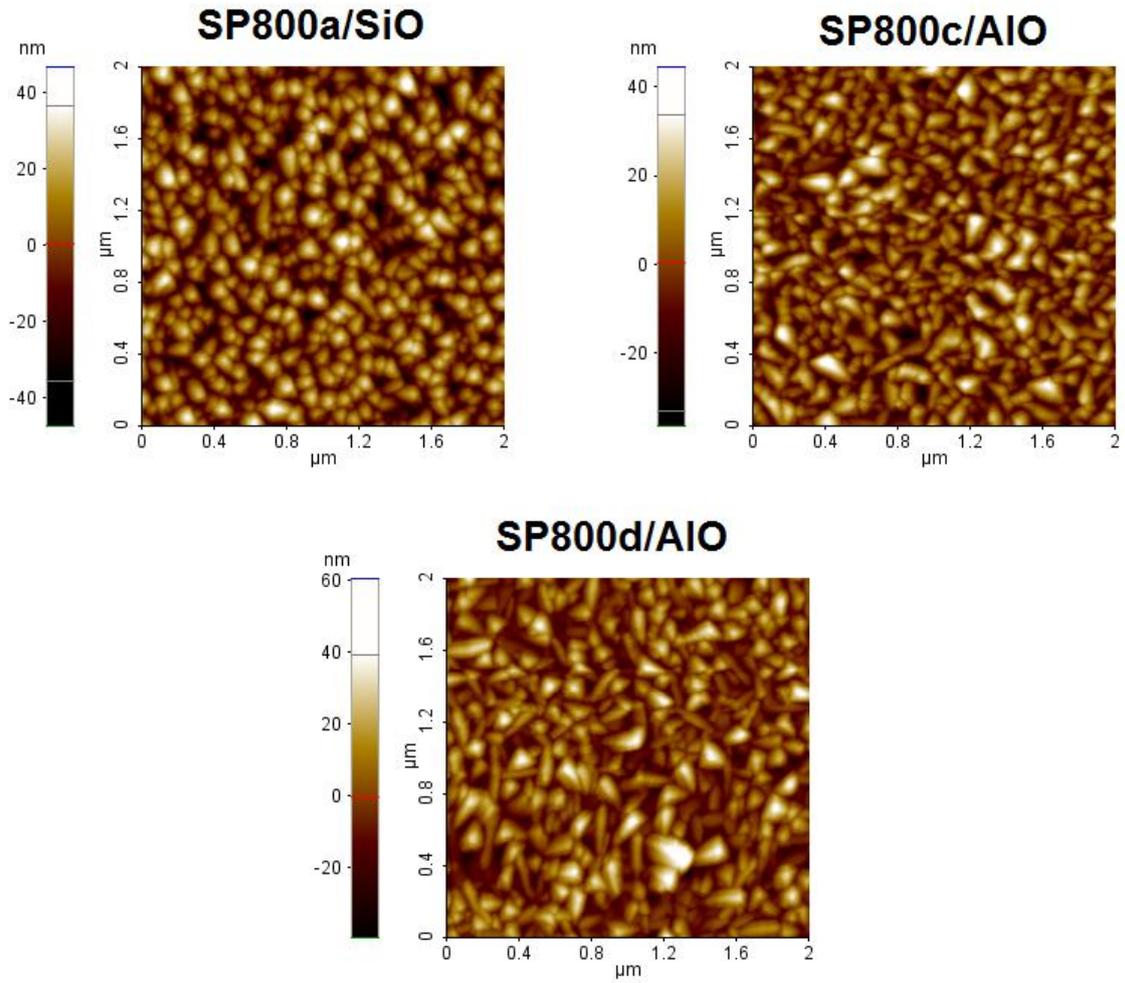


Figura 29 Morfologia das superfícies, por microscopia de força atômica com área de 2 x 2 μm, das amostras depositadas na mesma temperatura (800°C), porém em substratos diferentes: sílica, safira-plano a e safira plano-c.

Além das imagens da morfologia superficial, também foi possível estimar a rugosidade superficial das amostras através das medidas de microscopia de força atômica. A Tabela 7 mostra tais valores.

Tabela 7 Estimativa de rugosidade superficial a partir de medidas de AFM e suas respectivas temperaturas de deposição e substratos.

Temperatura de deposição (°C)	Substrato	Nome da amostra	Rugosidade superficial RMS (nm)
100	Sílica	SP100a/SiO	7
100	Safira-plano c	SP100c/AIO	6
100	Safira-plano a	SP100d/AIO	7
300	Sílica	SP300a/SiO	12
800	Sílica	SP800a/SiO	13
800	Safira-plano c	SP800c/AIO	11
800	Safira-plano a	SP800d/AIO	12
1000	Sílica	SP1000a/SiO	8

Para observar a influência da temperatura sobre a rugosidade superficial relacionaram-se ambos, que podem ser visualizados na Figura 30. Para o substrato de sílica, há um aumento da rugosidade superficial até a temperatura de 800°C, porém após esta temperatura a rugosidade passa a diminuir tornando-se semelhante ao valor da amostra depositada a 100°C. Esta diminuição pode ser considerada ponderando o efeito da espessura do filme, pois a amostra de 1000°C possui quase a metade do valor de espessura da amostra de 800°C depositada em substrato de sílica, conforme observado na Tabela 8.

Nos substratos de safira-plano c os pontos disponíveis são semelhantes aos obtidos para a safira-plano a. Nota-se que em geral, os filmes mais rugosos foram aqueles depositados em sílica, posteriormente em safira-plano a e então os depositados em safira-plano c.

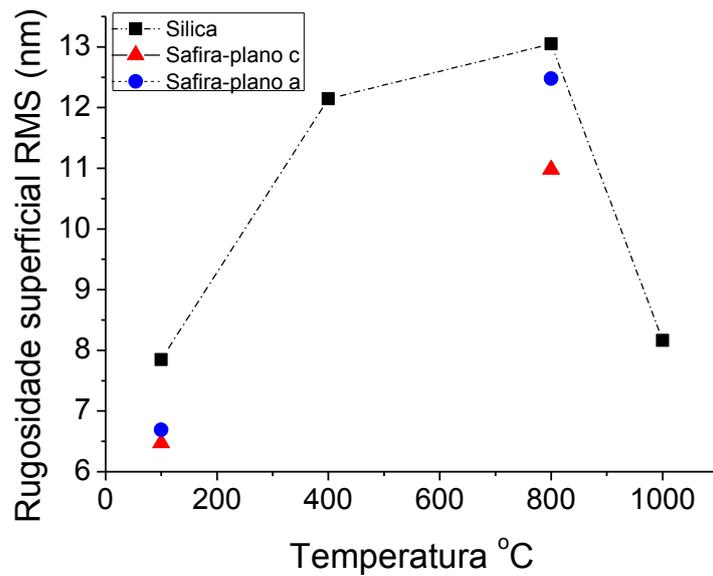


Figura 30 Relação entre a rugosidade superficial, medida pela microscopia de força atômica (AFM), e a temperatura de deposição nos diferentes tipos de substrato.

Espectrometria de espalhamento Rutherford

Como mencionado na seção 4.5.3, as medidas de RBS foram realizadas para filmes de GaN depositados sobre sílica, nas diferentes temperaturas de deposição. Dois exemplos das medidas são apresentados na Figura 31, onde em (a) mostra o espectro de RBS para a amostra depositada a 300°C em substrato de sílica (SP300a/SiO) e em (b) para a amostra depositada em 800°C em substrato de sílica (SP800a/SiO).

A curva vermelha representa o espectro medido e a curva azul a simulação feita pelo software SIMNRA (Mayer, 2002). Os ajustes foram feitos por meio da substituição de valores, e comparação visual com a curva experimental. A análise das medidas de RBS é mostrada na seção 6.1.

