

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

Hebert de Amorim Folli

**PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE
FILMES DE NITRETO DE GÁLIO CRESCIDOS POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:

Argemiro Soares da Silva

Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho
Orientador

DMG Leite

Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite
Coorientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP – Brasil
2020

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Divisão de Informação e Documentação

<p>Amorim Folli, Hebert Propriedades Morfológicas e Estruturais de Filmes de Nitreto de Gálio Crescidos por Pulverização Catódica / Hebert de Amorim Folli. São José dos Campos, 2020. 101f.</p> <p>Dissertação de mestrado – Curso de Física, Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2020. Orientador: Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho</p> <p>1. Semicondutores. 2. Nitreto de gálio. 3. Pulverização catódica. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título</p>

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FOLLI, Hebert de Amorim. **Propriedades Morfológicas e Estruturais de Filmes de Nitreto de Gálio Crescidos por Pulverização Catódica**. 2020. 101f. Dissertação de mestrado em Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2020.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Hebert de Amorim Folli

TÍTULO DO TRABALHO: Propriedades Morfológicas e Estruturais de Filmes de Nitreto de Gálio Crescidos por Pulverização Catódica

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2020

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação ou tese pode ser reproduzida sem a sua autorização

Hebert de Amorim Folli

Rua Eng. Prudente Meireles de Moraes, nº 782, Vila Adyana.

CEP: 12243-750, São José dos Campos – SP

**PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DE
FILMES DE NITRETO DE GÁLIO CRESCIDOS POR
PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

Hebert de Amorim Folli

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gilberto Petraconi Filho	Presidente	- ITA
Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho	Orientador	- ITA
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite	Coorientador	- ITA
Prof. Dr. Rodrigo Sávio Pessoa	Membro interno	- ITA
Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva	Membro externo	- UNESP

Dedico este trabalho à minha mãe Dinéia, aos
meus irmãos Jussara e Elias, e a todos os
meus colegas de pesquisa.

Agradecimentos

A Deus.

À minha família pelo apoio, incentivo e suporte em todos os sentidos.

A todos os professores do ITA que de alguma forma contribuíram para a minha formação, em especial aos meus orientadores prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho e prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite pela oportunidade e orientação deste trabalho, além do incentivo e paciência ao longo da pesquisa.

Ao meu amigo Armstrong Godoy Junior pelos treinamentos e ajuda com o uso dos equipamentos dos laboratórios e programas para as análises dos resultados.

Aos integrantes do grupo de pesquisa sobre filmes de GaN, Cristiane, Regiane e Isabela, pelo auxílio na coleta e análise dos resultados, além do auxílio na elaboração dos trabalhos apresentados em congressos.

Ao prof. Dr. Walter Miyakawa pelas várias horas dedicadas à aquisição das imagens de AFM.

À toda turma do “Call Center”, em especial ao Christian e ao Felipe Miranda pela colaboração e companhia dentro e fora do laboratório.

Ao Garufe e ao Jorge pela confecção das peças do reator.

À CAPES (Bolsista da demanda social) e à Fapesp (2015/06241-5) pelo suporte financeiro deste trabalho.

"Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre".

(Paulo Freire)

Resumo

O nitreto de gálio (GaN) é um material semicondutor com ampla aplicação tecnológica devido, principalmente, ao seu *bandgap* largo, alta condutividade térmica e alta dureza. Atualmente, muitas pesquisas têm sido direcionadas à melhoria das propriedades desse material e das formas de otimização das técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos de GaN. Neste sentido, este trabalho consiste na produção e investigação das propriedades de filmes finos de GaN crescidos por *sputtering* tendo como parâmetros principais a pressão de trabalho e a potência de descarga de RF. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício (Si) e vidro utilizando um alvo de gálio (Ga) com alto nível de pureza e atmosfera de plasma contendo gás argônio (Ar) e nitrogênio (N₂). A pressão de trabalho e a potência de radiofrequência (RF) aplicada ao alvo de Ga foram variadas de 3 mTorr a 20 mTorr e de 30 W a 90 W, respectivamente. A morfologia, microestrutura e propriedades ópticas dos filmes foram analisadas por perfilometria mecânica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e elipsometria. Os resultados mostram uma clara tendência de crescimento preferencial com o eixo *c* da estrutura wurtzita perpendicular à superfície do substrato para todas as amostras depositadas, independentemente do tipo de substrato, quando elas foram submetidas a condições de deposição de baixa pressão e potência RF. No entanto, observa-se em elevada potência um regime diferenciado de crescimento com forte dependência da natureza do substrato influenciando na morfologia, nas propriedades estruturais dos filmes e na largura de banda proibida do GaN. Tal investigação apresentada nesta dissertação aprimora a compreensão das condições ideais do processo de crescimento epitaxial de filmes de GaN por meio da técnica de pulverização catódica.

Abstract

Gallium nitride (GaN) is a semiconductor material with wide technological applications, mainly due to its wide bandgap, high thermal conductivity, and high hardness. Currently, much research has been directed towards improving the properties of this material, and ways of optimizing the techniques used for the growth of these GaN thin films. In this sense, this work consists of the production and investigation of the properties of GaN thin films grown by sputtering with working pressure and RF discharge power as main parameters. The films were deposited on silicon (Si) and glass substrates using a gallium target (Ga) with a high level of purity and a plasma atmosphere containing argon gas (Ar) and nitrogen (N₂). The working pressure and radiofrequency (RF) power applied to the Ga target were varied from 3 mTorr to 20 mTorr and from 30 W to 90 W, respectively. The morphology, microstructure and optical properties of the films were analyzed by mechanical profilometry, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and ellipsometry. The results show a clear trend of preferential growth with the *c* axis of wurtzite structure perpendicular to the substrate surface for all deposited samples, regardless of the type of substrate, when they were subjected to low- pressure and RF power deposition conditions. However, it is observed in high power a differentiated growth regime with strong dependence in the nature of the substrate influencing morphology, structure properties of the film and GaN band gap. Such research presented in this work improves understanding of the ideal conditions for the epitaxial growth process of GaN films using sputtering technique.

Lista de Figuras

- Figura 1.1: Número de publicações com o termo "GaN Thin Films" a partir de 1990 até 2018. Os resultados foram obtidos por meio da base de dados do site Scopus (SCOPUS, 2020). 21
- Figura 2.1: (a) Esquema comparativo do modelo de bandas de energia para materiais condutores, semicondutores e isolantes. (b) Bandas de energia para o GaN com estrutura hexagonal. Adaptado de Bloom (1974, p.164). 26
- Figura 2.2: Representação de uma rede cristalina (a) perfeitamente ordenada, (b) com desordem substitucional, (c) com desordens provocadas por distorções nos ângulos das ligações atômicas e (d) com desordens provocadas por vacâncias/interstícios. Adaptado de Leite (2007, p.18). 28
- Figura 2.3: Representação de um material (a) monocristalino e (b) policristalino. A região demarcada com um traço vermelho é uma representação do contorno de grão de um cristalito. 29
- Figura 2.4: Esquema ilustrando as ligações disponíveis (setas vermelhas) dos átomos em uma superfície de (a) menor rugosidade e (b) maior rugosidade a nível atômico. Adaptado de Schiaber (2012). 30
- Figura 2.5: Representação transversal da propagação de uma desordem no interior de um filme fino. A representação do substrato possui uma região com um defeito estrutural que se propaga pelo filme gerando uma deformidade. Adaptado de Smith (1995, p. 238). 31
- Figura 2.6: Representação esquemática dos três modos básicos de crescimento de filmes finos. As esferas escuras podem ser associadas aos átomos que são depositados sobre o substrato. Na sequência, observa-se o modo de crescimento (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov. Adaptado de Smith (1995, p. 144). 32

Figura 2.7: Gráfico demonstrativo dos coeficientes de expansão térmica (TEC) de alguns nitretos e substratos em função de seus respectivos parâmetros de rede " a " (<i>Lattice constant a</i>) (ZHANG; LIU, 2014).....	33
Figura 2.8: Representação esquemática de uma estrutura hexagonal wurtzita do GaN e dos parâmetros de rede a e c	34
Figura 2.9: Representação esquemática do processo de ionização de um plasma com atmosfera de Ar. Adaptado de Smith (1995, p. 380).....	35
Figura 2.10: Imagem interna da câmara de deposição dos filmes GaN com detalhe à direita do sistema de magnetron. A reta tracejada sinaliza a colisão de um átomo ionizado na superfície do alvo e o caminho percorrido do Ga até a formação do filme fino de GaN na superfície do substrato.....	38
Figura 3.1: Imagens da parte (a) frontal e (b) traseira do sistema de deposição. Detalhes: 1) porta-substratos com aquecimento; 2) câmara de deposição; 3) controlador “TIC” para monitoramento da pressão da câmara de deposição e controle do sistema de vácuo; 4) computador auxiliar para controle do sistema de vácuo; 5) controlador do sistema de aquecimento; 6) cabeamento do sistema de refrigeração; 7) fluxímetro; 8) controlador do casador de impedância; 9) fonte RF; 10) painel de controle elétrico geral; 11) sistema de admissão e controle de gases; 12) casador de impedância; 13) bomba turbo-molecular; 14) válvula <i>gate</i> ; 15) bomba mecânica.	41
Figura 3.2: Diagrama esquemático do interior da câmara de deposição com perspectiva da parte (a) frontal e (b) lateral. Detalhes: 1) porta-substratos; 2) protetor da flange de vácuo; 3) porta alvo de Ga; 4) tubo de admissão de gás N_2	42
Figura 3.3: Foto do (a) porta-substratos com amostras afixadas em sua superfície e (b) representação transversal do esquema de montagem da amostra apresentando a pinça de fixação, o pedaço de Si para formar o degrau, o substrato e o filme depositado.	44

Figura 3.4: Legenda-exemplo para melhor compreensão da nomenclatura utilizada para nomear as amostras.....	45
Figura 3.5: Fotos do processo de administração de Ga no cadinho: a) alvo conformado e sólido após fundido e realizado um dos testes de deposição – a seta azul aponta para um recuo de Ga exposto o cadinho de aço inox; b) alvo com 213g de Ga líquido em deposição realizada após as modificações.....	46
Figura 3.6: Geometria para difração dos raios X em uma estrutura cristalina simples.....	49
Figura 3.7: Esquematização da operação de um microscópio de força atômica, adaptado de Shackelford (2008).	51
Figura 3.8: Representação de um perfil de superfície utilizado para o cálculo dos parâmetros R_a e R_{ms} . A superfície da amostra é representada pela curva marrom e cada reta pontilhada em vermelho leva a uma coordenada $(x, y(x))$ utilizada para o cálculo dos parâmetros.....	52
Figura 3.9: Representação de um perfil de superfície utilizado para o cálculo dos parâmetros R_z , R_p e R_v . As retas pontilhadas em azul indicam a maior altura e profundidade, e as marcações identificadas com setas vermelhas indicam as posições dos cinco maiores e menores pontos utilizados para o cálculo do parâmetro R_z	53
Figura 3.10: Diagrama esquemático da operação de um elipsômetro. Adaptado de Horiba (2008, p. 7).....	54
Figura 3.11: Formas de espalhamento de um fóton com energia $h\nu_0$. Os termos E_0 e E_1 estão associados aos estados fundamental e excitado, respectivamente, e e_ν representa a diferença de energia entre estes dois níveis.	57
Figura 3.12: Representação dos diferentes modos vibracionais da rede cristalina do GaN (HIROSHI, 2002).	58

Figura 4.1: Espessuras dos filmes de GaN depositados sobre (a) Si e (b) vidro em distintas condições de pressão de trabalho (azul) e potência RF (vermelho) obtidas por meio da técnica de perfilometria mecânica.	60
Figura 4.2: Difratomogramas dos filmes de GaN/Si depositados em diferentes pressões. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.	64
Figura 4.3: Difratomogramas dos filmes de GaN/Vidro depositados em diferentes pressões. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.	64
Figura 4.4: Tamanho médio dos cristalitos obtidos para cada uma das amostras crescidas sob distintas condições de pressão de trabalho em substratos de (a) Si e (b) vidro.	65
Figura 4.5: Parâmetros de rede a e c obtidos para as amostras crescidas sob diferentes condições de pressão de trabalho sobre substratos de (a e b) Si e (c e d) vidro.	66
Figura 4.6: Difratomogramas dos filmes de GaN/Si depositados em diferentes potências RF. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.	68
Figura 4.7: Difratomogramas dos filmes de GaN/Vidro depositados utilizando diferentes valores de potência RF. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.	68
Figura 4.8: Tamanho médio dos cristalitos dos filmes de GaN crescidos sob distintas condições de potência RF sobre substratos de (a) Si e (b) vidro.	69
Figura 4.9: Parâmetros de rede a e c obtidos para as amostras crescidas sob diferentes condições de potência RF sobre substratos de (a e b) Si e (c e d) vidro.	71
Figura 4.10: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0330B.	73
Figura 4.11: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0330B.	73

Figura 4.12: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superficial do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_1060A.....	74
Figura 4.13: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_1060A.....	74
Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0360B.....	76
Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0360B.....	76
Figura 4.16: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0390B.....	77
Figura 4.17: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0390B.....	78
Figura 4.18: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0330B e (c e d) GaN/V_0330B.....	79
Figura 4.19: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_1060A e (c e d) GaN/V_1060A.....	80
Figura 4.20: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0360B e (c e d) GaN/V_0360B.....	81
Figura 4.21: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0390B e (c e d) GaN/V_0390B.....	82
Figura 4.22: Comparação entre os valores de espessura obtidos por perfilometria mecânica e por elipsometria dos filmes de GaN/Si em função da (a) pressão de trabalho e da (b) potência RF utilizada durante o processo de deposição.....	86
Figura 4.23: Largura de banda proibida dos filmes de GaN/Si crescidos sob distintas condições de (a) pressão de trabalho e (b) potência RF.....	87

- Figura 4.24: Espectros Raman das amostras de GaN/Vidro crescidas sob diferentes condições de pressão de trabalho. A reta tracejada está associada às posições previstas na literatura para os modos vibracionais E_2^H e $A_1(LO)$ do GaN e o espectro lilás é referente ao substrato de vidro.
..... 89
- Figura 4.25: Deformação dos filmes depositados sob distintos regimes de pressão de trabalho.
..... 90
- Figura 4.26: Espectros Raman das amostras de GaN/Vidro crescidas utilizando diferentes valores de potência RF. A reta tracejada está associada às posições previstas na literatura para os modos vibracionais E_2^H e $A_1(LO)$ do GaN e o espectro lilás é referente ao substrato de vidro.
..... 91
- Figura 4.27: Deformação dos filmes depositados sob distintas condições de potência RF. 92

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Condições de deposição estabelecidas em cada amostra.	47
Tabela 3.2: Modos vibracionais observados nas amostras de filmes de GaN e seus típicos valores de deslocamento Raman (HIROSHI, 2002; MURUGKAR et al., 1995).	58
Tabela 4.1: Espessuras dos filmes de GaN obtidas por meio da técnica de perfilometria mecânica.	60
Tabela 4.2: Parâmetros R_a e R_{ms} obtidos para os filmes de GaN/Si e GaN/Vidro.	83
Tabela 4.3: Parâmetros R_z e R_p e R_v obtidos para os filmes de GaN/Si e GaN/Vidro.	84

Lista de Abreviaturas e Siglas

GaN	Nitreto de gálio
Si	Silício
Ga	Gálio
Ar	Gás Argônio
N ₂	Gás Nitrogênio
sccm	Centímetros cúbicos por minuto (<i>standard cubic centimeters per minute</i>)
GaN/Si	Nitreto de gálio depositado sobre silício (100)
GaN/Vidro	Nitreto de gálio depositado sobre vidro
RF	Radiofrequência
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
MBE	Epitaxia por Feixe Molecular (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
MOCVD	Epitaxia na Fase de Vapor Organometálica (<i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>)
DC	Corrente Contínua (<i>Direct current</i>)
LPP-ITA	Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Lista de Símbolos

c_0, a_0	Parâmetros de rede para o GaN relaxado com estrutura wurtzita
c, a	Parâmetros de rede para o GaN obtidos experimentalmente
γ	Tensão superficial
γ_s	Tensão superficial da superfície do substrato
γ_i	Tensão superficial na interface do filme
γ_f	Tensão superficial do filme
\vec{k}	Vetor do espaço recíproco
n	Índice de Refração
n	Ordem de difração na Lei de Bragg (número inteiro)
λ	Comprimento de onda de radiação
d	Espaçamento entre os planos cristalinos
θ	Ângulo de espalhamento da onda eletromagnética
B	Fator de largura a meia altura (FWHM)
θ_B	Ângulo de Bragg do pico de difração
R_a	Rugosidade média
R_{ms}	Rugosidade média quadrática
R_z	Altura média entre os 5 pontos mais elevados e profundos do perfil
R_p	Altura máxima de pico
R_v	Profundidade máxima de vale
ρ	Coefficiente de reflexão
d_{exp}	Espessura do filme fino
θ_1	Ângulo de incidência da luz no filme
θ_2	Ângulo de incidência da luz na interface filme-substrato
$h\nu_0$	Energia de um fóton
e_v	Diferença de energia entre dois níveis (fundamental e excitado)
ω	Número de onda experimental do espectro Raman
ω_0	Número de onda teórico do espectro Raman
b, r	Parâmetros dos potenciais de Mie-Grüneisen em sólidos
ε	Deformação na ligação dos átomos

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	Semicondutor GaN.....	24
2.2	Filmes Finos.....	27
2.2.1	Filmes Finos de GaN	33
2.3	Pulverização catódica	34
2.3.1	Pulverização catódica com sistema magnetron.....	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Limpeza de substratos	39
3.2	Processo de Deposição dos Filmes	40
3.2.1	Sistema de deposição	40
3.2.2	Parâmetros de deposição	44
3.3	Caracterização das Amostras	47
3.3.1	Perfilometria mecânica	48
3.3.2	Difração de raios X	48
3.3.3	Microscopia de Força Atômica	50
3.3.4	Elipsometria	54
3.3.5	Espectroscopia Raman	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	Perfilometria Mecânica	59
4.2	Difração de raios X	61

4.2.1	Difração de raios X – Influência das diferentes pressões de trabalho na microestrutura dos filmes	62
4.2.2	Difração de raios X – Influência dos diferentes valores de potência RF na microestrutura dos filmes	67
4.3	Microscopia MEV - FEG.....	72
4.4	Microscopia de Força Atômica -AFM.....	78
4.4.1	Parâmetros de rugosidade R_a e R_{ms}	83
4.4.2	Parâmetros de rugosidade R_z , R_p e R_v	84
4.5	Elipsometria.....	85
4.6	Espectroscopia Raman	88
5	CONCLUSÕES	93
6	PERSPECTIVAS.....	94
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 Introdução

Alguns materiais, como o cobre e o ouro, possuem um alto valor de condutividade elétrica e, por isso, são denominados condutores, enquanto que, em contrapartida, vidros ou materiais cerâmicos possuem uma condutividade extremamente baixa e, por isso, são denominados isolantes. No entanto, é possível que certos materiais apresentem propriedades intermediárias de condutividade elétrica, sendo estes classificados como materiais semicondutores. Atualmente, semicondutores são largamente utilizados na indústria de dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, unidades de estado sólido (discos SSDs), diodos e transistores (SEARCHSTORAGE, 2019; ZHANG; LIU, 2014).

Em vista disso, o grupo dos nitretos III-V compõe um conjunto de materiais semicondutores interessante para a indústria optoeletrônica. Os nitretos de índio, alumínio e gálio são todos materiais semicondutores de *bandgap* (largura de banda proibida) diretos. Falando especificamente sobre o nitreto de gálio (GaN), este possui uma largura de banda proibida de aproximadamente 3,4 eV e tornou-se alvo de aplicações tecnológicas de ponta como diodos emissores de luz, diodos de laser, transistores de alta potência e alta mobilidade eletrônica, sensores e filtros de operação de alta frequência, entre outros (ZHANG; LIU, 2014). Além disso, suas propriedades piezoelétricas permitem sua aplicação na fabricação de dispositivos eletroacústicos com aplicações em altas frequências para fins militares, tais como dispositivos de ondas acústicas de superfície (AKASAKI; AMANO, 1997; ZHANG; LIU, 2014).

O avanço das pesquisas em torno do GaN se deu, principalmente, pelas pesquisas realizadas por Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura no início da década de 1990. Seus trabalhos, premiados com Nobel de Física em 2014, levaram à descoberta do diodo emissor de luz azul a partir de cristais de nitreto de gálio de alta qualidade crescidos sobre uma camada de nitreto de alumínio em um substrato de safira (AMANO, 1989; NOBEL, 2020; SAVIGNANO, 2014). Desde então, várias pesquisas têm sido realizadas em torno da investigação das propriedades do GaN e de formas de se otimizar os métodos de síntese desse material.

Em sua forma original (*bulk*), o GaN com alta pureza não é considerado um produto viável de ser aplicado na maioria dos dispositivos devido ao seu elevado custo de produção. No entanto, é possível obter este mesmo material em forma de “películas” com espessura da ordem

de nanômetros, sendo essas películas denominadas de filmes finos. Na forma de filme fino, o GaN possui um custo relativamente inferior à sua forma original, e suas propriedades físicas e estruturais podem ser perfeitamente mantidas. Essas vantagens explicam o aumento acentuado do número de pesquisas focadas em filmes finos de GaN a partir da década de 1990, conforme pode-se observar no gráfico apresentado na Figura 1.1 (SCOPUS, 2020).

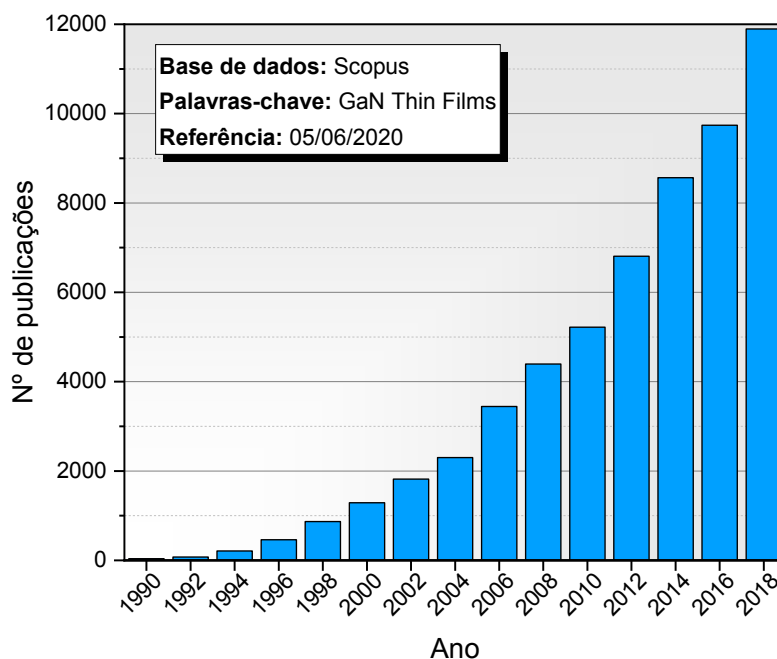


Figura 1.1: Número de publicações com o termo "GaN Thin Films" a partir de 1990 até 2018. Os resultados foram obtidos por meio da base de dados do site Scopus (SCOPUS, 2020).

Esses filmes finos de GaN são depositados sobre um material denominado substrato e a escolha do substrato é um dos fatores determinantes na qualidade cristalina do filme crescido, além disso, um crescimento epitaxial adequado é atrelado à compatibilidade dos parâmetros de rede entre o substrato escolhido e o filme depositado. Caso o substrato seja formado pelo mesmo material do filme depositado, este processo denomina-se crescimento homoepitaxial.

De uma maneira geral, placas de silício (Si) é um substrato interessante para o crescimento de filmes de GaN devido à sua vasta oferta no mercado, disponibilidade em grandes dimensões e compatibilidade com a maioria dos dispositivos eletrônicos. Entretanto, alguns obstáculos devem ser superados para que deposições de filmes de GaN sobre Si resultem em um filme de alta qualidade cristalina. Alguns destes desafios são decorrentes das propriedades intrínsecas dos próprios materiais, como o descasamento entre seus parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica.

Na literatura são relatadas diversas maneiras de se obter filmes de GaN com alta qualidade cristalina. Dentre as técnicas mais adotadas para isso, se destacam a Epitaxia por Feixe Molecular (em inglês, *Molecular Beam Epitaxy*, MBE) e a Deposição por Vapor Químico com Precursores Metalorgânicos (em inglês, *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, MOCVD). Recentemente, algumas pesquisas relatam a obtenção de filmes finos à base de GaN depositados sobre diferentes substratos por meio da técnica de MBE, como heteroestruturas de AlGaIn/GaN crescidas com sucesso sobre filmes supercondutores de nitreto de nióbio (YAN et al., 2018) e filmes de GaN depositados por homoepitaxia sobre GaN/Safira (WU, 2018). Além disso, outros grupos de pesquisa têm investigado as propriedades nanomecânicas e o desenvolvimento de rachaduras em filmes de GaN crescidos pela técnica de MOCVD (KROST; DADGAR, 2002; YANG et al., 2016). Embora essas técnicas sejam amplamente utilizadas, o alto custo de obtenção desses filmes devido, principalmente, ao alto investimento em maquinário, ao custo elevado em manutenção para manter esses reatores, o complexo controle das condições de vácuo, além das altas temperaturas de deposição que podem superar os 1000°C, acabam justificando a necessidade de investigação de outros mecanismos de deposição que possam produzir filmes de alta qualidade e com uma melhor relação custo-benefício (NAKAMURA, 2009).

A síntese de filmes finos em processos de deposição física a partir da fase vapor consiste na vaporização de um material denominado de alvo que posteriormente é depositado sobre um substrato. O alvo pode ser vaporizado através de um processo térmico devido ao aumento da temperatura induzido por meio de, em geral, um filamento aquecido. No entanto, este método possui algumas restrições e desvantagens, tais como a impossibilidade da utilização de alvos compostos por materiais refratários e a contaminação do filme pelo material do filamento (em alguns casos) (TATSCH, 2000).

Uma forma de contornar essas restrições e desvantagens é a utilização de processos não térmicos como fonte de energia para a vaporização do alvo. Essa energia pode ser fornecida por meio de elétrons, fótons ou átomos ionizados e, além disso, é possível utilizar essa energia como forma de otimizar as etapas do processo de deposição do filme, como o controle da taxa de vaporização do material do alvo de Ga e/ou a modificação da estrutura do filme durante a deposição (SMITH, 1995).

Neste sentido, um processo não térmico promissor para a obtenção de filmes de GaN consiste no bombardeamento de um alvo de Ga ou GaN por íons altamente energéticos presentes em uma atmosfera de plasma. Após essa interação (bombardeamento) dos íons com

o alvo, os átomos presentes nas camadas mais superficiais do alvo acabam sendo “expelidos” da sua superfície e se movem em direção à superfície do substrato formando, por condensação, o filme fino. Esta técnica é comumente denominada pulverização catódica. A utilização de fontes de corrente contínua (em inglês, *direct current*, DC) para a excitação dos átomos presentes no plasma para a geração desses íons altamente energéticos é largamente adotada em processos envolvendo materiais condutores. No entanto, por se tratar de um material semiconductor, fontes de potência RF são as mais indicadas para produção de filmes de GaN a fim de se evitar o efeito de carregamento do alvo e facilitar, assim, o bombardeamento dos íons (ABEGUNDE et al., 2019). Geralmente, utiliza-se sistemas de pulverização catódica associado a um sistema de magnetrons (em inglês, *Magnetron Sputtering*) com o intuito de otimizar os processos colisionais do plasma, a utilização de magnetrons pode aumentar significativamente a taxa de deposição e permitir que a deposição seja realizada sob menor regime de pressão de trabalho comparado aos métodos de pulverização catódica convencionais.

Dentre as principais vantagens da produção de filmes finos de GaN por meio do método de pulverização catódica, pode-se citar o relativo baixo custo dos equipamentos, a alta pureza do processo devido à baixa pressão de fundo promovida com o auxílio bombas de vácuo turbo moleculares (por volta de 10^{-6} mTorr) e, além disso, a possibilidade de se utilizar temperaturas de crescimento relativamente baixas, se comparadas às das demais técnicas citadas anteriormente. Todos esses fatores acabam potencializando um crescimento de forma controlada de um filme com alto nível de pureza. A câmara de deposição também pode ser adaptada para acoplar uma grande variedade de alvos, sendo eles na forma sólida ou líquida, a fim de formar heteroestruturas sobre distintos substratos. Além disso, este método permite a utilização de diversos gases reativos no interior da câmara de processos, como o N_2 ou o H_2 , por exemplo, o que é uma versatilidade fundamental do método, uma vez que possibilita gerar um plasma com atmosfera reativa para a formação de filmes de GaN (LEITE, 2011).

Nesse sentido, este trabalho de dissertação se propõe a investigar filmes finos de GaN crescidos por meio de um reator recém montado pelo Laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP-ITA), o qual utiliza o método de pulverização catódica em uma atmosfera reativa de gás nitrogênio (N_2). Para as deposições, foram utilizados substratos de vidro (amorfo) e substratos de Si com orientação (100). A temperatura na superfície dos substratos foi mantida em aproximadamente 450°C e o crescimento dos filmes se deu sob distintas condições de pressão de trabalho e potência RF. Os filmes foram estudados quanto às suas características morfológicas, microestruturais e ópticas. Para isso, foram

realizadas análises de perfilometria mecânica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia Raman e elipsometria.

2 Fundamentação Teórica

Por muito tempo o Si e o germânio foram os semicondutores que dominaram o ramo do desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, no entanto, a busca por materiais de maior eficiência levou à descoberta dos semicondutores pertencentes ao grupo III-V da tabela periódica, sendo um deles o GaN. Devido às suas excelentes propriedades físicas e à possibilidade de ser aplicado em diversos dispositivos eletrônicos, tais como transistores de alta mobilidade eletrônica e LEDs de estado sólidos, o GaN tem sido alvo de pesquisas de grande notoriedade dentro da comunidade científica.

Com o intuito de fornecer um panorama das ideias-chave para a compreensão deste trabalho de dissertação, este capítulo é destinado a expor os princípios básicos para o entendimento das propriedades do GaN e do mecanismo de deposição adotado.

2.1 Semicondutor GaN

Os sólidos podem ser classificados de acordo com sua condutividade elétrica, metais são inerentemente bons condutores elétricos ao passo que as cerâmicas e os polímeros geralmente apresentam uma baixa condutividade, no entanto, ainda há aqueles que apresentam uma condutividade intermediária não sendo bons condutores de eletricidade, nem bons isolantes, esses materiais com condutividade intermediária são denominados de semicondutores (SHACKELFORD, 2008; SOUZA, 2014).

Na física do estado sólido os estados eletrônicos agrupados são denominados como bandas, sendo que essas bandas podem estar completamente populadas por elétrons (bandas de valência) ou ausentes de elétrons (bandas de condução) (Figura 2.1a). A região compreendida entre essas duas bandas é ausente de estados eletrônicos e é comumente denominada de *bandgap* (largura de banda proibida) (GROVE, 1967). A concepção de uma rede cristalina periódica e infinita é apenas um conceito teórico, na prática defeitos levam a formação de outras

estruturas, o que pode afetar algumas propriedades do material como a sua largura de banda proibida (LEITE, 2007). A energia máxima da banda de valência e a energia mínima da banda de condução podem, ou não, possuírem o mesmo valor do vetor do espaço recíproco \vec{k} , este vetor é restrito à primeira Zona de Brillouin que para o GaN com estrutura hexagonal pode ser identificada pela célula de Wigner-Seitz na rede recíproca (Figura 2.1b). Caso estes valores de energia possuam o mesmo valor de \vec{k} , o sólido é dito de *gap* direto (banda proibida direta) e, caso contrário, *gap* indireto (banda proibida indireta). Para os nitretos do grupo III-V essa quantidade de energia necessária para tirar um elétron de banda de valência e “libertá-lo” na banda de condução varia de 1,9 eV para o InN até 6,2 eV para o AlN (KARCH; BECHSTEDT, 1997).

