

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

Ziani de Souza Schiaber

**NANOESTRUTURAS DE GaN CRESCIDAS PELAS TÉCNICAS DE
EPITAXIA POR MAGNETRON SPUTTERING E EPITAXIA POR FEIXE
MOLECULAR**

Bauru
2016

ZIANI DE SOUZA SCHIABER

**NANOESTRUTURAS DE GaN CRESCIDAS PELAS TÉCNICAS DE
EPITAXIA POR MAGNETRON SPUTTERING E EPITAXIA POR FEIXE
MOLECULAR**

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

Bauru
2016

Schiaber, Ziani de Souza.

Nanoestruturas de GaN crescidas pelas técnicas de epitaxia por magnetron sputtering e epitaxia por feixe molecular / Ziani de Souza Schiaber, 2016
108 f.: il.

Orientador: José Humberto Dias da Silva

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. GaN. 2. Nanoestruturas. 3. Nanofios. 4. Epitaxia por magnetron sputtering. 5. Epitaxia por feixe molecular I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE ZIANI DE SOUZA SCHIABER, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 19 dias do mês de abril do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 1 da Pós-graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE do(a) Departamento de Física / Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de ZIANI DE SOUZA SCHIABER, intitulada **NANOESTRUTURAS DE GaN CRESCIDAS PELAS TÉCNICAS DE EPITAXIA POR MAGNETRON SPUTTERING E EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA


Prof. Dr. DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE


Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI


Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Celso Luis Schiaber e Lenice de Souza Schiaber e
ao meu marido Rodolfo Francisco.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, por toda dedicação durante a orientação, conselhos, motivação e por me tratar não somente como sua orientanda, mas como uma filha.

Aos meus orientadores do Instituto Paul Drude Dr. Lutz Geelhaar e Dr. Sérgio Fernández-Garrido, pela oportunidade e orientação durante o período que estive na Alemanha.

Às contribuições dos pesquisadores: Dr. Francisco Carlos Lavarda, Dr^a. Dayse Iara dos Santos e Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho da Universidade Estadual Paulista; Dr^a. Ângela Maria e Dr. Fernando Iikawa da Universidade Estadual de Campinas; Dr. André A. Pasa e Dr. Iuri S. Brandt da Universidade Federal de Santa Catarina; Dr. Achim Trampert, Dr. Bernd Jenichen, Dr. Carsten Pfüller, Dr. Oliver Brandt e Dr. Uwe Jahn do Instituto Paul Drude.

Aos pesquisadores que além da ajuda profissional se tornaram meus amigos e proporcionaram dias mais agradáveis de trabalho na gelada cidade de Berlim: Lauren Galves, Carsten Stemmler, Doreen Steffen, Pierre Corfdir, Mattia Musolino, Xavier Sanesteban Cercido.

Aos amigos de laboratório da Unesp de Bauru: Yendry Corrales Ureña, Nilton Francelosi Neto, e especialmente ao Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo pelas deposições das amostras por magnétron sputtering, que ocorreram durante meu estágio na Alemanha.

Aos meus pais Celso Luiz Schiaber e Lenice de Souza Schiaber que sempre colocaram meus estudos em primeiro lugar e nunca mediram esforços para que eu finalizasse cada etapa. Ao meu marido, Rodolfo Francisco, que me proporcionou todo suporte necessário nos maus e bons momentos.

À FAPESP pelas bolsas concedidas (PROCESSOS 2011/22664-2 e 2013/25625-3) que tornaram possíveis não somente o sonho da conclusão de um doutorado, mas também grandes oportunidades que jamais serão esquecidas.

“Quando abro a porta de uma nova descoberta já encontro Deus lá dentro”.

Albert Einstein

SCHIABER, Z. S. **Nanoestruturas de GaN crescidas pelas técnicas de epitaxia por magnetron sputtering e epitaxia por feixe molecular**. 2016. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2016.

RESUMO

Nanosestruturas de GaN destacam-se devido à baixa densidade de defeitos e conseqüentemente alta qualidade estrutural e óptica quando comparadas ao material em forma de filme. O entendimento dos mecanismos de formação de nanofios e nanocolunas de GaN por diferentes técnicas é fundamental do ponto de vista da ciência básica e também para o aprimoramento da fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados nesse material.

Neste trabalho discute-se sobre a preparação e caracterização de nanofios e nanoestruturas de GaN pelas técnicas de epitaxia por magnetron sputtering e epitaxia por feixe molecular em diferentes tipos de substratos. Pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering foram obtidos nanocristais e nanocolunas de GaN, além de uma região com camada compacta. Visando criar uma atmosfera propícia para o crescimento de nanoestruturas de GaN não coalescida, atmosfera de N₂ puro e um anteparo, situado entre o alvo e o porta-substratos, foram utilizados. O anteparo causou diferença no fluxo incidente de gálio no substrato, ocasionando a formação de diferentes tipos de estruturas. A caracterização das amostras se deu principalmente através de medidas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de fotoluminescência. As nanocolunas, de 220 nm de altura, foram formadas na região distante 2 mm do centro da sombra geométrica do orifício do anteparo e apresentaram orientação [001] perpendicular ao substrato, comumente encontrada em nanofios de GaN depositados por MBE.

Em relação aos nanofios obtidos pela técnica de MBE, investigou-se a possibilidade de controlar a densidade de nanofios através de uma camada de Si sobre o GaN–Ga polar visando inibir a coalescência. Diferentes quantidades

de Si foram depositadas e a densidade dos nanofios foi diferenciada significativamente. Os nanofios apresentaram densidade média de 10^8 nanofios/cm² com 0,60 nm de espessura da camada de Si. Espessuras menores não resultaram no crescimento de nanofios, porém espessuras superiores causaram uma alta densidade de nanofios de 10^{10} nanofios/cm² que permaneceu constante, independentemente do tempo de deposição. Medidas de polo por difração de raios X evidenciaram que os nanofios nuclearam-se orientados e em uma camada cristalina de Si ou Si_xN_y. Experimentos de ataque químico com KOH indicaram a polaridade N para o nanofio e as medidas de difração por feixe convergente confirmaram a polaridade de N para o nanofio e Ga para a *buffer layer*.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram um melhor entendimento da nucleação e dos mecanismos de formação de nanoestruturas de GaN, viabilizando maior controle das características dessas nanoestruturas produzidas.

Palavras chave: GaN, nanoestruturas, nanofios, epitaxia por magnetron sputtering, epitaxia por feixe molecular.

SCHIABER, Z. S. **GaN nanostructures grown by magnetron sputtering epitaxy and molecular beam epitaxy techniques**. 2016. Thesis (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2016

ABSTRACT

GaN nanowires and nanocolumns stand out due to the low defect density and high structural and optical quality compared to the corresponding thin films. The understanding of the formation mechanism of the different GaN structures using different techniques is critical to improving the manufacture of the electronic and optoelectronic devices based on this material.

This thesis focuses on the preparation and characterization of GaN nanowires and nanostructures. The molecular beam epitaxy (MBE) and magnetron sputtering epitaxy (MSE) were used and different substrates were tested. Concerning GaN nanocrystals and nanocolumns obtained by MSE, optimization of the deposition conditions was necessary in order to produce non-coalesced GaN nanostructures. The best conditions were: pure N₂ atmosphere, silicon substrate, and a perforated screen placed between the target and the substrate holder. The later produced differences on the Ga flow to the substrate, inducing the formation of different structures, depending on the position of growth spot. Samples were characterized using scanning electron microscopy, X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. Nanocolumns were observed, mainly in sites corresponding to a disc of radius 2 mm from the geometric centre of the hole. The columns were oriented with the GaN [001] axis perpendicular to the Si (111) substrate surface, situation which is commonly found in GaN nanowires deposited by MBE.

Regarding the nanowires prepared by MBE technique, in order to inhibit coalescence and to investigate the possibility of controlling the numerical density of nanowires, we have used Si cap layers on top of the Ga-polar GaN buffer layer. Different amounts of Si have been deposited, and the density of the nanowires was significantly modified. With Si layer thickness of 0.60 nm, the nanowires had an average density of 10⁸ nanowires/cm². Lower thickness did

not result in the growth of nanowires, but higher thickness caused a high density of nanowires of 10^{10} nanowires/cm² which remained constant regardless of the deposition time. X-ray diffraction pole figures showed that the different nanowires grown up in oriented fashion in a crystalline layer of Si or Si_xN_y. Etching with KOH indicated N polarity for the grown nanowires, in spite of the fact that they were grown using Ga polar GaN buffer layers. Measurements by convergent beam electron diffraction confirmed the N polarity to the nanowire and Ga polarity for the buffer layer.

Aspects obtained in this study allowed a better understanding of nucleation and nanostructures formation mechanisms of GaN, enabling greater control of the characteristics of these nanostructures produced.

Key words: GaN, nanostructures, nanowires, magnetron sputtering epitaxy, molecular beam epitaxy.

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Fundamentação do trabalho.....	15
2.1 GaN	15
2.1.1 Polaridade do GaN.....	18
2.1.1.1 Inversão de polaridade através de Si	21
2.2 Formação de nanoestruturas	22
2.2.1 Nanofios de GaN.....	23
2.2.1.1 Condições para o crescimento de nanofios	26
2.2.2 Nanoestruturas por sputtering	29
3. Técnicas utilizadas	31
3.1 Epitaxia por magnetron sputtering	31
3.2 Epitaxia por feixe molecular	32
3.3 Difração de raios X.....	35
3.4 Fotoluminescência.....	37
3.5 Microscopia eletrônica de varredura	40
3.6 Microscopia eletrônica de transmissão	43
3.7 Difração de elétrons energéticos por reflexão.....	46
4. Nanoestruturas obtidas por MSE	48
4.1 Procedimentos experimentais	48
4.1.1 Sistema de deposição	48
4.1.2 Procedimentos especiais de limpeza.....	50
4.1.3 Procedimentos de deposição	53
4.1.4 Parâmetros utilizados	55
4.1.5 Caracterização das amostras	56
4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	56
4.1.5.2 Difração de raios X	56
4.1.5.3 Fotoluminescência	56
4.2 Resultados, análise dos resultados e discussão	57
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.2.2 Difração de raios X	65

4.2.3	Fotoluminescência	68
5.	Nanoestruturas por MBE	72
5.1	Procedimentos experimentais	72
5.1.1	Sistema de deposição	72
5.1.2	Procedimentos de deposição	74
5.1.3	RHEED.....	76
5.1.4	Caracterizações das amostras	77
5.1.4.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	78
5.1.4.2	Ataque químico.....	79
5.1.4.3	Difração de raios X – Figura de polo	79
5.1.4.4	Fotoluminescência	79
5.1.4.5	Microscopia eletrônica de transmissão	80
5.2	Resultados, análise dos resultados e discussão	81
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	81
5.2.2	Ataque químico.....	87
5.2.3	Figura de polo – difração de raios X	89
5.2.4	Fotoluminescência	92
5.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão	94
6.	Comparação dos modos de crescimento por MBE e MSE	98
7.	Conclusão	100
8.	Referências	102

1. Introdução

As nanoestruturas de GaN se destacam por possuir baixa densidade de defeitos estruturais o que as tornam fortes candidatas na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em geral (Chen *et al.*, 2015; Gaska *et al.*, 2015; Jabli *et al.*, 2015; Li, G. *et al.*, 2015). As nanoestruturas em formato de nanofios são consideradas promissoras para a próxima geração de emissores de luz de alta eficiência e baixo custo, pela necessidade da utilização de apenas um nanofio para fabricação de dispositivos eletrônicos (Consonni, 2013). Apesar dos trabalhos já existentes, ainda há questões em aberto em relação a obtenção dessas nanoestruturas por técnicas simples e em relação ao entendimento dos mecanismos que governam a nucleação dos nanofios.

É bem estabelecido que os nanofios de GaN crescem espontaneamente sempre com polaridade (00 $\bar{1}$) perpendicular ao plano do substrato (Cerutti *et al.*, 2006; Bertness *et al.*, 2011; Fernandez-Garrido *et al.*, 2012; Consonni, 2013). Dentre as condições necessárias para o crescimento, se destaca a alta temperatura de substrato, atmosfera rica em nitrogênio, baixo fluxo de gálio e substratos adequados. Os substratos capazes de proporcionar o crescimento de nanoestruturas 3D de GaN são o silício (Si), o carbeto de Si (SiC), a safira (Al₂O₃) e substratos com polaridades ânion, como o próprio GaN com polaridade (N) e AlN também com polaridade (N). Porém, em substratos com polaridade cátion não é possível a formação de nanoestruturas de GaN (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012).

Atingir essas condições na técnica de sputtering não é uma tarefa trivial. Em particular, o fluxo de gálio incidente é sempre elevado devido a alto valor de *sputtering yield* (Smith, 1995). Dessa forma, a obtenção de nanocristais ou nanofios de GaN pela técnicas de epitaxia por magnetron sputtering é rara. Junaid e colaboradores (2015) foi o único autor, até o momento, a obter nanoestruturas de GaN por esta técnica. Técnica esta, que se destaca pela sua versatilidade e simplicidade, quando comparada às técnicas mais sofisticadas como epitaxia por feixe molecular e deposição de vapor químico por precursores metalorgânicos. Desse modo, há a necessidade de um mais

amplo estudo nesta área de modo a viabilizar a otimização da obtenção das nanoestruturas do GaN por esta técnica alternativa.

Para técnicas mais sofisticadas, como epitaxia por feixe molecular, a obtenção de nanofios de GaN é bem fundamentada. Os nanofios obtidos por esta técnica possuem alta qualidade cristalina, porém crescem com alta densidade de nanofios, causando a coalescência dos mesmos. (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012; Consonni, 2013; Fernandez-Garrido *et al.*, 2014). A coalescência por sua vez é prejudicial, pois além de causar inúmeros defeitos estruturais, diminuir a eficiência eletrônica, também inviabiliza o recobrimento de um único nanofio que geralmente é necessário para aplicações em dispositivos eletrônicos (Fernandez-Garrido *et al.*, 2014). Torna-se necessário então, um mecanismo para o controle da densidade dos nanofios. É possível realizar este controle através do uso de pré-padrões, entretanto o custo neste caso é muito alto. Portanto, um método mais simples é requerido para o controle da densidade de nanofios crescidos pela técnica de MBE.

Neste trabalho, propõe-se a obtenção de nanoestruturas e nanofios de GaN pelas técnicas de epitaxia por magnetron sputtering e epitaxia por feixe molecular, respectivamente. Em relação à produção de nanoestruturas de GaN por MSE, o principal objetivo foi obter condições de crescimento espontâneo 3D, utilizando parâmetros tais como atmosfera rica em nitrogênio e alta temperatura de substrato. Em relação ao MBE, o trabalho foi focado em controlar a densidade de nanofios de GaN e prevenir a coalescência desses, usando camadas de Si de diferentes espessuras sobre camadas de GaN com polaridade Ga.

2. Fundamentação do trabalho

Este capítulo introduz os conceitos principais sobre as características e propriedades do nitreto de gálio, informações sobre os principais planos atômicos do GaN na estrutura wurtzita e a explanação da possibilidade de inversão do plano (001) do GaN através de uma camada de Si. O capítulo também trata sobre os mecanismos de formação de nanoestruturas em geral e nanofios de GaN, além de enfatizar as principais condições necessárias para o crescimento espontâneo dos nanofios.

2.1 GaN

O nitreto de gálio é um semicondutor pertencente ao grupo dos nitretos III-V, que incluem o nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN) e o nitreto de índio (InN) (Lichti, 2003; Krukowski *et al.*, 2005; Litimein *et al.*, 2006; Wu, 2009; Tuomisto *et al.*, 2012). Esses materiais são forte candidatos à aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos em geral, tais como lasers, LED's, transistores de alta potência, dispositivos de alta frequência e alta temperatura, entre outros (Chowdhury, 2015; Kokolov e Babak, 2015; Li, G. Q. *et al.*, 2015; Liou *et al.*, 2015). Entre as características que tornam o GaN susceptível a tais aplicações podem-se citar a alta dureza, a alta condutividade térmica, emissão e absorção de comprimentos de onda que vão do azul ao ultravioleta e o *bandgap* óptico direto de 3,4 eV (Ambacher, 1998; Iacopi *et al.*, 2015). Por esta razão, o material vem sendo exaustivamente estudado nos últimos anos, se tornando um dos mais importantes semicondutores.

É possível obter cristais de nitreto de gálio em três estruturas: hexagonal wurtzita ($P6_3mc$), cúbica esfalerita ou *zincblend* ($F\bar{4}3m$) e *rock salt* ($Fm\bar{3}m$) (Morçok, 2008). A estrutura *rock salt* somente pode ser obtida em condições de pressões muito altas. Vermaut e colaboradores (1995) obtiveram o GaN na estrutura *rock salt* sob uma pressão de 52,2 GPa. A razão da utilização de altas pressões está na dimensão dos parâmetros de rede do GaN que são menores nesta estrutura. Desse modo, surge uma interação de Coulomb que favorece ligações iônicas e não covalentes, como nas estruturas *zincblend* e *wurtzita*.

Portanto, não é possível obter o GaN na estrutura *rock salt* em qualquer sistema epitaxial.

A estrutura esfalerita ou *zincblend* ($F\bar{4}3m$) possui uma célula unitária cúbica onde cada átomo pode ser visualizado como centro de um tetraedro com seus quatro vizinhos mais próximos, definindo os quatro cantos do tetraedro. A posição dos átomos dentro da célula unitária é idêntica à estrutura cristalina do diamante. Ambas estruturas são formadas de duas sub redes cúbicas de face centrada interconectadas (Morçok, 2008). A Figura 1 esquematiza a célula unitária da estrutura *Zinc blend*.

A estrutura wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede constantes a e c . Esta estrutura é formada pela interconexão de duas redes hexagonais compactas, cada qual com um tipo de átomo, compensando ao longo do eixo c de $5/8$ da altura da célula ($5c/8$). A Figura 1 faz uma representação esquemática da célula unitária da estrutura wurtzita.

As estruturas *zinc blend* e *wurtzita* diferem pela sequência de empilhamento atômico. Na estrutura *zincblend* a sequência de empilhamento é AaBbCc e na wurtzita é AaBbAa. O átomo de nitrogênio faz uma forte ligação covalente com o átomo de gálio em ambas estruturas o que resulta uma alta estabilidade no material. A diferença na disposição atômica da estrutura *zinc blend* e *wurtzita* faz com que as estruturas possuam propriedades e energias diferentes. A energia por dímero (entre dois átomos) na estrutura *wurtzita* é de -1976,67 eV, enquanto na estrutura *zinc blend* é de -1976,65 eV. Já a energia coesiva, ou seja, energia necessária para se extrair átomos individuais da estrutura, é de 10,46 eV para a estrutura *wurtzita* e de 10,43 eV na estrutura *zinc blend*. Outra quantidade importante a ser analisada é a energia de formação das estruturas. Para a estrutura wurtzita o valor é de -1,70 eV, já para a estrutura *zinc blend* o valor é de -1,68 eV (Gibson *et al.*, 2005; Gibson *et al.*, 2006). Através dessa análise pode-se notar que a estrutura wurtzita é uma estrutura mais estável.

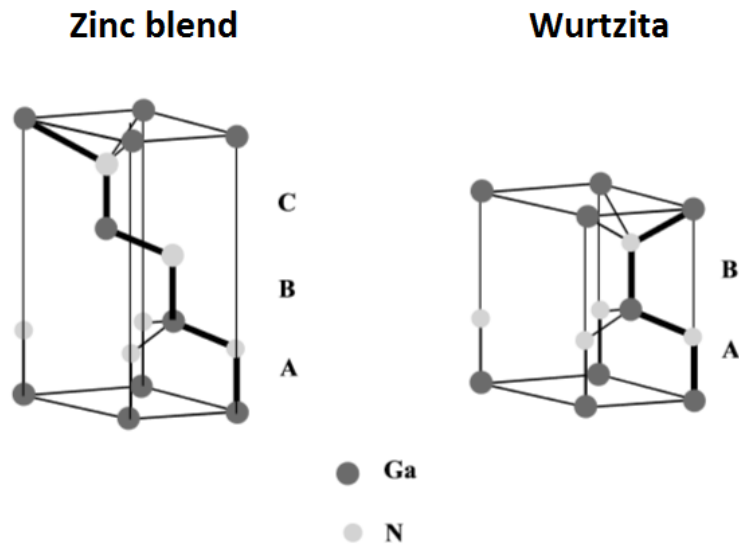


Figura 1 Representação esquemática da estrutura *zincblend* e da estrutura wurtzita. Ambas estruturas diferem apenas pela sequência de empilhamento dos átomos de nitrogênio e gálio.

As nanoestruturas obtidas tanto pela técnica de epitaxia por feixe molecular, quanto pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering, apresentaram a estrutura hexagonal wurtzita. Portanto, ela será enfatizada. A Tabela 1 lista alguns parâmetros do GaN na estrutura hexagonal wurtzita. Os valores da tabela foram extraídos de Lide et al. (1996).

Tabela 1 Propriedades do semiconductor GaN na estrutura hexagonal (P63mc) (Lide et al., 1996).

GaN – estrutura hexagonal wurtzita	
Massa molecular (u.m.a.)	83,73
Parâmetro de rede (Å – temperatura ambiente – 27°C)	a: 3,190 c: 5,189
Densidade (g/cm ³)	6,1
Temperatura de fusão (°C)	1227
Condutividade térmica – temperatura ambiente – 27°C (mW/cmK)	656

Algumas propriedades listadas na Tabela 1 são necessárias ao conhecimento do pesquisador quando se deseja obter uma relação epitaxial entre o substrato e o GaN, como por exemplo os parâmetros de rede. Substratos com parâmetros de rede similares ao material que será depositado podem gerar relações epitaxiais do material resultante, além da diminuição de

defeitos. Os substratos utilizados para o crescimento do nitreto de gálio são vários, entre eles pode-se citar o próprio GaN, silício (Si), safira (Al_2O_3), carbeto de silício (SiC), sílica (SiO_2), entre outros (Casallas-Moreno *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015; Kucharski *et al.*, 2015; Mishra, Krishna Tc, *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2015). É possível obter relações homoepitaxiais quando se usa GaN cristalino como substrato (Sumi *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2015) e também relações heteroepitaxiais usando substratos com parâmetros de rede similares aos parâmetros de rede do GaN (Lee *et al.*, 2015; Ryu *et al.*, 2015). Além disso, também é possível obter GaN cristalino e policristalino (Min *et al.*, 2015; Shih *et al.*, 2015) em substrato amorfo.

2.1.1 Polaridade do GaN

É essencial para o entendimento do mecanismo de formação de nanoestruturas o conhecimento de algumas características e propriedades dos principais planos do GaN. Em particular, a difusão de átomos na superfície é considerada a chave para o entendimento da formação de estruturas do tipo nanofios.

As superfícies que são de especial importância no estudo da estrutura wurtzita do GaN são o plano c (001) e o plano m (100). O plano c, também chamado plano basal, é o plano de crescimento mais usado quando se trata do nitreto de gálio (Morkoç, 2008). O plano m constitui as paredes da célula unitária convencional da estrutura hexagonal wurtzita. Esses dois planos recebem atenção em especial quando se trata do estudo de nanofios, pois estes sempre crescem com o plano -c orientado paralelo ao plano do substrato e suas paredes laterais são constituídas por planos m (Cerutti *et al.*, 2006; Bertness *et al.*, 2010; Bertness *et al.*, 2011; Consonni, 2013).

O plano c pode apresentar duas polaridades: a polaridade Ga cátion (001) e a polaridade N ânion ($00\bar{1}$), também representadas por +c e -c, respectivamente. A Figura 2, extraída de Morkoç (2008), faz uma representação esquemática das duas polaridades. A polaridade Ga tem direção de crescimento orientada de átomos de Ga para átomos de N com direção [001] perpendicular ao plano da superfície de crescimento. O inverso acontece

para a polaridade N, onde a direção de crescimento é orientada de átomos de N para átomos de Ga com direção $[00\bar{1}]$ também perpendicular ao plano da superfície de crescimento. As duas polaridades não são equivalentes e possuem características distintas, principalmente quando se trata de barreiras de difusão e energia superficial.

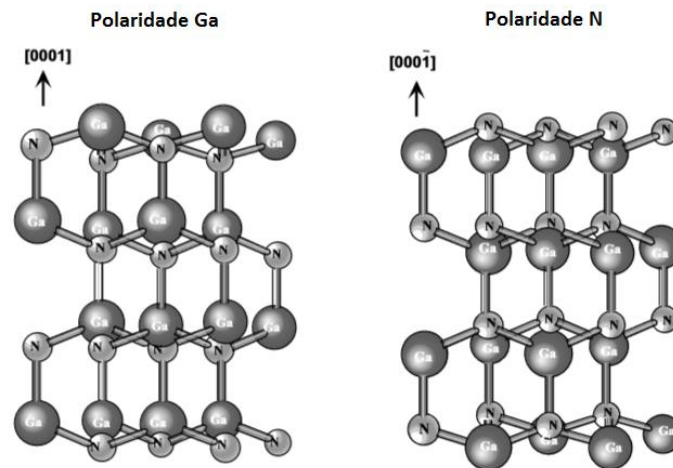


Figura 2 Representação esquemática da polaridade de N e de Ga do plano c da estrutura hexagonal wurtzita. As direções $[001]$ e $[00\bar{1}]$ apontam para cima para a polaridade Ga e N, respectivamente. Figura extraída de Morkoç (2008).

É importante ressaltar que, independentemente do ambiente químico de crescimento, rico em Ga ou rico em N, a superfície de crescimento do GaN sempre será estabilizada com átomos de N no topo da superfície (Zywietz *et al.*, 1998). Desse modo, pode-se dizer que os adátomos de gálio governam a dinâmica do crescimento (Sumiya *et al.*, 2000). O mecanismo que dá origem a esse comportamento será explicado na sequência.

Zywietz e colaboradores (1998) estudaram a difusão de adátomos de N e Ga nas superfícies de Ga e N, no plano c com polaridade N e Ga. O trabalho mostrou que, os adátomos de Ga sempre são ordens de magnitude mais móveis do que os adátomos de N tanto em condições ricas em nitrogênio como em condições ricas em gálio, para ambas polaridades. Porém, o comprimento de difusão do adátomo de gálio é reduzido quando as condições são ricas em nitrogênio, entretanto ainda é muito maior quando comparado ao comprimento de difusão do átomo de nitrogênio.

Um estudo dos planos +c e -c também foi realizado por Sumya et al. (2000). Assumindo que as superfícies sempre são terminadas com átomos de nitrogênio durante o crescimento, no plano +c observam-se átomos de nitrogênio com três ligações pendentes cada, já no plano -c os átomos de nitrogênio possuem uma única ligação pendente apontada para cima. Em outras palavras, para a polaridade Ga do plano c existem três ligações pendentes do nitrogênio e para a polaridade N, existe apenas uma. Desse modo, o comprimento de difusão de um átomo de gálio no plano -c é maior do que no plano +c devido ao maior número de ligações pendentes. Portanto, é mais custoso energeticamente para um átomo de gálio caminhar na superfície com polaridade Ga do que na superfície com polaridade N (Mishra, Krishna, *et al.*, 2015). Em condições ricas em nitrogênio, o valor de energia da barreira para difusão superficial para o plano (00 $\bar{1}$) é da ordem de 1,0 eV, já para o plano (001) é quase o dobro deste valor, segundo os cálculos teóricos de Zywiets et al. (1998).

As diferenças de ligações pendentes e de disposições atômicas entre as superfícies (00 $\bar{1}$) e (001) resultam em propriedades ópticas e estruturais diferenciadas para cada polaridade. Desse modo, há a necessidade de diferenciar as duas polaridades experimentalmente. Entre as técnicas que são capazes de diferenciar as polaridades N e Ga a técnica de ataque químico se destaca por sua simplicidade e versatilidade. Soluções químicas, como por exemplo, KOH, produzem padrões de ataque que revelam a polaridade de certos materiais. No caso do GaN com polaridade Ga, quando exposto a essas soluções os íons de hidróxido atacam os átomos de Ga mas são repelidos pela eletronegatividade do N. Desse modo, a morfologia da superfície de Ga é preservada, mas a superfície de polaridade N é modificada até que os planos {100} são revelados (Li *et al.*, 2001; Largeau *et al.*, 2012).

