

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Adriano Vieira de Carvalho

**PREPARAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE GaN PELA TÉCNICA DE
SPUTTERING REATIVO A BAIXAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO**

BAURU

2009

Adriano Vieira de Carvalho

Adriano Vieira de Carvalho

PREPARAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE GaN PELA TÉCNICA DE
SPUTTERING REATIVO A BAIXAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru

2009

Adriano Vieira de Carvalho

PREPARAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE GaN PELA TÉCNICA DE
SPUTTERING REATIVO A BAIXAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva –Orientador

Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru

Profa. Dra. Ignez Caracelli

Faculdade de Ciências – UNESP – Bauru

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Instituto de Física de São Carlos – USP – São Carlos

Bauru, 23 de Junho de 2009.

**Dedico este trabalho
à minha esposa Catarina,
à minha tia Maria Lúcia,
aos meus amigos Maycon, Gustavo e Thiago,
e ao Professor Humberto,
que gentilmente abriu meus olhos para um Novo Mundo.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor, orientador e amigo José Humberto Dias da Silva pela dedicação à minha formação acadêmica, pelo convívio enriquecedor e pela orientação que resultaram neste trabalho.

Agradeço ao Professor Alberto Adriano Cavalheiro pelas análises de Rietveld, e aos Professores Paulo Noronha Lisboa Filho e Alexys Bruno Alfonso pelos vários e agradáveis momentos de discussão em torno do verdadeiro sentido de um curso de pós-graduação.

Agradeço aos amigos Maycon Motta, Cássio Morilla dos Santos e Camilla Zanatta, pelas alegres, prazerosas e frutíferas colaborações.

Agradeço aos amigos e colegas de laboratório Douglas Marcel Gonçalves Leite, André Luis de Jesus Pereira, Wangner Barbosa Costa, Marcel Henrique Arraya Avides e Allan Victor Ribeiro pelas enriquecedoras colaborações e agradável convivência.

Carvalho, A. V. de. **PREPARAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE GaN PELA TÉCNICA DE SPUTTERING REATIVO A BAIXAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO**. 2009. 106f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)-UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

RESUMO

Descreve-se a preparação de várias amostras de filmes finos de Nitreto de Gálio (GaN), depositados sobre diferentes tipos de substratos pela utilização da técnica de RF-Magnetron Sputtering Reativo, utilizando-se atmosfera de nitrogênio (N₂) com diferentes temperaturas de substrato (< 400°C). As amostras foram caracterizadas estruturalmente pelo uso da técnica de difração de raio-X (DRX), permitindo a obtenção de informações sobre tamanhos de cristalito, padrões de texturação e parâmetros de rede. A ocorrência de textura de orientação bem definida e a relação desta com as condições do alvo utilizado são analisadas no trabalho.

Palavras-chave: GaN; *sputtering*; policristalino; temperatura de substrato; textura; alvo.

Carvalho, A. V. de; **PREPARAÇÃO DE FILMES POLICRISTALINOS DE GaN PELA TÉCNICA DE SPUTTERING REATIVO A BAIXAS TEMPERATURAS DE SUBSTRATO**. 2009. 106f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2009.

ABSTRACT

The preparation of several samples of Gallium Nitride (GaN) thin films, deposited onto different kinds of substrates by Reactive RF- Magnetron Sputtering, in pure Nitrogen (N₂) atmosphere with different substrate temperatures (< 400°C) is described. The samples were structurally characterized by the use of X-ray diffraction, allowing obtain of information about cristalite size, texture pattern, and lattice parameters.

The occurrence of orientation texture and its relationship with target conditions are analysed.

Key –words: GaN; sputtering; policristalline; substrate temperature; texture; target.

SUMÁRIO

1. Introdução	9
2. Fundamentação do Trabalho	11
2.1. Desordem Estrutural em Semicondutores	12
2.2. Regimes de Crescimento de Filmes	17
2.3. Nitreto de Gálio – GaN	19
3. Métodos e técnicas Utilizadas	22
3.1. Sputtering	22
3.2. Difração de Raio-X (DRX)	30
4. Procedimento Experimental	37
4.1. Sistema de Deposição Utilizado	37
4.2. Preparação dos Substratos	39
4.2.1- Tratamento químico de substratos de Si e GaAs	42
4.2.1.1. Procedimento	42
4.2.1.1.1. Tratamento do Si	42
4.2.1.1.1.2. Resultados do tratamento do Si	43
4.2.1.1.2. Tratamento do GaAs	44
4.2.1.1.2.1. Resultados do tratamento do GaAs	45
4.3. Montagem dos substratos	47
4.4. Procedimento para Deposição dos Filmes	47
4.5. Procedimento para Caracterização Estrutural dos Filmes	51
5. Resultados	54
6. Discussão	73
6.1. Difrátogramas de Raio-X	73
6.2. Estrutura dos Filmes de GaN	80
6.3. Análise da Texturação	88
6.4. Comentários finais	97
7. Conclusões	99
8. REFERÊNCIAS	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1: Representação em 2D de uma rede cristalina	15
2: Estrutura das bandas de valência (BV) e condução (BC)	16
3: Modos de crescimento dos filmes	19
4: Modelo ideal para o GaN, cela hexagonal (tipo wurtzita)	21
5: Câmara de deposições detalhando a coluna de plasma	24
6: Dinâmica de sputtering do alvo	25
7: Difração de RX através de dois planos cristalinos	32
8: Método Bragg-Bretano (θ - 2θ)	33
9: Método de incidência rasante	34
10: Sistema RF-Magnetron Sputtering utilizado	38
11: Interior da câmara de deposição do sistema utilizado	38
12: Desenho esquemático do porta-substratos	47
13a: Varredura do RGA da câmara antes da deposição sp122	49
13b: Varredura do RGA da câmara após a deposição sp122	49
14: Aparato aquecedor de amostras para difração de RX	53
15: Difractogramas de RX, filmes de GaN sobre Silux-A	54
15a: Difractogramas de RX: filme sp122a e substrato de Silux-A	55
16: Difractogramas de RX, filmes de GaN, sobre c-Si	55
17: Difractogramas de RX, filmes de GaN, sobre c-GaAs	56
18: Intensidades dos picos(002) e picos(101) - sobre Silux-A	59
19: Intensidades relativas pico(002)/pico(101) - sobre Silux-A	60
20: Intensidades dos picos(002) e picos(101) - sobre c-Si	60
21: Intensidades relativas pico(002)/pico(101)- sobre c-Si	61
22: Intensidades picos(002) e picos(101) -sobre c-GaAs	61
23: Intensidades relativas pico(002)/pico(101) - sobre c-GaAs	62
24: Comparativo (FWHM) dos picos (002) e (101) - sobre Silux-A	63
25: Comparativo (FWHM) dos picos (002) e (101) - sobre c-Si	63
26: Comparativo (FWHM) dos picos (002) e (101) - sobre c-GaAs	64
27: Estimativa de tamanho do cristalito, sobre Silux-A	65
28: Parâmetros c e a, calculados e tabelados, sobre Silux-A	66
29: Estimativa da espessura dos filmes de GaN sobre Silux-A	68
29a: Curvas de transmitância dos filmes de GaN depositados sobre Silux-A	69
30: Difractogramas de RX, deposição sobre c-Si(100)	70
31: Difractogramas de raio X, deposição sobre c-GaAs(100)	71
32: Simulação computacional de GaN (hexagonal) e m-Ga	82
33: Simulação computacional de GaN (cúbica) e m-Ga	82
34: Difractogramas de RX, experimento de aquecimento da sp124-Silux	85
35: Difractogramas de RX, experimento de aquecimento da sp125-Silux	86
36: Difractogramas de RX de GaN, temperatura crescente de substrato	89
37: Cela hexagonal do GaN, planos cristalográficos (100), (002) e (101)	94

1. Introdução

O nitreto de gálio (GaN) é um semicondutor de *gap* direto que tem despertado considerável interesse ao longo dos últimos anos em virtude de suas características, as quais permitem amplas possibilidades de aplicações tecnológicas em dispositivos optoeletrônicos tais como diodos emissores de luz, diodos lasers, detectores de radiação UV e dispositivos destinados ao uso em altas temperaturas e altos níveis de potência, conforme mencionam os trabalhos de Kim e Holloway [1], Nakamura et al. [2] Nakamura [3], Pearton [4], Guo et al. [5], Pearton [6] e Strite e Morkoç [7]. Tem-se verificado no meio científico um grande número de trabalhos relativos às várias estruturas do material (monocristal, policristalina e amorfa) e sobre as técnicas empregadas em sua produção sob a forma de filme utilizando diferentes tipos de substrato, como os de Kusaka et al. [8], Strite et al. [9], Guo et al. [10], Leite et al. [11] e Jain et al. [12], além dos mencionados anteriormente [1-7], tendo em vista a grande dificuldade de obter-se lâminas de GaN. Pode-se observar também entre as técnicas de produção de filmes uma preponderância no uso da epitaxia de feixe molecular (MBE) e deposição por vapor químico (CVD) como atestam as referências anteriores[1-10,12]. Estas duas técnicas tem permitido a obtenção de materiais com excelentes características, porém são ambas relativamente dispendiosas sob o ponto de vista econômico, sendo isto de certa forma um fator limitante à sua utilização mais ampla. Recentemente porém, os trabalhos de Guo et al. [5,10] reportaram a obtenção de filmes cristalinos de GaN, além de outros autores haverem relatado sobre a produção de filmes policristalinos de boa qualidade produzidos pela técnica de *sputtering*, como

mostram Kim e Holloway [1], Kusaka et al.[8] e Leite et al. [11]. A técnica de *sputtering* torna-se interessante em virtude de sua alta versatilidade, permitindo a produção de vários tipos de filmes sobre uma vasta gama de substratos, sua relativa simplicidade quando comparada às técnicas anteriormente citadas, ao uso de temperaturas inferiores e ao seu custo relativamente mais baixo, como mencionam Kim e Holloway [1], Guo et al. [5,10], Kusaka et al. [8] e Leite et al. [11].

Apesar de todos os esforços verificados, artigos de vários autores tais como Kim e Holloway [1], Pearton et al. [6], Kusaka et al [8], Leite et al [11] e Jain et al. [12] mencionam a existência de várias questões em aberto quanto aos processos de formação do material e da maneira pela qual os parâmetros de produção dos filmes devem ser ajustados de forma a permitir a obtenção de materiais com qualidades otimizadas. Tais parâmetros são uma questão-chave dos procedimentos tecnológicos para o desenvolvimento e a produção da futura geração de dispositivos eletrônicos baseados no GaN. Um dos principais parâmetros de interferência durante o processo de crescimento dos filmes é a temperatura de substrato, como reforça o trabalho de Kusaka et al. [8], e é nesse sentido que se insere a busca pela compreensão da dinâmica do desenvolvimento do filme e do crescimento dos cristalitos em filmes policristalinos. Desta forma, torna-se interessante o trabalho de pesquisa por um maior grau de compreensão a respeito da produção e da dinâmica de crescimento de filmes de GaN de qualidade superior por uma técnica versátil e de custo inferior como a de *sputtering*, tendo em vista a previsão da necessidade futura de produção deste material em larga escala e a valores acessíveis, como consequência do uso cada vez mais freqüente de dispositivos optoeletrônicos no dia-a-dia.

O objetivo deste trabalho foi o de preparar e caracterizar estruturalmente filmes de GaN (Nitreto de Gálio) produzidos pela técnica de RF magnetron *sputtering* reativo procurando entender o processo de estruturação física do material.

Filmes policristalinos de GaN foram depositados por esta técnica a diferentes temperaturas de substrato ($< 400^{\circ}\text{C}$) sob atmosfera de N_2 usando alvo de gálio puro. Os efeitos da variação do tipo e da temperatura de substrato, e das condições do alvo sobre as propriedades estruturais dos filmes obtidos foram analisados por difração de raios X (DRX).

Os principais resultados obtidos referem-se à observação de uma textura de orientação bem definida em filmes de GaN preparados por *sputtering* reativo e as possíveis explicações sobre a origem desta textura, para filmes depositados em temperaturas menores que as utilizadas por outros autores [5, 10].

2. Fundamentação do Trabalho

No decorrer deste capítulo é feita uma explanação sobre alguns elementos relacionados aos aspectos estruturais e à composição dos filmes obtidos.

Os filmes objeto deste estudo constituem-se em materiais de estrutura policristalina com grãos (chamados cristalitos) de ordem nanométrica. Tais materiais podem ser compreendidos como sendo compostos por elementos de fases distintas, sendo que uma delas constitui-se na fase cristalina e está presente na região interior dos grãos, os quais apresentam-se como minúsculos monocristais. A outra fase presente é representada por uma estrutura amorfa (ou desordenada) que situa-se na região exterior aos grãos, ou seja, em seu interstício e nos contornos de grãos (Klug e Alexander[17], p.2-3). Estas regiões intersticiais são responsáveis por grande número de distorções estruturais, seja pela ocorrência de ligações insatisfeitas (*dangling bonds*)[13], seja pela presença de ligações do tipo Ga-Ga ou N-N (do tipo homopolares), embora estas últimas sejam mais raras em virtude da facilidade com que são retiradas do ambiente em que os filmes são produzidos devido aos processos de bombeamento e *re-sputtering*.

2.1. Desordem Estrutural em Semicondutores

Idealmente, podemos imaginar um semicondutor cristalino como uma estrutura de dimensões infinitas cujos átomos estão espacialmente ordenados, criando uma forma geométrica tridimensional com padrão definido, apresentando simetria tanto de

curto quanto de longo alcance (Figura 1a), conforme é mencionado por Pureur [18], Oliveira e Jesus [31] e Askeland e Phulé [33]. Com relação à simetria de curto alcance (*Short Range Order – SRO*) isto significa que dado um átomo da rede, o comprimento de suas ligações com seus primeiros vizinhos (ou seja, os átomos imediatamente mais próximos) e os ângulos entre essas mesmas ligações serão tais que formarão um padrão repetitivo, gerando o que é conhecido como cela unitária, ou seja, a menor unidade geométrica do material passível de repetição. Na simetria de longo alcance (*Long Range Order – LRO*), o padrão de repetição do ordenamento geométrico atômico se estende por várias vezes o tamanho da cela unitária, determinando a simetria por invariância translacional, ou seja, a cela atômica repete-se ao longo de todo o material por uma série de operações de translação, rotação, reflexão e inversão (Pureur [18] e Oliveira e Jesus [31]).

A idéia de uma estrutura periódica infinita é uma criação teórica e bastante distante das condições reais, nas quais os objetos físicos possuem dimensões finitas e imperfeições, todavia ela permite uma boa aproximação às condições de materiais cristalinos reais e é capaz de fornecer explicações satisfatórias para uma ampla gama de características físicas (Oliveira e Jesus [31], Klug e Alexander [17], Callister Jr. [32] e Askeland e Phulé [33]). Sob o ponto de vista energético, a estrutura cristalina apresenta condições de menor energia potencial, permitindo aos átomos agruparem-se dentro de uma configuração de mínima energia e, portanto, de maior estabilidade química e estrutural. Apesar disto, é freqüente a ocorrência de outras estruturas (não-cristalinas ou amorfas) no mundo real devido, entre outras coisas, às condições de solidificação dos materiais e da pureza de seus elementos precursores (Klug e Alexander [17], p.2). Isto significa que a presença de elementos estranhos ao material (impurezas) são

capazes de gerar alterações na simetria da rede atômica (conhecidos como defeitos) tais como alterações nos comprimentos das ligações atômicas ou nos ângulos entre as mesmas (Callister Jr. [32], p.46). Esses defeitos gerados pela presença de impurezas podem ser classificados como substitucionais (no caso em que a impureza posiciona-se geometricamente em substituição ao átomo que idealmente “deveria” ocupar a posição, Figura 1b) ou intersticiais (no caso em que a impureza posiciona-se na região intersticial da rede, dentro da cela unitária, Figura 1c). As condições nas quais ocorreu a formação do sólido também podem gerar distorções nos ângulos e comprimentos das ligações atômicas mesmo sem a presença de impurezas, por exemplo, podem surgir defeitos como consequência da ausência de um ou mais átomos em posições que idealmente “deveriam” ser ocupadas (defeito por vacância, Figura 1d), deformando assim a rede cristalina. As próprias condições de formação do sólido podem ser tais que não permitam o posicionamento dos átomos em uma configuração ótima, ou seja, de mínima energia, fazendo com que alguns dos elementos da rede fiquem geometricamente desalinhados, deformando a rede (Figura 1e). Quando a ocorrência desses defeitos torna-se suficientemente grande, pode haver a destruição da ordem de simetria de longo alcance, com consequências profundas para o material, levando a alterações importantes em suas propriedades, caso em que o material tornar-se-ia amorfo (Figura 1f).

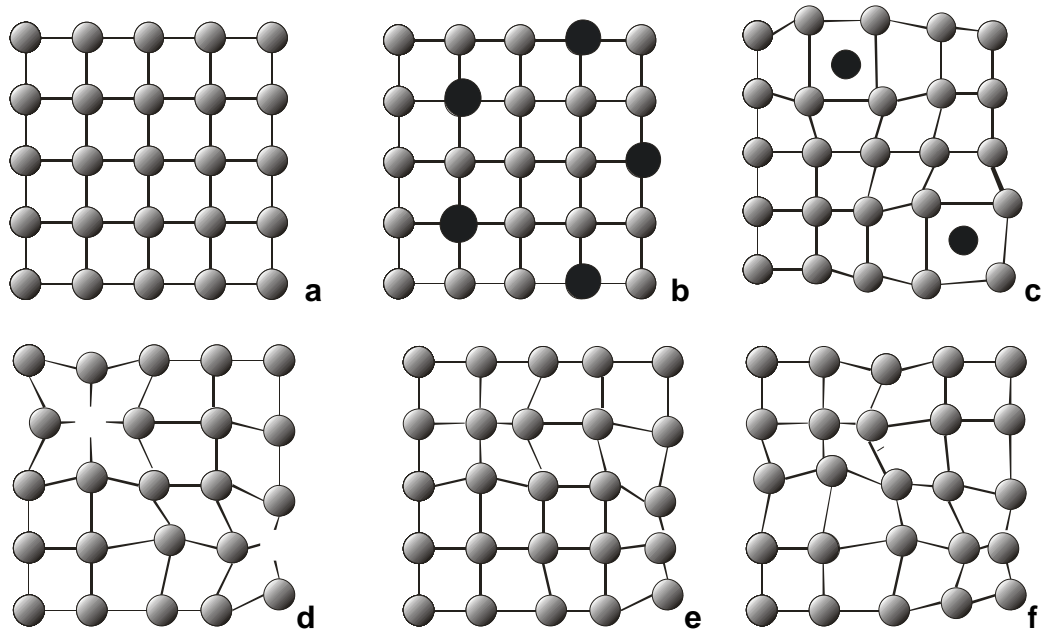


Figura 1: Representação esquemática em duas dimensões de uma rede cristalina hipotética. a - rede cristalina ideal, com perfeito ordenamento de curto e longo alcance; b - rede cristalina apresentando impureza substitucional, com alteração do comprimento de algumas ligações químicas; c - rede cristalina apresentando impurezas intersticiais, com alterações de comprimentos e ângulos de ligações químicas; d - rede cristalina apresentando imperfeições conformacionais por vacâncias de elementos da rede; e - rede cristalina apresentando alterações conformacionais por alteração de comprimentos e ângulos de ligações químicas geradas durante o processo de formação do sólido; f - material amorfo, perda total da ordem de longo alcance.

Um semicondutor cristalino, portanto, é um material geometricamente estruturado com relação às ordens de curto e longo alcance. Este ordenamento, juntamente com a estrutura eletrônica dos átomos que compõem estes materiais, ocorre de tal forma que existe uma separação energética entre os estados eletrônicos ocupados que compõem sua banda de valência (BV), e os estados vazios que compõem sua banda de condução (BC). Essa existência de ordens de curto e longo alcance é responsável, portanto, por criar condições à separação energética bem definida entre as bandas de valência e condução, gerando o chamado gap do material (distância ou hiato entre bandas de energia, como também é conhecido, segundo

Oliveira e Jesus [31], p.140-141). Os valores desta separação variam de alguns décimos de eV até distâncias típicas de materiais isolantes (cujas distâncias entre bandas são de alguns eV) e condutores (onde virtualmente não há qualquer distância entre os níveis ocupados e desocupados). Adicionalmente, a existência da ordem de longo alcance e da simetria de translação que a acompanha, determina a regra de seleção para conservação do momento cristalino, ou seja, as transições eletrônicas ocorrerão entre as bandas preferencialmente quando o vetor de onda k dos elétrons for conservado, a menos que a excitação seja capaz de promover a diferença de momento necessária às transições entre diferentes vetores de onda k (Leite [27]). A ocorrência de ordem de curto alcance, mesmo no caso de perda da ordem de longo alcance, ainda permite a existência de uma faixa de energias que se assemelhe a um *gap* no material, o que explica a situação de semicondutores policristalinos e amorfos, embora nesses casos haja um alargamento considerável das bandas e surjam estados de cauda (Figura 2), e haja uma considerável densidade de estados no interior do *pseudo-gap*.