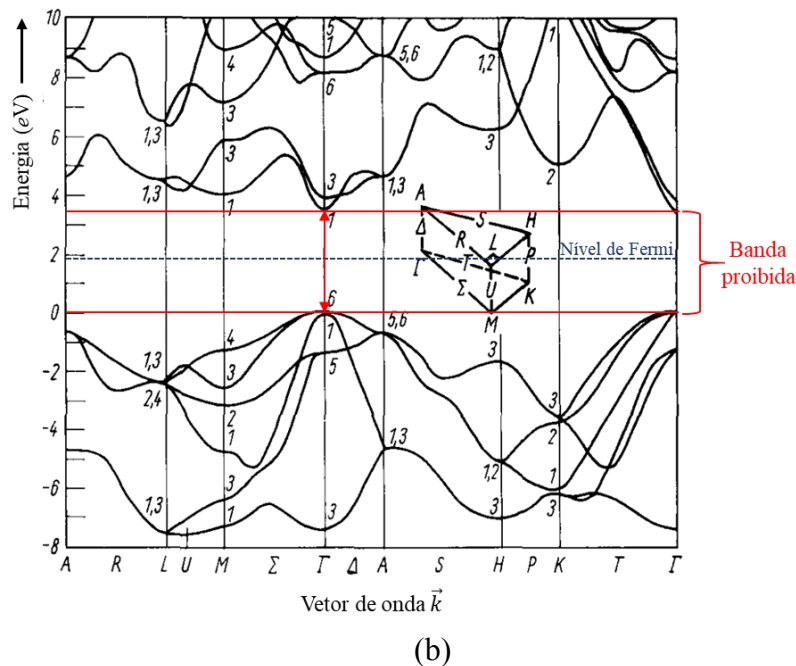
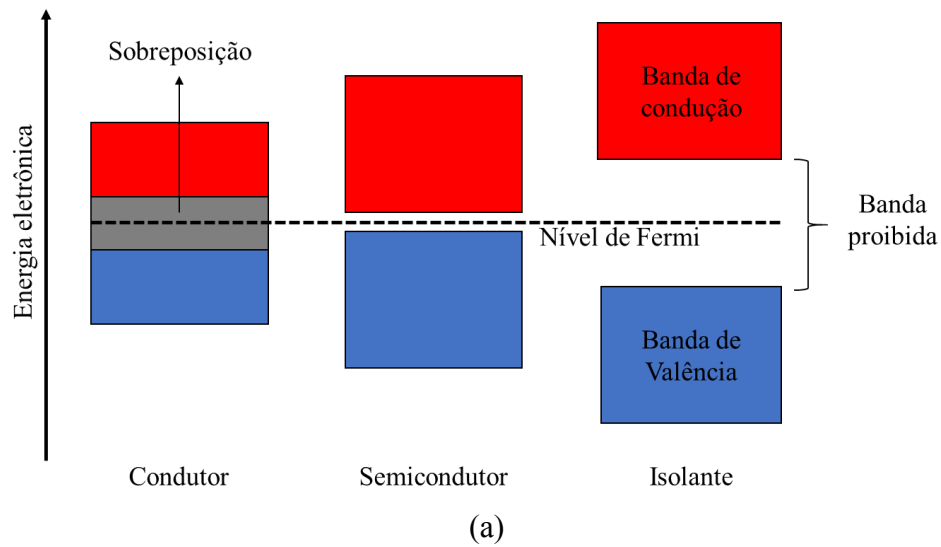


Figura 2.1: (a) Esquema comparativo do modelo de bandas de energia para materiais condutores, semicondutores e isolantes. (b) Bandas de energia para o GaN com estrutura hexagonal. Adaptado de Bloom (1974, p.164).

Para os nitretos do grupo III-V essa quantidade de energia necessária para tirar um elétron de banda de valência e “libertá-lo” na banda de condução varia de 1,9 eV para o InN até 6,2 eV para o AlN (KARCH; BECHSTEDT, 1997). O GaN é um semicondutor de *gap* direto de aproximadamente 3,4 eV, o que o torna um bom candidato na aplicação em materiais emissores de luz, transistores de altas frequências, detectores e emissores de luz ultravioleta, dentre outros (HIROSHI, 2002; LEITE, 2011).

Tratando-se de aplicações em dispositivos eletrônicos sofisticados, o nível de pureza desses materiais é fundamental para garantir o controle de suas propriedades eletrônicas, bem como as estruturas atômicas do material. A energia de *gap* pode ser afetada por desordens composicionais na rede cristalina, essas desordens definem a qualidade cristalina do material e levam a valores distintos de Gap entre uma estrutura altamente cristalina e uma estrutura amorfa ou quase amorfa (filmes policristalinos). Para uma estrutura com alta cristalinidade os átomos estão arranjados regularmente, permitindo uma ordem de longo alcance, já em uma estrutura amorfa essa periodicidade não se mantém e a o ordenamento atômico é no máximo de curto alcance. Na seção a seguir essas desordens estruturais são apresentadas com mais detalhes.

2.2 Filmes Finos

Uma estrutura cristalina pode apresentar uma rede composta por diferentes tipos de defeitos, as quais podem se distribuir por todo o filme (Figura 2.2). Esses defeitos podem estar relacionados com a forma pela qual o material foi obtido e comprometem a ordem de longo alcance da periodicidade no espaço da estrutura cristalina. As desordem geradas pelo acúmulo desses defeitos levam ao afastamento dos átomos da posição perfeitamente ordenada, dentre os modos de desordem possíveis podemos notar aquelas relacionadas ao efeito composicional (Figura 2.2b), à variação posicional (Figura 2.2c) e a vacâncias (Figura 2.2d). Caso o grau de desordem do material seja alto, o tornando quase ou totalmente amorfo, haverá, ainda assim, ordem de curto alcance assegurando regiões com baixa densidade de estados degenerados entre a banda de valência e a de condução, e que concedem características intrínsecas de semicondutores ao filme crescido (LEITE, 2007).

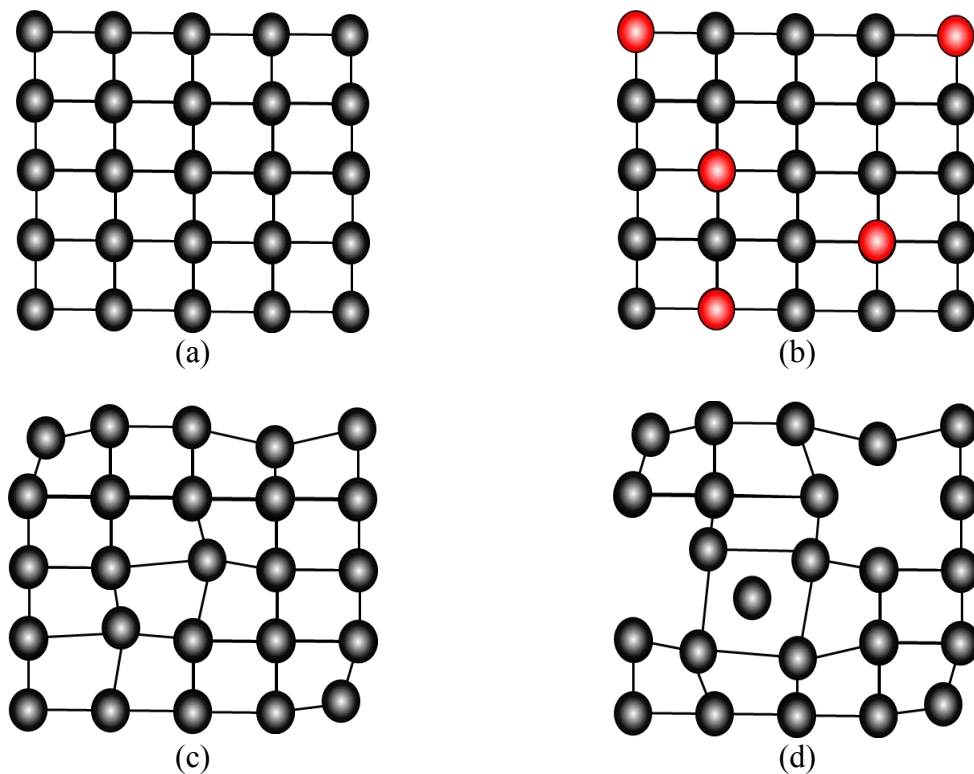


Figura 2.2: Representação de uma rede cristalina (a) perfeitamente ordenada, (b) com desordem substitucional, (c) com desordens provocadas por distorções nos ângulos das ligações atômicas e (d) com desordens provocadas por vacâncias/interstícios. Adaptado de Leite (2007, p.18).

Após a nucleação os átomos se agregam para formarem os cristais do sólido, esses cristais são formados de forma independente e em direções onde a energia interna seja consideravelmente menor. Quando se nota a presença de um único domínio cristalino, é possível concluir que o crescimento do filme se deu de forma unidirecional (Figura 2.3a), o que resulta em um filme monocristalino. No entanto, quando ocorre o surgimento de diversos cristais com distintas orientações espaciais tem-se o surgimento de um filme policristalino e, nesses filmes, cada um desses cristais é denominado cristalito (Figura 2.3b). A Figura 2.3 é uma representação dessas estruturas com destaque em vermelho para uma das regiões que delimitam cada cristalito, esse “limite” entre as regiões é denominado contorno de grão.

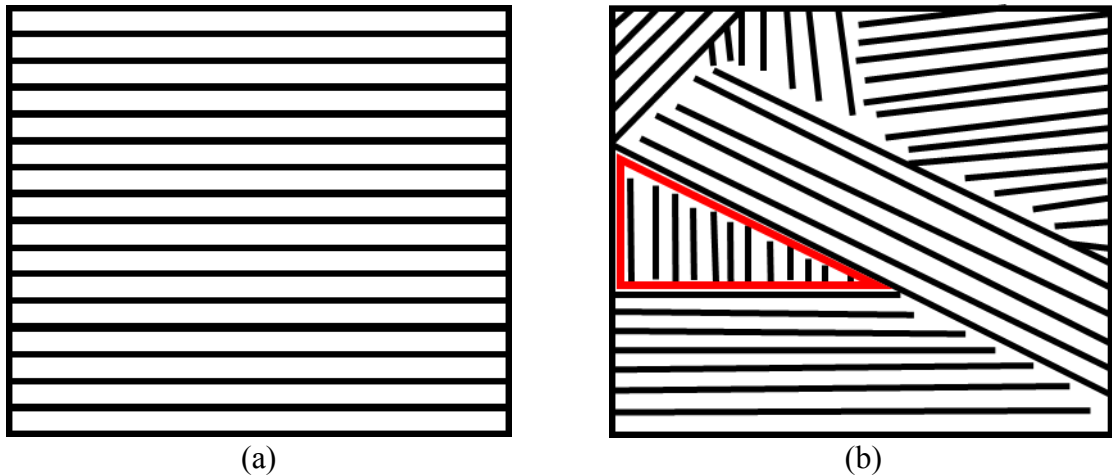


Figura 2.3: Representação de um material (a) monocristalino e (b) policristalino. A região demarcada com um traço vermelho é uma representação do contorno de grão de um cristalito.

A taxa de deposição dos filmes pode ser influenciada pela rugosidade da superfície dos substratos utilizados. Quando a superfície apresenta elevada rugosidade, a possibilidade de absorção das espécies é maior pelo fato de haver um número maior de ligações disponíveis para que o átomo seja incorporado. No entanto, superfícies com menor rugosidade (“lisas”) possuem uma menor quantidade de ligações disponíveis e, nestas condições, a probabilidade de que espécies não sejam aderidas ao substrato e que ocorra um processo de reevaporação pode ser superior, se comparado às superfícies de maior rugosidade (SCHIABER, 2012). Para melhor compreensão, a Figura 2.4 ilustra estas duas possíveis situações.

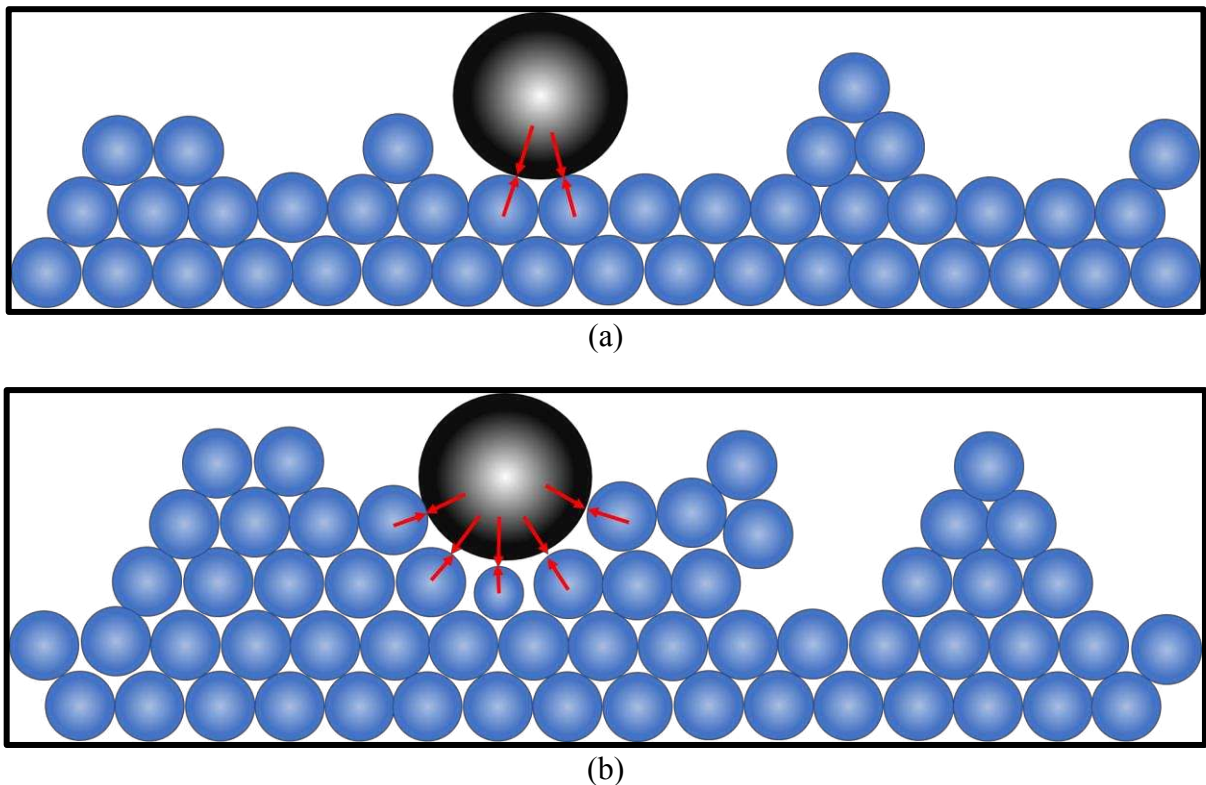


Figura 2.4: Esquema ilustrando as ligações disponíveis (setas vermelhas) dos átomos em uma superfície de (a) menor rugosidade e (b) maior rugosidade a nível atômico. Adaptado de Schiaber (2012).

Na busca de um crescimento epitaxial, basta uma pequena fração de monocamada de contaminantes na superfície do substrato para que o processo de crescimento ordenado seja interrompido, a Figura 2.5 é uma representação da propagação de um defeito na morfologia do material. Isto se dá pela sensibilidade das moléculas ao ordenamento atômico dos átomos do substrato. Para minimizarmos a interferência dessas impurezas presentes no próprio substrato, faz-se necessário procedimentos de limpeza criteriosos sobre sua superfície.

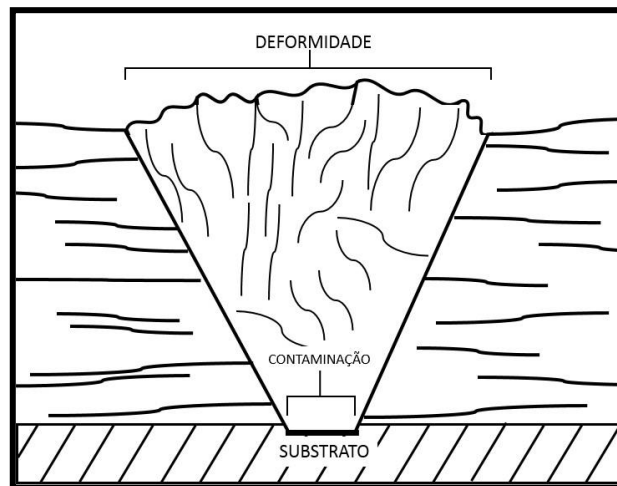


Figura 2.5: Representação transversal da propagação de uma desordem no interior de um filme fino. A representação do substrato possui uma região com um defeito estrutural que se propaga pelo filme gerando uma deformidade. Adaptado de Smith (1995, p. 238).

Em geral, a rugosidade superficial de materiais policristalinos é superior à dos materiais monocristalinos e, por isso, a escolha das condições de processo durante a deposição, assim como o substrato utilizado, são determinantes para se chegar ao objetivo requerido, uma vez que essas variáveis são determinantes no grau de cristalinidade que o filme terá após o processo de crescimento. Devido a diversos fenômenos que podem ocorrer na superfície do substrato durante o crescimento do filme, a seguir são apresentados alguns modelos de crescimento que podem surgir durante a deposição de filmes finos de GaN.

Ao ser depositado, entre a camada formada pelo filme fino e o substrato surge uma força de tensão de superfície, γ , que influencia na morfologia da superfície do filme. Isto acontece pelo fato de que, em materiais sólidos, a energia superficial tende naturalmente a ser minimizada a partir da difusão superficial das moléculas adsorvidas. A tensão γ depende das distintas propriedades do substrato e do filme que está sendo depositado, como a composição química, a orientação cristalográfica e a rugosidade (SMITH, 1995).

À medida que o filme é depositado sobre o substrato, iniciam-se os processos de nucleação. O comportamento da nucleação está fortemente ligado às tensões de superfície do substrato e do próprio filme, e pode gerar distintas formas e estruturas definidas, assim como diferentes modos de crescimento. Os três modos de crescimento comumente observados em crescimentos epitaxiais são apresentados na Figura 2.6.

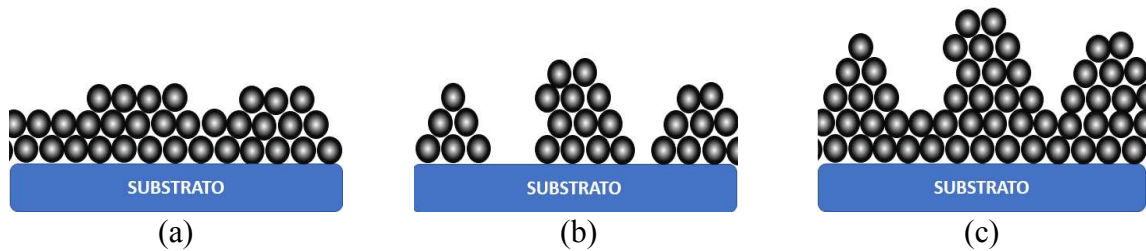


Figura 2.6: Representação esquemática dos três modos básicos de crescimento de filmes finos. As esferas escuras podem ser associadas aos átomos que são depositados sobre o substrato. Na sequência, observa-se o modo de crescimento (a) Frank-van der Merwe, (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov. Adaptado de Smith (1995, p. 144).

Para compreender esses modos de crescimento, deve-se levar em conta as distintas tensões superficiais do substrato e do filme, as quais estão interagindo entre si. Em deposições de filmes finos é possível avaliar os modos de crescimento apresentados na Figura 2.6 justamente em termos da tensão superficial da superfície do substrato, γ_s , e da interface entre o substrato e o filme, γ_i , ambas relacionadas à tensão superficial do próprio filme, γ_f . A análise da nucleação dos filmes pode ser feita em termos do seu grau de molhabilidade, conhecida como modelo de capilaridade.

No caso apresentado na Figura 2.6a, o filme praticamente “molha” toda a superfície do substrato de forma uniforme, pois há uma forte ligação entre o filme e o substrato, reduzindo γ_i e fazendo $\gamma_f + \gamma_i < \gamma_s$. Esse modo de crescimento é denominado Frank-van der Merwe, e situações deste tipo resultam em um filme com baixa rugosidade (SMITH, 1995).

Quando as ligações entre o filme e o substrato não são fortes o suficiente tem-se uma situação na qual $\gamma_i = \gamma_f + \gamma_s$ e o filme não é espalhado pelo substrato pois essa ação tende a aumentar a energia superficial total por $2\gamma_s$. Esse modo de crescimento é conhecido como Volmer-Weber e resulta em estruturas com formatos semelhantes a “ilhas” tridimensionais, pois se aglomeram em regiões específicas do substrato, como é apresentado na Figura 2.6b (SMITH, 1995).

Ainda é possível que ocorra um terceiro modo de crescimento denominado Stranski-Krastanov (Figura 2.6c). Essa situação surge devido a uma mudança de crescimento com alta difusividade durante o crescimento das primeiras camadas do filme para uma estrutura tridimensional, semelhante ao modo Volmer-Weber. Um crescimento epitaxial, geralmente, tem a tendência de desenvolver esse modo de crescimento (SMITH, 1995).

2.2.1 Filmes Finos de GaN

Como já mencionado, para obter filmes com boa qualidade cristalina um dos obstáculos consiste na escolha de um substrato ideal para o crescimento do filme. Para o crescimento de filmes finos de GaN geralmente são escolhidos substratos de safira (Al_2O_3) ou Si por razões relacionadas ao baixo custo e a oferta de *wafers* em grandes dimensões (ZHANG; LIU, 2014). No entanto, a incompatibilidade nas constantes de rede e no coeficiente de expansão térmica entre o GaN e esses substratos acabam sendo um desafio a ser superado. A Figura 2.7 apresenta os valores desses parâmetros obtidos para alguns nitretos e substratos comumente utilizados.

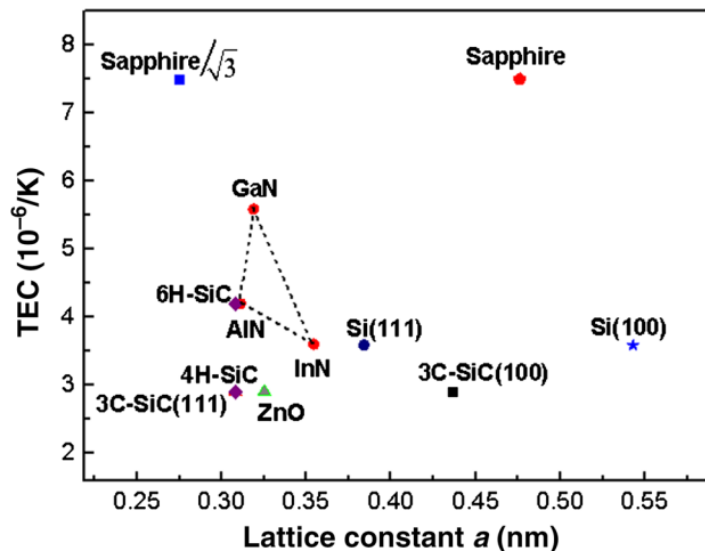


Figura 2.7: Gráfico demonstrativo dos coeficientes de expansão térmica (TEC) de alguns nitretos e substratos em função de seus respectivos parâmetros de rede " a " (*Lattice constant a*) (ZHANG; LIU, 2014).

Na maioria dos sólidos cristalinos existe uma dependência de suas diferentes fases com as propriedades do material. Esta dependência é denominada anisotropia. No caso do GaN, sua anisotropia, atrelada à maximização de ligações possíveis e minimização da energia de superfície, tende a cristalizar os filmes em estruturas do tipo *zinc-blende* com simetria cúbica ou estruturas do tipo wurtzita com simetria hexagonal, sendo a fase wurtzita a de maior estabilidade termodinâmica (MAZINI et al., 2010; SMITH, 1995; ZHANG et al., 2006).

A estrutura wurtzita possui uma simetria hexagonal e três parâmetros de rede, sendo eles os parâmetros a , b e c . A Figura 2.8 apresenta uma ilustração dessa estrutura, pode-se notar que o parâmetro b foi omitido, uma vez que $a = b \neq c$.

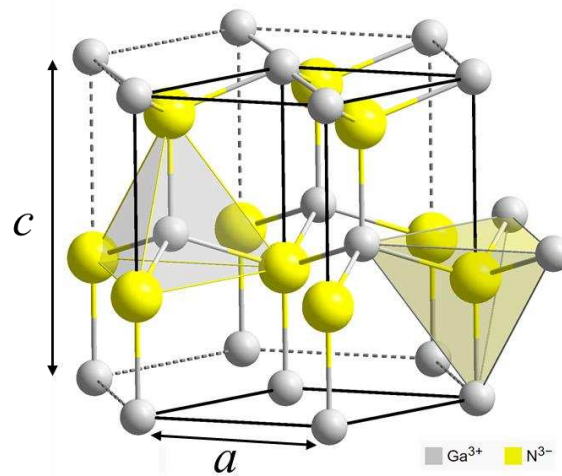


Figura 2.8: Representação esquemática de uma estrutura hexagonal wurtzita do GaN e dos parâmetros de rede a e c .

2.3 Pulverização catódica

Em processos de deposição não térmicos é possível obter a vaporização de qualquer material, até mesmo materiais refratários (na pulverização catódica isto se dá devido ao bombardeio de íons altamente energéticos). Além disso, é possível evitar ou minimizar as reações com as paredes/peças que fazem parte da câmara de deposição e reduzir a dessorção de contaminantes, o que não é possível com fontes aquecidas convencionalmente, garantindo, assim, altos níveis de pureza do filme depositado. Além de poder alcançar altos níveis de pureza, na pulverização catódica a profundidade de ativação do material pode ser da ordem de dezenas de nanômetros, o que garante a estequiometria durante a vaporização (SMITH, 1995).

O plasma gerado no processo de pulverização consiste em um gás ionizado em um meio eletricamente neutro constituído de íons positivos, elétrons e átomos neutros. O íon de argônio, Ar^+ , é largamente utilizado em processos a plasma por possuir uma massa suficientemente grande e ser originado a partir de um gás inerte que possui um baixo custo. A ionização do gás que constitui o plasma se dá pelo fato dos átomos ou moléculas perderem elétrons por conta principalmente de colisões que ocorrem durante o processo, convertendo-os em íons positivamente carregados (CHAPMAN, 1980).

O esquema apresentado na Figura 2.9 mostra como ocorrem os processos que levam à ruptura do gás e à formação do plasma para a deposição dos filmes finos utilizando pulverização

catódica. A técnica consiste basicamente de uma descarga elétrica, que pode ser gerada a partir de uma fonte de corrente DC ou de alta frequência (RF), produzida entre o catodo e o anodo. O substrato geralmente é posicionado sobre o eletrodo carregado positivamente (anodo) e o alvo sobre o eletrodo carregado negativamente (catodo). O campo elétrico gerado entre os eletrodos polarizados acelera os elétrons livres (e^-) em direção ao anodo; esses elétrons livres acabam colidindo com outros átomos e moléculas presentes no interior da câmara podendo gerar íons positivos (Ar^+) caso transfiram energia suficiente para ionizar o argônio (Ar). O átomo ionizado é, então, acelerado até o catodo, levando à emissão de elétrons secundários gerados pelas colisões no catodo. O resultado deste processo é uma avalanche de elétrons que conduzem a uma ruptura do gás e à formação da descarga elétrica (SMITH, 1995).

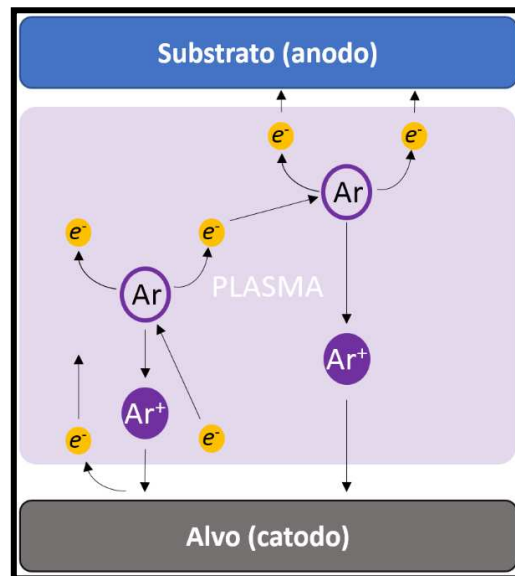


Figura 2.9: Representação esquemática do processo de ionização de um plasma com atmosfera de Ar. Adaptado de Smith (1995, p. 380).

Processos de pulverização catódica utilizando fontes DC para a polarização de alvos (catodo) constituídos de materiais semicondutores ou isolantes podem ser influenciados pelo efeito de carregamento do alvo, prejudicando os processos colisionais dos íons no alvo e interrompendo a deposição do filme. No entanto, é possível contornar esse problema por meio da utilização de um campo alternado na faixa de rádio frequência por meio de fontes RF. Estas fontes RF produzem uma alta variação no sinal de polarização anodo-catodo evitando, assim, o acúmulo de cargas no alvo. Por conta de normas técnicas, a frequência utilizada na maioria das fontes RF é 13,56 MHz (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995).

No caso de um substrato semicondutor, este assume ligeiramente a polarização de eletrodo aterrado. Para configurações em que a carcaça do reator é aterrada, o eletrodo neste potencial possui maior área e nestas condições o potencial de plasma pode estar acima do potencial de referência (terra), impondo potenciais de polarização mais acentuados. Todos estes parâmetros podem ser inferidos a partir de curvas características de sondas eletrostáticas específicas para sistemas de potência em RF (MASSI, 1994).

No sistema de pulverização catódica utilizado nesta dissertação, a atmosfera gasosa é composta por Ar e por um gás não inerte para ser incorporado no filme resultante, sendo este último o gás N_2 . O controle das pressões parciais de Ar e N_2 se dá por ajustes no fluxo de cada gás no interior da câmara e é fundamental para o controle da composição do filme.

O estudo dos parâmetros de deposição ideais inclui a investigação das condições ideais de pressão, temperatura e potência RF. Na literatura é possível encontrar trabalhos envolvendo a produção de filmes pertencentes à família dos nitretos, como o nitreto de alumínio, utilizando a técnica de pulverização catódica em uma atmosfera reativa de N_2 em temperaturas inferiores a 250°C até 1200°C (DUQUENNE et al., 2008; MENG et al., 1993). A incorporação de N_2 na estrutura dos filmes crescidos está relacionada à densidade de espécies de N_2 próxima à superfície do filme, sendo que uma forma de controle destas espécies se dá por ajustes na pressão de trabalho da câmara de deposição. Uma pesquisa realizada por Calleja e colaboradores (CALLEJA et al., 1999) utilizando a técnica de MBE para o crescimento de materiais semicondutores de nitreto-III, mostrou que a formação de camadas de Si_xN_y sobre a superfície do Si pode ocorrer quando pretende-se realizar o crescimento do filme de GaN diretamente sobre o Si em altas temperaturas. Essas camadas acabam sendo uma problemática para a formação das subseqüentes camadas do nitreto. Altas temperaturas também podem promover a reação do Ga com o próprio Si, favorecendo o crescimento de um filme policristalino.

Recentemente, um estudo feito por Schiaber e colaboradores (2013) investigou os efeitos da temperatura em filmes de GaN crescidos sobre substratos de Si e Al_2O_3 utilizando a técnica de pulverização catódica com gás reativo. Pelo padrão de difração de raios X obtido pelo grupo, orientações correspondentes aos planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) foram identificadas. Essas orientações cristalográficas estão relacionadas à estrutura hexagonal do GaN. A pesquisa mostra que a orientação preferencial no sentido do plano (0002) se destacou dentre as demais em temperaturas de até 600° . No entanto, acima desta temperatura a intensidade de difração no plano (0002) foi praticamente nula, ao passo que um sinal com alta

intensidade referente à orientação (1010) foi constatado. Altas temperaturas (acima de 700°) também indicaram um aumento nas distâncias interplanares, bem como um alongamento da rede hexagonal devido ao alto deslocamento para valores negativos dos picos.

