

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)

**TÍTULO: “ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS
SEMICONDUCTORES DE GaN E Ga_{1-x}Mn_xN PREPARADOS POR
SPUTTERING REATIVO .”**

Orientador: Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

Orientado : Antonio Carlos Gonçalves Mendes Jr.

BAURU - SP

2009

Antonio Carlos Gonçalves Mendes Junior

**“ANÁLISE DA DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS SEMICONDUTORES DE GaN E
Ga_{1-x}Mn_xN PREPARADOS POR SPUTTERING REATIVO .”**

Monografia apresentada ao curso
Licenciatura em Química, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho” Faculdade de
Ciências como requisito parcial para
obtenção do título de Licenciado em
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Humberto
Dias da Silva

BAURU-SP

2009

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, amigos e professores
pelo incentivo e carinho

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Doutor José Humberto Dias da Silva pela orientação, amizade, oportunidade de pesquisa, conselhos que me fizeram crescer como pessoa e como cientista; aos colegas de laboratório Prof.MS Douglas Marcel Gonçalves Leite, Prof.MS André Luis de Jesus Pereira, Allan Vitor Ribeiro, Prof. João Carlos e Rodrigo Toniato que me fizeram perceber a importância de estar em um grupo de pesquisa e também por sua amizade; aos meus amigos de faculdade Gabriel Hasegawa, Maurílio Gustavo Nespeca, Juliano Passareti Filho, Fernando Pereira de Godoi, Cibele Aparecida e Patrik Lançoni; agradeço ainda pela disponibilidade aos Professores Doutores Aguinaldo Robinson de Souza e Fenelon Martinho Lima Pontes que fazem parte da banca para análise dessa monografia, muito obrigado a todos.

EPÍGRAFE

“A alegria está na luta, na tentativa, no sofrimento envolvido. Não na vitória propriamente dita.” (Mahatma Gandhi)

RESUMO

Os filmes finos de $Ga_{1-x}Mn_xN$ apresentam grande interesse por sua potencial aplicabilidade com controle de spin eletrônico (spintrônica), na maior parte das vezes esse material é sintetizado por técnicas que possuem um alto grau de controle nos parâmetros de deposição, tais como a epitaxia por feixe molecular (MBE) e a deposição de vapores químicos de metalorgânicos (MOCVD). A técnica de *sputtering* é uma rota alternativa e mais simples para a produção destes materiais. Neste trabalho estudamos a deposição de filmes $Ga_{1-x}Mn_xN$ pela técnica de *sputtering* reativo e aplicamos aprimoramentos, como uma caixa tipo *glove box*, um analisador de gases residuais e um sistema de controle de temperatura interna, com o intuito do crescimento de filmes epitaxiais, utilizando-se análises das condições prévias de filmes analisados por técnicas de espectroscópicas e microscópicas. Estas análises auxiliaram como parâmetros para o aperfeiçoamento na técnica de deposição, através da limpeza em ambiente inerte, da análise dos gases residuais e do aquecimento do porta-substrato como explanado na literatura. Por meio das aplicações e comparações pode-se apontar que a técnica de *sputtering* pode acender a monocristais heteroepitaxiais, aproveitando-se de sua simplicidade e o custo relativamente baixo em relação a técnicas como o MBE e o MOCVD.

Palavras-chave: *sputtering*, $Ga_{1-x}Mn_xN$, *glove box*, substrato, microscopia.

ABSTRACT

Thin films of Ga_{1-x}Mn_xN have great interest in its potential for control of electron spin (spintronics), in most cases this material is synthesized by techniques that have a high degree of control the deposition parameters, such as molecular beam epitaxy (MBE) and deposition of metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD). The sputtering technique is an alternative route to produce such materials. Here we study the film deposition Ga_{1-x}Mn_xN by reactive sputtering technique and apply enhancements such as a glove box, a residual gas analyzer and temperature control system, in order to growth films epitaxially using an analysis of the preconditions of films analyzed by spectroscopic techniques and microscopic. These procedures helped to improve the technique of deposition by cleaning substrates in an inert environment, and by the analysis of trace gases and heating the substrate holder as explained in the literature. Through the applications and comparisons it can be pointed out that the technique has the advantage of its simplicity and relatively low cost compared to MBE and MOCVD, but produces polycrystalline material.

Key-word: *sputtering*, Ga_{1-x}Mn_xN, *glove box*, substrate, microscopy.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Chegada de uma espécie na fase de vapor sobre a superfície do substrato. (Smith,D.L, 1995, p 120)	12
FIGURA 2: modo de crescimento de filmes (a) Frank-Van der Merwe(camada) , (b) Volmer-Weber(ilha) e (c) Stranski-Krastanov (Smith,D.L, 1995, p 144).	12
Figura 3: (a)Configuração original do sistema de RF <i>magnetron sputtering</i> do Lab. de Filmes Semicondutores destinado à preparação de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$. (b). Atualmente foram acrescentados <i>glove box</i> e analisador de gases residuais.	17
Figura4: Desenho esquemático do sistema RF- <i>Magnetron Sputtering</i> que foi utilizado na deposição das amostras de GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$	18
Figura 5: Analizador de Gases Residuais (RGA)	22
Figura 6: controlador de temperatura interno acoplado ao sistema de <i>sputtering</i>	23
Figura 7: (a)Entradas em aço inox da <i>glove box</i> com destaque para as suas respectivas funções no sistema (b) entrada de reagentes e amostras.	27
Figura 8: Gráfico apresentado pelo RGA, que mostra a relação de unidades de massa atômica pela pressão parcial dos gases contidos dentro da câmara de deposição	29
Figura 9: Gráfico que mostra a temperatura apresentada no controlador e a real temperatura no porta-substrato.	33
Figura 10: Gráfico do aquecimento em teste da estabilização de temperatura em temperatura pelo tempo	34
Figura 11: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução de 1mm.	36
Figura 12: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução100 μ m	36
Figura 13: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução 200nm em um ponto	36
Figura 14: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução 200nm com ampliação máxima em um ponto específico.	37
Figura 15: Micro-analise. (EDS)	37
Figura 16: : Microscopia eletrônica de Transmissão de alta resolução HR-TEM (a) 200nm de escala e ampliação de 600vezes (b)50nm de escala e ampliação de 1200vezes.	39
Figura 17: Região entre as colunas cristalinas do filme em escala de 5nm.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Testes realizados com a *Glove box*

28

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
1.1	Deposição	11
1.2	Nucleação	12
2.	OBJETIVOS	14
3.	METODOLOGIA	15
3.1	<i>A Técnica de Sputtering</i>	15
3.2	Preparação de Filmes de Ga_{1-x}Mn_xN por Sputtering Reativo	18
3.3	<i>Glove Box</i>	20
3.4	Análise de Gases Residuais	21
3.5	Controle de Temperatura Interna	22
3.6	Limpeza dos substratos	23
3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Feixe Eletrônico – EDS	24
3.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão	25
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Testes nos novos equipamentos de controle	26
	<i><u>4.1.1 Glove Box</u></i>	26
	<i><u>4.1.2 Analisador de Gases Residuais</u></i>	29
	<i><u>4.1.3 Sistema de Aquecimento Interno</u></i>	32
4.2	Analises dos filmes sem o acoplamentos dos novos equipamentos de controle.	35
	<i><u>4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Feixe Eletrônico – EDS</u></i>	35
	<i><u>4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão</u></i>	38
5.	CONCLUSÃO	41
6.	REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

Filmes de nitreto de gálio ganharam grande interesse nos últimos anos a partir do controle dos defeitos existentes e dos mecanismos de dopagem^[1-2]. O controle das propriedades eletrônicas tornou estes filmes viáveis para aplicações em diodos emissores de luz (LEDs), lasers, detectores de ultravioleta, e dispositivos de ultra-alta potência^[2-6]. As altas temperaturas necessárias ao processo de preparação, e a dificuldade para encontrar substratos adequados ao crescimento e compatíveis com a integração em outros dispositivos^[6-7], vêm tornando importante a análise de métodos de crescimento alternativos^[4-9].

As técnicas mais tradicionalmente usadas, e que produzem os melhores filmes de GaN, são a epitaxia por feixe molecular (MBE) e a deposição de vapor químico a partir de precursores metalorgânicos (MOCVD)^[4,7,9,10]. Estas técnicas têm como característica principal o controle detalhado do crescimento dos filmes praticamente a nível de camadas atômicas, podendo produzir filmes com baixíssima densidade de defeitos, e com alto interesse para aplicações optoeletrônicas. Mais recentemente Guo e colaboradores^[7,8] mostraram ser também possível crescer filmes de GaN de alta qualidade estrutural sobre substratos de GaAs (111)^[7,8], utilizando a técnica de RF *magnetron sputtering*. Entre as vantagens da técnica de *sputtering* para preparar filmes de GaN podemos citar a simplicidade, a compatibilidade de crescimento a menores temperaturas de substrato, e a possibilidade de taxas mais altas de crescimento. Embora o baixo nível de defeitos e a qualidade eletrônica dos filmes produzidos pelas técnicas tradicionais dificilmente possam ser superados no momento por técnicas muito mais simples, os filmes produzidos por *sputtering* podem constituir-se em alternativas interessantes para algumas aplicações por apresentar grande potencial para otimização^[7,8,11,12].