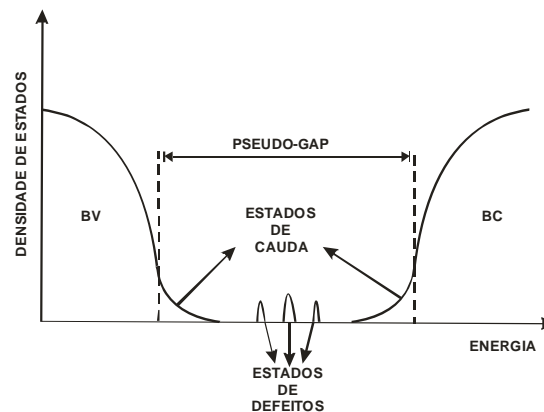


Figura 2: Desenho esquemático mostrando a estrutura das bandas de valência (BV) e condução (BC), o pseudo-gap do material, estados de cauda e de defeitos em um semicondutor desordenado[26].

Finalmente, a ocorrência de ligações insatisfeitas (dangling bonds) ou distorções nas ligações químicas geram estados de defeitos no interior do *gap* do material

afetando suas características. Desta forma, em semicondutores com altos níveis de desordem os processos eletrônicos não são claramente definidos (Leite [27]).

2.2. Regimes de Crescimento de Filmes

O processo de *sputtering*, suas variantes e fenômenos de ejeção e deposição serão mais profundamente explanados na Seção 3.1, porém pode-se afirmar, de forma resumida, que o filme é formado por átomos que são ejetados a partir de um material, nomeado alvo, por meio de bombardeamento iônico, atravessam a região de plasma e chegam ao substrato, onde então tem a oportunidade de reagir física e quimicamente tanto com o substrato quanto com os demais átomos que lá se encontrem, sendo inicialmente adsorvidos para só então poderem reagir. O fenômeno que ocorre a seguir, chamado nucleação, se refere às ligações químicas entre os primeiros átomos que chegam ao substrato, formando ilhas de crescimento que determinarão o padrão de recobrimento a ser seguido no substrato para a formação do filme (Smith [15], cap. 5).

Para este trabalho foi utilizado um sistema RF-magnetron *sputtering* reativo com alvo de Ga e atmosfera de N₂, no qual os átomos de Ga ejetados via bombardeamento iônico puderam reagir com os átomos de nitrogênio presentes no plasma e na superfície dos substratos, permitindo, portanto, a deposição de filmes de GaN em vários substratos diferentes.

Para que seja obtido um crescimento de filme do tipo 2D, a explicação é dada pelo modelo de Frank-Van der Merwe, e uma das premissas mais importantes é que seja satisfeita a equação 1, a seguir:

$$\gamma_s > \gamma_f + \gamma_i \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

γ_s corresponde à tensão superficial relativa ao substrato utilizado;

γ_f corresponde à tensão superficial relativa ao filme depositado;

γ_i corresponde à tensão superficial relativa à interface filme-substrato.

As origens dessas forças tensoras são bastante complexas, porém é possível assumir que uma de suas causas principais seja a existência do fenômeno de ligações insatisfeitas (*dangling bonds*) na superfície do material, o que resulta em diferentes condições de interação atômica entre os elementos constituintes do mesmo. Tal explicação pode ser aplicada tanto para γ_s como para γ_f , sendo que γ_i surge como uma resultante da interação das duas anteriores (Smith [15], p. 142-143).

Isto significa que, se a tensão do substrato for maior que a soma das tensões superficiais do filme e da interface, a condição de mínima energia favorecerá que os centros de nucleação se espalhem bidimensionalmente sobre a superfície dos substratos, desestimulando desta forma a formação prematura de nucleações em 3D (tridimensionais), as quais seriam possíveis focos geradores de irregularidades no filme.

No caso em que haja uma insuficiente ligação entre os átomos adsorvidos e o substrato, e uma prevalência das forças de atração entre os elementos adsorvidos entre si, haverá uma tendência à formação de ilhas de nucleação em três dimensões (3D), e o filme começa a ganhar espessura antes de obter a máxima área de cobertura de substrato possível. Este modelo de crescimento chama-se Volmer-Weber [15,21] e é

mencionado por Kisielowski [21] como o mais freqüente a temperaturas inferiores a 700°C para deposições de GaN por MBE e MOCVD, onde frequentemente faz-se uso de substratos de safira.

O terceiro modelo para crescimento de filmes chama-se Stranski-Krastanov [15,21], e é um modelo de tipo híbrido que explica a passagem de um crescimento 2D para 3D. A explicação baseia-se inicialmente nas premissas do modelo de Frank-Van der Merwe, porém após o recobrimento do substrato pela primeira ou segunda camadas de filme ocorreria uma mudança das condições de energia na superfície do mesmo, suplantando as condições iniciais e levando a uma passagem ao recobrimento seguindo condições semelhantes às do modelo de Volmer-Weber. Os três modos de crescimento podem ser melhor visualizados pela Figura 3, a seguir.

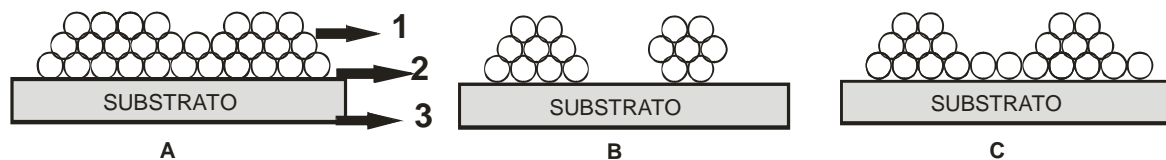


Figura 3: Modos de crescimento dos filmes – A: Frank-Van der Merwe, B: Volmer-Weber, C: Stranski-Krastanov, 1- γ_f , 2- γ_i , 3- γ_s .

2.3. Nitreto de Gálio – GaN

Entre os compostos semicondutores existe o grupo dos nitretos III-V, conhecidos por possuírem um *gap* largo (hiato ou distância entre as bandas de valência e condução, como visto anteriormente). Entre esses compostos encontra-se o nitreto de gálio (GaN), considerado um dos mais promissores elementos da nova geração de

semicondutores conforme pode-se ver nos trabalhos de vários pesquisadores (Kim e Holloway [1], Pearton et al. [6], Guo et al. [5,10], Kusaka et al [8], Leite et al [11]) devido às suas características (dentre as quais destaca-se sua alta estabilidade térmica em virtude de seu elevado ponto de fusão, ao redor de 2500°C), as quais permitem sua utilização em dispositivos optoeletrônicos tais como diodos e lasers operando na faixa do azul e ultra-violeta (UV), fotodetectores UV e também dispositivos destinados à operação em altas temperaturas e altos níveis de potência (Kim e Holloway [1]), conforme mencionado em seção anterior.

O GaN tem sido alvo de considerável interesse científico e tecnológico para uso em seu estado puro como atestam os trabalhos de Kim e Holloway [1], Pearton et al. [6], Guo et al. [5,10], Kusaka et al [8], Leite et al [11], em heteroestruturas (Akasaki e Amano [29] e Yu, Sywe e Edgar [30]) ou dopado (Leite [27]), neste último caso, com o objetivo de obter características ferromagnéticas. O GaN pode apresentar-se em três estruturas conformacionais, a hexagonal (tipo wurtzita), a cúbica (tipo *zinc-blend*) e a *rock-salt*. A estrutura *rock-salt* apresenta-se como uma conformação meta-estável e ainda pouco estudada, sendo que a atenção acadêmica e tecnológica tem-se voltado prioritariamente para as outras duas estruturas. A forma hexagonal normalmente é obtida para materiais produzidos a temperaturas consideradas baixas (< 500°C) e em abundância quanto ao fornecimento de gálio como reagente conforme Moustakas [22], p.65. A fase cúbica é mais freqüente a temperaturas de deposição superiores a 700°C (além das condições do equipamento utilizado neste trabalho). Na Figura 4 pode-se ver o modelo hipotético ideal para a cela hexagonal de GaN .

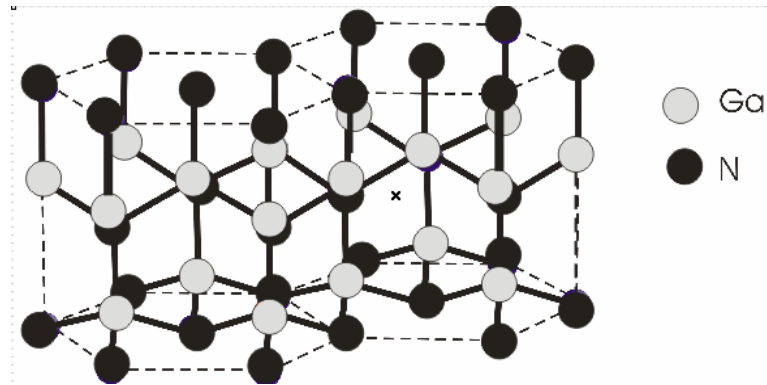


Figura 4: Modelo ideal para o GaN, cela hexagonal (tipo wurtzita).

Um dos grandes problemas na produção de filmes de GaN é pequena disponibilidade de blocos ou lâminas de cristais (*bulks*) deste material, bem como outros materiais com parâmetros de rede e estrutura suficientemente próximos aos do GaN e que sirvam como substratos direcionadores das estruturas em crescimento, possibilitando uma homoepitaxia (crescimento do filme seguindo a estrutura conformacional e os parâmetros de rede do substrato utilizado). Tal fato é um dos responsáveis pela geração de imperfeições que afetam fortemente o caráter cristalino dos filmes, com implicações indesejáveis sobre o transporte eletrônico e características ópticas dos mesmos. Um dos meios de atenuar o problema é a utilização de camadas intermediárias (*buffer*) nitrogenadas (Moustakas [22] e Molnar [25]), depositadas num estágio anterior ao da deposição do filme propriamente dito, de forma a “acomodar” as diferenças entre os parâmetros de rede do substrato e do filme. Um dos elementos mais utilizados para este fim é o nitreto de alumínio (AlN), o qual possui parâmetros de rede razoavelmente próximos aos do GaN e apresenta bom desempenho especialmente quando usado sobre substratos de safira (Guo et al. [10]).

Geralmente as tecnologias mais utilizadas para a produção de filmes de GaN são a Epitaxia de Feixe Molecular (MBE) e a Deposição de Vapor Químico a partir de Precursores Metalorgânicos (MOCVD). Ambas são tecnologias capazes de produzir materiais com excelente grau de cristalinidade e baixo nível de defeitos, embora seu custo inicial e de manutenção sejam, sob certos aspectos, fatores que dificultam a sua utilização mais ampla. A técnica de deposição por *sputtering*, uma tecnologia mais acessível, sob o ponto de vista econômico, tem sido desenvolvida nos últimos anos e, embora produza geralmente apenas materiais amorfos ou policristalinos, tem demonstrado resultados promissores quanto a produção de filmes de GaN de boa qualidade estrutural segundo Guo et al. [5, 10].

3. Métodos e técnicas Utilizadas

3.1. Sputtering

A técnica utilizada neste trabalho para a deposição dos filmes de GaN foi a de RF magnetron sputtering reativo, como mencionado por Berg et al.[20].

A técnica de *sputtering* tem sido muito mencionada em trabalhos da comunidade acadêmica e é uma das mais utilizadas atualmente para obter-se o crescimento de filmes metálicos e isolantes, sendo isto devido à sua simplicidade, versatilidade e custo inferior quando comparada a outras formas de deposição, tais como MOCVD e MBE, tanto sob o aspecto dos custos de aquisição do sistema como de manutenção e operação dos equipamentos (Leite [11,27], Guo et al. [5,10] e Kim e Holloway [1]). Pode-se aceitar, para fins de comparação, que os custos totais de um sistema *sputtering* situem-se aproximadamente em 10% dos custos de sistemas equivalentes com tecnologias MBE ou MOCVD. Estes elementos, quando tomados em conjunto, tornam a técnica de *sputtering* bastante interessante, tanto para fins acadêmicos quanto tecnológicos.

De uma forma geral e sintética, o processo de *sputtering* é exemplificado pelas Figuras 5 e 6.

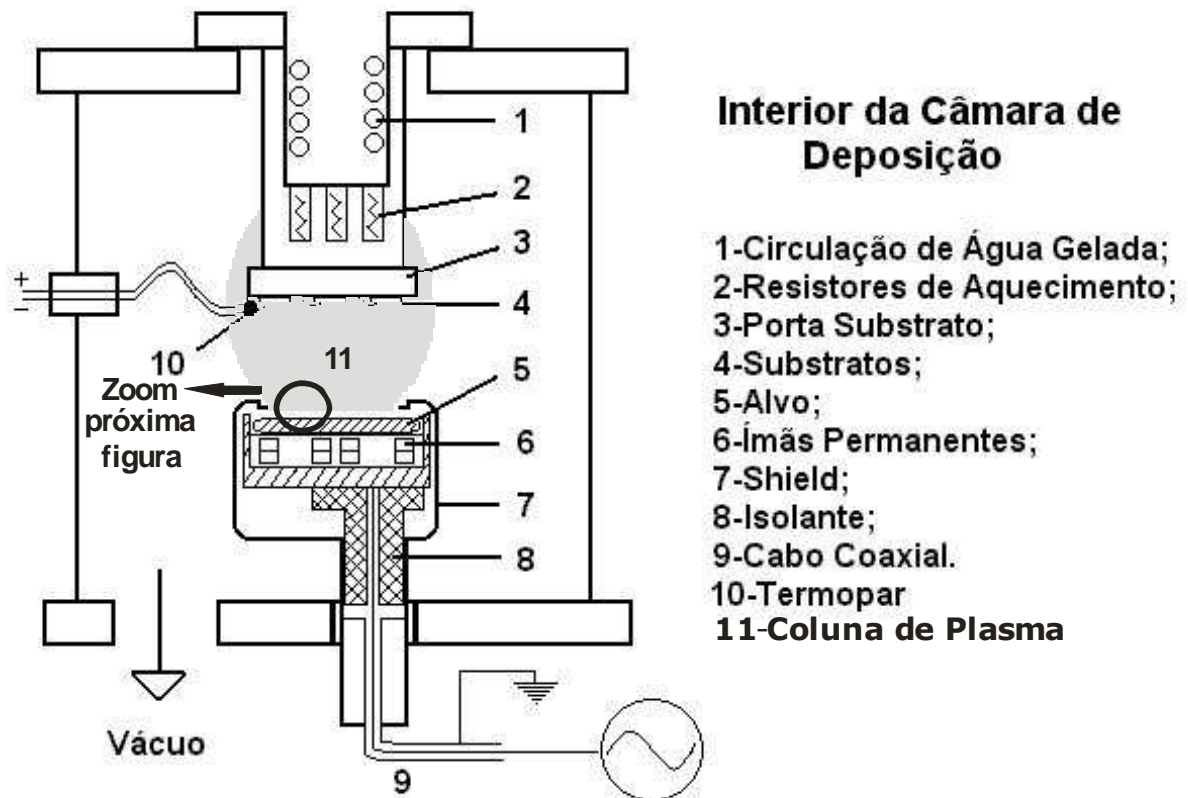


Figura 5: Desenho esquemático mostrando o conjunto da câmara de deposições utilizada detalhando o alvo, porta-substratos e coluna de plasma. O detalhe em zoom (região interfacial plasma-superfície do alvo-primeiras camadas atômicas do alvo) é mostrada na figura seguinte.

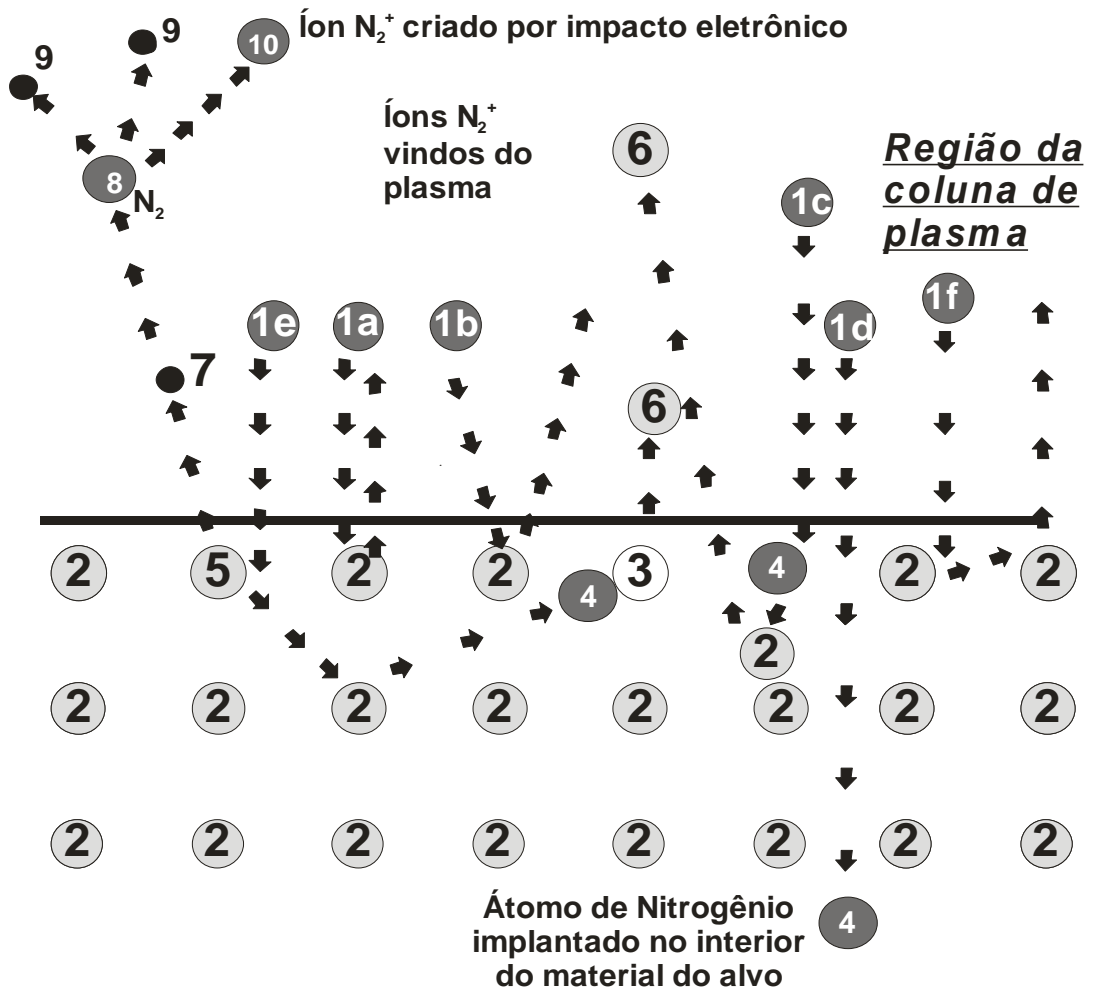


Figura 6: Desenho esquemático da dinâmica de *sputtering* do alvo (as setas indicam os deslocamentos ocorridos): 1 - espécie ionizada provinda da coluna de plasma (Nitrogênio) devido ao campo elétrico onde: 1a - colisão frontal com reflexão do íon, 1b - colisão oblíqua com reflexão do íon, 1c - colisão frontal com implantação do íon incidente e ejeção de átomo superficial, 1d - implantação do íon incidente por "channeling" (corredor do espaço inter-atômico); 1e - colisão lateral com penetração iônica, gerando deslocamento atômico e conseqüente ejeção do átomo superficial(6); 1f - colisão lateral seguida por dupla reflexão do íon incidente; 2 - átomos de Gálio metálico (Ga-m) compondo a rede atômica do material do alvo; 3 - espaço anteriormente ocupado pelo átomo de m-Ga ejetado do alvo após a transferência do momento do íon incidente (Nitrogênio); 4 - átomo de Nitrogênio implantado na rede atômica do alvo; 5 - átomo de Gálio na superfície do alvo sendo ionizado e emitindo elétron primário ao plasma devido à colisão do átomo de Nitrogênio incidente; 6 - átomo de m-Ga ejetado da superfície do alvo pelo impacto dos íons de Nitrogênio; 7 - elétron primário ejetado pelo átomo de Gálio da superfície do alvo ao ser ionizado pelo Nitrogênio; 8 - espécie neutra (Nitrogênio) constante do plasma sendo ionizada pelo impacto do elétron primário provindo do alvo; 9 - elétron secundário liberado pela espécie neutra (Nitrogênio) após esta ser ionizada pelo elétron primário; 10 - íon Nitrogênio (ionizado) resultante ao final do processo.