2.3.1 Pulverização catódica com sistema magnetron

Na pulverização catódica convencional utilizando placas paralelas, em pressões inferiores a aproximadamente 20 mTorr, as colisões dos elétrons antes de atingirem o anodo não são o suficiente para a sustentação do plasma e, além disso, é possível que ocorram perdas de íons e elétrons para as paredes da câmara. No entanto, utilizando um sistema de magnetrons, é possível reter o feixe de elétrons pelas órbitas do campo magnético criado sobre o catodo. Por estar aprisionado pelas linhas de campo, o caminho percorrido pelo elétron antes que este acabe escapando até o anodo pode aumentar significativamente e, como consequência, o limite mínimo de pressão pode ser reduzido ainda mais, podendo chegar a pressões de até 0,7 mTorr (CHAPMAN, 1980).

O método de pulverização catódica utilizando uma atmosfera de gás reativo, juntamente com a inclusão do magnetron com objetivo de se obter filmes finos de GaN, é uma técnica muito utilizada atualmente (MANTARCI; KUNDAKÇI, 2019; SCHIABER et al., 2013; SHANMUGAN; MUTHARASU; LEE, 2014) por ser um método possível de ser realizado em baixas condições de pressão de trabalho, aumentando, assim, a pureza dos filmes produzidos e garantindo sua homogeneidade. Além disso, é possível obter um bom controle dos parâmetros de temperatura e potência RF durante as deposições.

A Figura 2.10 apresenta uma imagem da parte interna do reator utilizado durante uma das deposições dos filmes GaN. Também é apresentado um desenho esquemático de alguns processos que levam à formação do filme de GaN incluindo o sistema de magnetron.

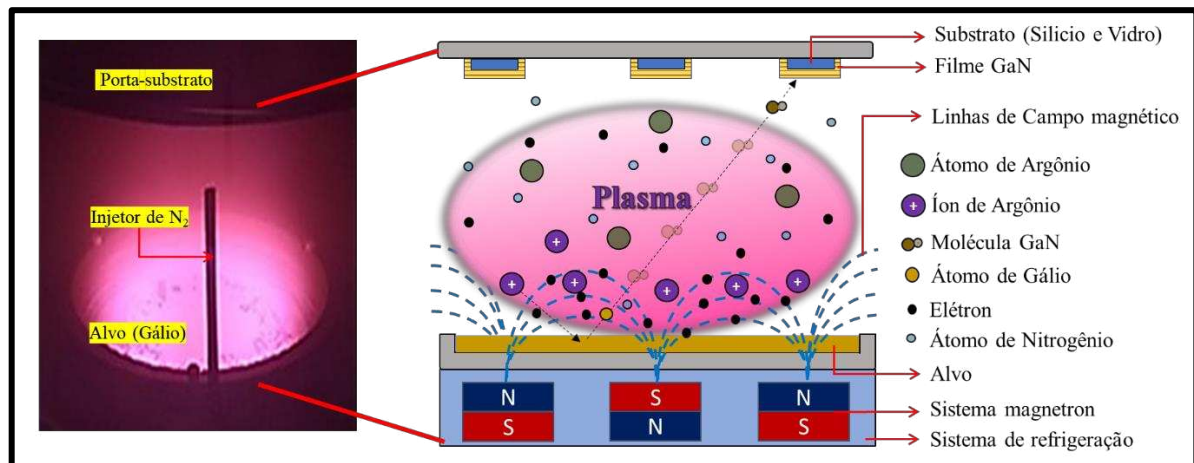


Figura 2.10: Imagem interna da câmara de deposição dos filmes GaN com detalhe à direita do sistema de magnetron. A reta tracejada sinaliza a colisão de um átomo ionizado na superfície do alvo e o caminho percorrido do Ga até a formação do filme fino de GaN na superfície do substrato.

O alvo de Ga é disposto sobre um cadinho e isolado termicamente dos sistemas de resfriamento do catodo, garantindo assim que a energia térmica liberada nas camadas superficiais sob o plasma seja mantida no alvo. Por ser um metal com baixo ponto de fusão (aproximadamente 29 °C) durante o processo de deposição o alvo de Ga encontra-se em estado líquido o que pode levar a um aumento na eficiência de deposição em até 10 vezes em comparação à pulverização catódica em alvos no estado sólido (BLEYKHER, 2015).

Os ímãs criam um campo magnético intenso próximo ao alvo que aprisiona os elétrons secundários do plasma nesta região, aumentando ainda mais a taxa de ionização do plasma. Conseqüentemente, o número de íons Ar^+ com probabilidade de realizar um bombardeamento no alvo e a taxa de pulverização catódica também serão elevados. Comparado a sistemas convencionais, a inserção do catodo magnetron pode elevar em até 1000 vezes a taxa de deposição do material (SPALVINS, 1986).

É possível que o N_2 após ser ionizado também realize o bombardeamento do alvo e propicie a formação de uma camada de GaN sobre a superfície do alvo de Ga. Quando essa camada é formada, denomina-se que houve um envenenamento no alvo e esse envenenamento pode alterar toda a dinâmica da pulverização devido às mudanças na composição do alvo (LEITE, 2011; SMITH, 1995).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo é apresentado as técnicas para a limpeza dos substratos, o sistema de deposição e os procedimentos experimentais utilizados para as deposições e caracterizações dos filmes finos de GaN produzidos.

3.1 Limpeza de substratos

O processo de preparação das amostras inclui procedimentos capazes de remover as contaminações presentes na superfície dos substratos. Procedimentos de limpeza prévia por pulverização catódica são capazes de remover quaisquer contaminantes do substrato, no entanto, íons com alta energia podem, além de quebrar as ligações dos contaminantes, remover os átomos do substrato, produzindo assim defeitos de desordem, vacâncias ou átomos intersticiais. Uma alternativa ao uso desse método pode ser o uso de oxidantes, como ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio ou ozônio (SMITH, 1995).

Dessa maneira, os substratos de Si utilizados neste trabalho foram, primeiramente, clivados em dimensões de aproximadamente 1 cm x 1cm, já os substratos de vidro foram quebrados em dimensões de até 2 cm x 2 cm. Para a limpeza dos substratos (vidro e Si (100)), foi adotada a rotina utilizada no LPP-ITA. Os procedimentos iniciais adotados têm como objetivo extrair as impurezas microscópicas, como resíduos de gordura do próprio manuseio e clivagem dos substratos onde são utilizados outros instrumentos, como ponteiros e pinças. Além disso, é necessário promover uma remoção da camada de óxido que é formada na superfície do substrato devido a reações químicas com o ar atmosférico.

Por isso, a primeira etapa da limpeza consiste na exposição dos substratos à água corrente utilizando detergente extran, friccionando levemente os substratos com o auxílio de uma esponja macia a fim de retirar partículas de poeira e resíduos de gordura oriundos da exposição ao ambiente e manipulação desses substratos.

Na segunda etapa do processo, os substratos são acomodados em um béquer e submersos por 10 minutos em uma solução de ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio ($H_2SO_4 + H_2O_2$) nas proporções de 4:1, respectivamente. Findado estes 10 minutos, eles são retirados do béquer com uma pinça metálica e lavados com água deionizada corrente por cinco minutos.

Na terceira etapa, utilizando uma pinça de polipropileno, os substratos são colocados em um recipiente contendo ácido fluorídrico e água ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) nas proporções de 1:20, respectivamente. Eles permanecem nesta solução tempo o suficiente para que não demonstrem um aspecto de superfície “molhada” ao serem retirados da solução.

Finalmente, os substratos são enxaguados em água deionizada por 5 minutos, secos com o auxílio de um soprador térmico e acomodados em recipientes previamente esterilizados.

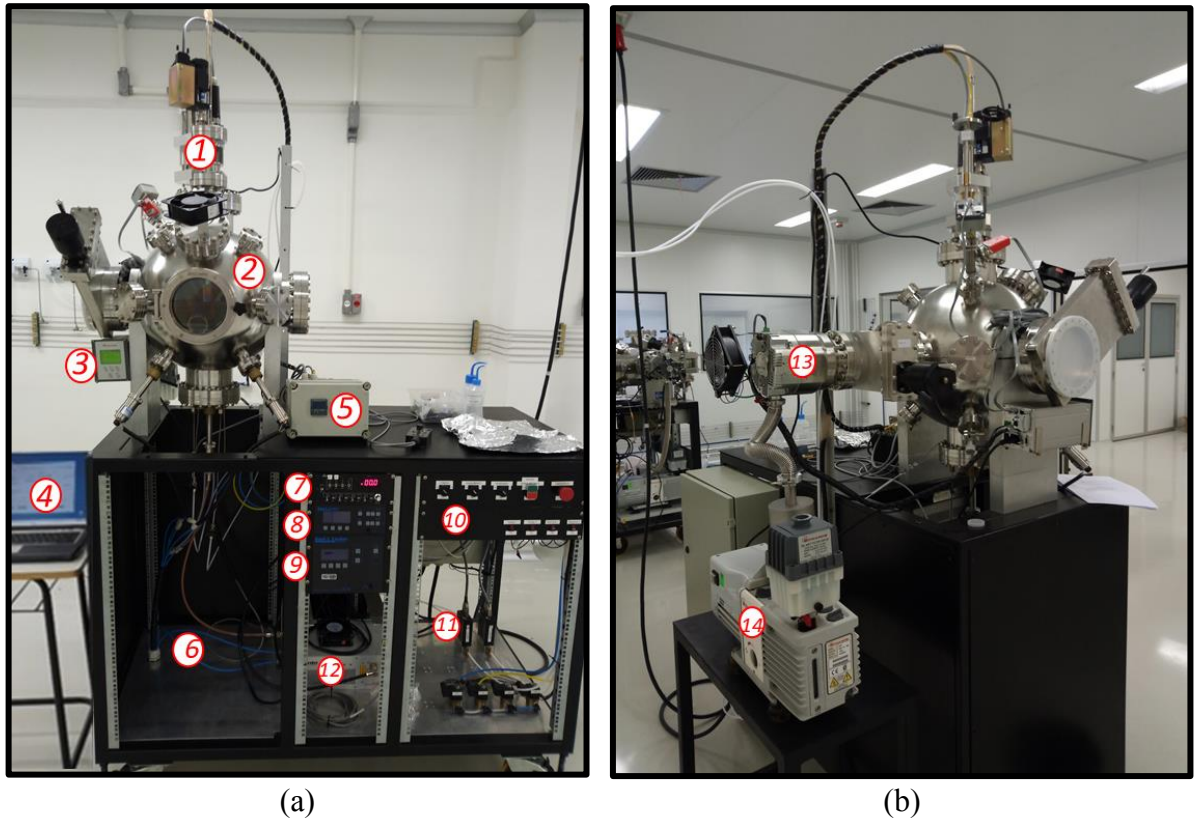
3.2 Processo de Deposição dos Filmes

Logo após a limpeza, os substratos foram encaminhados à sala limpa onde está localizado o reator utilizado para a realização das deposições. Todo o processo de transporte, bem como a manipulação, foi realizado com o uso de máscaras, luvas e recipientes higienizados a fim de minimizar a contaminação dos substratos.

A seguir é apresentado o aparato experimental do reator e alguns mecanismos básicos a respeito da técnica adotada.

3.2.1 Sistema de deposição

Para melhor compreensão do aparato experimental utilizado, a Figura 3.1 apresenta uma fotografia do sistema utilizado e a Figura 3.2 apresenta uma imagem ilustrativa do interior da câmara de deposição.



(a) (b)

Figura 3.1: Imagens da parte (a) frontal e (b) traseira do sistema de deposição. Detalhes: 1) porta-substratos com aquecimento; 2) câmara de deposição; 3) controlador “TIC” para monitoramento da pressão da câmara de deposição e controle do sistema de vácuo; 4) computador auxiliar para controle do sistema de vácuo; 5) controlador do sistema de aquecimento; 6) cabeamento do sistema de refrigeração; 7) fluxímetro; 8) controlador do casador de impedância; 9) fonte RF; 10) painel de controle elétrico geral; 11) sistema de admissão e controle de gases; 12) casador de impedância; 13) bomba turbo-molecular; 14) bomba mecânica.

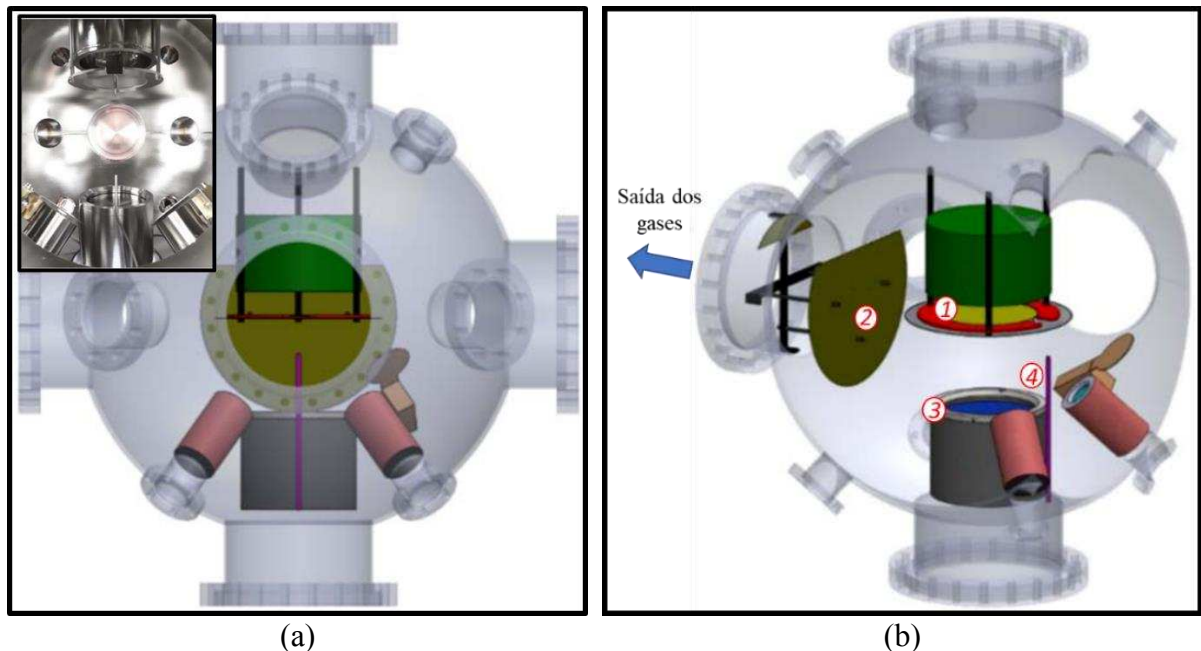


Figura 3.2: Diagrama esquemático do interior da câmara de deposição com perspectiva da parte (a) frontal e (b) lateral. Detalhes: 1) porta-substratos; 2) protetor da flange de vácuo; 3) porta alvo de Ga; 4) tubo de admissão de gás N_2 .

A câmara de deposição possui um formato esférico padronizado pela Kurt J. Lesker, comercialmente disponível no site da empresa (KURT, 2019). Sua capacidade é de aproximadamente 50 litros e sua estrutura é constituída de aço inox não magnético e conta com flanges de vedação de ultra alto vácuo do tipo *conflat* (CF) utilizando anel de cobre.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba turbo-molecular e outra bomba mecânica rotativa. A bomba turbo-molecular é uma modelo nEXT400D da marca Edwards com velocidade de bombeamento de 400 L/s e pressão final de até 10^{-10} Torr. A bomba mecânica utilizada é a RV12 também da marca Edwards com velocidade de bombeamento de aproximadamente 5 L/s e pressão final de até 2×10^{-3} Torr. Ambas as bombas contam com um sistema único (*pumping station*). O monitoramento da pressão da câmara de deposição e controle do sistema de vácuo de ambas as bombas pode ser realizado por um controlador “TIC” ou por um software próprio instalado em um computador (EDWARDS, 2019).

A fonte de potência RF para a excitação do catodo magnetron é uma modelo R601 de 600W produzida pela Kurt J. Lesker (KURT, 2019).

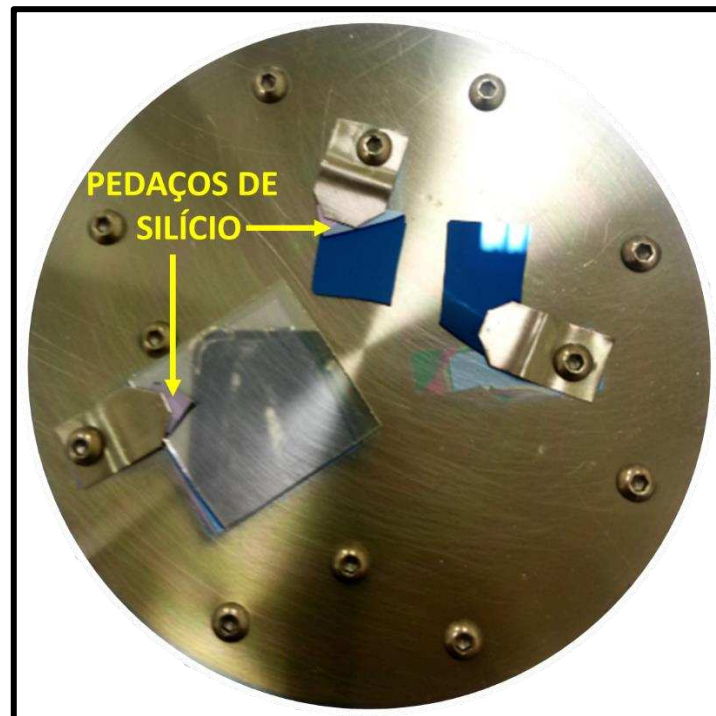
O casador de impedância é um circuito que faz o ajuste entre as impedâncias de saída da fonte de plasma e a impedância do plasma, de forma a maximizar a entrega da potência fornecida pela fonte para o plasma (CHEN; CHANG, 2002). O ajuste de impedância é feito por

dois capacitores variáveis e um indutor variável cujas bobinas podem girar alterando o acoplamento mútuo.

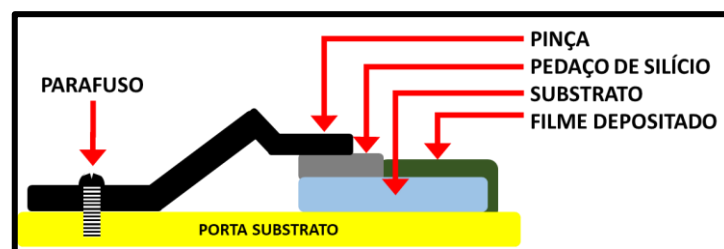
O sistema de refrigeração do casador de impedância e do magnetron conta com um sistema de bombeamento de água em um fluxo contínuo. O sistema de refrigeração também inclui um filtro com a finalidade de bloquear a entrada de resíduos no interior da tubulação que atravessa a câmara.

A câmara de deposição conta com um porta-substratos, cujo eixo em “z” pode ser ajustado em até 100 mm, possibilitando a regulagem da distância entre o substrato e o alvo de Ga entre 100 mm até 200 mm. O ajuste neste eixo abre novas possibilidades em explorar outros regimes de crescimento, desde o mais energético e com maior taxa de deposição (menor distância no eixo z) até o crescimento mais suave e com menor taxa de deposição (maior distância no eixo z). Ele possui quatro polegadas de diâmetro e para cada deposição foram utilizados três substratos, sendo dois de silício e um de vidro. Esses substratos foram fixados ao porta-substratos com o auxílio de pinças, e o seu aquecimento é gerado por lâmpadas, as quais permitem que os substratos atinjam temperaturas de até 850 °C. Além disso, o porta-substratos pode ser rotacionado a uma frequência de 2 a 41 rpm. Essa rotação é fundamental para garantir melhor homogeneidade dos filmes produzidos.

Para tornar notável a altura entre o substrato e o filme crescido, a fixação dos substratos no porta-substratos incluiu um pedaço de Si formando uma espécie de degrau entre o substrato e o filme crescido. A Figura 3.3a apresenta uma foto real do porta-substratos após uma das deposições, as setas em destaque apontam para os cacos de Si montados sobre os substratos. Na Figura 3.3b é apresentada uma representação de um corte transversal do esquema de montagem para melhor compreensão.



(a)



(b)

Figura 3.3: Foto do (a) porta-substratos com amostras afixadas em sua superfície e (b) representação transversal do esquema de montagem da amostra apresentando a pinça de fixação, o pedaço de Si para formar o degrau, o substrato e o filme depositado.

Para minimizar a possibilidade de envenenamento na superfície do alvo por GaN, a injeção de Ar é feita por meio de um anel injetor de gás circular em torno do alvo. Além disso, o N_2 é injetado por um tubo (Figura 2.10) direcionado para cima, mantendo uma maior distância do fluxo de N_2 até alvo de Ga e maior proximidade dos substratos.

3.2.2 Parâmetros de deposição

Com a finalidade de auxiliar na identificação das condições de deposição utilizadas em cada amostra, o modelo de nomenclatura adotado para cada amostra é apresentado a seguir na

Figura 3.4. À direita do prefixo “GaN”, o tipo de substrato é indicado com a letra “S” para o Si (100) e “V” para vidro. Em seguida, os dois primeiros números após o *underline* correspondem à pressão de trabalho no interior da câmara durante o processo de deposição, acompanhado de outros dois números indicando a potência RF utilizada. Por último, uma letra indica o fluxo de gases (Ar e N₂), sendo que a letra “A” corresponde ao fluxo de 10 sccm de Ar com 20 sccm de N₂ e a letra “B” corresponde ao fluxo de 7 sccm de Ar com 14 sccm de N₂.

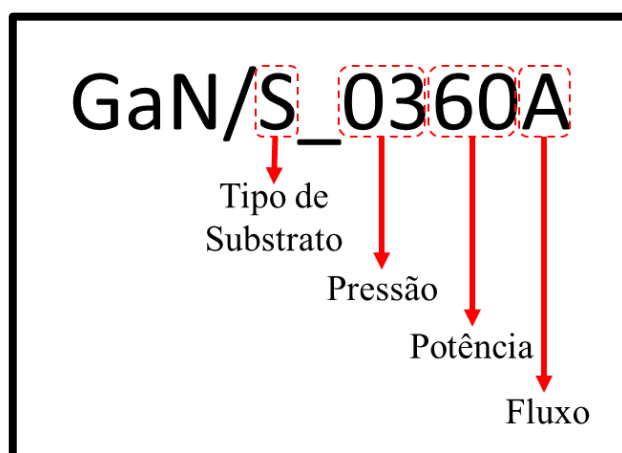


Figura 3.4: Legenda-exemplo para melhor compreensão da nomenclatura utilizada para nomear as amostras.

Os procedimentos realizados para as deposições se iniciaram, primeiramente, com o posicionamento dos substratos sobre o porta-substratos. Após isso, com o auxílio do sistema de bombeamento, foi realizado um vácuo primário que atingiu uma pressão residual de aproximadamente 2×10^{-3} mTorr. Em seguida, os substratos foram aquecidos e permaneceram à uma temperatura de 650°C por 30 minutos a fim de realizar uma limpeza térmica em suas superfícies e no interior da câmara. Em seguida, a temperatura foi reduzida gradativamente até 600°C e permaneceu nessa temperatura por aproximadamente 30 minutos a fim de alcançar um equilíbrio térmico. Findado os 30 minutos, a pressão de deposição foi ajustada manualmente pela válvula *gate* antes que o processo de deposição fosse iniciado.

Embora o controlador do aquecedor tenha registrado uma temperatura estável de 600°C, ao instalar um termopar na superfície do porta-substratos, foi constatado que a temperatura de deposição alcançada foi de aproximadamente 450 °C. Isto se deu devido a três possíveis fatos: (i) à distância entre as lâmpadas (responsáveis pelo aquecimento) e o porta-substratos; (ii) ao material utilizado para a confecção do porta-substratos (aço inox); e (iii) à atmosfera de baixa

pressão no interior da câmara capaz de prejudicar a transferência de calor entre as moléculas reduzindo, assim, a condução térmica entre a lâmpada de aquecimento e o porta-substratos. O tempo de deposição foi fixado em 120 minutos para todos os processos.

Um estudo prévio foi realizado nas primeiras amostras variando os parâmetros e seguindo uma rotina deposição-caracterização-deposição, essa etapa teve como objetivo determinar as condições ou intervalo de condições nas quais seriam possíveis de se obter filmes de GaN de qualidade média-alta. Nesta fase, notou-se um recuo significativo do alvo, revelando parte do cadinho (Figura 3.5a). Após investigação, esse ocorrido foi atribuído a uma alta velocidade de injeção de Ar direcionado radialmente ao alvo pelo anel de injeção instalado no catodo magnetron e às pequenas dimensões dos orifícios radiais do anel de injeção. Para contornar o problema, os orifícios de injeção do de gás Ar foram aumentados para uma área total de 4 vezes sua área transversal original e inserindo um anel espaçador de 1,50 mm de espessura entre o anel de injeção e o “*shield*” para afastar o fluxo da superfície do alvo.

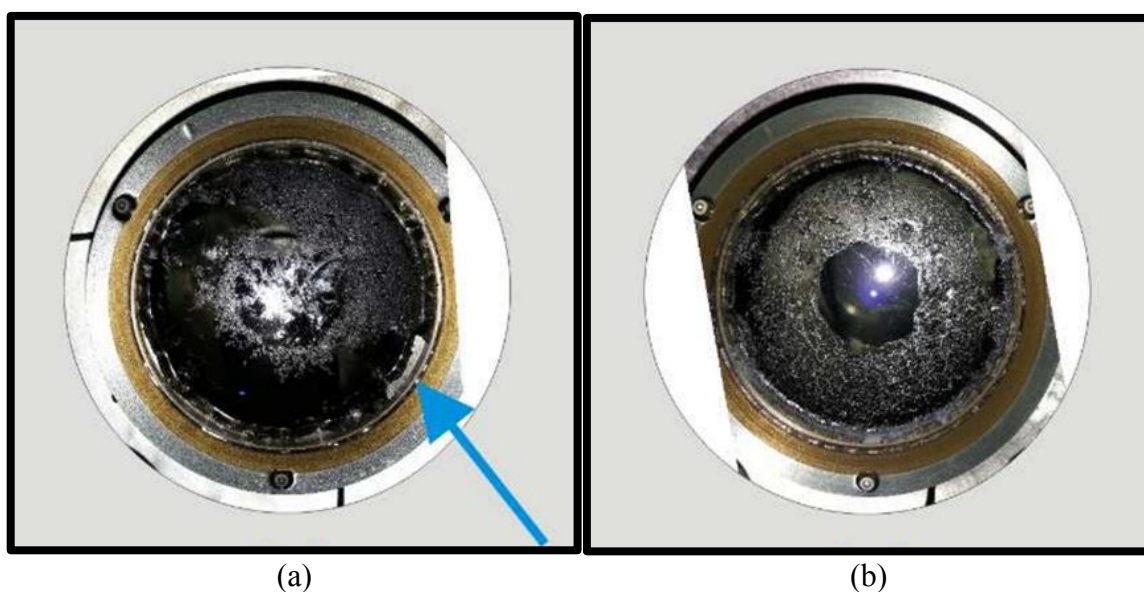


Figura 3.5: Fotos do processo de administração de Ga no cadinho: a) alvo conformado e sólido após fundido e realizado um dos testes de deposição – a seta azul aponta para um recuo de Ga exponto o cadinho de aço inox; b) alvo com 213g de Ga líquido livre de recuo em deposição realizada após as modificações.

Estas primeiras amostras foram descartadas e a partir desse estudo prévio foram realizadas as deposições conforme apresentadas na Tabela 3.1. Com o objetivo de investigar distintos regimes de operação da câmara, para o estudo da pressão de trabalho nas propriedades dos filmes, foi fixada uma potência RF de 60 W e o valor de pressão utilizado foi variado de 3

mTorr a 20 mTorr. Analogamente, uma pressão de 3 mTorr foi fixada e a potência RF alterada de 30 W a 90 W para o estudo da influência da potência RF nos filmes crescidos. Embora o fluxo de Ar e de N₂ tenha sido alterado, a proporção entre eles foi a mesma em todos os regimes de operação. É importante deixar claro que os parâmetros de deposição foram variados visando a obtenção de filmes com nanoestrutura ordenada e com alto grau de cristalização e textura.

Tabela 3.1: Condições de deposição estabelecidas em cada amostra.

Amostra	Pressão de Trabalho (mTorr)	Potência RF (W)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de N ₂ (sccm)
GaN/S_0360A	3	60	10	20
GaN/V_0360A	3	60	10	20
GaN/S_0560A	5	60	10	20
GaN/V_0560A	5	60	10	20
GaN/S_1060A	10	60	10	20
GaN/V_1060A	10	60	10	20
GaN/S_2060A	20	60	10	20
GaN/V_2060A	20	60	10	20
GaN/S_0330B	3	30	7	14
GaN/V_0330B	3	30	7	14
GaN/S_0345B	3	45	7	14
GaN/V_0345B	3	45	7	14
GaN/S_0360B	3	60	7	14
GaN/V_0360B	3	60	7	14
GaN/S_0375B	3	75	7	14
GaN/V_0375B	3	75	7	14
GaN/S_0390B	3	90	7	14
GaN/V_0390B	3	90	7	14

3.3 Caracterização das Amostras

Após o crescimento dos filmes utilizando distintas condições de pressão de trabalho e potência RF, suas características foram analisadas por meio da utilização de técnicas de caracterização de materiais adequadas para a avaliação de cada tipo de propriedade do filme. Essas técnicas são apresentadas com detalhes a seguir.

3.3.1 Perfilometria mecânica

A espessura dos filmes crescidos foi investigada utilizando a técnica de perfilometria mecânica. O perfilômetro utilizado é da marca KLA-Tencor modelo P-7 disponível no LPP-ITA o equipamento utiliza o *software* Profiler 8.0 para aquisição e tratamento dos dados.

Foi realizada uma varredura da superfície de cada uma das amostras por meio de uma ponteira de alta sensibilidade. Com os resultados desta varredura em um eixo “x” arbitrário e com o auxílio do *software* do próprio equipamento, foi possível plotar um gráfico do perfil da superfície varrida pela ponteira do equipamento e distinguir as alturas (eixo “y” do gráfico) de cada ponto varrido. Para a aferição da altura do filme crescido, a ponteira foi programada para percorrer uma parte do substrato e outra da superfície do filme na região de interface entre essas duas superfícies. A diferença de intensidade em “y” desses dois pontos fornece a espessura do filme crescido.

3.3.2 Difração de raios X

A técnica de DRX pode ser uma alternativa interessante para a avaliação da microestrutura do material para laboratórios que não contam com um microscópio de transmissão de elétrons, além de se tratar de um método relativamente mais simples, não destrutivo e direto (SCHIABER, 2012). As medidas realizadas foram fundamentais para a investigação do arranjo estrutural dos átomos e para a análise dos planos preferenciais de crescimento dos filmes de GaN crescidos em diferentes condições de potência RF e pressões de trabalho.

Para obter informações sobre a amostra o equipamento emite ondas eletromagnéticas (raios X) cujo comprimento de onda pode variar entre 0,01 e 1 nanômetros. Ao incidir na amostra, esses raios X podem ser espalhados por um conjunto regular de centros de difusão, resultando na difração da radiação (SHACKELFORD, 2008). Visto que as distâncias interatômicas são da mesma ordem de grandeza dos raios X, as estruturas atômicas podem ser estudadas segundo a lei de Bragg.

Para que haja difração, os feixes de raios X espalhados pelos planos cristalinos precisam estar em fase, caso contrário, em uma interferência destrutiva das ondas, basicamente nenhuma intensidade espalhada é observada. Considerando a ocorrência de interferências construtivas nos difratogramas obtidos, a diferença de caminho entre os feixes de raios X adjacentes é algum

número inteiro n de comprimento de onda de radiação λ . A equação de Bragg estabelece uma relação entre o comprimento de onda de radiação e o espaçamento (d) entre os planos cristalinos da amostra pela Equação (3.1), onde o termo θ é o ângulo de espalhamento da onda eletromagnética (SHACKELFORD, 2008).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3.1)$$

A Figura 3.6 é uma representação da difração dos raios X de uma amostra em uma rede cristalina simples dada pelo método de Bragg Bretano. Para tal, um valor fixo de λ deve ser adotado e os ângulos de incidência θ e detecção 2θ são variados. A partir das posições e intensidades dos picos de Bragg obtidos pelos difratogramas, é possível identificar a estrutura, a composição e a textura dos filmes crescidos (LEITE, 2007).