Mais recente é a grande expectativa sobre o desenvolvimento de uma nova geração de dispositivos eletrônicos baseados no controle sobre o grau de liberdade do spin eletrônico

(spintrônica)^[13-15]. Entre os semicondutores um dos principais candidatos ao desenvolvimento dos novos dispositivos é o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ($0,03 \leq x \leq 0,07$). A principal vantagem deste material é apresentar a maior temperatura de Curie ($T_C \sim 400\text{K}$)^[14-15] entre os semicondutores magnéticos conhecidos. A complexidade dos sistemas de MBE utilizados para a produção destes filmes é ainda maior por envolver fontes independentes de Ga e Mn, juntamente com um plasma reativo para possibilitar a incorporação de N de maneira eficiente e a temperaturas de substrato mais baixas^[13-15]. Os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ obtidos reportados na literatura, apesar de monocristalinos, ainda apresentam uma densidade de defeitos relativamente alta em comparação a outros materiais produzidos por MBE. Acredita-se que estes defeitos sejam devidos à desordem ocasionada pela presença de Mn em sítios aleatórios substitucionais ao Ga^[14,15].

Aliando possibilidade de obtenção de filmes de alta qualidade com versatilidade, simplicidade, e grande interesse atual, a utilização da técnica de sputtering para preparar filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ propicia interesse e motivação destacados.

1.1 Deposição

O modo em que os átomos que chegam sobre à superfície do substrato, o tipo de interação que os átomos do substrato terão com o filme e a maneira que os átomos vão se agregar no mesmo é denominado nucleação. O estado que se encontra a superfície do substrato (orientação, topografia, limpeza) são fatores importantes no processo de deposição de filmes^[17,27].

Existem dois principais tipos de interação entre as espécies do substrato e as espécies que serão incorporadas ao filme, a adsorção química e a adsorção física.

Considerando uma molécula se aproximando da superfície na fase de vapor como mostrado na Figura 1.

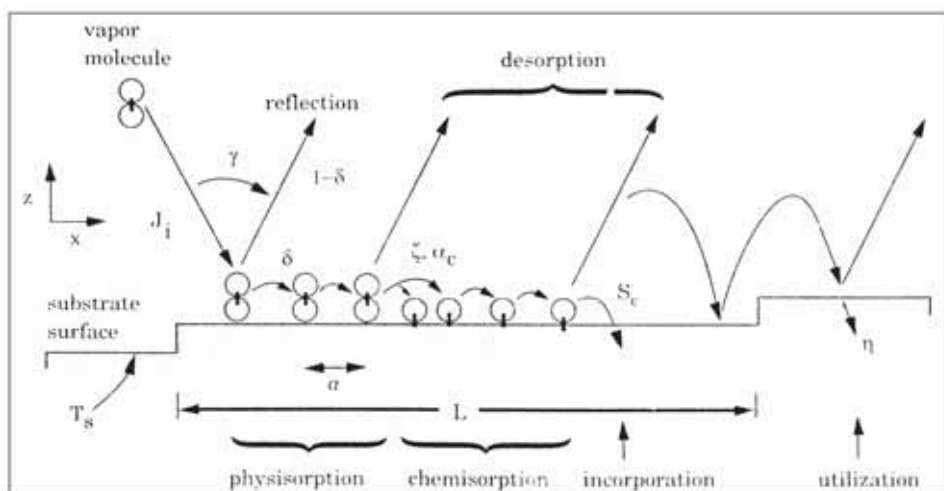


FIGURA 1: Chegada de uma espécie na fase de vapor sobre a superfície do substrato. (Smith, D.L., 1995, p 120)

1.2 Nucleação

A nucleação é o estágio inicial de formação de fase, é evidenciada pela formação de pequenos núcleos de crescimento dos filmes^[17,27]. Na Figura 2 estão ilustrados os tipos de nucleação, onde o filme se espalha sobre a superfície do substrato.

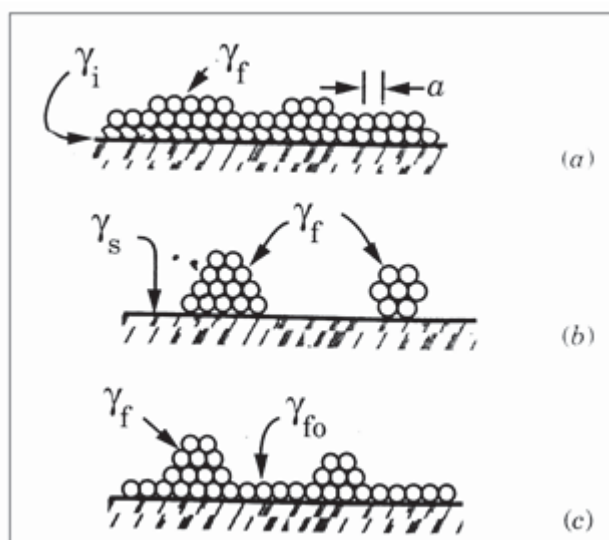


FIGURA 2: modo de crescimento de filmes (a) Frank-Van der Merwe (camada), (b) Volmer-Weber (ilha) e (c) Stranski-Krastanov (Smith, D.L., 1995, p 144).

No modo de nucleação “Frank–van der Merwe” ocorre o crescimento atômico camada por camada. Nesse modo de crescimento, a energia de interface é minimizada para que ocorra uma ligação forte entre o filme e o substrato, e a interação das espécies do substrato e o filme são maiores que as interações entre as espécies do filme^[17,27].

No modo “Volmer-Weber”, conhecido como modo de crescimento em ilhas, a força em que os átomos do filme estão ligados entre si é maior que a força de ligação entre os átomos do filme e os átomos do substrato^[17,27].

No modo Stranski-Krastanov, ou modo camada-ilha é um caso intermediário aos dois citados. Durante este modo de crescimento, embora as primeiras monocamadas são quase que epitaxiais, a superfície se torna rugosa após a continuação da deposição, exibindo uma forma de ilha, conforme a espessura do filme aumenta^[17,27].

A nucleação tridimensional não é desejada, pois os filmes formados são irregulares, mas a nucleação pode ser mudada para duas dimensões, mudando o valor da energia superficial das espécies.

Por exemplo, a energia de interface diminui com o aumento da ligação substrato-filme, essa ligação depende da reatividade química dos dois materiais^[17,27].

Propõe-se aqui, a implementação do sistema de *sputtering* visando o maior controle sobre as impurezas admitidas no sistema e a análise da produção de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ por *co-sputtering* de alvo de Ga/Mn. Foram analisados filmes com diferentes proporções de Mn, produzidos anteriormente ao acoplamento dos novos equipamentos de controle.

2. OBJETIVOS

Esta monografia teve como objetivos a implementação das condições de deposição de um sistema de sputtering reativo destinado a preparação de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$, através da montagem e testes da câmara tipo *Glove Box*, o acoplamento e testes do Analisador de Gases Residuais, e acoplamento e testes do sistema de Controlador de temperatura.

Esta monografia visou a compreensão dos dados coletados por microscopia eletrônica para o entendimento de como os novos equipamentos podem favorecer a futura deposição de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$.

3. METODOLOGIA

3.1 A Técnica de *Sputtering*

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada atualmente para deposição de filmes com várias composições e estruturas. Sua larga aplicação deve-se à sua simplicidade e versatilidade. Os filmes obtidos por esta técnica são geralmente amorfos ou policristalinos. Recentemente observou-se, porém que sob condições especiais^[7,8,11] é possível superar alguns problemas tradicionais sobre este tipo de crescimento e produzir filmes monocristalinos hetero-epitaxiais de GaN utilizando esta técnica.

Descrito de maneira simplificada, o processo de *sputtering* consiste na ejeção de átomos de um alvo, através de bombardeamento iônico^[17,19]. Os íons utilizados no processo são produzidos por excitação elétrica de um gás, através da introdução de eletrodos, produzindo um plasma, no qual estão presentes elétrons, íons, e espécies neutras. A aceleração de elétrons livres, causada pelo campo elétrico, e a posterior colisão destes elétrons com os átomos e moléculas do gás produzem íons positivos e elétrons secundários. Os íons positivos do plasma são acelerados para o catodo, e produzem a ejeção dos átomos da superfície do material que constitui este eletrodo (alvo). Os átomos ejetados do alvo atravessam o plasma e posteriormente atingem um substrato que faz parte do anodo criando condições para a formação de um filme sobre ele. Em geral o anodo compreende o porta-substrato e as paredes da câmara de deposições, os quais estão geralmente aterrados. O processo de *sputtering* produzido por tensões contínuas aplicadas aos eletrodos, chamado de DC *sputtering*, ocorre dentro de uma câmara em pressões na faixa entre 2×10^{-2} e 2 torr. O gás utilizado é geralmente inerte (na maioria das vezes argônio).