2.1.1.1 Inversão de polaridade através de Si

É possível modificar a superfície do GaN através do uso de dopantes, tais como o Mg, O, In e Bi (Zywietz *et al.*, 1998; Ramachandran *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2000; Romano *et al.*, 2000). A inserção de uma camada de Mg no GaN pode causar uma inversão de polaridade do plano (001) para (00 $\bar{1}$) (Ramachandran *et al.*, 1999; Romano *et al.*, 2000) devido à formação de ligações de inversão de domínio. A incorporação de Si no GaN também pode produzir o mesmo efeito de inversão de polaridade (Rosa e Neugebauer, 2006b).

Rosa e Neugebauer (2006b), através de cálculos teóricos, estudaram a adsorção de uma monocamada de Si na rede do GaN (001). Os autores analisaram estados de superfície através da estrutura de banda de clusters de GaN com uma monocamada de Si adsorvida. O mecanismo que estabiliza a inversão da estrutura é entendido considerando que a ligação pendente do N é um estado de superfície aceitador derivado da banda de valência. Por outro lado, o átomo de Si origina um estado doador perto do fundo da banda de condução. Como o estado de energia de superfície não pode mudar, a estrutura de banda próxima da superfície é deformada. Além disso, o estado negativamente carregado do Si se inclina em direção ao estado de ligação pendente do N e ocorre a transferência de carga do estado doador do Si para o estado de ligação pendente do N (Rosa e Neugebauer, 2006c; a; b). Em outras palavras, ao se incorporar no GaN (001), o Si inverte a polaridade através do efeito de compensação de carga em que a carga é transferida do estado doador Si para a ligação pendente do nitrogênio.

Como um dos objetivos deste trabalho é o controle de nanofios de GaN através da deposição de diferentes quantidades de Si sobre camadas de GaN +c, o entendimento da adsorção do Si na superfície do GaN torna-se indispensável. Além disso, não há até o momento trabalhos experimentais sobre a inversão de polaridade do GaN (001). Deste modo, espera-se que o presente trabalho possa contribuir significativamente para um maior entendimento da adsorção do Si na rede do GaN.

2.2 Formação de nanoestruturas

Em processos de deposição de estruturas, tais como epitaxia por feixe molecular ou epitaxia por magnetron sputtering os átomos e moléculas se incorporam no substrato de diferentes maneiras, resultando em diferentes estruturas e morfologias. Existem três modos de crescimento que são gerais e bem conhecidos na literatura: Frank–van der Merwe (FM), Volmer–Weber (VW) e Stranski–Krastanov (SK) (Smith, 1995; Morkoç, 2008).

O modo Frank-van der Merwe é o modo de deposição também chamado camada por camada. Os átomos incidentes no substrato formam uma camada e somente após completar totalmente a área do substrato é que uma próxima camada é formada. Neste caso a energia total do substrato (γ_s) é maior do que a soma da energia superficial da camada formada – filme (γ_f) com a energia de interface (γ_i) ($\gamma_s > \gamma_f + \gamma_i$). O resultado deste crescimento é um filme ou superfície lisa, com forte ligação entre o substrato e o filme, de modo a reduzir a energia de interface (γ_i) (Smith, 1995). Se a energia de interface for igual ou maior que a soma da energia total do substrato com a energia superficial do filme, então os átomos incidentes não cobrirão totalmente a superfície do substrato, mas formarão estruturas em formato de ilhas. A este tipo de crescimento dá-se o nome de crescimento Volmer-Weber. Há ainda a possibilidade de uma mistura de crescimento desses dois modos, FM e VW, onde há a formação de uma camada 2D seguido de ilhas 3D. Este tipo de crescimento é nomeado de Stranski-Krastanov (Smith, 1995).

No modelo de capilaridade Volmer-Weber existe um raio crítico para tornar o núcleo estável em termos de energia livre total. Abaixo desse valor de raio crítico o núcleo pode não se formar devido à dessorção ou difusão dos átomos (Smith, 1995). Valores iguais ou superiores a esse raio crítico constituem núcleos estáveis. Núcleos estes, que dependendo das condições de crescimento, podem se coalescer formando uma camada compacta ou até originar estruturas alongadas com formato de fios, chamadas nanofios. A Figura 3 esquematiza as estruturas de nanofios, além dos três modelos de crescimento Frank-van der Merwe, Volmer-Weber e Straski Krastanov.

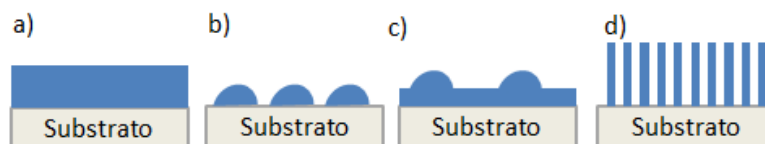


Figura 3 Esquematização das estruturas formadas pelos modos de crescimento: a) Frank-van der Merve, b) Wolmer-Weber e c) Stranski-Krastanov. Em d) observa-se a esquematização da formação da estrutura de nanofios, que se inicia com ilhas do crescimento Volmer-Weber, mas em condições muito específicas promove o crescimento alongado e não coalescido, como visualizado na figura.

Uma maior ênfase será dada à estrutura de nanofios uma vez que um dos objetivos centrais deste trabalho foi a produção dessas nanoestruturas pela técnica de MBE. Serão apresentados os mecanismos de crescimento assim como as condições específicas para os nanofios de GaN.

2.2.1 Nanofios de GaN

A estrutura de nanofios merece atenção especial, principalmente para o GaN devido a baixa densidade de defeitos e propriedades ópticas melhoradas, quando comparado ao GaN na morfologia de camada compacta. Somente em condições muito específicas este tipo de estrutura é formada espontaneamente. O crescimento dos nanofios se inicia com o período de incubação (Consonni *et al.*, 2010; Consonni *et al.*, 2011; Dubrovskii *et al.*, 2012; Fernandez-Garrido *et al.*, 2013). Este período consiste no tempo necessário para se formar pequenos núcleos de formatos aproximadamente esféricos de GaN. Esses núcleos sofrem uma transformação de formato para a morfologia de nanofio. Então, o nanofio cresce radialmente até certo limite de raio (Fernandez-Garrido *et al.*, 2009; Fernandez-Garrido *et al.*, 2013). No último estágio de crescimento o nanofio somente se alonga, preservando o raio atingido. A Figura 4 esquematiza o processo de crescimento do nanofio pela técnica de MBE.

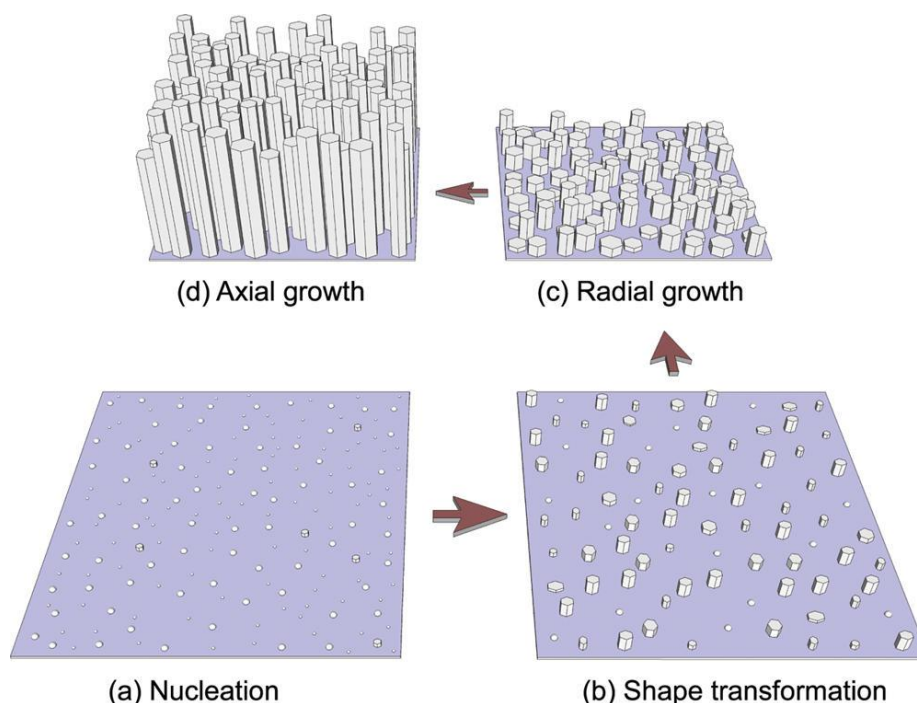


Figura 4 Esquematização do processo de crescimento dos nanofios de GaN. Figura extraída de (Fernandez-Garrido *et al.*, 2013).

O motivo pelo qual o estágio de alongamento se desenvolve é intrigante. Para entender esse tipo de crescimento alongado espontâneo é necessário ressaltar que o átomo de gálio governa o crescimento do nanofio devido a alta reatividade do átomo de nitrogênio e sua abundância na atmosfera de crescimento. Além disso, torna-se indispensável analisar a estrutura de ligações dos principais planos de crescimento de um nanofio com estrutura wurtzita. No caso dos nanofios de GaN nesta estrutura, os principais planos são os planos laterais (plano m ou (100)) e o plano basal (plano c ou (001)).

A Figura 5, extraída de Lavarda *et al.* (2015), esquematiza a estrutura de ligações no plano c em a) e no plano m, em b). Como se pode observar a estrutura dos planos é diferenciada, além disso, o comprimento de ligação no plano m é menor do que o comprimento de ligação do plano c (Lavarda *et al.*, 2015). Ao analisar a estrutura de ligações dos planos é possível calcular o valor da energia superficial de cada um, o que pode ajudar no entendimento do crescimento alongado. Nas paredes do nanofio de GaN com estrutura wurtzita (plano m) a energia superficial tem o valor de $120 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, já no topo do nanofio o valor é de $185 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (Ristic *et al.*, 2008). Esta diferença está

associada à quantidade de ligações pendentes nos dois planos. No plano c há mais ligações pendentes do que no plano m, ocasionando um menor comprimento de difusão do adátomo de Ga no plano c em relação ao plano m.

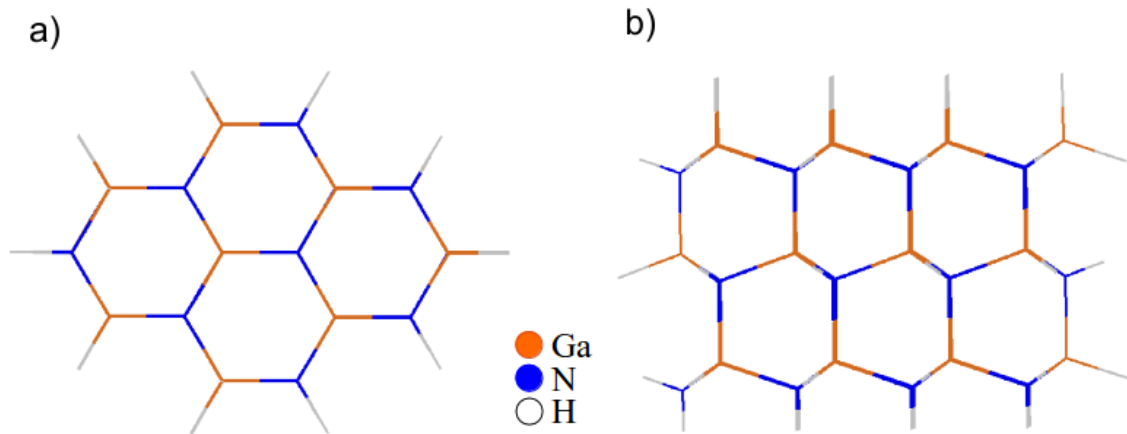


Figura 5 Visão ao longo dos planos **a)** c (001) e **b)** m (100) de uma estrutura de GaN wurtzita. Figura adaptada de Lavarda et al. (2015).

Além da energia superficial, outro fator que pode ser considerado é o coeficiente de aderência (em inglês, *sticking coefficient*) do Ga que também difere significativamente nos planos m e c do GaN. Em especial o coeficiente de aderência do plano c é muito superior ao das superfícies laterais. (Richter *et al.*, 2005; Bertness *et al.*, 2010; Consonni *et al.*, 2011). Pode-se então concluir sobre a energia superficial e o coeficiente de aderência, respectivamente, que i) a difusão do átomo de Ga é maior nas paredes do que no topo do nanofio e ii) a incorporação de átomos de Ga no plano c é mais efetiva do que no plano m.

Portanto, com o conhecimento das energias superficiais e coeficiente de aderência dos planos do topo e das paredes do nanofios, é possível entender o porquê o nanofio se alonga após atingir certo raio crítico. O Ga depositado nas superfícies laterais das colunas tem probabilidade de evaporar ou se difundir, porém quando incide no topo ou a distâncias compatíveis com o comprimento de difusão, os átomos de Ga, se aderem prioritariamente à ponta dos nanofios devido à maior quantidade de ligações pendentes neste plano e conseqüentemente, maior coeficiente de aderência (Bertness *et al.*, 2011). Em outras palavras, os átomos de Ga incidentes no topo do nanofio tendem a se

incorporam diretamente, porém se a incidência dos átomos acontecer nas paredes laterais do nanofios, eles irão se direcionar até o topo do nanofio e lá se incorporar, dando origem a estrutura em formato de fio.

A Figura 6 esquematiza o processo de alongamento do nanofio segundo os princípios propostos por Bertness et al. (2011).

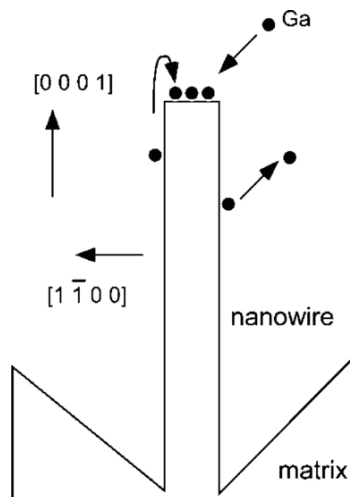


Figura 6 Esquema de representação da formação do nanofio de GaN. O menor coeficiente de sticking das paredes (plano m) do nanofio, em relação ao topo (plano c), faz com que o crescimento seja na vertical. Extraído de (Bertness *et al.*, 2011).

2.2.1.1 Condições para o crescimento de nanofios

Como citado anteriormente, a formação espontânea da estrutura de fios ou nanofios requer condições muito específicas para cada tipo de material. Para o GaN, a técnica mais comum reportada para o crescimento de nanofios é a epitaxia por feixe molecular assistida por plasma (PAMBE – *Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy*). Nesta técnica, as duas principais condições especiais que tornam o ambiente propício ao crescimento espontâneo dos nanofios são atmosfera rica em nitrogênio (razão Ga/N < 1) (Fernandez-Garrido *et al.*, 2009) e alta temperatura de substrato. A relação desses dois parâmetros deve ser escolhida minuciosamente, caso contrário não irá ocorrer crescimento ou então formar-se-á uma camada compacta de filme (Fernandez-Garrido *et al.*, 2009). A Figura 7, extraída de Fernández-Garrido et al. (2009), mapeia a relação do fluxo de gálio incidente e a temperatura de substrato. A faixa de

temperatura para o crescimento de nanocolunas/nanofios de GaN está compreendida entre 750 e 825°C e o fluxo de Ga entre de 1 até 10 nm/min. Para temperaturas de substrato menores que 750°C a estrutura formada no substrato é de uma camada compacta e acima de 825°C não há formação de GaN devido à grande taxa de dessorção de gálio e de GaN (Consonni, 2013).

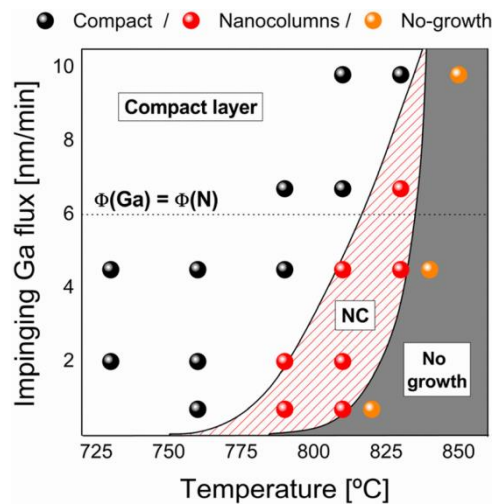


Figura 7 Relação entre o fluxo incidente (nas ordenadas) com a temperatura de substrato (nas abcissas). Há regiões em que há a formação de um filme, ou camada compacta, destacado com bolas pretas no diagrama. Regiões onde não há crescimento de camada compacta ou nanofios é uma estreita região, riscada em vermelho, em que a atmosfera é susceptível para o crescimento espontâneo de nanofios. Figura extraída de (Fernandez-Garrido *et al.*, 2009).

Além da alta temperatura de substrato e atmosfera rica em nitrogênio (razão Ga/N < 1), outros fatores são determinantes na formação espontânea de nanofios de GaN sem a utilização de catalizadores metálicos. Dentre estes fatores se destaca o tipo de substrato utilizado. O substrato mais comum utilizado para o crescimento espontâneo de nanofios de GaN é o Si (111) (Bertness *et al.*, 2011), porém também é possível o crescimento em outros planos do Si, em SiC e Al₂O₃, além dos nitretos AlN e GaN com polaridade N (Yoshizawa *et al.*, 1997; Cerutti *et al.*, 2006; Corfdir *et al.*, 2009; Bertness *et al.*, 2010; Bertness *et al.*, 2011; Consonni, 2013).

Para substratos com superfície rugosa, os defeitos estruturais governam a nucleação dos nanofios. As estruturas alongadas se formam de modo a aliviar as tensões encontradas na superfície em crescimento (Bertness *et al.*, 2007; Consonni, 2013). Nesses casos, a nucleação dos nanofios se dá em

irregularidades como topos de planos inclinados e saliências do substrato ou camada buffer (Largeau *et al.*, 2012; Consonni, 2013).

Ao se utilizar substrato de Si para o crescimento de nanofios de GaN uma camada de Si_xN_y é inevitavelmente formada na superfície do Si quando o shutter de N é aberto (Bertness *et al.*, 2011; Consonni, 2013). Nessa camada, situada entre o nanofio e o substrato, domínios amorfos e cristalinos podem existir (Cheze, Caroline *et al.*, 2010; Cheze, C. *et al.*, 2010). A grande diferença entre as energias de ligação do N com Ga (2,2 eV) e do N com Si (4,5 eV) causam a formação dessa camada (Consonni, 2013). Essa camada promove a nucleação dos nanofios, pois estes nucleiam-se nas irregularidades da inter-camada de Si_xN_y (Consonni, 2013). Desse modo, ao se utilizar substrato de Si, torna-se imprescindível a realização de um processo chamado nitreção, no qual o substrato é exposto ao fluxo de N antes do início da deposição dos nanofios, de modo a proporcionar a formação de tal camada.

A nucleação de nanofios de GaN em substrato de Si sem a existência da inter-camada de Si_xN_y é também possível através da deposição de uma camada buffer de AlN (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012). Devido à alta diferença no parâmetro de rede entre o AlN e o Si, a camada buffer se forma com grande quantidade de defeitos que, novamente, constituem-se em centros de nucleação dos nanofios.

Portanto, em muitos casos os nanofios se formam nas irregularidades superficiais do substrato e adquirem sua estrutura de modo a aliviar as tensões encontradas na superfície, porém não se deve atribuir a nucleação de nanofios somente à este fato. Fernández-Garrido *et al.* (2012) mostrou que é possível a obtenção de nanofios de GaN com alta densidade em substratos com superfície livre de defeitos.

Outra singularidade sobre a nucleação de nanofios de GaN que não pode ser ignorada é a inexistência do crescimento dessas nanoestruturas em substratos com polaridade cátion, assim como AlN – com polaridade Al ou GaN com polaridade Ga. Mesmo com todas as condições necessárias de temperatura e razão de fluxos de N e Ga, ao se utilizar substratos com polaridade cátion, há a formação de uma camada compacta e não de nanofios de GaN (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012).

Tendo em vista toda discussão sobre a nucleação de nanofios de GaN, um dos objetivos centrais deste trabalho é a compreensão da nucleação de nanofios de GaN em camada de GaN com polaridade cátion (Ga) pela técnica de MBE e o entendimento de nucleação de nanoestruturas de GaN pela técnica de MSE. Ambos temas são inéditos na literatura até o momento e desse modo, espera-se que o trabalho possa contribuir significativamente nesta área, respondendo algumas questões que ainda estão em aberto sobre a nucleação de nanoestruturas de GaN.

2.2.2 Nanoestruturas por sputtering

A técnica de epitaxia por magnetron sputtering é amplamente utilizada no crescimento de filmes com diferentes composições e estruturas devido à sua versatilidade, simplicidade e baixo custo de operação e manutenção quando comparado às técnicas mais sofisticadas como, por exemplo, epitaxia por feixe molecular. É mais comum a obtenção de filmes policristalinos ou amorfos por esta técnica do que nanoestruturas. Porém, há alguns relatos de nanofios e nanocolunas de ZnO e GaN por sputtering.

Chiou e colaboradores (2003) cresceram nanofios de ZnO usando a técnica de RF magnetron sputtering em substratos de Si (100) com camada buffer de Ti e Cu, respectivamente. Os nanofios apresentaram estrutura cristalina do tipo wurtzita e se desenvolveram de modo a aliviar as tensões entre as camadas buffer e o substrato (Chiou *et al.*, 2003).

Chou *et al.* (2009) também cresceram nanofios de ZnO usando a técnica de RF sputtering em substrato amorfo de vidro. Os nanofios obtidos possuem policristalinidade com orientação preferida na direção [001] perpendicular ao plano do substrato (Chou *et al.*, 2009).

O único trabalho de crescimento espontâneo de nanoestruturas de GaN por sputtering foi feito recentemente por Junaid *et al.* (2015). Junaid e colaboradores (2015) produziram nanocolunas de GaN crescidas espontaneamente (sem uso de catalisador) por epitaxia por magnetron sputtering - DC, em substrato de Si (111) e potência de 10 W. As nanocolunas

apresentaram comprimento de 550 nm, diâmetro médio de 74 nm, eixo $[00\bar{1}]$ perpendicular ao plano do substrato.

Portanto, a obtenção de nanoestruturas de GaN pela técnica de sputtering não é uma tarefa trivial. A escassez de relatos na literatura dificulta o entendimento dos possíveis mecanismos de formação por esta técnica alternativa. Nesse contexto, propomos o crescimento de nanoestruturas de GaN utilizando a técnica de epitaxia por magnetron sputtering na configuração de RF (radio frequência). Através deste estudo espera-se contribuir para um amplo entendimento acerca dos possíveis mecanismos de formação de nanoestruturas de GaN pela técnica de sputtering.

3. Técnicas utilizadas

O GaN não é encontrado na natureza, portando ele deve ser obtido em laboratório. Várias são as técnicas para a produção de nitreto de gálio, entre elas pode-se destacar a epitaxia por feixe molecular, deposição de vapor químico por precursores metalorgânicos, sputtering, entre outros. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de MBE e sputtering reativo para a obtenção das nanoestruturas de GaN. Neste capítulo, as duas técnicas serão descritas, bem como as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras, tais como difração de raios X, fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons energéticos por reflexão.

3.1 Epitaxia por magnetron sputtering

A técnica de sputtering é amplamente utilizada para recobrimentos, corrosões de superfícies e deposição de filmes semicondutores e metálicos. Os filmes produzidos por esta técnica são amorfos ou policristalinos, porém em condições especiais é possível produzir filmes monocristalinos (Smith, 1995; Pearton, 1997; Nakamura *et al.*, 2000; Pearton *et al.*, 2006). Entre as vantagens da técnica de sputtering se destacam a simplicidade, versatilidade, compatibilidade de crescimento a menores temperaturas de substrato, reprodutibilidade e o fato de ser menos dispendiosa quando comparada as técnicas de MBE e CVD (Smith, 1995). O processo de sputtering se baseia na transferência de momento resultante da colisão de partículas energéticas incidentes. Em uma câmara em vácuo, com pressões residuais da ordem de 10^{-7} Torr injeta-se um gás. Os átomos constituintes do gás são excitados eletricamente, através de eletrodos existentes no interior da câmara de deposições. Obtém-se então um plasma, onde estão presentes íons positivos, elétrons e espécies neutras. Os íons positivos são acelerados para o eletrodo negativo, sobre o qual encontra-se um alvo. O eletrodo positivo compreende o porta substratos e as paredes da câmara de deposições. A colisão entre o íon positivo e os átomos do alvo pode gerar a ejeção de uma espécie do alvo e

esta pode atravessar a região do plasma e atingir um substrato. Nesse momento, no substrato, vários fenômenos podem acontecer: espalhamento de átomos incidentes, criação de pares de lacunas e interstícios (Smith , 1995; Pearton, 1997; Pearton et al., 2006), reflexão do átomo, ou a incorporação do átomo incidente. Este último é o desejado para que a formação do filme ocorra. Quando se injeta um gás nobre na câmara de deposições, o processo é chamado de sputtering reativo, pois as espécies do gás reagem com o(s) componente(s) do alvo e participam da formação do filme. Neste caso uma desvantagem é que o elemento gasoso pode contaminar o alvo, modificando a dinâmica de sputtering pela mudança de composição do material do alvo. Outra variação na técnica é o uso de tensões contínuas ou alternadas. Quando se utiliza tensões contínuas, o processo recebe o nome de DC Sputtering, porém pode acontecer o efeito de carregamento do alvo, que é prejudicial na formação do filme. Problema este é minimizado utilizando tensões alternadas em radio frequência quando a técnica recebe o nome de RF Sputtering.

É possível aumentar a eficiência do processo de sputtering introduzindo ímãs permanentes sob o alvo (Smith, 1995). A inserção de um campo magnético aumenta o grau de ionização dos átomos do gás nas proximidades do alvo através do aprisionamento de elétrons no campo magnético. Com essa otimização, o processo é chamado de magnetron sputtering. A utilização do magnetron não traz somente benefícios, mas também uma desvantagem. Como a eficiência de sputtering é maior na região dos ímãs, cria-se uma trilha de corrosão nessa região. Porém, no caso do alvo de Ga esse problema pode ser facilmente solucionado. O Ga possui um ponto de fusão muito baixo (303 K), de maneira que geralmente permanece líquido durante as deposições, ou pode ser facilmente liquefeito posteriormente, garantindo um consumo uniforme do alvo, conseqüentemente, um melhor aproveitamento do material.

3.2 Epitaxia por feixe molecular

A técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE, em inglês, molecular beam epitaxy) é uma técnica capaz de produzir filmes e estruturas nanométricas cristalinas em ultra-alto-vácuo com grande precisão de controle

de espessura, composição e morfologia (Smith 1995; Nakamura *et al.*, 2000; Morkoç, 2008). A técnica de MBE torna capaz o estudo do crescimento cristalino em tempo real e escala subnanométrica. Além disso, com esta técnica é possível crescer diferentes camadas de cristais de várias complexidades com alto grau de controle e reprodutibilidade (Pearson, 1997).

A baixa taxa de crescimento de uma monocamada por segundo, possibilidade de crescimento em baixa temperatura, obtenção de superfícies lisas, precisão no controle de composição de superfície e morfologia e o controle do crescimento cristalino in-situ, são algumas características marcantes do MBE (Cho e Arthur, 1975).

O crescimento acontece dentro de uma câmara de deposições, com atmosfera de ultra alto vácuo, com pressões que podem chegar até $7,5 \cdot 10^{-11}$ Torr, nesta condição a probabilidade de colisão entre moléculas são menores do que a probabilidade de colisão entre as moléculas e as paredes da câmara. A formação do filme epitaxial ocorre dentro desta câmara através de reações químicas de feixes moleculares de diferentes densidades de fluxos incidentes. Esses feixes são gerados nas chamadas células de Knudsen. Células estas, que são especiais por possuir um alto controle da temperatura de evaporação com baixa pressão parcial. A Figura 8 esquematiza o interior de uma célula de Knudsen. Existe um filamento espiral que funciona como aquecedor, cujo material, na maioria das vezes, é de tântalo (Ta). O aquecedor fica dentro de um suporte cerâmico para redução da dissipação de calor. Dentro do aquecedor, se localiza o cadinho com o material desejado para evaporação. Um termopar está acoplado no fundo do cadinho, que se encontra imerso dentro do mesmo meio aquecido, e, portanto, com a mesma temperatura. Desse modo, a temperatura medida é muito controlada. No topo da célula de Knudsen há um orifício pelo qual o material evaporado pelo calor do aquecedor deixa a célula e atinge posteriormente, o substrato.