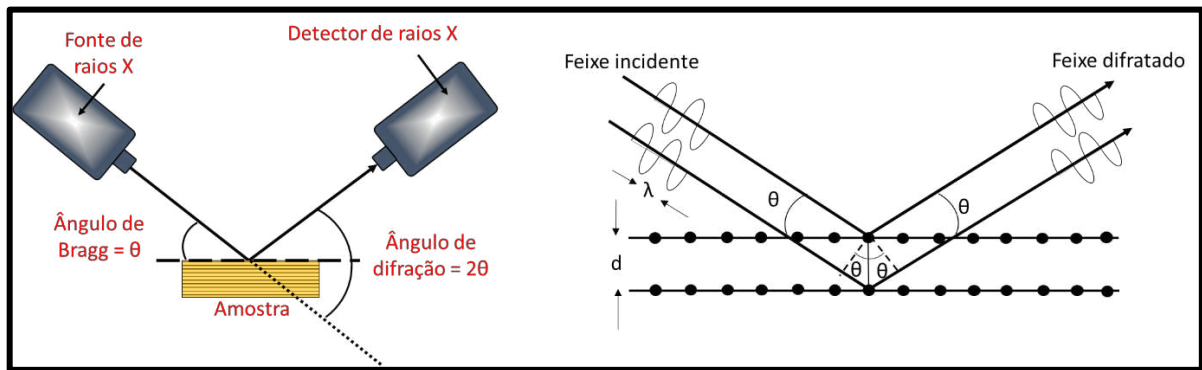


Figura 3.6: Geometria para difração dos raios X em uma estrutura cristalina simples.

Os planos em cristais hexagonais são identificados pelo uso de quatro eixos e as famílias de planos cristalográficos desses cristais são definidas por quatro índices de Miller, indicados pelas letras h , k , i , e l . Um conjunto de planos paralelos separados por uma dada distância d_{hkl} pode definir o arranjo regular dos átomos que formam o sólido nessas estruturas.

A magnitude do espaçamento interplanar é uma função direta dos índices de Miller para o plano. Para estruturas complexas, como um sistema hexagonal, o espaçamento entre os planos hkl adjacentes é dado por:

$$d_{hkl} = \left[\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (3.2)$$

Por meio das posições dos picos de difração associados a cada família de planos ($h k l$), assim como também pelo comprimento de onda λ do feixe de radiação incidente, é possível calcular os parâmetros de rede a e c pela relação entre as equações (3.1 e 3.2).

A partir da Fórmula de Scherrer apresentada na Equação (3.3) (CULLITY, 1956) é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, que relaciona o fator de largura à meia altura do pico de difração (do inglês, *full width at half maximum* ou FWHM) com o tamanho médio dos grãos cristalinos. Para efeitos de cálculo, uma constante no valor de 0,9 pode ser usada nesta relação como uma aproximação do cristalito à uma forma esférica. O termo t desta equação fornece o diâmetro médio dos cristalitos, FWHM é definido por B e θ_B é o ângulo de Bragg referente à posição do respectivo pico de difração.

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3.3)$$

O equipamento utilizado para as medidas de DRX foi um Difratorômetro PANalytical Empyrean pertencente ao LPP-ITA. Para a realização das medidas, foi utilizado um tubo de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha$ 0,15418 nm) sob tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com 2θ varrendo entre 25° e 80° , com velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{s}$. As curvas apresentadas nos difratogramas foram ajustadas por meio do *software* Originlab (ORIGIN, 2018).

3.3.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (em inglês, *Atomic Force Microscopy*, AFM) é baseada na interação de forças microscópicas geradas pela interação dos átomos da extremidade da ponta de uma pequena alavanca com as forças dos átomos de uma determinada amostra. Com o auxílio da Figura 3.7, é possível compreender o princípio de funcionamento deste equipamento.

Primeiramente, um feixe de laser é incidido sobre a amostra e, em seguida, a luz refletida é detectada por um fotodiodo que realiza um mapeamento em um quadrante de acordo com as deflexões ao longo do perfil de linha devido às forças de van der Waals, forças magnéticas e forças Coulombianas (SCHIABER, 2012; SHACKELFORD, 2008).

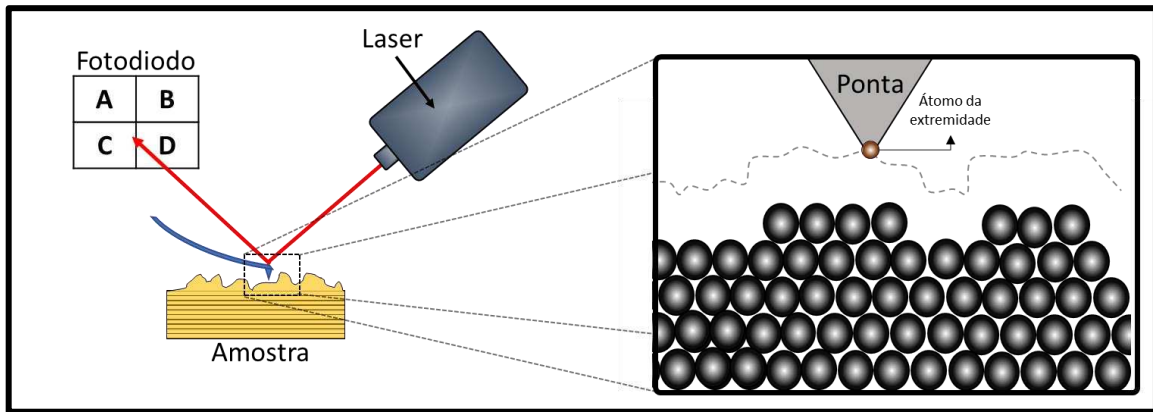


Figura 3.7: Esquemática da operação de um microscópio de força atômica, adaptado de Shackelford (2008).

Após a decodificação desses dados pelo computador, são obtidos os parâmetros de rugosidade da amostra. As figuras 3.7 e 3.8 mostram uma representação de um perfil de linha de uma superfície para a obtenção dos parâmetros R_a , R_{ms} , R_z , R_p e R_v a partir de análises utilizando um AFM.

O parâmetro R_a fornece uma rugosidade média dos desvios do perfil em relação à uma linha média (L). Essa média está associada às alturas dos picos e profundidades dos vales e pode ser definida como a área entre o perfil de rugosidade e a sua linha média. O parâmetro de rugosidade R_{ms} possui certa similaridade com o R_a , porém, trata-se da média quadrática da rugosidade e evidencia ainda mais superfícies onde a detecção de picos e vales se torna importante. Logo abaixo é apresentado o equacionamento para esses dois parâmetros (Equações 3.4 e 3.5).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (3.4)$$

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx} \quad (3.5)$$

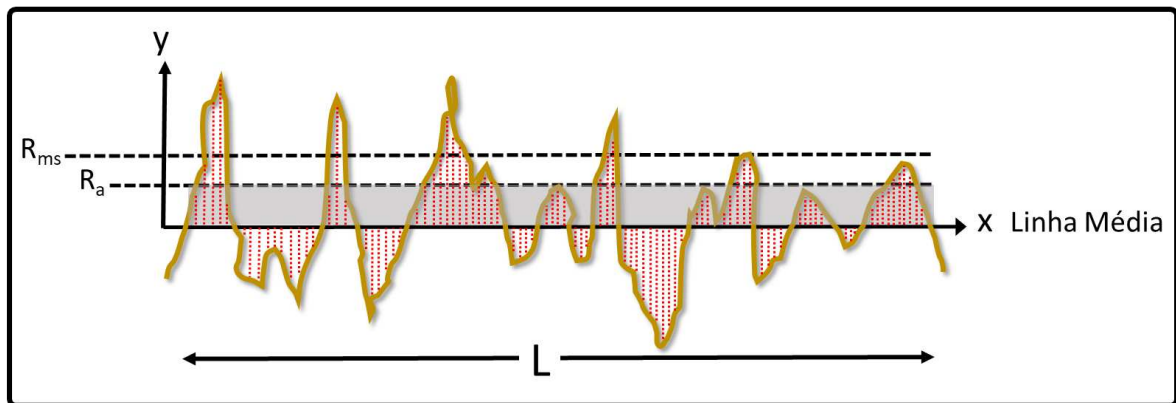


Figura 3.8: Representação de um perfil de superfície utilizado para o cálculo dos parâmetros R_a e R_{ms} . A superfície da amostra é representada pela curva marrom e cada reta pontilhada em vermelho leva a uma coordenada $(x, y(x))$ utilizada para o cálculo dos parâmetros.

Os parâmetros mencionados até agora são os mais utilizados em trabalhos relacionados ao estudo de filmes finos, no entanto, podem ocultar detalhes particulares da amostra, como algum pico muito elevado ou um vale muito profundo. Sendo assim, outros parâmetros devem ser utilizados para melhor compreensão das estruturas formadas na superfície do filme. Nesta perspectiva, os parâmetros R_z , R_p e R_v se tornam os mais indicados para o estudo destas características particulares.

O parâmetro R_z é regido pela Equação (3.6) e corresponde à média da distância vertical entre os maiores e menores pontos em cinco regiões de um perfil de superfície. Dada uma linha média do perfil analisado, a altura do maior pico posicionado acima desta linha é definida pelo parâmetro R_p . Analogamente, a profundidade do vale mais profundo abaixo desta mesma linha é dada pelo parâmetro R_v .

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Z_i \quad (3.6)$$

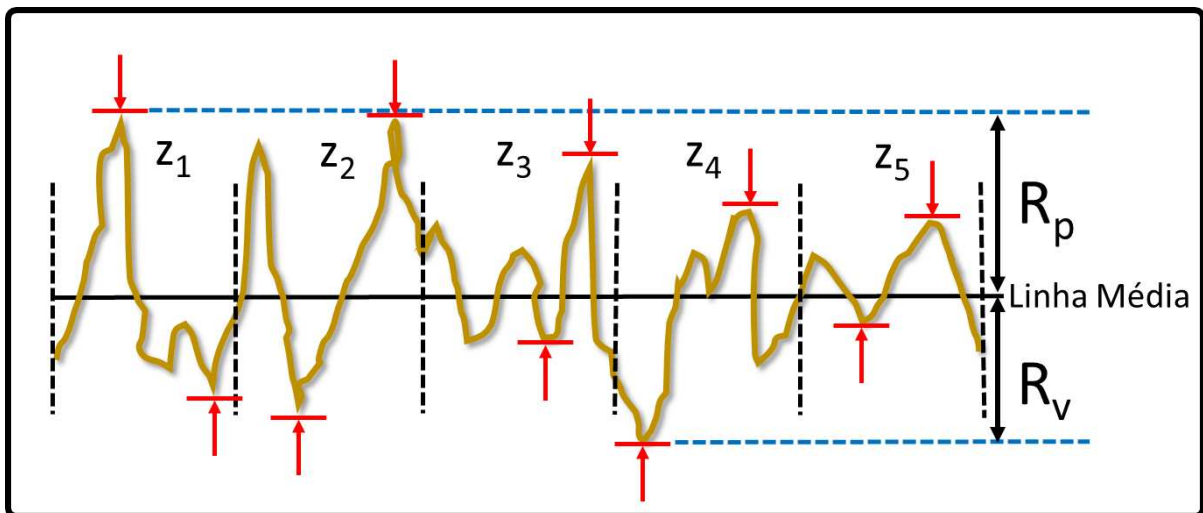


Figura 3.9: Representação de um perfil de superfície utilizado para o cálculo dos parâmetros R_z , R_p e R_v . As retas pontilhadas em azul indicam a maior altura e profundidade, e as marcações identificadas com setas vermelhas indicam as posições dos cinco maiores e menores pontos utilizados para o cálculo do parâmetro R_z .

Sobre os efeitos do tipo de substrato utilizado na morfologia dos filmes depositados, deve-se considerar também os efeitos de polarização da amostra. No caso do vidro, sendo um isolante, este adquire um potencial flutuante, associado a uma ligeira queda de potencial na bacia (região entre o plasma e a superfície) negativa em relação ao potencial de plasma (da ordem de 4 a 5 KT_e/e), ou seja, da ordem de 10 a 20 V. Esta queda de potencial na bacia é imposta para que portadores de carga negativa sejam repelidos e os portadores de carga positiva sejam atraídos de modo que o fluxo total seja nulo. Este potencial flutuante depende da temperatura de elétrons (T_e) na região de plasma e, portanto, tanto da pressão como da potência aplicada (PESSOA, 2009).

Nesse sentido, para investigar a morfologia, topografia e rugosidade das amostras produzidas neste trabalho, foi utilizado um microscópio AFM modelo SPM 9500J3 fabricado pela empresa Shimadzu, pertencente ao LPP-ITA. O equipamento foi operado em modo dinâmico e utiliza o *software Shimadzu SPM Manager Version 2.11* para a aquisição e tratamento dos dados.

As análises foram realizadas em quatro amostras, depositadas sobre Si e vidro, em diferentes condições de pressão de trabalho e potência RF. Os dados referentes aos parâmetros de rugosidade apresentados neste trabalho foram submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p=0,05$) e as médias comparadas por análise de variância (ANOVA) utilizando

o teste não paramétrico de Tukey/Levenne ($p=0,05$) para contemplar também os dados que não satisfizeram o teste de normalidade.

3.3.4 Elipsometria

A elipsometria é uma técnica rápida e não destrutiva por meio da qual é possível obter um resultado preciso das espessuras dos filmes, assim como é possível fazer uma análise minuciosa a respeito das qualidades ópticas das camadas/interfaces do filme e determinar as suas constantes ópticas, como índice de refração, n , e a largura da banda proibida. A elipsometria se trata, então, de uma técnica óptica indireta que pode fornecer informações a respeito das propriedades físicas das amostras, as quais são detectadas a partir da interpretação da interação da luz com materiais já conhecidos. Essa interação, portanto, é medida e interpretada por padrões de interação já definidos disponíveis em uma biblioteca do *software* do equipamento (GARCIA-CAUREL et al., 2013).

Em mais detalhes, esta técnica é baseada na mudança de polarização da luz após a sua reflexão/transmissão na superfície da amostra analisada. Para melhor compreensão sobre o princípio básico de funcionamento do equipamento, um diagrama esquemático é apresentado na Figura 3.10.

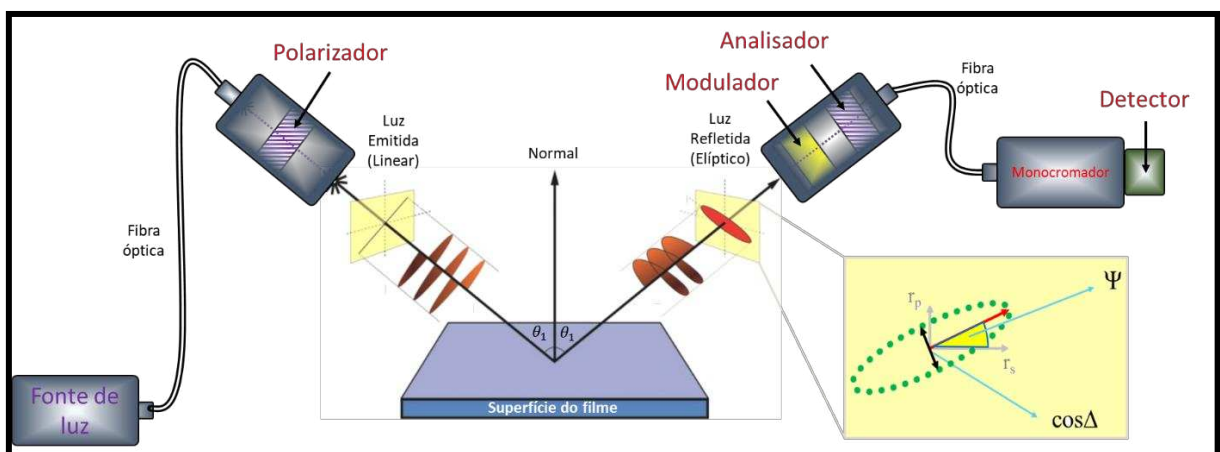


Figura 3.10: Diagrama esquemático da operação de um elipsômetro. Adaptado de Horiba (2008, p. 7).

Primeiramente, a luz é emitida a partir de uma lâmpada de Xenon de 75 Watts e direcionada até um polarizador por meio de uma fibra óptica e, após ser polarizada, a luz é incidida sobre a amostra e refletida até um modulador fotoelástico. O modulador tem a função

de induzir uma modulação do estado de polarização da luz refletida, gerando uma variação na elipticidade em função do tempo. Logo em seguida, a luz é direcionada a um analisador que atua de forma semelhante a um segundo polarizador. Após a separação das diferentes componentes da luz pelo monocromador, um sistema de detecção (detector) realiza a aquisição de dados (HORIBA, 2008).

A equação fundamental da elipsometria é definida pela Equação (3.7). Os parâmetros Ψ e Δ são denominados ângulos elipsométricos e são obtidos pela razão entre os coeficientes complexos de reflexão de Fresnel, r_p e r_s . O resultado obtido está associado aos coeficientes de reflexão das componentes paralela e perpendicular de um feixe incidente, refletido e transmitido num sistema composto por um meio de propagação, filme fino transparente e substrato. A partir dos resultados obtidos são extraídas as propriedades ópticas e estruturais da amostra (HORIBA, 2008).

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (3.7)$$

A partir dos valores referentes ao índice de refração e ao coeficiente de extinção do substrato para um dado comprimento de onda λ , é possível definir o índice de refração (n_{filme}^2) e a espessura (d_{exp}) de um filme fino transparente desde que o substrato seja altamente absorvente. Esses resultados são obtidos a partir da Equação (3.8), onde θ_1 representa o ângulo de incidência da luz no filme, θ_2 é o ângulo de incidência na interface filme-substrato e o termo N é um valor inteiro que está associado a espessura do filme (OKA, 2000).

$$d_{exp} = \frac{(180N + \beta)\lambda}{360(n_{filme}^2 - \text{sen}^2\theta_1)^{1/2}} \quad ; \quad \beta = 2\pi d_{exp} n_{filme} \frac{\cos\theta_2}{\lambda} \quad (3.8)$$

O estudo apresentado nesta dissertação foi baseado na investigação das espessuras e dos valores de energia da banda proibida dos filmes crescidos. O equipamento utilizado para a coleta das medidas foi um elipsômetro modelo UVISEL 2 produzido pela empresa Horiba, pertencente ao LPP - ITA.

As medidas das amostras depositadas sobre silício (c-Si (100)) foram realizadas dentro de um intervalo de energia entre 0,6 eV e 6,5 eV. Após as medidas, foi realizado o processo de modelagem, no qual as curvas experimentais de cada amostra são ajustadas por curvas geradas pelo *software* DeltaPsi. A modelagem foi baseada em um equacionamento fornecido pelo modelo de Adashi New-Forouhi (ADACHI; MORI; OZAKI, 2002).

O ajuste da curva teórica aos dados experimentais se dá por meio de ajustes em função da espessura do filme, assim como também ajustes relacionados aos parâmetros das equações que descrevem as constantes dielétricas do GaN segundo o modelo escolhido.

3.3.5 Espectroscopia Raman

O fenômeno Raman é baseado no princípio da interação de uma radiação eletromagnética com a matéria a nível de vibrações intra e intermoleculares. A partir dessa interação, é possível que se tenha três tipos de excitação por parte da matéria analisada, sendo elas provocadas por transições de energia eletrônica, vibracional ou rotacional. Na excitação vibracional se mantém a mesma eletrosfera (nível eletrônico) e os elétrons podem sofrer uma excitação em subníveis vibracionais. Desta maneira, os níveis eletrônicos ficam subdivididos em níveis vibracionais e esses níveis vibracionais podem ainda gerar outros estados degenerados criando, assim, outros níveis subdivididos em níveis rotacionais. No caso do Raman, consideramos apenas os subníveis vibracionais e, neste caso, considera-se que não haverá transição eletrônica e que as transições rotacionais não terão tanta influência nas vibrações das moléculas (OSIBANJO; CURTIS; LAI, 2019; SALA, 1996).

Ao incidir radiação monocromática na superfície de uma amostra essa radiação pode ser espalhada elasticamente com mesma frequência da onda incidente, ou seja, com uma mesma energia, o que é conhecido como espalhamento Rayleigh. Caso a luz seja espalhada inelasticamente, a frequência da onda refletida será diferente da frequência da onda incidente, ou seja, as energias das duas ondas se diferem.

As distintas formas de espalhamento apresentadas anteriormente ocorrem devido à forma de interação de um fóton de energia $h\nu_0$ com a molécula em seu estado fundamental (E_0) ou excitado (E_1). Quando uma molécula no estado fundamental é levada momentaneamente para um nível de energia mais elevado (estado virtual) que não é estável à temperatura ambiente, ela pode espalhar ou interagir com um fóton e retornar ao estado fundamental. Neste caso, o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente e o espalhamento Rayleigh ocorre. Por outro lado, se a molécula já se encontra em um estado excitado, ao retornar ao seu estado fundamental, a energia do fóton espalhado será igual à energia do fóton de excitação somada à diferença entre os níveis de energia ($h\nu_0 + e_\nu$), dando origem à chamada linha de anti-Stokes.

Também é possível ocorrer um terceiro tipo de espalhamento, denominado Stokes, quando uma molécula no estado fundamental passa para um estado vibracional excitado. No

espalhamento Stokes a energia do fóton espalhado será igual à energia do fóton de excitação menos a diferença entre os níveis de energia fundamental e excitado ($h\nu_0 - e_v$) e a frequência do fóton espalhado será menor que a do fóton incidente. A Figura 3.11 ilustra os três casos de espalhamento de um fóton.

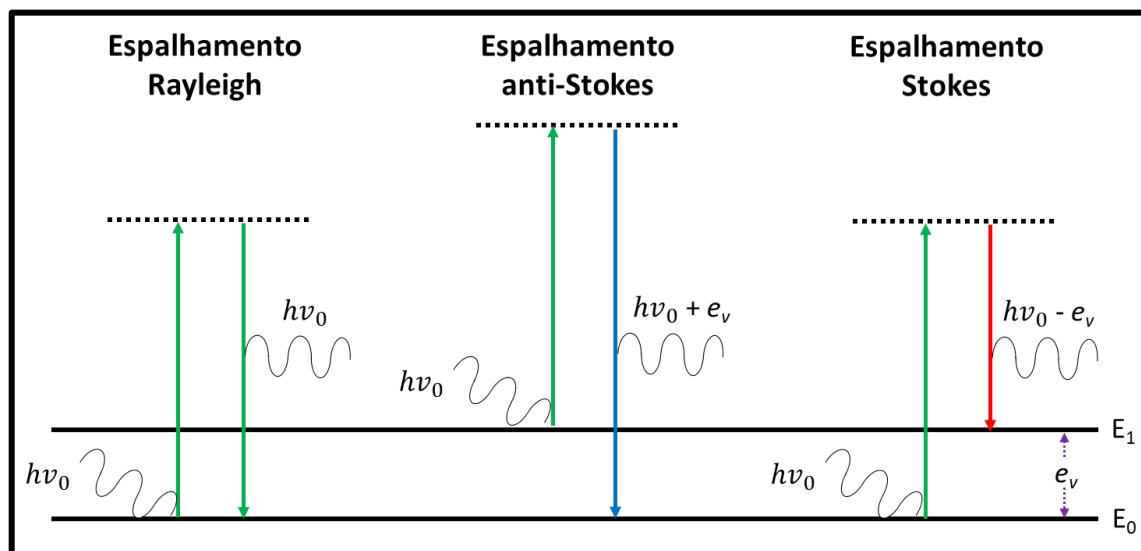


Figura 3.11: Formas de espalhamento de um fóton com energia $h\nu_0$. Os termos E_0 e E_1 estão associados aos estados fundamental e excitado, respectivamente, e e_v representa a diferença de energia entre estes dois estados.

Linhas anti-Stokes são consideravelmente mais fracas, uma vez que o número de moléculas que terão liberado energia maior do que a recebida é muito menor do que a população de moléculas que liberarão energia menor do que a recebida. Consequentemente, o número de processos do tipo Stokes é maior. Por isso, geralmente o estudo Raman é baseado nas posições das bandas (deslocamentos Raman) das linhas de espalhamento do tipo Stokes (CAMPOS JÚNIOR, 2014).

As ligações entre as moléculas experimentam vários tipos de vibrações e rotações. A partir da frequência de vibração de cada modo vibracional é gerada uma banda no espectro Raman. O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente pode ser observado, pois as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada frequência fundamental). Na literatura, a maioria das frequências vibracionais características de grupos funcionais e ligações entre átomos são apresentadas em forma de tabelas, livros e atlas de espectros, sendo também possível utilizar softwares próprios para tratamento e análise de dados, que possuem banco de dados eletrônicos (HAACK, 2015).

A Figura 3.12 apresenta uma representação dos diferentes modos vibracionais que podem ser constatados em um espectro Raman de um filme de GaN com estrutura wurtzita. Em seguida, a Tabela 3.2 relaciona os modos vibracionais do GaN com seus deslocamentos Raman. Devido à ausência de momento de dipolo induzido pela radiação nos modos vibracionais B_1^L e B_1^H , esses modos não são observados (LEITE, 2011).

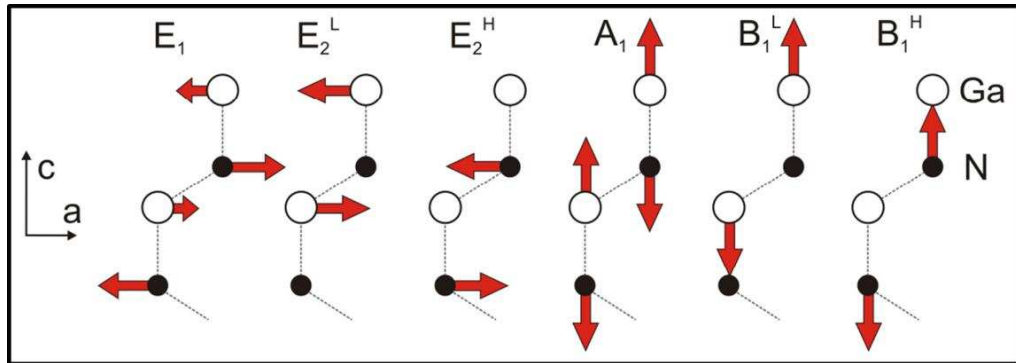


Figura 3.12: Representação dos diferentes modos vibracionais da rede cristalina do GaN (HIROSHI, 2002).

Tabela 3.2: Modos vibracionais observados nas amostras de filmes de GaN e seus típicos valores de deslocamento Raman (HIROSHI, 2002; MURUGKAR et al., 1995).

Modos vibracionais	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)
Primeira ordem	
E_2^L	144
E_2^H	568
A_1^{LO}	734
Segunda ordem	
E_2^L	1297
A_1^{LO}	1467

Em estudos realizados por Kibasomba (2018), foi investigado a deformação em nanopartículas de TiO₂ a partir do deslocamento da frequência de vibração dos modos vibracionais. Este método sugere uma relação entre o deslocamento do número de onda do espectro Raman e a deformação (ε), que pode então ser definida a partir da Equação (3.9).

$$\omega = \omega_0 \left(1 - \frac{b + r + 3}{2} \varepsilon \right) \quad (3.9)$$

Por se tratar de ligações majoritariamente do tipo iônica, para o GaN as constantes b e r podem assumir os valores de 1 e 9 respectivamente (GOUADEC; COLOMBAN, 2006). A

deformação ε é dada em termos percentuais, para um ponto de vista macroscópico, valores positivos para ε ocorrem com o deslocamento para menor número de onda e indica que o filme está sob ação de uma tensão de tração, caso contrário, quando ε assume um valor negativo o filme está sujeito a uma tensão de compressão.

Nesse sentido, com o intuito de se analisar as propriedades microestruturais dos filmes de GaN produzidos, foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman por meio de um equipamento modelo Evolution fabricado pela Horiba, o qual está disponível no LPP-ITA. O equipamento dispõe de um laser de estado sólido de Nd:YAG de 2 dobras de 532 nm, grade de difração de 600 ranhuras/mm e objetiva de 100x. As análises de cada amostra foram realizadas utilizando a potência de laser em 100% (aproximadamente 60 mW), com 3 acumulações de 180 segundos. As amostras foram excitadas de forma perpendicular à superfície do substrato. A aquisição de dados se deu pelo software Spectrum 10 do próprio equipamento.

As curvas ajustadas nos pontos experimentais apresentados na seção de resultados 4.6 foram obtidas a partir de ajustes realizados com o auxílio do *software* gráfico Origin (ORIGIN, 2018). Curvas experimentais foram ajustadas por convoluções utilizando um perfil de Voigt, cuja distribuição de probabilidades é dada por uma convolução de uma distribuição de Lorentz e uma distribuição gaussiana gerando, então, dados quantitativos dos picos encontrados em cada espectro. Em posse desses dados, foi calculado a deformação nos filmes utilizando a Equação (3.9) e adotando 568 cm^{-1} como uma típica frequência do modo E_2^H para filmes de GaN com estrutura hexagonal em temperatura ambiente (HIROSHI, 2002).

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir das análises realizadas com o auxílio dos equipamentos mencionados no capítulo anterior, assim como também as discussões realizadas com base nos conceitos básicos apresentados.

4.1 Perfilometria Mecânica

A fim de se obter a espessura dos filmes, foi utilizada a técnica de perfilometria mecânica em cada amostra. Os valores de espessura obtidos para todos os filmes finos depositados estão resumidos na Tabela 4.1 e sob forma gráfica na Figura 4.1.

Tabela 4.1: Espessuras dos filmes de GaN obtidas por meio da técnica de perfilometria mecânica.

Amostra	Espessura (nm)
GaN/S_0360A	306 ± 21
GaN/V_0360A	311 ± 19
GaN/S_0560A	273 ± 10
GaN/V_0560A	268 ± 10
GaN/S_1060A	220 ± 2
GaN/V_1060A	242 ± 12
GaN/S_2060A	122 ± 6
GaN/V_2060A	212 ± 28
GaN/S_0330B	73 ± 13
GaN/V_0330B	119 ± 6
GaN/S_0345B	193 ± 57
GaN/V_0345B	214 ± 41
GaN/S_0360B	295 ± 4
GaN/V_0360B	432 ± 65
GaN/S_0375B	507 ± 12
GaN/V_0375B	507 ± 8
GaN/S_0390B	653 ± 31
GaN/V_0390B	736 ± 12

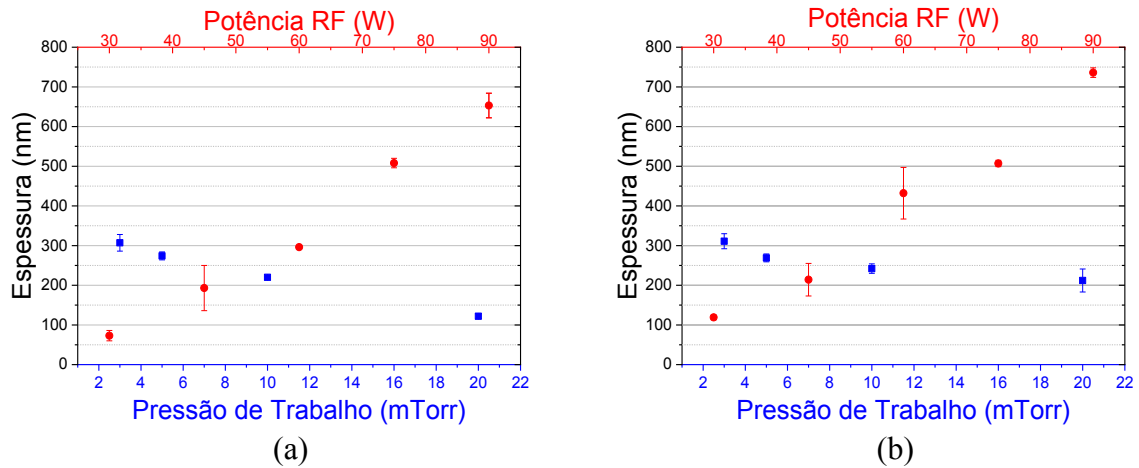


Figura 4.1: Espessuras dos filmes de GaN depositados sobre (a) Si e (b) vidro em distintas condições de pressão de trabalho (azul) e potência RF (vermelho) obtidas por meio da técnica de perfilometria mecânica.