A produção de filmes de GaN usando a técnica de *sputtering* é interessante pelo fato de que a existência do plasma contribui para fornecer o Ga através do bombardeamento iônico do alvo e também decompõe moléculas de N_2 , aumentando grandemente a reatividade do gás com o Ga na superfície dos substratos, e simplificando o processo. A combinação da decomposição das moléculas de gás com temperaturas relativamente baixas de substrato é importante para compatibilizar a deposição de GaN com diferentes substratos e diferentes técnicas de produção de dispositivos semicondutores. Desta maneira filmes otimizados produzidos por *sputtering* apresentam interesse potencial para a utilização em processos visando à integração de dispositivos à base de GaN com outros dispositivos.

Neste projeto propomos também uma inovação para a produção de $Ga_{1-x}Mn_xN$, através de *co-sputtering* do alvo de Ga com pequenos pedaços de Mn. Há indicações de nossos resultados anteriores de que a produção de $Ga_{1-x}Mn_xN$ será grandemente favorecida.

O sistema de *sputtering* que servirá como base para a preparação dos filmes de GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$ foi projetado e construído em nosso laboratório com auxílio da Fapesp^[23]. O sistema (Fig.1) utiliza porta-alvo, sistema de bombeamento turbo-molecular, controle de pressão, gerador de RF, e casador de impedância comerciais, e câmara construída em aço inox. A vedação do sistema é do tipo selo metálico (conflat), o qual vem permitindo a deposição com pressões residuais da ordem de 3×10^{-8} torr. A câmara especialmente projetada para o sistema possui diâmetro de 350 mm, e abriga porta-alvo comercial para RF magnetron de 100 mm de diâmetro (Edwards EPM100). A distância entre a superfície do alvo e os substratos é de 50mm.

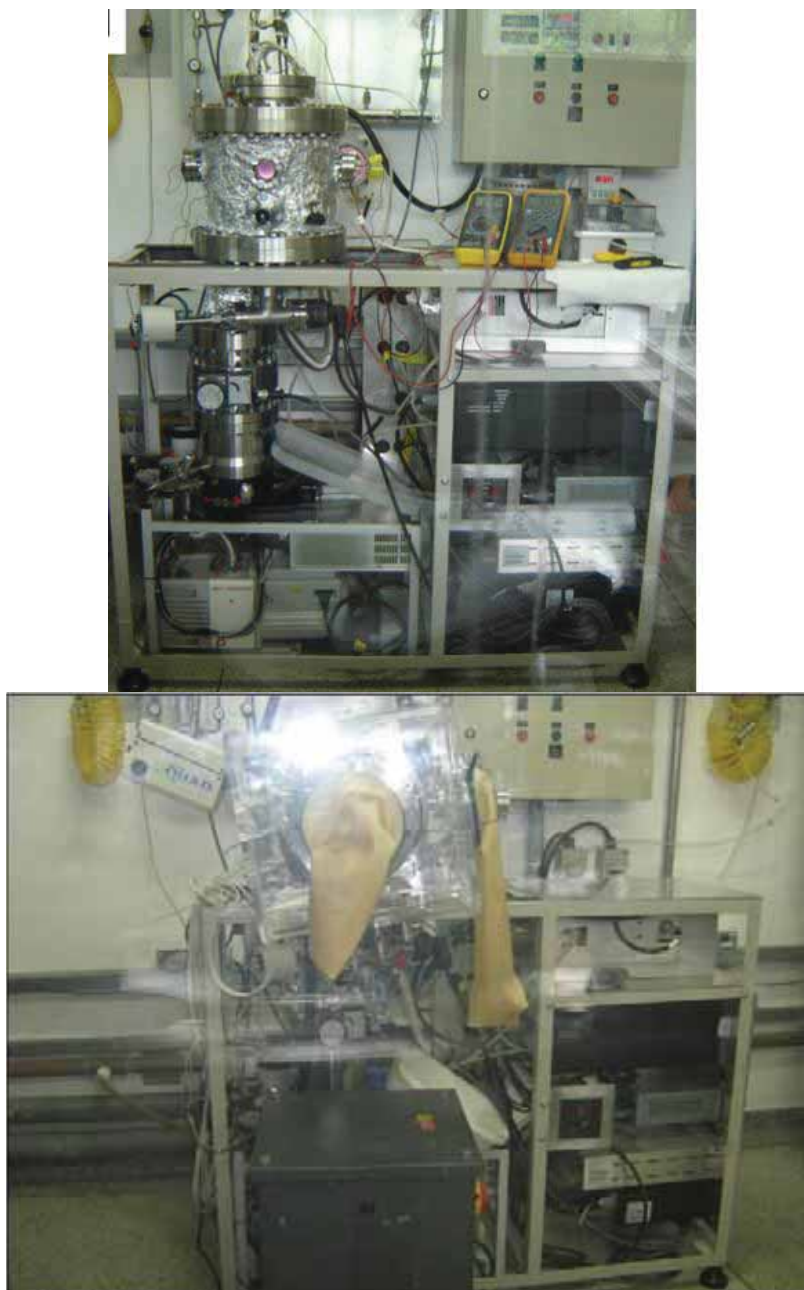


Figura 3: (a) Configuração original do sistema de RF magnetron sputtering do Lab. de Filmes Semicondutores (LFS) da Unesp-Bauru, destinado à preparação de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$. (b). Atualmente foram acrescentados glove box e analisador de gases residuais.

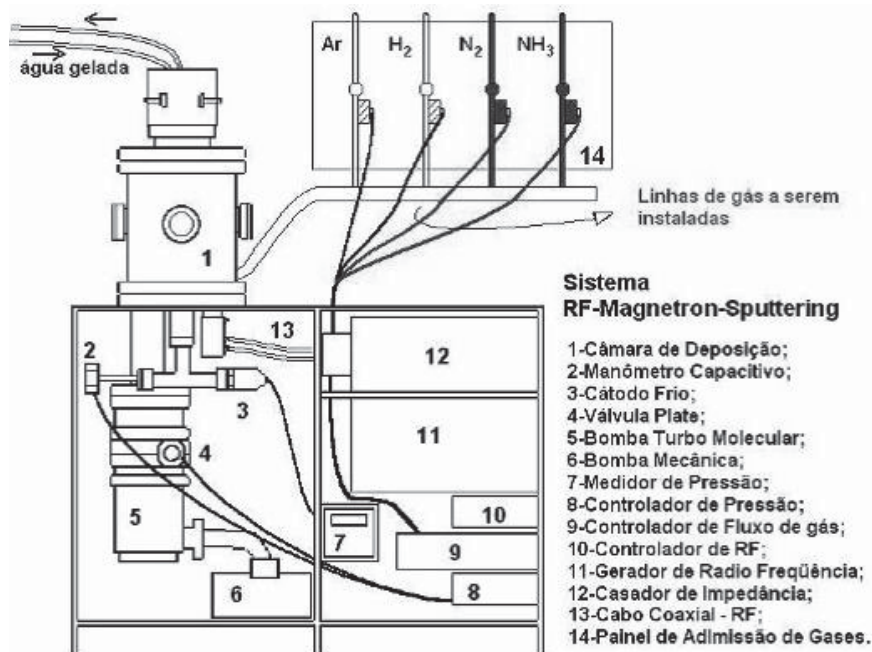


Figura4: Desenho esquemático do sistema RF-Magnetron Sputtering que foi utilizado na deposição das amostras de GaN e Ga_{1-x}Mn_xN na Faculdade de Ciências Unesp-Bauru (LFS).

Atualmente o sistema permite controle automático de fluxos de argônio e nitrogênio, pressão total na câmara, e potência de rádio frequência. O sistema é descrito nas Figuras 3 e 4, e já foi implementado pela instalação de uma *glove box*, e analisador de gases residuais^[23], como mostrado na Figura 3b.

3.2 Preparação de Filmes de Ga_{1-x}Mn_xN por *Sputtering* Reativo

Resultados dos últimos anos reportam a preparação de filmes hetero-epitaxiais de GaN pela técnica de *sputtering*^[7,8,12]. Guo e colaboradores^[7,8] obtiveram filmes monocristalinos com estrutura wurtzita (α -GaN) de alta qualidade e superfície lisa sobre GaAs (111) utilizando plasma de N₂ ($4,5 \times 10^{-2}$ torr) e temperatura de substrato de 700°C. As taxas de deposição obtidas nestas condições foram da ordem de 0,5 Å/s. A largura a meia altura (FWHM) da curva “*rocking*” de difração de raios-X dos filmes obtidos por estes autores foi de 90 min de arco, a qual é da mesma ordem que a apresentada por filmes de GaN crescidos pelos métodos tradicionais^[31,32] sobre GaAs(111) a 1000°C. Kim e colaboradores^[12]

obtiveram filmes de GaN cúbico (β -GaN) com estrutura texturizada sobre substratos de Si (100) mantidos a 973°C. Os filmes apresentaram stress residual compressivo, o qual diminuiu com o aumento da temperatura do substrato.

Na preparação de GaN a técnica de *sputtering* apresenta maior simplicidade e menor custo em relação às técnicas de MBE e MOCVD. Há que se ressaltar entretanto que as condições de controle de crescimento destas últimas são ainda muito superiores^[4,9,14,15,18] àquelas da técnica de *sputtering*^[7,8,17,19]. Além disso as propriedades eletrônicas dos filmes preparados por MBE e MOCVD já foram amplamente caracterizadas, enquanto as propriedades eletrônicas de filmes monocristalinos de GaN preparados por *sputtering* ainda encontram poucos registros na literatura^[7,8].