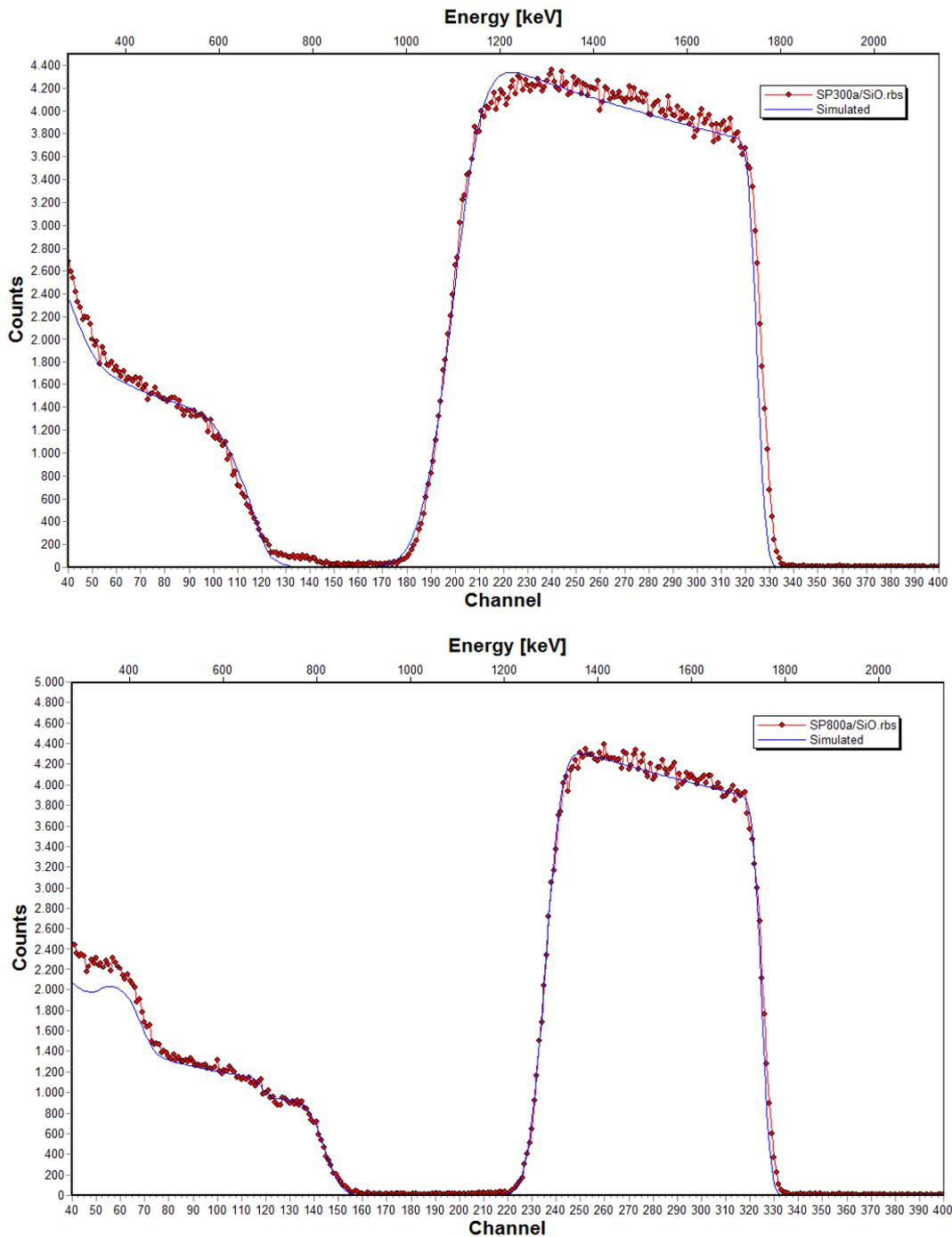


Figura 31 Espectros de medidas RBS de filmes de GaN em substrato de sílica. Em (a) observa-se o espectro referente a uma amostra depositada a 300°C e em (b) a 800°C.

5.2 Propriedades ópticas

Transmitância no UV-Vis-NIR

A Figura 32 mostra os espectros de transmitância das amostras de GaN depositadas por sputtering reativo sobre substrato de safira-plano *a*. Observa-se boa definição das franjas de interferência, o que indica boa homogeneidade óptica. O espectro da amostra SP1000d/AIO se destaca por apresentar menor quantidade de franjas de interferência do que todas as outras amostras e valores de máximos e mínimos menores que as outras amostras de menor espessura. Esta peculiaridade indica que este filme possui alto valor de absorção óptica na região espectral medida.

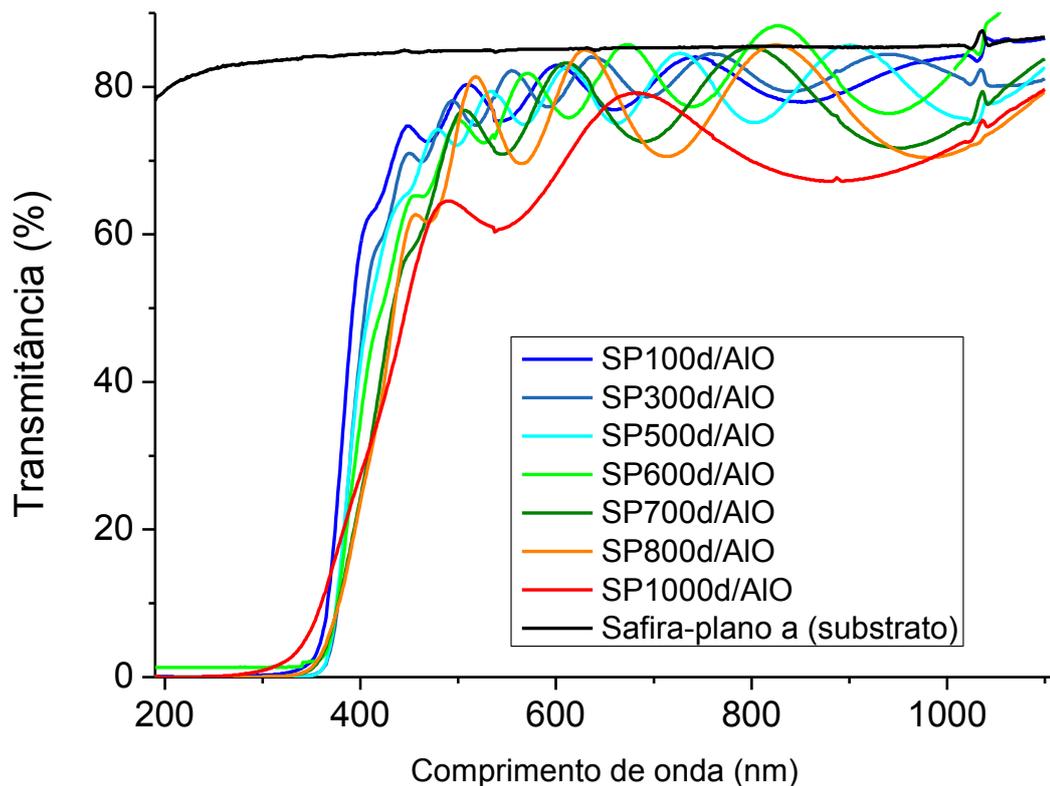


Figura 32 Espectros de transmitância dos filmes de GaN depositados por sputtering reativo, sobre substrato de safira-plano *a*.