Os resultados mostram que a espessura dos filmes finos depositados aumenta linearmente com o aumento da potência RF aplicada ao catodo magnetron e diminui linearmente com o aumento da pressão no interior da câmara de deposição.

O aumento da potência RF aplicada implica no aumento da densidade de plasma, ou seja, um aumento da taxa de ionização do plasma gerando um maior número de elétrons e íons que levam a uma maior taxa de bombardeamento da superfície e pulverização dos átomos do alvo. Este fato resulta numa elevada taxa de reações das espécies depositantes entre si e com o substrato (SMITH, 1995). De modo geral, a adsorção e crescimento dos filmes de GaN foi levemente superior no substrato de vidro, indicando que o coeficiente de adesão (*sticking* coeficiente) para o GaN é ligeiramente maior para o substrato de vidro do que para o de silício. Este fato pode ser associado à maior rugosidade da superfície do vidro por ser em material amorfo.

No caso da variação da pressão, conforme aumenta-se a pressão de trabalho intensifica-se o processo de colisionalidade e termalização de portadores de carga, o que faz com que os íons bombardeiem o alvo com menor energia. Como efeito, deposições realizadas sob altas pressões levam a um maior número de processos colisionais que os átomos de gálio sofrem no percurso entre a sua emissão do alvo até a superfície do substrato devido à redução do livre caminho médio dessas espécies. Isto leva a uma maior probabilidade das moléculas de GaN aderirem à alguma superfície da câmara ou serem ejetadas da câmara pelo processo de sucção das bombas de vácuo ao invés de serem depositadas sobre os substratos, resultando em uma menor taxa de crescimento do filme (GUO, 2004).

4.2 Difração de raios X

A investigação da estrutura e textura dos filmes de GaN depositados em distintas condições de pressão de trabalho e potência na fonte RF foi realizada a partir de medidas de difração de raios X. Nota-se uma preponderância de picos mais intensos localizados entre 30° e 40°, estes picos estão associados aos planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) do GaN com uma estrutura do tipo wurtzita (SCHULZ; THIEMANN, 1977; ICSD 034476).

A partir da análise dos difratogramas, foi possível estimar do tamanho médio dos cristalitos de cada amostra, assim como os parâmetros de rede, a e c . Os valores aceitos para os parâmetros de rede em uma estrutura wurtzita do GaN livre de deformação, c_0 e a_0 , são de (5,1850 \pm 0,0005) Å e (3,1892 \pm 0,0009) Å, respectivamente (DETCHEPROHM, 1992). O

parâmetro c de cada amostra foi calculado aplicando a posição do pico (0002) às equações (3.1) e (3.2). Para obter-se o parâmetro a , ambas posições dos picos (10 $\bar{1}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 1) podem ser aplicadas às equações (3.1) e (3.2). Sendo assim, foi tomado como padrão o pico de difração em (10 $\bar{1}$ 1). No entanto, devido ao fraco sinal obtido nos difratogramas das amostras GaN/S_2060A, GaN/V_2060A e GaN/V_0345B, para essas amostras, foi utilizado o pico de difração do plano (10 $\bar{1}$ 0). Nos filmes de GaN/Si, foram detectados os picos associados aos planos (211) e (420) da estrutura cristalina cúbica do silício (WENTORF; KASPER, 1963; ICSD 016955).

4.2.1 Difração de raios X – Influência das diferentes pressões de trabalho na microestrutura dos filmes

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os resultados obtidos por DRX dos filmes de GaN depositados sobre Si (100) e vidro respectivamente, sob diferentes valores de pressão de trabalho.

Os picos mais intensos localizam-se em uma região entre 30° e 40° e estão associados aos planos (10 $\bar{1}$ 0), (0002) e (10 $\bar{1}$ 1), com maior intensidade do pico em aproximadamente 34° associado ao plano (0002). Esses resultados sugerem que os filmes de GaN crescidos sob distintas condições de pressão de trabalho possuem uma natureza policristalina com estrutura hexagonal de elevada orientação e crescimento preferencial no eixo c , no qual o plano (0002) está disposto paralelamente à superfície dos substratos (BOO; ROHR; HO, 1998; LEITE et al., 2011). Picos característicos de outras fases do GaN não foram detectados, no entanto, para os filmes depositados sobre silício, foram constatados os picos associados aos planos (211) e (420) da estrutura cúbica do Si.

Claramente, observa-se que o aumento da pressão de trabalho levou à redução na intensidade dos picos de difração atribuídos aos planos cristalográficos do GaN. Dentre as amostras depositadas sobre Si, a amostra crescida à uma pressão de trabalho de 3 mTorr apresentou uma significativa fração cristalina com orientação preferencial do plano (0002). Os filmes depositados em condições com maiores valores de pressão, não apresentaram um elevado grau de cristalinidade, visto que os picos referentes aos principais planos cristalinos do GaN apresentaram baixa intensidade. Isto pode ser associado à diminuição do tamanho médio dos cristalitos dos filmes (Figura 4.4) em função do aumento das pressões de trabalho de 3mTorr para 10 mTorr. No entanto, sob pressão de trabalho de 20 mTorr nota-se que o tamanho

médio dos cristalitos foi semelhante ao estimado para os filmes crescidos em baixas pressões, nesse caso a perda de qualidade no sinal obtido nos difratogramas pode estar associado com a redução da espessura destes filmes que foi de aproximadamente 120 nm (Tabela 4.1).

Ao confrontar os difratogramas com o tipo de substrato utilizado, nota-se que a perda de orientação preferencial nos filmes GaN/Si em deposições realizadas sob pressão acima de 3 mTor, bem como uma tendência na perda de textura dos filmes GaN/Vidro à medida que a pressão de trabalho foi elevada. Os filmes de GaN/Vidro apresentaram boa fração cristalizada até uma pressão de 10 mTorr. Isto pode ser confirmado pela intensidade nos picos de difração e pelos elevados valores dos tamanhos médios dos cristalitos das amostras GaN/Vidro (Figura 4.4b) que foram superiores aos valores obtidos para os filmes GaN/Si. Uma mudança significativa é observada na amostra GaN/V_2060A, a qual praticamente não apresentou picos de difração bem definidos, analogamente ao caso do filme depositado sobre silício.

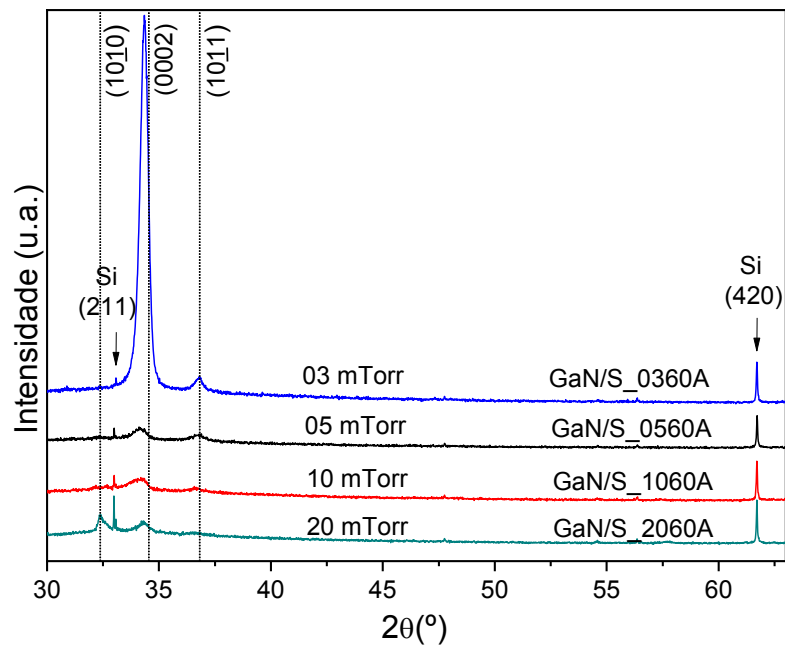


Figura 4.2: Difratomogramas dos filmes de GaN/Si depositados em diferentes pressões. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.

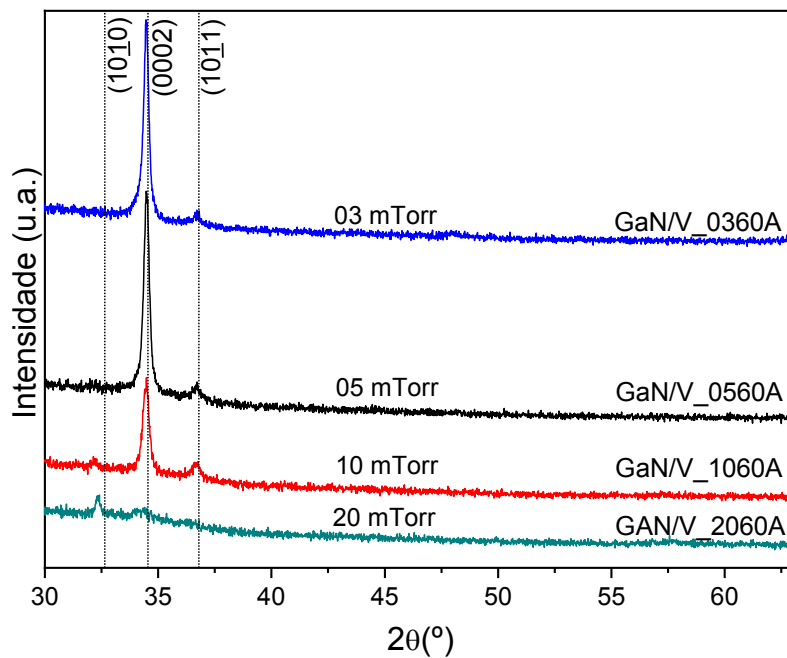
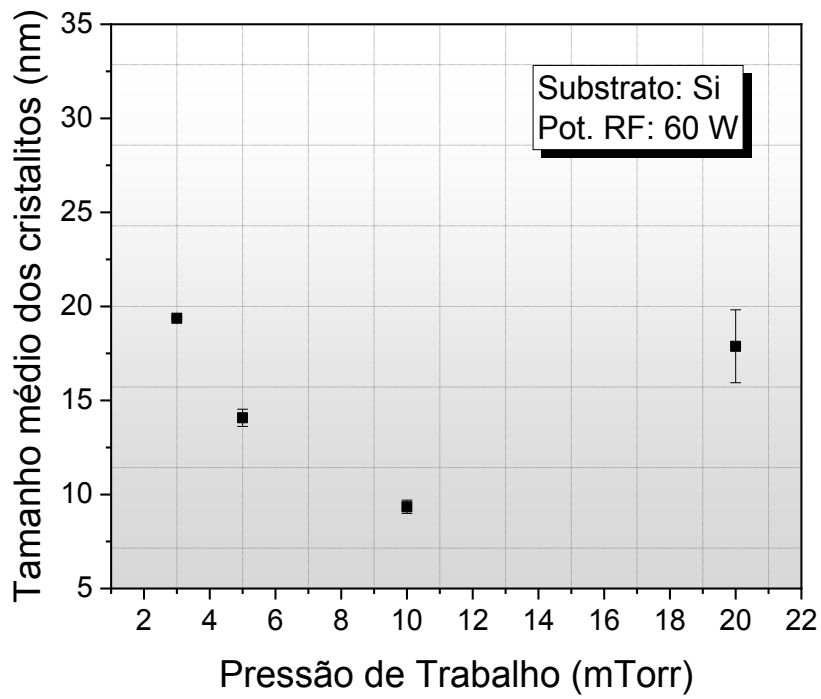
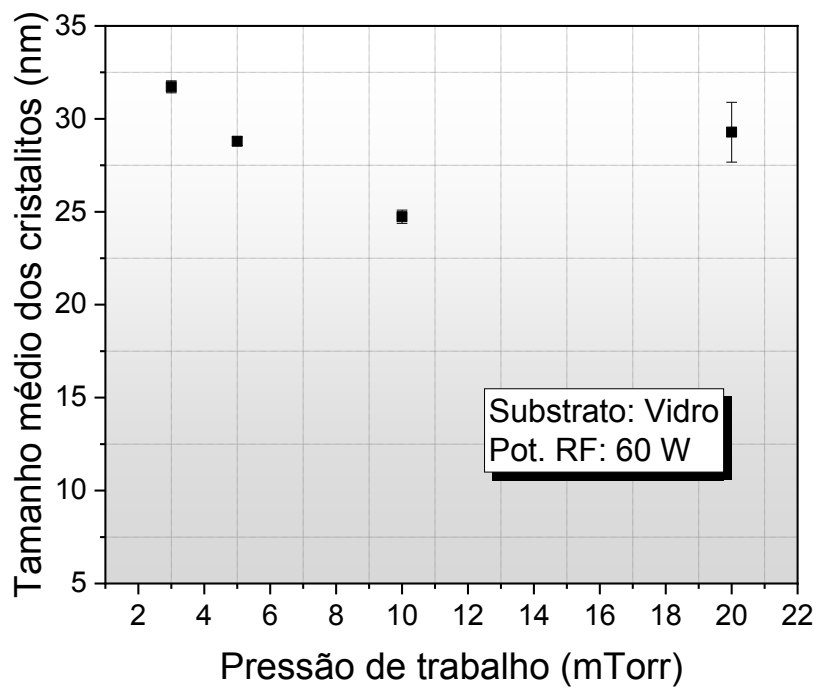


Figura 4.3: Difratomogramas dos filmes de GaN/Vidro depositados em diferentes pressões. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.



(a)



(b)

Figura 4.4: Tamanho médio dos cristallitos obtidos para cada uma das amostras crescidas sob distintas condições de pressão de trabalho em substratos de (a) Si e (b) vidro.

A Figura 4.5 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rede a e c , assim como o deslocamento na direção destes parâmetros, as retas tracejadas indicam os valores previstos na literatura para o GaN relaxado com estrutura wurtzita. Embora em termos absolutos a deformação para o parâmetro de rede c tenha sido maior para os filmes finos de GaN/Si, estatisticamente não é possível confirmar se essa tendência ocorre de fato.

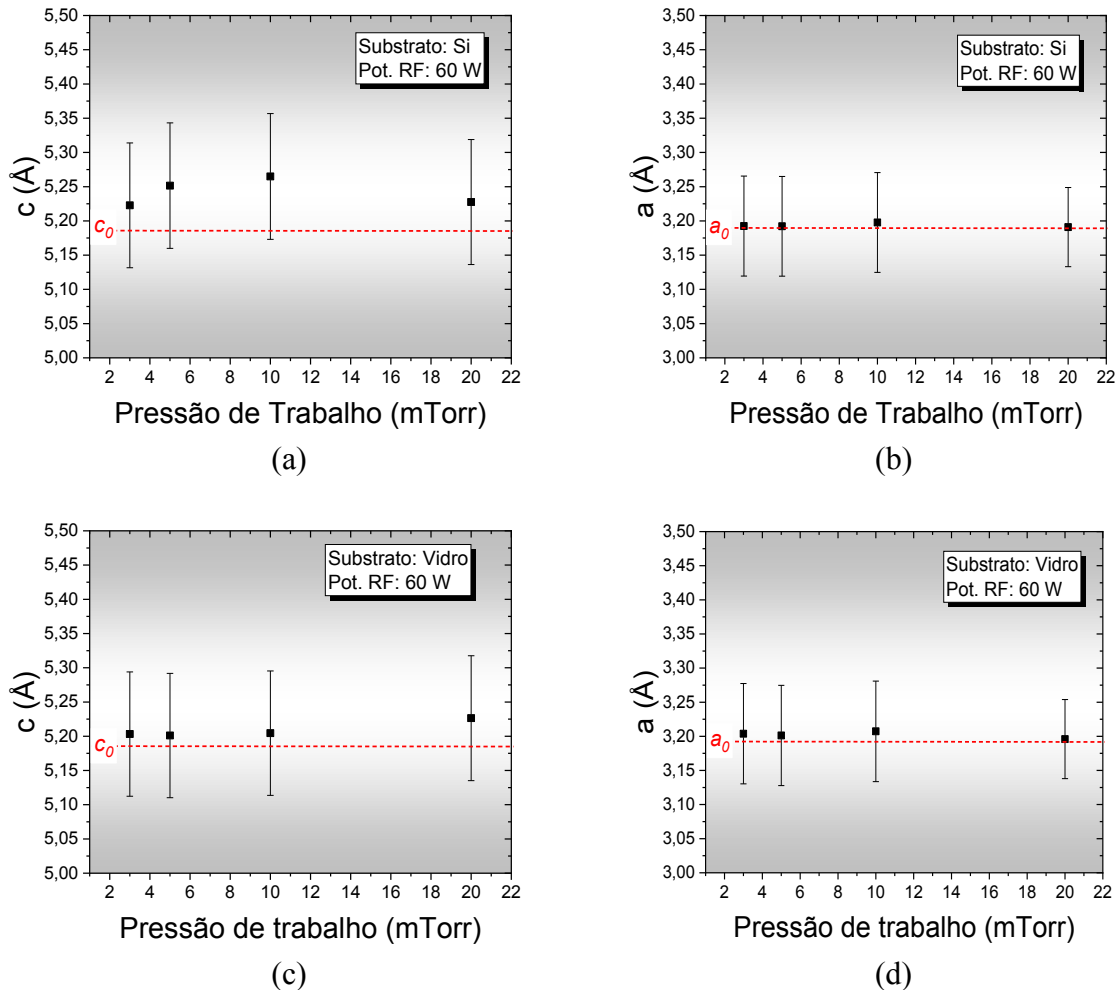


Figura 4.5: Parâmetros de rede a e c obtidos para as amostras crescidas sob diferentes condições de pressão de trabalho sobre substratos de (a e b) Si e (c e d) vidro.

A perda da qualidade cristalina em filmes GaN depositados em baixas condições de pressão de trabalho, também é reportado na literatura em trabalhos anteriores como a pesquisa desenvolvida por Miyazaki em filmes GaN depositados sobre Si (111) sob pressão de 20 mTorr e potência RF de 50 W, seus resultados revelaram a perda de orientação preferencial, sugerindo a formação de um filme GaN amorfo ou quase amorfo (MIYAZAKI et al., 2001).

Os filmes de GaN/Si apresentaram uma boa qualidade cristalina e textura apenas na deposição realizada a uma pressão de 3 mTorr indicando uma orientação preferencial, onde a

direção dos planos (0002) sobressai sobre as demais direções, o que não foi observado nos outros filmes com baixa intensidade de difração.

Estatisticamente, as medidas obtidas para os parâmetros de rede não levaram a dados com precisão suficiente para levantarmos discussões sobre efeitos de deformação na estrutura do GaN, porém, em termos absolutos, nota-se uma tendência do aumento da pressão de trabalho até 10 mTorr levar à uma maior deformidade de tração do parâmetro c dos filmes de GaN/Si.

4.2.2 Difração de raios X – Influência dos diferentes valores de potência RF na microestrutura dos filmes

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam os resultados obtidos por DRX dos filmes de GaN depositados sobre Si (100) e vidro em diferentes condições de potências RF. Para essas amostras também é verificado que os planos referentes aos picos encontrados corroboram com os planos obtidos nas deposições realizadas em diferentes pressões (seção 4.2.1). No entanto, também é observado um pico entre 63° e 64° nos filmes GaN/Vidro depositados com potência RF de 75 W e 90 W, esse pico está associado ao plano (10 $\bar{1}$ 3) da fase wurtzita do GaN. Picos característicos de outras fases do GaN não foram observados e nos filmes depositados sobre silício foram constatados picos associados aos planos (211) e (420) da estrutura cúbica do Si.

Os picos associados ao GaN identificados nas amostras de filmes de GaN/Si (Figura 4.6) foram os picos (0002), (10 $\bar{1}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 1), sendo que é possível notar uma clara tendência de aumento da intensidade deste último com o aumento da potência RF, o que sugere uma relação entre o aumento da potência com a obtenção de filmes policristalinos com mistas orientações do GaN. Para esses filmes, melhor qualidade cristalina foi obtida em deposições realizadas em potência RF de 45 W e 60 W, nessas condições há uma contribuição de orientação preferencial na direção dos planos (0002), (10 $\bar{1}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 1), no entanto, nota-se uma intensidade relativa superior do pico referente ao plano (0002) da estrutura hexagonal wurtzita do GaN, que é um indicativo de que o material crescido também obteve uma tendência preferencial de crescimento perpendicular ao eixo c .

Em relação aos filmes GaN/Vidro (Figura 4.7), é clara a tendência de filmes com melhor qualidade cristalina e textura ao longo do eixo c conforme a potência RF é elevada. O aumento da potência nas deposições para esses filmes também levou a um aumento, embora mais sutil em relação aos filmes GaN/Si, da contribuição de outros picos de difração associados a fase wurtzita do GaN.

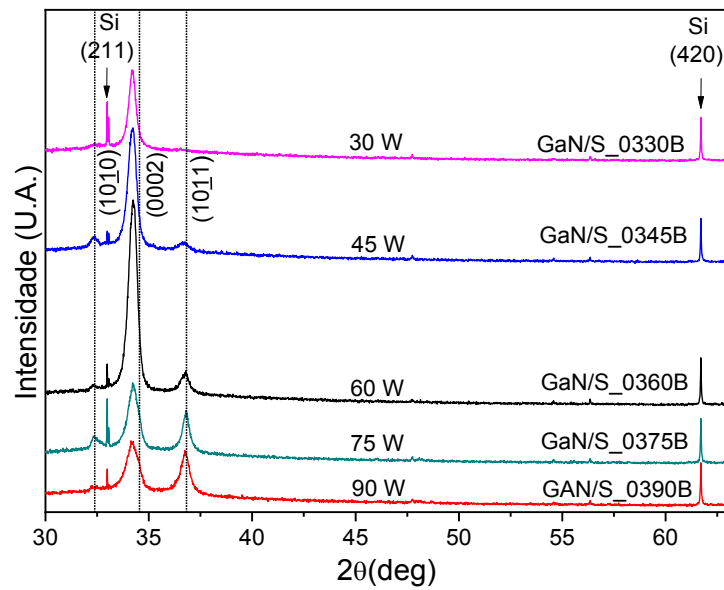


Figura 4.6: Difratoogramas dos filmes de GaN/Si depositados em diferentes potências RF. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.

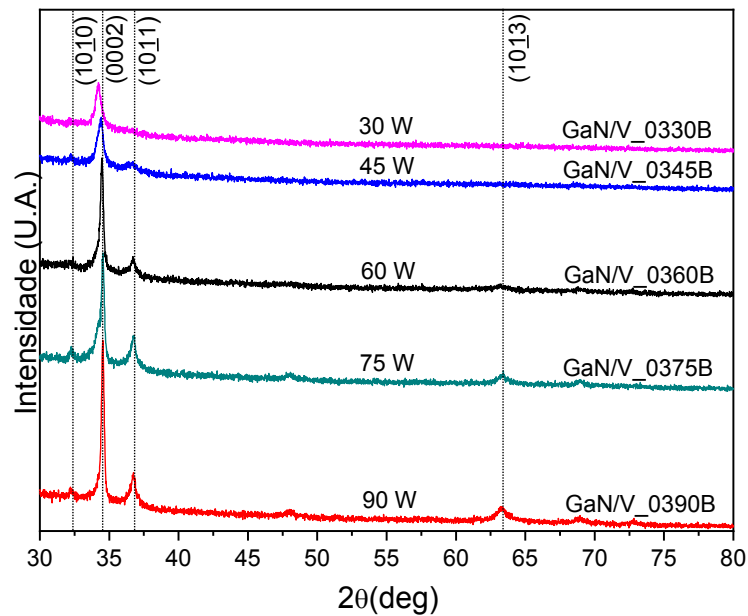
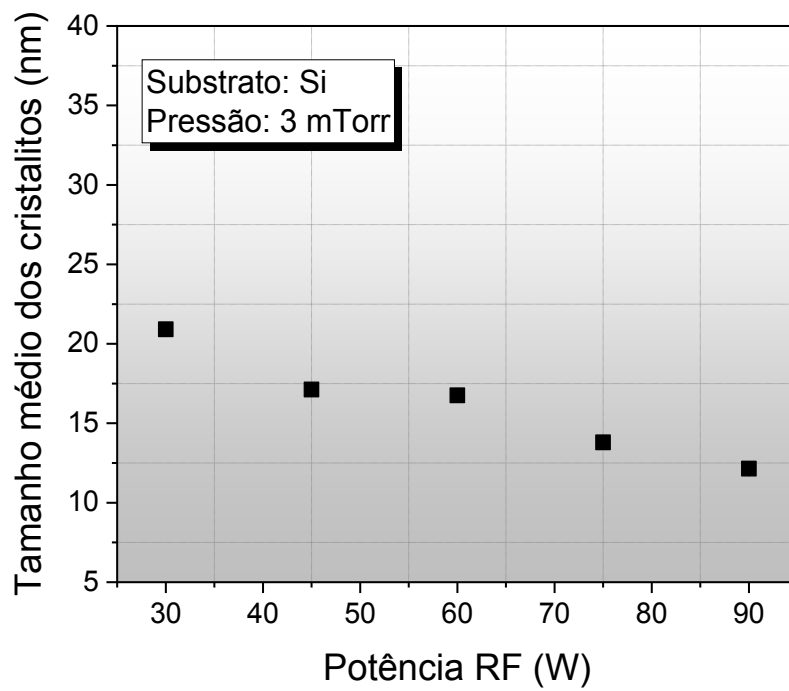
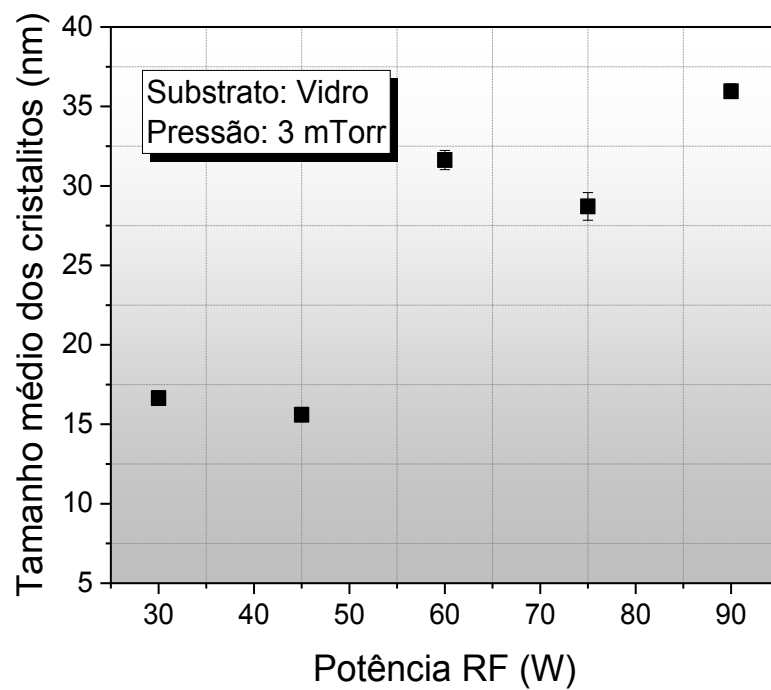


Figura 4.7: Difratoogramas dos filmes de GaN/Vidro depositados utilizando diferentes valores de potência RF. As linhas pontilhadas indicam as posições esperadas para os picos de difração do GaN.



(a)



(b)

Figura 4.8: Tamanho médio dos cristallitos dos filmes de GaN crescidos sob distintas condições de potência RF sobre substratos de (a) Si e (b) vidro.

Com base na Figura 4.8a, é possível observar que o tamanho médio dos cristalitos nos filmes de GaN/Si ficou entre 12 nm e 22 nm, sendo a potência RF de 30 W a condição que resultou em filmes com maiores cristalitos e 90 W a potência RF que gerou filmes com menores tamanhos de cristalitos.

Em relação ao resultado do tamanho médio dos cristalitos das amostras de GaN/Vidro (Figura 4.8b), esses valores não tiveram um comportamento de redução linear como observado nos filmes de GaN/Si. Porém, observa-se que, ao contrário dos filmes crescidos sobre silício, as deposições realizadas sobre os substratos de vidro utilizando baixas potências RF resultaram em menores tamanhos médios dos cristalitos (aproximadamente 15 nm), ao passo que altas potências geraram maiores cristalitos (aproximadamente 35 nm).

A Figura 4.9 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de rede a e c , assim como o deslocamento na direção destes parâmetros, as retas tracejadas indicam os valores previstos na literatura para o GaN relaxado com estrutura wurtzita. Nos filmes de GaN/Si e GaN/Vidro crescidos utilizando uma potência RF de 30 mTorr, apenas o pico do GaN associado ao plano (0002) foi bem definido nos difratogramas, o que acabou impossibilitando a medida do parâmetro a para estes filmes.

Em termos absolutos, nota-se um intenso deslocamento no parâmetro c para os filmes de GaN/Si (figura 4.9a) que não sofreu mudanças com a variação da potência RF. As medidas obtidas para os filmes de GaN/Vidro (figuras 4.9c e 4.9d) também sugerem uma tendência de maior deslocamento no parâmetro c , porém, com maior intensidade em processos realizados em baixa potência RF, conforme observado na Figura 4.9c.

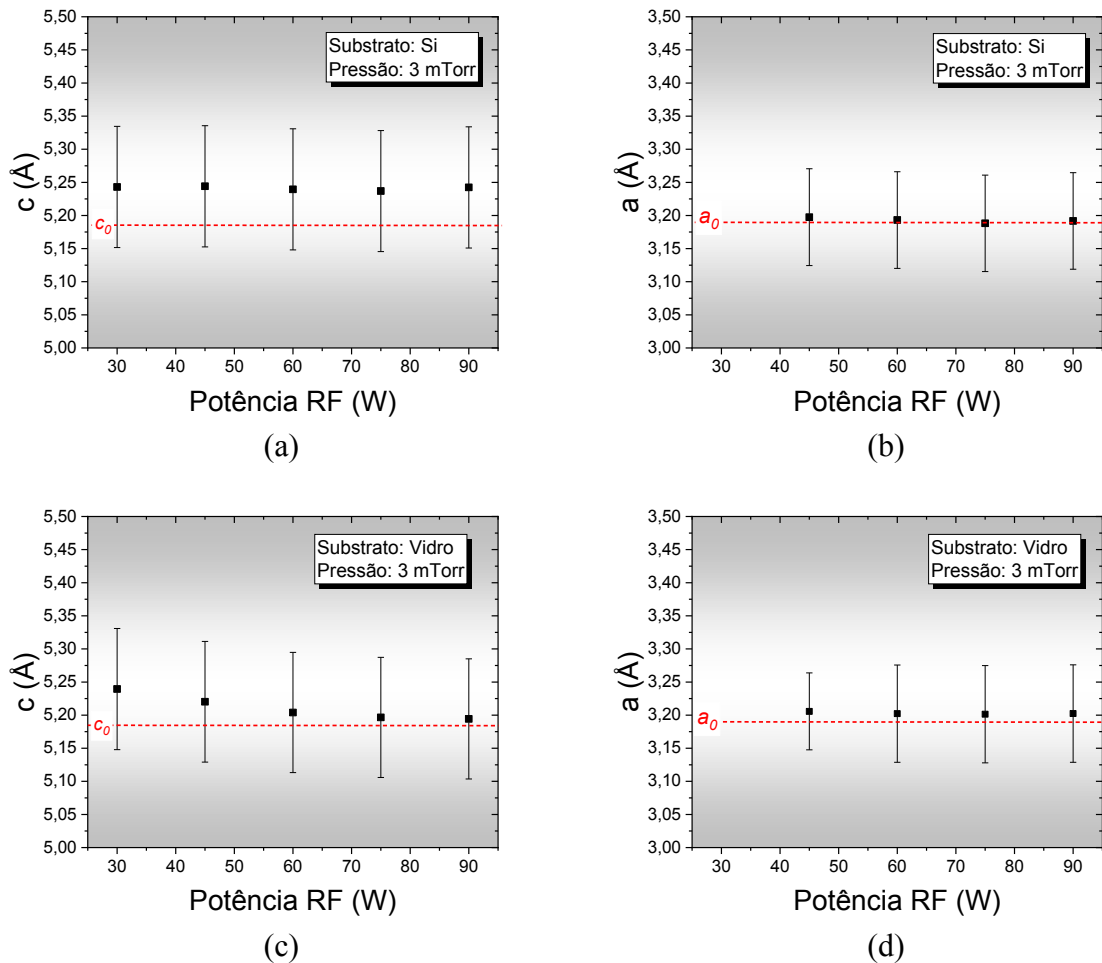


Figura 4.9: Parâmetros de rede a e c obtidos para as amostras crescidas sob diferentes condições de potência RF sobre substratos de (a e b) Si e (c e d) vidro.