Este processo de deposição, como mencionado anteriormente, pode ser resumido como a ejeção de átomos de um alvo devido ao bombardeamento iônico do

mesmo (Smith [15] e Chapman [16]), os quais posteriormente atingem um substrato onde vêm a formar o filme. De forma mais detalhada, utiliza-se uma câmara (normalmente de aço inox e nomeada câmara de deposições) onde faz-se vácuo a pressões da ordem de 10^{-7} torr ou superior e injeta-se um gás (geralmente um gás inerte). Os átomos e moléculas do gás são então excitados pela presença de um campo elétrico gerado por eletrodos que são conectados ao alvo e ao porta-substratos. O resultado é a formação de um plasma constituído por elétrons, íons e espécies neutras. Os elétrons chamados de primários são ejetados do alvo e então acelerados por meio do campo elétrico e chocam-se contra átomos e moléculas presentes no gás, produzindo elétrons secundários e íons positivos. Os elétrons, portanto, são os responsáveis pela manutenção do estado de plasma do gás, enquanto os íons primários são acelerados contra o cátodo, o qual constitui-se de um alvo do qual deseja-se arrancar os átomos a serem utilizados para a produção do filme. Ao ocorrer a colisão dos íons positivos com a superfície do alvo, ocorre a transferência de momento linear que é o elemento responsável pela ejeção dos átomos do alvo, sendo que esta ejeção geralmente ocorre após um processo de múltiplas transferências de momento entre o íon incidente e os átomos do alvo. Uma vez ejetados, estes átomos avançam pela coluna de plasma e posteriormente atingem as paredes internas da câmara e o substrato, os quais normalmente constituem o ânodo sobre o qual formarão o filme após sua deposição. Este é o processo de deposição *sputtering* tradicional. O uso de tensões contínuas aplicadas aos eletrodos (conhecido por *DC sputtering*) tem o inconveniente de propiciar condições de um indesejável carregamento elétrico de alvos isolantes. A importância deste fenômeno está no fato de que o carregamento do alvo influi negativamente no rendimento de *sputtering*, também conhecido como *sputtering*

yield, o qual é dado pela relação do número de átomos ejetados do alvo pelo número de íons incidentes. Esta relação é também uma função das massas e da energia dos íons incidentes e de suas massas e das massas dos átomos ejetados. Assim, o carregamento do alvo reduz o potencial de aceleração dos elétrons ejetados e dos íons positivos e, por conseguinte, o número e a energia com a qual os íons vêm a atingir o alvo. Assim, como consequência do carregamento, a taxa de *sputtering*, ou seja, o número de átomos do alvo ejetados por unidade de área por unidade de tempo cai, podendo até mesmo interromper a descarga. Assim, o carregamento elétrico do alvo resulta em uma perda de eficiência, a qual pode ser contornada pelo uso de um sinal alternado de rádio-freqüência (RF), geralmente na faixa comercial de 13,6 MHz, aplicado aos eletrodos da câmara. Isto cria um campo alternado que acompanha a assimetria verificada nos eletrodos e permite que o alvo mantenha-se como o cátodo pela maior parte do tempo do ciclo de tensão aplicada (Kim e Holloway [1] e Chapman [16]), neutralizando a carga superficial no alvo durante o curto espaço de tempo da fase anódica. Esta é a técnica conhecida por *RF-sputtering*.

Outro avanço no sentido de promover a eficiência do processo de deposição consiste na utilização de um conjunto de ímãs permanentes dispostos no interior do cátodo. O objetivo aqui é criar um campo magnético com uma forte componente paralela e muito próxima à superfície do alvo. As consequências do uso desta técnica (conhecida pelo nome de sistema magnetron) é ampliar o livre caminho médio dos elétrons nas proximidades do alvo, aumentando assim o grau de ionização do plasma nesta região, o que maximiza a taxa de *sputtering* e reduz o limite mínimo de pressões utilizável ($\sim 10^{-4}$ torr) conforme Smith [15], cap.9. A diminuição das pressões de trabalho

aumenta o livre caminho médio dos átomos ejetados e, conseqüentemente, a energia com que os mesmos chegam ao substrato.

No trajeto entre o alvo e o substrato, os átomos ejetados tem a oportunidade de reagir com os elementos não inertes porventura presentes no sistema e que acabam por compor o plasma no qual estão imersos. Embora seja mais freqüente o uso de gases inertes, também é possível e não raro o uso de outras espécies gasosas com o objetivo de utilizar elementos dos mesmos como partes constituintes do filme desejado (como o nitrogênio ou a amônia) ou como elemento apassivador dos processos de crescimento e estruturação dos filmes. Um exemplo de elemento apassivador é o hidrogênio, pois o mesmo, ao ligar-se aos átomos constituintes do filme pode diminuir possíveis distorções locais, tensões e defeitos na superfície do mesmo. Esta técnica de utilização dos constituintes gasosos na formação do filme é conhecida como *sputtering* reativo (*reactive sputtering*) (Berg et al. [20]).

Há várias características interessantes na utilização dos processos de deposição por *sputtering*, dentre as quais pode-se citar (Smith [15], cap.9):

1. Torna possível a deposição de ligas e compostos;
2. Permite a utilização de alvos sólidos ou líquidos;
3. Possibilita a deposição simultânea sobre vários tipos de substratos diferentes;
4. Permite a incorporação de elementos gasosos (N_2 , NH_3 e H_2 , por exemplo) através do uso de *sputtering* reativo;
5. Permite o uso de temperaturas de deposição consideravelmente mais baixas, em comparação às utilizadas nas técnicas de MOCVD e MBE, tornando-se mais viável a algumas aplicações.

Para execução deste trabalho optou-se pela utilização de um sistema RF-magnetron *sputtering* reativo utilizando um alvo de Ga e atmosfera de N₂, no qual os átomos de Ga ejetados do alvo via bombardeamento iônico puderam reagir com os átomos de nitrogênio presentes no plasma e na superfície dos substratos, permitindo, portanto, a deposição de filmes de GaN em vários substratos de diferentes materiais.

Uma das peculiaridades deste processo é o alvo de gálio (Ga) apresentar-se na fase líquida durante os processos de deposição. Isto permitiu um uso bastante uniforme do mesmo, tendo em vista que quando do uso de alvos sólidos nos processos de deposição por magnetron *sputtering* é perceptível a formação de uma trilha de corrosão seguindo o campo magnético, o que resulta em um menor aproveitamento do material disponível do que ocorreu no processo utilizado para a execução deste trabalho.

Deve-se também ter em mente a estabilidade química dos elementos envolvidos e presentes no sistema, ou seja, do nitrogênio, gálio e nitreto de gálio. O nitrogênio encontra-se principalmente nos estados molecular (N₂) e ionizado (N₂⁺, N⁺, N²⁺, etc...). O gálio metálico (o alvo) encontra-se em estado puro, apresentando-se inicialmente na fase sólida e passando rapidamente à fase líquida no decorrer do processo de deposição como consequência da transferência de momento pelo bombardeamento iônico de nitrogênio, o que gera uma elevação da temperatura do alvo. Portanto, na fase inicial do processo de deposições tem-se o nitrogênio molecular e o gálio metálico como elementos estáveis e íons de nitrogênio como elementos reativos, sendo estes últimos os mais importantes no processo de *sputtering* do alvo por produzir a ejeção de Ga do alvo em direção aos substratos. Durante e ao final da deposição, tem-se mais um material formado, o nitreto de gálio (GaN) em estado sólido, um material altamente estável quimicamente em todas as suas fases estruturais.

3.2. Difração de Raio-X (DRX)

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar a estrutura de filmes policristalinos de GaN preparados por *sputtering* reativo a baixas temperaturas de substrato (abaixo de 400°C). É interessante a compreensão da dinâmica de tais filmes a baixas temperaturas em virtude da economia advinda tanto da energia envolvida no processo, quanto dos custos totais dos sistemas necessários à produção dos mesmos, sendo isto, por si só, um forte apelo a desenvolvimentos tecnológicos nesta direção. Neste sentido, a principal ferramenta utilizada foi a difratometria de raio-X por ser este um poderoso instrumento de obtenção de dados dos filmes obtidos a respeito dos seus planos preferenciais de crescimento, ocorrência de fases amorfa ou cristalina, tamanho de cristalitos, distâncias interplanares, tamanhos de cela, etc. Tais características podem ser relacionadas com as propriedades de difração dos raio-X (DRX) frente à geometria de uma rede cristalina, como mencionados por Klug e Alexander [17].

A rede cristalina de um dado material sólido, conforme explanação feita anteriormente, pode ser entendida como uma estrutura tridimensional na qual estão dispostos os átomos constituintes do mesmo de forma regular e periódica, de tal maneira que haja simetrias de curto e longo alcance, ou seja, se for tomado como referência um dado átomo e as posições dos átomos que são seus primeiros vizinhos (os átomos imediatamente mais próximos), será possível a reconstrução de toda a rede cristalina, ou seja, a determinação de todos os demais átomos constituintes do cristal por meio de operações simples de translação, rotação, inversão e reflexão. De forma alternativa, a estrutura cristalina também pode ser compreendida como um conjunto de estruturas cristalinas bidimensionais (conhecidas como planos cristalográficos) cujas

localizações dos átomos constituintes podem ser determinadas por operações vetoriais de translação e rotação e que encontram-se dispostos espacialmente de forma paralela separados por uma distância nomeada d_{hkl} (distância interplanar). Os índices h,k,e l são os índices de Miller, utilizados para identificar as famílias de planos cristalinos (Klug e Alexander [17] e Pureur [18]).

Como as distâncias interplanares são muito pequenas, da ordem de nanômetros, há a necessidade do uso de radiações cujo comprimento de onda seja tal que permita a identificação dos efeitos de difração, e por esta razão o uso de raio-X é adequado. A difração em sólidos, portanto, pode ser compreendida hipoteticamente como o efeito da interação entre as frentes de onda da radiação incidente e as dimensões da rede cristalina (Klug e Alexander [17] e Pureur [18]), onde os átomos atuam como centros de difração e as distâncias inter-atômicas funcionam como se fossem fendas de difração de ondas (Klug e Alexander [17], cap.3). O processo se dá pelo bombardeamento de um feixe de raio-X sobre o material. A grandes distâncias da fonte e do detector, o efeito de difração sobre um cristal pode ser compreendido, de uma maneira simplificada, admitindo-se que as ondas eletromagnéticas constituídas pelos raio X interagem com os planos atômicos paralelos da rede, sendo refletidas parcial e especularmente. Estas reflexões geram interferências construtivas e destrutivas devido às diferenças de caminho encontradas pelo feixe dentro do material e, conseqüentemente, às diferenças de fase das ondas refletidas (Klug e Alexander [17]). A Figura 7, a seguir, permite a observação de que a diferença de caminho ótico entre dois raio-X incidentes é igual a $2d \sin \theta$. Uma condição necessária para que haja interferência construtiva (e, portanto, um pico de Bragg) é que esta diferença de caminho seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação utilizada.

Do exposto acima resulta a conhecida Lei de Bragg (equação 2) (Klug e Alexander [17], pág.120):

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

Onde :

- d = distância interplanar ($d = d_{hkl}$);
- θ = ângulo de Bragg ;
- n = um número inteiro correspondente à ordem do máximo de interferência construtiva;
- λ = comprimento de onda da radiação incidente.

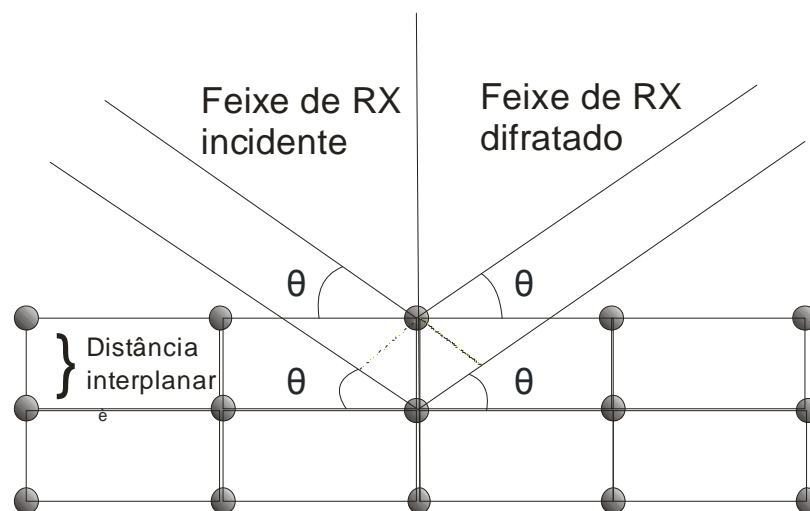


Figura 7: Difração de RX por dois planos cristalinos ideais segundo a Lei de Bragg.

Entre as formas de utilização da difração de raio-X (DRX) algumas das mais freqüentes são o método de Bragg-Bretano, também conhecido como método θ - 2θ , e o método de incidência por ângulo rasante.

No método θ - 2θ , os ângulos de incidência e difração são variáveis ao longo do processo de medição, pois tanto o emissor de RX quanto o detector movem-se de forma a manter a mesma relação de ângulos θ - 2θ , como apresentado na Figura 8, a seguir:

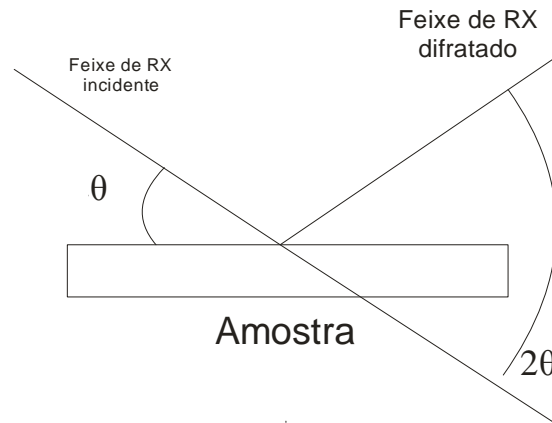


Figura 8: Método Bragg-Bretano (θ - 2θ)

Este método tem a vantagem de permitir de forma relativamente rápida e fácil a identificação dos picos de difração de maior intensidade e os dados resultantes se prestam às análises pelo método de Rietveld

O método de incidência rasante é semelhante ao exposto anteriormente, porém neste caso o emissor de RX mantém-se fixo em um ângulo rasante ao filme (da ordem de alguns graus apenas), enquanto que o detector varia em um ângulo de amplitude 2θ (Figura 9). Desta forma, o feixe de RX incidente pode atravessar uma maior quantidade do material em estudo e é interessante no caso de filmes finos quando deseja-se minimizar a possibilidade de influência do substrato no difratograma obtido. Este método permite a observação de picos de difração de pequena intensidade,

principalmente quando acompanhados por picos de alta intensidade capazes de obscurecer os demais.

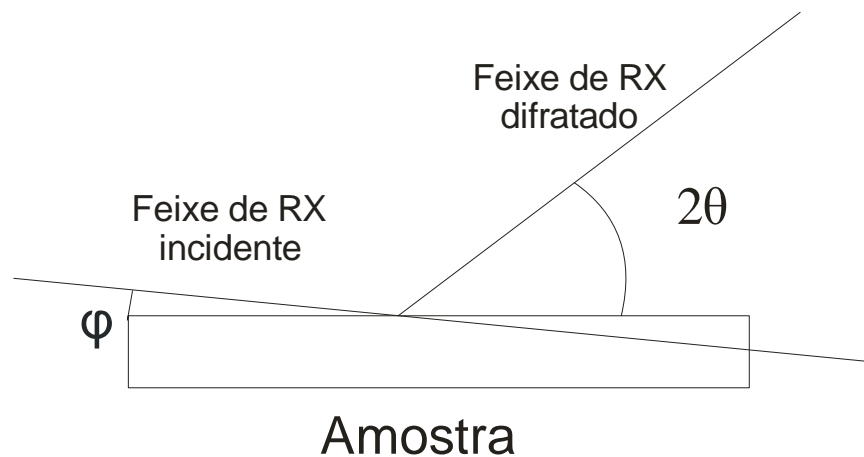


Figura 9: Método de incidência rasante

Em um monocristal ideal (Klug e Alexander [17], pág.135-139) espera-se que o difratograma apresente picos bem definidos acompanhados da ausência de bandas (ausência de componente amorfa). Todavia, conforme mencionado anteriormente, monocristais reais costumam apresentar bandas estreitas como resultado de pequenas imperfeições da rede cristalina, tais como distorções na rede por ligações insatisfeitas, presença de elementos contaminantes, etc...

No caso dos difratogramas de materiais policristalinos geralmente pode-se observar a presença de vários picos correspondentes aos anéis de difração devidos à distribuição aleatória de orientação dos cristalitos, que nada mais são que minúsculas regiões monocristalinas, e de uma banda larga originada pela fase amorfa (desorganizada) do material.

Os dados provenientes dos difratogramas permitem a obtenção de informações importantes para efeito de análise estrutural do material. As posições dos picos de difração permitem a obtenção dos ângulos de Bragg (θ), e juntamente com os índices de Miller (h,k,l) de cada família de planos cristalográficos e o comprimento de onda λ da radiação utilizada permitem o cálculo dos parâmetros de rede **a** e **c** (no caso de uma cela hexagonal) pelo uso da equação da Lei de Bragg (Equação 3) e da Equação 4, a seguir, a qual relaciona o ângulo θ e os parâmetros de rede **a** e **c** de uma cela hexagonal (Klug e Alexander [17]):

$$\text{sen}^2\theta = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$$A = \frac{1}{3}\left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 \quad \text{e} \quad C = \left(\frac{\lambda}{2c}\right)^2 \quad (\text{Equação 4})$$

O tamanho médio dos cristalitos (pequenos grãos monocristalinos envoltos por um meio amorfo) pode também ser obtido a partir de dados do difratograma, utilizando-se da equação de Scherrer (Klug e Alexander [17]) (Equação 5):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde;

- L = tamanho médio dos cristalitos;
- β = largura a meia altura do pico de difração;

- θ = ângulo correspondente ao ângulo de Bragg, ou metade do ângulo correspondente à posição do pico no difratograma;
- λ = comprimento de onda da radiação utilizada;
- K = coeficiente adimensional relativo à forma presumida do cristalito, normalmente próximo à unidade.

Geralmente faz-se o uso de $K = 0,9$, como uma aproximação do cristalito a uma forma esférica para efeito de cálculo. Os valores assim obtidos são normalmente utilizados para análises qualitativas.

4. Procedimento Experimental

Nesta seção serão descritos os procedimentos adotados durante a execução da parte experimental do trabalho, ou seja, os procedimentos adotados que resultaram na produção dos filmes de GaN sobre os diversos tipos de substratos utilizados.

4.1. Sistema de Deposição Utilizado

Um conjunto de filmes de GaN foi produzido utilizando o sistema de RF-Magnetron Sputtering projetado e construído no Laboratório de Filmes Semicondutores da Universidade Estadual Paulista em Bauru. O sistema (Figuras 10 e 11) utiliza porta-alvo, sistema de bombas de vácuo (turbo-molecular e mecânica), controle de pressão, gerador de RF (13,6 MHz) e casador de impedância comerciais e câmara construída em aço inox, com vedação do tipo conflat, permitindo deposições com pressões residuais da ordem de 10^{-8} torr. A câmara foi especialmente projetada para o sistema e possui diâmetro de 350 mm, com porta-alvo de diâmetro de 100 mm. A distância entre a superfície do alvo e os substratos é de 50 mm. O sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total da câmara e potência de rádio-freqüência.

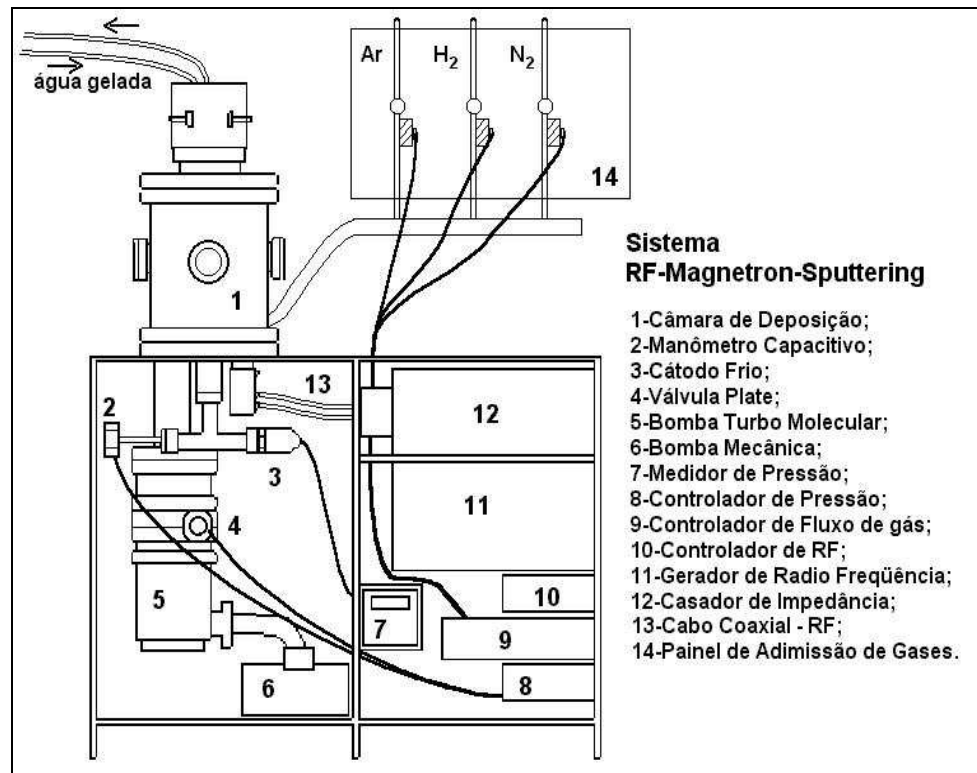


Figura 10: Desenho esquemático do sistema RF-Magnetron Sputtering utilizado na deposição das amostras de GaN.

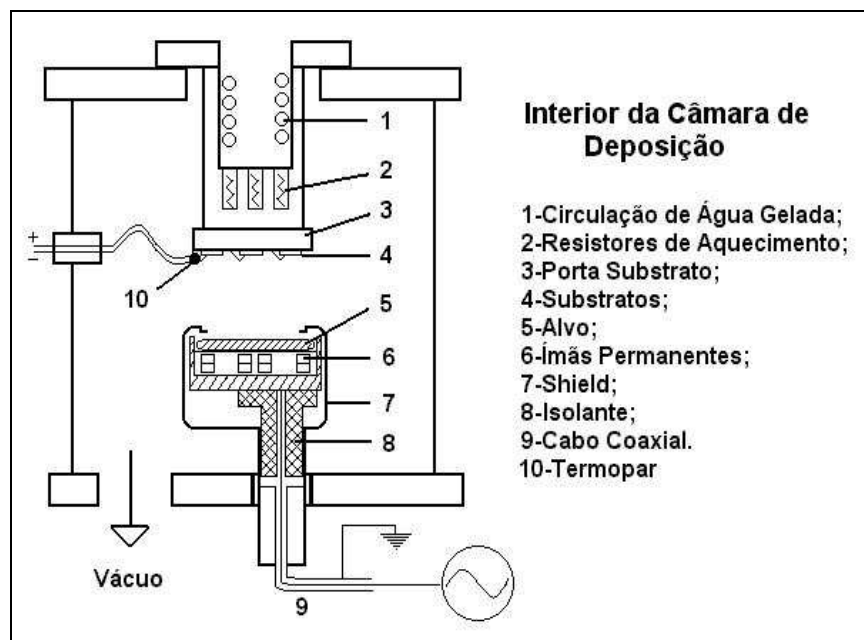


Figura 11: Desenho esquemático do interior da câmara de deposição do sistema RF-Magnetron Sputtering utilizado na deposição das amostras de GaN.