Utilizando os espectros de transmitância foi possível calcular a espessura, índice de refração, coeficiente de absorção e energia de *bandgap* das amostras. Os cálculos foram realizados por uma planilha computacional baseada no método de Cisneros (Cisneros, 1998).

Primeiro, passa-se a análise dos valores de espessura dos filmes de GaN depositados em temperatura e substratos diferentes. Na Tabela 8 observam-se tais valores, em suas respectivas temperaturas de deposição e substratos de sílica, safira-plano a e safira-plano c. Todas as amostras depositadas sobre o substrato de sílica ficaram mais espessas que as amostras depositadas em substrato de safira-plano c que, por sua vez, ficaram mais espessas que os filmes depositados em safira-plano a.

Tabela 8 Valores da espessura (nm) dos filmes depositados sobre diferentes temperaturas e substratos diferentes.

Temperatura (°C)	Amostra	Espessura (nm)		
		Sílica	Safira (plano a)	Safira (plano c)
100	SP147	831	720	825
300	SP144	1041	961	980
500	SP146	996	887	936
600	SP142	840	800	830
700	SP145	660	548	635
800	SP148	645	540	592
1000	SP150	304	282	285

Os valores de espessura são fundamentais para calcular a taxa de deposição. Este parâmetro é obtido por um cálculo bem simples, pois como mencionado na seção 4.4, o tempo total de cada deposição foi mantido fixo em 180 minutos. A curva da taxa de deposição em função da temperatura é mostrada na Figura 33. O comportamento dessa relação é bastante interessante: a taxa de deposição aumenta, até atingir um valor máximo, que parece estar na temperatura de 300°C, e depois diminui monotonicamente com o aumento da temperatura. Na

maior temperatura de deposição, em 1000°C, encontra-se o menor valor para a taxa de deposição. Este comportamento se mostrou bastante similar para todos os substratos, de sílica e safira-plano *a* ou *c*, o que garante mais confiabilidade nas medidas. Outro aspecto importante é que as amostras depositadas em safira-plano *a* apresentaram valores menores de taxa de deposição, em relação aos outros dois substratos.

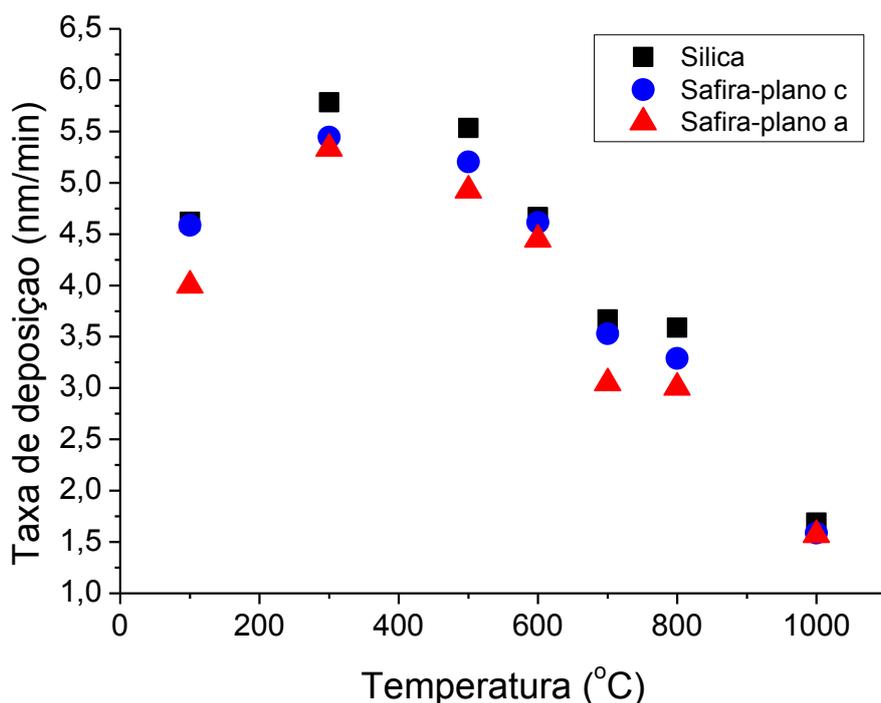


Figura 33 Curva da temperatura (°C) versus a taxa de deposição (nm/min). A relação é mostrada para os diversos substratos utilizados: sílica, safira-plano *a* e safira-plano *c*.

Para determinação da energia de *bandgap* óptico foi utilizado um gráfico de α^2 versus Energia, usualmente empregado para semicondutores de gap direto com transições permitidas (Pankove e Moustakas,1998). A obtenção consiste na extrapolação das bordas de absorção para $(E\alpha)^2$ igual a zero. Na Figura 34 são mostradas as bordas de absorção para os filmes depositados em substrato de safira-plano *c*. Nota-se certa dependência esquemática da temperatura de deposição com os valores de energia de *bandgap*. Também foi possível perceber que as amostras depositadas em maiores temperaturas apresentam valores de

energia de *bandgap* menores do que as amostras depositadas em temperaturas mais baixas.

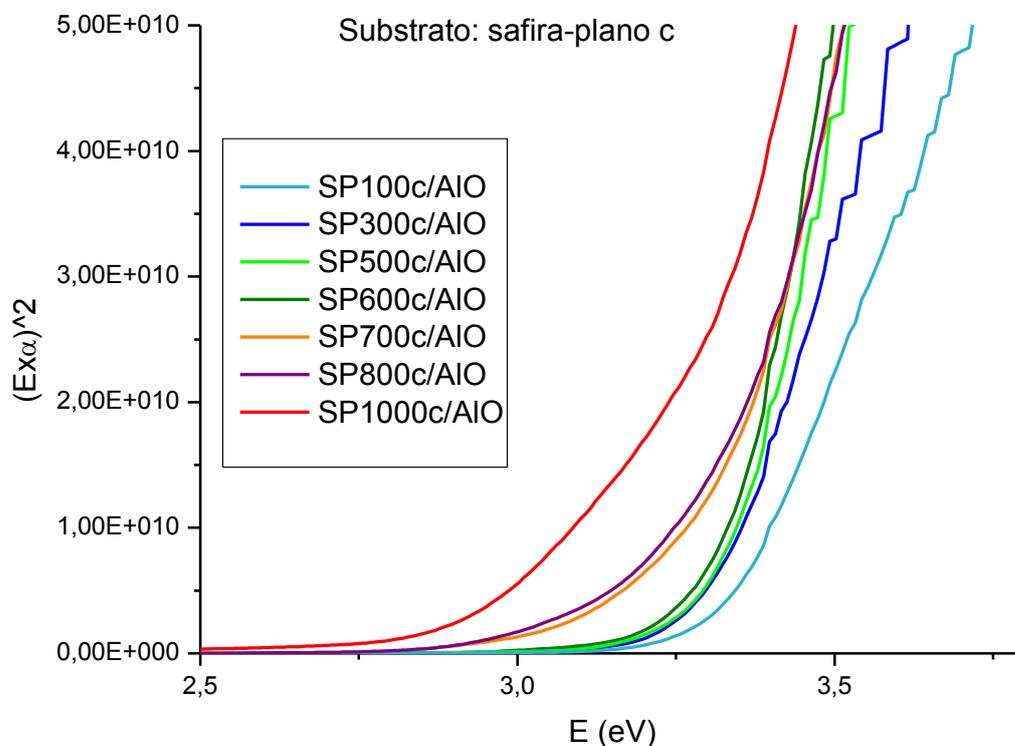


Figura 34 Bordas de absorção dos filmes de GaN depositados sobre substrato de safira-plano c.