Para testar o procedimento proposto neste projeto produzimos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por *co-sputtering* do alvo de Ga, colocando pequenos pedaços de Mn sobre este. Este procedimento constitui-se em uma inovação das técnicas existentes para produção deste composto. Filmes com diferentes proporções de Mn foram produzidos de maneira simples: através da modificação da área relativa dos pedaços de Mn em relação ao alvo de Ga.

Obtivemos filmes com boas propriedades ópticas e mecânicas, e proporções de Mn próximas à relação de áreas entre Ga e Mn do alvo. Apesar desta ausência de condições favoráveis, medidas preliminares de EXAFS na bordas K do Ga e Mn destes filmes indicam que o entorno local do Mn em nossas amostras é semelhante ao reportado para os materiais com propriedades ferromagnéticas. Os resultados obtidos são promissores e tiveram boa aceitação nas revistas especializadas^[20-26], incentivando a otimização deste procedimento.

Através de experimentos anteriores e também com o auxílio da literatura alguns aprimoramentos foram adicionados ao sistema de *sputtering* com o intuito de melhorar a qualidade da deposição e com isso melhorar a estrutura dos filmes depositados. Os aperfeiçoamentos estão acoplados ao sistema e estarão apresentados nesta seção por ordem.

Também serão apresentados alguns dos métodos de caracterização dos filmes depositados antes dos aprimoramentos serem acoplados ao sistema para uma comparação. Uma nova técnica de limpeza de substratos também é descrita nesta seção

Os aprimoramentos da técnica são:

-*Glove Box*

-Analisador de Gases Residuais

-Sistema de Aquecimento Externo

-Limpeza de Substrato

As técnicas de caracterização Foram:

-Espectroscopia de Dispersão de Energia de Feixe Eletrônico.

-Espectroscopia de Transmissão

3.3 *Glove Box*

A *glove box* foi montada e testada no laboratório filmes semicondutores com o propósito do tratamento dos substratos em ambiente inerte, ou seja, em aplicações anteriores os filmes eram tratados na capela do laboratório e colocados diretamente dentro da câmara de deposição, nesse processo o substrato poderia sofrer contaminação com partículas de poeira contidas no ar. O procedimento experimental se baseou na limpeza química e também dos testes de em ambiente inerte. O projeto da *glove box* foi realizado em trabalho anterior, neste projeto a *glove box* foi montada e testada^[27].

Todas as partes separadamente foram limpas com um composto de hidrocarboneto de petróleo para a primeira limpeza relativa à sujeira mais aderida que havia tanto nas partes de aço inox quanto na caixa de acrílico devido ao transporte das peças que vinham protegidas. Após esse procedimento as peças foram deixadas para a degasagem em capela durante uma semana. Após esse procedimento os parafusos, a caixa acrílica e as peças de aço inox da

glove box foram limpas dentro da capela do laboratório utilizando-se de um tecido de fibras longas usados em aventais descartáveis, embebido com álcool isopropílico puro, afim de que a caixa não tivesse muito contato com poeira já que no laboratório de filmes semicondutores há climatização do ar e controle da umidade. Durante certo tempo com a caixa ainda desmontada foi deixada em descanso para nova degasagem agora do álcool isopropílico que é volátil. Por fim a caixa tipo *glove box* foi montada e levada para os testes de luvas, de baixo vácuo e aplicação de gases para teste do ambiente inerte. Na seção de Resultados serão relatados com mais detalhes os testes realizados na *glove box*.

3.4 Análise de Gases Residuais

O Analisador de Gases Residuais (RGA, do inglês: *Residual Gas Analyser*) é de um espectrômetro de massas que analisa as pressões parciais dos gases contidos dentro da câmara de deposição. Ele está conectado através de uma flange da câmara de deposição destinada a análise do seu interior como mostrado na Figura 5. O RGA se tornou um grande aliado no controle das impurezas que poderão se adsorver no filme durante o processo de deposição.



Figura 5: Analizador de Gases Residuais (RGA), acoplado ao sistema de sputtering (LFS).

O RGA é composto por um quadrupolo que acelera os íons dos gases contidos na câmara e os detecta em proporção e relata às pressões parciais apresentadas na câmara de deposição. No caso dos nossos filmes alguns interferentes são muito prejudiciais na composição dos mesmos como, por exemplo, a água na forma de vapor e o oxigênio gasoso, ambos adsorvidos nas paredes da câmara de deposição. Com o auxílio do RGA, que tem um programa computacional de interface gráfica, que nos mostra as pressões parciais dos gases, poderemos melhorar a qualidade em relação às impurezas e ao controle defeitos contidos no filme durante a deposição.

Para o funcionamento correto do RGA algumas condições têm de ser satisfeitas para análise de modo mais preciso e também de forma a não danificar o aparelho, e essas condições estarão relatadas de forma mais detalhada na seção de Resultados.

3.5 Controle de Temperatura Interna

O sistema de aquecimento é outro aperfeiçoamento que foi introduzido no sistema de *sputtering* a fim de proporcionar uma melhor condição de deposição dos filmes, ele consiste em um sistema externo com controle de temperatura com interface através de um visor de cristal líquido e controle de parâmetros do aquecimento como mostra a Figura 6.



Figura 6: controlador de temperatura interna acoplado ao sistema de *sputtering* (LFS).

O sistema de aquecimento também foi ligado diretamente ao porta-substrato através de uma das entradas projetada para o acoplamento à câmara de deposição do sistema de *sputtering*. Esse equipamento foi testado chegando a atingir temperaturas em torno dos 800°C, e as medidas foram feitas com o auxílio de um termopar para a aferição das medidas. Mais detalhes serão descritos na seção de Resultados.

3.6 Limpeza dos substratos

Para a limpeza de substratos foram adotadas metodologias padrão para qualquer tipo de substrato, tanto para o *Silux* (SiO₂, amorfo), quanto para a Safira (Al₂O₃, orientada) os

procedimentos de limpeza consistiram no mesmo processo. Após o corte em cerca de 10 pedaços o substrato que vem de fábrica como um disco “*Bulk*” de 100 mm de diâmetro é encaminhado para a limpeza fora de ambiente inerte.

Primeiramente o substrato é limpo com água deionizada dentro de um béquer, em seguida ele é lavado com detergente e mais água deionizada. No próximo passo os fragmentos de substrato são colocados em suporte, que comporta cerca de 50 fragmentos de substrato, e então esse é condicionado submerso dentro de um béquer contendo cerca de 100 ml de álcool isopropílico de alta pureza, esse conjunto é então aquecido até a fervura do álcool durante 10 minutos. Depois o béquer é colocado em um banho de ultra-som por mais 10 minutos. O próximo procedimento é retirar o suporte contendo os fragmentos de substrato e colocá-lo diretamente dentro de outro béquer contendo aproximadamente 100 ml de acetona de alta pureza. O mesmo procedimento do álcool isopropílico é repetido para a acetona, ou seja, aquecimento e banho de ultra-som. Após esse procedimento que deve ser repetido algumas vezes se alternado entre álcool e a cetona, atentando para se terminar esse o processo com o álcool, por que a cetona deixa uma camada branca espessa sobre o substrato depois de seco; o processo em solução esta terminado. Finalmente o suporte é retirado do béquer e cada fragmento é seco com o auxílio de um secador e uma pinça de um material polimérico inerte. Antes de se colocar os substratos dentro de um dissecador contendo sílica gel em ambiente de nitrogênio, os fragmentos de substrato são acondicionados em uma placa acrílica semelhante a uma placa de Petri.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Feixe Eletrônico (EDS).

As análises das amostras foram feitas através do microscópio de varredura eletrônica, que consiste na análise superficial da camada de filme formada. Esse mecanismo funciona com a aceleração de um feixe de elétrons que incide na camada mais externa dos átomos do filme e perde energia por espalhamento e reflexão, quando isso ocorre também é possível se fazer a análise da composição do filme, pois quando os elétrons dos átomos dos filmes são excitados eles “pulam” para uma camada mais externa do átomo, quando esses elétrons voltam para seu nível de energia original, esses emitem uma energia que é característica de cada átomo, identificando assim cada átomo do filme. Com o auxílio de uma câmera de especial pode-se visualizar a parte superior do filme depositado. Existe também a possibilidade da micro-análise que verifica a quantitativamente os átomos do filme, ou seja, a formação da “rede cristalina” por espalhamento de elétrons (EDS).

3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão HR-TEM

A microscopia de transmissão de alta resolução consiste em uma análise aprofundada do filme através de sua imagem lateral. Para as amostras testadas de nossos filmes as imagens mostram não haver agregados de átomos metálicos, contudo foram observados núcleos de crescimento 3D de forma colunar. Mais detalhes sobre a análise por transmissão serão relatados na seção de Resultados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por ordem iremos nessa seção relatar os testes dos aprimoramentos e depois descrever as análises realizadas nas amostras previamente depositadas antes do acoplamento dos equipamentos.