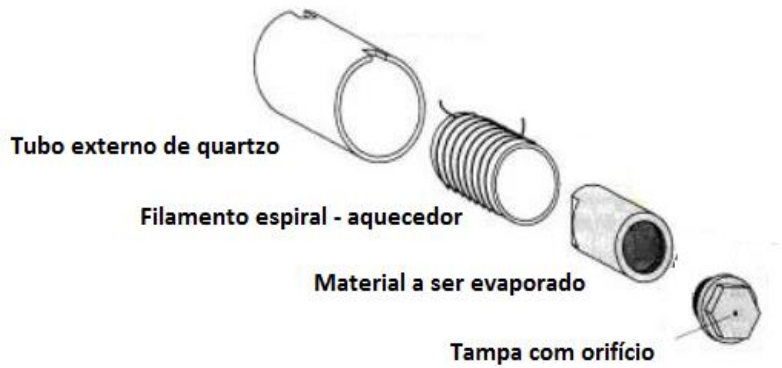


Figura 8 Componentes principais de uma célula de Knudsen. O material a ser evaporado é envolto em um filamento espiral, que funciona como aquecedor. Este, por sua vez, é envolto em um tubo de quartzo para que não haja dissipação de calor. A evasão do material evaporado se dá através de um orifício muito pequeno no topo da célula de Knudsen. Figura adaptada de Smith (1995).

É possível estimar o fluxo que sai da célula de Knudsen e chega até o substrato, chamado fluxo incidente (J_i), conhecendo-se a pressão (p), a massa molecular (M) e a temperatura (T):

$$J_i = \frac{N_A p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1)$$

onde N_A é o número de Avogadro e R a constante universal dos gases.

Após o crescimento do filme, é possível calcular o fluxo de deposição molecular através da relação, conhecendo-se sua densidade ρ_m :

$$J_r = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho_m N_A}{M} \right) \quad (2)$$

Onde $\frac{dh}{dt}$ é a relação entre a espessura e o tempo de deposição do material.

Desse modo, num sistema de MBE, é possível estimar o fluxo incidente de cada célula de Knudsen existente, pois geralmente o sistema possui mais de uma célula na câmara de deposições. As células são dispostas na câmara de deposições de modo que o fluxo incidente de cada uma atinja a região onde fica o porta-substratos. Este, por sua vez, também possui um sistema de

aquecimento, onde é possível colocar a temperatura desejada para cada tipo de deposição. Outro importante componente na câmara de deposições é o shutter. É necessário que além do porta-substratos, cada célula de efusão tenha o seu próprio shutter mecânico. A Figura 9 esquematiza o interior de uma câmara de deposições do sistema de MBE.

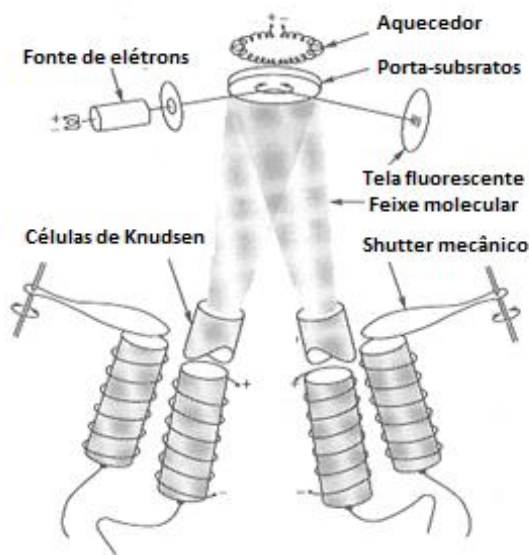


Figura 9 Esquemática do interior de uma câmara de MBE. As células de Knudsen possuem cada uma um shutter mecânico e ficam dispostas de frente para o porta substratos. Figura adaptada de Smith (1995).

Além desses componentes, é possível acoplar na câmara de deposições: sistema de RHEED, refletividade, elipsômetro, entre outros. Estes sistemas tornam capaz o acompanhamento em tempo real do crescimento da amostra.

3.3 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de caracterização estrutural, como microscopia de transmissão de elétrons (MET), pois é relativamente mais simples, não destrutiva e direta. Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem um comprimento de onda entre 0,1 e 10 Angstroms. Uma vez que as distâncias interatômicas são da

mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios x, é possível utilizar estes feixes para analisar as estruturas cristalinas e as propriedades dos materiais. A estrutura cristalina pode ser compreendida como um conjunto de planos cristalográficos separados por uma distância $d_{(hkl)}$ (os índices h, k e l são os índices de Miller e são utilizados para discriminar as famílias e planos de uma estrutura cristalográfica) (Birkholz, 2006). Quando um feixe de raios X atinge uma estrutura cristalina, ele pode ser espalhado. A diferença de caminho ótico entre os feixes incidentes, por geometria, é igual a $2d_{hkl}\text{sen}\Theta$. Se esta diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda de radiação diz-se que ocorreu uma interferência construtiva. Esta só ocorre quando os parâmetros de comprimento de onda dos raios X incidentes (λ), distância interplanar $d_{(hkl)}$ e ângulo de incidência dos raios X com relação aos planos cristalinos (Θ) obedecem a lei de Bragg (Birkholz, 2006).

$$n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\Theta \quad (3)$$

onde n é a ordem de difração (um número inteiro). Esta equação é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. É necessário que a equação seja satisfeita ao se analisar uma fase cristalina.

Dois métodos são os mais utilizados para obtenção de um difratograma de raios X: o método de Bragg Brentano e método de incidência de ângulo rasante. No método de Bragg Brentano (Θ - 2Θ) utiliza-se um valor fixo de comprimento de onda (λ), o ângulo de incidência (Θ) e o de detecção (2Θ) são variados mantendo a mesma relação entre os dois. No outro método, de incidência de ângulo rasante, o ângulo de incidência (φ) permanece fixo em $1,5^\circ$ com a superfície da amostra e o ângulo de detecção é variado em Θ . A Figura 10 esquematiza os dois métodos (a) método de Bragg Brentano; (b) método de incidência rasante. O método de incidência de ângulo rasante resulta em uma menor influência no substrato do difratograma obtido.

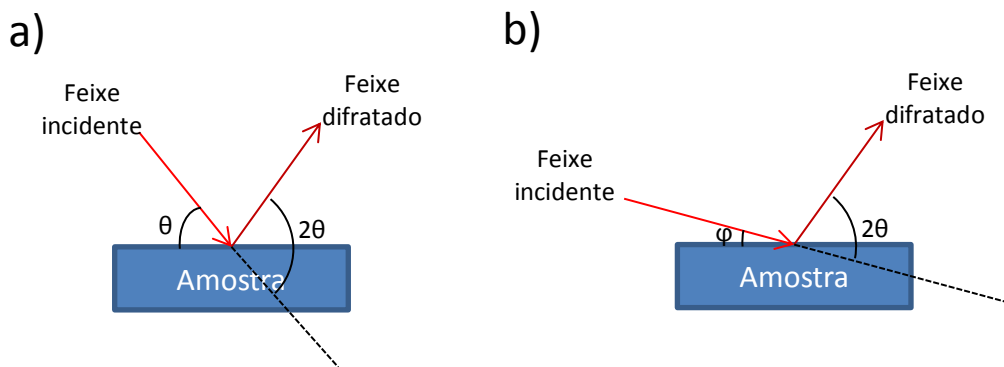


Figura 10 Os dois métodos de difração de raios X mais utilizados: **a)** o método de Bragg Brentano e **b)** o método de incidência rasante.

3.4 Fotoluminescência

A confecção de diodos emissores de luz é a principal aplicação do nitreto de gálio, pois sua faixa de emissão se inicia no azul e estende-se até o ultravioleta. Para um bom desempenho do dispositivo torna-se necessário a análise detalhada de suas características luminescentes bem como seus defeitos pontuais. A técnica de fotoluminescência se destaca pela capacidade de fornecer elementos para a análise de defeitos pontuais em semicondutores e pela facilidade de execução da medida (Reshchikov *et al.*, 2006; Reshchikov e Morkoc, 2006).

O fenômeno de fotoluminescência consiste na re-emissão de luz por transições interbandas, depois que um semicondutor foi excitado com um fóton de energia maior que sua energia de bandgap E_g (Fox, 2001). Em outras palavras, o material é excitado com uma fonte de luz, com energia maior que sua energia de bandgap, então, uma parcela dos seus elétrons ficam excitados, em uma banda de energia acima da original, desse modo podem fazer transições para níveis de energia mais baixos e a energia em excesso, pode ser eliminada em forma de radiação eletromagnética. A Figura 11 **a)** mostra um esquema de transição entre bandas. Fótons incidentes, com frequência ν_i , são absorvidos pelo material. Essa absorção causa uma transferência de elétrons da banda de valência para banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Inicialmente, o elétron ocupa um

estado mais elevado na banda de condução, mas devido à alta instabilidade, logo decai para estados de energias um pouco mais baixas, emitindo fônons (Cohen e Chelikowsky, 1988).

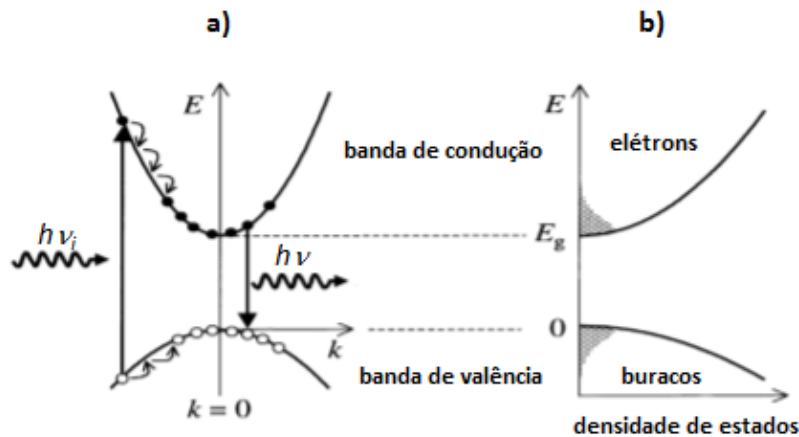


Figura 11 a) Esquemática dos processos que ocorrem durante o fenômeno de fotoluminescência em um semicondutor. Após excitados, os elétrons e buracos relaxam para o fundo das bandas por emissão de fônons e depois se recombinam com um buraco, emitindo um fóton. **b)** Destaque da densidade de estados de ocupação para os elétrons e buracos, antes da recombinação, entre a banda de valência e a banda de condução. Figura adaptada de Fox (2001).

Após um tempo de relaxação, o elétron retorna ao seu estado inicial, emitindo fótons ou se recombinando de modo não radiativo. Esse tempo de relaxação é suficiente para formar distribuições térmicas, ocupando as densidades de estados nas bandas de condução e valência, conforme mostra o esquema da Figura 11 **b)**.

O fenômeno de emissão de fótons envolve transições entre estados eletrônicos e é característico de cada material. Dessa forma, através da medida de fotoluminescência é possível conhecer as transições ou linhas de fotoluminescência de emissão do material. Cada transição envolve uma posição de energia dentro do intervalo do gap do material. A Tabela 2 lista algumas das linhas e bandas de luminescência do GaN, sua nomenclatura e possível dopagem. É importante ressaltar que a posição exata das linhas de luminescência e bandas podem diferir de acordo com as condições da amostra de GaN, temperatura e intensidade de excitação. Os valores mostrados na Tabela 2 são extraídos de Reischkov e Morkoç (2006) e são correspondentes

ao GaN livre de defeitos, além das medidas realizadas em baixas temperaturas.

Tabela 2 Algumas linhas de emissão do GaN. Valores extraídos de (Reshchikov e Morkoc, 2006).

Posição da linha (eV)	Nomeclatura	Dopagem
1,800 a 2,000	RL (em inglês, <i>red luminescence</i>) Luminescência vermelha.	GaN não dopado
2,200 a 2,300	YL (em inglês, <i>yellow luminescence</i>) Luminescência amarela.	GaN não dopado ou dopado com C
3,300 – 3,320	Y_6	GaN não dopado
3,340	Y_5	GaN não dopado
3,350 – 3,360	Y_4	GaN não dopado
3,410 – 3,420	Y_2	GaN não dopado
3,466	ABE, A^0X_A	GaN não dopado ou dopado com Mg
3,471	DBE, D^0X_A	GaN não dopado ou dopado com Si

As linhas relacionadas na tabela 2 serão brevemente discutidas a seguir. A banda compreendida entre 1,8 e 2,0 eV, nomeada de RL, corresponde a luminescência vermelha do GaN. Esta é uma banda menos estudada e menos comum no GaN não dopado. A posição exata desta banda difere nos relatos da literatura e está associada a diferentes defeitos do GaN (Reshchikov e Morkoc, 2006). Muitas vezes, a banda vermelha surge juntamente com a banda amarela formando uma só larga banda (Reshchikov e Morkoc, 2006). Alguns autores associam a banda vermelha devido a transições de doadores superficiais em medidas a baixas temperaturas ou a transições relacionadas com a banda de condução de aceitadores de nível profundos para medidas em temperaturas elevadas (Diaz-Guerra *et al.*, 2003; Reshchikov *et al.*, 2003; Reshchikov *et al.*, 2006).

Muitos trabalhos apontam a banda amarela relacionada a defeitos de vacância de Ga (V_{Ga}) (Saarinen *et al.*, 1998; Oila *et al.*, 2001; Uedono *et al.*, 2001; Reshchikov e Morkoc, 2006). Muitos grupos também atribuem a banda amarela a impureza de C ou também a substituição de um átomo de C em uma vacância de Ga (Reshchikov e Morkoc, 2006). O nitrogênio intersticial é outro defeito que pode estar relacionado a banda amarela. Este defeito pode ocorrer no GaN em situações com abundância de N na atmosfera de crescimento.

Existem muitos relatos na literatura a respeito da banda amarela no GaN e dessa forma, não é possível atribuir a banda amarela a um defeito específico.

As linhas Y_2 , Y_4 , Y_5 e Y_6 , listadas na tabela 2, são pertencentes ao conjunto de linhas Y_i que aparecem em muitas amostras de GaN crescidas por várias técnicas. Todas as linhas do conjunto Y_i são relacionadas a defeitos estruturais superficiais e inversão de domínio no GaN (Visconti *et al.*, 2001; Reshchikov *et al.*, 2003; Reshchikov *et al.*, 2006).

A linha em 3,466 eV, chamada ABE ou A^0X_A , corresponde a transição de um éxciton ligado a um aceitador superficial neutro no GaN livre de defeitos. Esta transição ocorre no GaN dopado com Mg, mas também no GaN puro. Em alguns casos, a linha A^0X_A é acompanhada da linha DBE ou D^0X_A , localizada em 3,471 eV. Essa linha corresponde a um éxciton ligado a um doador neutro e também aparece no GaN com baixa densidade de defeitos (Reshchikov e Morkoc, 2006).

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

O conhecimento da estrutura do material, bem como seus detalhes e defeitos, leva a um entendimento e previsão de suas propriedades, possibilitando o estudo e a classificação do material. O microscópio eletrônico de varredura é capaz de analisar estruturas da ordem de nanômetros (Goldstain, *et al.*, 2003; Hawkes e Spence 2007).

Os componentes básicos de um microscópio eletrônico de varredura são basicamente os mesmos que um microscópio ótico, porém com algumas mudanças. O sistema compreende fonte de iluminação, sistema de lentes para focar e colimar a iluminação e método para visualizar a imagem. No microscópio ótico utiliza-se luz visível para iluminar a amostra, já no microscópio eletrônico de varredura utiliza-se um feixe de elétrons. Para isto, o microscópio eletrônico deve possuir um canhão capaz de produzir um feixe estável de elétrons. Há vários tipos de canhões, porém o canhão triodo é o convencional. Ele possui uma câmara que é mantida em vácuo, o filamento (cátodo), que é mantido num potencial negativo, o cilindro de Whnelt que é mantido num potencial mais negativo para polarizar o canhão e o ânodo que é

mantido no potencial terra. Quando o filamento, que constitui um pedaço de fio curvado, chega a uma temperatura de 2700 K aproximadamente, ele emite elétrons termoionicamente. Os filamentos mais comuns são: o de tungstênio, o de hexaboreto de lantânio (LaB₆) e o de emissão de campo (FEG). Estes filamentos produzem uma corrente de emissão por área de, respectivamente, 3, 30 e 5300 A/cm² aproximadamente (Goldstain, *et al.*, 2003; Hawkes e Spence 2007). Quanto maior a corrente, maior o brilho e portanto, maior resolução de imagem é conseguida em uma imagem de microscopia de varredura.

O feixe de elétrons é dirigido para fora do canhão através do campo eletrostático, o primeiro ponto de cruzamento do feixe é chamado de crossover. Após passar pelo crossover o feixe é dirigido para as lentes eletromagnéticas. As lentes tem a função de focalizar os elétrons de modo a formar um feixe bastante estreito para incidir na amostra. Existem basicamente duas lentes no microscópio eletrônico de varredura: a lente condensadora e a lente objetiva. A lente condensadora tem a função de controlar o tamanho do feixe, já a lente objetiva controla o número de elétrons que atingem a amostra. As lentes possuem algumas aberrações que podem limitar a resolução da imagem. Entre as aberrações mais comuns se destacam o astigmatismo, que consiste na formação de dois focos, a aberração esférica, que ocorre devido à formação de um foco com tamanho confuso e a aberração cromática que acontece quando o elétron é desviado de sua trajetória.

Ao incidir na amostra o feixe é varrido dentro de um retângulo através da superfície da amostra por uma série de bobinas de varredura. Quando isto acontece uma quantidade grande de sinais são produzidos. Os elétrons do feixe podem ser espalhados pela amostra elasticamente ou inelasticamente. Quando a colisão é elástica a energia e o momento são conservados, já na colisão inelástica o contrário acontece gerando transferência de energia e momento. Da colisão elástica pode surgir os elétrons retroespalhados e a difração. O espalhamento inelástico dá origem a emissão característica de raios X, emissão contínua de raios X emissão de elétrons Auger, catodoluminescência, espalhamento individual, elétrons secundários, fônons ou plasmons. A profundidade de interação é de aproximadamente alguns micros,

dependendo da tensão de aceleração. A Figura 12 mostra a bolha de interação do feixe de elétrons com a amostra a ser analisada.

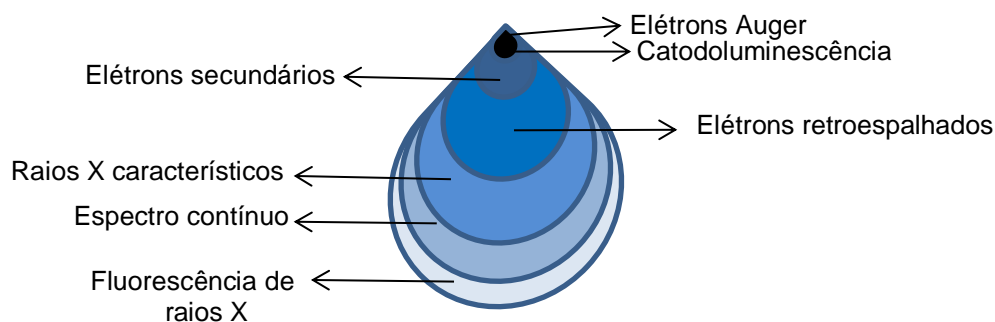


Figura 12 Esquemática da bolha de interação do feixe de elétrons com a amostra.

Como há uma variedade de sinais que são obtidos na interação do feixe com a amostra, também deve haver detectores diferentes para detectar cada tipo de sinal. Os principais detectores num microscópio de varredura são: o BSE e o SE. O detector chamado BSE (*Backscattering electron*) é responsável por detectar os elétrons retro espalhados. Este detector produz um sinal importante para as imagens do MEV, pois é sensível ao número atômico, topografia e cristalografia do material a ser analisado. Os elétrons secundários são detectados pelo detector “SE” (*Secondary electron*). Este detector é utilizado para analisar principalmente a superfície da amostra, pois é a região de onde provém o sinal. Além destes dois detectores, o microscópio eletrônico de varredura também é capaz de comportar outros detectores como detector de raios X EDS, detector de raios X WDS e detector de elétrons Auger, entre outros.

Depois de detectado os sinais, a imagem obtida é visualizada num monitor. O que se observa é sempre devido ao contraste. O contraste pode ser topográfico ou químico. O contraste topográfico provém da variação de número de elétrons que interagem com a amostra.

Além de imagens, o microscópio eletrônico de varredura também é capaz de analisar a composição e a química do material que está sendo analisado.

3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, em inglês, *Transmission Electron Microscopy*) tem como princípio a transmissão de um feixe de elétrons em uma amostra muito fina. A técnica permite analisar defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento, entre outros (Hofer, *et al.*, 1995; Williams e Carter, 1996; Channing, 2004). A resolução de um microscópio eletrônico de transmissão pode chegar até 3 Å, porém, se o modo de operação for de alta resolução (HRTEM, em inglês, *high resolution TEM*) é possível analisar a amostra em escala atômica.

A estrutura de um microscópio eletrônico de transmissão consta de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas (condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras) que controlam esse feixe. O local que abriga o aparato deve ser uma coluna em vácuo. Além do sistema de lentes, o microscópio também deve possuir um sistema de aquisição de informação, porta amostras, detectores externos (EDS, EELS, entre outros). Como fonte de emissão do feixe de elétrons, pode ser utilizado emissão termoiônica (filamento de tungstênio e LaB₆) e emissão de campo (FEG). A emissão de campo é capaz de gerar alta resolução de imagem.

O microscópio possui entre cinco ou seis lentes eletromagnéticas, várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho para o feixe de elétrons atravessar. A lente objetiva, a abertura da lente objetiva e a abertura da seletiva de difração são componentes muito importantes do microscópio. As lentes projetoras produzem um feixe paralelo com intensidade suficiente para incidir na amostra. Após atravessarem a amostra, os elétrons saem com uma distribuição de intensidade e direção controladas pelas leis de difração do arranjo cristalino da amostra. Então, os elétrons atravessam a lente objetiva, formando a primeira imagem da distribuição angular dos feixes difratados. As outras lentes têm a função de aumentar a imagem para a observação (Williams e Carter, 1996).

A razão para utilização do feixe de elétrons é o seu comprimento de onda (0,0025 nm), que é inversamente proporcional a energia do feixe utilizado na amostra (200 kV, por exemplo). Desse modo é possível observar estruturas

muito pequenas e até em escalas atômicas. Porém, as lentes do microscópio podem possuir aberrações (astigmatismo, esférica, cromática, etc.) que diminuem a resolução da imagem.

Assim como na microscopia eletrônica de varredura, quando o feixe de elétrons incide na amostra, muitas interações podem acontecer. Essas interações podem ser aproveitadas, pois trazem importantes informações do material. Por isto, os microscópios eletrônico de transmissão, geralmente possui acoplados detectores especiais para coletar os diferentes sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com a amostra. A Figura 13 esquematiza alguns sinais provindos da interação, que compreendem elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios X, elétrons secundários, entre outros.

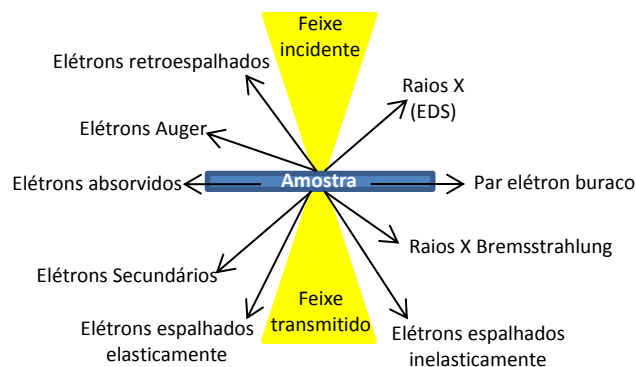


Figura 13 Sinais provindos da interação do feixe incidente de elétrons com a amostra.

É possível transformar o microscópio eletrônico de transmissão num difratômetro, apenas mudando a óptica do sistema, removendo a abertura da lente objetiva. A difração é uma importante interação do feixe de elétrons com a amostra e sua análise complementa a imagem obtida através do feixe transmitido. Quando o feixe de elétrons incide num sólido cristalino, ele sofre difração e, através das lentes constituintes do microscópio, é possível observar os pontos difratados. Todo ponto que é observado numa análise de TEM representa um ponto do espaço recíproco, que corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h,k,l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl)

do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente (Joy *et al.*, 1986). Desse modo, diferentes tipos de imagens de difração serão obtidos para materiais cristalinos, policristalinos e amorfos. Nos materiais cristalinos são observados pontos organizados, já nos materiais policristalinos, anéis são observados e nos materiais amorfos, visualizam-se anéis largos, correspondente a sombra de projeção da abertura da lente. A Figura 14 esquematiza esses tipos característicos de sinais de difração.

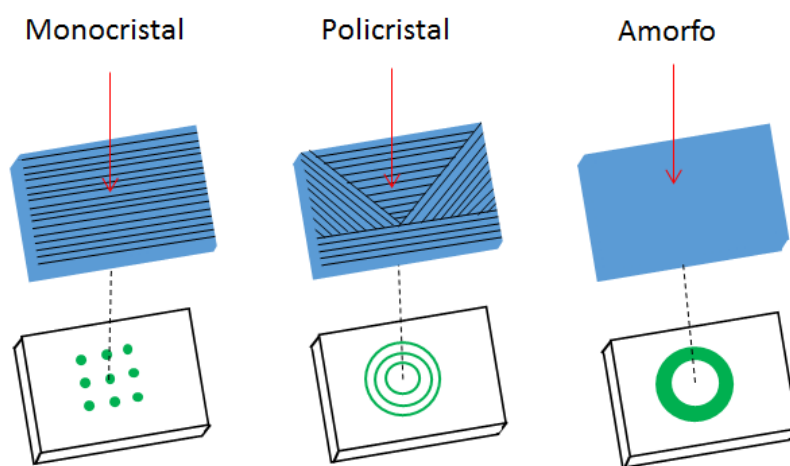


Figura 14 Representação esquemática dos sinais de difração gerados de acordo com a cristalinidade do material.

Outra importante análise no microscópio eletrônico de transmissão é a difração de elétrons por feixe convergente (CBED, em inglês, *convergente beam electron diffraction*). Esta técnica consiste em produzir um feixe de elétrons convergente e concentrá-lo em uma sonda fina na superfície da amostra. Quando se trabalha neste modo, o diâmetro dos pontos difratados aumenta, pois não se observa somente uma esfera de Ewald, mas duas. Isto facilita a visualização da primeira e segunda ordem de difração. A distância entre dois pontos é duas vezes o ângulo de Bragg. É possível observar em cada ponto uma estrutura, que é diferente para cada material. Essa estrutura fornece grandes informações do material como determinação de grupo espacial e pontual, espessura da amostra, medidas de parâmetro de rede muito precisa

e determinação de fator de estrutura. A grande vantagem de se trabalhar no modo de feixe convergente é a possibilidade de colocar o feixe apenas em um ponto da amostra (Hofer *et al.*, 1995; Williams e Carter, 1996; Channing, 2004).

3.7 Difração de elétrons energéticos por reflexão

A difração de elétrons energéticos por reflexão (RHEED, em inglês, reflection high energy electron diffraction) é uma técnica útil para caracterizar superfícies cristalinas durante o crescimento (Mahan, *et al.*, 1990; Braun 1999; Vickerman e Gilmore, 2008). Em uma deposição de epitaxia por feixe molecular (MBE), por exemplo, o RHEED torna possível acompanhar o que está acontecendo na superfície em tempo real.

Basicamente o sistema de RHEED consiste em uma fonte de elétrons e uma tela de detector luminescente (Barnham e Vvedensky, 2001). A fonte gera um feixe de elétrons que é colimado e focado na superfície da amostra em um pequeno ângulo (menor que 3°). O feixe de elétrons é difratado pelos átomos da superfície da amostra e pode interferir construtivamente formando padrões regulares em uma tela com detector. Cada material gera uma reconstrução diferente de acordo com a sua estrutura cristalina. Essa reconstrução revela propriedades dos parâmetros de rede da superfície da amostra e está relacionada com a esfera de Ewald. A interseção da esfera de Ewald com os pontos da rede recíproca representa a região onde a lei de Bragg é satisfeita, isto é, nesta esfera a interferência construtiva ocorre (Mahan, *et al.*, 1990).