4.2. Preparação dos Substratos

Durante o processo de deposição de filmes, seja por RF Magnetron Sputtering, por métodos de deposição de vapor químico ou por epitaxia de feixe molecular (MBE), um dos grandes problemas com que os grupos de pesquisa se deparam é devido à presença de impurezas contaminantes e de camadas oxidadas sobre a superfície dos substratos a serem utilizados. Tal ocorrência é particularmente indesejável devido ao fato de que a superfície do substrato exerce uma influência importante nos arranjos atômicos das primeiras camadas depositadas dos filmes, determinando planos e estruturas preferenciais de crescimento. Principalmente no caso em que se desejam filmes finos (da ordem de dezenas ou poucas centenas de nanômetros) este efeito torna-se ainda mais importante. Desta forma, quando efetua-se deposições sobre substratos diferentes deseja-se primordialmente verificar de que maneira a ação do substrato afeta o crescimento do filme (quando o afeta). Assim, qualquer possível contaminante, ou seja, qualquer outro material que esteja presente sobre a superfície do substrato, pode vir a interferir efetivamente sobre as características de deposição desejadas e sobre o resultado final do filme objetivado. Tal fato tem levado muitos autores (Ishizaka e Shiraki [34], Lu e Lagarde[14], Massis e Contour [35] e Liu et al. [36]) a um esforço pela procura de métodos de limpeza de substratos que permitam assegurar que se tenha, no momento da deposição, um substrato o mais isento possível de elementos estranhos ao desejado. Alguns métodos já encontram-se consagrados pela literatura, notadamente os banhos químicos desengordurantes (Lu e Lagarde [14] e Ishizaka e Shiraki [34]), porém outros ainda são alvo de pesquisas e trabalhos de grupos que buscam melhores condições de deposição (Liu et al. [36]). As

condições de manuseio e as possibilidades individuais de cada sistema de deposição influenciam decididamente nas formas preferenciais de procedimentos mais adequadas à cada situação de deposição, determinando uma gama relativamente grande de formas de tratamento químico viáveis, como as encontradas em Lu e Lagarde [14], Ishizaka e Shiraki [34], Massis e Contour [35] e Liu et al. [36]. Em vista disso, justifica-se a verificação de formas diferenciadas de tratamento de substratos que maximizem as condições de deposição dos filmes.

Para este trabalho, como substratos para deposição dos filmes de GaN, foram escolhidas aleatoriamente amostras de um mesmo waffer cortado de c-Si(100) (Silício cristalino) e de c-GaAs (100) (Arseneto de Gálio cristalino), assim como lâminas de aço inox e sílica fundida (SiO₂, amorfa) com nomes comerciais de SQ1 e Silux 5, adquiridas da Korth Kristalle. As lâminas originais de Si e GaAs encontravam-se pré-limpas antes do corte, nas condições fornecidas pelo fabricante, e foram cortadas utilizando-se de luvas e superfícies limpas. Para otimizar as condições de limpeza após o corte dos substratos, as amostras já cortadas dos mesmos foram submetidas ao processo de limpeza de gorduras, com lavagem manual e uso de detergente comum (Limpol Gel). Em seguida, as amostras foram submetidas a uma seqüência de banhos (Lu e Lagarde [14]), conhecida como banhos desengordurantes e, de certa forma, já tradicional no meio acadêmico (Lu e Lagarde [14] e Ishizaka e Shiraki [34]), a qual está descrita na Tabela 1, como segue:

Tabela 1 – Procedimento para remoção de gorduras de substratos (limpeza leve). Usado em substratos de sílica, GaAs (100), Si (100) e aço inox.

<i>passo</i>	<i>reagente</i>	<i>temperatura</i>	<i>procedimento</i>	<i>duração</i>
1	água deionizada	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
2	acetona	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
3	álcool isopropílico	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos

O passo 1 foi realizado por três vezes seqüencialmente. Os passos 2 e 3 também foram realizados por três vezes, porém de forma alternada entre si e iniciando-se sempre pelo passo 2. Ao final do último banho com álcool isopropílico, as amostras foram submetidas a um jato de ar quente em ambiente de atmosfera limpa e posteriormente receberam um jato de nitrogênio (N₂), sendo então guardadas em recipientes apropriados até serem montadas no porta-substratos do sistema de deposição. Tendo em vista o conhecido fato de que a exposição prolongada de Si e GaAs à atmosfera ambiente produz a formação de finas camadas de óxidos na superfície, alguns dos substratos de Si e GaAs foram posteriormente submetidos a uma seqüência de tratamentos químicos extra para a retirada da camada oxidada superficial original, objetivando a observação de possíveis alterações nos filmes depositados sobre tais substratos em relação aos demais submetidos a limpeza desengordurante normal. As informações relativas a tais tratamentos encontram-se na Seção 4.2.1, a seguir, e forneceram indicativos importantes sobre o comportamento dos filmes e para as conclusões obtidas ao final do trabalho.

4.2.1. Tratamento químico de substratos de Si e GaAs.

Determinou-se a execução de uma série de testes com soluções diferenciadas obtidas através da literatura disponível (Alwoo e Mason [37] e Pearton [38]) a serem aplicados a amostras de substratos de Silício cristalino (c-Si (100)) e Arseneto de Gálio cristalino (c-GaAs(100)), os quais seriam analisados visualmente no microscópio ótico comum e posteriormente, no caso de serem considerados aptos, submetidos a um processo de deposição para produção de filmes de GaN, após o que os mesmos seriam então comparados a filmes crescidos simultaneamente sobre substratos tratados de forma tradicional, ou seja, passando apenas por banhos em soluções desengordurantes, conforme mencionado anteriormente. Utilizou-se dos seguintes reagentes: ácido fosfórico 85% (Merck KGaA), ácido nítrico 65% (Merck KGaA), ácido clorídrico 37% (Merck KGaA), ácido sulfúrico 95-97% (Merck KGaA), acetona 99,5% (Merck KGaA), 2-propanol 99,5% (Merck KGaA) e peróxido de hidrogênio 29% (Lab Synth) além de água deionizada produzida no próprio laboratório.

4.2.1.1. Procedimento

4.2.1.1.1. Tratamento do Si

Várias mostras de Si (originárias de um mesmo waffer, ou disco, nas condições fornecidas pelo fabricante) foram escolhidas entre as anteriormente limpas (tratamento desengordurante normal) e submetidas aos tratamentos mencionados por Allwoo e Mason [37], constante da Tabela 2:

Tabela 2 – Tratamento dos substratos de Si (Allwo e Mason [38]).

<i>passo</i>	<i>reagente</i>	<i>temperatura</i>	<i>procedimento</i>	<i>duração</i>
1	HNO ₃ (65%)	75°C	<i>imersão na solução em agitação média</i>	10 minutos
2	H ₂ O DI	ambiente	<i>imersão na solução em ultra-som</i>	10 minutos
3	HF:H ₂ O; 1:19 e 1:3	ambiente	<i>imersão na solução em agitação média</i>	10 minutos
4	H ₂ O DI	ambiente	<i>imersão na solução em ultra-som</i>	10 minutos
5	HCL:H ₂ O ₂ :H ₂ O (3:1:1)	50°C	<i>imersão na solução em agitação média</i>	10 minutos
6	H ₂ O DI	ambiente	<i>imersão na solução em ultra-som</i>	10 minutos
7	álcool isopropílico	ambiente	<i>imersão na solução em ultra-som</i>	10 minutos
8	N ₂		<i>Jateamento</i>	
9			<i>análise visual ao M.O.C.</i>	

O passo 1 foi efetuado por duas vezes, em soluções diferentes de HNO₃. O passo 3 foi efetuado com duas opções de diluição de HF a fim de poder verificar possíveis diferenças na ação sobre os substratos. A análise ao M.O.C. (microscópio ótico comum) foi efetuada imediatamente após o término do tratamento a fim de minimizar a ação oxidante da atmosfera.

4.2.1.1.1.2. Resultados do tratamento do Si

Foi feita uma comparação visual entre as amostras tratadas e a amostra de referência original, ou seja, aquela que passou apenas pelos banhos desengordurantes. A análise visual mostrou características interessantes de evolução quanto à uniformidade da superfície do substrato e seu aparente nivelamento após os tratamentos aplicados. Observou-se que o tratamento utilizando uma maior

concentração de HF (1:3), permitiu uma superfície aparentemente mais homogênea que todas as outras sob o ponto de vista físico. Decidiu-se por efetuar um teste de deposição com um substrato tratado sob as condições das amostras com melhor aspecto visual. A avaliação da efetividade do tratamento foi concluída apenas após a caracterização dos filmes depositados.

4.2.1.1.2. Tratamento do GaAs

Uma mesma amostra de GaAs foi cortada em cinco partes e uma delas (amostra 1) foi guardada para uso como referência ao final do tratamento. Iniciou-se então a seqüência de tratamento segundo Lu e Lagarde [14] e Pearton [28], descrita na tabela 3, a seguir:

Tabela 3 – Tratamento do substrato de GaAs (Lu e Lagarde [14] e Pearton [38]).

<i>passo</i>	<i>reagente</i>	<i>temperatura</i>	<i>procedimento</i>	<i>duração</i>
1	$H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (1:8:1)	ambiente	imersão na solução em agitação média	15 segundos (amostra 2) e 30 segundos (amostra 3)
2	H_2O DI	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
3	$H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$ (3:1:1)	ambiente	imersão na solução em agitação média	15 segundos (amostra 4) e 30 segundos (amostra 5)
4	H_2O DI	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
5	HCl:H ₂ O (1:2)	50°C	imersão na solução em agitação média (todas as amostras)	5 minutos
6	H_2O DI	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
7	álcool isopropílico	ambiente	imersão na solução em ultra-som	10 minutos
8	N_2		jateamento	
9			análise visual ao M.O.C.	

4.2.1.1.2.1. Resultados do tratamento do GaAs

Na primeira fase dos testes os resultados obtidos foram insatisfatórios, pois pode-se observar a presença de imperfeições nas superfícies dos substratos tratados que não estavam presentes na superfície da amostra de referência. Presumiu-se que possivelmente a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ estava muito concentrada e teve uma ação excessivamente agressiva com relação aos substratos. Decidiu-se então por um aumento na diluição desta solução na proporção de 1:8:80, utilizando como base uma menção no trabalho de Lu e Lagarde [14], em lugar da diluição 1:8:1 usada inicialmente, e reduzir o tempo de imersão da amostra na solução para 4 segundos como uma inovação. Repetiu-se então o procedimento anterior de forma idêntica, alterando-se apenas os parâmetros citados e como resultado obteve-se uma superfície visualmente mais homogênea.

Optou-se por efetuar mais um teste baseado em Pearton [38], substituindo-se o H_2SO_4 por HNO_3 , e aumentando-se o tempo de imersão da amostra na solução para 5 segundos, também como um fator novo. O resultado obtido foi visualmente bastante interessante e pareceu ainda melhor do que o obtido com H_2SO_4 . Todavia, o curto período de imersão da amostra nas soluções (de 4 a 5 segundos) apresentou dificuldades de controle, e procurando-se por uma maneira de contornar a situação decidiu-se por experimentar uma nova seqüência de tratamentos de amostras, inovando-se novamente o procedimento, aumentando a diluição das soluções de H_2SO_4 e HNO_3 na proporção 1:8:100, e também ampliando o tempo de imersão para 30 segundos e repetindo-se de forma idêntica todos os demais procedimentos. Também efetuou-se uma alteração com referência ao banho em solução de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$, passando-

se a concentração de (1:2) para (1:1). O resultado obtido desta forma apresentou-se visualmente bastante interessante, com superfícies homogêneas e límpidas, embora a amostra tratada com HNO_3 ainda continuasse a apresentar-se visualmente superior à amostra tratada com H_2SO_4 .

As observações efetuadas justificaram a produção de uma série de amostras que então foram submetidas a testes de deposição juntamente com amostras tratadas apenas com H_2O , acetona e álcool isopropílico e que serviram como parâmetros de referência para análise. As medições de DRX relativas aos filmes depositados sobre substratos com e sem tratamentos de camadas oxidadas são apresentadas na seção Resultados.

4.3. Montagem dos substratos

Dando continuidade ao procedimento preparatório para início da seqüência de deposições, para cada condição de deposição utilizada neste trabalho utilizou-se de dois substratos de Silux (chamados **a** e **b**), um substrato de Si não tratado, um substrato de Si tratado, um substrato de GaAs não tratado, um substrato de GaAs tratado em ácido nítrico, um substrato de GaAs tratado em ácido sulfúrico, um substrato de aço inox, um substrato de SQ1, de tal forma que cada condição de deposição deu origem a 9 amostras, as quais foram posteriormente analisadas. A disposição dos substratos no dispositivo porta-substratos foi mantida inalterada para todas as deposições realizadas a fim de permitir comparações futuras, e sua distribuição espacial pode ser visualizada na Figura 12, a seguir.

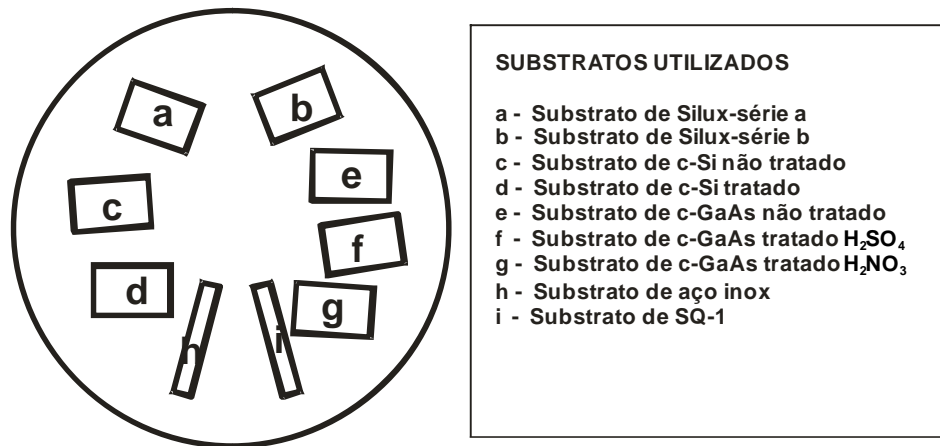


Figura 12: Desenho esquemático do porta-substratos (10 cm de diâmetro), mostrando a visão (a partir do alvo) da disposição dos substratos após sua montagem no dispositivo. A fixação foi feita por meio de pinças de aço-inox e a disposição espacial dos substratos foi mantida inalterada para todas as deposições efetuadas

4.4. Procedimento para Deposição dos Filmes

Após a montagem dos substratos no dispositivo porta-substratos, o sistema de deposição foi fechado e iniciou-se o processo de limpeza e degasagem das paredes internas da câmara, com o sistema de bombas trabalhando de forma contínua por 24 horas a fim de reduzir ao mínimo (dentro das condições técnicas disponíveis) o grau de contaminação do ambiente interno da câmara. Tal contaminação é proveniente majoritariamente de impurezas advindas da atmosfera durante os curtos intervalos de tempo em que a câmara encontra-se aberta para manutenção e montagem do porta-substratos e também de fenômenos de difusão de elementos da atmosfera externa através dos *o-rings* (anéis flexíveis especiais de vedação) utilizados no sistema, embora este segundo elemento seja menos representativo em função do uso de vedação

conflat e do fato do sistema possuir apenas três *o-rings* de 40 mm de diâmetro pertencentes às tubulações de gases. Medidas efetuadas anteriormente com um dispositivo de análise de gases residuais (Residual Gás Analyser RGA - Accu Quad Kurt J. Lesker) indicaram que a água é o principal elemento contaminante do sistema (aproximadamente 98%) sendo os restantes 2% representados por hidrogênio e hidrocarbonetos (Figura 13a). Tal constatação levou à decisão de manter a câmara em aquecimento (por meio de resistências elétricas externas montadas em torno da câmara de deposição) durante todo o período em que durou a degasagem do sistema, com o intuito de auxiliar a retirada das moléculas de água aderidas às paredes pelo sistema de bombeamento. A temperatura máxima externa atingida no porta-alvo foi da ordem de 300°C, obtida seguindo-se uma rampa de aquecimento pré-estabelecida a fim de evitar a possível queima das resistências elétricas utilizadas. As medições efetuadas com o RGA (Residual Gás Analyser) ao final do período de limpeza e aquecimento da câmara indicaram que o sistema havia atingido o ponto máximo efetivo de limpeza possível à sua atual configuração (Figura 13b), com pressões residuais abaixo de $5,0 \times 10^{-7}$ torr.

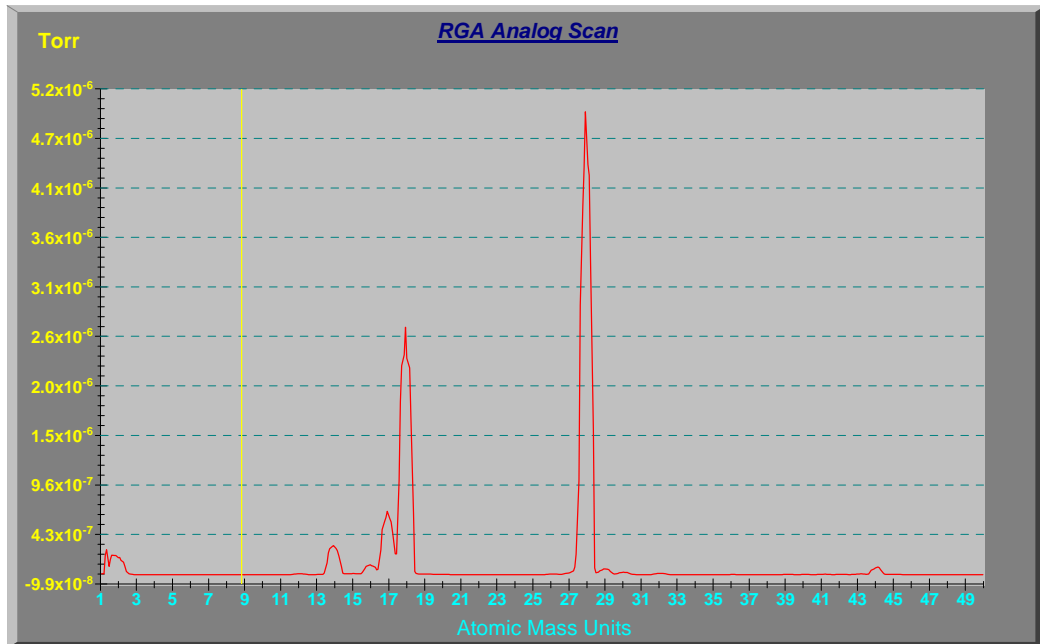


Figura 13a: Varredura de análise do interior da câmara de deposições com o dispositivo Residual Gás Analyser RGA - Accu Quad Kurt J. Lesker antes do início da deposição das amostras sp122. Observe-se especialmente o pico referente à presença de água, em torno de 18 unidades de massa atômica.

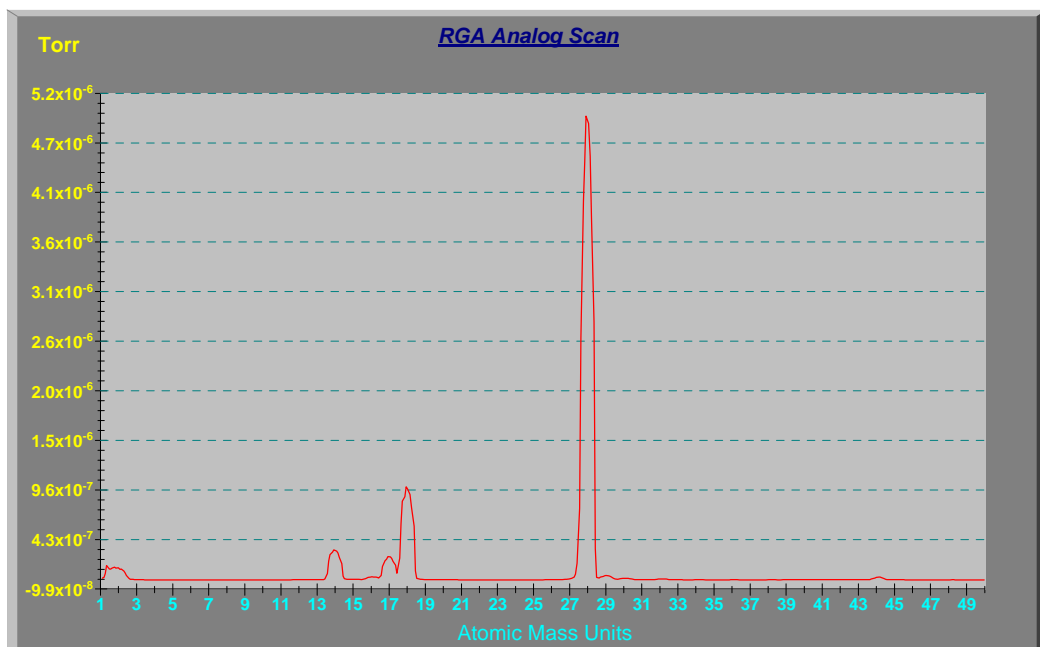


Figura 13b: Varredura de análise do interior da câmara de deposições com o dispositivo Residual Gás Analyser RGA - Accu Quad Kurt J. Lesker após o final da deposição das amostras sp122. Observe-se especialmente o pico referente à presença de água, em torno de 18 unidades de massa atômica.