Para fins de comparação do comportamento observado na Figura 34 para o substrato de safira-plano c, as medidas do cálculo de energia de *bandgap* foram realizadas também para as amostras depositadas em sílica e safira-plano a. Para uma melhor compreensão e visualização o valor de energia de *bandgap* e a temperatura de deposição foram relacionados para todas as amostras, para todos seus respectivos substratos. Esta relação pode ser observada na Figura 35. A tendência é de diminuição do valor da energia de *bandgap* com o aumento da temperatura. Em 100°C o valor da energia de *bandgap* é máximo, para os três substratos, e em 1000°C o valor é mínimo.

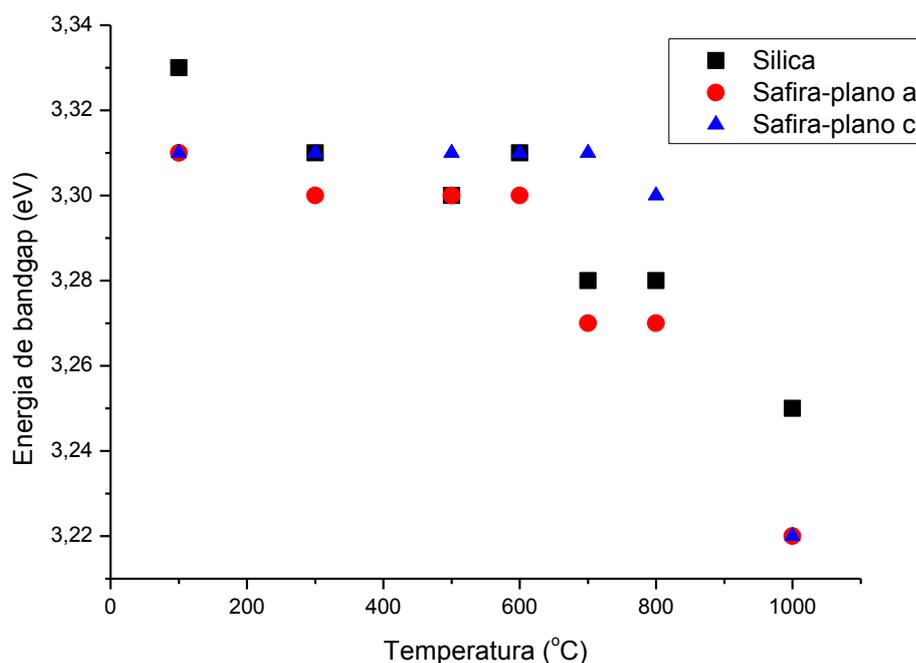


Figura 35 Energia do bandgap em função da temperatura de deposição dos filmes de GaN.

Modos vibracionais (FTIR)

Como mencionado na seção 4.3, o analisador de gases residuais (RGA) acusou a presença de contaminantes na câmara de deposições. Dentre estes contaminantes, os que possuíam em maior quantidade eram hidrogênio e água. Para analisar se houve incorporação efetiva de hidrogênio e oxigênio nos filmes e de que maneira eles seriam incorporados, foi feita uma análise qualitativa dos resultados de medidas de transmitância no infravermelho. A Figura 36 mostra as medidas feitas para as amostras depositadas em substrato de sílica.

Vale salientar que o intervalo de 400 a 2000 cm^{-1} não foi obtido devido ao substrato de sílica, que absorve completamente a radiação recebida. Também é interessante notar nessas medidas as bandas de absorção na região de 3220 cm^{-1} e outra compreendida entre 3300 e 3500 cm^{-1} aproximadamente, pois indicaram a possível contaminação de elementos indesejados nas amostras. A constatação foi realizada através de comparação dessas bandas com valores da literatura

(Nakamoto, 1997) e também com resultados de simulações teóricas, como mencionado na seção 4.5.5.

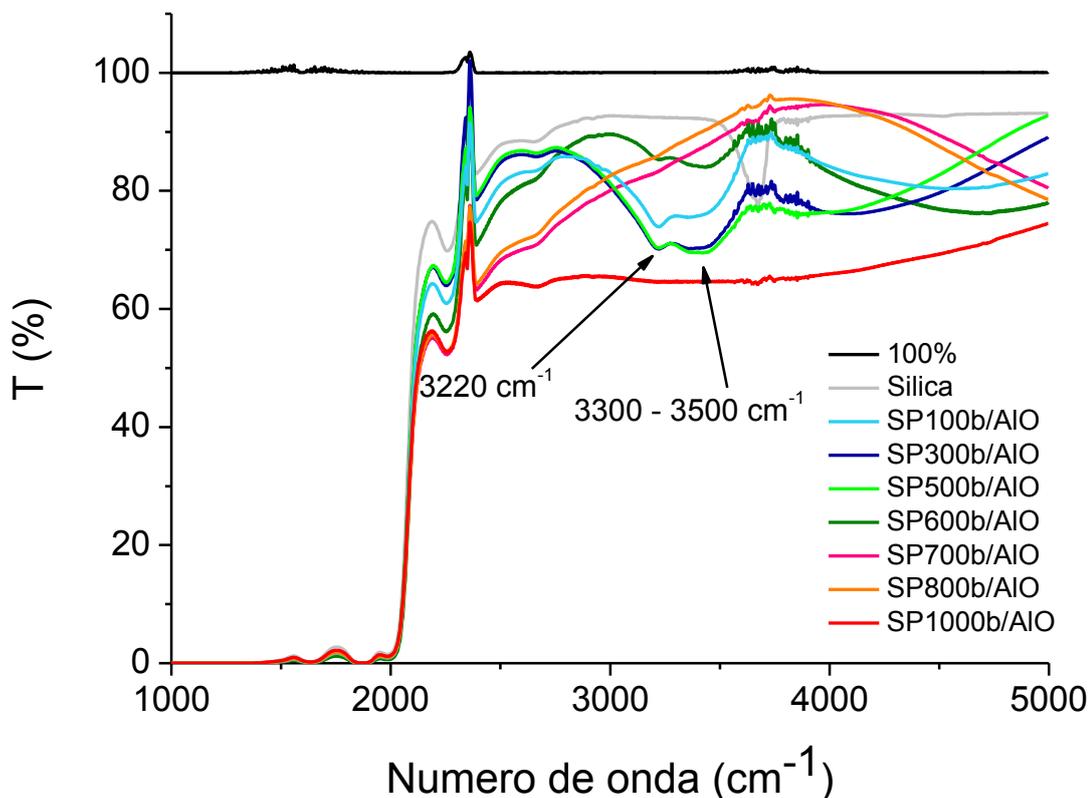


Figura 36 Medidas de FTIR realizadas no substrato de sílica para todas as variadas temperaturas de deposição.

Além da constatação da efetiva de contaminantes nas amostras, com as medidas de transmitância na região do infravermelho, também se observa que para as amostras depositadas em temperaturas superiores a 600°C, a banda mencionada não aparece e é maior para as amostras depositadas em temperaturas menores. A correlação é que quanto maior a temperatura de deposição, menor (ou até nulo) o tamanho das bandas de absorção referente aos possíveis contaminantes. A seguir discutem-se esses resultados e as principais relações entre eles.

6. DISCUSSÃO

6.1 Propriedades estruturais

Nesta seção serão analisadas as modificações na estrutura dos filmes de GaN depositados por RF magnetron sputtering reativo em temperaturas e substratos diferentes e algumas considerações serão introduzidas a respeito da dinâmica de crescimento.

Textura orientacional

Os difratogramas de raios X (Figura 23) mostraram que os planos que sofreram difração com maior intensidade foram: o (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1), indicando que há um grande número de planos destas famílias respeitando a lei de Bragg. Para cada amostra os picos que surgem e suas respectivas intensidades são diferentes, significando que se a intensidade é grande há muitos planos referentes ao pico sofrendo difração, se a intensidade é baixa, existem poucos planos correspondentes ao pico que são difratados e se não há pico, não há cristalitos orientados no plano em relação à geometria usada.