Os pontos vistos na tela luminescente são pontos da esfera de Ewald que tocam na amostra e sofrem difração, formando uma interferência construtiva. Desse modo, é possível usar os padrões de RHEED para calcular a rede recíproca da amostra. Esse cálculo é mais confiável para materiais em forma de *bulk*. Para materiais com estrutura 3D, como nanofios, uma desordem devido a sensibilidade do RHEED pode acontecer porque somente as primeiras camadas contribuem para a difração no sistema de RHEED. A Figura 15 representa a esfera de Ewald. Ela tem raio $1/\lambda$ com origem O na rede recíproca, centrada no ponto A. O feixe de elétrons caminha ao longo do seguimento de reta IO. K_i representa o vetor incidente do feixe. K_d mostra o

feixe difratado e G representa a diferença entre o feixe incidente e o feixe difratado.

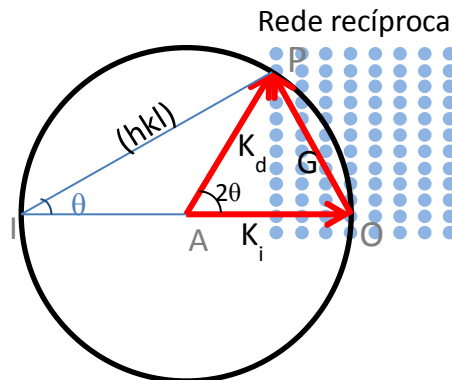


Figura 15 Representação da Esfera de Ewald.

O vetor G define a rede recíproca entre o fim dos vetores K_i e K_d . O vetor G pode ser útil para encontrar a distância entre os planos do cristal e podem ser calculados somente pela diferença entre o vetor incidente e o vetor difratado. O que é observado na tela é a interseção das linhas da rede recíproca com a esfera de Ewald.

As vezes a imagem formada na tela não consta de pontos perfeitos ou linhas. O feixe de elétrons incidente pode divergir e os elétrons podem ter uma faixa de energias, desse modo, o modelo da esfera de Ewald não é satisfeito perfeitamente. Além disso, perturbações no sistema podem ocorrer devido a ressonâncias e espalhamento múltiplos. Se a superfície da amostra é muito rugosa ou possui muitos defeitos, a imagem obtida por RHEED pode ser vista como uma superposição.

Com o sistema de RHEED é possível monitorar o crescimento dos filmes e nanofios. A intensidade dos pontos vistos na tela também revelam a cobertura de recobrimento da superfície durante o crescimento. As flutuações de sinal indicam a desorção ou recobrimento da superfície.

4. Nanoestruturas obtidas por MSE

Este capítulo se refere às nanoestruturas obtidas pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering. Serão apresentados os detalhes dos procedimentos experimentais, os resultados, a análise dos resultados e discussão a respeito dessas nanoestruturas.

4.1 Procedimentos experimentais

Neste tópico serão apresentados os procedimentos experimentais dos conjuntos de amostras preparados pela técnica de sputtering. Além disso, serão apresentados os procedimentos realizados para a preparação da caracterização das amostras, bem como os detalhes de cada equipamento usado. Para as amostras obtidas pela técnica de sputtering, as caracterizações usadas compreendem as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), difração de raios X (DRX) e fotoluminescência.

4.1.1 Sistema de deposição

O conjunto de amostras de GaN, obtidos pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering reativo, foi depositado pelo discente Carlos Guilherme Gonçalves de Azevedo, no Laboratório de Filmes Semicondutores da UNESP-Bauru (projetos FAPESP 2005/02249-0 e 2012/21147-7), coordenado pelo Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. O sistema fica situado em um compartimento isolado onde alguns cuidados básicos para evitar contaminação da superfície das amostras são adotados.

O sistema de deposições possui vedação tipo *conflat*, permitindo pressões residuais da ordem de 10^{-8} Torr. Entre os componentes do sistema pode-se destacar a câmara de deposições em aço inox, bomba mecânica, bomba turbo-molecular, controlador de pressão, controlador de fluxo de gases, gerador de rádio frequência, casador de impedância comercial, entre outros. Acoplado ao sistema há um analisador de gases residuais, um sistema de aquecimento de substratos, um braço mecânico e uma pré-câmara, que está

conectada a uma bomba mecânica de vácuo. Desse modo, os substratos podem ser inseridos câmara de deposições sem que esta seja exposta à atmosfera.

A Figura 16 mostra a foto do sistema de sputtering do Laboratório de Filmes Semicondutores utilizado nas deposições. A Figura 17 esquematiza o interior da câmara de deposições, que foi construída exclusivamente para o sistema. Ela possui geometria cilíndrica com diâmetro de 350 mm e porta-alvo de diâmetro de 100 mm.

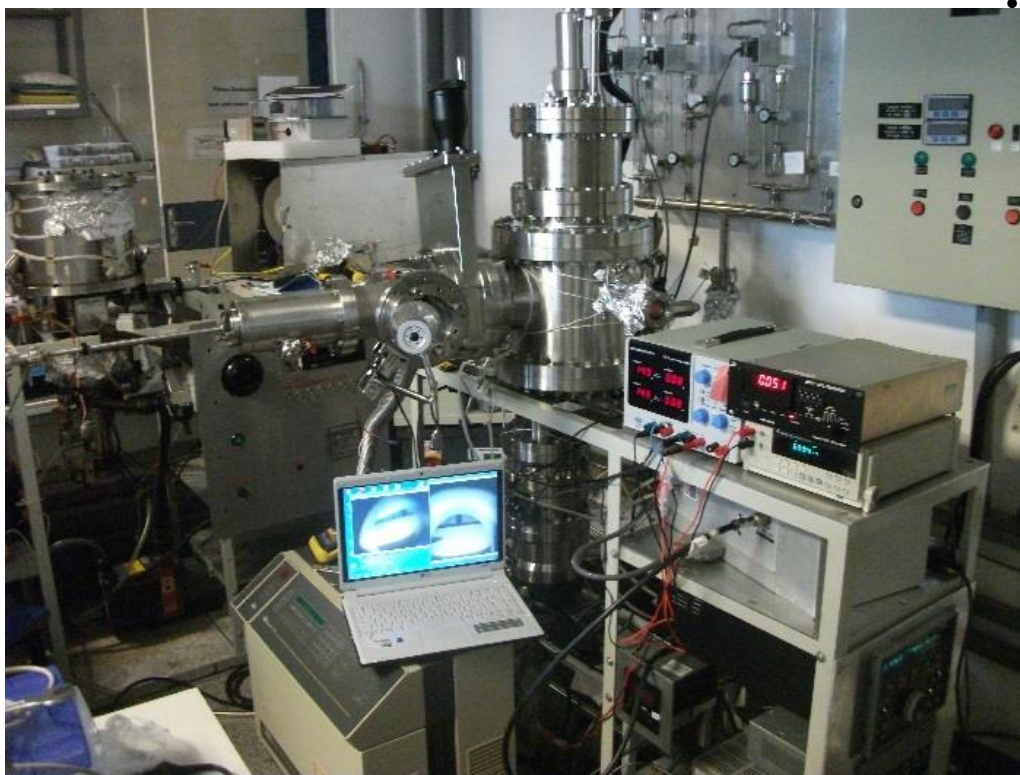


Figura 16 Foto do sistema de deposições do Laboratório de Filmes Semicondutores.

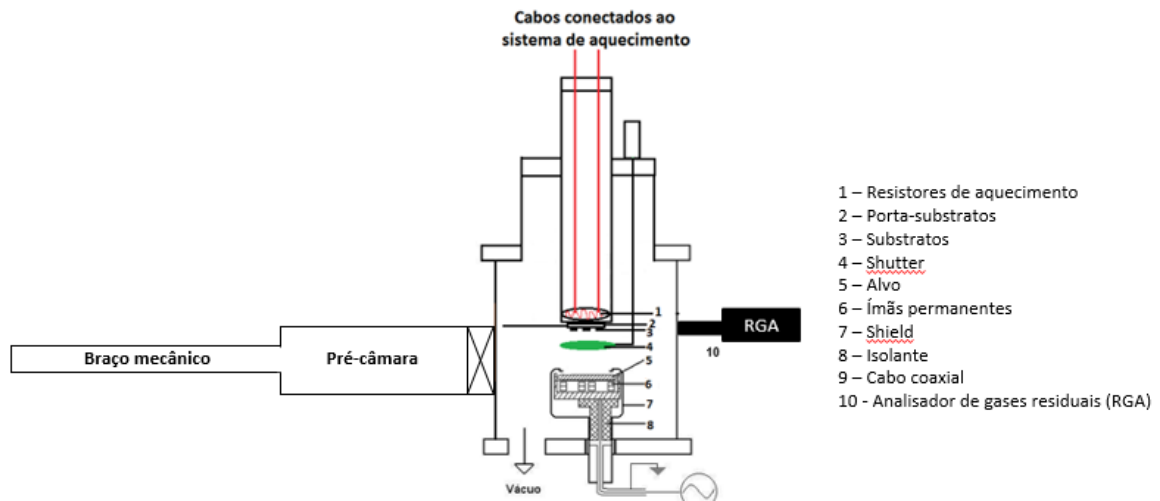


Figura 17 Esquematização do interior da câmara de deposições.

É importante ressaltar que o sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total da câmara e potência de radio-frequência. Além disso, é possível colocar no lugar do braço mecânico ou acoplado nele, uma *glove box*. *Glove box* esta, que é necessária quando é preciso colocar o Ga metálico no alvo. Todo procedimento de inserção do alvo de Ga é feito através da *glove box*, onde é possível fazer vácuo antes de adentrar os *droplets* de Ga dentro do sistema, diminuindo o risco de inserir impurezas dentro da câmara de deposições. O Ga metálico utilizado possui 99,99999% de pureza. Para o nitrogênio, foi utilizado gás de nitrogênio com 99,999% de pureza.

4.1.2 Procedimentos especiais de limpeza

Os substratos receberam uma limpeza especial antes de serem inseridos no sistema de epitaxia por magnetron sputtering, com o objetivo de aumentar ao máximo a pureza das amostras resultantes das deposições.

O procedimento de limpeza que antecede cada deposição foi realizado igualmente para os substratos utilizados de safira – eixo a (110) e silício (111). Eles foram colocados em um béquer com água deionizada e detergente especial para limpeza de substratos (EXTRAN MA 02 Neutro – Merck), em ultrassom, por cerca de dez minutos. Então, os substratos foram mergulhados em água deionizada por mais dez minutos. Este procedimento se repetiu duas

vezes. Após enxaguados, os substratos foram colocados novamente em ultrassom, porém em álcool isopropílico, da marca Impex, por mais dez minutos. O próximo passo foi imergir os substratos em acetona de alta pureza, da marca Merck, em um béquer com aquecimento e em ultrassom, por também dez minutos. Para finalizar, uma última imersão foi feita em álcool isopropílico de alta pureza – Merck, por novamente mais dez minutos e em ultrassom. Após estas lavagens, os substratos foram secos com jato de gás de Ar. Somente então, os substratos estavam prontos para serem fixados no porta-substratos. Algumas peças também eram retiradas e colocadas em cada deposição, como por exemplo, o porta-substratos, os parafusos e pinças para fixação. À estas peças o procedimento de limpeza foi o mesmo do que os substratos.

A Figura 18 mostra uma foto do porta-substratos com os substratos já limpos e fixos.



Figura 18 Porta substratos e os respectivos substratos utilizados nas deposições das nanoestruturas de GaN obtidas por epitaxia por magnetron sputtering.

Após todos os componentes estarem limpos, o conjunto de porta-substratos mais os substratos, eram inseridos na pré-câmara. A bomba mecânica acoplada à pré-câmara era ligada e o vácuo era feito nessa câmara. Com auxílio do braço mecânico, a válvula que liga a câmara de deposições e a pré-câmara era aberta e o porta-substratos era levado até seu devido lugar para o início das deposições.

O braço mecânico era retirado e no seu lugar uma *glove box* era inserida no sistema quando necessário colocar as pastilhas de gálio metálico. A Figura 19 mostra o sistema acoplado com a *glove box* e sem o braço mecânico. A razão para a troca é que com a *glove box* havia uma maior liberdade para manuseio das pastilhas de gálio até o alvo. As pastilhas de gálio metálico lacradas em sua embalagem original foram inseridas na *glove box* e então, vácuo era feito seguido de inserção de gás de argônio. Estas purgas foram repetidas de 3 a 5 vezes. Havia um controlador de umidade também dentro da *glove box*, que auxiliava o controle do ambiente. Somente após se certificar que o vácuo estava adequado e a umidade abaixo de 30%, as embalagens das pastilhas de gálio eram abertas e uma a uma, inserida até o alvo com auxílio de uma pinça de plástico. Cada pastilha era inserida com muito cuidado, e aos poucos (aproximadamente três pastilhas por dia) para que toda a superfície do alvo fosse recoberta com o gálio. O aquecimento do sistema era ligado e vagarosamente as pastilhas se liquefaziam. Ao se liquefazerm completamente, mais três ou quatro pastilhas eram colocadas, até que todo o volume do alvo fosse recoberto com gálio e não sobrasse nenhum lugar que não fosse preenchido.

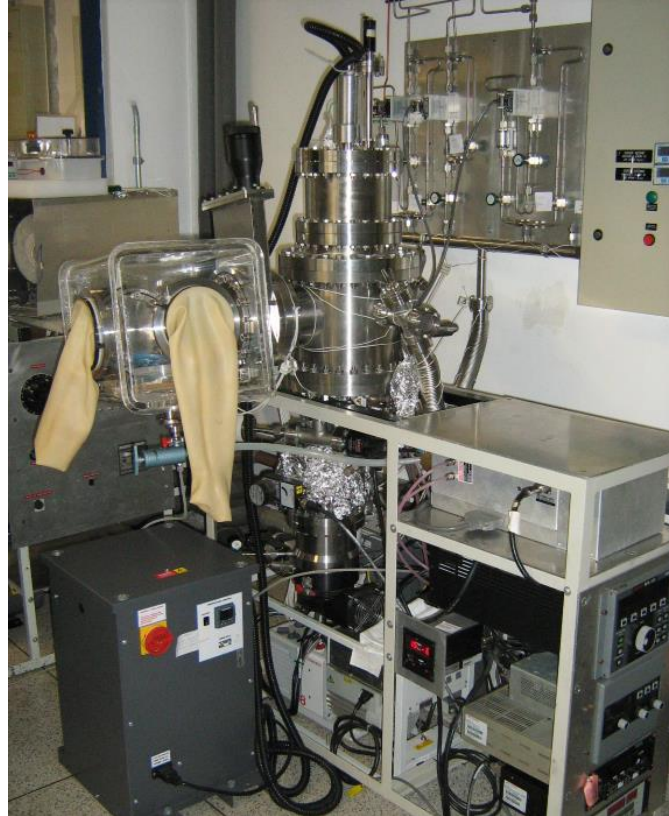


Figura 19 Sistema de sputtering com a glove box acoplada para inserção do gálio metálico no alvo.

4.1.3 Procedimentos de deposição

Os substratos utilizados foram de safira eixo a (110) e silício (111). Visando criar uma atmosfera rica em nitrogênio e diminuir o fluxo de gálio, anteparos de molibdênio foram utilizados no porta-substratos. Após os substratos receberem o procedimento de limpeza descrito na seção anterior e fixos no porta-substratos, o anteparo foi fixado em cima dos substratos. A Figura 20 **a)** ilustra o porta-substratos com um anteparo de molibdênio para melhor compreensão. O anteparo possui diferentes regiões, com diferente densidade de furos, onde cada região ficou acima de um substrato. Uma das regiões era aberta, sem furos, onde supostamente deveria crescer um filme comum de GaN. O anteparo funcionou como uma barreira para o fluxo de Ga. A Figura 20 **b)** mostra a foto do porta-substratos com os substratos logo após a deposição. Nos substratos de silício, é visível a olho nu que os orifícios do anteparam causaram uma diferença de espessura nas amostras, pela grande

diferença de coloração no substrato. Essas diferenças serão detalhadas posteriormente.

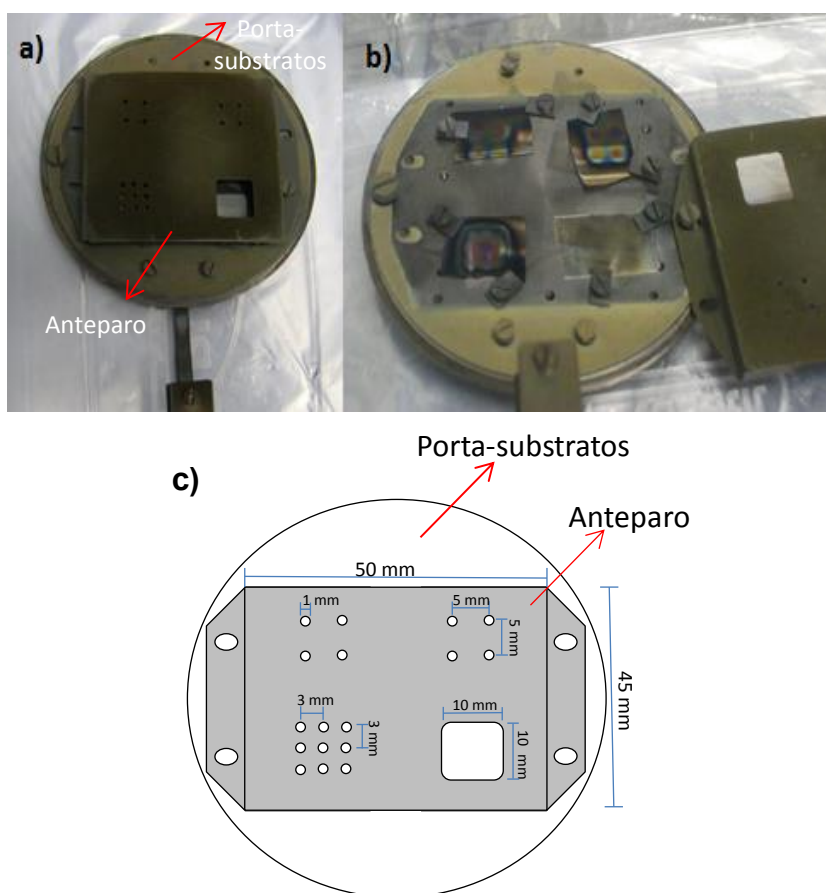


Figura 20 a) Porta-substratos com o anteparo de Mo. b) Amostras após a deposição com o anteparo. c) Esquema do anteparo de Mo com furos.

Antes do início de cada deposição um procedimento de aquecimento foi realizado para degasagem de moléculas de água aderidas nas paredes da câmara de deposição. Para a amostra NW08, por exemplo, o procedimento de aquecimento se deu da seguinte forma: aquecimento de substrato na temperatura de 120°C e aquecimento externo na temperatura de 85°C, por dez horas. Então, a temperatura de substrato foi elevada para 650°C por aproximadamente três horas. As fitas de aquecimento externo permaneceram na temperatura de 85°C no restante da deposição. Já a temperatura de substrato foi elevada um pouco mais, para 850°C. Somente então, é que a

temperatura de substrato é elevada a 810°C, que é a temperatura de deposição.

Como citado anteriormente, o sistema de epitaxia por magnetron sputtering do laboratório de filmes semicondutores possui um analisador de gases residuais (em inglês, *Residual Gas Analyser*, RGA) da marca Accu Quad, Kurt J. Lesker. Este analisador consiste num espectrômetro de massa que determina as pressões parciais dos gases contidos dentro da câmara de deposições. O espectro de RGA era feito antes e após cada deposição e apontava como maior contaminante a água, que tinha quantidade diminuída significativamente após o processo de aquecimento do sistema antes do início da deposição.

4.1.4 Parâmetros utilizados

A Tabela 3 lista os principais parâmetros de deposição do conjunto de amostras. Exceto o conjunto NW03, todas as amostras foram depositadas utilizando o anteparo de molibdênio com furos. Outros parâmetros não listados, mas que se mantiveram constante em todas as deposições foram a distancia alvo-substrato de 50mm, o diâmetro do alvo de 100 mm e a velocidade de bombeamento de 300 L/s. A alta temperatura de substrato, baixa pressão e fluxo de N₂ puro, foram condições escolhidas minuciosamente de modo a criar um ambiente propício para o crescimento de nanoestruturas de GaN.

Tabela 3 Parâmetros de deposição utilizados em cada conjunto de amostras.

Amostra	Temperatura de substrato (°C)	Pressão (Torr)	Fluxo N₂ (sccm)	Potência (W)	Tempo (horas)
NW02	810	0,015	20	40	16
NW03	810	0,015	20	40	16
NW04	811	0,015	20	40	16
NW05	700	0,015	20	40	16
NW06	780	0,015	20	40	4
NW07	870	0,015	20	40	16
NW08	810	0,075	20	40	16

4.1.5 Caracterização das amostras

As amostras obtidas foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e fotoluminescência. O detalhamento de cada equipamento utilizado será apresentado a seguir.

4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras obtidas pela técnica de sputtering foram caracterizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura no Instituto Paul Drude, Alemanha. O microscópio utilizado foi o microscópio CRESTEC CABL-9500. As medições foram realizadas pela doutoranda.

4.1.5.2 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas pelo Dr. Iuri Brandt, em um difratômetro Philips, modelo Xpert PRO MPD, com triplo difratômetro, com três eixos, eletrodo de Cu e feixe difratado com monocromador.

4.1.5.3 Fotoluminescência

As medidas foram realizadas pela Dr. Ângela M. O. Z. Márquez, no laboratório do grupo de propriedades ópticas do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas.

O aparato experimental utilizado nas medidas compõe de um laser de HeCd da Spectra Physics 2020, um criostato de hélio líquido modelo super VariTemp da Janis Research, controlador de temperatura com sensores de diodos e aquecedores programáveis da LakeShore modelo 805, monocromador de 50 cm Spex 1780 com grades de difração com 600 linhas/mm, blaze em 500 nm, entre outros.

4.2 Resultados, análise dos resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações das amostras depositadas pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering. Além disso, será feita uma análise dos resultados bem como uma discussão dos mesmos. As nanoestruturas de GaN foram obtidas em diferentes regiões da sombra geométrica do anteparo e as caracterizações foram realizadas nas diferentes regiões de modo que fosse possível a comparação entre ambas. As caracterizações realizadas foram a microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e fotoluminescência.

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias feitas pelo microscópio eletrônico de varredura apontaram a importância do tipo de substrato utilizado e do anteparo usado para diminuir o fluxo de Ga incidente na superfície do substrato. Essas duas variáveis determinaram a microestrutura de GaN obtida pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering.

Na Figura 21 pode-se observar a morfologia superficial da amostra NW03A, que foi depositada em substrato de silício sem a utilização do anteparo com furos no porta-substrato, ou seja, a amostra corresponde a um filme regular em condições semelhantes às outras amostras depositadas com o anteparo. É possível observar que o GaN que se formou no substrato possui uma estrutura compacta em toda região do substrato e não há “espaço vazio” entre os cristais de GaN, formando uma camada compacta ou filme. Os grãos facetados e coalescidos já foram observados anteriormente nas deposições de filmes de GaN com alta temperatura de substrato (Schiaber *et al.*, 2013).

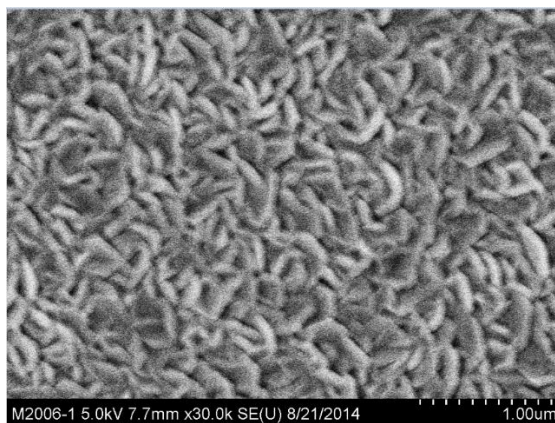


Figura 21 Micrografia da morfologia superficial da amostra NW03A (camada compacta).

Utilizando substrato de safira – plano a e o anteparo com furos, a estrutura do GaN é diferenciada. Na sombra geométrica do orifício da máscara de molibdênio nota-se grãos coalescidos e ao seu entorno, cristais de GaN não coalescidos são formados, como pode ser observado na Figura 22. Essas estruturas foram nomeadas de nanocristais, devido à similaridade das dimensões de altura e largura.

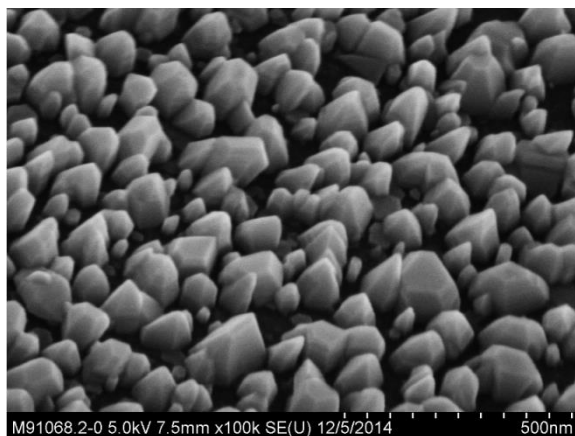


Figura 22 Cristais de GaN formados em substrato de safira-plano a.

Ao se utilizar um substrato de silício (111), com o mesmo anteparo de furos, o GaN formado possui três estruturas diferentes: camada compacta, nanocolunas e nanocristais. No centro da sombra geométrica do orifício do anteparo, uma camada compacta é formada, com diâmetro de

aproximadamente 1 mm. Afastando-se um raio de 1 mm desta região, os cristais de GaN formados se apresentam alongados e não coalescidos. Estas estruturas foram nomeadas de nanocolunas. Afastando-se mais 1 mm do centro da sombra geométrica do furo, foram observados nanocristais, assim como na amostra em substrato de safira, mostrada na Figura 22. A Figura 23 mostra em a) uma *plane view* e em b) uma micrografia tipo *cross section* da região onde nanocolunas de GaN foram formadas e a Figura 24 em a) mostra a foto da amostra NW08 após a deposição e um esquema para ilustrar as regiões com diferente crescimento de estruturas de GaN. Na Figura 24 b) observam-se as micrografias das diferentes regiões ao redor da sombra geométrica do anteparo.

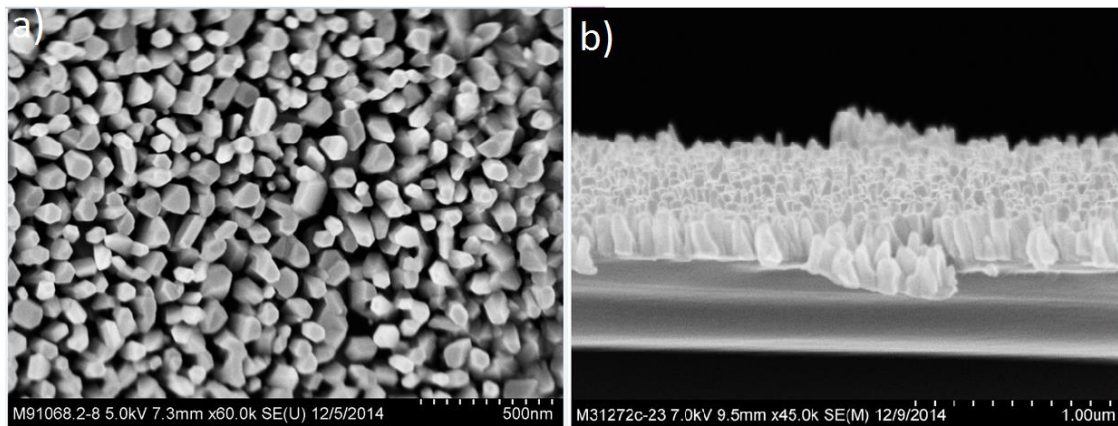


Figura 23 Nanocolunas de GaN em substrato de Si (111). Em **a)** analisa-se a imagem do topo das nanocolunas e em **b)** a incidência oblíqua das mesmas.