Assim, é possível descartar a presença de elementos indesejáveis em concentrações significativas durante as deposições efetuadas, garantindo as melhores condições possíveis de deposição dada a presente configuração do sistema de *sputtering*.

Durante o experimento foi utilizado um alvo de Ga metálico (pureza 7N) e um fluxo constante de 20,0 sccm (do inglês, standard cubic centimeters per minute, centímetros cúbicos por minuto) de N₂ (pureza 6N). Para o processo de deposição foram utilizados simultaneamente os diferentes substratos (Si (100), GaAs (100), sílica – SiO₂, aço inox) montados lado a lado de forma axial no dispositivo porta-substratos (Figura 12). O tempo de deposição foi fixado em 90 minutos para todas as amostras em todas as deposições realizadas e o monitoramento da temperatura dos substratos foi efetuado por meio de um termopar localizado sobre a superfície do porta-substratos, o que garantiu a confiabilidade referente aos valores medidos. Os parâmetros de deposição utilizados durante os processos de deposição encontram-se descritos de forma sintética na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de deposição utilizados.

AMOSTRA	SP121	SP122	SP123	SP124	SP125	SP127
POTÊNCIA DE RF (W)	75	75	75	75	75	75
DC - BIAS (V)	245	231	235	233	226	242
FLUXO DE N ₂ (sccm)	20	20	20	20	20	20
PRESSÃO (torr)	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015
TEMPERATURA (°C)	360	50	250	150	300	20

4.5. Procedimento para Caracterização Estrutural dos Filmes

A caracterização estrutural foi feita utilizando-se medidas de difração de raio X pelo método de Bragg-Bretano (geometria θ - 2θ) em um difratômetro Rigaku – Ultima +2000, com radiação de $\text{CuK}\alpha_1$ (1,54056 Å) multiusuários do Departamento de Física da UNESP- Campus Bauru. Para a obtenção dos gráficos inicialmente utilizados foi adotado o método de Bragg-Bretano, ou método θ - 2θ , em razão do mesmo permitir posteriormente a utilização do método de Rietveld para a análise dos dados, conforme menção anterior.

Questões relacionadas a uma possível segregação de Ga nos filmes, surgidas durante o processo de análise dos dados obtidos (as quais serão convenientemente discutidas em seção específica), fizeram com que as amostras SP124a e SP125a em sílica (Silux) fossem posteriormente submetidas a uma nova análise de DRX sob diferentes condições de temperatura de substrato durante a medição (Tabela 5) a fim de verificar a possível existência de clusters de Ga metálico.

Tabela 5: variação da temperatura de substrato durante a difratografia de RX.

AMOSTRA-MEDIDA (em Silux)	TEMP. INICIAL DE MEDIÇÃO (°C)	TEMP. FINAL DE MEDIÇÃO (°C)
SP124a-T01A	27	27
SP124a-T01B	27	360
SP124a-T01C	360	360
SP125a-T01A	31	29
SP125a-T01B	29	257
SP125a-T01C	360	358
SP125a-T02C	357	67
SP125a-T03C	67	36

Tendo em vista a não disponibilidade de aquecimento de amostras no difratômetro Rigaku, tornou-se necessário a implementação de um dispositivo aquecedor de amostras de baixo custo, confecção rápida e pouco complexa e que não interferisse com as características técnicas de funcionamento do difratômetro disponível no campus de Bauru. A solução, de certa forma inovadora, foi obtida com a implementação do aparato mostrado na Figura 14, de maneira a atender às necessidades do experimento proposto por este trabalho, e totalmente construído com material previamente disponível no Laboratório de Filmes Semicondutores da Unesp de Bauru, composto por uma base metálica com haste utilizada para titulações, uma chapa de alumínio dobrada em formato de U, duas resistências de aquecimento do tipo cartucho (do mesmo tipo das utilizadas para o aquecimento do sistema *sputtering*), papel alumínio, pasta térmica, fios, termopares, variac e multímetro. Testes posteriores à fase de montagem do aparato indicaram a boa estabilidade mecânica, elétrica e térmica do dispositivo, permitindo o prosseguimento dos ensaios de utilização do mesmo. Foi efetuada uma série de ensaios de testes na busca por uma mais eficiente e segura rampa de aquecimento de substratos, tal que permitisse um adequado aquecimento dos filmes sem, todavia, danificar o substrato ou o dispositivo que o suportasse. Os testes indicaram que a temperatura máxima segura para os substratos de Silux deveria ser fixada em torno de 360°C, pois acima disso havia grande risco de que a dilatação térmica levasse à quebra do substrato. Assim, foram estipulados os melhores e mais seguros valores de corrente e tensão a serem utilizados de forma a garantir a segurança do equipamento Rigaku e a efetividade do aquecimento das amostras dentro do desejado. O dispositivo foi utilizado no interior do difratômetro de forma a manter inalteradas todas as características do mesmo, sendo posicionado de

forma a tocar apenas a amostra sob medição a fim de que somente esta fosse aquecida e não o restante do equipamento. Os dados obtidos permitiram concluir que o aparato apresentou um desempenho bastante satisfatório, tanto em termos de efetividade dos resultados quanto de segurança para o difratômetro utilizado, permitindo o estabelecimento de parâmetros que poderão vir a ser utilizados futuramente em outros trabalhos, e os gráficos resultantes constam da Seção Resultados.

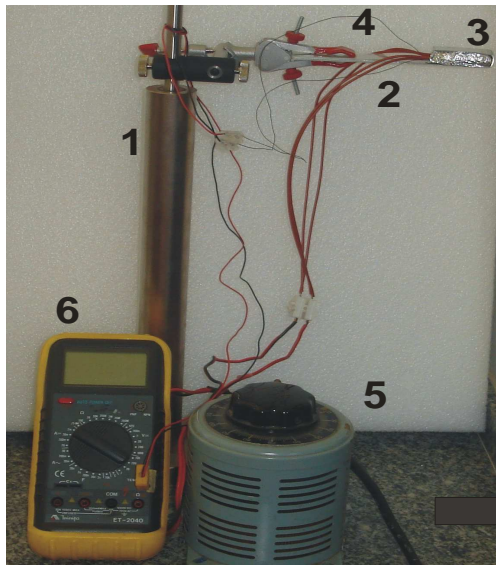


Figura 14: Aparato aquecedor de amostras para difração de RX: 1 – base e haste, 2 – suporte de alumínio em U, 3 – resistências de aquecimento (incluindo papel alumínio e pasta térmica em contato com o termopar), 4 – termopar, 5 - variac, 6 – multímetro controlador de temperatura.

Os difratogramas tornaram-se a base de análise para a obtenção dos dados referentes aos filmes produzidos, tais como tamanho de cristalito, parâmetros de rede, texturação preferencial e fase cristalina majoritária.

5. Resultados

Passa-se agora à apresentação dos resultados obtidos da caracterização das amostras, acompanhados por algumas observações pertinentes à obtenção dos mesmos, deixando para a Seção Discussões as explanações de motivos e argumentações referentes ao presente trabalho.

As Figuras 15, 15a, 16 e 17 mostram os difratogramas de raio X comparativos de todas as amostras de filmes depositadas sobre substratos de SiO_2 (Silux) da série A, Silício cristalino (c-Si) e Arseneto de Gálio cristalino (c-GaAs) respectivamente, ordenadas de acordo com a seqüência de deposições efetuada, ou seja, da primeira (sp121a) até a última (sp127a).

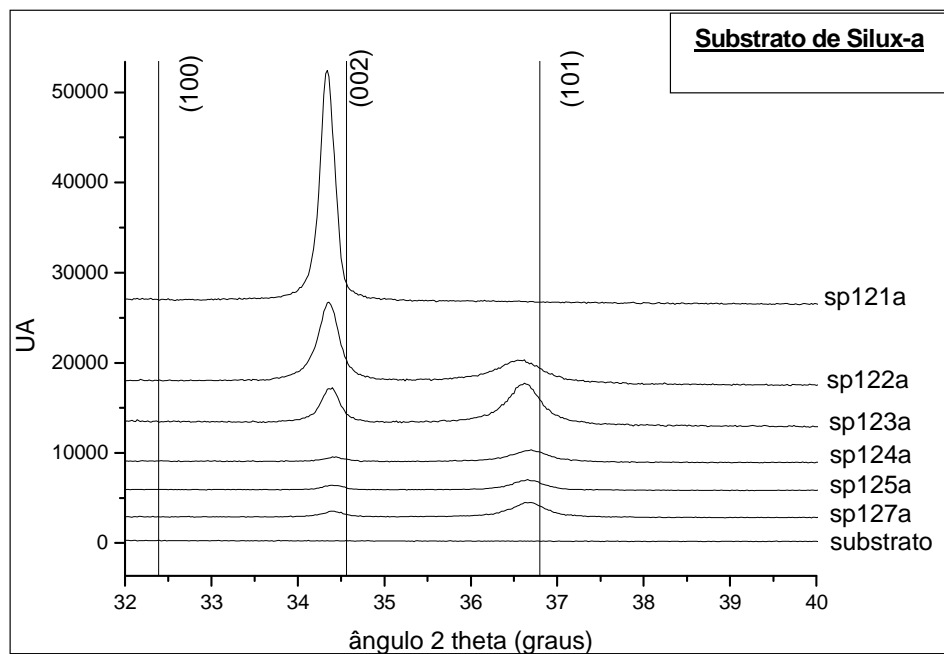


Figura 15: Difratogramas de raio X dos filmes de GaN, deposições sobre SiO_2 (Silux) - série A.

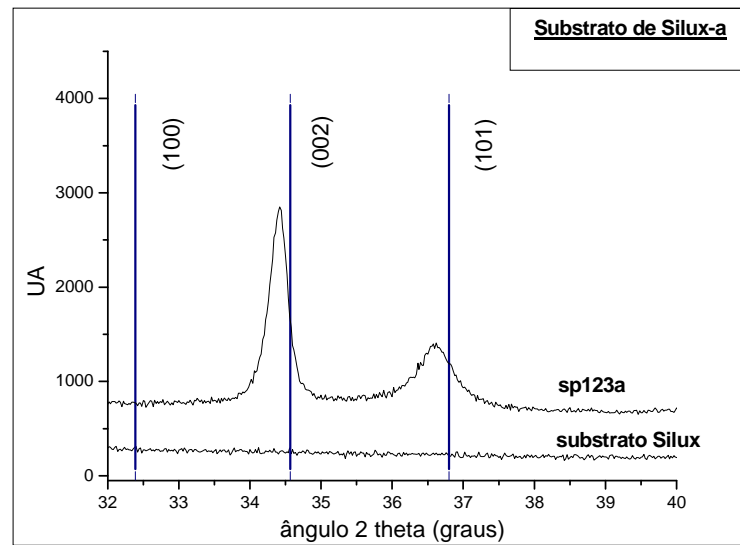


Figura 15a: Difractogramas de raio X: filme de GaN sp122a e substrato de Silux, deposições sobre SiO₂ (Silux)- série A.

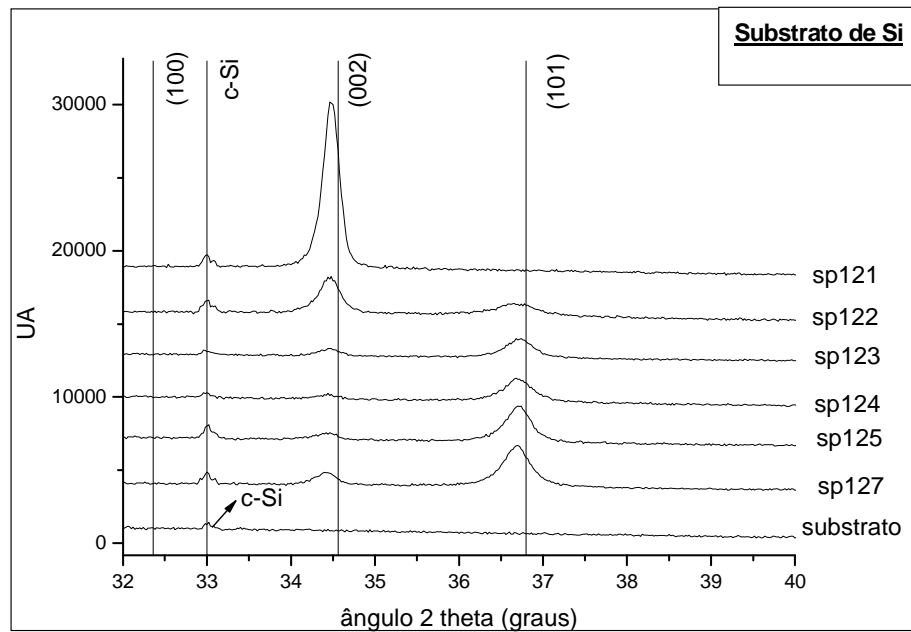


Figura 16: Difractogramas de raio X dos filmes de GaN, deposições sobre c-Si.

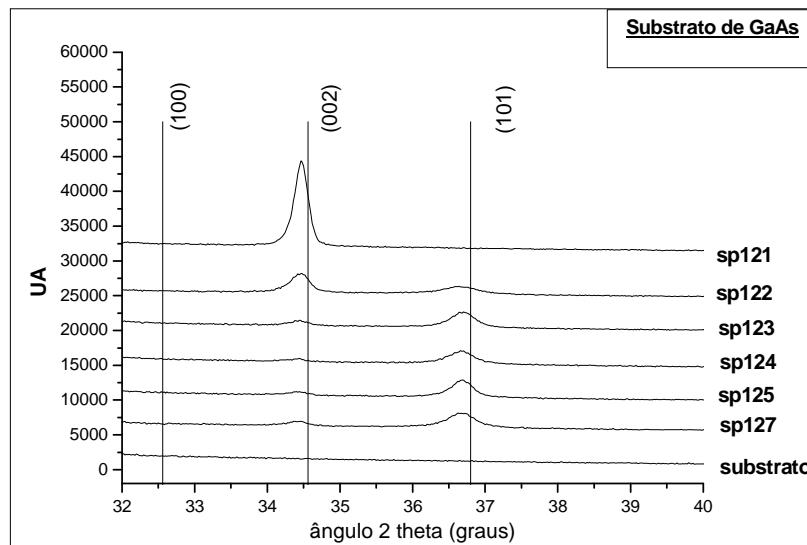


Figura 17: Difractogramas de raio X dos filmes de GaN, deposições sobre c-GaAs.

Nas figuras mencionadas, as linhas verticais indicam as posições catalogadas no banco de dados do ICDD (International Centre for Diffraction Data) constante do software PCPDFWIN [26], nas quais espera-se encontrar possíveis picos de difração para a fase hexagonal do GaN, hipótese com a qual o trabalho foi iniciado em virtude da utilização de baixas temperaturas favorecer esta estrutura ao invés da estrutura cúbica, mais freqüente em deposições a altas temperaturas, conforme mencionado em Moustakas [22]. Vale salientar que na Figura 16 há mais uma linha vertical indicando a posição de mais um pico (33°) de intensidade relativamente baixa, correspondente ao material que compõe o substrato utilizado, qual seja, o Silício cristalino (c-Si) orientado segundo o plano (100), portanto esta indicação não corresponde ao material do filme e não será considerada para efeito das análises posteriores.

As figuras mencionadas permitem a observação de que os filmes obtidos apresentam um forte componente de texturação, ou seja, apresentam picos de DRX particularmente intensos em posições correspondentes a determinados planos cristalográficos, a saber os planos (002), correspondente ao ângulo 2θ de $34,34^\circ$, e (101), correspondente ao ângulo 2θ de $36,62^\circ$. Todavia, não foi observado nenhum pico de relevância em um ângulo próximo de $32,5^\circ$, correspondente aos planos (100). Os ângulos mencionados são particularmente relevantes por permitirem determinar a estrutura básica de arranjo atômico do material, que no caso do GaN pode ser hexagonal ou cúbica. Para tal, é conveniente a utilização de um banco de dados onde encontram-se previamente arquivados os principais picos de DRX característicos do material, pois o método freqüentemente utilizado é a comparação da posição central dos picos de difração (ângulo 2θ) dos difratogramas obtidos com as posições constantes nos bancos de dados. Tal método tem a vantagem de ser rápido, seguro e relativamente simples. Neste trabalho utilizou-se exclusivamente o banco de dados cristalográficos organizado pelo ICDD e constante do software PCPDFWIN [26], já mencionado anteriormente. A seguir, na Tabela 6, são apresentados os valores dos ângulos 2θ correspondentes aos picos de difração de algumas fichas relativas ao GaN para as fases hexagonal e cúbica do banco de dados mencionado para fins de comparação.

Tabela 6: valores dos picos de difração (2θ) para difratogramas de raio X, material GaN-c, com estruturas hexagonal e cúbica, segundo banco de dados do software PCPDFWIN.

Nº DA FICHA	SISTEMA	S.G.	$2\theta(^{\circ})$	PLANO	INTENSIDADES RELATIVAS ENTRE PICOS	REF.
898624	HEXAGONAL	PC63mc(186)	32,39	100		CHEN, X.L. ET AL., MOD. PHYS. LETT. B, 13, 285 (1999)
			34,568	002		
			36,843	101		
897522	HEXAGONAL	PC63mc(186)	32,39	100		CHEN, X.L. ET AL., CHIN. PHYS. LETT., 16, 107 (1999)
			34,568	002		
			36,843	101		
882361	HEXAGONAL	PC63mc(186)	32,675	100		WRIGHT, A.F.; NELSON, J.S.; PHYS. VER. B: CONDENS. MATTER, 51,7866 (1995)
			34,868	002		
			37,169	101		
882364	CÚBICA	F-43m(216)				WRIGHT, A.F.; NELSON, J.S.; PHYS. VER. B: CONDENS. MATTER, 51,7866 (1995)
			34,813	111		
			40,416	200		
882212	CÚBICA	Fm-3m(225)				XIA, H.; XIA, Q.; RUOFF, A.L.; PHYS. VER. B CONDENS. MATTER, 47,12925 (1993)
			38,908	111		
			45,235	200		
800011	CÚBICA	F-43m(216)				YEH, C. ET AL.; PHYS. VER. B: CONDENS. MATTER, 46, 10086 (1992)
			35,604	111		
			41,345	200		

A observação da Figura 15 indicou os principais picos de DRX nas posições (2θ) de $34,34^{\circ}$ e $36,62^{\circ}$, valores que apresentam-se abaixo porém próximos dos valores tabelados para monocristais de GaN constantes da Tabela 4 para a fase hexagonal e bem mais distantes dos valores correspondentes à fase cúbica do material. Estes picos então corresponderiam respectivamente aos planos cristalográficos (002) e (101) da fase hexagonal. Os valores se repetem com boa convergência para as Figuras 16 e 17.

Isto nos permite supor que os filmes obtidos apresentam estrutura hexagonal. Posteriormente, o cálculo relativo aos parâmetros de rede irá reforçar esta proposição.

Cabe salientar aqui que na tabela 6 é possível observar que na fase cúbica do GaN há mais de um grupo cristalográfico possível e uma variação maior dos valores dos ângulos 2θ medidos, o que não ocorre para a fase hexagonal, onde a concordância de valores é maior.

Na seqüência, são apresentados nas Figuras 18 a 23 os gráficos comparativos das intensidades totais dos picos (002) e (101) e da intensidade do pico (002) em relação ao pico (101) para todas as amostras obtidas, agrupadas por tipo de substrato utilizado (Silux, c-Si e c-GaAs).

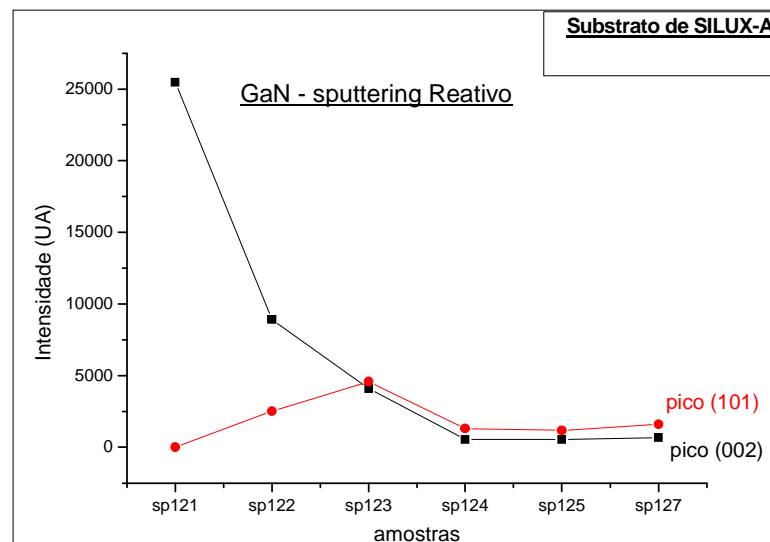


Figura 18: Intensidades dos picos(002) e picos(101) – substrato Silux-A. As barras de erros não foram incluídas em razão dos mesmos serem inferiores a 2,5% e não visíveis dentro da escala utilizada.