Os difratogramas referentes às temperaturas baixas de deposição ficaram similares de maneira geral, apresentando predominância dos picos dos planos (0002), tanto para substrato amorfo (sílica) como para o cristalino (safira–plano a ou c). Tal fato pode ser entendido considerando a energia superficial dos planos. Os planos (0002) possuem maior energia superficial do que as outras famílias de planos da estrutura hexagonal compacta (Gomes, et al., 2011; Jindal e Shahedipour-Sandvik, 2009). Quando os átomos ou moléculas incidentes na superfície do filme em formação possuem baixa energia, seu comprimento de difusão será menor, podendo ser incorporados aos filmes em sítios com maiores energias (Smith, 1995).

Em temperaturas de substrato maiores, em especial, para a amostra depositada em 800°C, nota-se que há diferenças significativas da textura de orientação dos filmes com relação ao substrato utilizado. Somente no substrato de

safira-plano a o pico referente aos planos $(10\bar{1}0)$ aparece. Neste caso, pode-se pensar que a energia média das partículas na superfície do substrato é maior, portanto as partículas tem condições de se deslocar mais, sendo possível encontrar planos de menores energias.

Em outras palavras, quando a temperatura de substrato é maior existe uma tendência de aumentar seu comprimento de difusão, por outro lado, é importante considerar também os parâmetros de rede do substrato e do GaN. O arranjo atômico da superfície da safira-plano a $(11\bar{2}0)$ é semelhante em termos de geometria e distâncias interatômicas com a superfície $(10\bar{1}1)$ do GaN tipo wurtzita (Pankove e Moustakas, 1998; Paskova, et al., 2003). Essa influência do substrato na textura de orientação dos filmes indica que as condições de deposição podem estar próximas das necessárias para produzir crescimento epitaxial.

É importante ressaltar que há vários fatores que podem influenciar a textura de orientação dos filmes, além da energia superficial e parâmetros de rede, tais como: energia de ligação do átomo com a superfície, energia das barreiras a serem transpostas, polaridade, cinética, oferta de átomos incidentes na superfície do substrato, taxa de dessorção, entre outros.

A análise estrutural permitiu, portanto, avaliar influências da temperatura de substrato sobre a estrutura e textura de orientação dos filmes e também influências do tipo de substrato durante o crescimento do filme.

Morfologia superficial

Da Figura 28 observa-se que para a superfície dos filmes finos de GaN depositados por sputtering reativo, a morfologia é similar para as temperaturas baixas (100 e 300°C) consistindo de grãos uniformes, arredondados e pequenos, porém na temperatura de 800°C os cristalitos são maiores. Este fato pode estar relacionado com a mobilidade dos átomos. Quando a temperatura de substrato é baixa, os átomos da superfície do substrato possuem energia térmica baixa e se difundem pouco na superfície, o que resulta na formação de muitos núcleos de cristais pequenos em grandes quantidades. Para temperaturas altas acontece o contrário; os átomos na superfície do substrato possuem maior mobilidade devido sua alta energia térmica. Nesta situação, espera-se a formação de cristalitos maiores e eventualmente a diminuição da taxa de crescimento pela re-evaporação das espécies adsorvidas (Zou, et al., 2007).

A previsão para a amostra depositada em 1000°C seria encontrar cristalitos maiores ainda que na amostra depositada em 800°C, porém não é o que se observa. Os cristalitos são maiores que os das amostras de temperatura baixa, mas menores que os depositados em 800°C. A explicação para este fato pode consistir na perda de material do filme. Na temperatura de 1000°C pode haver perda de material pela alta taxa de re-evaporação das espécies adsorvidas na superfície do filme.

Na análise da influência do substrato na morfologia superficial dos filmes foi constatado, pela Figura 28, que em temperaturas baixas não há influência significativa do substrato na formação do filme, seja amorfo ou cristalino, a morfologia superficial dos filmes não difere. Entretanto, quando a temperatura de deposição é aumentada para 800°C, a morfologia superficial dos filmes é diferente para cada tipo de substrato. Associando esta observação com a mudança da textura de orientação observada na Figura 29, onde somente a amostra depositada em 800°C em safira-plano *a* apresenta o pico referente aos planos (10 $\bar{1}$ 0), nota-se que há uma possibilidade de que parte dos cristalitos esteja crescendo de forma epitaxial, o que significa que o substrato modifica fortemente a estrutura cristalina do filme em crescimento, ou seja, quando os átomos incidentes na superfície do substrato possuem alta energia, devido a energia térmica fornecida pelo substrato,

eles possuem maior mobilidade e podem se reorientar em posições mais estáveis, conservando a orientação do substrato cristalino.

Análises do espectro RBS

Como mencionado na seção 3.6, para que não haja sobreposição de picos no espectro RBS é conveniente que haja uma diferença significativa nas massas dos elementos do substrato e do filme. No caso do GaN em substrato de SiO₂ ou Al₂O₃, a diferença das massas atômicas não é tão grande: as massas atômicas do N, O, Al, Si e Ga são, respectivamente, 14,0067; 15,9994; 26,9815; 28,0855 e 69,7230 u.. Esta particularidade dificultou a análise dos espectros por produzir a sobreposição do espectro do N com aqueles produzidos pelos substratos. Contudo, as medidas de RBS tornaram possíveis a determinação das proporções de Ga e N nos filmes e a estimativa da espessura das camadas, permitindo a comparação com dados obtidos por outras técnicas.

A Figura 37 mostra as proporções de gálio, dada por $[Ga]/([Ga]+[N])$ (pontos pretos cheios) e nitrogênio, calculada como $[N]/([Ga]+[N])$ (pontos abertos), em função da temperatura de substrato, obtidos a partir dos espectros das amostras depositadas em sílica (SiO₂). Observa-se que para temperaturas baixas as proporções de Ga e N são iguais, porém, para temperaturas altas de substratos a quantidade de Ga é maior do que a quantidade de N, reforçando a ideia de que em temperaturas altas o regime que governa o crescimento do filme é o regime de dessorção, ou seja, os átomos de nitrogênio estão sendo dessorvidos do filme antes de serem incorporados efetivamente no mesmo. Na temperatura de 1000°C as proporções de Ga e N ficam similares novamente. Neste caso, a energia oferecida aos átomos é tão alta, devido à alta temperatura, que não há evaporação somente do N, mas também do Ga.

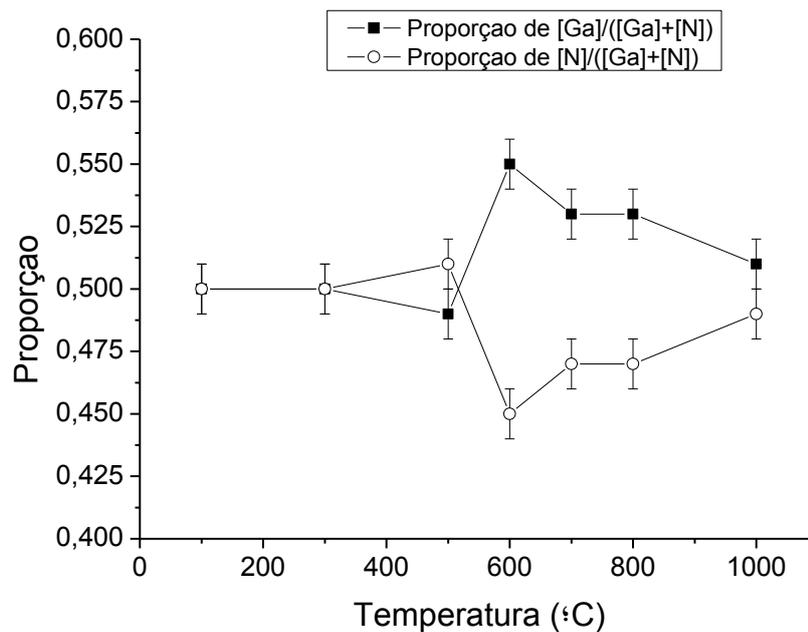


Figura 37 Proporção de átomos de $[Ga]/([Ga]+[N])$ (pontos pretos) e $[N]/([Ga]+[N])$ (pontos azuis) em relação à temperatura de substrato.