4.1 Testes nos novos equipamentos de controle

4.1.1 Glove Box

A literatura nos mostra que com alguns aprimoramentos no sistema de *sputtering* é possível a deposição de um monocristal de GaN heteroepitaxial^[7,8]. Com a finalidade de manipular em atmosfera inerte os substratos usados na preparação de filmes de GaN, uma *glove box* foi projetada em acrílico e aço inox. A estrutura externa da *glove box*, montada no Laboratório de Filmes Semicondutores, consiste basicamente em um cubo de acrílico de aresta 30cm, com cinco entradas em aço inox, sendo duas destas entradas para luvas de manipulação dos substratos e amostras. Na *glove box* existe ainda um sistema de fluxo de gás em uma das faces onde estará alocado a entrada do gás nitrogênio (N₂) e também uma válvula que controla o vácuo que foi feito dentro da mesma. Uma das faces se conecta ao sistema de *sputtering*, e neste acoplamento existe uma válvula gaveta que veda o sistema de alto vácuo feito na câmara de deposição como mostra a Figura 7.



Figura 7: (a) Entradas em aço inox da *glove box* com destaque para as suas respectivas funções no sistema (b) entrada de reagentes e amostras (LFS).

Os testes realizados na *glove box* foram efetuados com a mesma desacoplada do sistema e também com ela acoplada ao sistema, nessa ordem. Esses testes foram realizados se utilizando uma bomba de vácuo e um cilindro de gás Nitrogênio (N_2). Os testes com pressão positiva foram feitos com o N_2 e mediram a pressão máxima que as luvas resistiam à pressão e também em quanto tempo as luvas deixavam o gás escapar. Os testes com pressão negativa se utilizaram da bomba de vácuo para a evacuação parcial do ar atmosférico de dentro da *glove box* e também a resistência das luvas.

Algumas luvas foram utilizadas nos teste com composição polimérica diferente, foram elas: luvas de etileno-acetato de vinila (EVA), luvas nitrílicas e luvas de látex. As luvas

precisavam além de ser resistentes a permeação de gases também precisavam ser de um tamanho específico (cerca de 60cm) para a manipulação dos substratos e o acoplamento dos mesmos de forma direta a câmara de deposição. A luva que apresentou os melhores resultados foi a de Látex, os resultados dos testes estarão demonstrados na tabela 1.

Para os testes da atmosfera interna da *glove box* um medidor de umidade foi introduzido em seu interior para a verificação da qualidade do ambiente inerte constituído através do fluxo de gás, ou seja, o gás nitrogênio era adicionado dentro da *glove box* e depois se retiravam todos os gases contidos no interior da mesma, incluindo o N₂, por meio da bomba de vácuo. Outra verificação importante foi feita com a introdução de um recipiente aberto contendo sílica gel dentro da câmara de deposição, notou-se que a câmara ficava por um maior período sem a presença da umidade do ar.

Tabela 1: Testes realizados com a *Glove Box*.

Tipos de Luvas	Ciclos necessários do fluxo de gás	Condição inicial de umidade (%)	Tempo de duração do processo (min)	Temperatura ambiente (°C)	Problemas verificados	Tempo de operação (horas)	Avaliação
EVA	6	45	100	25,8	Orifícios	2,5	Insatisfatória
Nitrílica	3	42	25	30,1	Dispersão	4	Aceitável
Látex	2	44	20	26,5	N/A	6	Satisfatória

Na tabela 1, observa-se que o tempo de operação das luvas sem se notar a presença de umidade esta em ordem crescente de tempo relacionado com o tipo de material das luvas. Pode-se notar também através da tabela que as condições climáticas dos testes eram muito próximas.

Os testes realizados com o fluxo de ar constante se mostraram muito satisfatórios para a condição de trabalho manual dentro da caixa, ou seja, não tivemos problemas para a manipulação de substratos dentro da mesma.

A *glove box* se tornou um poderoso aprimoramento na manipulação de substratos em ambiente inerte, e com isso melhorando a condição de pureza da camada superficial do substrato antes da deposição.

4.1.2 Analisador de Gases Residuais

O Analisador de Gases Residuais (RGA) que se trata de um espectrômetro de massas que analisa as pressões parciais dos gases contidos dentro da câmara de deposição, e por meio de gráficos de simples interpretação obtidos através de interface computacional nos indica a condição interna da câmara, como o da figura 6.

Com o auxílio do RGA podemos calcular a quantidade de moléculas de hidrocarbonetos oxigênio e vapor de água que são interferentes importantes, dentro da câmara de deposição que transitam livremente durante todo o processo de deposição.

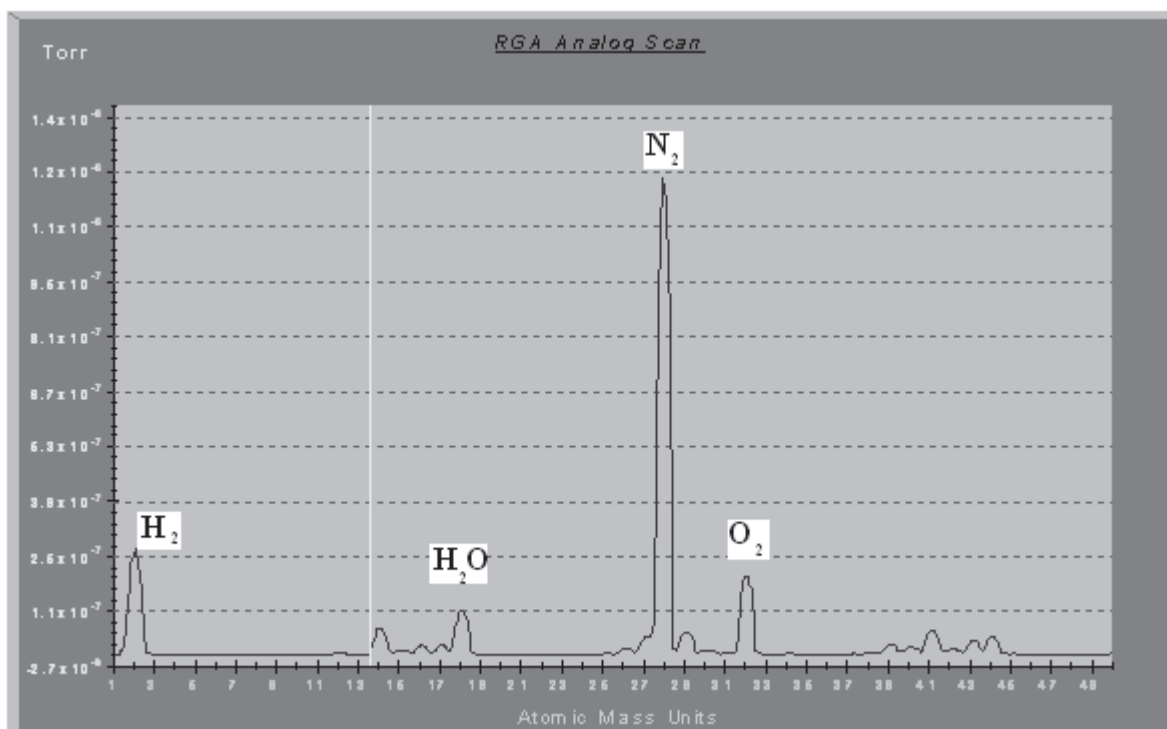


Figura 8: Gráfico apresentado pelo RGA, que mostra a relação de unidades de massa atômica pela pressão parcial dos gases contidos dentro da câmara de deposição (Teste realizado quando o sistema ainda apresentava uma fenda, por onde os contaminantes poderiam penetrar na câmara).

Na Figura 8 podem-se observar quais as moléculas contidas dentro da câmara de deposição esse gráfico tem no eixo das abscissas a unidade de massa atômica e no eixo das ordenadas observam-se as pressões parciais dadas na unidade Torr, identificando-se as moléculas por sua massa molecular e sua quantidade por sua pressão parcial através dos picos.

Para esse tipo de espectrômetro de massa uma condição especial de operação tem de ser satisfeita, se trata da pressão de operação que não deve ultrapassar 10^{-4} Torr. No nosso laboratório essa é a condição mínima para a operação do aparelho.

Os cálculos do fluxo molecular incidente (J_i) efetuados diante a apresentação desse gráfico durante os testes respeitam a equação 1:

$$J_i = 3,51 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (1)$$

Para a pressão em dada em Torr:

A temperatura da câmara de deposição no dia do teste era de 30°C e a pressão parcial de cada gás era de $1,2 \times 10^{-6}$ Torr para o N_2 , $2,0 \times 10^{-7}$ Torr para o O_2 , $1,1 \times 10^{-7}$ Torr para o H_2O e $2,5 \times 10^{-7}$ Torr para o H_2 . As massas das moléculas que utilizadas foram $\text{N}_2 = 28\text{g/mol}$, $\text{O}_2 = 32\text{g/mol}$, $\text{H}_2\text{O} = 18\text{g/mol}$ e $\text{H}_2 = 2\text{g/mol}$ Para os cálculos foram utilizados os valores de temperatura em Kelvin e a massa molecular em gramas.