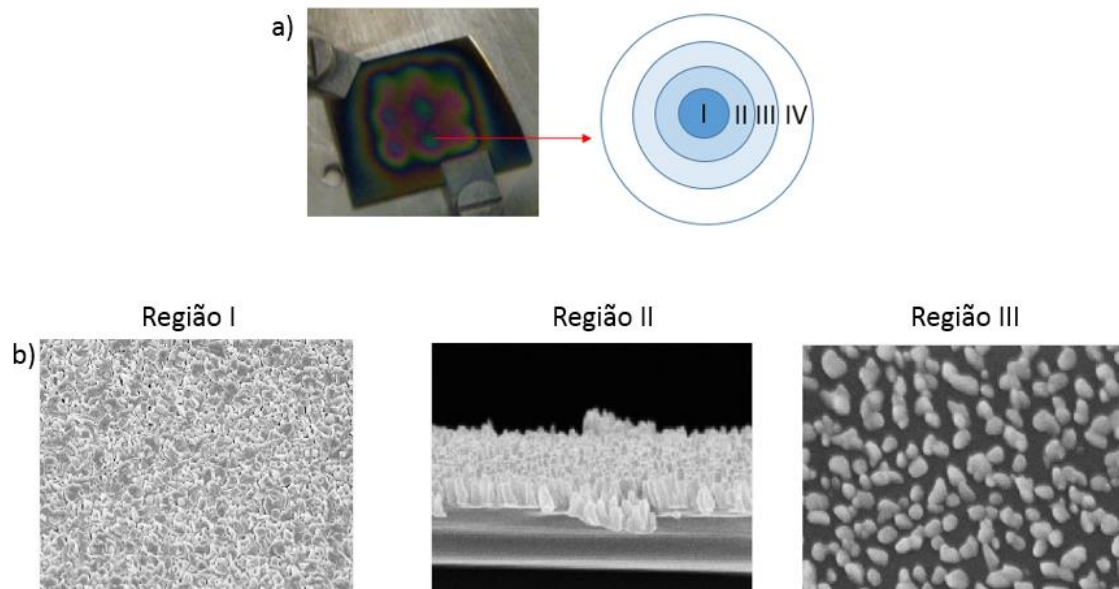


Figura 24 a) Foto da amostra após a deposição em substrato de Si e um esquema de suas respectivas regiões. **b)** Micrografias das diferentes estruturas formadas ao redor da sombra geométrica do anteparo.

A amostra NW08c, mostrada na Figura 23, se destacou dentre os demais conjuntos de amostras devido a singularidade do aparecimento das nanocolunas. Portanto, as demais técnicas de caracterizações serão enfatizadas para esta amostra e para a amostra NW03A, que constitui um filme de GaN obtido sob as mesmas condições de deposições, depositada sem a utilização do anteparo. Dessa forma será possível comparar a qualidade estrutural das nanocolunas e de um filme regular obtido pela técnica de sputtering.

Para entender as diferentes formações de estruturas (camada compacta, filme e nanocristais) no mesmo substrato, é preciso analisar cuidadosamente a geometria entre o alvo de gálio, o anteparo com furos e o substrato. A Figura 25 esquematiza essa região e projeta a sombra geométrica que o anteparo com furos faz no substrato. As projeções geométricas do fluxo de átomos incidentes foram feitas a partir das trilhas de corrosão do alvo de gálio, pois é nessa região que se encontra o campo magnético que faz o *Sputtering Yield* (Smith, 1995) maior do que nas demais regiões. É importante ressaltar que as projeções geométricas foram feitas considerando que a trajetória de um átomo de gálio não sofre grandes desvios de trajetória uma vez que sua massa

atômica ($69,723 \text{ u} \pm 0,001 \text{ u}$) é muito maior que a massa atômica do nitrogênio ($14,0067 \text{ u} \pm 0,0001 \text{ u}$).

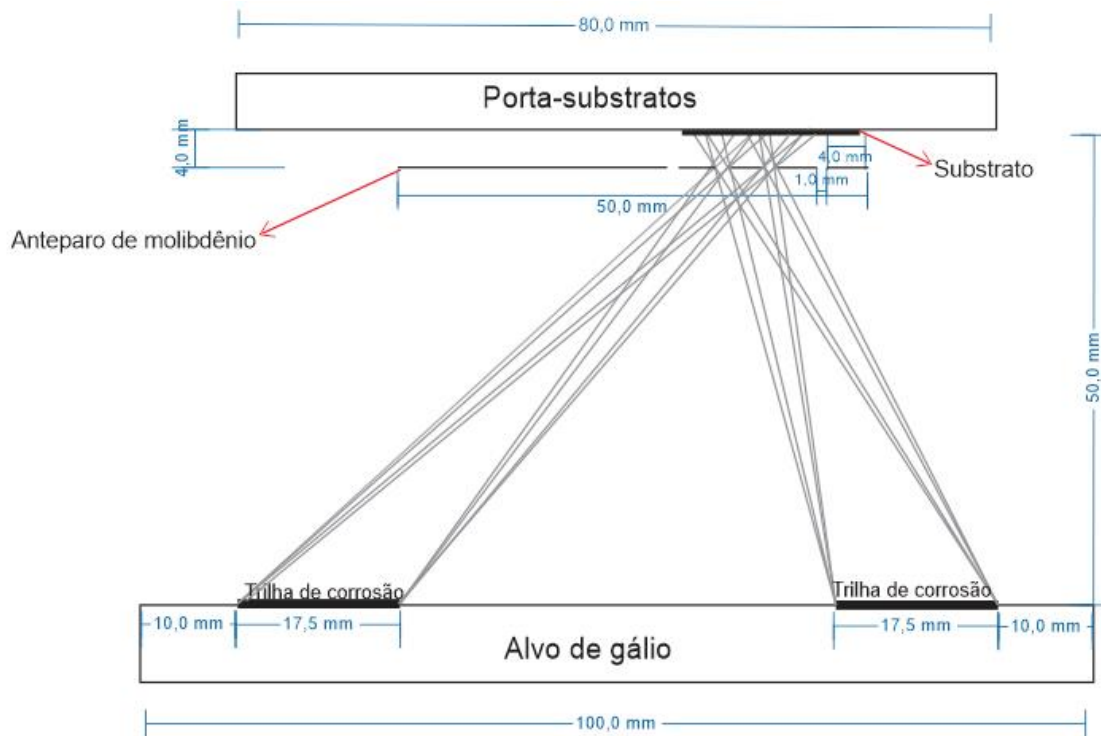


Figura 25 Projeção geométrica entre o alvo e o porta substratos pelas trilhas de corrosão do gálio.

Para melhor entendimento da formação das diferentes nanoestruturas é necessário visualizar com maiores detalhes a região entre o anteparo de Mo e o substrato, além do livre caminho médio do átomo de Ga. Nas condições de deposição descritas na Tabela 3, para a amostra NW08, onde a pressão de deposição foi de 0,075 Torr e a temperatura de substrato de 810°C, o livre caminho médio (l) do átomo de Ga pode ser calculado através da equação:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2\pi a^2 n}} \quad (4)$$

onde a é o valor do diâmetro do átomo de Ga ($2,44 \text{ \AA}$) e n pode ser extraído através da equação dos gases ideais (Smith, 1995). Desse modo, obtém-se a estimativa do valor do livre caminho médio de aproximadamente 5,6 mm para o

átomo de Ga durante esta deposição. A Figura 26 esquematiza a região compreendida entre o substrato e o anteparo de Mo. O esquema considera como fonte de emissão de átomos de Ga do plasma apenas os átomos que estão distante do substrato com o mesmo valor de seu livre caminho médio (aproximadamente 5 mm) .

A região I é a região onde o fluxo molecular atravessa facilmente o orifício, atingindo o substrato num ângulo próximo de zero grau e o caminho necessário para chegar ao substrato é o valor de seu livre caminho médio, portanto, os átomos atravessam essa região e incidem no substrato em maior quantidade do que as demais regiões. Portanto, a taxa de crescimento nessa região é maior que nas demais e um filme de GaN é formado.

A região II é o local onde as nanocolunas foram formadas com altura de aproximadamente 220 nm. Nesta região, o fluxo de átomos e moléculas incidentes é menor, o que causa o crescimento de colunas separadas e não filme compacto, como na região I. Além disso, a distância que um átomo de Ga necessita caminhar para chegar até o substrato é maior que seu comprimento de difusão, reforçando a ideia de que menos átomos chegarão nessa região.

Na região III, o fluxo de deposição não foi suficiente para formar as estruturas alongadas observadas na região II, então, os núcleos cristalinos se formaram, porém não se desenvolveram devido ao baixo fluxo de Ga incidente. Dessa forma, nanocristais, com dimensões de aproximadamente 90 nm de altura, foram formados. Nesta região, os átomos de Ga incidentes precisam “viajar” um caminho maior que na região II, conseqüentemente, menos átomos conseguem ser incorporados nas estruturas em formação.

A última região, IV, é uma região onde não houve crescimento de nenhuma estrutura de GaN, devido ao baixo valor de fluxo incidente. Esta é a projeção limite de incidência do fluxo molecular no substrato, ao se utilizar esse tipo de anteparo com furos, considerando apenas a distancia do livre caminho médio do átomo de Ga entre o substrato e a fonte de emissão de átomos de Ga no plasma.

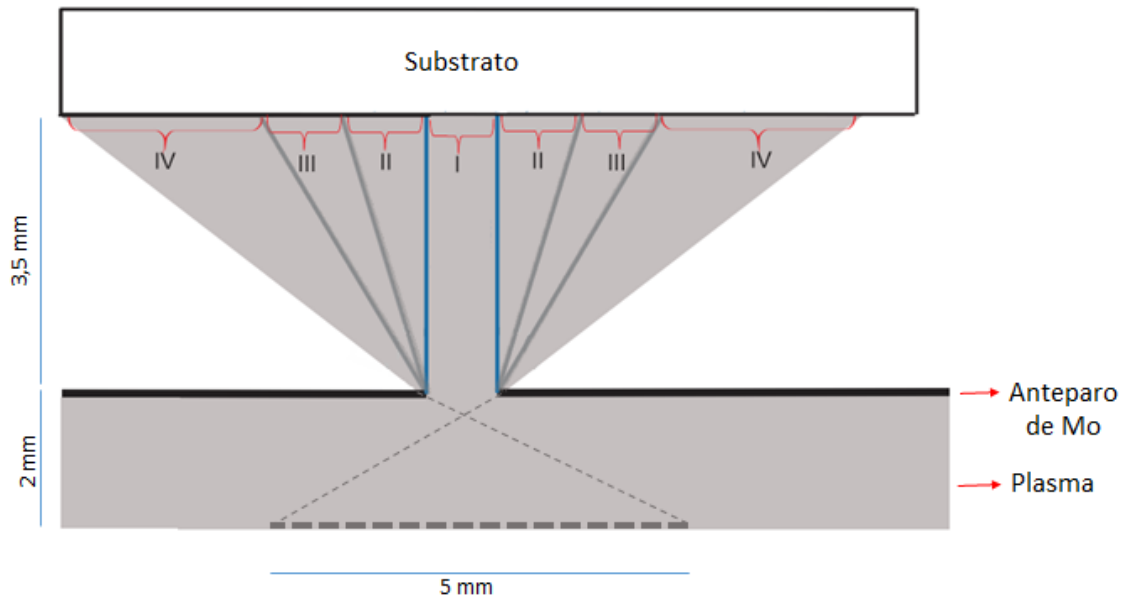


Figura 26 Região entre o anteparo com orifícios e o substrato. As regiões com morfologias diferentes recebem diferentes fluxos incidentes de gálio.

Como mencionado anteriormente, espera-se que o fluxo de deposição de átomos de Ga seja diferente em cada região. É possível estimar o fluxo incidente de deposição (J) em cada uma das regiões através da equação:

$$J = \frac{dh}{dt} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \quad (5)$$

onde $\frac{dh}{dt}$ representa a taxa de crescimento, ρ a densidade do GaN, N_A o número de Avogadro e M a massa molecular. É importante ressaltar que a densidade do GaN não foi considerada variável para as regiões das nanocolunas e dos nanocristais, entretanto o cálculo do fluxo incidente pode aprimorar o fundamento da diferenciação dos fluxos nas regiões I, II e III.

A Figura 27 relaciona os valores obtidos para fluxo J , calculados pela equação 5 a partir da espessura das nanoestruturas, nas diferentes regiões de crescimento com o ângulo de incidência de cada região.

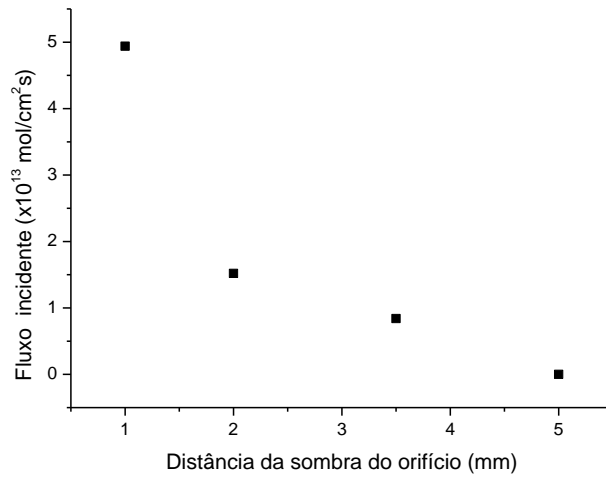


Figura 27 Estimativa da relação entre o fluxo incidente no substrato e a distancia do centro do orifício do anteparo. Quanto mais próximo do centro do orifício do anteparo, maior a quantidade de fluxo incidente no substrato.

Nota-se que o fluxo de átomos e moléculas incidentes no centro do furo é maior e decai conforme se afasta do orifício do anteparo de molibdênio. Portanto, o fluxo incidente determina o tipo de estrutura de GaN que é formada no substrato. Para atribuir mais fundamento nessa suposição, pode-se fazer uma analogia com a técnica de MBE analisando a pressão (p_{BEP}) de feixe equivalente (BEP, em inglês, *Beam Equivalent Pressure*), através da seguinte fórmula:

$$p_{BEP} = \frac{J\sqrt{2\pi MRT}}{N_A} \quad (6)$$

onde J é o valor já obtido para as diferentes regiões, N_A o número de Avogadro, M a massa molecular, R a constante universal dos gases e T a temperatura de crescimento. Desse modo, foi possível obter os valores de pressão BEP, mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Pressões equivalentes nas diferentes regiões da sombra geométrica do anteparo no substrato.

Região	Pressão BEP (Torr)
I	$4,24 \cdot 10^{-7}$
II	$1,31 \cdot 10^{-7}$
III	$5,87 \cdot 10^{-8}$

O único valor que é bastante próximo da pressão BEP utilizada para a deposição de nanofios no sistema de MBE ($1,61 \cdot 10^{-7}$ Torr) é o valor da região II.

Juntamente com as estimativas de fluxo incidente e pressão equivalente é possível relacionar o crescimento das nanoestruturas de GaN com os modelos de crescimento. Os resultados indicam que é provável que o modelo de capilaridade Volmer-Weber seja predominante nas nanoestruturas de GaN formadas ao redor da sombra geométrica do anteparo. A região em que o fluxo incidente foi maior, região I, as ilhas se formaram e coalescem devido à alta quantidade de gálio incidente. Na região II, o fluxo de gálio incidente foi suficiente para que as ilhas se formassem e sofressem uma transformação para uma estrutura colunar alongada. Observaram-se ilhas não coalescidas na região III, onde nanocristais de GaN se formaram. Na região IV, o fluxo incidente de Ga não foi suficiente para a formação de núcleos estáveis, portanto, não houve crescimento.

4.2.2 Difração de raios X

Medidas de difração de raios X foram realizadas de modo a analisar a cristalinidade das nanocolunas e filmes obtidos pela técnica de sputtering reativo. A Figura 28 mostra o difratograma da amostra depositada sem o anteparo de furos, o filme de GaN. Em **a)** pode-se observar o difratograma na geometria Bragg Brentano e em **b)** na geometria rasante. Ambos difratogramas apontam picos referentes somente do GaN, segundo o padrão de difração P6₃mc.

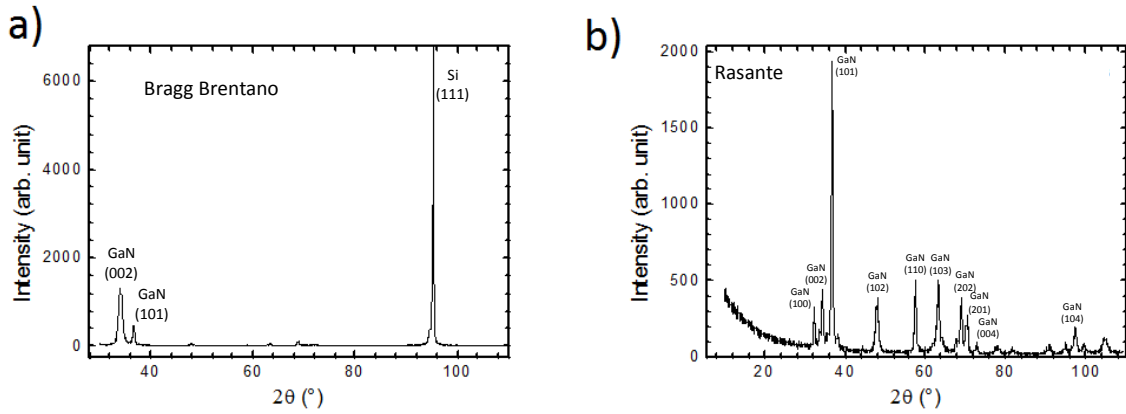


Figura 28 Difratomogramas de raios X para a amostra depositada sem anteparo. Em **a)** mostra o difratograma na geometria Bragg Brentano e em **b)** na geometria rasante.

A Figura 29 mostra os difratogramas, também nas geometrias Bragg Brentano **a)** e rasante **b)**, porém da amostra com estruturas de nanocolunas.

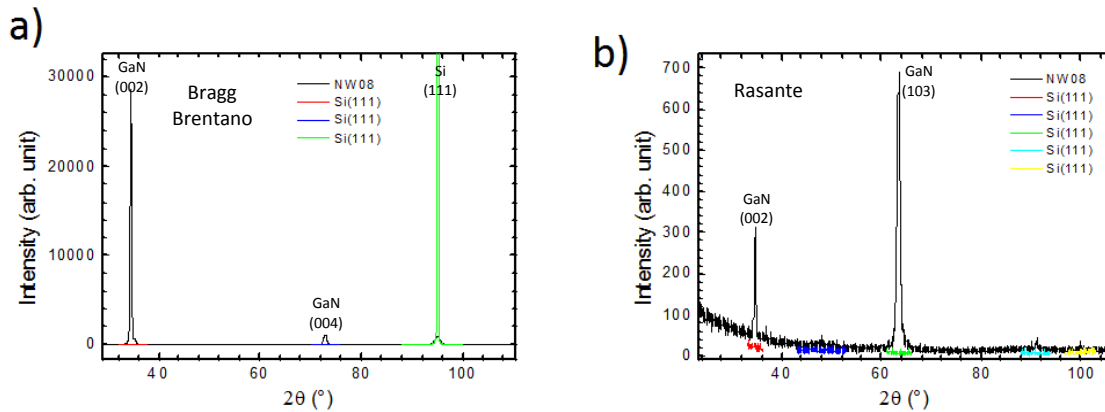


Figura 29 Difratomogramas na geometria Bragg Brentano, em **a)** e na geometria rasante em **b)** da amostra com estrutura de colunas.

Tabela 5 Ângulo de difração, intensidade difratada e índices de Muller da difração padrão de pó de GaN do arquivo JCPDS de número 898624.

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

Observa-se pela Figura 28 e pela Figura 29 que os difratogramas de raios X apresentaram picos correspondentes à estrutura wurtzita do GaN (P6₃mc). Em particular, os picos são associados aos planos (002) e (101) do GaN com estrutura wurtzita (JCPDS 898624). A Tabela lista planos do GaN, estrutura wurtzita, JCPDS 898624. Nota-se que a amostra NW03A apresenta os picos referente aos planos (002) e (101), evidenciando certa policristalinidade do filme. Já para as nanocolunas produzidas por sputtering, observa-se somente o pico em 34,56°, referente aos planos (002), o que pode dar a ideia de que a maioria das colunas crescem com o eixo [002] perpendicular ao plano do substrato. Entretanto, na incidência rasante também se observa o pico, indicando que algumas colunas podem estar com certa inclinação. Além disso, há nos difratogramas o sinal referente ao substrato de Si. Picos característicos de outras fases ou outros materiais não foram observados.

4.2.3 Fotoluminescência

A Figura 30 mostra a medida de fotoluminescência da amostra com estrutura colunar e o filme depositado sem o anteparo, ambas depositadas em substrato de silício.

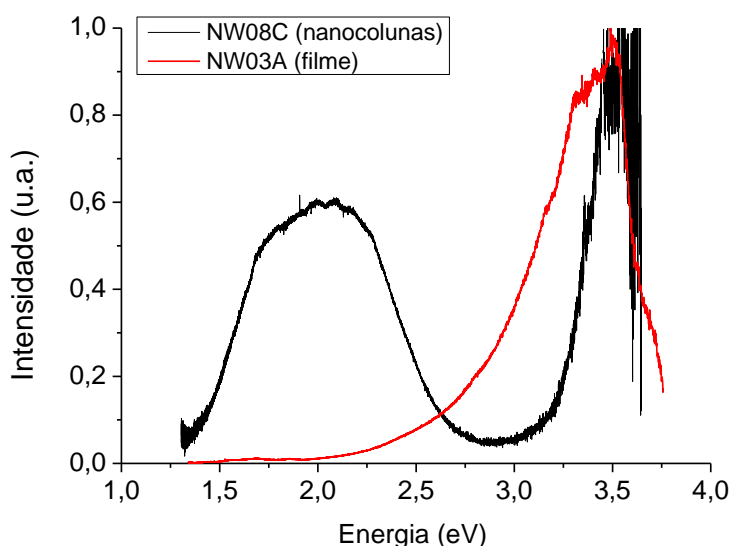


Figura 30 Espectro de fotoluminescência obtidos a 8 K para amostra de NW03, filme compacto de GaN e NW08 região com estrutura de nanocolunas. O espectro foi normalizado, e sua forma foi corrigida pela função resposta do sistema de medidas do Grupo de Óptica do IFGW Unicamp.

Observa-se que o espectro da amostra com estrutura de filme difere da amostra com estrutura de nanocolunas. Os dois espectros apresentam uma banda em alta energia, em aproximadamente 3,5 eV. Porém, no espectro referente à amostra com estrutura de nanocolunas há uma banda larga em baixa energia, com intensidade máxima em 2,0 eV.

Para a amostra NW03, com estrutura de filme, a banda de emissão está compreendida entre 3,3 e 3,5 eV. Segundo Reshchiov e Morkoç (2006), esta é uma região do espectro do GaN que pode aparecer no GaN dopado com Zn, Be ou Mg. Porém, a hipótese de contaminação das amostras com estes elementos químicos pode ser descartada, uma vez que no sistema de sputtering no qual as amostras foram depositadas, não foram utilizados tais

elementos em deposições anteriores. Esta também é uma região onde aparecem linhas do GaN não dopado. A **Figura 31** mostra a região de maior intensidade de fotoluminescência do filme (NW03) em detalhe.

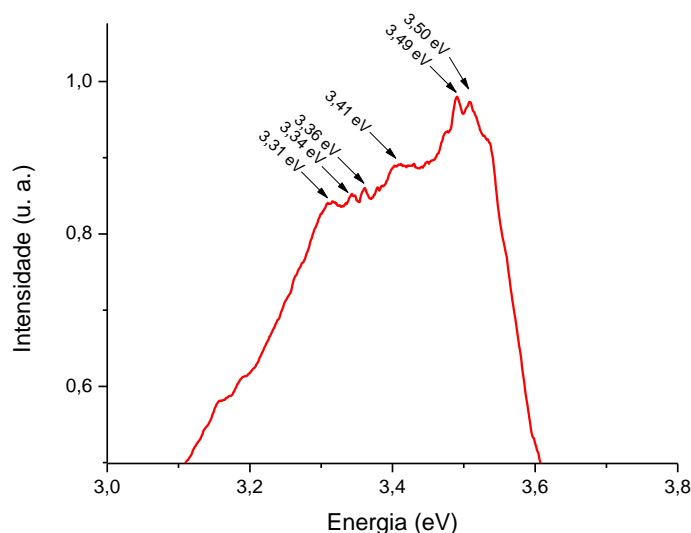


Figura 31 Região entre 3,31 e 3,6 eV da amostra NW03 com estrutura de filme. Nota-se que picos menores são encontrados nesta região.

Na Figura 31 observam-se picos na região entre 3,3 e 3,5 eV. Os picos estão destacados e serão analisados a seguir. Os picos referentes às energias de 3,41 eV, 3,36 eV, 3,34 eV e 3,31 eV são nomeados Y_2 , Y_4 , Y_5 e Y_6 respectivamente (Reshchikov *et al.*, 2006). Estas linhas são pertencentes ao conjunto de linhas Y_i e não é comum encontrá-las no GaN (Reshchikov *et al.*, 2003). A linha Y_2 geralmente aparece no GaN com superfície N-polar, rugosa, com alta densidade de inversão de domínio e defeitos estruturais. Portanto, linha Y_2 é atribuída a éxcitons ligados aos defeitos estruturais superficiais (Visconti *et al.*, 2001; Reshchikov e Morkoc, 2006). A linha Y_4 , em 3,36 eV, é associada a defeitos estruturais de empilhamento. Seu aparecimento se deve a um éxciton ligado a esses defeitos estruturais. A linha Y_5 também é uma linha que pode ser atribuída a um éxciton ligado a um defeito estrutural, porém o defeito estrutural é não identificado (Reshchikov *et al.*, 2003; Reshchikov *et al.*, 2006). Por fim, a linha Y_6 , também está relacionada com defeitos estruturais

superficiais, uma vez que nunca foi encontrada em GaN com superfícies livre de rugosidade (Reshchikov e Morkoc, 2006).

De maneira geral, o conjunto de linhas Y_i está associado a defeitos estruturais superficiais no GaN. A micrografia obtida pela microscopia eletrônica de varredura mostrou que a superfície da amostra NW03A não é uma superfície totalmente lisa e possui certa rugosidade, portanto é plausível a ocorrência das linhas Y_i .

Os picos em 3,49 e 3,50 eV correspondem a transições de éxciton de doador ligado e podem estar relacionados a defeitos estruturais e superficiais (Dingle *et al.*, 1971; Suresh *et al.*, 2010). Portanto, a análise da banda entre 3,3 e 3,5 eV revelou que as principais causas do aparecimento dos picos são os defeitos estruturais superficiais.

Na amostra NW08, a medida de fotoluminescência foi cuidadosamente realizada na região onde havia as estruturas de nanocolunas. O espectro possui uma banda larga entre 1,5 e 2,5 eV que compreende a região da luminescência vermelha (1,8 a 2,0 eV) e amarela (2,2 eV) do GaN. As vezes, a banda vermelha aparece no GaN não dopado juntamente com a banda amarela, assim como observado no caso das nanocolunas. A Figura 32, extraída de Reshchikov e Morkoç (2006) apresenta alguns exemplos de amostras de GaN não dopado com a mesma característica da banda observada nas nanocolunas. A contribuição de todos os defeitos relacionados a esta banda varia de amostra para amostra e, portanto, não se pode atribuir um único defeito para o surgimento de tal banda. Pankove *et. al* (Pankove e Hutchby, 1976) atribuiu 35 razões que podem resultar numa luminescência amarela, portanto é impossível relacionar a banda amarela a um único defeito no GaN. Entre os principais defeitos podem-se citar N intersticial, vacância de Ga, impurezas tais como C, defeitos estruturais e defeitos pontuais em geral.

A medida de fotoluminescência das nanocolunas também apresentou uma banda mais ruidosa que se inicia em 3,38 eV. Esta banda pode estar relacionada a emissões banda-banda e excitônicas (Reshchikov e Morkoc, 2006), porém não é possível fazer tal afirmação devido à ruído.