Com os dados obtidos da simulação dos espectros RBS foi possível analisar a relação entre espessura e a temperatura de substrato. A Figura 38 mostra medidas de espessura obtidas por interferometria óptica e por RBS. Percebe-se que a curva obtida por RBS apresenta comportamento semelhante à obtida pelos dados interferométricos dos espectros de transmitância, mostrado na seção 5.2, o que confere maior coerência ao conjunto de dados obtidos.

É possível observar que, de maneira geral, a espessura calculada por RBS ficou menor do que a medida calculada por interferometria óptica. A diferença entre ambas as medidas é maior para as amostras depositadas em temperaturas de substrato menores e diminui a medida que a temperatura aumenta, de modo que na temperatura de 1000°C a diferença entre as medidas é a menor entre todas.

A origem dessa diferença observada pode estar na textura de orientação e a morfologia observada nos filmes de GaN. A Figura 39 mostra a visualização superior dos planos (0002), (1010) e (1011), para melhor entendimento. Observa-se que a estrutura do plano (0002) é a estrutura mais “aberta” quando comparada com os planos (1010) e (1011), ou seja, o empacotamento dos planos (0002) é menor do que os demais, produzindo maior efeito de canalização (channeling). Em

outras palavras, é possível que durante a medida de RBS haja uma redução da seção de choque por causa da simetria da estrutura, permitindo que uma parcela maior das partículas alfa incidentes atravessem a amostra sem colidir com a mesma nas primeiras camadas, dando a impressão de que a espessura da amostra é menor. Esta idéia é reforçada quando se observam os difratogramas de raios X, onde o plano (0002) aparece com maior intensidade nas amostras de temperatura de substrato menores.

Outra hipótese da canalização das partículas incidentes seria em relação à estrutura colunar apresentada pelos filmes: em amostras depositadas em temperaturas de substratos de 200°C (Leite, et al., 2011) observou-se morfologia colunar, na qual os eixos das colunas estão orientados de maneira aproximadamente perpendicular à superfície dos substratos. Em amostras depositadas usando temperaturas de substratos maiores espera-se uma maior fusão entre colunas, e eventualmente o desaparecimento destas, reduzindo o efeito de canalização.

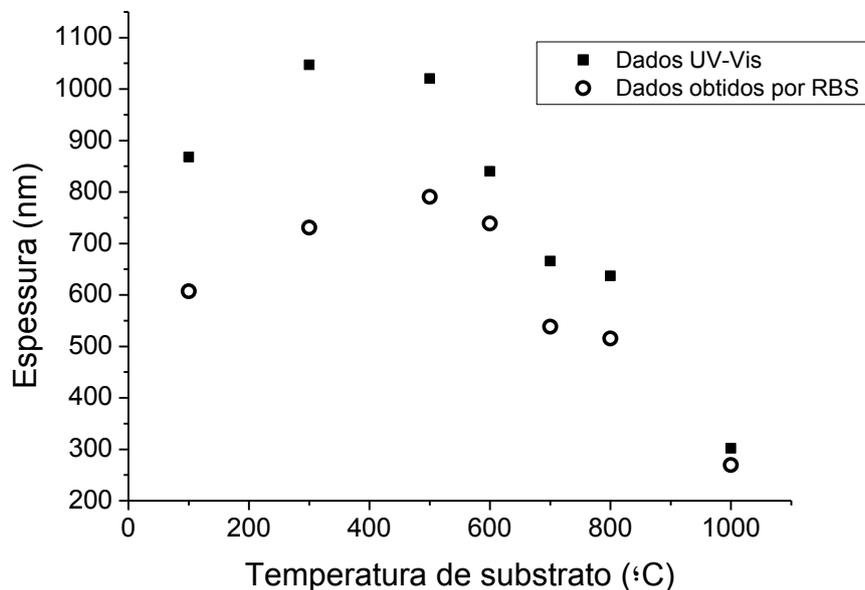


Figura 38 Comparação entre as medidas de espessura calculadas através dos dados de UV-Vis e obtidos pelas medidas de RBS.

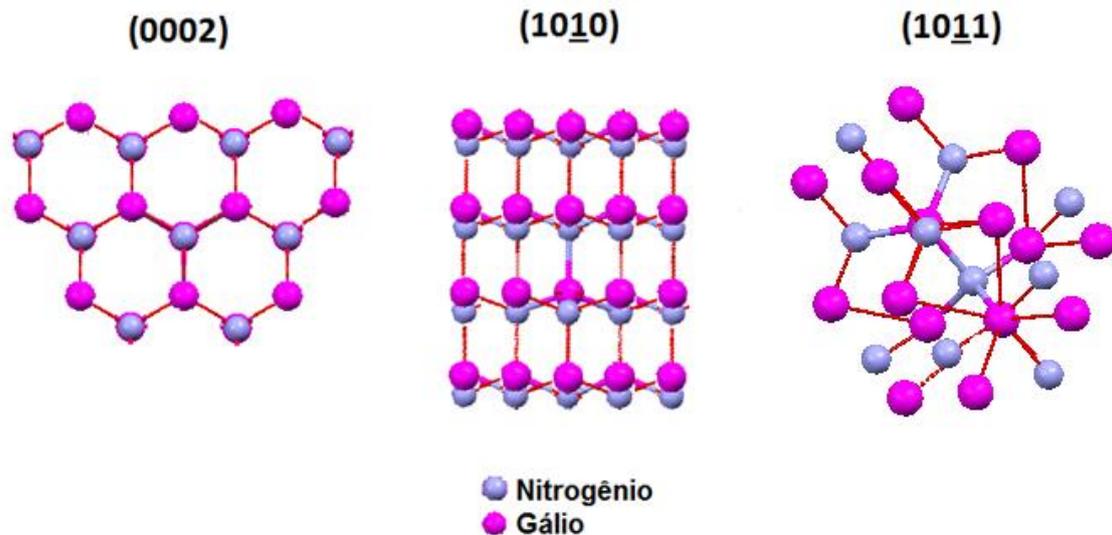


Figura 39 Visualização superior dos planos (0002), (1010) e (1011) do GaN.

6.2 Propriedades ópticas

As medidas de transmitância no UV-Vis-NIR foram importantes na análise da taxa de deposição e bordas de absorção das amostras de GaN depositadas por RF magnetron sputtering reativo. A seguir segue a discussão sobre essas medidas.

Taxa de deposição

Ao se analisar a relação entre a taxa de deposição com a temperatura de substrato (Figura 33) observa-se que a taxa de deposição aumenta até atingir um valor máximo, em aproximadamente 300°C, e então diminui até que em 1000°C o valor é mínimo. Esse comportamento pode ser entendido quando se menciona a rugosidade superficial, já mencionada neste trabalho, na seção 5.1. Se uma superfície é mais rugosa, os átomos que incidirem nela serão mais facilmente absorvidos devido à maior possibilidade de ligações existentes para a incorporação do átomo. Já na superfície mais lisa acontece o contrário, por possuir menor área de contato e conseqüentemente, menor quantidade de ligações, a adesão de uma espécie nessa superfície se torna mais difícil e a probabilidade de reevaporação é

maior devido às poucas ligações entre a espécie e a superfície em que foi absorvida. A Figura 40 esquematiza ambas as situações.