Para o N_2 teremos:

$$J_i = 3,51 \times 10^{22} \frac{1,2 \times 10^{-6}}{\sqrt{28 \times 303}} \quad (2)$$

$$J_i = 4,57 \times 10^{14} \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) \quad (3)$$

Para o O₂ temos:

$$J_i = 3,51 \times 10^{22} \frac{2,0 \times 10^{-7}}{\sqrt{32 \times 303}} \quad (4)$$

$$J_i = 7,10 \times 10^{13} \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) \quad (5)$$

Para o H₂O temos:

$$J_i = 3,51 \times 10^{22} \frac{1,1 \times 10^{-7}}{\sqrt{18 \times 303}} \quad (6)$$

$$J_i = 5,21 \times 10^{13} \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) \quad (7)$$

Para H₂ temos;

$$J_i = 3,51 \times 10^{22} \frac{2,5 \times 10^{-7}}{\sqrt{2 \times 303}} \quad (8)$$

$$J_i = 3,57 \times 10^{14} \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2/\text{s}} \right) \quad (9)$$

Esses resultados de J_i representam quantas moléculas por cm² seriam depositadas em um segundo dentro da câmara de deposição, ou seja, as moléculas que tem liberdade de se aderir tanto as paredes do recipiente quanto ao substrato na hora da deposição e podem ser parcialmente removidas através do fluxo de gases dentro da câmara de deposição.

Com o RGA podemos verificar a condição da deposição em relação às impurezas que poderão atrapalhar em todo o processo e controlar a quantidade que queremos eliminar na câmara de deposição.

4.1.3 Sistema de Aquecimento Interno

Para sistema de aquecimento (Controlador) os testes realizados foram muito promissores e nos mostraram a capacidade máxima de aquecimento e quão estável é o sistema quando se mantém a temperatura constante.

O teste realizado consistiu-se na verificação real que o aparelho indica em seu mostrador de temperatura, para isso um termopar foi instalado diretamente no porta-substrato de maneira a verificar se a potência transferida pelo aparelho se convertia em energia térmica.

Com o sistema de aquecimento ligado ao porta-substrato a temperatura indicada no painel do aparelho indicava uma temperatura enquanto o termopar que estava ligado ao sensor conferia a temperatura indica pelo visor do aparelho. Foi elaborado um gráfico que contém as informações que relacionam a verdadeira curva de aquecimento do porta-substrato em relação à curva esperada; essa curva é mostrada na Figura 9.

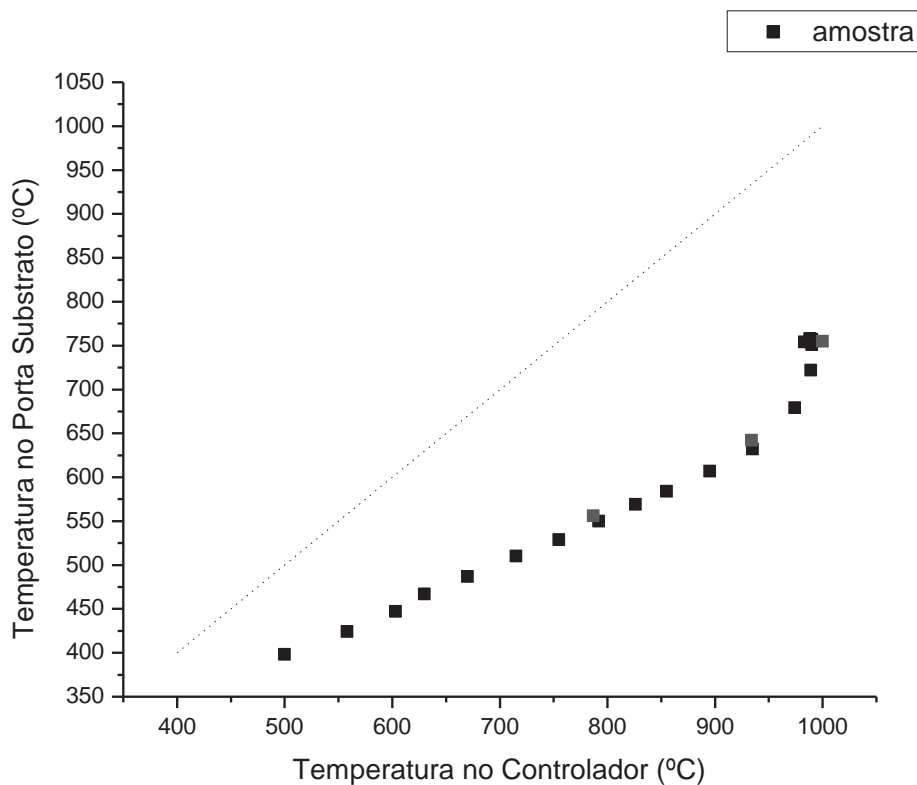


Figura 9: Gráfico que mostra a temperatura apresentada no controlador e a real temperatura no porta-substrato.

Observando-se o gráfico contido na figura 9, pode-se interpretar que o valor máximo de temperatura que o controlador atinge é aproximadamente 820°C; enquanto o termopar indica esse valor o controlador indica em seu visor aproximadamente 1000°C, o que acarretou um erro total de aproximadamente 20%. A reta tracejada ainda nos indicou a curva de aquecimento ideal para esse controlador.

Outro teste realizado foi de como o controlador se comporta quando se tenta manter a temperatura estável em uma faixa restrita, esses dados podem ser encontrados na Figura 10.

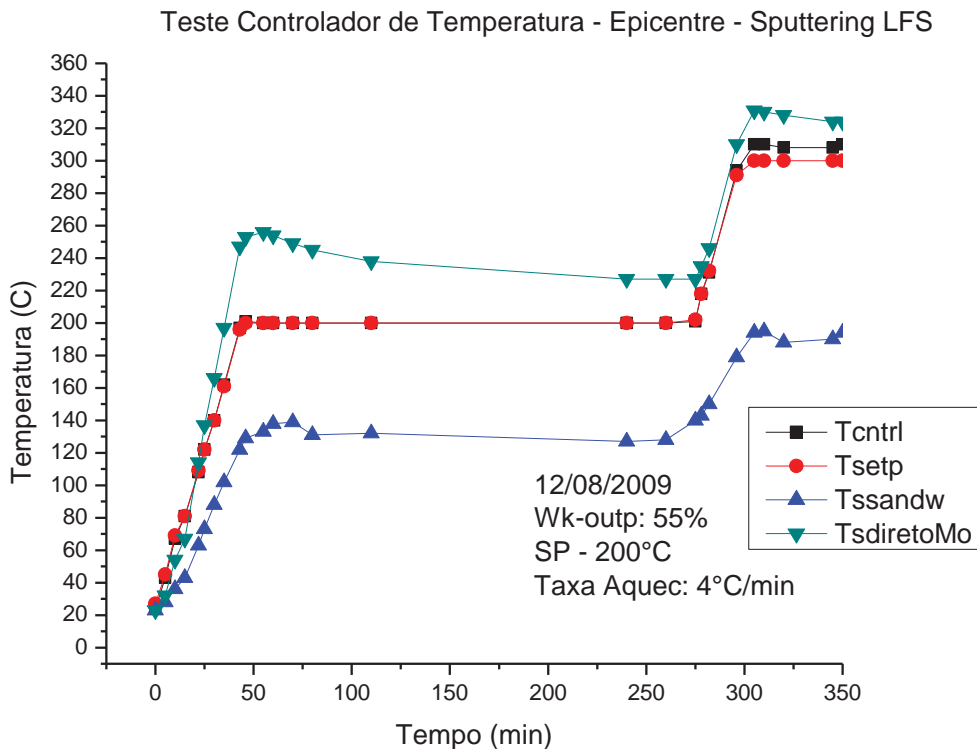


Figura 10: Gráfico do aquecimento em teste da estabilização de temperatura em temperatura pelo tempo

Por meio da Figura 10 é possível verificar que existem quatro curvas de aquecimento. A curva de cor verde na parte superior representa o aquecimento verificado através do termopar colocado diretamente sobre o porta-substrato, a curva vermelha abaixo representa a temperatura ajustada no aparelho controlador (*set point*), à curva preta representa a indicação do controlador (termopar interno do controlador) e a curva azul na parte inferior representa a temperatura entre dois substratos colocados sobre o porta-substrato e, portanto com um maior isolamento térmico em relação aos demais. Analisando o gráfico pode-se verificar que a temperatura se mantém estável nos intervalos observados, e acompanha bem o valor de referência (*set point*) estabelecido pela curva vermelha, em todas as curvas do período, verificando que em relação à estabilidade de temperatura o controlador é confiável.

Com esses dados obtidos podemos aplicar um controle de temperatura melhor afim de que as condições de temperatura ideais sejam atingidas para deposições de monocristais heteroepitaxiais de GaN.

4.2 Análises dos filmes sem o acoplamentos dos novos equipamentos de controle.

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia de Feixe Eletrônico – EDS

A microscopia eletrônica de varredura pode ser usada para obter imagens de alta resolução. Acoplada com a espectroscopia de dispersão de energia de feixe eletrônico pode também fornecer a composição da superfície analisada.