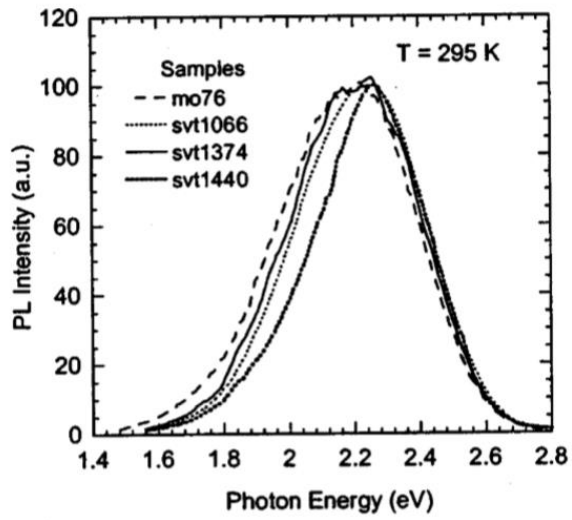


Figura 32 Exemplos de luminescência amarela e vermelha no espectro de amostras de GaN não dopadas. Extraído de Reischov e Morkoç (2006).

5. Nanoestruturas por MBE

Este capítulo se refere às nanoestruturas obtidas pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Serão apresentados os detalhes dos procedimentos experimentais, os resultados, a análise dos resultados e discussão a respeito dessas nanoestruturas.

5.1 Procedimentos experimentais

Neste tópico serão apresentados os procedimentos experimentais das amostras preparadas pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Serão apresentados os procedimentos realizados para a preparação da caracterização das amostras, bem como os detalhes de cada equipamento usado. O conjunto de amostras foi caracterizado pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X (DRX), ataque químico e fotoluminescência.

5.1.1 Sistema de deposição

Os nanofios de GaN foram obtidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular. Essas amostras foram depositadas pela doutoranda durante seu estágio BEPE FAPESP (PROCESSO 2013/25625-3) no Instituto Paul Drude, em Berlim – Alemanha. O sistema de MBE utilizado pode ser visualizado na Figura 33.

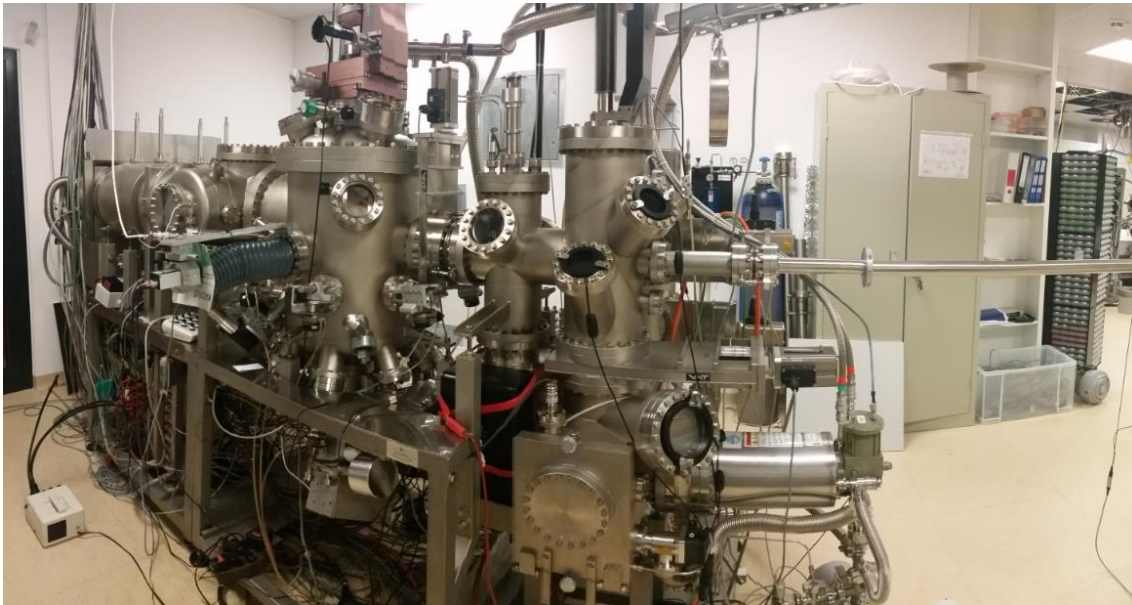


Figura 33 Sistema de deposições de epitaxia por feixe molecular do Instituto Paul Drude, em Berlim – Alemanha.

O sistema possui quatro pré-câmaras acopladas, além da câmara principal de deposições. A primeira pré-câmara consiste na câmara de introdução das amostras. Esta possui uma bomba mecânica e um sistema de aquecimento para desorção de água dos substratos e porta-substratos que ficaram expostos à atmosfera. Depois de feito o processo de desorção de água e o vácuo da câmara de deposições atingir um valor de aproximadamente 10^{-6} Torr, o porta-amostras com os substratos podem ser levados até a segunda pré-câmara. Nesta segunda pré-câmara, é possível escolher o substrato que será utilizado, através de um braço mecânico. A terceira pré-câmara é opcional e constitui numa câmara de deposição de sputtering com alvo de Ti. Nesta câmara é possível realizar o recobrimento de Ti na parte traseira do substrato a ser utilizado na deposição dos nanofios. Esse revestimento é útil para uniformização da temperatura durante a deposição. Feito o revestimento com Ti, a substrato segue para a quarta câmara de deposições. Nesta câmara é possível observar como o substrato se encontra além de ser possível fazer mais um processo de aquecimento para dessorção de água. Finalmente, o substrato pode ser transferido para a câmara de deposições.

Na câmara de deposições há uma fonte de nitrogênio, duas células de Knudsen de Ga, uma de Si e outra de Mg. Estes foram os elementos que se

encontraram disponíveis para obtenção de filmes e nanofios quando se foram realizadas as deposições. Uma bomba iônica é responsável pelo vácuo feito na câmara de deposições, podendo atingir valores de até $7,5 \cdot 10^{-11}$ Torr.

Antes de iniciar cada deposição, uma calibração de fluxos era realizada para quantificar a pressão equivalente das células em respeito a temperatura. Um medidor iônico era colocado logo abaixo do substrato e o fluxo de cada célula era checado. Se necessário a temperatura de substrato era modificada de modo atingir o valor de fluxo desejado.

5.1.2 Procedimentos de deposição

O substrato utilizado foi de safira (Al_2O_3), da marca KYMA, com camada buffer de GaN (polaridade Ga) em todas as amostras. A primeira camada depositada foi uma camada de GaN por 12 minutos. A taxa de crescimento da célula de Ga nessa primeira etapa foi de 9.4 nm/min, já para a célula de nitrogênio foi de 7.8 nm/min. A temperatura de substrato foi de 815°C, medida com um par termoeletrico colocado no aquecedor do substrato. A segunda camada da amostra consiste em uma camada de Si. Neste caso, somente o *shutter* de Si foi aberto e a temperatura de substrato fixa em 940°C. É importante lembrar que a fonte de N foi desligada neste momento. O tempo de deposição dessa camada foi diferente em cada amostra numa faixa de zero a 120 minutos. O próximo passo consiste na nitretação da superfície revestida com Si. Então, o plasma é ligado novamente e o *shutter* de N é aberto por 2 minutos antes de iniciar o crescimento dos nanofios. Finalmente, o crescimento dos nanofios se inicia com a abertura do *shutter* de Ga. Os parâmetros utilizados para este último passo foram: taxa de crescimento de Ga de 4,5 nm/min, taxa de crescimento de N 7,8 nm/min, a temperatura de substrato de 940°C e o tempo de deposição de 180 minutos. A pressão durante as deposições foi de aproximadamente $2,18 \cdot 10^{-5}$ Torr e a fonte de plasma trabalhou numa potência de 500 W. A Figura 34 esquematiza a estrutura das amostras e a Tabela 6 lista os principais parâmetros de deposição.

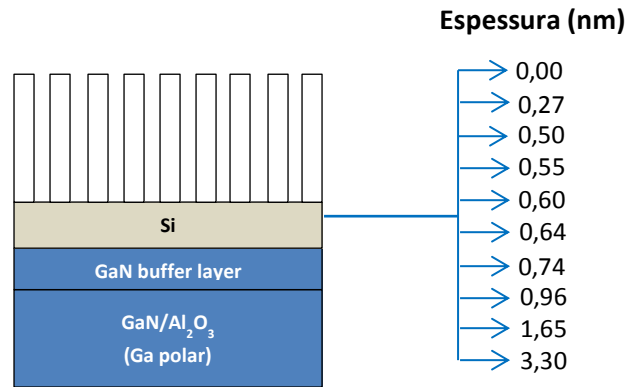


Figura 34: Esquemática da estrutura das amostras. A camada de Si foi depositada com diferentes quantidades para checar a sua influência no crescimento dos nanofios.

Tabela 6 Principais parâmetros de deposição utilizados nos nanofios de GaN por MBE. O valor de taxa de crescimento se refere à taxa equivalente de crescimento em uma amostra padrão.

Camada	Temperatura de substrato (°C)	Taxa de crescimento de Ga (nm/min)	Taxa de crescimento de N (nm/min)	Tempo de deposição (minutos)
Buffer GaN	815	9,4	7,8	12
Si	940	-	-	0 a 120
Nanofios	940	4,5	7,8	180

Dessa forma, foram obtidas um total de dez amostras, todas com mesmos parâmetros de deposição, modificando somente o tempo de deposição da camada de Si, que variou de zero a 120 minutos. A Tabela 7 lista o nome das amostras, seus respectivos tempos de deposição e a espessura da camada de Si de cada amostra.

Tabela 7 Nome das amostras e seus respectivos tempos de deposição da camada de Si.

Nome da amostra	Tempo de deposição da camada de Si (minutos)	Espessura (nm)
M91056	0	0
M91051	10	0,27
M91058	18	0,50
M91070	20	0,55
M91075	21,5	0,60
M91066	23,5	0,64
M91064	27	0,74
M91055	35	0,96
M91049	60	1,65
M91038	120	3,30

5.1.3 RHEED

Também acoplado à câmara de deposições há um sistema de RHEED (em inglês, *reflection high energy electron diffraction*) com feixe de elétrons de 20 keV. O RHEED ficava ativado a todo momento, desde antes até depois do término de cada deposição. Desse modo, foi possível acompanhar o crescimento *in situ* e analisar cada camada crescida nas amostras.

A Figura 35 mostra as imagens do visor do RHEED de cada passo do crescimento. Se observam linhas no momento em que somente o substrato, neste caso GaN, está sob a incidência do laser do RHEED. Após crescer uma camada buffer, ainda se observam linhas, porém, com menor intensidade. A menor intensidade é um indício de que algum material foi depositado na superfície. Ao abrir o shutter da célula de Si, a reconstrução de RHEED muda imediatamente e as linhas desaparecem, dando lugar a grandes pontos. Fechando o shutter de Si e abrindo o shutter de Ga e N, os nanofios são formados e os pontos observados no RHEED se tornam alinhados devido a diferente morfologia dos nanofios.

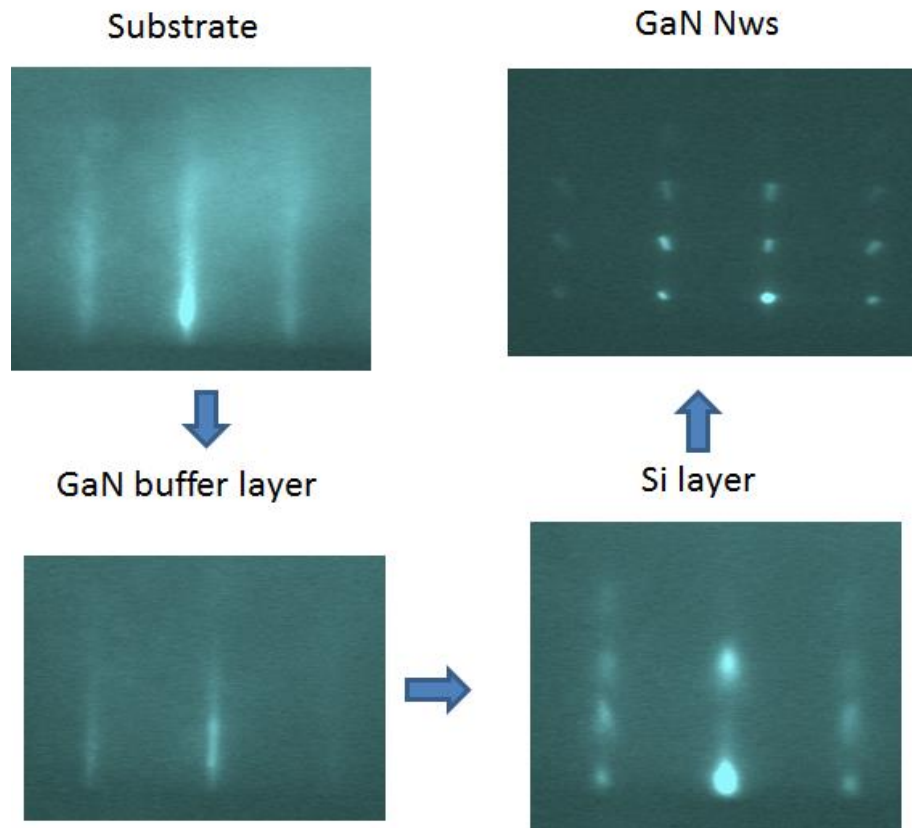


Figura 35 Reconstruções do RHEED durante o crescimento. As diferentes reconstruções indicam diferentes morfologias superficiais.

5.1.4 Caracterizações das amostras

Os nanofios obtidos por MBE foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), ataque químico com KOH, difração de raios x (DRX) – figuras de polo, fotoluminescência e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Exceto o ataque químico com KOH realizado na UNESP/Bauru, todas as caracterizações foram realizadas no Instituto Paul Drude, na Alemanha, onde a doutoranda realizou parte do trabalho.

5.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho, uma vez que através dela observou-se a existência ou não dos nanofios. Não houve necessidade de recobrimentos metálicos para a obtenção das imagens. Para as imagens de seção transversal, foi realizado um corte na amostra e a análise foi realizada no local do corte. As micrografias das amostras foram realizadas num microscópio de alta resolução CRESTEC CABL-9500, localizado no Instituto Paul Drude - Alemanha.

Medidas do estilo “*plane view*”, se referem às micrografias realizadas ao analisar o topo da amostra, Figura 36 **a)**. Já as medidas do estilo “*Bird eye*” são realizadas também no topo, porém com alguma inclinação da amostra, Figura 36 **b)**. Medidas de seção transversal se referem às medidas onde são analisadas a região entre o substrato e o filme/nanofios, Figura 36 **c)**. A Figura 36 mostra um exemplo de cada tipo de medida realizada no microscópio eletrônico de varredura.

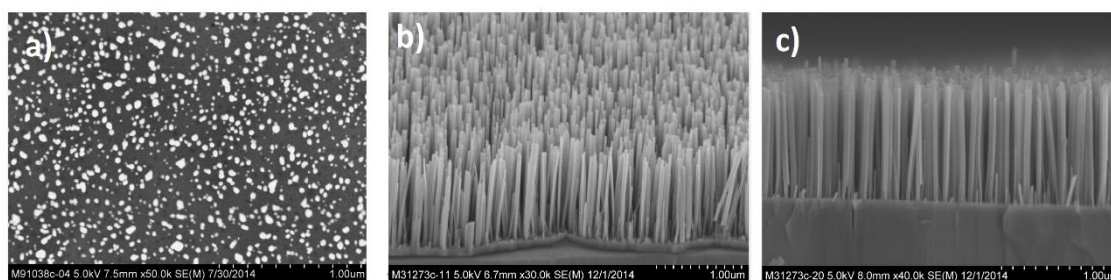


Figura 36 Três tipos de micrografias no microscópio eletrônico de varredura. **a)** *Plane view*: analisa-se o topo da amostra. Nesta imagem é possível ver o topo de cada nanofio. **b)** “*Bird eye*”: analisa-se a amostra com uma certa inclinação, que pode ser variável. **c)** Seção transversal: observa-se a divisão entre os nanofios ou filme e o substrato.

Através das medidas do tipo “*plane view*” foi possível estimar a quantidade de nanofios por área de cada amostra. A contagem foi realizada com auxílio do programa ImageJ (Schneider *et al.*, 2012).

5.1.4.2 Ataque químico

O ataque químico foi realizado com objetivo de descobrir a polaridade dos nanofios. Como será detalhado na seção de resultados, os nanofios com polaridade de N são atacados quimicamente, reduzindo sua massa até que não sobre nanofios no substratos. Já os nanofios com polaridade de Ga são repelidos pela alta eletronegatividade, preservando o nanofio. Visando esse objetivo, as amostras foram mergulhadas em um béquer, com uma solução de KOH – 5 M, em temperatura de 40°C. A amostra que era submetida ao ataque químico, foi cortada em quatro pedaços. Um dos pedaços permaneceu por apenas um minuto imerso na solução, outro por 10 minutos, outro por 100 minutos e outro por 385 minutos.

A ideia foi observar que quanto maior o tempo imerso na solução com KOH, mais corroídos seriam os nanofios, caso possuísem a polaridade de N. Após o ataque químico, os nanofios foram submetidos à microscopia eletrônica de varredura para análise.

5.1.4.3 Difração de raios X – Figura de polo

A figura de polo foi realizada no plano de reflexão ($10\bar{5}$) do GaN, com ângulo de Bragg de 52,0605° num difratômetro Panalytical X'Pert Pro MRD equipado com um monocromador híbrido de Ge.

5.1.4.4 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Instituto Paul Drude, na Alemanha. Os nanofios foram retirados mecanicamente do substrato e analisados desde um único nanofio até grandes aglomerados de nanofios.

O aparato experimental é composto por um espectrometro Horiba/Jobin/Yvon Lab Ram HR com geometria confocal, com um laser de HeCd da Kimmon, com comprimento de onda de 325 nm, com potência máxima em uma amostra de 1 mW e densidade de excitação < 150 nW/ μm^2 . A

luminescência foi dispersa por um monocromador Horiba-Jobin-Yvon, com lente focal de 80 cm e grades com 600 e 2400 ranhuras/mm e detectado por um detector sensível a UV resfriado com N₂ líquido. É importante ressaltar que o laser podia ser atenuado usando filtros com densidade neutra. O criostato, da marca Cryovac, possuía fluxo contínuo, com temperaturas que podiam ser variadas de 4 a 300K.

5.1.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A preparação de amostra para a microscopia eletrônica de transmissão foi realizada pela doutoranda e pela técnica Doreen Steffan no Instituto Paul Drude em Berlim. A preparação da seção transversal para as medidas de TEM foram realizadas usando o método padrão de desgaste mecânico e ondulações abaixo de 25 µm seguido por desgaste com íons de Ar.

As micrografias dos nanofios obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas no microscópio eletrônico JEOL JEM 3010, operando em 200 kV e equipado com um dispositivo de câmera acoplado e um espectrômetro paralelo eletrônico com sistema de perda de energia Gatan Enfma. Para as medidas de CBED, um *spot* de 6 nm de diâmetro foi usado.

5.2 Resultados, análise dos resultados e discussão

Nesta seção serão apresentados os resultados das caracterizações que os nanofios, obtidos pela técnica de MBE, foram submetidos. As caracterizações constam de microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, fotoluminescência, ataque químico, difração de raios X e fotoluminescência. Além disso, é apresentada uma análise dos resultados e discussão para cada caracterização realizada.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) guiou o rumo dos experimentos na fase de obtenção das amostras. A cada amostra com tempo diferente de deposição da camada de silício, uma análise detalhada no microscópio eletrônico de varredura era feita.

A Figura 37 mostra morfologia resultante da amostra sem a camada de silício. É clara a não existência de nanofios de GaN nessa amostra, comprovando que os nanofios de GaN não crescem em superfície de GaN com polaridade de Ga, como mencionado na seção 3.1.1.

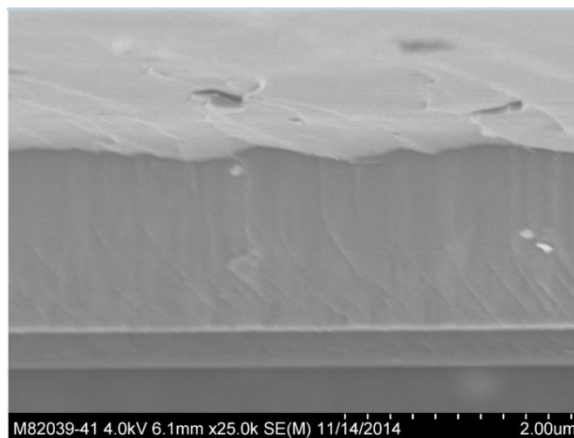


Figura 37 Seção transversal da amostra de GaN com tempo de deposição de Si nulo. Observa-se a não formação dos nanofios sem a camada de Si.

As amostras com 0,27 e 0,50 nm de espessura da camada de Si não apresentaram o crescimento de nanofios. Vale salientar que cada amostra foi detalhadamente analisada por esta técnica, não restando dúvida quanto ao aparecimento de nanofios nas amostras.

A Figura 38 mostra a micrografia da amostra com espessura da camada de Si de 0,55 nm. Observa-se que pouquíssimos nanofios aparecem no interior das estruturas facetadas formadas pela camada *buffer layer* de GaN.

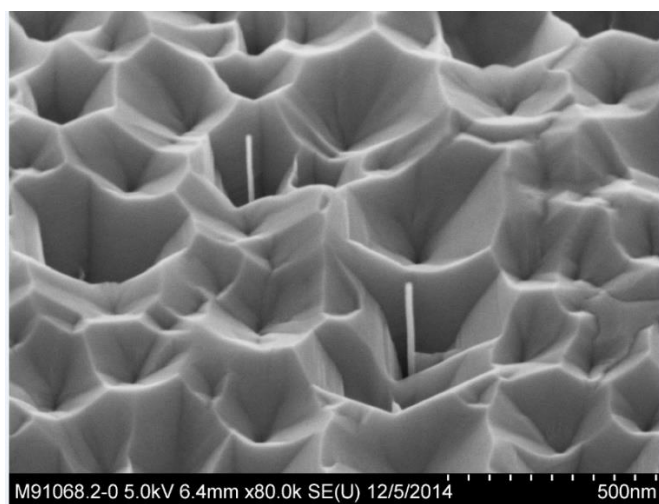


Figura 38 Visão “bird eye” da amostra com 0,55 nm de espessura da camada de Si. Poucos nanofios surgem no interior das estruturas facetadas da camada *buffer layer* de Ga com polaridade de Ga.

Aumentando somente um minuto e meio de duração da deposição da camada de Si a densidade de nanofios aumenta drasticamente, porém não é considerada uma densidade alta de nanofios, como será explicado na sessão de “discussão” com as estimativas feitas pelo programa Image J. Essa amostra pode ser visualizada na Figura 39 onde em **a)** observa-se a seção transversal e em **b)** a imagem com visão *bird eye* da amostra com 0,60 nm de espessura da camada de Si.

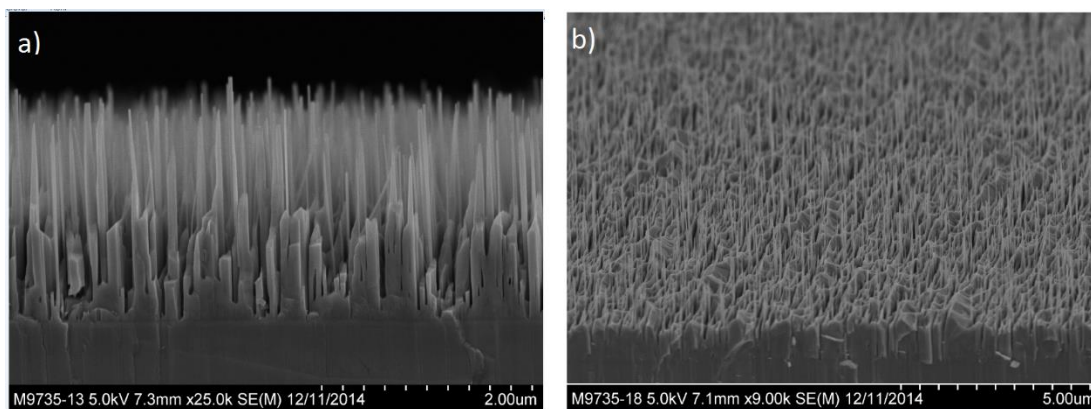


Figura 39 Amostra com 21.5 minutos de deposição de Si. Em **a)** se observa a seção transversal e em **b)** a visão “Bird eye” dos nanofios obtidos.

Aumentando mais dois minutos de deposição da camada de Si, ou seja, formando uma camada de Si de 0,64 nm de espessura, a densidade dos nanofios é considerada alta e praticamente não muda até que a espessura da camada de Si seja de 3,30 nm. A Figura 40 mostra em **a)** a amostra com espessura da camada de Si de 0,64 nm e em **b)** com 0,96 nm.

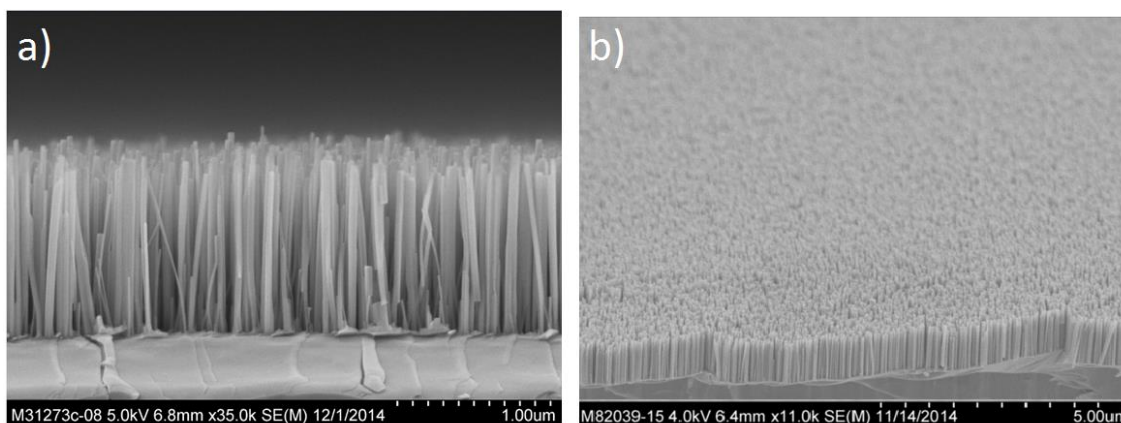


Figura 40 a) Imagem da seção transversal da amostra com 23.5 minutos de deposição de Si. **b)** Visão “bird eye” da amostra com 35 minutos de deposição de Si.

Através das análises feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível checar como os átomos de nitrogênio e gálio se arranjaram no substrato das diferentes amostras depositadas e a grande influência da quantidade de Si na nucleação dos nanofios. A quantidade de nanofios por área muda drasticamente com pequenas alterações de tempo de

deposição da camada de Si. Em outras palavras, as micrografias de microscopia eletrônica de varredura possibilitaram observar que a camada de Si torna possível a nucleação de nanofios de GaN, além de governar a densidade dos mesmos, prevenindo a coalescência que é prejudicial quando se deseja obter nanofios sem grande quantidade de defeitos.

Os nanofios obtidos possuem diâmetro de 30 ± 11 nm e comprimento de $1 \pm 0,5$ μ m (valores calculados pelo programa Image J). Imagens de “*plane view*”, como na Figura 41, mostraram que os nanofios se nuclearam e cresceram totalmente verticais à superfície do substrato, não apresentando qualquer inclinação mensurável. Além disso, as micrografias “*plane view*” tornaram possível a estimativa da densidade dos nanofios através do programa Image J (Schneider *et al.*, 2012).

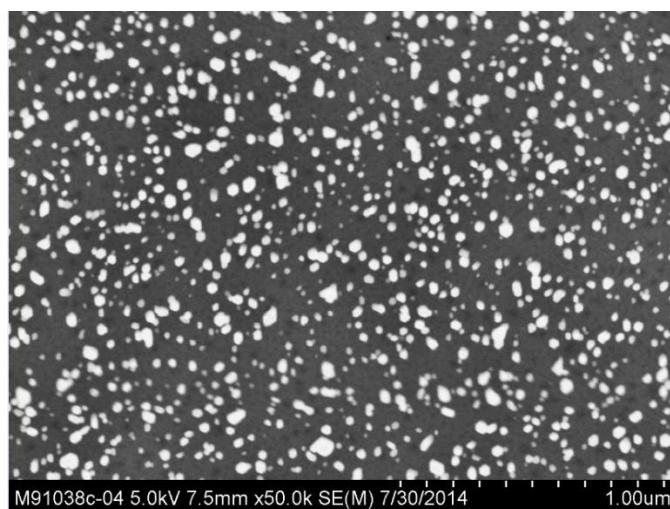


Figura 41 Exemplo de micrografia do tipo “*plane view*” usada para o cálculo de densidade de nanofios pelo programa Image J. A presente micrografia se refere à amostra com 3,30 nm de espessura da camada de Si.