Figura 40 Esquematização de superfícies lisas e rugosas a nível atômico. Na superfície lisa as espécies que chegam possuem menor dificuldade de desorção devido à menor quantidade de ligações disponíveis. Já em uma superfície rugosa, a incorporação de átomos se torna mais estável pela maior quantidade de ligações prováveis.

Bordas de absorção

Pela Figura 35 nota-se que o valor de energia de *bandgap* diminui com o aumento da temperatura de deposição. Acredita-se que não há mudanças significativas na incidência de átomos, no alvo ou no plasma ao se variar a temperatura do substrato, entretanto há a possibilidade de déficit de nitrogênio na superfície do filme em crescimento. Quando a temperatura aumenta, conseqüentemente aumenta também a quantidade de espécies re-evaporadas da superfície do filme. O átomo, após ser incorporado no filme, pode retornar para o estado de vapor devido sua alta energia. O déficit é atribuído ao nitrogênio pelo fato de que a ligação tripla entre nitrogênios é muito estável ($N\equiv N$), facilitando sua desorção do filme em crescimento em forma de N_2 .

A análise da inclinação das bordas de absorção mostra que a amostra depositada em 600°C é aquela que possui o maior valor de inclinação, o que pode sugerir menor quantidade de defeitos na estrutura policristalina.

Modos vibracionais

A Figura 36 mostra a transmitância no infravermelho para as amostras depositadas em substrato de sílica em diferentes temperaturas. É interessante notar nessas medidas as bandas de absorção na região de 3220 cm^{-1} e outra compreendida entre 3300 e 3500 cm^{-1} aproximadamente. Na literatura se encontram diversas interpretações sendo que uma delas afirma que neste intervalo a banda de absorção de 3220 cm^{-1} é referente às ligações de N-H e a banda que está entre 3300 e 3500 cm^{-1} pode corresponder a ligações de O-H (Nakamoto, 1997). A hipótese ganha mais credibilidade quando analisados os cálculos vibracionais do cluster de GaN obtido pelo programa GAMESS, detalhado na seção 4.5.4.

A Figura 41 mostra o cluster de GaN destacando as vibrações correspondentes às frequências desejadas. Em (a) observa-se a frequência referente a 3200 cm^{-1} , onde os átomos de gálio são representados em verde, os átomos de nitrogênio em azul, os átomos de hidrogênio em branco e as flechas indicam o sentido da vibração. Nota-se que, neste caso, a vibração é correspondente a um átomo de nitrogênio juntamente com um átomo de hidrogênio. Na Figura 41 em (b) a frequência escolhida foi 3500 cm^{-1} tendo a mesma representação dos átomos, porém, com adição de um átomo de oxigênio representado na cor vermelha. As flechas novamente indicam o sentido da vibração, que é correspondente à vibração de um átomo de oxigênio juntamente com um átomo de hidrogênio.

Dessa forma, a possibilidade de contaminação de oxigênio e hidrogênio, prevista pelas medidas do analisador de gases residuais, podem ser confirmadas.

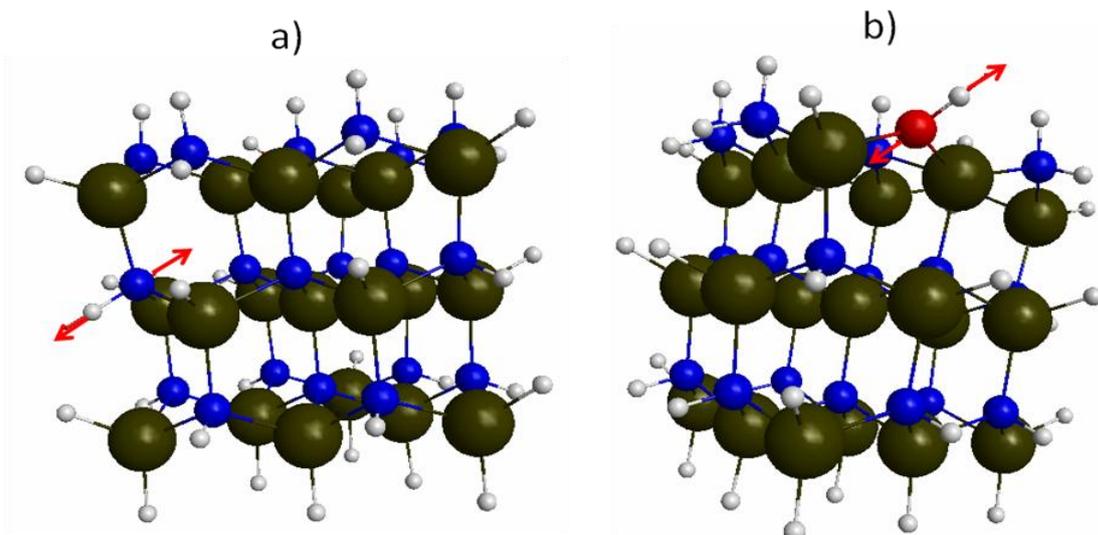


Figura 41 Cluster de GaN calculado pelo programa GAMES. Os átomos de gálio são representados pelas esferas verdes, de nitrogênio pelas esferas azuis, de hidrogênio pelas esferas brancas e de oxigênio pela esfera vermelha. A frequência escolhida em a) foi de 3200 cm^{-1} e em b) 3500 cm^{-1} .

Outro aspecto importante a se observar nos espectros de infravermelho (Figura 36) é o tamanho das bandas de absorção. Estas são maiores para as temperaturas menores e decaem sistematicamente com o aumento da temperatura, de modo que em 100 °C as bandas são as maiores e em 1000 °C elas não aparecem. Esta observação está relacionada com o fato da re-evaporação das espécies no filme, ou seja, a alta taxa de dessorção, indicando que os contaminantes podem ser eliminados do filme por re-evaporação.

7. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que foi possível depositar filmes policristalinos de GaN pela técnica de RF magnetron sputtering reativo em diferentes tipos e temperaturas de substrato. Os filmes apresentaram boa aderência ao substrato e homogeneidade óptica mesmo em temperaturas de substrato altas, ao contrário do que foi relatado na literatura (Kikuma et al., 2002; Knox-Davies, et al., 2006; Kusaka, et al., 2004).

Dos difratogramas de raios X foi possível observar que os filmes são policristalinos, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita e orientação preferencial dependente da temperatura e/ou do substrato utilizado. Também foi observado que o aumento da temperatura provoca o aumento da intensidade do pico referente aos planos (10 $\bar{1}$ 1) e (10 $\bar{1}$ 0) e o desfavorecimento do pico dos planos (0002). As diferenças de energia superficial e energias de ligação entre átomos adsorvidos e as superfícies desses planos de orientação provavelmente apresentam papel importante em relação às modificações observadas. A partir da temperatura de substrato de 700°C observaram-se indícios de crescimento epitaxial, pois os filmes crescidos em mesmas condições, mas em substratos diferentes apontaram diferentes planos preferenciais de orientação. Fato este que também pode estar relacionado com a energia superficial dos substratos cristalinos de diferentes orientações.

As morfologias superficiais, analisadas por técnica de microscopia de força atômica corroboram com as observações das medidas de difração de raios X: somente em temperaturas a partir de 700°C as morfologias superficiais das amostras são diferentes em distintos substratos. Para temperaturas baixas, independentemente do substrato, a morfologia consiste de grãos pequenos e arredondados. Já para as amostras de temperaturas altas, a morfologia é dependente do substrato: grãos com certa uniformidade de tamanho para o substrato amorfo e grãos de tamanhos irregulares para substratos cristalinos.