De modo geral, para ambos os filmes de GaN crescidos sobre substratos de Si (100) e de vidro, o aumento da potência RF provocou um aumento da intensidade dos picos referentes aos planos (10 $\bar{1}$ 0) e (10 $\bar{1}$ 1). Trabalhos anteriores relatam que a alta potência de RF pode levar a um aumento da decomposição de GaN (aumento de vacâncias de gálio e/ou nitrogênio). Essas vacâncias geradas no filme podem levar à deterioração da qualidade do cristal e contribuir para o surgimento de picos de outros planos, diminuindo a orientação preferencial na direção c (HUGHES, 1995). A perda de textura na direção c é observada nas deposições realizadas acima de 60 W em filmes GaN/Si, porém, um comportamento contrário é constatado dentre os filmes depositados sobre vidro no qual mesmo em condições acima de 60 W apresentaram melhor textura orientacional.

Estatisticamente, as medidas obtidas para os parâmetros de rede não levaram a dados com precisão suficiente para levantarmos discussões sobre efeitos de deformação na estrutura

do GaN, porém, os resultados sugerem uma tendência de maior deformação no parâmetro de rede c independente da potência RF utilizada para os filmes GaN/Si. Em relação aos filmes GaN/Vidro o aumento da potência RF levou a uma tendência de menor estiramento do parâmetro c .

A potência RF de 60 W mostrou-se ser uma melhor condição de deposição para os filmes GaN/Si, levando à formação de um filme de GaN com melhor qualidade de estrutura cristalina e textura. Nos filmes GaN/Si potências RF superiores a 60 W levaram à difração de diversos picos provenientes de outros planos cristalinos do GaN. Já os resultados obtidos para filmes GaN/Vidro, mostram uma tendência de melhor textura cristalográfica em relação ao eixo c à medida que a potência RF é elevada, o aumento da potência RF nesses filmes também gerou um aumento no tamanho médio dos cristalitos do GaN.

4.3 Microscopia MEV – FEG

A seguir são apresentados os resultados referentes à morfologia superficial dos filmes de GaN das amostras GaN/S_0330B, GaN/V_0330B, GaN/S_0360B, GaN/V_0360B, GaN/S_0390B, GaN/V_0390B, GaN/S_1060A e GaN/V_1060A os quais foram obtidos por meio de imagens de MEV-FEG.

As figuras 4.10 e 4.11 apresentam as micrografias da região (a) transversal ao filme e da (b) superfície dos filmes referentes às amostras GaN/S_0330B e GaN/V_0330B. Observa-se que o filme depositado sobre Si apresenta estruturas com grãos de formato circular com distintas dimensões e distribuídos aleatoriamente sobre toda a superfície da amostra. Essas estruturas podem estar associadas à baixa condição de potência RF utilizada durante o processo de deposição, que inibe a completa difusão do filme por toda a região do substrato, formando, assim, um padrão de topologia na superfície do filme que indica uma tendência de crescimento tridimensional (3D). Esse modo de crescimento é previsto na literatura e é conhecido como crescimento do tipo Volmer-Weber (SMITH, 1995). Não foi possível visualizar esses grãos pela imagem do corte transversal da amostra.

Já com relação à superfície da mesma amostra depositada sobre vidro, pôde-se observar o surgimento de estruturas com formatos semelhantes a fissuras, as quais estão distribuídas uniformemente na superfície do filme. As imagens do corte transversal desses filmes não forneceram claras informações a respeito da estrutura ou espessura dos filmes. Como pode ser

observado na Figura 4.11a, é possível visualizar uma estrutura com distintas camadas, porém, não foi possível distinguir as camadas que pertencem ao filme e ao substrato.

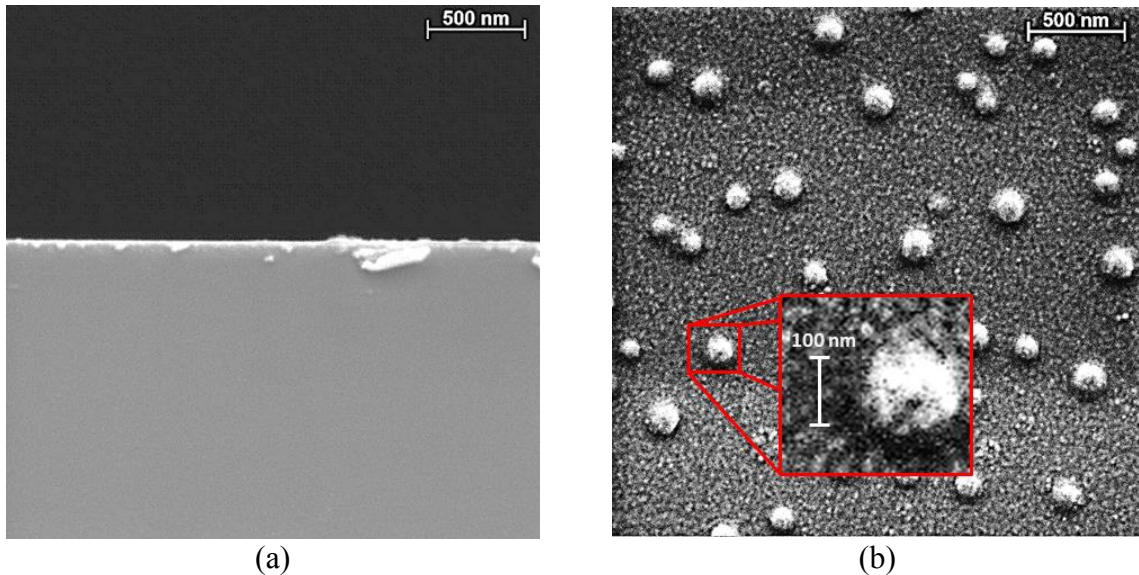


Figura 4.10: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0330B.

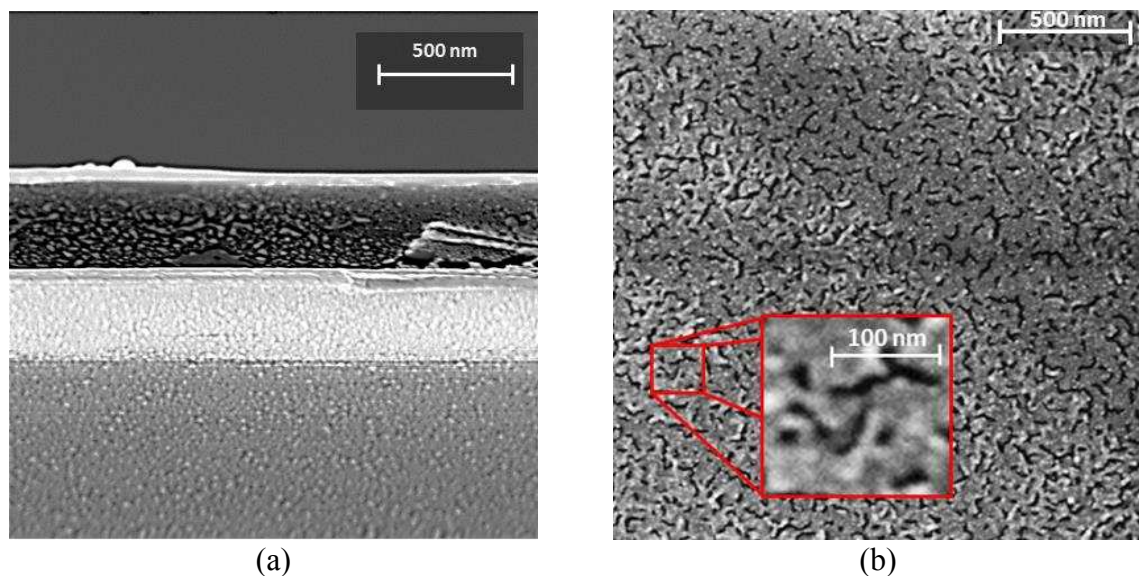


Figura 4.11: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0330B.

As figuras 4.12 e 4.13 apresentam as micrografias obtidas por MEV-FEG da amostra GaN/S_1060A e GaN/V_1060A. Em relação à imagem do corte transversal (figuras 4.12a e 4.13a), foi possível observar a camada de filme depositado sobre os substratos e estimar a sua espessura, que pôde ser estimada em aproximadamente 250 nm para os filmes depositados tanto

sobre Si quanto sobre vidro. Esses resultados corroboram os resultados obtidos por meio da técnica de perfilometria mecânica (Tabela 4.1).

Com relação às imagens da superfície dessas amostras (figuras 4.12b e 4.13b), observa-se que o filme depositado sobre Si possui uma superfície granular distribuída de forma homogênea. Em relação ao filme depositado sobre vidro, a imagem mostra que este filme possui um aspecto poroso com concentração de lacunas (*voids*) em sua estrutura.

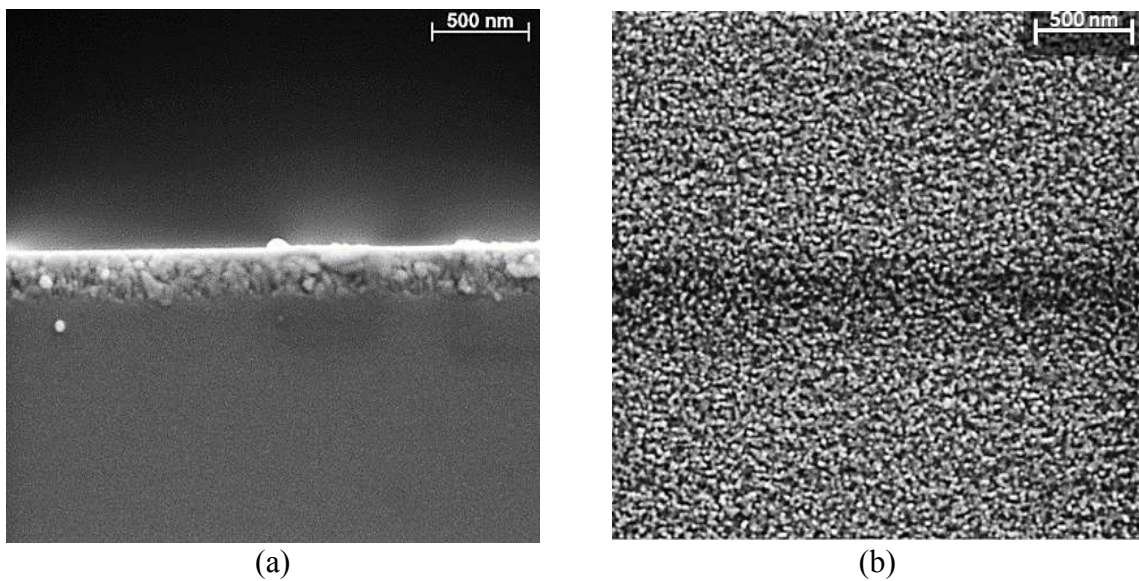


Figura 4.12: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_1060A.

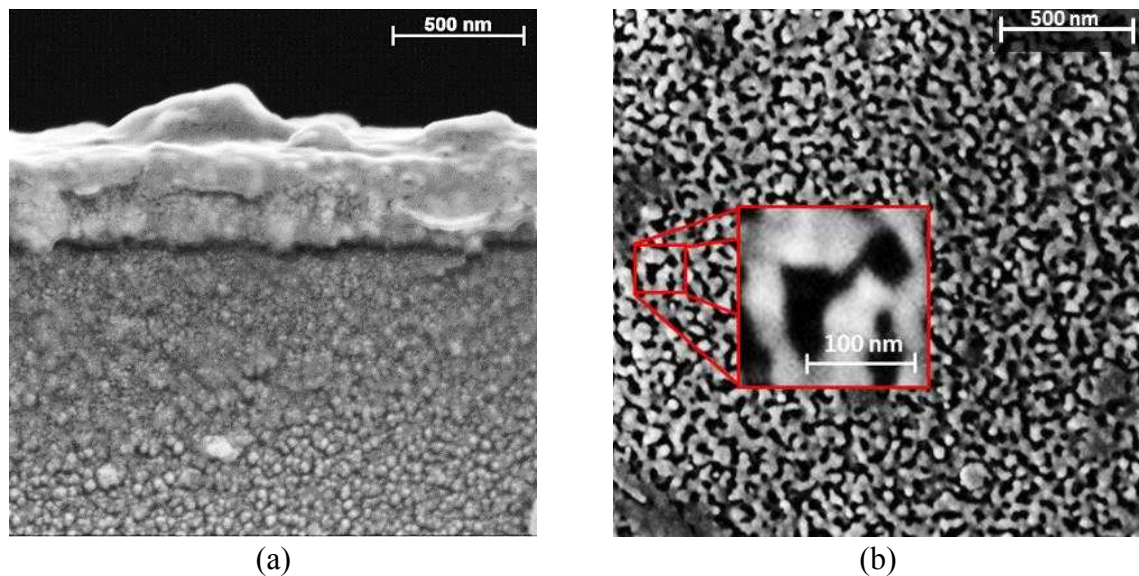


Figura 4.13: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_1060A.

É possível observar nas figuras 4.14b e 4.15b que a imagem de MEV-FEG da amostra GaN/S_0360B aparenta uma superfície de baixa rugosidade se comparada às demais amostras analisadas. A alta uniformidade e o menor tamanho de grão são características associadas a condições de crescimento ideais para uma deposição devido à alta difusividade dos precursores e sugerem um modo de crescimento do tipo Frank-Van der Merwe (por camadas) (SMITH, 1995). Devido à baixa pressão de deposição utilizada (3 mTorr) para a produção dessa amostra, a difusividade pode ter sido intensificada pelo aumento do livre caminho médio dos precursores. Essa mobilidade é fundamental para facilitar o arranjo atômico entre as moléculas do substrato e do GaN favorecendo, assim, um crescimento epitaxial (LAMAS, 2004).

A partir das imagens do corte transversal das amostras GaN/S_0360B e GaN/V_0360B (figuras 4.14a e 4.15a), foi possível estimar somente a espessura do filme depositado sobre Si, o qual possui aproximadamente 350 nm de espessura. Além disso, observa-se estruturas com aspectos colunares e essa formação pode sugerir que o filme pode possuir defeitos colunares. Microestruturas com esse aspecto são nomeadas na literatura como zonas de transição e estão relacionadas com a temperatura do substrato e a temperatura para o ponto de fusão do material (THORNTON, 1974), em filmes GaN elas surgem em processos realizados a temperaturas de aproximadamente 400 °C a 950 °C, corroborando com a temperatura utilizada em todos os processos (450 °C).

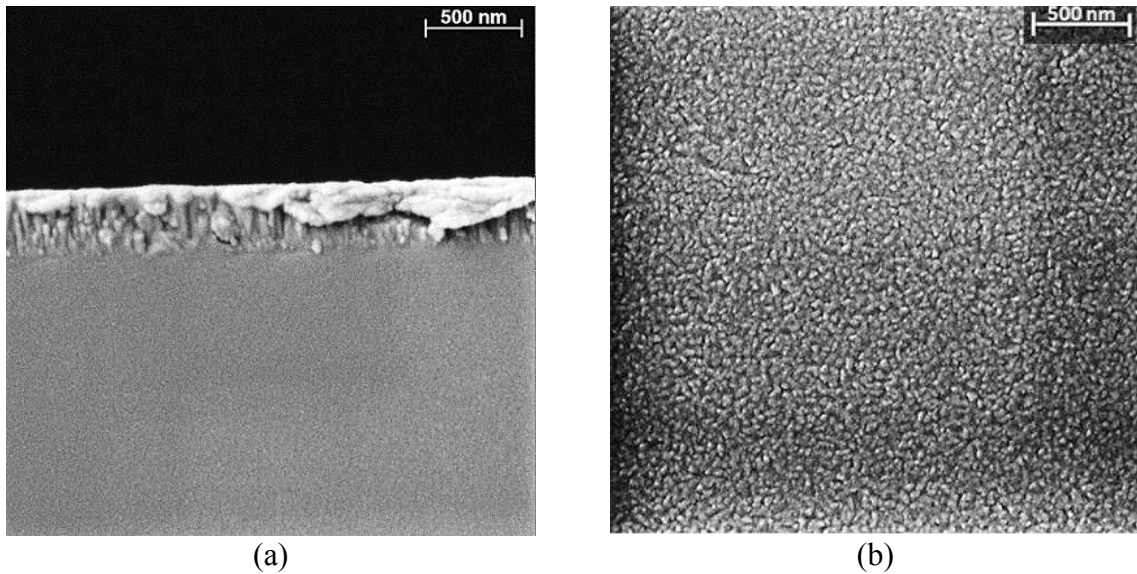


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0360B.

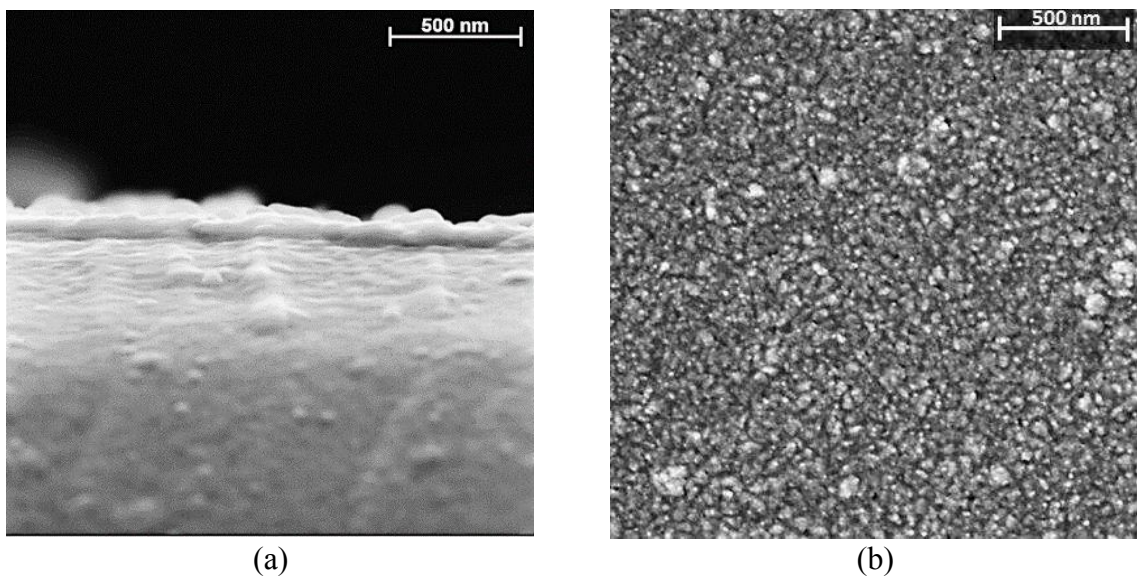


Figura 4.15: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0360B.

As figuras 4.16 e 4.17 apresentam as micrografias referentes as amostras GaN/S_0390B e GaN/V_0390B. Com base nas imagens da superfície da amostra GaN/S_0390B apresentada na Figura 4.16b, verifica-se o surgimento de estruturas com aspecto alongado distribuídas ao longo de toda a superfície do filme depositado sobre Si. A partir da imagem da seção transversal do filme (Figura 4.16a), é possível identificar a região associada ao filme crescido e estimar uma espessura de aproximadamente 700 nm para o mesmo, o filme também desenvolveu uma

estrutura com aspecto colunar semelhante ao observado na micrografia da amostra GaN/S_0360B. Em relação ao filme depositado sobre vidro, a partir da imagem da superfície apresentada na Figura 4.17b, constata-se a formação de grãos em forma circular bem distribuídos por toda a superfície. A imagem do corte transversal dessa amostra também apresentou uma estrutura com várias camadas (semelhante ao comportamento observado na Figura 4.11a) e não foi possível distinguir o filme do substrato.

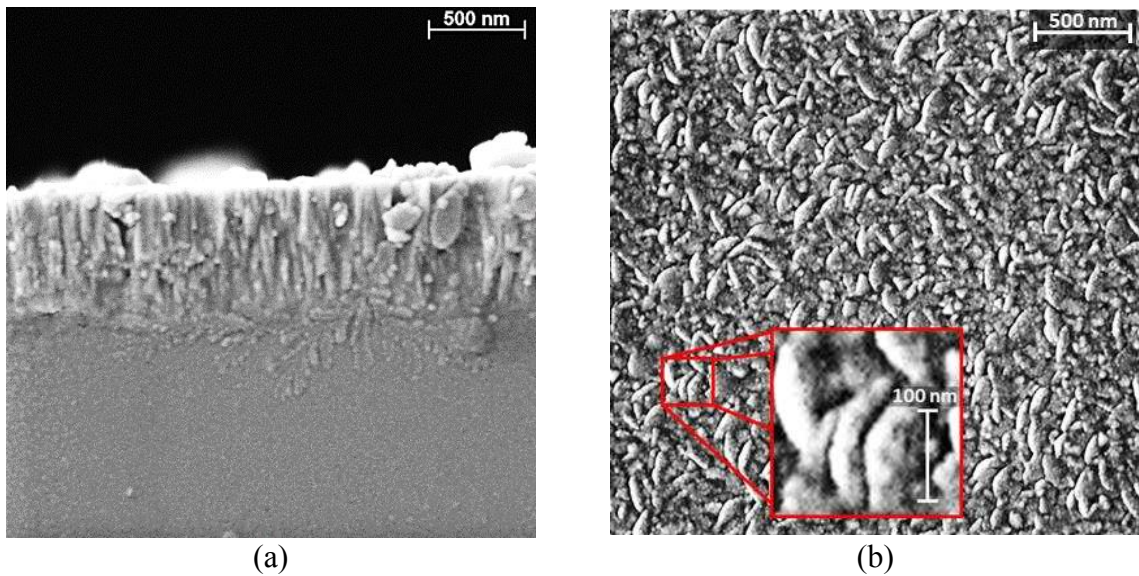


Figura 4.16: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Si referente à amostra GaN/S_0390B.

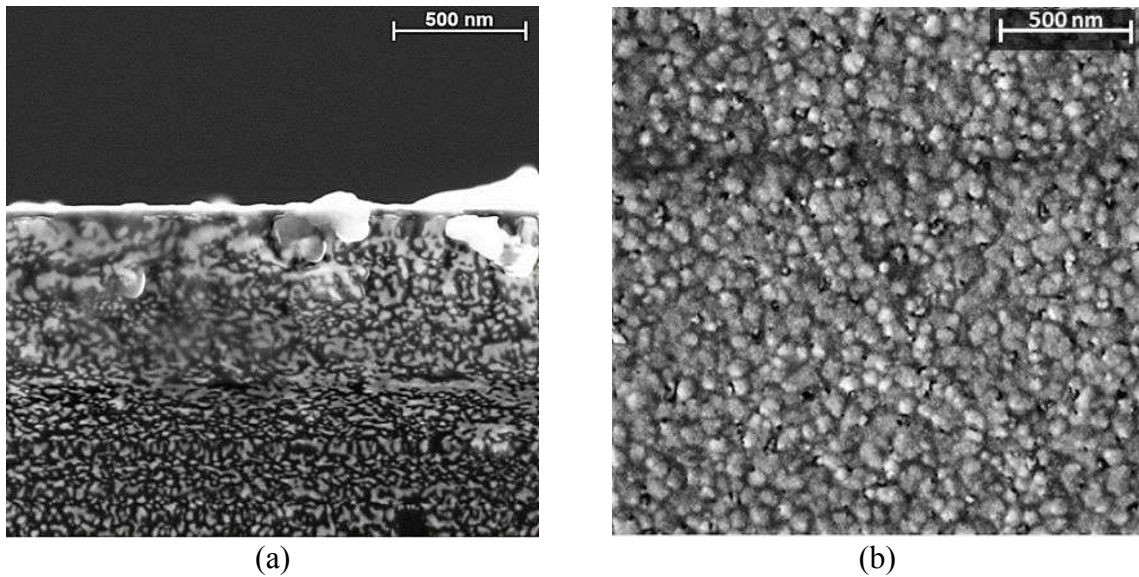


Figura 4.17: Micrografias obtidas por MEV-FEG da região a) transversal e b) da superfície do filme de GaN/Vidro referente à amostra GaN/V_0390B.

4.4 Microscopia de Força Atômica - AFM

Como visto a partir dos resultados obtidos anteriormente por DRX e pelas imagens obtidas por MEV-FEG, a microestrutura e morfologia de cada amostra foram diferentes em função dos parâmetros de deposição, assim como em função dos substratos utilizados, indicando distintos modos de crescimento dentre os filmes analisados.

A análise por AFM pode auxiliar no estudo da morfologia da superfície dos filmes produzidos por meio de dados quantitativos sobre a rugosidade superficial das amostras. Esse estudo é de suma importância para validar os resultados obtidos anteriormente e distinguir (ou confirmar semelhanças), como relatado na seção 4.3 para as amostras GaN/S_1060A e GaN/S_0360B, onde as estruturas das amostras apresentaram uma morfologia semelhante.

As figuras 4.18 a 4.21 apresentam as imagens 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes das amostras GaN/S_0330B, GaN/V_0330B, GaN/S_1060A, GaN/V_1060A, GaN/S_0360B, GaN/V_0360B, GaN/S_0390B e GaN/V_0390B.

Como visto nas micrografias obtidas por MEV-FEG, estruturas em formato de ilhas tridimensionais também foram observadas nas imagens de AFM para a amostra GaN/S_0330B (Figura 4.18b). Observando a variação no perfil de superfície atribuído a imagem, é possível estimar uma altura de aproximadamente 50 nm para essas estruturas.

O filme depositado sobre vidro da amostra GaN/V_0330B também revelou estruturas semelhante a ilhas, porém, em menor concentração se comparado a amostra GaN/S_0330B. É possível notar algumas regiões com estruturas de maior profundidade semelhantes a traços retilíneos, que pode ser observado na região delimitada pelo círculo vermelho na Figura 4.18d. Essas estruturas podem estar associadas à baixa espessura dessa amostra e correspondem, possivelmente, ao padrão morfológico da superfície do substrato de vidro.

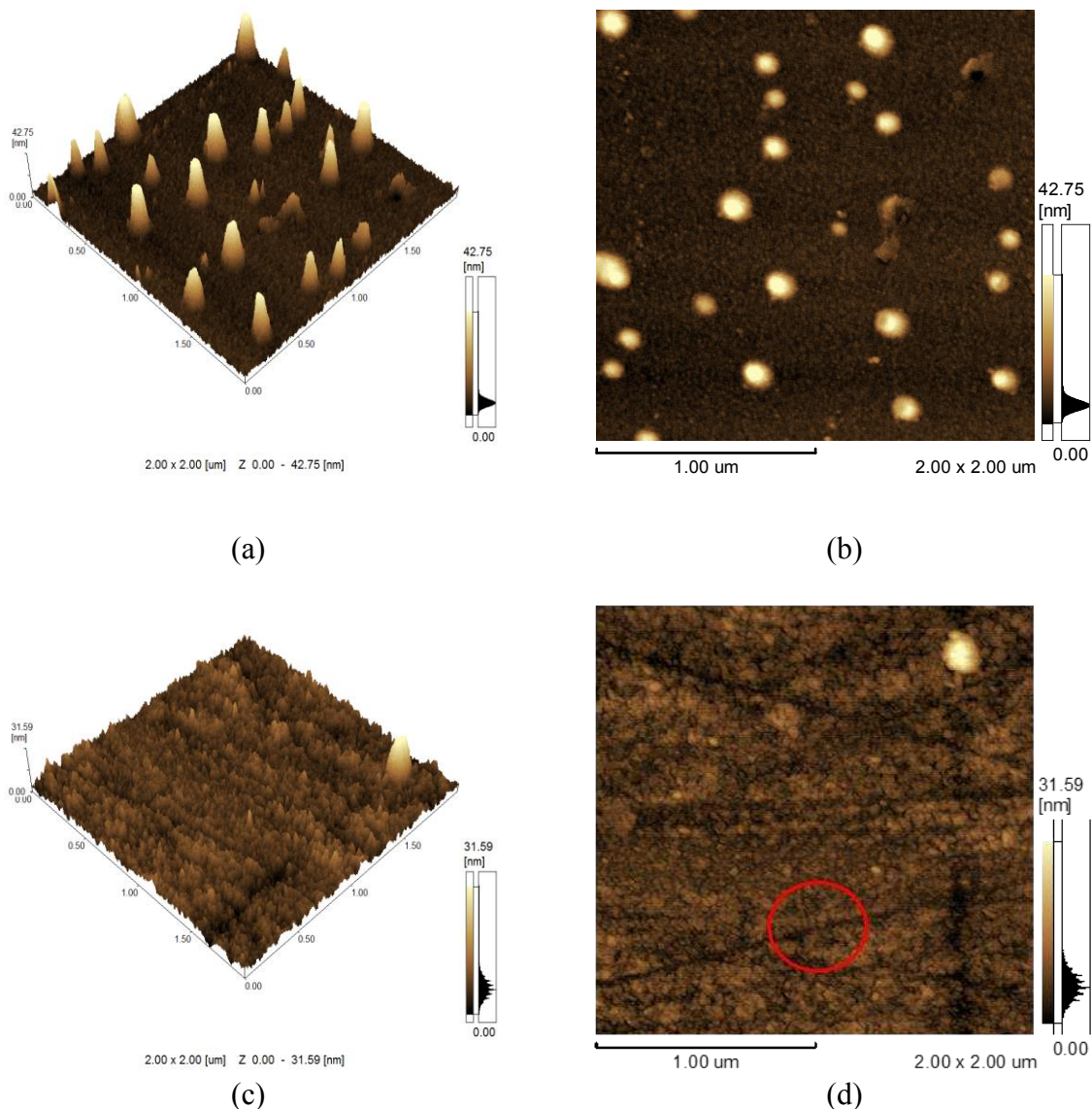


Figura 4.18: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0330B e (c e d) GaN/V_0330B.