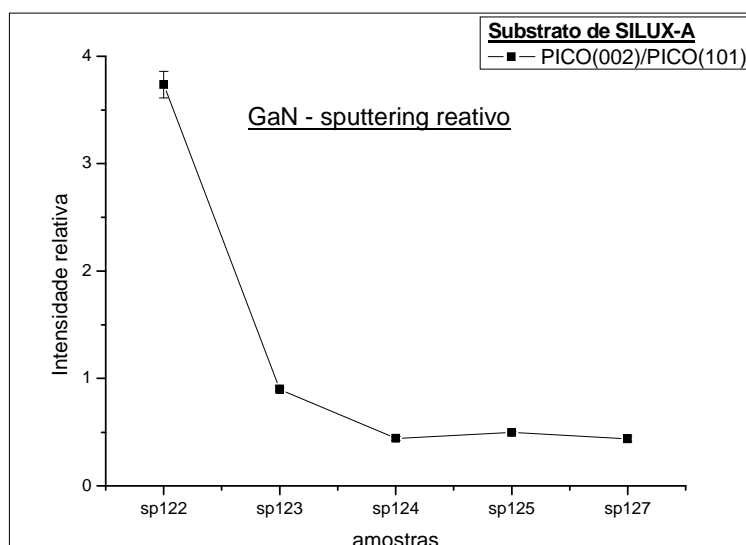


Figura 19: Intensidades relativas pico(002)/pico(101) - substrato Silux-A.

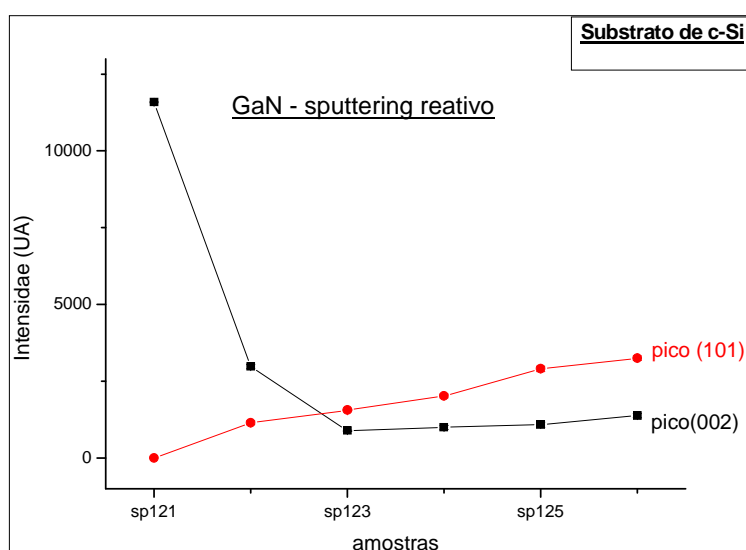


Figura 20: Intensidades dos picos(002) e picos(101) – substrato c-Si, as barras de erros não são visíveis devido à escala adotada.

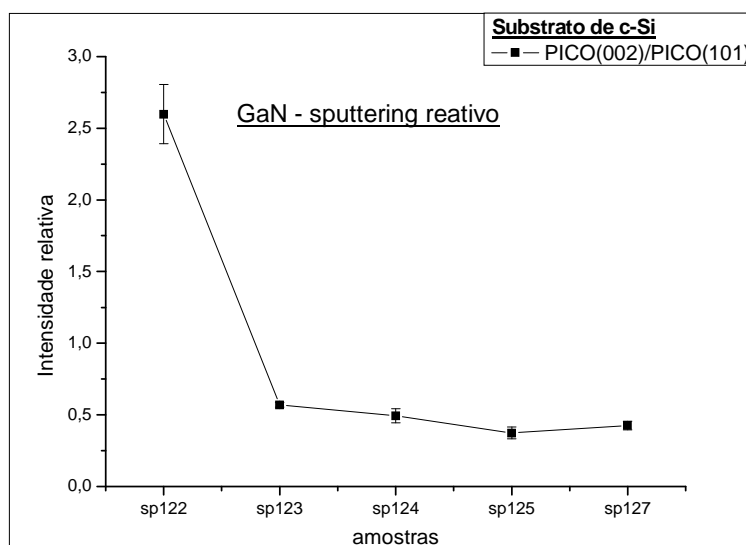


Figura 21: Intensidades relativas pico(002)/pico(101)- substrato c-Si.

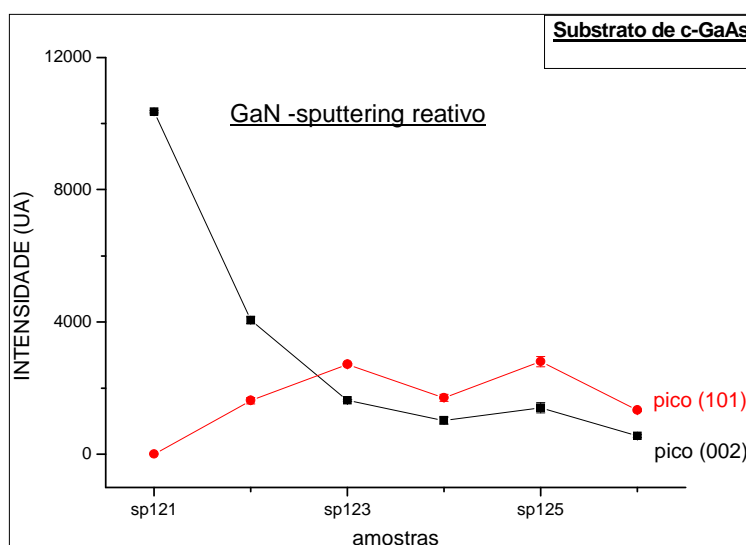


Figura 22: Intensidades picos(002) e picos(101) – substrato c-GaAs.

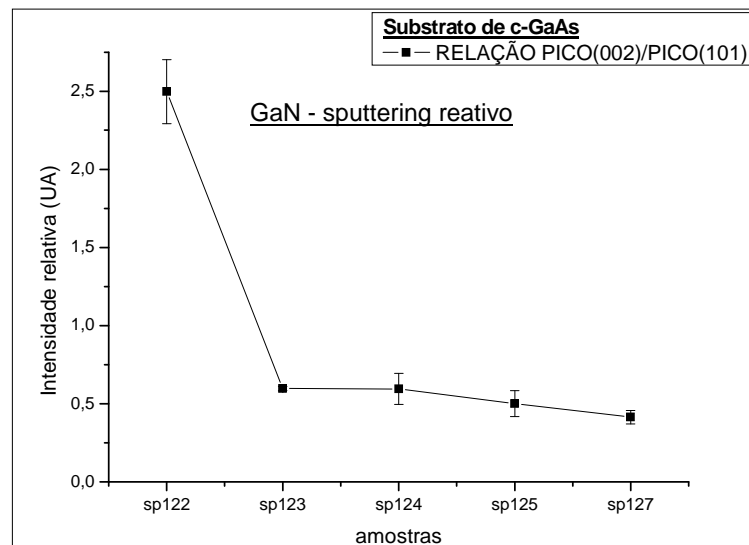


Figura 23: Intensidades relativas pico(002)/pico(101)- substrato c-GaAs.

Estas figuras permitem a percepção de que há uma brusca e drástica mudança do tipo de material obtido entre as amostras sp121 e sp122, pois a primeira apresenta apenas o pico (002) como altamente definido, ao passo que a partir da sp122 em diante tem-se sempre a presença de ambos os picos (002) e (101), e ainda é possível observar que enquanto a intensidade do primeiro pico diminui, a do segundo cresce, embora apresente-se também uma tendência a uma estabilização, especialmente a partir da sp124. As figuras referentes às intensidades relativas entre os picos também permitem a visualização de que na sp122, onde pela primeira vez há coexistência de ambos os picos (002) e (101), a intensidade do primeiro é superior à do segundo entre 2,5 e 4 vezes aproximadamente. A hipótese explicativa para este fenômeno será apresentada mais adiante.

Em continuação, os gráficos das Figuras 24 a 26 apresentam os comparativos das larguras à meia altura dos picos (002) e (101) para as amostras produzidas, agrupadas também por tipo de substrato utilizado.

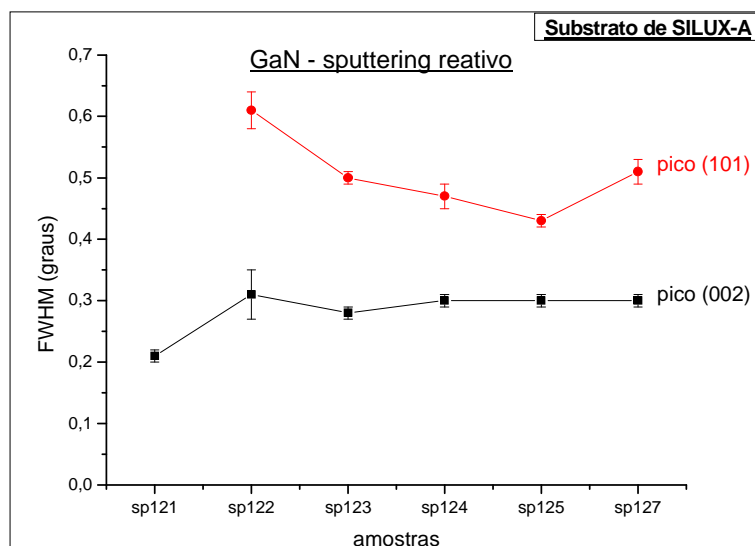


Figura 24: Comparativo da largura à meia altura(FWHM) dos picos (002) e (101), substrato Silux-A.

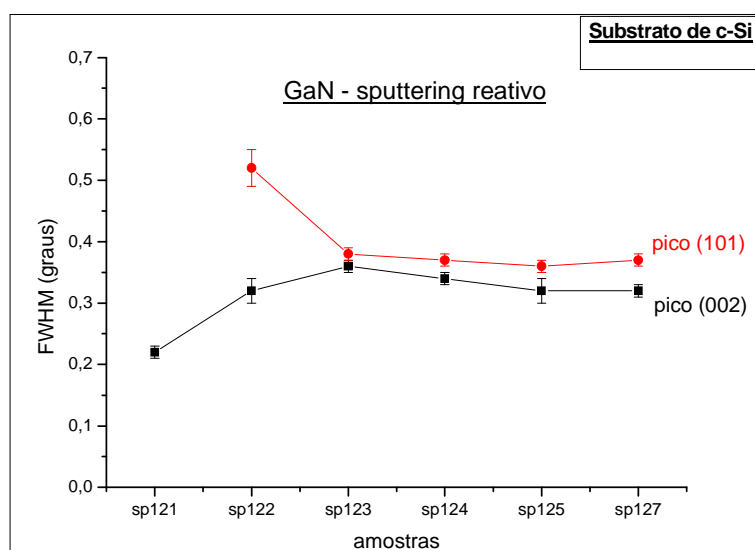


Figura 25: Comparativo da largura à meia altura (FWHM) dos picos (002) e (101), substrato c-Si.

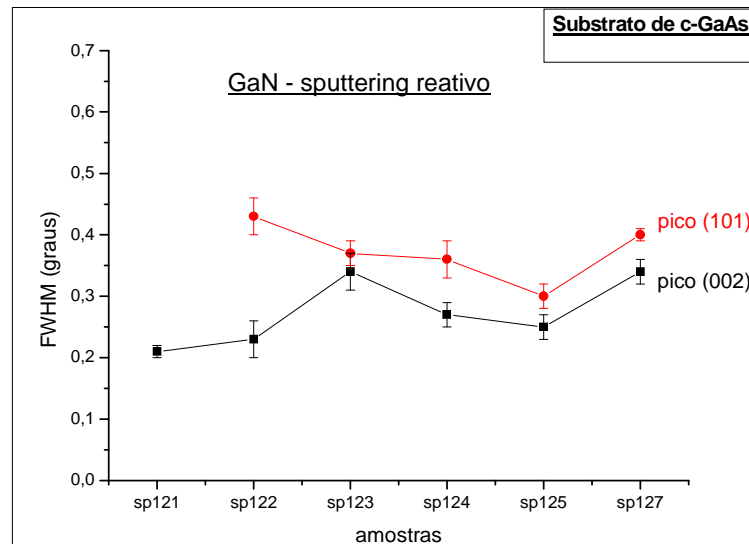


Figura 26: Comparativo da largura à meia altura (FWHM) dos picos (002) e (101), substrato c-GaAs.

A largura à meia altura (FWHM) do pico de difração (β) é um parâmetro importante neste trabalho em razão do mesmo constituir-se em parte do denominador na Equação de Scherrer (Klug e Alexander [17], p. 687), a qual é utilizada para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos. Desta forma, o aumento da largura à meia altura (FWHM), mantidas inalteradas as demais variáveis da equação, indicaria uma redução do tamanho médio dos cristalitos, ou seja, uma redução do caráter cristalino e, no limite, uma tendência à amorfização do material. Assim, os gráficos mencionados apresentam indicativos de que os picos referentes aos planos (002), por serem mais estreitos que os picos referentes aos planos (101), teriam condições de apresentar cristalitos de maior tamanho, sendo esta proposição mais forte para os filmes depositados sobre Silux-A em razão da maior distância observável entre as curvas referentes aos picos (002) e (101). Também é possível a percepção de que nas

amostras depositadas sobre c-Si e c-GaAs há uma forte tendência de aproximação entre as duas curvas obtidas, indicando uma possível equivalência entre texturações preferenciais, sendo este fenômeno particularmente forte a partir da sp123 em diante.

A Figura 27, a seguir, mostra o tamanho dos cristalitos calculados pela Equação de Scherrer para os filmes produzidos sobre o substrato de Silux-A.

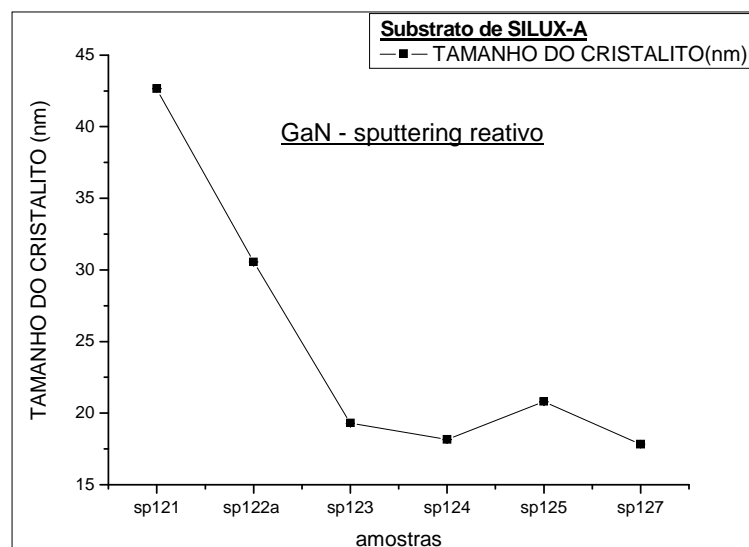


Figura 27: Estimativa de tamanho do cristalito, substrato de Silux-A, barras de erros não visíveis devido à escala adotada.

É interessante neste ponto salientar a queda abrupta de aproximadamente 50% no tamanho dos cristalitos observável entre as amostras sp121 a sp123 e a aparente estabilização na faixa entre 17Å e 23 Å daí por diante. Este comportamento é mais um indicativo de importantes mudanças no material ocorridas durante as três primeiras deposições efetuadas.

A seguir, os parâmetros de rede **c** e **a**, referentes a uma cela que propomos seja hexagonal, foram calculados para cada amostra e sua dinâmica para o substrato de Silux-A são apresentados na Figura 28.

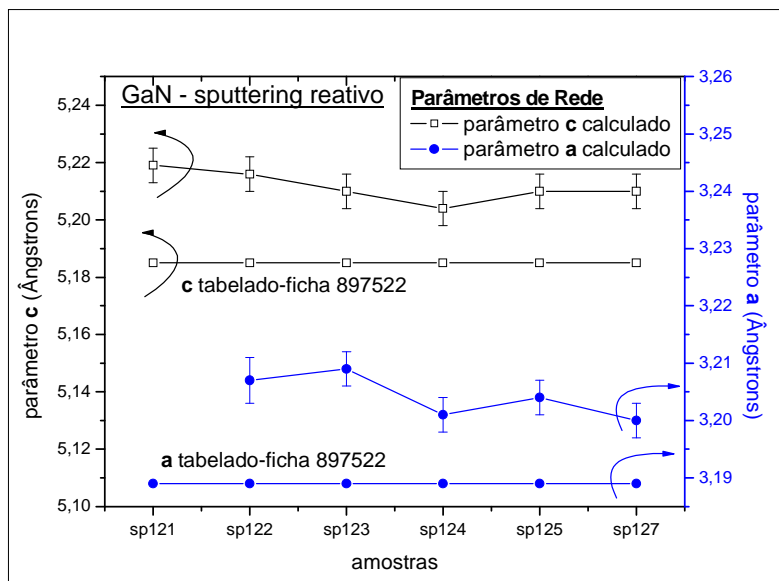


Figura 28: Comparativo entre os parâmetros c e a, calculados e tabelados (ficha 897522-PCPDFWIN), depositados sobre substrato de Silux-A.

Esta imagem permite observações interessantes. Primeiramente é possível ressaltar a estabilidade dos valores dos parâmetros **a** e **c** calculados, os quais foram apresentados no gráfico com suas escalas bastante ampliadas a fim de exibir de forma clara a pequena variação em torno de seus valores médios. Estes valores encontram-se em grande concordância em relação aos valores obtidos para o monocristal não estressado, constantes no banco de dados utilizado (PCPDFWIN [26]) como pode ser observado na tabela 7, a seguir :

Tabela 7: Parâmetros de rede a e c (em Å) para o Nitreto de Gálio (GaN), monocristalino, fase hexagonal, fonte: banco de dados PCPDFWIN [26].

Nº DA FICHA	SISTEMA	S.G.	parâmetro a	parâmetro c	REF.
898624	HEXAGONAL	PC63mc(186)	3,189	5,185	CHEN, X.L. ET AL., MOD. PHYS. LETT. B, 13, 285 (1999)
897522	HEXAGONAL	PC63mc(186)	3,189	5,185	CHEN, X.L. ET AL., CHIN. PHYS. LETT., 16, 107 (1999)
882361	HEXAGONAL	PC3mc(186)	3,162	5,142	WRIGHT, A.F.; NELSON, J.S.; PHYS. REV. B: CONDENS. MATTER, 51,7866 (1995)

O valor obtido para o parâmetro **c** também encontra-se muito próximo ao valor de 5,20 Å obtido por Guo et al. [10], ao produzir filmes de GaN por rf magnetron sputtering reativo. Deve-se ressaltar que os valores tabelados referem-se aos parâmetros de rede de cristais não estressados e obteve-se neste trabalho valores similares para filmes policristalinos (superiores em aproximadamente 0,5% em relação aos tabelados), os quais apresentam-se possivelmente sob condições de stress. Isto é mais um indicativo de que a fase cristalina do material produzido é realmente GaN com estrutura predominantemente hexagonal. Também é interessante observar que, aparentemente, não há alteração sensível dos valores dos parâmetros de rede calculados para as diferentes amostras.

Em prosseguimento, foram calculados os valores concernentes à espessura dos filmes para as amostras de filmes depositados sobre Silux-A, utilizando dados referentes às medidas de transmitância e um método de cálculo iterativo de uso já bem estabelecido no Laboratório de Filmes Semicondutores, o método de Cisneros [39,40], os quais permitiram a obtenção da Figura 29, a seguir.

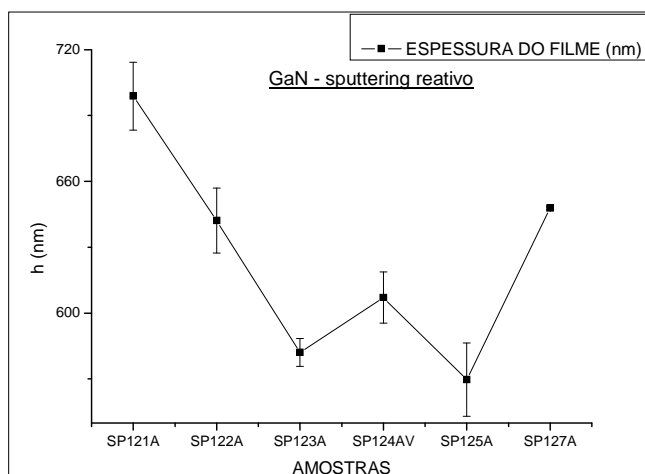


Figura 29: Estimativa da espessura dos filmes de GaN depositados sobre Silux-A.

Pode-se identificar uma aparente semelhança entre o perfil geral deste gráfico e o apresentado na Figura 27. O fato de a espessura da sp127 encontrar-se num nível superior ao das anteriores (com a exceção da sp121) ainda é motivo de discussões. Novamente fica evidente que modificações significativas ocorreram ao longo das primeiras deposições da seqüência efetuada, porém parece haver um caráter mais aleatório entre as espessuras calculadas. De forma complementar, a Figura 29a apresenta as curvas de transmitância para os filmes depositados sobre Silux-A.