A caracterização óptica revelou que a curva da taxa de deposição atinge um valor máximo e então decai com o aumento da temperatura. Isso foi atribuído à reevaporação dos precursores na superfície do filme e à diminuição da rugosidade superficial, a nível atômico, das amostras. Observou-se também pelas medidas de transmitância no UV-Vis-NIR que o aumento da temperatura de substrato provoca

a diminuição do valor de energia de *bandgap*, o que pode estar relacionado com o déficit de nitrogênio pela re-evaporação de tal elemento após ser incorporado no filme.

As medidas de transmitância no infravermelho por transformada de Fourier mostraram que existe contaminação dos filmes com oxigênio e hidrogênio. A contaminação ocorre principalmente em amostras depositadas em temperaturas baixas de substrato e é devido a possíveis contaminações na câmara de deposição, que esta é praticamente eliminada em temperaturas de substratos acima de 700°C. Esses resultados são compatíveis com a análise de gases residuais no sistema, a qual indica a água como principal contaminante.

Observou-se no trabalho que as caracterizações estruturais e ópticas apresentam resultados coerentes entre si e com os parâmetros de deposição, revelando que o tipo e a temperatura do substrato são importantes, pois, interferem nas propriedades do filme resultante. O conjunto de resultados obtidos indica que existe potencial para o desenvolvimento da técnica de sputtering, para produzir filmes de GaN, a partir da otimização dos parâmetros de deposição.

Perspectivas futuras

O presente trabalho estabeleceu um protocolo de preparação para os experimentos futuros, porém ainda há muito a ser feito. Medidas de fotoluminescência para a análise da estrutura eletrônica e dos defeitos do material, medidas de microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de analisar a estrutura dos filmes obtidos, podem trazer resultados interessantes para análise e fornecer mais elementos para que a produção de GaN por sputtering seja desenvolvida. O crescimento de amostras com variação de outros parâmetros, tais como, pressão, potência, fluxo de gases utilizados, entre outros, é também importante visando a otimização das propriedades.

Além disso, há a possibilidade de realização de testes dopagem do GaN por co-sputtering, usando magnésio (tipo p) e o silício (tipo n), o que tornaria o material depositado por sputtering ainda mais promissor.

8. REFERENCIAS

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The science and engineering of materials**. 4^a ed. Pacific Grove: Thomson, 2003.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 5^a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2001.

CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A. **Backscattering spectrometry**. California: Academic Express, 1978,

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**. Vol. 37, p. 5262, 1998.

CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas**: Fundamentos e Aplicações. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

CULLITY, B. D; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

ELSHABINI-RIAD, A. A. R; BARLOW, F. D. **Thin film technology handbook**. New York: McGraw-Hill, 1998.

FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of surface and thin film analysis**. New York: North-Holland, 1986.

GOMES, M. C.; LEITE, D. M. G; SAMBRANO, J. R., SILVA, J. H.; SOUZA, A. R.; BELTRÁN, A. Thermodynamic and electronic study of Ga_{1-x}Mn_xN films. A theoretical study. **Surface Science**, Vol. 605, p. 1431-1437, 2011.

GROVE, A. S. **Physics and technology of semiconductor devices**. USA: John Wiley & Sons, 1967.

GUO, Q. X.; KIDERA, O. H.; TANAKA, T.; NISHIO, M., OGAWA, H. Heteroepitaxial growth of gallium nitride on (111) GaAs substrates by radio frequency magnetron sputtering, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 237-239, p. 1079-1083, 2002.

HYDE, F. J. **Semiconductores**. España: Ediciones Urmo, 1971.

KANE, P. F.; LARRABEE, G. B. **Characterization of semiconductor materials**. USA: McGraw-Hill, 1970.

KIKUMA, T.; TOMINAGA, K.; FURUTANI, K.; KUSAKA, K.; HANABUSA, T.; MUKAI, T. GaN films deposited by planar magnetron sputtering, **Vacuum Technology**, Vol. 66, p. 233-237, 2002.

KIM, H. W.; KIM, N. H. Preparation of GaN films on ZnO buffer layers by RF magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, Vol 236, p. 192-197, 2004.

KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. Guanabara Dois, 1978.

KNOX-DAVIES, E. C.; Shannon, J. M.; SILVA, S.R.P. The properties and deposition process of GaN films grown by reactive sputtering at low temperatures, **Journal of Applied Physics**, Vol. 99, Nº 073503, 2006.

KUSAKA, K.; HANABUSA T.; TOMINAGA, K.; YAMAUCHI, N. Effect of substrate temperature on crystal orientation and residual stress in radio frequency sputtered gallium-nitride films, **Journal Vacuum Science Technology**, Vol. 22, p. 1587-1590, 2004.

LEI, T.; LUDWING, K. F., MOUSTAKAS, T. D. Heteroepitaxial, polymorphism, and faulting in GaN thin films on silicon and sapphire substrates, **Journal Applied Physics**, Vol. 74, p. 4430-4437, 1993.

LIU, Q. L.; BANDO, Y.; XU, F. F.; TANG, C. C. Effect of growth temperature on morphology, structure and luminescence of Eu-doped GaN thin films, **Applied physics letters**, Vol. 85, p. 4890-4892, 2004.

MAYER, M. **SIMNRA**. Germany: Max-Planck-Institute four Plasmaphysik, 2002.

MORKOÇ, H.; BOTCHKAREV, A.; SALVADOR, A.; SVERDLOV, B. GaN based III-V nitrides by molecular beam epitaxy, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 150, p. 887-891, 1995.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5 ed. Canada: John Wiley & Sons, 1997.

NORTHRUP, J. E.; NEUGEBAUER, J. Theory of GaN (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0), **Physical Review B**, Vol. 53, p. 53, 1996.

OHRING, M. **The material science of thin films**. USA: Academic Press, 1992.

PASKOVA, T.; DARAKCHIEVA, V.; VALCHEVA, E., PASKOV, P. P.; MONEMAR, B.; HEUKEN, M. In-plane epitaxial relationships between a-plane sapphire substrates and GaN layers grown by different techniques, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 257, p. 1-6, 2003.

PANKOVE, J. I.; MOUSTAKAS, T. D. **Gallium nitride (GaN) I**: Semiconductor and Semimetals. Vol. 50. USA: Academic Press, 1998.

PRECHILLA, N. A.; ELKASHEF, N. M.; STRINIVASA, R. S.; MAJOR, S. Growth of GaN films by reactive sputtering of GaAs, **Surface & Coatings Technology**, Vol. 108-109, p. 328-331, 1998.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6^a ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SMITH, D. L. **Thin-film deposition**: Principles & practice. Boston: McGraw-Hill, 1995.

TABACNICKS, M. **Análise de filmes finos por PIXE e RBS**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/pixe&rbs.pdf>>. Acesso em: 01 fev. 2012.

YADAV, B. S.; MAJOR, S. S.; SRINIVASA, R. S. Growth and structure of sputtered gallium nitride films, **Journal of Applied Physics**, Vol. 102, 073516, 2007.

ZHANG, C. G.; BIAN, L. F.; CHEN, W. D.; HSU, C. C. Effect of growth conditions on the GaN thin film by sputtering deposition, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 299, p. 268-271, 2007.

ZOU, C. W.; YIN, M. L.; Li, M.; GUO, L. P., FU, D. J. GaN films deposited by middle-frequency magnetron sputtering, **Applied Surface Science**, Vol. 253, p. 9077-9080, 2007.