A Figura 42 mostra a relação da densidade dos nanofios com a espessura da camada de Si. A densidade de nanofios/cm² na amostra com 0,60 nm de Si foi da ordem de 10⁸ nanofios/cm², já para maiores espessuras a densidade foi da ordem de 10¹⁰ nanofios/cm². A relação entre a densidade de nanofios e a espessura da camada de Si atinge um valor limite após 0,60 nm da camada de Si.

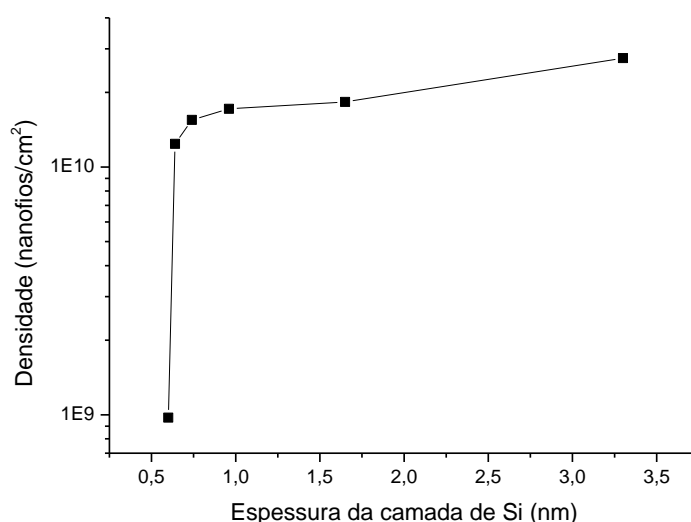


Figura 42 Relação entre a densidade de nanofios pela espessura da camada de Si.

Como conhecido na literatura (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012), nanofios de nitreto de gálio não nucleiam espontaneamente em substratos com polaridades cátion, no caso com polaridade Ga – GaN. Esta particularidade pode acontecer por dois motivos: i) a superfície Ga polar é mais lisa do que a superfície N polar (Rosa e Neugebauer, 2006a; Mishra, Krishna, *et al.*, 2015). Em alguns casos (Consonni, 2013; Wierzbicka *et al.*, 2013), o nanofio é formado de modo a aliviar as tensões existentes no substrato. Devido a maior rugosidade da superfície N, os átomos de Ga e N incidentes encontram uma superfície rugosa e tendem a formar ilhas de modo a aliviar as tensões durante o crescimento. Essas ilhas sofrem uma transformação de formato para nanofio, como detalhado melhor na seção 2.2. ii) É mais custoso, energeticamente, para um átomo de Ga caminhar na superfície Ga polar do que na superfície de N polar. Em outras palavras, o comprimento de difusão para os átomos de N e Ga, é maior para a superfície N polar (Zywietz *et al.*, 1998). A superfície Ga polar tem uma maior energia superficial do que a superfície N polar (Mishra, Krishna, *et al.*, 2015). Na superfície Ga polar os átomos de N possuem três ligações pendentes cada, já a superfície N polar possui apenas uma ligação, como esquematizado na Figura 43 (Sumiya *et al.*, 2000).

Desse modo, quando um átomo incide na superfície Ga polar ele não possui muita mobilidade, pois assim que chega já é “capturado” por alguma ligação pendente do nitrogênio. Na superfície com polaridade de N, o átomo incidente possui mais mobilidade e tem a possibilidade de encontrar um cluster de GaN que está se formando.

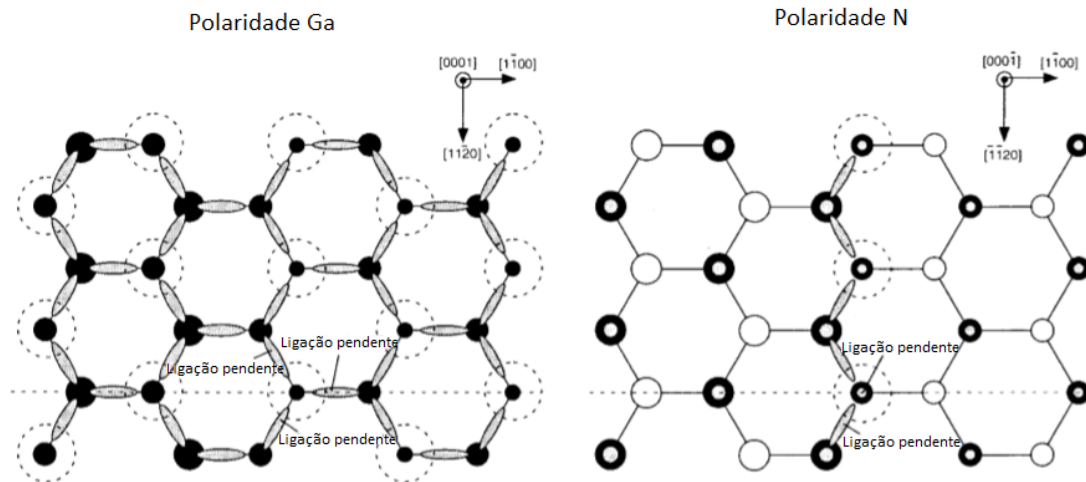


Figura 43 Arranjo atômico das superfícies +c e -c do GaN. Visão superior de ambos arranjos atômicos levando em conta que independentemente da polaridade, as superfícies são terminadas com átomos de N durante o crescimento. A polaridade Ga é coberta com átomos de nitrogênio e suas ligações pendentes, entretanto a polaridade Ga é coberta com átomos de Ga e N, com apenas uma ligação pendente. Figura adaptada de Sumya et al. (2000)

Uma vez que os nanofios não são formados em substrato com polaridade Ga, nota-se que os nanofios somente começaram a nuclear quando alguma quantidade razoável de Si ou Si_xN_y se adsorveu no substrato. Somente com 20 minutos de deposição da camada de Si os nanofios começam a se formar. Com 21.5 minutos de deposição de Si, mais regiões recebem o material, possibilitando maior nucleação de nanofios. Após 21.5 minutos, a densidade de nanofios é típica para nanofios crescidos em substratos de Si (Fernandez-Garrido *et al.*, 2012; Consonni, 2013; Fernandez-Garrido *et al.*, 2013).

5.2.2 Ataque químico

A Figura 44 mostra a micrografia da amostra com 1,65 nm de espessura da camada de Si antes do ataque químico. Os nanofios se apresentam de forma regular, com altura média de 792 nm.

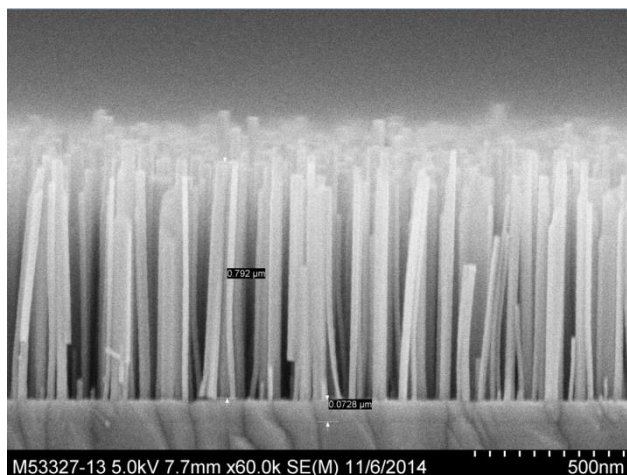


Figura 44 Amostra com 1,65 nm de espessura da camada de Si, antes de sofrer o ataque químico.

O ataque químico foi realizado conforme os procedimentos descritos na seção 5.2.3.2, por 1, 10, 100 e 385 minutos. A Figura 45 mostra a seção transversal da amostra após o ataque químico de 1 a 385 minutos. Observa-se que após o ataque químico os nanofios adquirem formato pontiagudo e quanto maior o tempo de exposição dos nanofios à solução de KOH, menor a densidade dos nanofios. Até que, no maior tempo, de 385 minutos, não há qualquer nanofio no substrato.

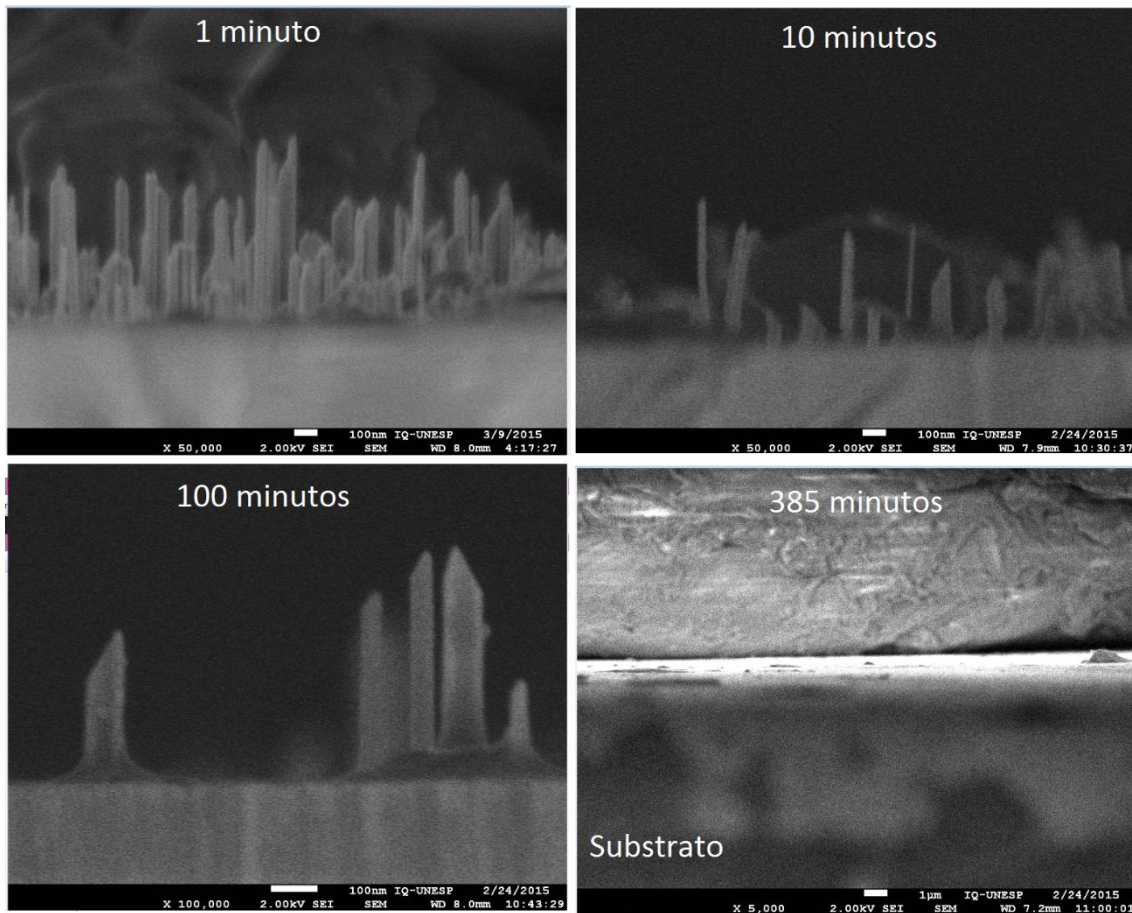


Figura 45 Nanofios após sofrer ataque químico de 1 a 385 minutos. Quanto maior o tempo de ataque químico sofrido, menor a densidade restante de nanofios. A amostra que ficou mergulhada na solução de KOH por 385 minutos não possui mais nanofios.

Como mostrado na Figura 43, quando a polaridade Ga do GaN é (001) os átomos de nitrogênio ficam com três ligações pendentes, resultando numa alta eletronegatividade. Ao se fazer o ataque químico com KOH, os íons OH^- reagem com os átomos de gálio, mas são repelidos pela eletronegatividade das ligações pendentes do nitrogênio (Largeau *et al.*, 2012). Desse modo, a morfologia de Ga é preservada. Quando a polaridade do GaN é na direção $[00\bar{1}]$, polaridade N, os íons OH^- conseguem reagir com os átomos de gálio, resultando num ataque químico. O ataque ocorre de modo que os planos $\{10\bar{1}\}$ são revelados, por isso se observa que após o ataque químico os nanofios não possuem mais o formato plano no topo do nanofio, mas um formato facetado. A Figura 46 esquematiza o processo do ataque químico com KOH.

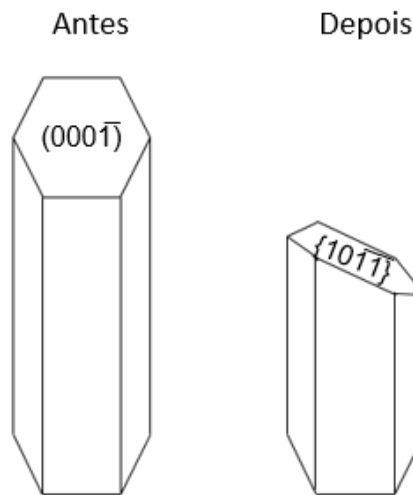


Figura 46 Esquema antes do ataque químico e depois. A reação acontece de modo que os planos (101) são revelados até que o nanofio “desapareça” totalmente.

Quanto maior o tempo que os nanofios ficam expostos à solução, mais irão reagir até que todo o nanofio é “consumido”.

Portanto, o ataque químico dos nanofios mostrou que os mesmos possuem polaridade de N, em outras palavras, os nanofios de GaN crescem ao longo da direção $[00\bar{1}]$, que é comum em nanofios de GaN crescidos em substrato de Si (Consonni, 2013).

5.2.3 Figura de polo – difração de raios X

A figura de pólo foi realizada no plano de reflexão $(10\bar{5})$ do GaN, com ângulo de Bragg de $52,0605^\circ$ para a amostra com 1,65 nm de camada de Si. A Figura 47 mostra a figura obtida nessas condições. Observa-se que os polos não estão distribuídos aleatoriamente, ou seja, não estão dispersos na figura, mas aparecem concentrados em determinadas áreas, caracterizando uma típica figura de pólo com orientação preferencial.

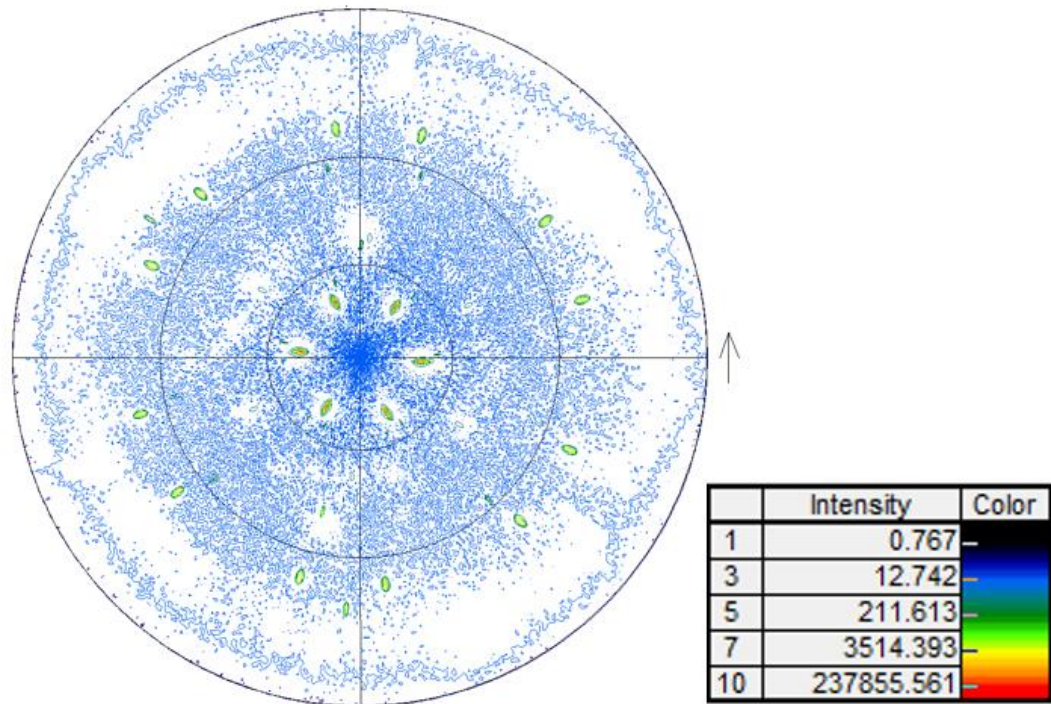


Figura 47 Figura de pólo da família de planos (Chen *et al.*) da amostra com 120 minutos de deposição de Si.

A figura de polo dos planos {105} para a amostra com 120 minutos de deposição de Si mostrou seis pontos referentes a família dos planos, significando que os nanofios cresceram com textura de orientação no plano. Pode-se concluir que os nanofios estão sob uma camada cristalina de Si ou Si_xN_y , pois caso contrário os nanofios seriam orientados, porém aleatoriamente, resultando um anel na figura de polo. A Figura 48 esquematiza a diferença de nanofios crescidos em uma camada cristalina e em outra amorfa. As figuras superiores mostram a visão superficial de nanofios crescidos em um substrato e abaixo as suas respectivas figuras de polo resultantes. Quando os nanofios crescem em uma camada cristalina, a orientação deles é sempre a mesma, resultando numa figura de polo de pontos com intensidades nas regiões da família de planos {105}. Porém, quando os nanofios crescem em substrato amorfo, eles não possuem tal orientação, ou seja, eles crescem orientados, mas a forma em que crescem não é a mesma entre eles, resultando num anel na figura de polo.

Os outros pontos que aparecem em ângulo ψ mais elevados (Figura 47), podem ser relacionados com os nanofios que ficaram inclinados ou aqueles que cresceram em fendas ou defeitos.

Como o ataque químico com KOH evidenciou a polaridade de N para os nanofios, conclui-se que os nanofios crescem em uma camada cristalina de Si ou Si_xN_y , caso contrário, a polaridade do nanofio seria de Ga. Em outras palavras, caso o nanofio se nucleasse diretamente na *buffer layer*, a polaridade dos nanofios seria de Ga e não de N, como observada no ataque químico. Entretanto, como não há possibilidade de crescimento de nanofios em substrato com polaridade Ga, é possível concluir através da figura de polo que os nanofios nuclearam-se em camada de Si ou Si_xN_y .

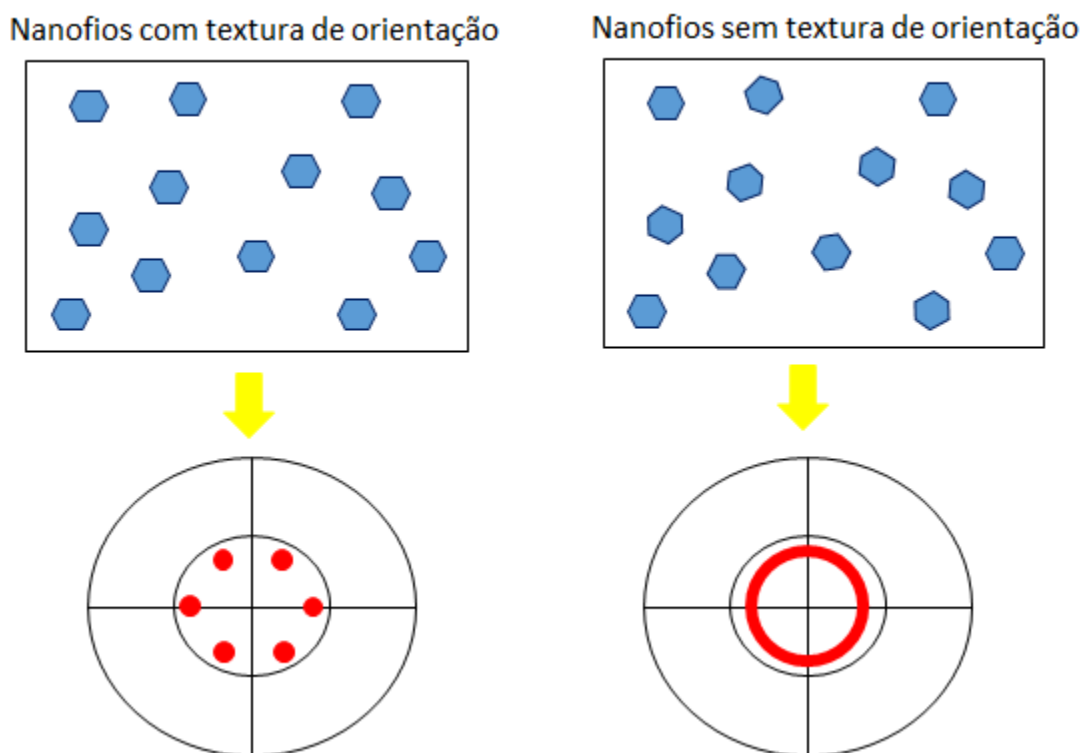


Figura 48 Visão superficial dos nanofios e abaixo suas respectivas figuras de polo. Os nanofios crescidos em uma camada cristalina, apresentam textura orientação resultando na figura de polo com apenas pontos nos locais onde há difração dos picos referente as famílias de planos {105}. Já em uma camada amorfa, os nanofios crescem orientados, porém aleatoriamente, resultando em um anel na figura de polo.

5.2.4 Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas na amostra com 1,65 nm de espessura da camada de Si. Os nanofios foram removidos mecanicamente do substrato e as medições realizadas em regiões com nanofios únicos, regiões com média densidade de nanofios, regiões com alta densidade de nanofios e na amostra como crescida. Os espectros são mostrados na Figura 49. A medida foi realizada em pontos diferentes dessas diferentes regiões.

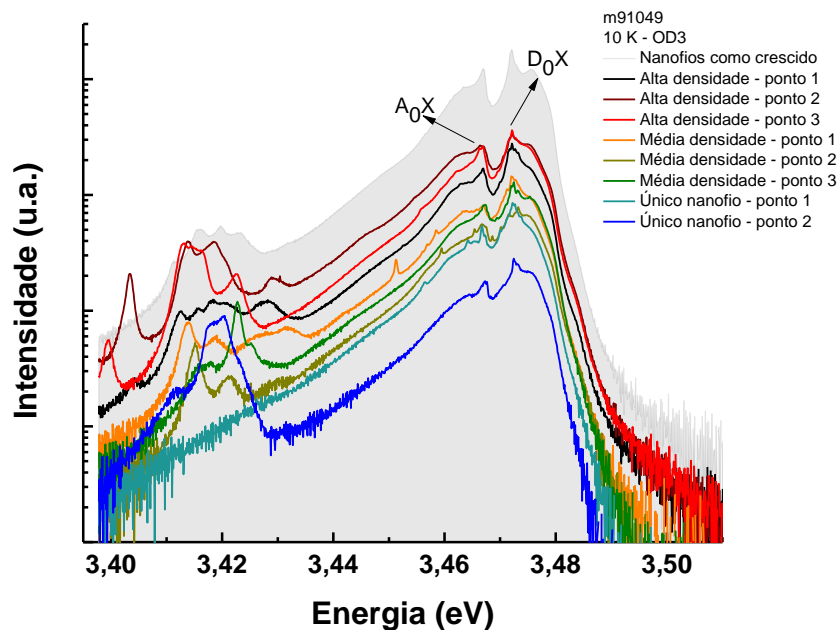


Figura 49 Medidas de fotoluminescência dos nanofios crescidos na camada de Si. Os nanofios foram removidos mecanicamente do substrato e dispersos em substrato de Si. Foram analisadas as regiões com alta e média densidade de nanofios, além de um único nanofio, sendo que para cada região três pontos diferentes foram medidos.

É importante ressaltar que a Figura 49 mostra apenas a região compreendida entre 3,40 e 3,50 eV devido a ausência de sinal nas demais regiões. Os espectros possuem uma alta intensidade, indicando a alta qualidade cristalina dos nanofios.

Os diferentes picos que aparecem entre 3,40 e 3,42 eV se referem a defeitos pontuais dos nanofios. Entre esses defeitos podem-se citar as falhas de empilhamento que podem acontecer pela interseção de três monocamadas

de GaN cúbico ao longo do nanofio. A variedade de picos existentes mostra que pode haver impurezas aos redores desses defeitos de empilhamento. Além disso, quando a densidade desses defeitos é alta, os defeitos de empilhamento podem também se acoplar eletronicamente. A coalescência de nanofios também pode gerar tensões inomogêneas causando as linhas observadas na região de 3,40 e 3,42 eV. Portanto, muitos defeitos podem levar ao aparecimento dos diversos picos observados (Corfdir e Lefebvre, 2012; Corfdir *et al.*, 2014).

Os outros picos que aparecem em todos os espectros da Figura 49 são os picos em 3,467 eV e em 3,471 eV, nomeados de linhas A^0X_A e D^0X_B , respectivamente.

A linha A^0X , também chamada de ABE, é uma linha de luminescência do GaN não dopado, porém também pode aparecer no GaN dopado com Mg. Ela consiste numa transição devido a um éxciton ligado a um aceitador superficial neutro.

Em 3,471 eV observa-se a linha D^0X que consiste numa linha de transição de um éxciton com um doador neutro. Esta também é uma transição que pode ocorrer no GaN puro e no GaN dopado com Mg. A Figura 50 (Reshchikov e Morkoc, 2006) mostra uma curva de luminescência do GaN puro e do GaN dopado com Zn. Note que as linhas ABE e DBE aparecem no GaN não dopado.

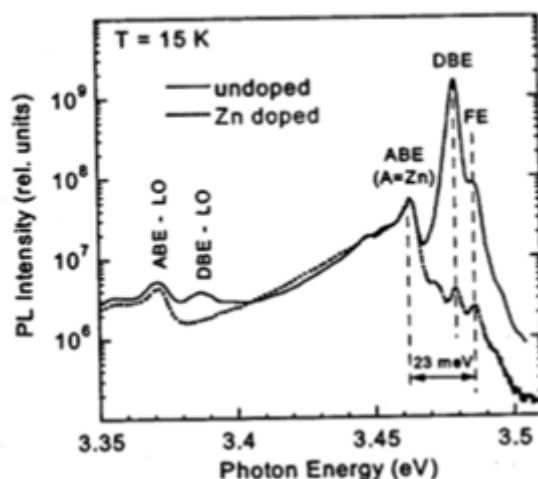


Figura 50 Espectros de fotoluminescência para amostra não dopadas de GaN e amostra dopada com Zn (Reshchikov e Morkoc, 2006).

A hipótese de que as amostras podem estar contaminadas com Mg não pode ser descartada, uma vez que na configuração anterior do sistema de MBE, filmes de GaN dopados com Mg foram crescidos. A quebra de emissão centrada próxima de 3.462-3.463 eV, pode estar relacionada com essa característica. O Mg é um aceitador e se dopado em grande quantidade no GaN domina a transição no espectro de fotoluminescência. Desse modo, acredita-se que houve contaminação, porém não em grande quantidade.

5.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi a chave para o entendimento da relação epitaxial entre a camada de Si com a *buffer layer* e o nanofio. A amostra analisada foi aquela com 1,65 nm de espessura de camada de Si e a Figura 51 mostra sua micrografia juntamente com a análise da polaridade pela difração de elétrons por feixe convergente (CBED, em inglês, *Convergent beam electron diffraction*). Por esta análise, é confirmado a polaridade Ga para a camada *buffer layer* de GaN e a polaridade N para o nanofio.