A espectroscopia por EDS se baseia na reflexão dos elétrons que atingem o filme através de um canhão proveniente do próprio microscópio, o espalhamento de sinal captado pelo microscópio nos diz a composição do filme. Para este fim, uma amostra de filme depositado antes do acoplamento dos equipamentos de aprimoramento do sistema de *sputtering* foi submetida a microscopia revelando informações muito relevantes sobre a característica do filme depositado.

As figuras a seguir mostram a morfologia da amostra em relação à deposição do filme através da microscopia eletrônica de varredura, nelas a um aumento da resolução aproximada do filme em escalas muito reduzidas.

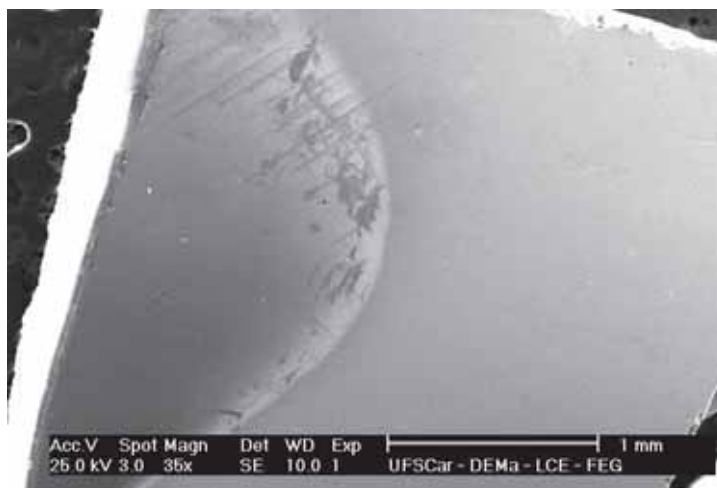


Figura 11: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução de 1mm Obtida em colaboração com o Departamento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa UFScar).

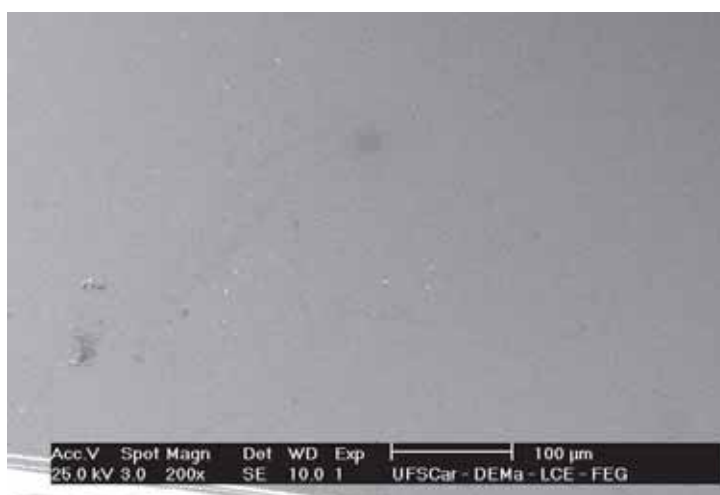


Figura 12: imagem de microscopia de varredura eletrônica resolução 100μm (DEMa UFScar).



Figura 13: imagem de microscopia de varredura eletrônica EDS resolução 200nm em um ponto (DEMa UFScar).

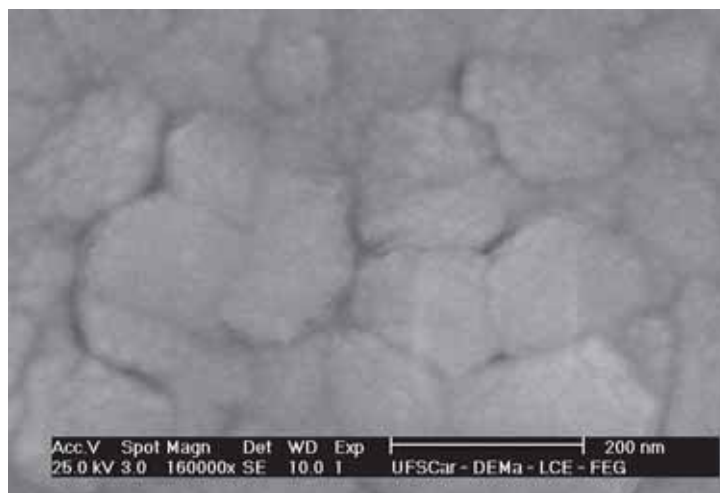


Figura 14: EDS resolução 200nm com ampliação máxima em um ponto específico (DEMa UFScar).

Por meio das Figuras é possível perceber que esse filme tem uma estrutura cristalina com contorno de grãos claros indicando que a estrutura é policristalina, ou seja, o crescimento do filme é formado por cristalitos que não tem uma direção de crescimento, mas que seguem a estrutura de orientação do substrato.

Este microscópio ainda pode nos oferecer outro tipo de análise mais aprofundado que diz respeito à segregação do material como mostra a Figura 15 de EDS.

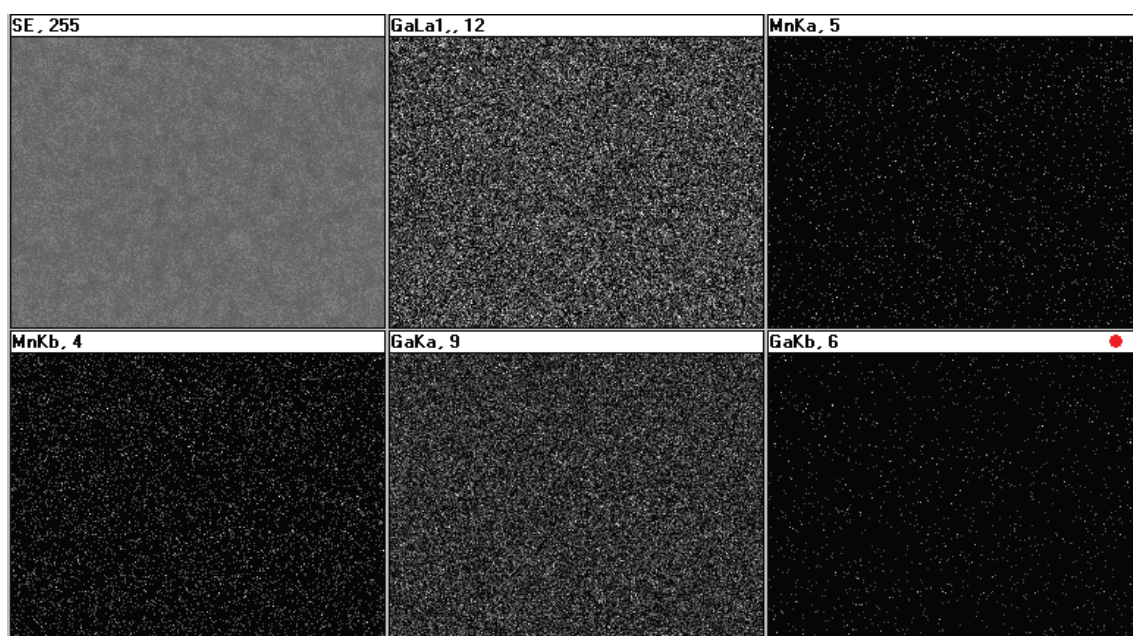


Figura 15: EDS, Micro-analise (DEMa UFScar).

A figura acima indica que não há formação de agregados de Mn ou Ga nas amostras com $x=0.08$, o que pode significar que nos filmes depositados antes da introdução dos aprimoramentos estes exibem uma estrutura policristalina sem segregação dos átomos; contudo se fazia necessário pelo menos mais uma técnica microscópica para podermos afirmar com mais propriedade que o filme depositado se comporta dessa forma.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão confirma os resultados obtidos pelos no filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ medidos através de EDS, ou seja, as imagens obtidas confirmam que o filme formado é poli cristalino e que não apresenta a formação de agregados, mas essa técnica ainda nos mostrou que o filme não tem uma orientação cristalográfica bem definida como mostram a Figura 16.

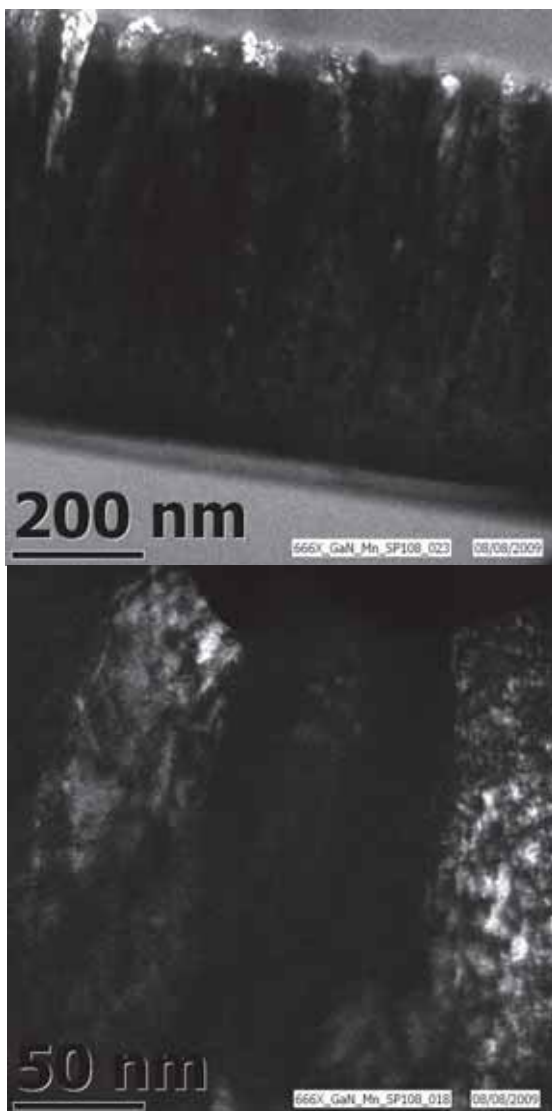


Figura 16: Microscopia eletrônica de Transmissão de alta resolução HR-TEM laboratório JKU Linz-Austria(a) 200nm de escala e ampliação de 600vezes (b)50nm de escala e ampliação de 1200 vezes.