As micrografias das amostras GaN/S_1060A e GaN/V_1060A são apresentadas na Figura 4.19. Nota-se um o aspecto granular do filme da amostra GaN/S_1060A (Figura 4.19a-b), que está em concordância com a imagem de MEV-FEG (Figura 4.12b). Devido a pequena

área analisada ($4 \mu\text{m}^2$) na micrografia da amostra GaN/V_1060A (Figura 4.19c-d) não foi observada as lacunas sobre a superfície como visto na imagem de MEV-FEG (Figura 4.13b), no entanto, a variação do perfil de superfície (aproximadamente 46 nm) indica que a estrutura apresenta uma elevada rugosidade comparada a amostra GaN/S_1060A, que pode estar associada às lacunas presentes em sua superfície

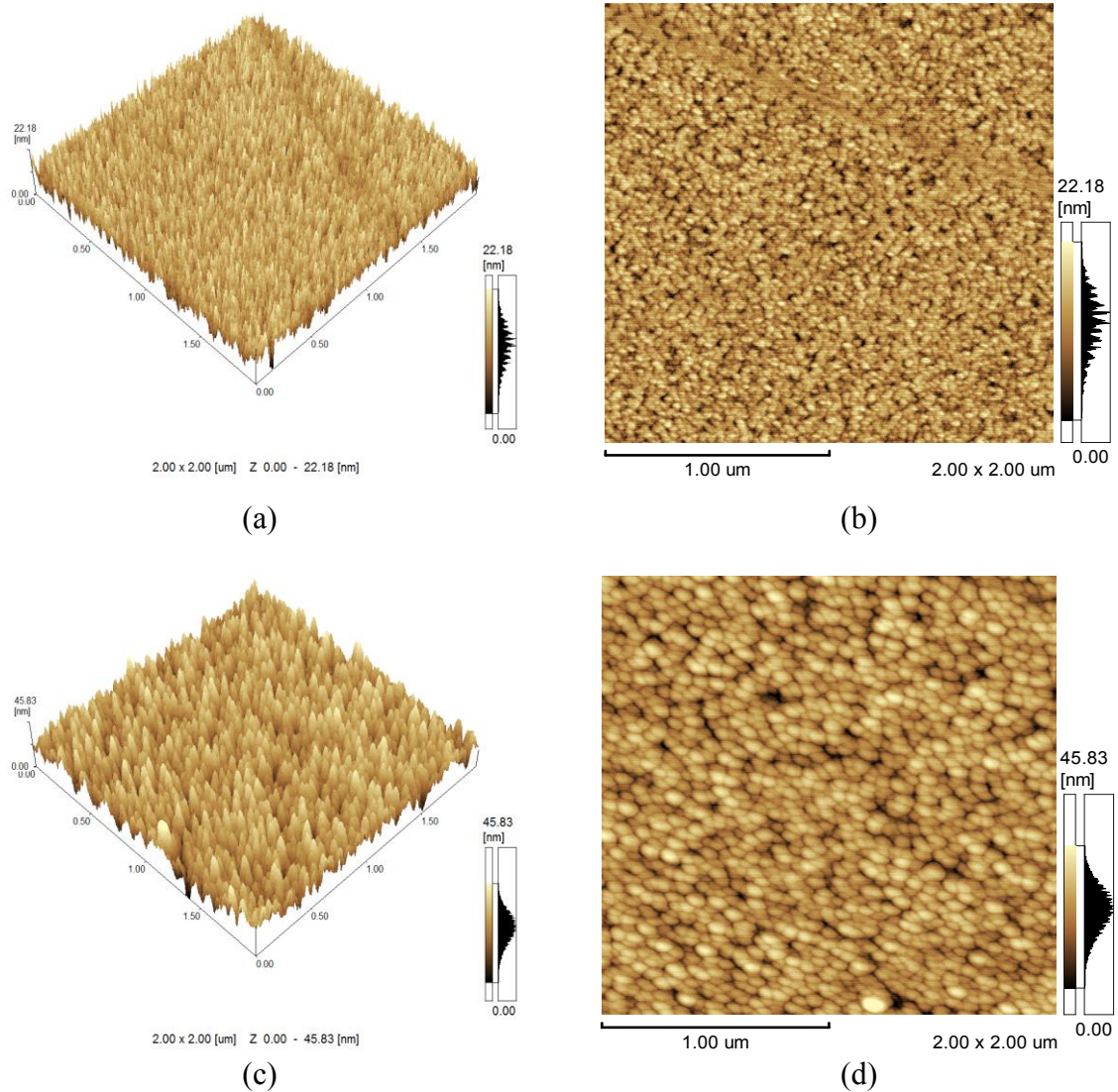


Figura 4.19: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_1060A e (c e d) GaN/V_1060A.

A Figura 4.20 apresenta as micrografias das amostras GaN/S_0360B e GaN/V_0360B. A amostra GaN/S_0360B apresenta uma estrutura com aspecto granular distribuída de forma uniforme. No entanto, o filme depositado sobre vidro (GaN/V_0360B) apresentou em sua superfície regiões de maior profundidade, chegando à uma variação de aproximadamente 35 nm no perfil de superfície, além de ter apresentado grãos com distintas dimensões.

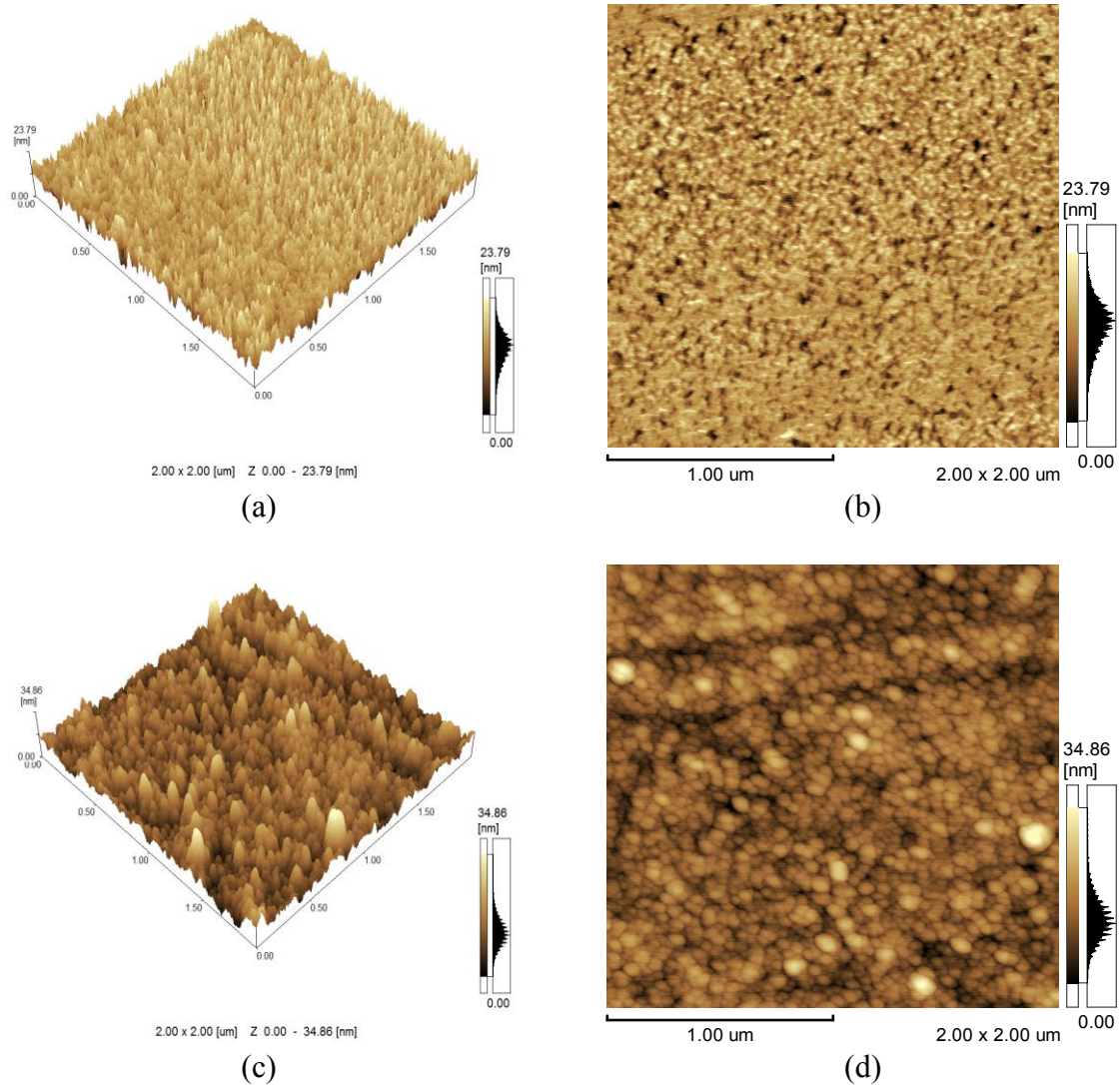


Figura 4.20: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0360B e (c e d) GaN/V_0360B.

As micrografias das amostras GaN/S_0390B e GaN/V_0390B (Figura 4.21) também corroboram com suas imagens obtidas por MEV-FEG. Nota-se a formação de superfícies irregulares e de formato alongado para a amostra GaN/S_0390B e grãos bem definidos e distribuídos para a amostra GaN/V_0390B. Ambas amostras resultaram em uma elevada variação no perfil de rugosidade (da ordem de 40 nm), o que indica a formação de um filme de maior rugosidade em deposições realizadas à potência RF de 90 W sob pressão de 3 mTorr.

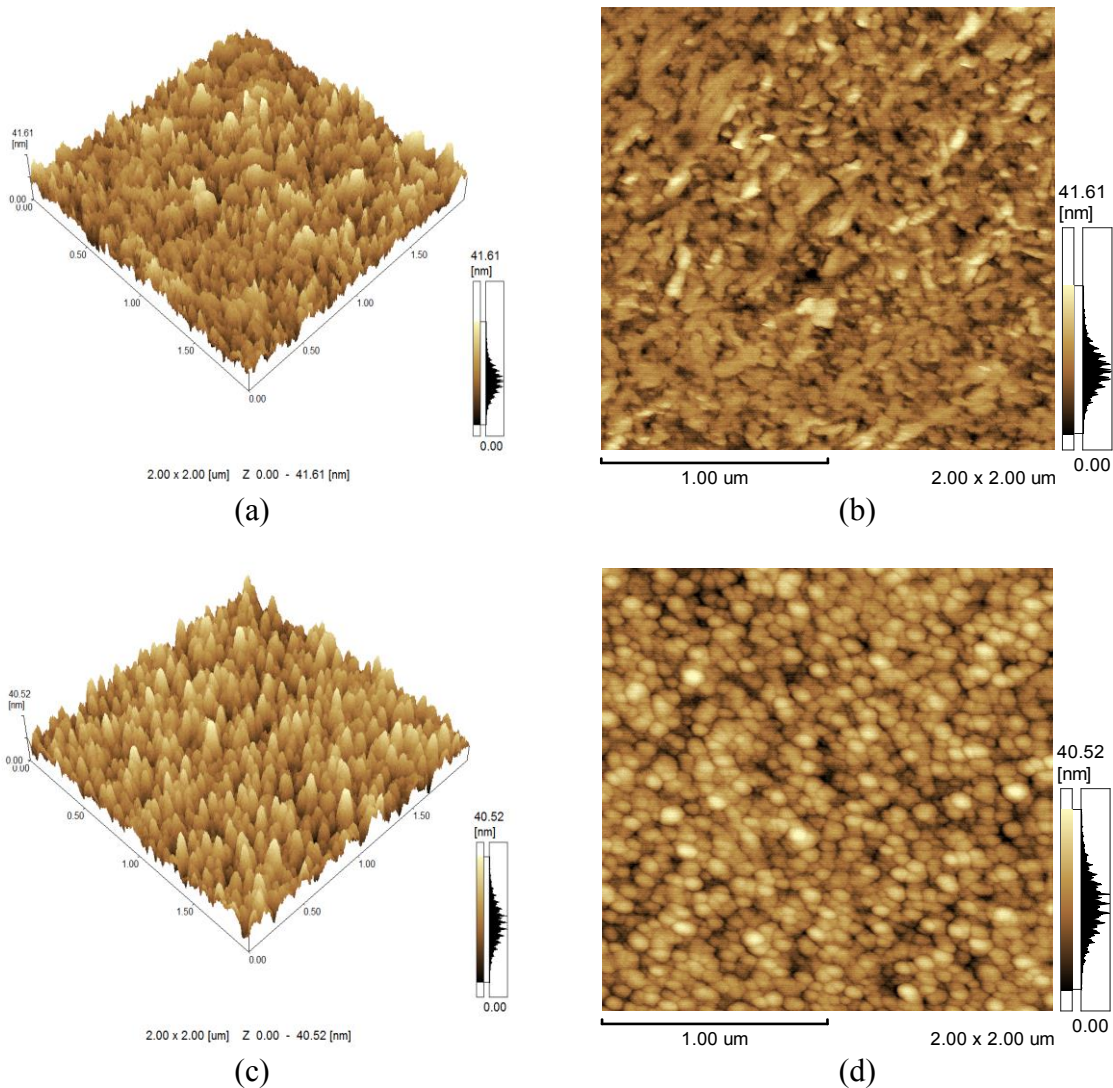


Figura 4.21: Micrografias 2D e 3D obtidas por AFM dos filmes de GaN das amostras (a e b) GaN/S_0390B e (c e d) GaN/V_0390B.

De modo geral, dentre os filmes depositados sobre vidro, as micrografias das amostras GaN/V_1060A, GaN/V_0360B e GaN/V_0390B evidenciam a formação de morfologias com grãos de formato esférico distribuídos de modo uniforme pela superfície, sendo que a diferença na morfologia entre essas amostras consiste em seus parâmetros de rugosidade. Esses parâmetros são discutidos com mais detalhes nas seções 4.4.1 e 4.4.2.

Processos de nucleação tridimensionais podem estar associados às estruturas observadas na amostra GaN/S_0330B. Núcleos 3D são formados quando as ligações entre o filme e o substrato são iniciadas em locais de superfície ativa onde a energia γ_i é minimizada. É comum o acúmulo desses núcleos devido à alta difusividade superficial, facilitando assim a incorporação dos adsorbatos, aparentemente o aumento na taxa de difusividade pode estar associado a menor taxa de deposição dessa amostra (SMITH, 1995).

Nos filmes crescidos sobre substrato de silício com potência RF de 60 W, a mudança de pressão de 3 mTorr para 10 mTorr levou à formação de superfícies semelhantes com a presença de grãos com certa uniformidade e bem distribuídos ao longo da superfície, sendo que tal comportamento também pode ser observado nas micrografias das amostras GaN/S_0360B e GaN/S_1060A. No entanto, conforme apresentado nas discussões de DRX da seção 4.2, a qualidade cristalina dessas amostras revela filmes com melhor orientação em deposições realizadas sob pressão de 3 mTorr.

As micrografias das amostras GaN/S_0390B e GaN/V_0390B revelam a influência do substrato no perfil de superfície formado. Nessas condições de deposição (potência RF de 90 W e pressão de 3 mTorr) observa-se uma mudança na morfologia dos filmes, onde o filme crescido sobre substrato de vidro resultou em uma superfície com estrutura mais regular, se comparado à deposição sobre substrato de Si nas mesmas condições de potência RF e pressão.

4.4.1 Parâmetros de rugosidade R_a e R_{ms}

A Tabela 4.2 apresenta os resultados referentes aos parâmetros de rugosidade R_a e R_{ms} coletados a partir da análise das amostras de GaN depositadas sobre Si e vidro. Esses valores correspondem à média dos dados obtidos a partir da análise de três regiões em cada amostra.

Tabela 4.2: Parâmetros R_a e R_{ms} obtidos para os filmes de GaN/Si e GaN/Vidro.

	Amostra	R_a (nm)	R_{ms} (nm)
GaN/Si	GaN/S_0330B	$2,9 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,2$
	GaN/S_1060A	$3,1 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,2$
	GaN/S_0360B	$3,0 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$
	GaN/S_0390B	$4,9 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$
GaN/Vidro	GaN/V_0330B	$2,1 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,1$
	GaN/V_1060A	$6,4 \pm 0,6$	$8,0 \pm 0,7$
	GaN/V_0360B	6 ± 2	8 ± 2
	GaN/V_0390B	$5,8 \pm 0,5$	$7,5 \pm 1$

Em relação ao parâmetro R_a dos filmes depositados sobre silício, a amostra GaN/S_0390B se destaca dentre as demais amostras devido ao seu alto valor R_a ($\sim 4,9$ nm). As amostras GaN/S_1060A e GaN/S_0360B apresentaram valores de rugosidade bem próximos, concordando com a morfologia dessas amostras observadas a partir das micrografias. Com base nos resultados do parâmetro de rugosidade R_{ms} , verifica-se que as amostras GaN/S_0330B e

GaN/S_0390B não possuem diferença estatística entre si e a diferença na morfologia entre essas amostras se concentrou no tipo de estrutura desenvolvida na superfície do filme.

Dentre os filmes depositados sobre vidro, a amostra GaN/V_0330B atingiu o menor valor para o parâmetro de rugosidade R_a ($\sim 2,1$ nm) e R_{ms} ($\sim 2,8$ nm) em relação às demais amostras, que chegaram a valores de aproximadamente 6 nm e 8 nm, respectivamente. É possível notar que os parâmetros de rugosidade R_a e R_{ms} das amostras GaN/V_1060A e GaN/V_0360B foram quase o dobro em relação aos obtidos para os filmes crescidos sob as mesmas condições sobre substrato de silício (GaN/S_1060A e GaN/S_0360B). É provável que este aumento dos parâmetros de rugosidade possa estar associado à influência do substrato na difusão dos precursores e às ligações das moléculas de GaN com os átomos do substrato. Conforme foi abordado na seção 2.2, a rugosidade do substrato pode influenciar no crescimento do filme e em sua morfologia. Portanto, é provável que a baixa rugosidade dos filmes depositados sobre silício esteja associada ao fato deste substrato ser um monocristal e possuir uma rugosidade superficial baixa se comparada ao substrato de vidro amorfo.

4.4.2 Parâmetros de rugosidade R_z , R_p e R_v

A Tabela 4.3 apresenta os resultados referentes aos parâmetros de rugosidade R_z , R_p e R_v , coletados para as amostras de GaN depositadas sobre Si e vidro. Esses valores correspondem à média dos dados de três regiões analisadas em cada amostra.

Tabela 4.3: Parâmetros R_z e R_p e R_v obtidos para os filmes de GaN/Si e GaN/Vidro.

	Amostra	R_z (nm)	R_p (nm)	R_v (nm)
GaN/Si	GaN/S_0330B	30 ± 1	52 ± 2	10 ± 2
	GaN/S_1060A	14 ± 1	15 ± 3	16 ± 1
	GaN/S_0360B	16 ± 2	17 ± 3	19 ± 2
	GaN/S_0390B	28 ± 2	42 ± 4	23 ± 1
GaN/Vidro	GaN/V_0330B	15 ± 6	23 ± 12	8 ± 1
	GaN/V_1060A	31 ± 3	31 ± 22	34 ± 5
	GaN/V_0360B	27 ± 6	35 ± 12	22 ± 5
	GaN/V_0390B	32 ± 13	43 ± 11	27 ± 2

Com relação aos filmes de GaN/Si, com base na análise do parâmetro de rugosidade R_z , os resultados das amostras GaN/S_0330B e GaN/S_0390B foram de aproximadamente 29 nm, próximo do dobro do valor obtido para as demais amostras. Além disso, essas duas amostras

também tiveram valores elevados para o parâmetro de rugosidade R_p . No entanto, ao analisar o parâmetro R_v , o valor obtido para a amostra GaN/S_0390B foi o dobro em relação à amostra GaN/S_0330B, sendo que essa diferença está associada ao tipo de estrutura desenvolvida nesses filmes. A baixa rugosidade R_v combinada ao valor elevado do parâmetro R_p indicam que as regiões em torno das estruturas observadas nas figuras 4.18a e 4.18b podem ser regiões de baixa rugosidade o que leva a uma tendência da linha média do perfil da amostra GaN/S_0330B ser deslocada para uma posição mais abaixo em relação a linha média de perfil da amostra GaN/S_0390B, resultando em vales de menor profundidade. É possível afirmar que, em termos estatísticos, não é notada diferença significativa entre os parâmetros R_z , R_v e R_p para as amostras GaN/S_1060A e GaN/S_0360B. Isto sugere que a rugosidade dos filmes não foi modificada conforme se variou a pressão de trabalho de 3 mTorr para 10 mTorr.

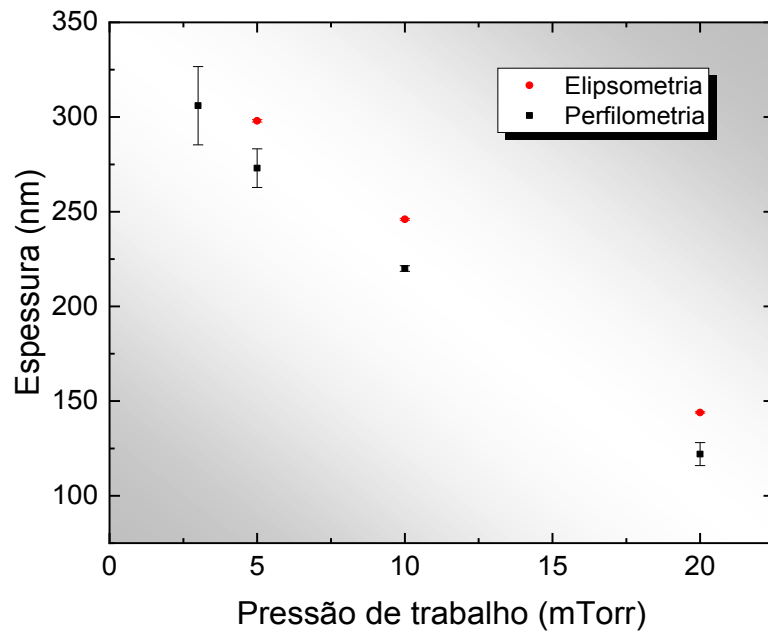
Dentre os filmes de GaN/vidro percebe-se que os parâmetros R_z das amostras GaN/V_1060A e GaN/V_0360B não apresentaram diferença estatística significativa entre si, assim como os resultados para as amostras GaN/V_0330B, GaN/V_0360B e GaN/V_0390B. Além disso, o parâmetro R_p pode ser tomado como o mesmo para todas as amostras em termos estatísticos. Já em relação ao parâmetro R_v , observa-se que o seu valor para a amostra GaN/V_0330B foi muito inferior às demais amostras. Por meio das micrografias, pôde-se observar que essa amostra desenvolveu estruturas semelhantes à amostra gêmea depositada sobre Si (GaN/S_0330B) e sugere uma má difusão do filme GaN pela superfície do substrato.

4.5 Elipsometria

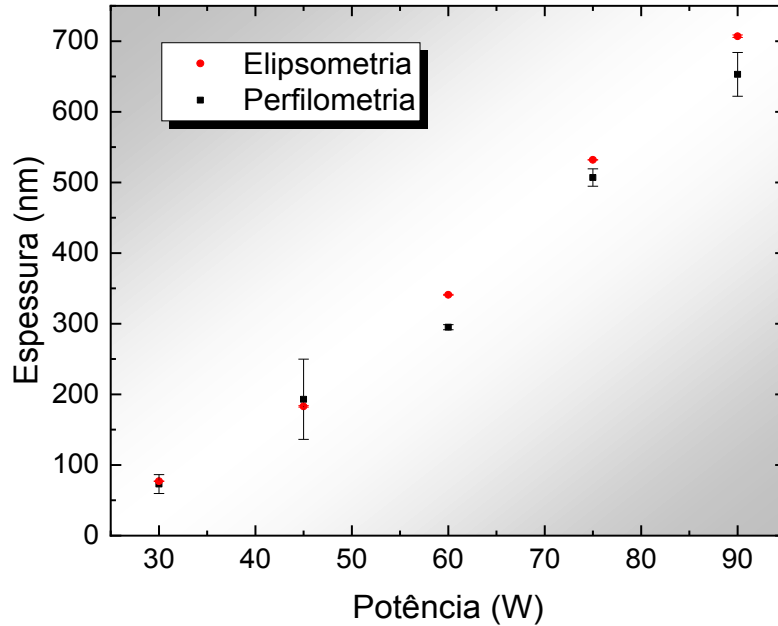
A partir da técnica de elipsometria óptica, foi investigada a espessura e a largura de banda proibida (E_g) de todos os filmes de GaN/Si.

As figuras 4.22a e 4.22b apresentam uma comparação entre os dados de espessura obtidos por elipsometria e por perfilometria mecânica dos filmes de GaN/Si crescidos sob diferentes pressões de trabalho e de potência RF aplicada ao catodo magnetron. Pode-se observar uma boa concordância entre os valores indicando que, além das propriedades óticas, a elipsometria é uma ferramenta não destrutiva adequada para medir a espessura de filmes finos de GaN.

Os motivos que levam à redução da espessura dos filmes de GaN com o aumento da pressão (Figura 4.22a) e com a redução da potência RF (Figura 4.22b) já foram discutidos nos resultados apresentados para as medidas de perfilometria na seção 4.1.

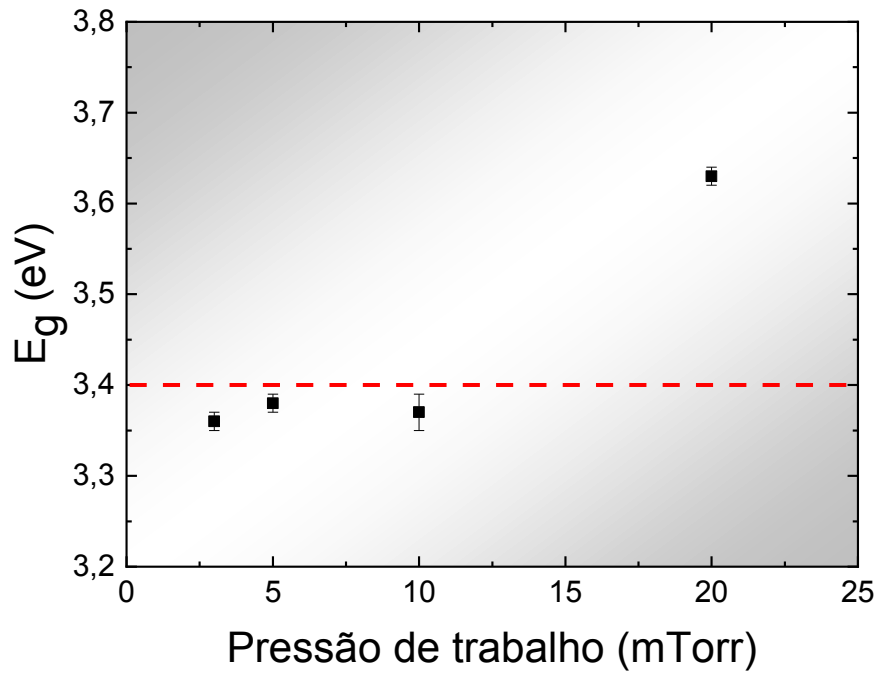


(a)

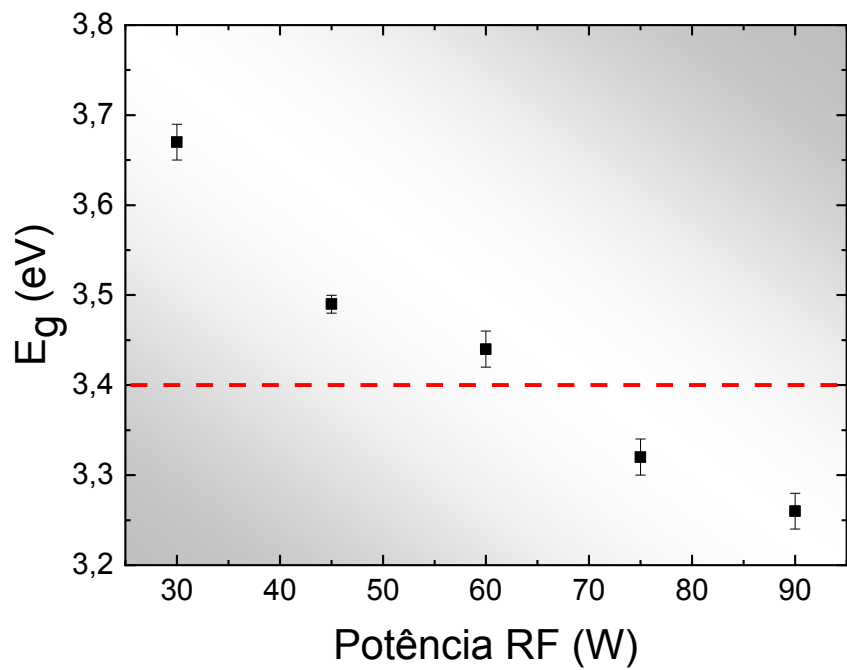


(b)

Figura 4.22: Comparação entre os valores de espessura obtidos por perfilometria mecânica e por elipsometria dos filmes de GaN/Si em função da (a) pressão de trabalho e da (b) potência RF utilizada durante o processo de deposição.



(a)



(b)

Figura 4.23: Largura de banda proibida dos filmes de GaN/Si crescidos sob distintas condições de (a) pressão de trabalho e (b) potência RF.

A Figura 4.23 apresenta os valores da largura da banda proibida obtidas por elipsometria para todas as amostras de GaN/Si. Pode-se perceber que a largura de banda proibida inicial de aproximadamente 3,67 eV foi reduzida para quase 3,26 ao variar a potência RF de 30 W até 90 W.

A redução da banda proibida do GaN com o aumento da potência RF observado na Figura 4.23b pode estar associada a dessorção de N₂ no filme GaN durante o processo de deposição. Um comportamento semelhante foi reportado anteriormente na pesquisa desenvolvida por Schiaber (2012) que associou o déficit de N₂ com o aumento da quantidade de espécies re-evaporadas devido o aumento na temperatura de deposição. No caso dos filmes investigados nesse trabalho de dissertação, devido à alta potência RF aplicada, o aumento da energia das espécies que chegam ao substrato (e conseqüentemente ao filme após a formação das primeiras camadas) também pode levar as partículas a iniciarem um processo de dessorção da superfície dos filmes durante o processo de deposição e elevar a taxa de re-evaporação e possibilidade de dessorção de N₂ no filme.

Valores elevados na largura de banda proibida foram observados na deposição realizada em baixa pressão de trabalho (20 mTorr) e inferior a 60 W de potência RF. Coincidentemente essas condições levam a menor taxa de deposição e filmes de menor espessura, o que leva à hipótese de que este aumento esteja associado a uma provável limitação nas medidas feitas pelo elipsômetro para amostras de GaN com menor espessura, outra hipótese se dá pela contaminação desses filmes, mas que demanda de outros métodos de caracterização (como o XPS) para investigar a composição química superficial dessas amostras.

4.6 Espectroscopia Raman

A Figura 4.24 apresenta as curvas experimentais do deslocamento Raman obtidas para os filmes depositados sobre vidro em distintas condições de pressão de trabalho. Observa-se que em termos de intensidade, duas regiões dos filmes de GaN se sobressaíram em todos os espectros. Essas bandas largas possuem espalhamento no ramo óptico com número de onda de 560 cm⁻¹ e 725 cm⁻¹, ambos associados aos modos vibracionais E₂^H e A₁(LO) do GaN com estrutura hexagonal (HIROSHI, 2002).

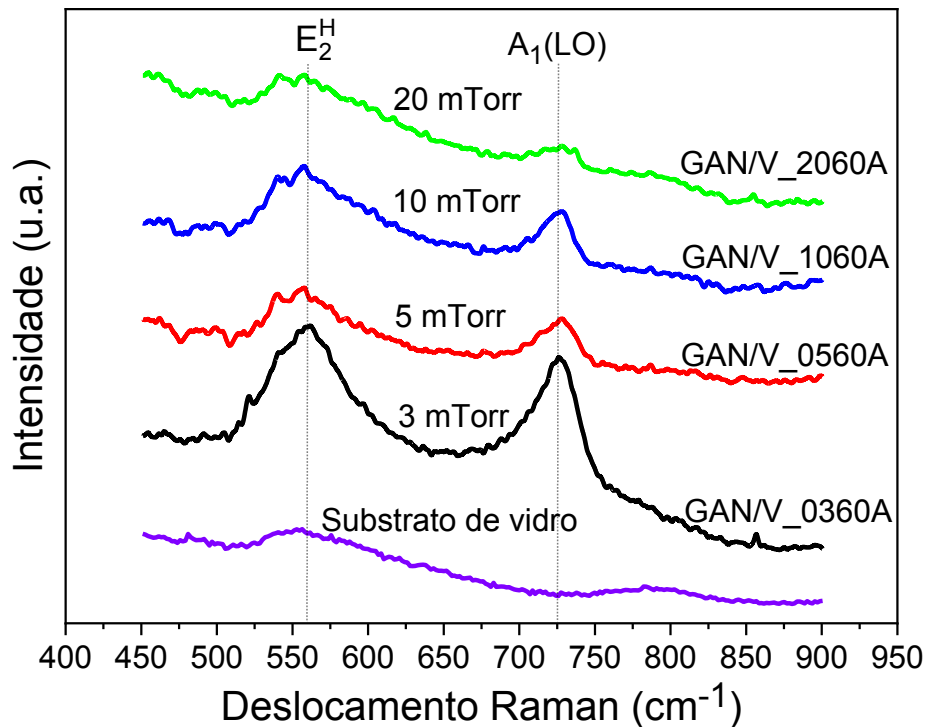


Figura 4.24: Espectros Raman das amostras de GaN/Vidro crescidas sob diferentes condições de pressão de trabalho. A reta tracejada está associada às posições previstas na literatura para os modos vibracionais E_2^H e $A_1(\text{LO})$ do GaN e o espectro lilás é referente ao substrato de vidro.