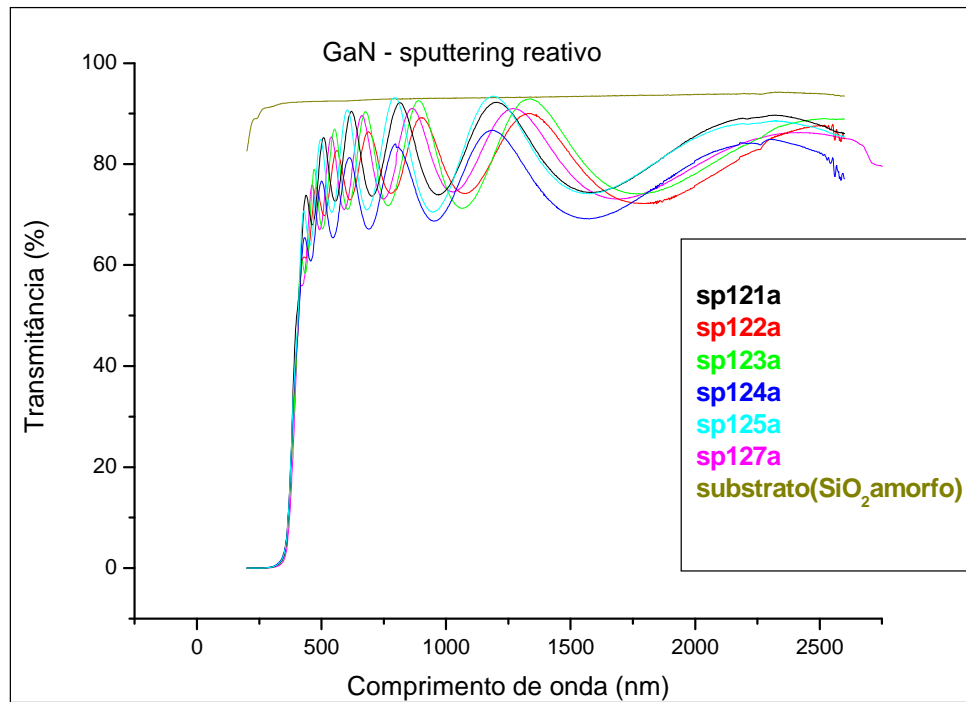
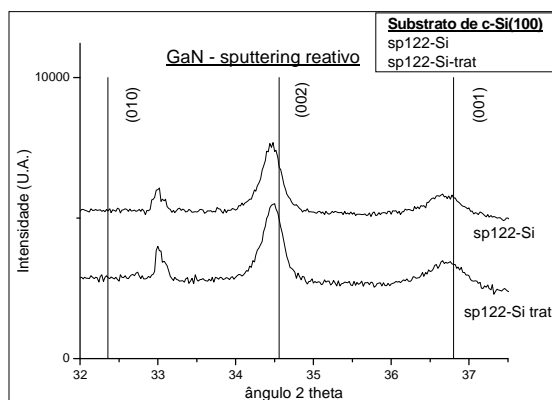
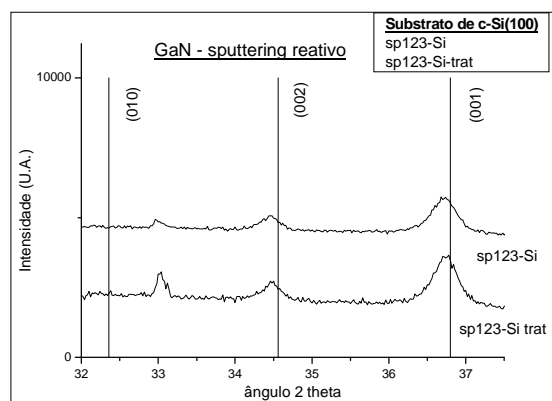


Figura 29a: Curvas de transmitância dos filmes de GaN depositados sobre Silux-A (substrato de SiO₂ amorfo).

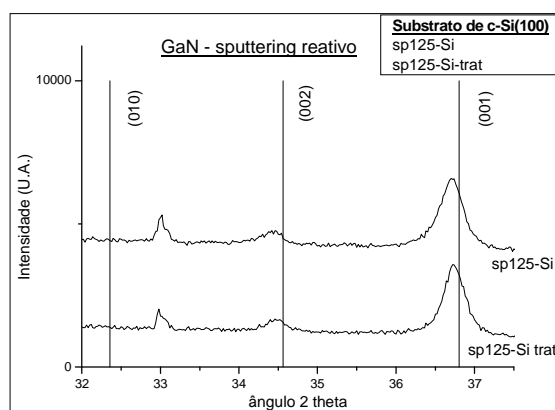
Fechando esta seção, resta apenas apresentar os resultados obtidos referentes aos testes de tratamentos químicos realizados sobre os substratos de c-Si e c-GaAs. Portanto, são apresentados a seguir os difratogramas de RX das amostras sp122, sp123 e sp125 depositadas sobre silício tratado e não tratado e das amostras sp121, sp123 e sp127 depositadas sobre GaAs tratado com ácido nítrico, ácido sulfúrico e não tratado.



a

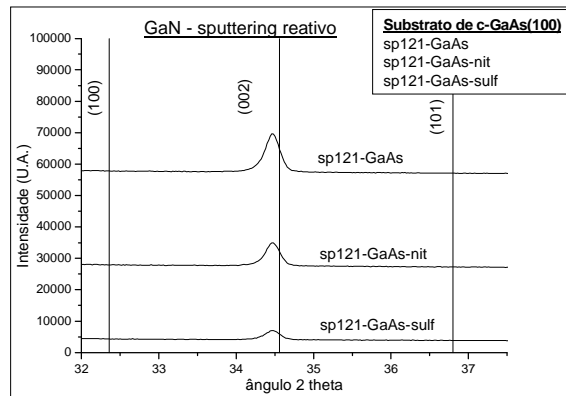


b

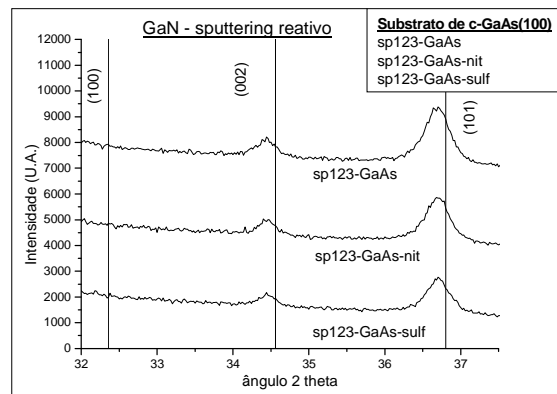


c

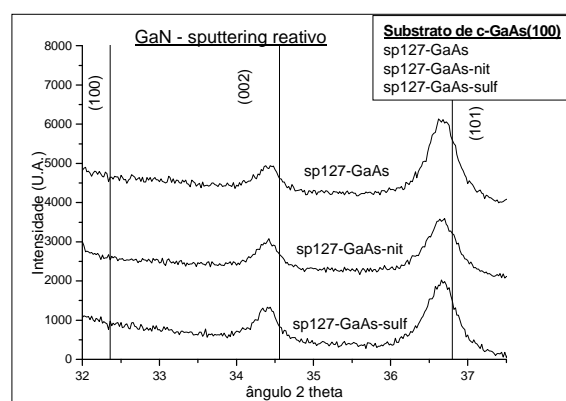
Figura 30: Difratomogramas de raio X, deposição sobre c-Si(100): a - sp122, b - sp123, c - sp125.



a



b



c

Figura 31: Difractogramas de raio X, deposição sobre c-GaAs: a - sp121, b - sp123, c - sp127.

Observando-se a Figura 30, vê-se que os difratogramas apresentam perfil grandemente semelhante entre as amostras tratadas e não tratadas. O pequeno pico posicionado em 33° e presente nos gráficos **a**, **b** e **c** é característico do substrato de c-Si (silício cristalino) utilizado, como mencionado anteriormente. Não é perceptível qualquer alteração nos picos de difração obtidos, seja quanto ao seu perfil, intensidade ou posição, o que parece indicar que os filmes puderam se desenvolver de forma praticamente idêntica tanto nos substratos tratados quanto nos não tratados.

Passando agora à Figura 31, onde os filmes depositados sobre substratos de c-GaAs não tratados são comparados com os depositados sobre substratos tratados com ácido nítrico e sulfúrico, o comportamento observado anteriormente para o Si se repete. Novamente não é possível afirmar a ocorrência de nenhuma alteração efetiva, seja na intensidade do sinal de difração, em seu perfil ou posicionamento, fato este que aponta para a pouca sensibilidade da dinâmica de crescimento do filme em relação às condições de oxidação do substrato de GaAs.

Embora isso possa parecer surpreendente, é um fator importante que aponta no sentido dos filmes de GaN produzidos nas condições deste trabalho apresentarem um crescimento heteroepitaxial, ou seja, guardando pouca relação de influência com o substrato utilizado.

6. Discussão

6.1. Difratogramas de Raio X

Os difratogramas de raio X obtidos permitiram obter informações sobre as amostras estudadas e constituíram-se na base de todo o trabalho de análise aqui efetuado. É possível, pela visualização das figuras, a constatação da existência em todas as amostras obtidas de, no máximo, dois picos de difração muito evidentes (com exceção da sp121 que apresenta apenas um pico de difração), o que indica efetivamente que o material sob análise possui um caráter de evidente orientação preferencial dos cristalitos, de forma semelhante ao que ocorre no trabalho de Kim e Holloway [1], também trabalhando com GaN depositado por rf magnetron *sputtering*. A Figura 15a permite a observação de que o sinal de background exibido pelo difratograma de raio X pode ser atribuído em sua maior parte ao caráter amorfo do substrato utilizado (Silux). Esta característica, qual seja, a existência de picos de difração de grande intensidade claramente definidos fornece condições para afirmar que os filmes obtidos são policristalinos, ou seja, um material composto por limitadas regiões monocristalinas texturadas e regiões amorfas. Além disso, é interessante mencionar neste ponto o trabalho de Guo et al. [10], relatando a não observância de qualquer pico característico do GaN em filmes depositados a temperaturas inferiores a 500°C (e propondo que tais filmes apresentam-se com o amorfos), e que apenas após este patamar surge o pico identificado como (002), de forma bem diferente ao observado nos filmes produzidos ao longo deste trabalho. Um dos fatores diferenciais entre o presente trabalho e o de Guo et al. [10] está no fato de que este último utilizou-

se de uma mistura de argônio e nitrogênio no interior da câmara de deposições, o que pode indicar uma aparente vantagem na escolha de um único elemento reagente, no caso o nitrogênio, tal como foi a opção neste trabalho.

A escolha do nitrogênio como único gás reagente na câmara de deposições também permitiu reduzir a possibilidade de elementos contaminantes presentes no ambiente interno reagirem e serem incorporados aos filmes. Além disto, a utilização de plasma exclusivo de N_2 facilitou a oferta de N na superfície do substrato, uma das condições preconizadas por Moustakas [22] como interessante para incrementar a taxa de nucleação dos filmes, minimizando, desta forma, a possibilidade de formação de clusters de Ga. Análises de EDX (energy dispersion x-ray spectroscopy) realizadas em filmes depositados anteriormente aos utilizados neste trabalho não apresentaram evidências da presença de elementos contaminantes. A análise permite detectar elementos com número atômico acima de 20. Desta forma, é possível afirmar com razoável dose de certeza que o material obtido é realmente composto por Nitreto de Gálio (GaN) com um bom nível de pureza. Os principais elementos contaminantes a serem considerados são aqueles decorrentes da atmosfera quando dos momentos de abertura da câmara para a montagem dos substratos destinados à deposição, como já expostos em seção anterior.

Assim, pode-se afirmar que o primeiro dos objetivos que havia sido proposto inicialmente, qual seja, a produção de filmes policristalinos de GaN com utilização de baixas temperaturas de substrato, foi atingido. É oportuno ter em mente a menção de que filmes semicondutores produzidos a baixas temperaturas são geralmente materiais policristalinos de baixa qualidade ou amorfos, conforme consta no mesmo trabalho de Moustakas [22].

Terminada a fase de determinação dos materiais presentes ao fim do processo de deposição e que vieram a constituir-se nos filmes objeto deste estudo, resta a determinação da estrutura do material obtido, pois como mencionado anteriormente, o GaN pode apresentar-se nas fases hexagonal e cúbica. A utilização do banco de dados do ICDD (PCPDFWIN [26]) apresentou como primeiros picos de difração mais intensos os valores constantes da tabela 6, exibida na seção Resultados. Com relação aos picos de difração de maior intensidade apresentados pelos filmes, os valores medidos situaram-se próximos de $34,34^\circ$ e $36,62^\circ$. Por comparação, pode-se observar que os valores de 2θ medidos encontram-se abaixo, porém próximos, dos valores tabelados referentes à fase hexagonal do GaN monocristalino. Observe-se também que os valores tabelados para a difração dos planos (111) da fase cúbica são superiores aos valores tabelados para os planos (002) da fase hexagonal, algo que será importante logo mais adiante na argumentação. A não observação de picos nos filmes na região próxima a 40° foi particularmente importante para propor o descarte da possibilidade da fase majoritária dos filmes constituir-se pela cúbica, como também será visto mais adiante. Assim, é possível aceitar com boa segurança que a fase principal do material obtido seja a hexagonal, com exceção da amostra sp121, a qual com seu único pico visível situado em torno de $34,34^\circ$ torna inviável a proposição de fase estrutural única. Uma questão que se apresenta é quanto a não observância de nenhum pico que possa ser associado à posição em torno de $32,4^\circ$ a $32,7^\circ$, onde seria de se esperar encontrar o pico de difração referente ao plano (100) da rede hexagonal. Esta ausência do pico (100) significa a não identificação de cristalitos com eixo c paralelo à superfície do substrato, fenômeno que ainda encontra-se sem explicações adequadas, e é fato que em outros filmes depositados no sistema *sputtering* utilizado neste estudo, mesmo em

trabalhos anteriores, tal pico não se fez presente, como no trabalho de Leite [27], fato também ocorrido no trabalho de Guo et al. [5] utilizando um sistema de deposições semelhante, em atmosfera pura de nitrogênio e temperaturas de substrato da ordem de 700°C. O assunto requer maiores estudos que, entretanto, ultrapassam o objetivo deste trabalho.

Assumimos, portanto, que as amostras obtidas constituem-se de filmes policristalinos de Nitreto de Gálio (GaN) e propomos que a fase majoritária seja hexagonal, não havendo qualquer evidência quanto à presença da fase cúbica. O passo a seguir trata da questão da texturação do material produzido. A simples constatação da existência de apenas dois picos evidentes de difração de raio X ((002) e (101)), em meio a um sinal de background relativamente baixo, fornece importantes indicações de que todos os filmes produzidos apresentam-se com um padrão de crescimento de suas estruturas seguindo alinhamentos segundo os planos (002) e (101). Isto significa que, assumindo-se o caráter policristalino do material, uma fração majoritária dos cristalitos presentes no mesmo encontra-se alinhada com os planos (002) e (101) paralelos à superfície do substrato, assemelhando-se, de certa forma, ao observado por Guo et al.[5,10], embora este tenha feito uso de temperaturas consideravelmente superiores. A observação da Figura 15a permite a comparação entre o sinal de caráter amorfo do substrato de sílica utilizado e um dos filmes obtidos sobre Silux. Fato interessante a ressaltar é o comportamento dinâmico observado entre os dois picos em razão da seqüência de deposições e que será tratado em seção específica.

De posse dos difratogramas, foram graficadas as Figuras 18 a 23 objetivando estudar a variação de intensidade dos picos de DRX, tanto de forma independente quanto de forma a correlacionar os picos (002) e (101), para os substratos de Silux-A, c-Si e c-GaAs. Assim, as Figuras 18, 20 e 22 mostram o comportamento dos picos (002) e (101) para cada substrato específico, e indicam um claro comportamento, onde a queda da intensidade do pico (002) se faz acompanhar de um aumento do pico (101). O fenômeno é mais evidente ao longo das três primeiras deposições (entre a sp121 e sp123), e ainda é possível observar que a partir da sp124 parece haver uma tendência à manutenção dos valores em torno de um mesmonível, ou seja, uma tendência à estabilização. De forma a auxiliar as análises, foram graficadas as Figuras 19, 21 e 23 com a intenção de estudar se haveria algum comportamento observável nas relações entre as intensidades dos picos para cada amostra e depois comparar as várias amostras entre si. O cálculo foi feito por meio da simples divisão da intensidade do pico (002) pela intensidade do pico (101) de cada amostra. Os resultados mostraram-se interessantes e indicaram haver efetivamente um comportamento correlacionado. Inicialmente observa-se apenas um único pico muito intenso (002) na sp121, surgindo o pico (101) apenas a partir da sp122. Entre a sp122 e sp123 há uma queda brusca na intensidade do pico (002) em relação ao pico (101), variando de aproximadamente 3 para aproximadamente 0,5 em todos os substratos, e mantendo-se neste nível para as demais deposições, o que parece indicar a existência de uma saturação para este comportamento. Em virtude do efeito ser identificável em todos substratos utilizados (Silux, c-Si e c-GaAs), a interpretação dos dados permite propor que a causa de tal fenômeno seja independente dos substratos e devido às condições de deposição utilizadas. Todavia, os parâmetros estabelecidos inicialmente, com exceção para a

temperatura de substrato durante a deposição, foram mantidos inalterados para todas as deposições efetuadas. É possível observar que a seqüência de variação de intensidades dos picos tem uma forma monotônica de variação, decrescente para o pico (002) e crescente para o pico (101), acompanhando a seqüência de deposição das amostras. Em contraste com isto está o fato de que as amostras foram depositadas com diferentes temperaturas de substratos. Portanto, como a mudança de intensidade dos picos é aparentemente independente da temperatura de substrato, é possível propor que a modificação das temperaturas dos substratos não foi suficiente para produzir mudanças de texturações nas amostras. Portanto, a causa deste comportamento de mudanças de intensidades dos picos deve situar-se em algum detalhe de caráter não explícito, o qual será discutido posteriormente durante a argumentação sobre as possíveis alterações ocorridas no interior da câmara de deposições durante a operação do sistema. É oportuno neste ponto salientar uma aparente inexistência de trabalhos no meio acadêmico mencionando tanto o fenômeno aqui identificado, quanto seu estudo, propriamente dito, o que pode, de certa forma, caracterizar este estudo como inovador.

Prosseguiu-se o estudo com a análise das larguras à meia altura (FWHM) dos picos observados. Este parâmetro é importante para efeito de cálculo do tamanho do cristalito no filme, utilizando a equação de Scherrer, conforme discutido na Seção 5. Em uma aproximação simples e mantendo-se inalterados os demais elementos, quanto maior o valor da FWHM, menor será o tamanho estimado para o cristalito. Aqui há a necessidade de esclarecer que a equação de Scherrer foi utilizada neste trabalho apenas como fator de referência qualitativa a fim de poder haver uma comparação

entre os valores calculados para cada amostra e também com os valores encontrados na literatura, com o objetivo de detectar possíveis discordâncias de vulto. A visualização das Figuras 24, 25 e 26 permite a comparação do comportamento das larguras entre picos e entre amostras. Vê-se que as sp122 apresentam valores relativamente distantes para os picos (002) e (101), os quais tendem a aproximar-se no decorrer da seqüência de deposições, o que é especialmente forte nos filmes depositados sobre c-Si e c-GaAs. Note-se também que em todos os substratos utilizados, os valores referentes ao pico (002) ficam sempre abaixo dos valores dos picos (101).

Em virtude das observações referentes à intensidade e FWHM's, é possível propor aqui que o nível de cristalinidade decaiu ao longo das deposições efetuadas, sendo sem dúvida superior na sp121 em relação a todas as demais.

A próxima ação foi a determinação do tamanho médio dos cristalitos dos filmes, por meio do uso da já mencionada Equação de Scherrer, conforme exposto na Figura 27 da Seção Resultados. O gráfico obtido corrobora a proposta apresentada no parágrafo anterior, pois pode-se visualizar uma queda abrupta de aproximadamente 50% no valor do tamanho do cristalito entre as amostras sp121 e sp123.

Em prosseguimento, os valores calculados para os parâmetros de rede **a** e **c** de uma cela hexagonal foram graficados e são exibidos na Figura 28, juntamente com os valores tabelados referentes à ficha nº 897522, do pó não estressado de Nitreto de Gálio (GaN) na fase hexagonal, constante do banco de dados do software PCPDFWIN. Os valores calculados apresentaram-se próximos aos tabelados (aproximadamente 0,5% acima dos valores tabelados) e fornecem um importante indício de que o filme produzido possui similaridade com o cristal de Nitreto de Gálio

(GaN) sob tensão, e concordam bem com os valores mencionados por Guo et al.[10]. É interessante neste ponto salientar a aparente presença de um fator de expansão correlacionada de ambos os parâmetros de rede **a** e **c**, porém a explicação para tal comportamento ainda não pode ser determinada de forma satisfatória.

Com relação aos tratamentos químicos experimentais efetuados nos substratos de Si e GaAs, os resultados obtidos tanto para o Si quanto para o GaAs são ambos muito semelhantes, senão idênticos. Para ambos os materiais não foi possível identificar alterações nos difratogramas de RX que pudessem revelar alterações nos filmes atribuíveis aos efeitos das condições de oxidação da superfície dos substratos utilizados. Estes dados apontam no sentido de confirmar a característica de crescimento heteroepitaxial nos filmes de GaN crescidos pela técnica de rf-magnetron *sputtering* reativo a baixas temperaturas de substrato, nas condições que foram utilizadas neste trabalho. Todavia, seria interessante prosseguir nos trabalhos investigativos no sentido de estudar efetivamente a topografia dos filmes obtidos sobre substratos tratados e não tratados.