Observando-se as imagens é possível notar que a microscopia revela que os cristalitos formados não seguem uma orientação em relação ao eixo, na Figura 16 é possível notar que entre o substrato e o filme crescido há formação de uma camada buffer amorfa que orienta a direção do crescimento dos cristalitos.

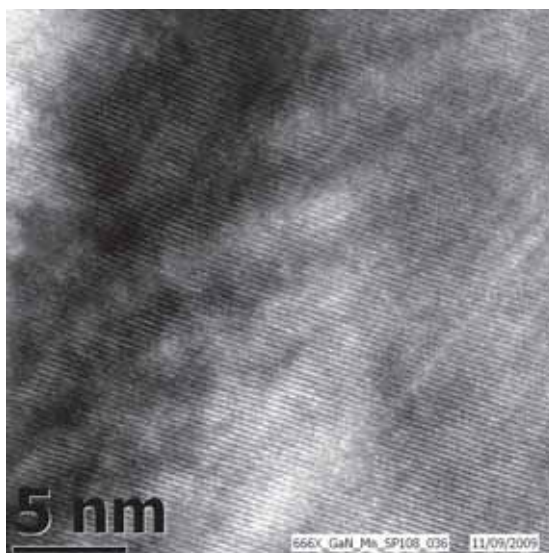


Figura 17: Região entre as colunas cristalinas do filme em escala de 5nm. (JKU)

Nota-se que na Figura 17, que não temos uma ordem na formação por esse motivo diz-se que essa camada é amorfa. Por meio das Figuras 15 e 16 que não há formação de agregados de manganês, através do EDS também não foi possível observar segregação das fases. O parâmetro de rede observado ficou concentrado entre os eixos cristalográficos a e c . Observando-se que nas figuras apresentadas nessa seção os filmes depositados podem ter sido influenciados pelo crescimento de uma camada amorfa entre o filme e o substrato. Essa camada amorfa pode ser formada por impurezas que condicionaram um erro na formação de um cristal único.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram analisadas propriedades estruturais de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$, produzidos por sputtering reativo antes dos acoplamentos dos equipamentos de controle. Além disso modificações no equipamento foram realizadas, com a introdução de uma glove box para tratamento dos substratos, um analisador de gases residuais, e um aquecedor de substratos, as quais permitirão melhorias nas condições de deposição dos filmes.

Conforme mostraram trabalhos anteriores do grupo, os filmes previamente depositados apresentam boa qualidade em relação à homogeneidade óptica e as propriedades mecânicas: boa aderência ao substrato e superfície sem defeitos macroscópicos. Não foi evidenciado nenhum tipo de formação de agregado, fases secundárias e segregação de Mn nos filmes.

Os filmes obtidos foram nanocristalinos e apresentam estrutura hexagonal wurtzita e textura de orientação na direção do eixo cristalográfico c . Os resultados estruturais dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ são compatíveis com a incorporação substitucional do Mn nos sítios do Ga, assim como ocorre nos filmes ferromagnéticos de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por MBE.

Os resultados obtidos sobre os efeitos estruturais da incorporação de Mn em filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por *sputtering* apresentam características interessantes, indicando a potencial do material para estudo e desenvolvimento tecnológico.

As condições de deposição dos filmes antes das implementações do sistema para as amostras analisadas são de baixa temperatura (entre 70°C e 200°C aproximadamente) já que o sistema não contava com o sistema de aquecimento, também um alto grau de impurezas contidos na estrutura cristalina dos filmes devido as condições sem controle de impurezas que hoje é feito através do analisador de gases residuais e também o auxílio do tratamento em ambiente inerte da *glove box*.

Pode-se concluir por meio das técnicas de microscopia empregadas na análise dos filmes depositados, que esses apresentam em geral boa qualidade estrutural, porém apresentam estrutura colunar em escala nanométrica. Por meio das futuras deposições acompanhadas dos aprimoramentos pode-se haverá maior controle na deposição, favorecendo a deposição de filmes heteroepitaxiais com estruturas cristalinas melhor ordenadas, com maior grau de pureza, e menor quantidade de defeitos na interface com os substratos, e regiões inter-colunas. Desta maneira a técnica de *sputtering* irá se tornar uma saída mais simples e de menor custo em relação a técnicas bem consolidadas no crescimento de monocristais como o MBE e o MOCVD.

6. REFERÊNCIAS

- [1] J.I. Pankove. “*Historical Survey of GaN Research*”. Em: “*GaN and Related Materials*”, S.J. Pearton, ed., Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997. Cap.1. pp. 1-9.
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S. Nagahama. Japan. Jour. Appl. Phys., Vol.34, L797 (1995).
- [3] S. Nakamura, Science, Vol.281, 956 (1998).
- [4] S. C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten. Jour. Appl. Phys., Vol. 87, 965 (2000).
- [5] S.J. Pearton (ed.). “*GaN and Related Materials*”. Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997. 538p.
- [6] S. Strite, H. Morkoç. J. Vac. Sci. Technol. B 10, 1237 (1992).
- [7] Guo, QX; Okada, A; Kidera, H; T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa. J. Crystal Growth, Vol.237, 1079 (2002).
- [8] Q. X. Guo, W. J. Lu, D. Zhang, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa. Jour. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 22, 1290 (2004).
- [9] C.R. Alberathy. “*Growth of Group III Nitrides from Molecular Beams*”. Em: “*GaN and Related Materials*”, S.J. Pearton, ed., Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997. Cap.2. pp. 11-50.
- [10] S. J. Pearton. J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren. Journal of Applied Physics, Vol.86, 1-78 (1999).
- [11] K. Kusaka, T. Hanabusa, K. Tominaga, N. Yamauchi. Jour. of Vacuum Sci. Technol. Vol.22, 1587 (2004).
- [12] J.H. Kim, PH Holloway. Jour. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 22, 1591 (2004).
- [13] H. Ohno. Science, Vol. 281, 951 (1998).
- [14] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner. Journal of Applied Physics, Vol. 93, N. 1, pp. 1-13 (2003).
- [15] G.Thaler, R.Frazier, B. Gila, C.R. Alberathy, S.J. Pearton, C. Segre. Applied Physics Letters, Vol. 84, 1314 (2004).
- [16] A. Pimpinelli e J. Villain. “*Physics of Crystal Growth*”. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1998. pgs. 55,199.

- [17] D.L. Smith. *“Thin Film Deposition: Principles and Practice”*. McGraw Hill, Boston, 1995. 616p.
- [18] E.F. Schubert. *“Doping in III-V Semiconductors”*. Cambridge University Press, Cambridge UK, 1993. 606p.
- [19] B. Chapman. *“Glow Discharge Processes”*, John Wiley & Sons, Nova York, 1980. Cap. 6, “Sputtering”. pp. 177-284.
- [20] DMG Leite and J H Dias da Silva. *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 20, 055001-4pp (2008).
- [21] D.M.G. Leite, A.L.J. Pereira, L.F. da Silva, J.H. Dias da Silva. *Brazilian Journal of Physics*. 36(3) (2006).
- [22] J. H. Dias da Silva, D. M. G. Leite, A. Tabata, A. A. Cavalheiro. *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, 063526 (2007) (6 pages).
- [23] Projeto Fapesp. (Proc. 97/06278-6) na modalidade Jovem Pesquisador em Centros Emergentes, possibilitou a preparação de filmes de GaAs amorfo pela técnica de evaporação flash e a construção de sistema de RF magnetron sputtering. O sistema foi implementado, para depositar GaMnN, com financiamento Fapesp, através do Proc. 05/02249-0.
- [24] DMG Leite and J H Dias da Silva. *Journal of Physics Condensed Matter*, Vol. 20, 055001-4pp (2008).
- [25] J.H. Dias da Silva, D.M.G. Leite, A R Zanatta *J. Phys.: Condens. Matter*, v.20, p.252201 (5pp), (2008).
- [26] A.L.J. Pereira e J.H. Dias da Silva. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 354, 5372 (2008).
- [27] Ossugui, J.C; **“Preparação de Superfícies Semicondutoras para Deposição de Filmes de GaN e Ga_{1-x}Mn_xN”** Monografia de conclusão de curso; UNESP; Bauru; Brasil;(2008).