Uma melhor qualidade do sinal de deslocamento Raman foi obtida em deposições realizadas sob pressões inferiores a 10 mTorr. As intensidades dos fônons relativos ao substrato se sobrepõem à intensidade dos fônons relativos ao espectro dos filmes de GaN. Isso aconteceu mais acentuadamente com o espectro da amostra GaN/V_2060A, prejudicando a análise dessa amostra. A condição de deposição de 3 mTorr de pressão apresentou os picos mais intensos dentre as amostras analisadas.

Em posse desses dados foi calculado a deformação dos filmes utilizando a equação (3.9), tomando 568 cm^{-1} como uma típica frequência do modo E_2^H para os filmes de GaN de estrutura hexagonal em temperatura ambiente (HIROSHI, 2002). Esses resultados em termos de percentual de deformação são apresentados na Figura 4.25.

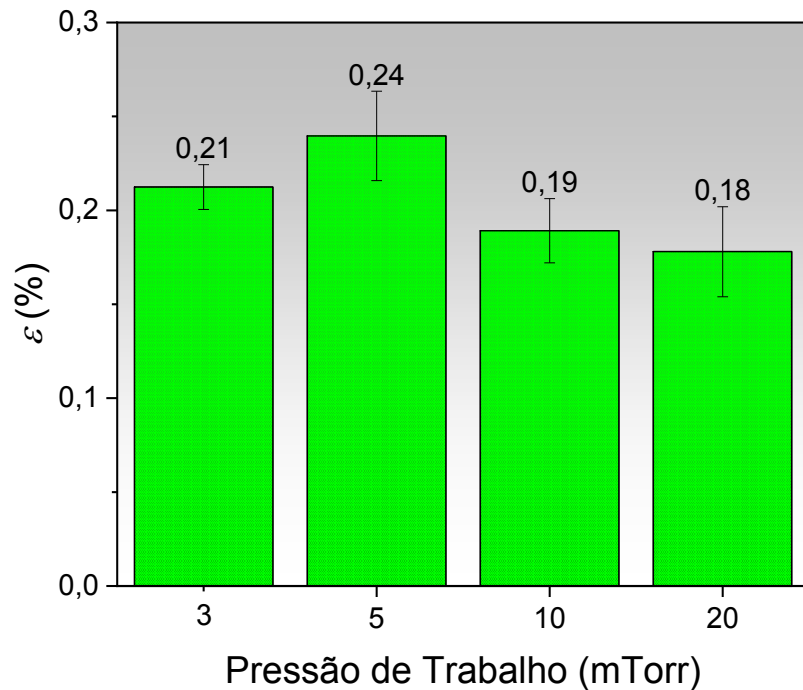


Figura 4.25: Deformação dos filmes depositados sob distintos regimes de pressão de trabalho.

Os resultados obtidos para a deformação na estrutura do GaN se mantiveram em aproximadamente 0,2% em todas as condições de pressão de trabalho. Esses resultados associados ao deslocamento da frequência do fônon nos espectros para números de onda inferiores ao previsto na literatura sugerem uma tensão de tração que se manteve praticamente constante nos filmes.

A Figura 4.26 apresenta as curvas experimentais do deslocamento Raman obtidas para os filmes depositados sobre vidro utilizando distintas condições de potência RF. Os filmes crescidos nessas condições também apresentaram picos de espalhamento em aproximadamente 560 cm^{-1} e 725 cm^{-1} , ambos associados aos modos vibracionais E_2^H e $A_1(\text{LO})$ do GaN, respectivamente.

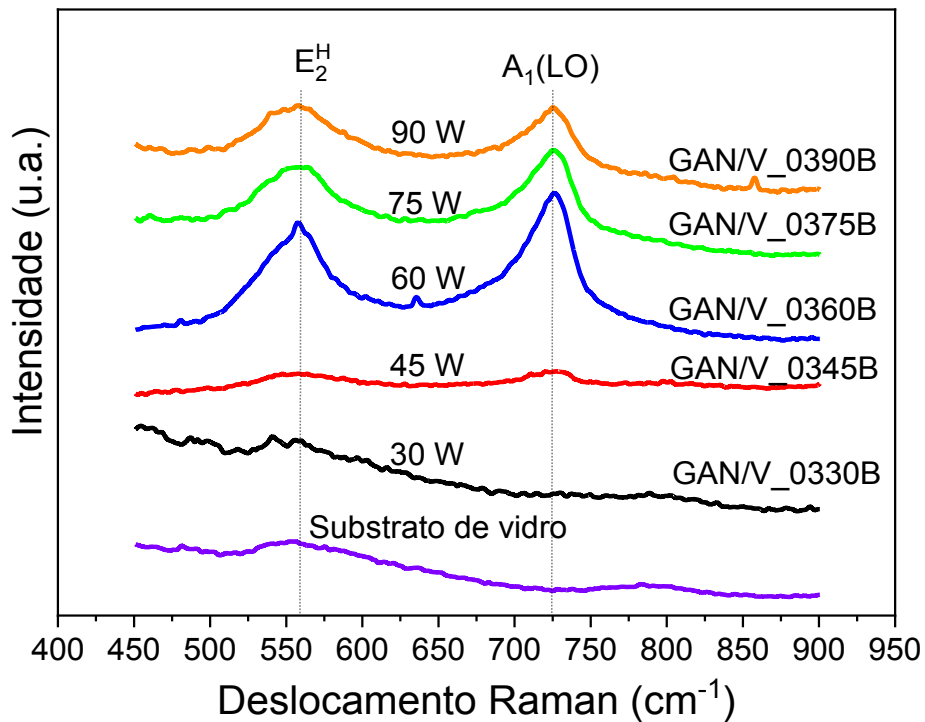


Figura 4.26: Espectros Raman das amostras de GaN/Vidro crescidas utilizando diferentes condições de potência RF. A reta tracejada está associada às posições previstas na literatura para os modos vibracionais E_2^H e $A_1(LO)$ do GaN e o espectro lilás é referente ao substrato de vidro.

Pode-se observar pela Figura 4.26 que o aumento da potência RF resultou em uma maior intensidade do sinal para os modos vibracionais do GaN. Nota-se que o filme crescido com potência RF de 60W resultou em picos de maior intensidade para ambos os modos vibracionais.

A Figura 4.27 apresenta os valores de deformação dos filmes depositados sob distintas condições de potência RF utilizando a equação (3.9) e tomando 568 cm^{-1} como uma típica frequência do modo E_2^H .

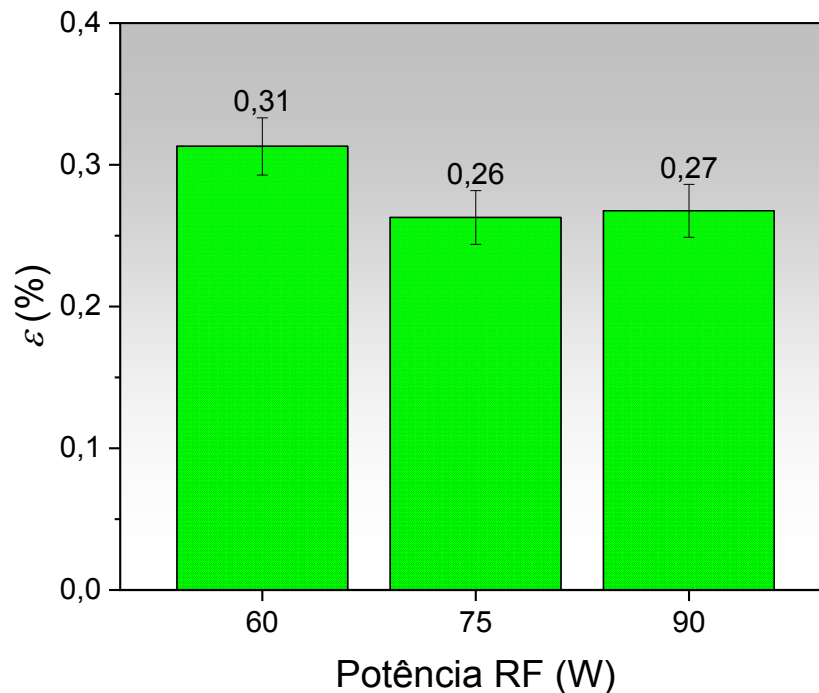


Figura 4.27: Deformação dos filmes depositados sob distintas condições de potência RF.

Em regimes de baixa potência RF (30 W e 45 W), as intensidades dos fônons relativos ao substrato se sobrepõem à intensidade dos fônons relativos ao espectro dos filmes de GaN, o que impossibilitou os ajustes para as amostras GaN/V_0330B e GaN/V_0345B. Nota-se que a deformação foi mais intensa para a amostra crescida com potência RF de 60 W e estatisticamente o aumento da potência RF (e consequentemente a espessura dos filmes) não levaram a mudanças significativas na deformação do filme. De modo geral, assim como observado nos resultados apresentados na Figura 4.25, os filmes depositados em distintas condições de potência RF estão submetidos a uma tensão de tração.

De modo geral, nota-se um desvio para o vermelho na frequência em relação ao referencial previsto na literatura para cada modo vibracional dos filmes GaN que foram analisados. Esse deslocamento pode estar relacionado à influência do substrato no crescimento dos filmes, já que em filmes heteroepitaxiais as frequências são influenciadas pelas tensões residuais devido a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica e/ou impurezas por substituição ou intersticiais, e sugere que a redução da frequência de vibração esteja associada a uma tensão de tração (CARNEIRO; TEIXEIRA; AZEVEDO, 2014; GOUADEC, 2006; HIROSHI, 2002).

5 Conclusões

No presente trabalho, utilizando a técnica de pulverização catódica com gás reativo, foi possível obter filmes policristalinos de nitreto de gálio (GaN) com estrutura hexagonal wurtzita depositados sobre substratos de Si (100) e vidro amorfo.

Por meio dos resultados de difração de raios X obtidos, nota-se que estes filmes policristalinos possuem uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita com textura na direção do eixo c da célula unitária. Foi observado que o aumento da potência RF e a redução na pressão de trabalho levaram ao surgimento de vários picos que estão associados aos planos cristalinos da estrutura wurtzita do GaN, indicando o crescimento de filmes policristalinos com orientações mistas de planos cristalinos do GaN.

A partir das micrografias de MEV-FEG, é possível identificar distintos padrões morfológicos entre as superfícies dos filmes crescidos. As diferentes condições de potência RF e pressão de trabalho, associadas ao tipo de substrato utilizado em cada amostra, levaram à formação de estruturas com distintos modos de crescimento. Ilhas tridimensionais foram notadas em filmes de GaN/Si depositados em condições de baixas pressões de trabalho e potência RF, essas ilhas apontam para um tipo de crescimento no qual uma fraca ligação entre o filme de GaN e o substrato pode ter inibido a difusão do filme ao longo da superfície do substrato. Para as moléculas adsorvidas cujos átomos são reativos com o substrato a dessorção induzida pelo bombardeamento compete com a reação dos átomos da molécula com o substrato, ao utilizar uma pressão de trabalho de 3 mTorr e uma potência RF de 60 W foi possível obter uma difusão controlada das espécies sobre o substrato e conseqüentemente um crescimento bidimensional do filme.

A morfologia superficial dos filmes observada por meio das micrografias de AFM mostrou excelente concordância com os resultados observados por MEV-FEG. Os filmes de GaN/Si e GaN/Vidro depositados sob alta pressão e potência RF de 60 W apresentaram um padrão morfológico das nanoestruturas de suas superfícies semelhantes, ambos com um aspecto granular. Dentre as amostras de GaN/Si, o aumento da pressão de trabalho não levou a diferenças significativas na morfologia ou na rugosidade dos filmes, já os parâmetros de rugosidade dos filmes GaN/Vidro mostram que o aumento da pressão de 3 mTorr para 10 mTorr proporcionou a formação de uma superfície com vales de maior profundidade. A influência do

substrato pôde ser notada com clareza nas micrografias obtidas para as amostras depositadas utilizando uma potência RF de 90 W e pressão de 3 mTorr, onde é possível observar que o filme crescido sobre substrato de vidro revelou uma estrutura mais uniforme e, além disso, os dados DRX indicaram que o filme crescido em substrato de vidro possui melhor orientação na direção do eixo c .

A caracterização por perfilometria mecânica, combinada à caracterização óptica por elipsometria, revelam uma curva crescente na taxa de deposição à medida que a potência RF é elevada e um comportamento contrário quando se aumenta a pressão de trabalho. É possível que vacâncias ou outros defeitos estruturais presentes nos filmes, bem como suas espessuras, possam estar associadas às mudanças nos valores de gap óptico, os quais variaram de 3,2 eV até 3,7 eV. Uma tendência de aumento na largura da banda proibida pode ser observada com o aumento da pressão de trabalho e com a redução da potência RF.

Os resultados obtidos a partir da técnica de espectroscopia Raman indicam a predominância dos modos vibracionais E_2^H e $A_1(LO)$ do GaN com estrutura hexagonal nos filmes crescidos. As condições de pressão de trabalho de 3 mTorr e potência RF de 60 W foram as que levaram à formação de um filme com maior intensidade do sinal para os modos vibracionais do GaN, corroborando os resultados obtidos por DRX e os obtidos a partir das imagens obtidas por MEV-FEG e AFM, que apontam para a formação de filmes com melhor qualidade cristalina e maior homogeneidade superficial. A deformação nos filmes obtidas pelo deslocamento no espectro Raman sugere que os filmes apresentaram uma deformação devido a uma tensão de tração, essa tensão está associada ao descasamento entre os parâmetros de rede do GaN com os átomos do substrato de vidro (amorfo) e a incompatibilidade de entre os coeficientes de expansão térmica de ambos materiais (filme e substrato).

Os resultados de baixa rugosidade superficial junto a alta textura orientacional na direção $\langle 001 \rangle$ em deposições realizadas nas condições de 3 mTorr de pressão e 60 W de potência RF sugere ser condições ideais para a obtenção de filmes de GaN com propriedades adequadas à aplicação em dispositivos com tecnologia de ondas acústicas de superfície (em inglês, *Surface Acoustic Wave*, SAW).

6 Perspectivas

O presente trabalho realizou um estudo das principais propriedades das primeiras amostras de filmes finos de GaN produzidos em um reator recém montado no Laboratório de

Plasmas e Processos do ITA (LPP-ITA). Foram obtidos alguns resultados importantes a partir das análises realizadas em cada uma das amostras depositadas em diferentes condições de pressão e potência. No entanto, outras análises e até outros procedimentos para a preparação das amostras podem ser realizados a fim de se obter novas informações sobre os filmes depositados, complementar as análises já apresentadas nesta dissertação, assim como também melhorar a qualidade dos filmes finos de GaN depositados. Algumas dessas análises e procedimentos são propostos a seguir.

Foi observado notável aumento dos parâmetros de rugosidade R_a e R_{ms} para os filmes de GaN depositados sobre substrato de vidro em condições com potência RF superiores a 30 W. É provável que este aumento seja um reflexo da alta rugosidade superficial que o vidro possui em relação ao silício, e uma forma de confirmar essa hipótese é realizando um processo de polimento na superfície do substrato de vidro e realizar, assim, novas deposições sob as mesmas condições de potência RF e pressão utilizadas neste trabalho.

Outro ponto importante que deve ser considerado, é a investigação de uma forma de minimizar a densidade de defeitos na estrutura do filme, o que pode ser alcançado a partir da incorporação de uma camada *buffer* no substrato antes que a deposição do filme GaN seja realizada reduzindo, assim, a tensão na interface entre o substrato e o filme de GaN. Isso pode ser embasado por trabalhos já realizados, como o de Zhang e colaboradores (2003), onde foi relatada a forte influência da espessura de uma camada de *buffer* de nitreto de alumínio sobre a tensão e a qualidade cristalina do filme de GaN crescido sobre Si (111) utilizando um reator *MOCVD* em regime de baixas pressões. Filmes finos de GaN dopado com Manganês depositado sobre safira também foram obtidos utilizando uma camada *buffer* de GaN o suficiente para obstruir os defeitos propagados desde a camada onde foram formados os primeiros núcleos (LEITE, 2011).

Além desses pontos, medidas de microscopia eletrônica de transmissão podem permitir a visualização da estrutura cristalina das amostras em escala atômica e comprovar se as amostras produzidas neste trabalho realmente apresentam uma orientação preferencial, conforme foi relatado na seção 4.2.

Adicionalmente, medidas de fotoluminescência podem auxiliar na análise da estrutura eletrônica e dos defeitos dos filmes. Além disso, outra técnica importante a ser explorada é a análise de XPS, que pode ser útil para elucidar melhor as mudanças químicas produzidas nas superfícies dos filmes conforme as condições de deposição são variadas.

Proceder uma caracterização da descarga, visando avaliar os efeitos da pressão e da potência de descarga sobre os parâmetros de plasma, bem como no perfil de potencial nas bainhas do alvo e do substrato podem esclarecer sobre os efeitos de alteração na morfologia e taxa de deposição dos filmes depositados permitindo assim uma otimização do processo.

Por fim, o crescimento de outras amostras alterando outros parâmetros, tais como, temperatura, fluxo de gases utilizados e a distância alvo-substrato, pode ser fundamental para a otimização do sistema de deposição.

7 Referências Bibliográficas

AMANO, H. et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 28, n. 12A, p. L2112-L2114, Dez. 1989.

ABEGUNDE, O. O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174-199, Mar. 2019.

ADACHI, S.; MORI, H.; OZAKI, S. Model dielectric function for amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 66, n. 15, p. 153201, Out. 2002.

AKASAKI, I.; AMANO, H. Crystal Growth and Conductivity Control of Group III Nitride Semiconductors and their Application to Short Wavelength Light Emitters. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 9A, p. 5393-5408, Set. 1997.

BLEYKHER, G. A. et al. Energy and substance transfer in magnetron sputtering systems with liquid-phase target. **Vacuum**, v. 124, p. 11-17, Nov. 2015.

BLOOM, S. et al. Band structure and reflectivity of GaN. **physica status solidi (b)**, v. 66, n. 1, p. 161-168, Ago. 1974.

BOO, J. H.; ROHR, C.; HO, W. MOCVD of BN and GaN thin films on silicon: New attempt of GaN growth with BN buffer layer. **Journal of Crystal Growth**, v. 189/190, p. 439-444, 1998.

CALLEJA, E. et al. Growth of III-nitrides on Si (111) by molecular beam epitaxy Doping, optical, and electrical properties. **Journal of crystal growth**, v. 201/202, p. 296-317, 1999.

CAMPOS JÚNIOR, L. D. M. **Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica**. 2014. 68 f. Dissertação (mestrado em Física) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

CARNEIRO, J.O.; TEIXEIRA, V.; AZEVEDO, S. Residual Stresses in Thin Films Evaluated by Different Experimental Techniques. In: Hetnarski R.B. **Encyclopedia of Thermal Stresses**. Dordrecht: Springer, 2014. p. 4222-4230.

CHAPMAN, B. N. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. New York, NY: Wiley, 1980. 406 p.

CHEN, F. F.; CHANG, J. P. **Principles of plasma processing**. Los Angeles: Plenum/Kluwer, 2002.

CUI, Z. et al. Electronic and optical properties of titanium-doped GaN nanowires. **Materials and Design**, v. 96, p. 409-415, Fev. 2016.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Philippines: Addison-Wesley, 1956. 569 p.

DETCHEPROHM, T. et al. Relaxation Process of the Thermal Strain in the GaN/ α -Al₂O₃ Heterostructure and Determination of the Intrinsic Lattice Constants of GaN Free from the Strain. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, n. 10B, p. L1454–L1456, Out. 1992.

DUQUENNE, C. et al. Epitaxial growth of aluminum nitride on AlGaN by reactive sputtering at low temperature. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 5, p. 052905, Ago. 2008.

EDWARDS. **nEXT Mechanical Turbomolecular Pumps**, [S.l.: s.n.], c2020. Disponível em: <<https://www.edwardsvacuum.com/en/our-products/turbomolecular-pumps/turbomolecular-pumps>>. Acesso em: 16 de Dez. 2019.

GARCIA-CAUREL, E. et al. Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization. **Applied Spectroscopy**, v. 67, n. 1, p. 1–21, Out. 2013.

GOUADEC, G.; COLOMBAN, P. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. **Progress in crystal growth and characterization of materials**, v. 53, n. 1, p. 1-73, Dec. 2006.

GROVE, A. S. **Physics and technology of semiconductor devices**. New York, NY: Wiley, 1967. 366 p.

GUO, Q. X. et al. Growth condition dependence of structure and surface morphology of GaN films on (111) GaAs substrates prepared by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 22, n. 4, p. 1290-1292, Jul./Ago. 2004.

HAACK, M. S. **Identificação e caracterização de Materiais por Espectroscopia Raman**. 2015. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

HIROSHI, H. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 38, p. R967-R993, Set. 2002.

HORIBA. **Spectroscopic Ellipsometry: User Guide**. [S.l.: s.n.], 294 f. 2008.

HUGHES, W. C. Molecular beam epitaxy growth and properties of GaN films on GaN/SiC substrates. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 13, n. 4, p. 1571-1577, Jul./Ago. 1995.

KARCH K.; BECHSTEDT, F. *Ab initio* lattice dynamics of BN and AlN: Covalente versus ionic forces. **Physical Review B**, v. 56, n. 12, p. 7404-7415, Set. 1997.

KIBASOMBA, P. M. et al. Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. **Results in Physics**, v. 9, p. 628-635, Mar. 2018.

KOZAWA, T. et al. Thermal stress in GaN epitaxial layers grown on sapphire substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 9, p. 4389–4392, Maio 1995.

KROST, A.; DADGAR, A. GaN-based optoelectronics on silicon substrates. **Materials Science and Engineering B**, v. 93, n. 1–3, p. 77–84, 2002.

KURT J. Lesker Company. **KJLC R-Series RF Power Generator Packages**, [S.l.: s.n.], c2020. Disponível em: <https://www.lesker.com/newweb/process_instruments/processequipment_powersupplies_rf.cfm>. Acesso em: 16 Dez. 2019.

LAMAS, T. E. **Epitaxia por feixe molecular de camadas dopadas do tipo p para a construção de dispositivos optoeletrônicos**. 2004. 141 f. Tese (Doutor em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LEE, S. H. et al. Growth of single crystalline GaN thin films on Si (111) substrates by high vacuum metalorganic chemical vapor deposition using a single molecular precursor. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 22, n. 4, p. 2144-2148, Jul./Ago. 2004.

LEITE, D. M. G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.

LEITE, D. M. G. **Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Filmes de GaMnN**. 2011. 126 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.

LEITE, D. M. G. et al. Columnar microstructure of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited by reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v. 327, n. 1, p. 209–214, Maio 2011.

MANTARCI, A.; KUNDAKÇI, M. Physical properties of RF magnetron sputtered GaN/n-Si thin film: impacts of RF power. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 3, p. 1-18, Mar. 2019.

MASSI, M. **Formação e caracterização de plasma-duplo com geração do plasma-fonte por acoplamento indutivo de RF**. 1994. 110 f. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1994.

MAZINI, M. C. et al. Efeitos da adição de átomos de Mn na rede do GaN via métodos de estrutura eletrônica. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 834-840, Out. 2010.

MENG, W. J. et al. Measurement of intrinsic stresses during growth of aluminum nitride thin films by reactive sputter deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 4, p. 2411–2414, Ago. 1993.

MIYAZAKI, T. et al. Properties of GaN films deposited on Si (111) by radio-frequency-magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 12, p. 8316–8320, Jun. 2001.

MURUGKAR, S. et al. Second order Raman spectroscopy of the wurtzite form of GaN. **Journal of Applied Physics**, v. 77, n. 11, p. 6042–6043, Jun. 1995.

NAKAMURA, S. Current Status of GaN-Based Solid-State Lighting. **MRS Bulletin**, v. 34, n. 2, p. 101–107, Fev. 2009.

OKA, M. M. **Interferência Óptica na Elipsometria**. v. 1.1, Jan. 2000.

ORIGIN. **Origin: Data Analysis and Graphing Software**. Version 2018, [S.l.]: Originlab Corporation, 2018. *Software gráfico*.

OSIBANJO, R.; CURTIS, R.; LAI, Z. **Infrared: Theory**. [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared%3A_Theory)>. Acesso em: 25 Nov. 2019.

PESSOA, R. S. **Estudos de plasmas fluorados aplicado em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais**. 2009. 229 f. Tese (Doutorado) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: [s.n.], 1996. 223 p.

SAVIGNANO, V. Prêmio Nobel de Física 2014: uma nova fonte de luz energeticamente eficiente e ambientalmente correta, o LED. **SBPMat**, Out. 2014. Disponível em: <<https://www.sbpmat.org.br/pt/tag/led-azul/>>. Acesso em: 25 Maio 2019.

SCHIABER, Z. D. S. **Influência da temperatura e do tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2012.

SCHIABER, Z. S. et al. Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 18, p. 183515, Nov. 2013.

SCHULZ, Heinz; THIEMANN, K. H. Crystal structure refinement of AlN and GaN. **Solid State Communications**, v. 23, n. 11, p. 815-819, Abr. 1977.

SCOPUS. **Relatório de publicações**. [S.l.: s.n.], c2020. Disponível em: <<https://www-scopus-com.ez63.periodicos.capes.gov.br/results/results.uri?sort=rf&src=s&st1=GaN+Thin+Films&st2=Band+Gap&nlo=&nlr=&nls=&sid=0fac76d47fc01a5c5f268ede90a856f7&sot=b&sdt=cl&cluster=scopubstage%2c%22final%22%2ct&sl=19&s=ALL%28GaN+Thin+Films%29&origin=resultslist&zone=leftSideBar&editSaveSearch=&txGid=017bed9f35e0a96b8ceb7fc407091ffe>>. Acesso em: 05 Jun. 2020

SEARCHSTORAGE. **What is SSD (solid-state drive)**, [S.l.: s.n.], 2019. Disponível em: <<https://searchstorage.techtarget.com/definition/SSD-solid-state-drive>>. Acesso em: 11 Nov. 2019.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência Dos Materiais**. 6ª Edição ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2008.

SHANMUGAN, S.; MUTHARASU, D.; LEE, Z. Y. Surface and electrical properties of plasma processed RF sputtered GaN thin films. **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 68, n. 3, p. 30303, Ago. 2014.

SOUZA, C. R. **Efeito de vacâncias de Nitrogênio, Gálio e outros parâmetros da célula unitária nas propriedades eletrônicas do GaN**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2014.

SMITH, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**. EUA: R.R. Donnelley & Sons Company, 1995. 615 p.

SPALVINS, T. **Plasma assisted surface coating/modification processes: an emerging technology**. Cleveland: NASA Technical Memorandum, 1986. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19870003275.pdf>>. Acesso em: 25 Ago. 2019.

TATSCH, P. J. **Deposição de Filmes Finos**. V Oficina de Microeletrônica, [S.l.: s.n.], 2000. Disponível em : < <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap11.pdf> >. Acesso em: 15 Set. 2019.

NOBEL. **The Nobel Prize in Physics 2014**. NobelPrize.org. [s.n], c2020. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2014/summary/>>. Acesso em: 15 Jan. 2020.

THORNTON, J. A. Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings. **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 11, n. 4, p. 666–670, Jul./Ago.1974.

WENTORF, R. H.; KASPER, J. S. Two new forms of silicon. **Science**, v. 139, n. 3552, p. 338–339, Jan. 1963.

WU, Y. Z. et al. Homo-epitaxial growth of high crystal quality GaN thin films by plasma assisted–molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 506, p. 30–35, Out. 2018.

YAN, R. et al. GaN/NbN epitaxial semiconductor/superconductor heterostructures. **Nature**, v. 555, n. 7695, p. 183–189, Mar. 2018.

YANG, P. -F. et al. Nanomechanical properties and fracture behaviors of GaN and Al_{0.08}Ga_{0.92}N thin films deposited on c-plane sapphire by MOCVD. *In*: 2016 11th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT). **Conferences [...]**. Piscataway, NJ: IEEE, 2016, p. 349–352.

ZHANG, B.; LIU, Y. A review of GaN-based optoelectronic devices on silicon substrate. **Chinese Science Bulletin**, v. 59, n. 12, p. 1251–1275, Mar. 2014.

ZHANG, B. S. et al. Influence of high-temperature AlN buffer thickness on the properties of GaN grown on Si (111). **Journal of Crystal Growth**, v. 258, n. 1–2, p. 34–40, Maio 2003.

ZHANG, C. G. et al. Effect of growth conditions on the GaN thin film by sputtering deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 299, n. 2, p. 268–271, Dez. 2006.

ZOU, C. W. et al. GaN films deposited by middle-frequency magnetron sputtering. **Advanced Materials Research**, v. 253, n. 23, p. 9077–9080, Maio 2007.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 25 de junho de 2020	3. REGISTRO N° DCTA/ITA/DM-024/2020	4. N° DE PÁGINAS 100
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Propriedades morfológicas e estruturais de filmes de nitreto de gálio crescidos por pulverização catódica.			
6. AUTOR(ES): Hebert de Amorim Folli			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: 1. Semicondutores. 2. Nitreto de gálio. 3. Pulverização catódica.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Filmes finos; Pulverização catódica; Nitreto de gálio; Semicondutores; Difração por raios x; Silícios; Varreduras; Física de plasmas; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr Argemiro Soares da Silva Sobrinho; coorientador: Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite. Defesa em 29/05/2020. Publicada em 2020.			
11. RESUMO: O nitreto de gálio (GaN) é um material semicondutor com ampla aplicação tecnológica devido, principalmente, ao seu <i>bandgap</i> largo, alta condutividade térmica e alta dureza. Atualmente, muitas pesquisas têm sido direcionadas à melhoria das propriedades desse material e das formas de otimização das técnicas utilizadas para o crescimento de filmes finos de GaN. Neste sentido, este trabalho consiste na produção e investigação das propriedades de filmes finos de GaN crescidos por <i>sputtering</i> tendo como parâmetros principais a pressão de trabalho e a potência de descarga de RF. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício (Si) e vidro utilizando um alvo de gálio (Ga) com alto nível de pureza e atmosfera de plasma contendo gás argônio (Ar) e nitrogênio (N ₂). A pressão de trabalho e a potência de radiofrequência (RF) aplicada ao alvo de Ga foram variadas de 3 mTorr a 20 mTorr e de 30 W a 90 W, respectivamente. A morfologia, microestrutura e propriedades ópticas dos filmes foram analisadas por perfilometria mecânica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e elipsometria. Os resultados mostram uma clara tendência de crescimento preferencial com o eixo <i>c</i> da estrutura wurtzita perpendicular à superfície do substrato para todas as amostras depositadas, independentemente do tipo de substrato, quando elas foram submetidas a condições de deposição de baixa pressão e potência RF. No entanto, observa-se em elevada potência um regime diferenciado de crescimento com forte dependência da natureza do substrato influenciando na morfologia, nas propriedades estruturais dos filmes e na largura de banda proibida do GaN. Tal investigação apresentada nesta dissertação aprimora a compreensão das condições ideais do processo de crescimento epitaxial de filmes de GaN por meio da técnica de pulverização catódica.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			