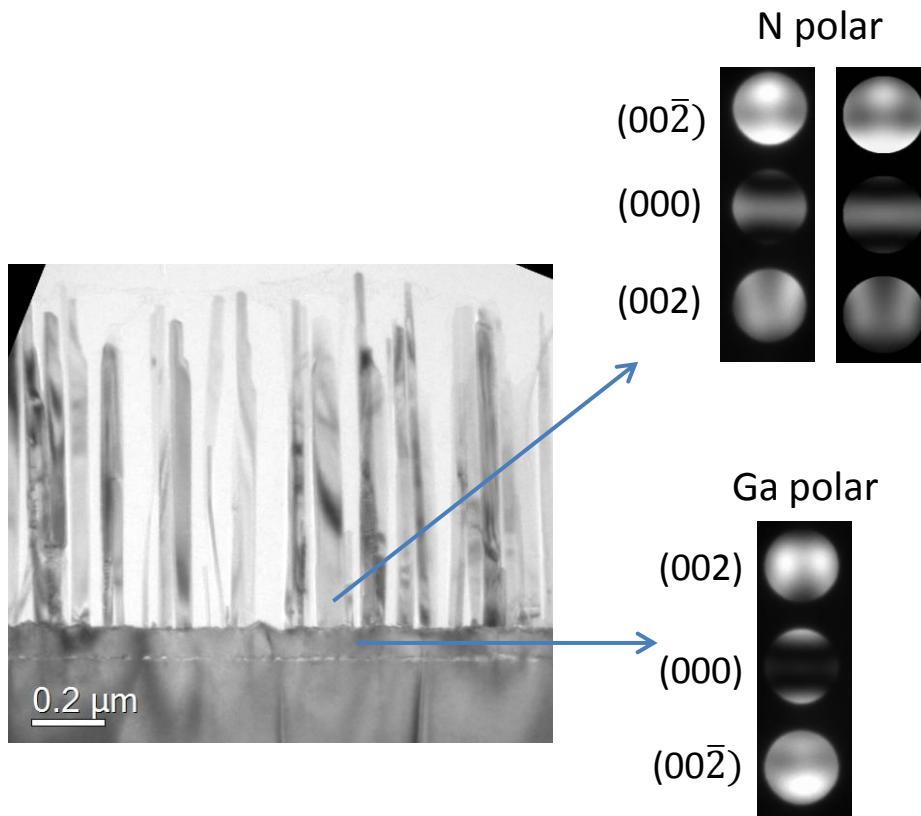


Figura 51 À esquerda, micrografia da amostra com deposição da camada de Si de 60 minutos. À direita, a cima, análise por CBED da polaridade de N para o nanofio de GaN. À direita, abaixo, análise da camada *buffer layer* de GaN com polaridade Ga.

Na Figura 52, analisa-se com maior zoom a Figura 51, na região entre o nanofio e a camada buffer. Nota-se que o nanofio nucleia-se preferencialmente nas facetas de estruturas piramidais de GaN.

A Figura 53 mostra a região destacada em vermelho na micrografia da Figura 52, entre a *buffer layer* de GaN com polaridade Ga, a camada de Si e o nanofio de GaN. Nota-se que há uma relação epitaxial entre as três regiões e a camada de Si ou Si_xN_y , parte esbranquiçada, é cristalina.

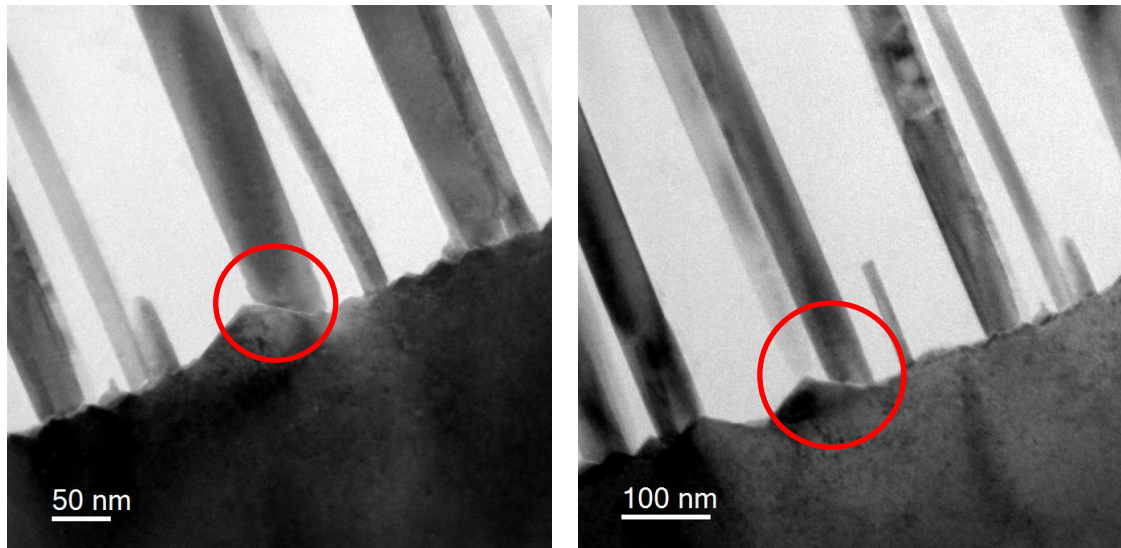


Figura 52 Os nanofios nucleam-se nas facetas de estruturas piramidais.

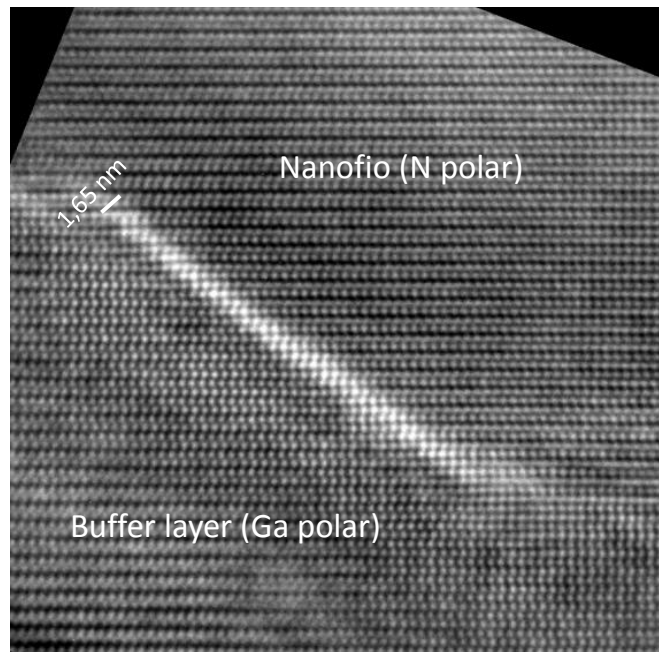


Figura 53 Região entre a camada buffer de GaN com polaridade Ga, a camada cristalina de Si ou Si_xN_y e o nanofio com polaridade N.

Os nanofios de GaN são obtidos facilmente em substratos de Si em uma camada cristalina ou amorfa de Si ou Si_xN_y (Bertness *et al.*, 2010; Consonni, 2013). As micrografias obtidas pela técnica de difração de elétrons por feixe convergente confirmaram a polaridade de N e Ga do nanofio e *buffer layer*, respectivamente, e também apontam o alto grau de cristalinidade da região de Si ou Si_xN_y , que induz o crescimento do nanofio.

Rosa e Neugebauer (2006b) mostraram que o Si na rede cristalina do GaN pode provocar a inversão de polaridade no eixo [001] em condições ricas em nitrogênio. O mecanismo de inversão de domínio do GaN com a adição do Si pode ser entendido levando em consideração a estrutura eletrônica do material. Na superfície Ga polar, quando se tem os átomos de nitrogênio na última camada, a ligação pendente do nitrogênio é um estado derivado da banda de valência, ou seja, um estado de superfície aceitador. Por outro lado, o estado de superfície do silício dá origem ao estado doador, próximo ao topo da banda de condução. O estado do Si muda negativamente em direção pendente do nitrogênio e ocorre transferência de carga do estado de Si doador, para o estado do N aceitador. A Figura 54 esquematiza a inversão de domínio ocorrida no GaN Ga polar para N polar.

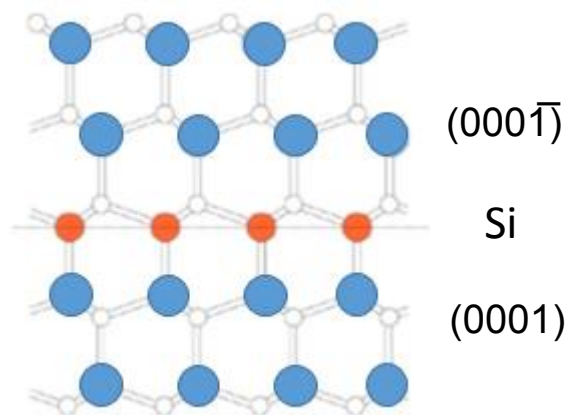


Figura 54 Esquema de inversão de domínio do GaN {001} através da inserção de átomos de Si. As bolas azuis esquematizam o átomo de Ga, as brancas os átomos de N e as vermelhas os átomos de Si.

Portanto, a camada de Si atuou como uma inversora de domínio do GaN, invertendo os planos (001) para (001)̄, promovendo então o crescimento dos nanofios de GaN.

6. Comparação dos modos de crescimento por MBE e MSE

Embora os trabalhos realizados pela técnica de Epitaxia por Feixe Molecular e pela técnica de Epitaxia por Magnetron Sputtering pareçam divergentes, eles se unem em um único objetivo central ao se tratar da compreensão da nucleação de nanoestruturas de GaN.

O controle da densidade de nanofios de GaN pela técnica tradicional de MBE favoreceu maior suporte para o desafiante propósito de criar um ambiente propício ao crescimento de nanoestruturas de GaN na técnica alternativa de sputtering reativo. Ao analisar as nanoestruturas obtidas por sputtering, observou-se que os mecanismos que governam a nucleação dessas nanoestruturas são similares aos mecanismos de crescimento de nanofios pela técnica de MBE. Resumidamente, supõe-se que primeiramente formam-se ilhas de formatos esféricos e estas sofrem transformação de formato de acordo com a quantidade de Ga incidente no substrato. Se a quantidade de átomos de gálio incidente for muito alta, uma camada compacta formar-se-á, porém se a quantidade for menor há a possibilidade de formação de nanofios, nanocolunas ou até mesmo de nanocristais. É possível também que a quantidade de gálio seja tão baixa que não haja possibilidade de formação de núcleos estáveis e não ocorra formação de quaisquer estruturas. Neste trabalho, estas nanoestruturas foram obtidas e analisadas, de acordo com o fluxo incidente de gálio.

Tendo em vista estes aspectos, o trabalho abordou temas diferentes, controle da densidade de nanofios por MBE e obtenção de nanoestruturas por MSE, porém ambos com ênfase central no entendimento da nucleação das nanoestruturas.

Na técnica de epitaxia por magnetron sputtering, condições foram criadas de modo a proporcionar um ambiente adequado para a criação de nanoestruturas com formato 3D. Estruturas estas que apresentaram aspectos diferentes conforme a quantidade de gálio incidente. Já na técnica de epitaxia por feixe molecular, o controle da densidade de nanofios de GaN foi realizado in situ e localmente através de diferentes quantidades de Si depositadas em

um substrato com polaridade cátion, onde não seria possível o crescimento de nanofios.

7. Conclusão

No estudo do crescimento de nanoestruturas de GaN pela técnica de epitaxia por magnetron sputtering observou-se que utilizando baixa pressão de Ga, atmosfera de N₂ puro e um anteparo entre o alvo e porta substrato, é possível crescer nanoestruturas não coalescidas de GaN. As diferenças no fluxo de gálio incidente produzidas pelo anteparo em diferentes regiões da superfície de crescimento originaram a formação de camada compacta, nanocolunas e nanocristais de GaN no substrato ao redor das sombras geométricas dos orifícios do anteparo. As nanoestruturas coalesceram ou se tornaram alongadas conforme a quantidade de Ga incidente nas regiões do substrato. A técnica de difração de raios X mostrou que as estruturas nanocolunares possuem eixo [001] perpendicular ao substrato, como comumente encontrado nos nanofios de GaN obtidos por MBE. Os resultados indicam que a produção de nanoestruturas de GaN pela técnica alternativa de epitaxia por magnetron sputtering tem potencial para otimização, uma vez que diferentes nanoestruturas de GaN foram crescidas.

O problema da alta densidade e conseqüentemente da coalescência de nanofios de GaN, depositados pela técnica de MBE, pôde ser resolvido in situ e localmente, sem o uso de deposição de pré-padrões. Uma camada de Si foi capaz de inverter a polaridade da camada de GaN – polaridade Ga, convertendo-a em polaridade N, promovendo assim o crescimento dos nanofios. Nanofios estes, que apresentaram qualidade estrutural e óptica similares aos nanofios depositados em substratos de Si. A densidade dos nanofios crescidos foi controlada através do uso de diferentes quantidades de Si em camada buffer de GaN com polaridade Ga, previamente ao crescimento dos nanofios. A amostra com espessura da camada de Si de 0,60 nm apresentou densidade considerada média, 10⁸ nanofios/cm², enquanto que para espessuras superiores a densidade foi maior por duas ordens de grandeza, ou seja, 10¹⁰ nanofios/cm². Figuras de polo obtidas pela técnica de difração de raios x demonstraram que os nanofios cresceram orientados e em uma camada cristalina. Ataques químicos com KOH nas amostras evidenciaram a polaridade dos nanofios e as medidas de difração de feixe

convergente confirmaram a polaridade Ga para a *buffer layer* e a polaridade N para os nanofios. As micrografias de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que a camada de Si ou Si_xN_y atuou como inversora de polaridade e possui uma relação epitaxial entre a camada buffer de GaN com polaridade Ga e o nanofio com polaridade N. Portanto, o mecanismo de inversão de polaridade, utilizando diferentes quantidades de Si, pode ser usado no controle da densidade de nanofios de GaN.

8. Referências

AMBACHER, O. Growth and applications of Group III nitrides. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 31, n. 20, p. 2653-2710, 1998.

BARNHAM, K., VVEDENSKY, DD. **Low-dimensional semiconductor structures: fundamentals and device applications**. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.

BERTNESS, K. A. et al. Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 300, n. 1, p. 94-99, 2007.

BERTNESS, K. A. et al. Controlled Nucleation of GaN Nanowires Grown with Molecular Beam Epitaxy. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 17, p. 2911-2915, 2010.

BERTNESS, K. A.; SANFORD, N. A.; DAVYDOV, A. V. GaN Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy. **Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 17, n. 4, p. 847-858, 2011.

BIRKHOLZ, M. **Thin film analysis by x-ray scattering**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Frankfurt, 2006.

BRAUN, W. **Applied RHEED Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth**. Springer Tracts in Modern Physics: Heidelberg, 1999.

CASALLAS-MORENO, Y. L. et al. As-4 overpressure effects on the phase purity of cubic GaN layers grown on GaAs substrates by RF-MBE. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 588-593, 2015.

CERUTTI, L. et al. Wurtzite GaN nanocolumns grown on Si(001) by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, 2006.

CHANNING, C. A. **Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Materials Science and the EELS ATLAS**. Wiley-VHC, Germany, 2004.

CHEN, H. J. et al. Surface structures and growth kinetics of InGaN(0001) grown by molecular beam epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 18, n. 4, p. 2284-2289, 2000.

CHEN, J.-T. et al. Low thermal resistance of a GaN-on-SiC transistor structure with improved structural properties at the interface. **Journal of Crystal Growth**, v. 428, p. 54-58, 2015.

CHEZE, C. et al. Collector Phase Transitions during Vapor-Solid-Solid Nucleation of GaN Nanowires. **Nano Letters**, v. 10, n. 9, p. 3426-3431, 2010.

CHEZE, C. et al. In situ investigation of self-induced GaN nanowire nucleation on Si. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 4, 2010.

- CHIOU, W.-T.; WU, W.-Y.; TING, J.-M. Growth of single crystal ZnO nanowires using sputter deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 10–11, p. 1841-1844, 2003.
- CHO, A. Y.; ARTHUR, J. R. Molecular beam epitaxy. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 10, p. 157-191, 1975.
- CHOU, T. L.; WU, W. Y.; TING, J. M. Sputter deposited ZnO nanowires/thin film structures on glass substrate. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 5, p. 1553-1556, 2009.
- CHOWDHURY, S. Gallium nitride based power switches for next generation of power conversion. **Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science**, v. 212, n. 5, p. 1066-1074, 2015.
- COHEN, M. L. CHELIKOWSKY, J. R. **Electronic structure and optical properties of semiconductors**. Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- CONSONNI, V. Self-induced growth of GaN nanowires by molecular beam epitaxy: A critical review of the formation mechanisms. **Physica Status Solidi-Rapid Research Letters**, v. 7, n. 10, p. 699-712, 2013.
- CONSONNI, V. et al. Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: Origin of their self-induced formation and initial radius. **Physical Review B**, v. 81, n. 8, 2010.
- CONSONNI, V. et al. Physical origin of the incubation time of self-induced GaN nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 3, 2011.
- CORFDIR, P. et al. Stacking faults as quantum wells in nanowires: Density of states, oscillator strength, and radiative efficiency. **Physical Review B**, v. 90, n. 19, p. 195309, 2014.
- CORFDIR, P.; LEFEBVRE, P. Importance of excitonic effects and the question of internal electric fields in stacking faults and crystal phase quantum discs: The model-case of GaN. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 5, 2012.
- CORFDIR, P. et al. Time-resolved spectroscopy on GaN nanocolumns grown by plasma assisted molecular beam epitaxy on Si substrates. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 1, 2009.
- DIAZ-GUERRA, C.; PIQUERAS, J.; CAVALLINI, A. Time-resolved cathodoluminescence assessment of deep-level transitions in hydride-vapor-phase-epitaxy GaN. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 13, p. 2050-2052, 2003.
- DINGLE, R. et al. Absorption, Reflectance, and Luminescence of GaN Epitaxial Layers. **Physical Review B**, v. 4, n. 4, p. 1211-1218, 1971.
- DUBROVSKII, V. G. et al. Scaling thermodynamic model for the self-induced nucleation of GaN nanowires. **Physical Review B**, v. 85, n. 16, p. 6, 2012.

FERNANDEZ-GARRIDO, S. et al. A growth diagram for plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN nanocolumns on Si (111). **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 12, p. 3, 2009.

FERNANDEZ-GARRIDO, S. et al. Correlation between the structural and optical properties of spontaneously formed GaN nanowires: a quantitative evaluation of the impact of nanowire coalescence. **Nanotechnology**, v. 25, n. 45, p. 8, 2014.

FERNANDEZ-GARRIDO, S. et al. Self-Regulated Radius of Spontaneously Formed GaN Nanowires in Molecular Beam Epitaxy. **Nano Letters**, v. 13, n. 7, p. 3274-3280, 2013.

FERNANDEZ-GARRIDO, S. et al. Spontaneous Nucleation and Growth of GaN Nanowires: The Fundamental Role of Crystal Polarity. **Nano Letters**, v. 12, n. 12, p. 6119-6125, 2012.

FOX, M. **Optical properties of solids**. Oxford University Press: Oxford, 2001.

GASKA, R. et al. Novel AlInN/GaN integrated circuits operating up to 500 °C. **Solid-State Electronics**, v. 113, p. 22-27, 2015.

GIBSON, M. C.; BRAND, S.; CLARK, S. J. Screened-exchange stress tensor in density functional theory. **Physical Review B**, v. 73, n. 12, 2006.

GIBSON, M. C. et al. Screened exchange calculations of semiconductor band structures. In: MENENDEZ, J. e VANDEWALLE, C. G. (Ed.). **Physics of Semiconductors, Pts a and B**. Melville: Amer Inst Physics, v.772, 2005.

GOLDSTAIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. Springer: New York, 2003.

HAWKES, P. W.; SPENCE, J. C. H. **Science of Microscopy**. Springer: New York, 2007.

HOFER, F. P. et al. Imaging of nanometer-sized precipitates in solids by electron spectroscopic imaging. **Ultramicroscopy**, v. 59, n.1-4, p. 15-31, 1995.

IACOPI, F. et al. Power electronics with wide bandgap materials: Toward greener, more efficient technologies. **Mrs Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 390-398, 2015.

JABLI, F. et al. Optical analysis of biaxial stress distribution in Al_{0.26}Ga_{0.74}N/GaN/Si HEMT's. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 650, p. 533-536, 2015.

JOY, D. C., ROMIG, A. D. Jr., GOLDSTEIN, J. I. **Principles of analytical electron microscopy**. Springer-Verlag: New York, 1993.

JUNAID, M. et al. Liquid-target reactive magnetron sputter epitaxy of high quality GaN (000 $\bar{1}$) nanorods on Si (111). **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, n. 11, p. 702-710, 2015.

- KOKOLOV, A. A.; BABAK, L. I. A new analytical technique for extraction of bias-dependent drain resistance in GaAs and GaN HEMTs. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 57, n. 11, p. 2536-2539, 2015.
- KRUKOWSKI, S. et al. Growth of AlN, GaN and InN from the solution. **International Journal of Materials & Product Technology**, v. 22, n. 1-3, p. 226-261, 2005.
- KUCHARSKI, R. et al. Ammonothermal growth of GaN crystals on HVPE-GaN seeds prepared with the use of ammonothermal substrates. **Journal of Crystal Growth**, v. 427, p. 1-6, 2015.
- LARGEAU, L. et al. N-Polar GaN Nanowires Seeded by Al Droplets on Si(111). **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 6, p. 2724-2729, 2012.
- LAVARDA, F. C. et al. Electronic structure of a hydrogenated gallium nitride nanoparticle. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 252, n. 10, p. 2317-2322, 2015.
- LEE, K. et al. Inclined angle-controlled growth of GaN nanorods on m-sapphire by metal organic chemical vapor deposition without a catalyst. **Nanotechnology**, v. 26, n. 33, p. 10, 2015.
- LI, D. S. et al. Selective etching of GaN polar surface in potassium hydroxide solution studied by x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 8, p. 4219-4223, 2001.
- LI, G. et al. Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 3, p. 380-423, 2015.
- LI, G. Q. et al. Epitaxial growth of group III-nitride films by pulsed laser deposition and their use in the development of LED devices. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 3, p. 380-423, 2015.
- LICHTI, R. L. Properties of muonium defect centers in the III-V nitrides. **Physica B: Condensed Matter**, v. 326, n. 1-4, p. 139-144, 2003.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. CRS Press: New York, 1996.
- LIOU, J. K. et al. Enhanced Light Extraction of a High-Power GaN-Based Light-Emitting Diode With a Nanohemispherical Hybrid Backside Reflector. **Ieee Transactions on Electron Devices**, v. 62, n. 10, p. 3296-3301, 2015.
- LITIMEIN, F. et al. Meta-GGA calculation of the electronic structure of group III-V nitrides. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 243, n. 7, p. 1577-1582, 2006.
- MAHAN, G. D. **Many Particle Physics**. Plenum Press: New York and London, 1990.

- MIN, J. W. et al. Evolutionary growth of microscale single crystalline GaN on an amorphous layer by the combination of MBE and MOCVD. **Crystengcomm**, v. 17, n. 30, p. 5849-5859, 2015.
- MISHRA, M. et al. Electronic structure analysis of GaN films grown on r- and a-plane sapphire. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 230-234, 2015.
- MISHRA, M. et al. Surface chemistry and electronic structure of nonpolar and polar GaN films. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 440-447, 2015.
- MORKOÇ, H. **Handbook of Nitride Semiconductors and Devices**. WileyVCH: Weinheim, 2008.
- OILA, J. et al. Influence of dopants and substrate material on the formation of Ga vacancies in epitaxial GaN layers. **Physical Review B**, v. 63, n. 4, p. 045205, 2001.
- PANKOVE, J. I.; HUTCHBY, J. A. PHOTOLUMINESCENCE OF ION-IMPLANTED GAN. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 12, p. 5387-5390, 1976.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.
- PEARTON, S. J. **GaN and Related Materials**. Gordon and Breach Science Publishers: Amsterdam, 1997.
- RAMACHANDRAN, V. et al. Inversion of wurtzite GaN(0001) by exposure to magnesium. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 6, p. 808-810, 1999.
- RESHCHIKOV, M. A. et al. Unusual luminescence lines in GaN. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 9, p. 5623-5632, 2003.
- RESHCHIKOV, M. A. et al. Unstable luminescence in GaN and ZnO. **Physica B-Condensed Matter**, v. 376, p. 715-718, 2006.
- RESHCHIKOV, M. A.; MORKOÇ, H. Luminescence from defects in GaN. **Physica B-Condensed Matter**, v. 376, p. 428-431, 2006.
- RICHTER, E. et al. Reactor and growth process optimization for growth of thick GaN layers on sapphire substrates by HVPE. **Journal of Crystal Growth**, v. 277, n. 1-4, p. 6-12, 2005.
- RISTIC, J. et al. On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 18, p. 4035-4045, 2008.
- ROMANO, L. T. et al. Faceted inversion domain boundary in GaN films doped with Mg. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 16, p. 2479-2481, 2000.
- ROSA, A. L.; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations of the structural and electronic properties of clean GaN (0001) surfaces. **Physical Review B**, v. 73, n. 20, 2006a.

_____. Polarity inversion of GaN(0001) surfaces induced by Si adsorption. **Surface Science**, v. 600, n. 2, p. 335-339, 2006b.

_____. Understanding Si adsorption on GaN(0001) surfaces using first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 73, n. 20, 2006c.

RYU, S. R. et al. HVPE growth of self-aligned GaN nanorods on c-plane, a-plane, r-plane, and m-plane sapphire wafers. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 19, p. 6260-6267, 2015.

SAARINEN, K. et al. Observation of native Ga vacancies in GaN by positron annihilation. In: PONCE, F. A.; DENBAARS, S. P., et al (Ed.). **Nitride Semiconductors**, v.482, 1998.

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. 11, Nov 2013. ISSN 0021-8979. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000327261800026 >.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, Jul 2012. ISSN 1548-7091. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000305942200020 >.

SHIH, H. Y. et al. Uniform GaN thin films grown on (100) silicon by remote plasma atomic layer deposition. **Nanotechnology**, v. 26, n. 1, p. 7, Jan 2015. ISSN 0957-4484. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000346139700003 >.

SUMI, T. et al. Homoepitaxial growth of a-plane GaN layers by reaction between Ga₂O vapor and NH₃ gas. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 6, p. 4, 2015.

SUMIYA, M. et al. Growth mode and surface morphology of a GaN film deposited along the N-face polar direction on c-plane sapphire substrate. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 2, p. 1158-1165, 2000.

SURESH, S. et al. Studies on the effect of ammonia flow rate induced defects in gallium nitride grown by MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 21, p. 3151-3155, 2010.

TUOMISTO, F. et al. On the formation of vacancy defects in III-nitride semiconductors. **Journal of Crystal Growth**, v. 350, n. 1, p. 93-97, 2012.

UEDONO, A. et al. Study of defects in GaN grown by the two-flow metalorganic chemical vapor deposition technique using monoenergetic positron beams. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 1, p. 181-186, 2001.

VERMAUT, P.; RUTERANA, P., NOUET, G., SALVADOR, A. and MORKOÇ, H. Institute of Physics Conference Series, v. 146, p. 289, 1995.

VICKERMAN, J. C., GILMORE, I. S. **Surface Analysis: The principle techniques**, 2 ed., Wiley: New York, 2009.

VISCONTI, P. et al. Highly selective photoelectrochemical etching of nitride materials for defect investigation and device fabrication. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 19, n. 4, p. 1328-1333, 2001.

WIERZBICKA, A. et al. Influence of substrate nitridation temperature on epitaxial alignment of GaN nanowires to Si(111) substrate. **Nanotechnology**, v. 24, n. 3, p. 7, 2013.

WILLIAMS D. B., CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. Kluwer Academic/ Plenum Publishers: New York, 1996.

WU, J. Q. When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 1, p. 28, 2009.

YAN, L. F. et al. Structural and Optical Properties of Disc-in-Wire InGaN/GaN LEDs. **Nano Letters**, v. 15, n.3, p. 1535 - 1539, 2015.

YANG, W. J. et al. Effect of AlN buffer layer thickness on the properties of GaN films grown by pulsed laser deposition. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 499-505, 2015.

YOSHIZAWA, M. et al. Growth of self-organized GaN nanostructures on Al₂O₃(0001) by RF-radical source molecular beam epitaxy. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 36, n. 4B, p. L459-L462, 1997.

ZHOU, K. et al. Influence of substrate surface defects on the homoepitaxial growth of GaN (0001) by metalorganic vapor phase epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 416, p. 175-181, 2015.

ZYWIETZ, T.; NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M. Adatom diffusion at GaN (0001) and (0001) $\bar{1}$ surfaces. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 4, p. 487-489, 1998.