Ao fim desta seção apresenta-se a proposição resumida de que obteve-se sucesso até aqui na produção de filmes policristalinos de GaN, fortemente texturados e sob condições de baixa temperatura de substrato (< 400°C). Isto é de certa forma surpreendente, quando comparado aos resultados obtidos por Kim e Holloway [1], os quais, quando trabalhando de forma semelhante, porém a níveis de potência de rf bastante inferiores, e sobre substratos de c-Si (100), afirmam haver obtido GaN em fase cúbica à temperatura ambiente.

6.2. Estrutura dos Filmes de GaN

Os difratogramas obtidos a partir do conjunto das amostras sp121 a sp127 (Figuras 15, 15a, 16 e 17) foram submetidos a uma tentativa de análise utilizando as técnicas de refinamento Rietveld pelo Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro (UNESP – Botucatu). Infelizmente, a ausência de outros picos de difração explícitos, como por exemplo, um pico próximo a $32,5^\circ$ (na fase hexagonal) ou a 40° (na fase cúbica) e outros, tornaram o refinamento inviável. A razão disto é que o difratograma final para amostras completamente orientadas, contando apenas com o pico (002) da fase hexagonal ou o pico (111) da fase cúbica, próximos a $34,8^\circ$ apresentam-se virtualmente idênticos para ambas as fases do GaN. A existência de picos de $32,5^\circ$ e 40° permitiriam a identificação da fase predominant e. Por outro lado, o pico em $36,8^\circ$, associado tentativamente aos planos (101) da fase hexagonal, apresenta-se deslocado para ângulos menores e com alargamento considerável, motivo pelo qual houve questionamentos sobre a possibilidade da coexistência, nos filmes, de clusters de gálio metálico (m-Ga) orientado na direção (211), os quais poderiam gerar picos neste ângulo de difração. A hipótese foi testada, sob o ponto de vista teórico, por simulações numéricas efetuadas pelo Prof. Alberto, as quais geraram difratogramas teóricos, conforme pode ser observado comparando as Figuras 32 e 33, a seguir, as quais mostram os resultados das simulações computacionais com as Figuras 15,15a, 16 e 17, nas quais aparecem os resultados experimentais. Nestas figuras, os picos posicionados em $34,5^\circ$ e 73° correspondem aos planos (002) e (004) da fase hexagonal do GaN (Figura 32), ou aos planos (111) e (222) da fase cúbica (Figura 33), enquanto os picos simulados em 37° e 79° correspondem aos cristalitos orientados de Ga metálico.

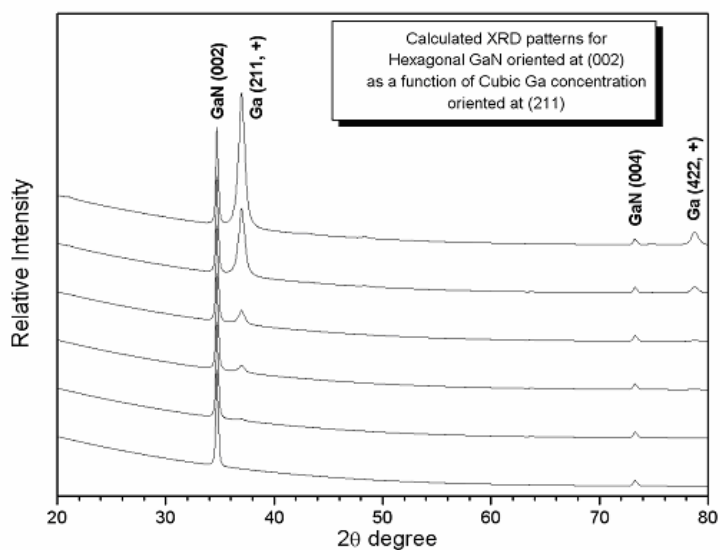


Figura 32: Simulação computacional da hipótese de coexistência de GaN (fase hexagonal) e clusters de m-Ga. Cálculos realizados por A. A. Cavalheiro.

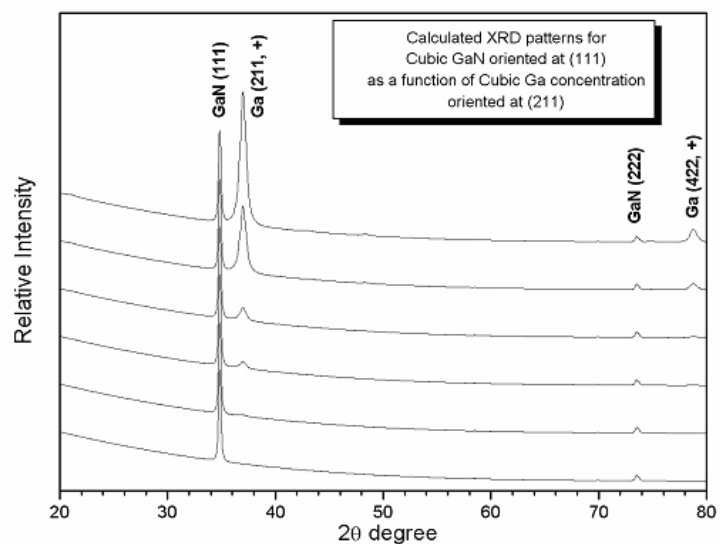


Figura 33: Simulação computacional da hipótese de coexistência de GaN (fase cúbica) e clusters de m-Ga. Cálculos realizados por A. A. Cavalheiro.

A comparação das figuras mencionadas permite facilmente perceber que ambas apresentam uma semelhança muito grande, independentemente da fase ser cúbica ou hexagonal, o que inviabilizou a obtenção de maiores informações por este meio.

Assim, as limitações impostas pelas já citadas ausências de picos em $32,5^\circ$ e 40° e a coincidência da presença do pico a 37° com os clusters de m-Ga impediram o refinamento até a etapa final de forma conclusiva. Como a simulação computacional mostrava-se impotente para solucionar a questão de forma definitiva, buscou-se experimentalmente um meio de obter uma resposta ou, ao menos, um indicativo mais efetivo que permitisse um nível maior de certeza sobre a existência ou não de clusters de Ga e a fase majoritária do material obtido. Para isto decidiu-se utilizar a técnica de difração de raio X com o diferencial de fazê-lo sob condições de temperatura de medição da amostra suficientemente alta para fundir os hipotéticos clusters de m-Ga porventura presentes nos filmes e permitir a observação de alterações nos difratogramas resultantes como efeito da mudança de fase do m-Ga de sólido para líquido.

O gálio, em seu estado puro, é um metal com ponto de fusão consideravelmente baixo (aproximadamente $29,8^\circ\text{C}$ a pressão de 1 atm), bastante próximo da temperatura ambiente. Assim, é relativamente fácil fazer com que o material altere sua fase, passando de sólido a líquido, sem grandes dificuldades devido à pouca variação de temperatura envolvida no processo. Como as estruturas do Gálio em cada uma destas fases é bastante diferente uma da outra, é plausível esperar que os espectros de DRX de ambas as fases apresentem-se claramente distintos. Desta forma, uma seqüência de difratogramas de RX obtidos a temperaturas respectivamente abaixo e acima da de fusão deste material deveriam, forçosamente, apresentar sensíveis alterações tais que

permitted observing its presence or absence in the film in question. In the case of the film samples, if they were free of the mentioned m-Ga clusters, heating them could result, at the most, in a relaxation of the network stresses of the material originating from when it was produced, without significant changes in profile, since the melting temperature of GaN is quite high (approximately 2500°C) and there would be no reason to expect larger changes. To test this hypothesis (the presence or absence of m-Ga in the obtained films) a device (Figure 14) was implemented that allowed heating the substrate under the film (already deposited), in such a way that the film itself would be heated indirectly without, however, heating the Rigaku diffractometer, preserving it as much as possible from damage.

DRX measurements were performed at constant ambient temperature, increasing temperature ramp, stable heated temperature and decreasing temperature ramp in order to obtain DRX in very different thermal situations. The diffraction patterns that resulted from these measurements are presented below, in Figures 34 and 35, for samples sp124 and sp125 deposited on Silux, respectively.

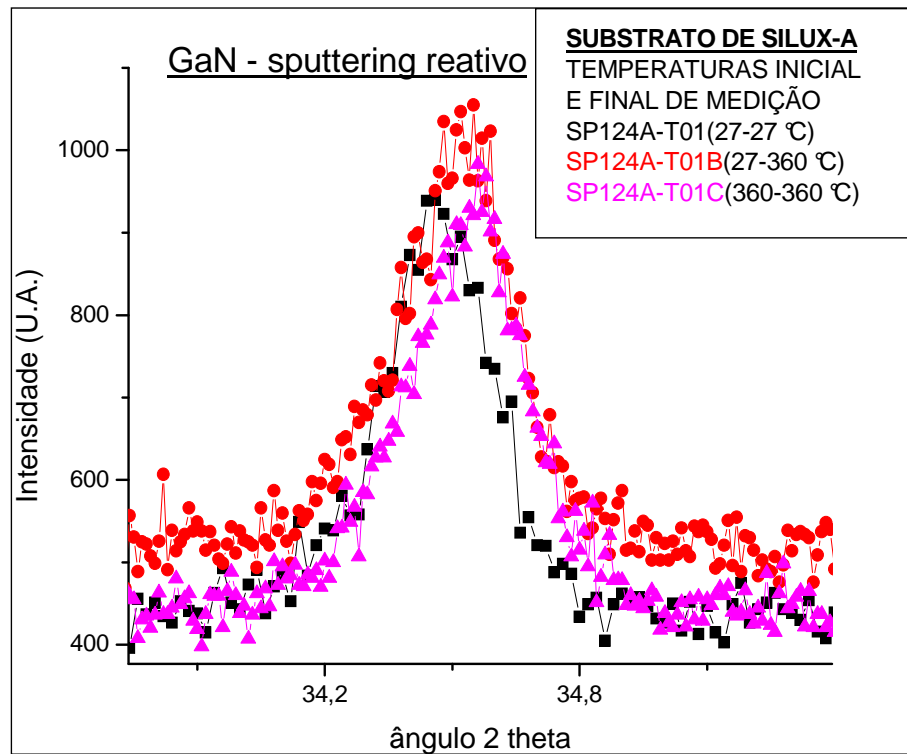


Figura 34: Difratoograma de RX, experimento de aquecimento da sp124-Silux, depositada à temperatura de 150°C). Medidas efetuadas em temperatura constante ambiente (27-27°C), rampa ascendente (27-360°C) e constante aquecida (360-360 °C)

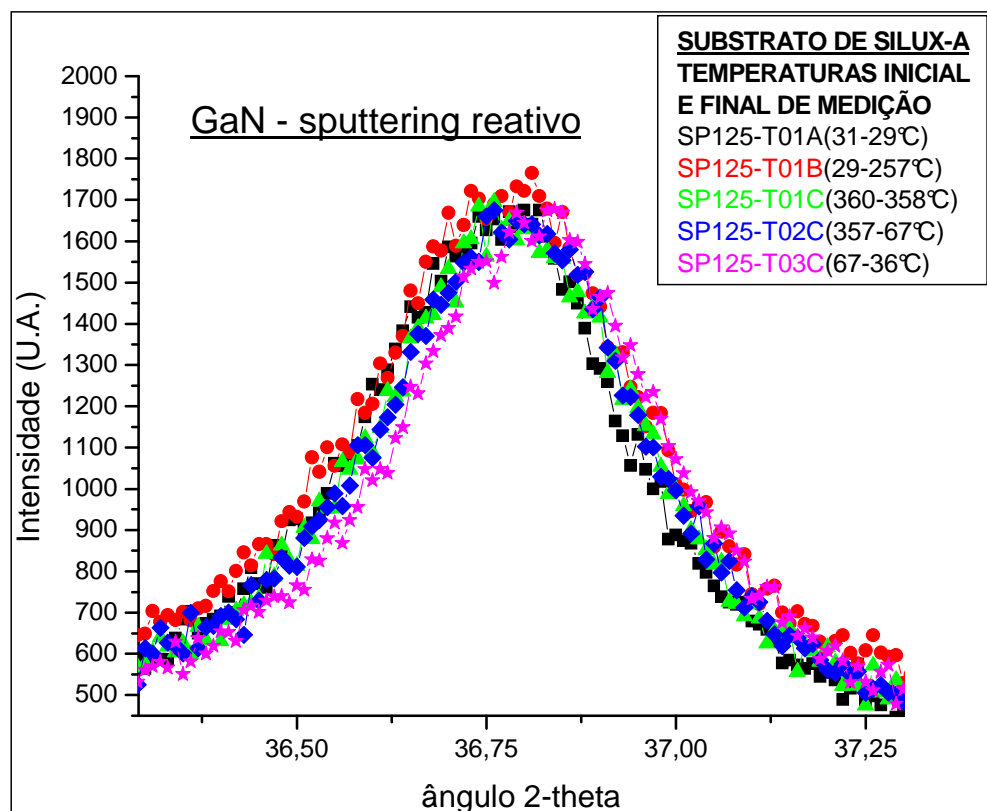


Figura 35: Difratoograma de RX, experimento de aquecimento da sp125-Silux, depositada à temperatura de 300°C. Medidas efetuadas em temperatura constante ambiente(31-29°C), rampa ascendente (29-257°C), constante aquecida (360-358° C), rampa descendente superior (357-67°C) e rampa descendente inferior (67-36°C).

Observa-se que não há qualquer alteração importante nos perfis de nenhum dos difratogramas, há apenas um sutil deslocamento em termos do ângulo 2θ e menores ainda na FWHM. Tais efeitos podem ser atribuídos à tensão de rede existente no filme por ocasião de sua produção, pois durante o processo de deposição, com os fenômenos de adsorção, nucleação e coalescência (além de outros) ocorrendo de forma simultânea e dinâmica, e também pela existência da interface filme-substrato, nem sempre o posicionamento final atingido pelos átomos e moléculas que formam o

filme é efetivamente o mesmo que o apresentado pelo cristal não estressado, portanto mais estável, advindo daí parte dos fenômenos que determinam as tensões de rede. Com o fornecimento de energia que foi efetuado durante o experimento de aquecimento, é possível que os átomos e moléculas que estavam em posições não tão satisfatórias adquiriram suficiente mobilidade para ajustarem-se de uma maneira melhor (ou seja, num estado de energia inferior) às condições do seu entorno.

Em virtude dos dados fornecidos por este experimento e das premissas anteriormente assumidas, as observações efetuadas permitem suficiente dose de segurança para propor o descarte da hipótese de existência de clusters de m-Ga nos filmes que este trabalho produziu.

Assim, apesar da não observação de nenhum pico referente aos planos (100), a identificação dos dois picos presentes nos difratogramas com os apresentados na Tabela 6, as intensidades apresentadas pelos mesmos, os valores calculados para os parâmetros de rede e os resultados do experimento de DRX sob aquecimento permitem a afirmação de que o material obtido nos filmes trata-se efetivamente de GaN policristalino, fortemente texturado e majoritariamente apresentando a fase estrutural hexagonal, o que não exclui a possibilidade da coexistência da fase cúbica numa fração minoritária dos cristalitos. Isto tudo se traduz no fato de que o presente trabalho foi bem sucedido até esta etapa. Resta agora, como próximo problema a ser atacado, a dinâmica apresentada pelo comportamento da intensidade total dos picos (002) e (101), objetivo da próxima seção.

6.3. Análise da Texturação

Esta seção inicia-se pelo retorno à análise dos difratogramas de raio X das Figuras 15, 16 e 17, a fim de analisar os dados sob outra visão. Para tal, é necessário observarmos as temperaturas de deposição de cada amostra, as quais constam da Tabela 8, agrupadas desta vez em ordem crescente quanto à temperatura de substrato e não segundo a seqüência de deposições. De forma auxiliar, a Figura 35 também apresenta os difratogramas de raio X referentes às amostras sobre Silux-A, porém desta vez agrupados em ordem crescente de temperatura de substrato de cima para baixo.

Tabela 8: Temperatura de substratos durante a deposição dos filmes de GaN.

amostra	temperatura de substrato (°C)
sp127	20
sp122	50
sp124	150
sp123	250
sp125	300
sp121	360

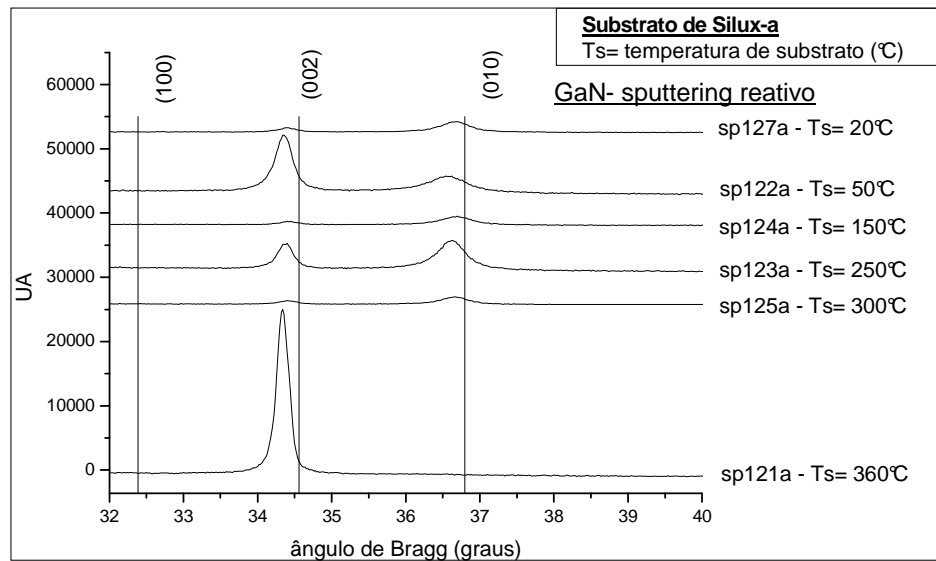


Figura 36: Difratogramas dos filmes de GaN, ordenados de cima para baixo por temperatura crescente de substrato, deposições sobre SiO₂ (Silux)- série A.

Conforme mencionado anteriormente, nos difratogramas constantes das Figuras 15, 16 e 17 há um evidente comportamento referente aos picos (002) e (101). Seguindo-se a ordem da seqüência de deposições, pode-se ver inicialmente um único pico (002) muito intenso para a sp121 e na seqüência uma contínua atenuação da intensidade do pico (002) acompanhado de um concomitante crescimento da intensidade do pico (101), notadamente até a sp124, com uma atenuação da intensidade deste comportamento a partir daí até a sp127. Todavia, observando-se a Figura 36, não é perceptível qualquer comportamento ordenado das amostras com relação aos respectivos picos (002) e (101). Isto permite supor que o efeito térmico de fornecimento de energia ao processo de formação dos filmes gerado pelo aquecimento dos substratos durante o processo de deposição foi sobrepujado por outro fator. A explicação para este fator requer ter em mente os modelos explicativos propostos para

o crescimento de filmes, apresentados na seção 2.2, e depois que se retorne ao início do processo de deposições para uma melhor compreensão do ocorrido.

Ao efetuar-se uma deposição, normalmente é desejável a obtenção do recobrimento de uma superfície da forma mais homogênea possível a fim de minimizar a possibilidade de que as irregularidades do filme venham posteriormente a comprometer sua utilização, em virtude das regiões de contorno de grão apresentarem-se como limitadoras da mobilidade eletrônica e comprometerem efeitos fotoluminescentes (DenBaars[24]). Para tanto, é interessante obter um recobrimento do substrato do tipo camada-após-camada (step-by-step ou layer-by-layer), também conhecido como recobrimento do tipo 2D (wetting-2D). Os parâmetros envolvidos neste procedimento (Smith[15]), assim como os regimes de crescimento decorrentes de diferentes valores de γ_s , γ_f e γ_i , já foram analisados na seção 2.2.

Tendo em vista os regimes de crescimento baseados nas tensões superficiais, possíveis modificações no interior da câmara de deposições, nas condições de fornecimento de reagentes ou no fornecimento de energia ao substrato influirão decisivamente no modo de crescimento adotado pelo filme. Moustakas[22], trabalhando com MBE, menciona que ambientes ricos em Nitrogênio intensificam o processo de nucleação por estimular as ligações do tipo Ga-N durante a própria trajetória do material desde o alvo até o substrato, o que está em concordância com o modelo de Volmer-Weber, pois a molécula, ao chegar ao substrato num estado ligado, teria menor mobilidade superficial para encontrar um sítio mais favorável à redução energética e isto favoreceria o crescimento 3D. Por esta razão, o mesmo Moustakas[22] afirma que ambientes ricos em Gálio favoreceriam as reações superficiais no substrato

antes de iniciar-se uma nucleação, propriamente dita. Assim, o recobrimento 2D teria melhores condições de efetuar-se em condições de fornecimento mínimo de nitrogênio, suficiente apenas para a ejeção do material do alvo e reações superficiais no substrato. Este mesmo autor comenta que filmes crescidos a baixas temperaturas e sobre superfícies não recobertas por camadas buffer nitrogenadas apresentam-se geralmente como policristalinos de baixa qualidade (tratando-se de tecnologia MBE). Brinden e Kistenmacher[23], trabalhando com *sputtering*, também fazem uma discussão semelhante, salientando as grandes dificuldades que tornam praticamente inviável tentar a homoepitaxia do GaN (em razão da carência de bulks de materiais com parâmetros de rede idênticos aos do GaN, ou muito próximos), o favorecimento dos modos de crescimento Stranski-Krastanov e Volmer-Weber em relação ao Frank-Van der Merwe a baixas temperaturas e, assim como DenBaars e Keller[24], trabalhando com MOCVD, a necessidade de evitar ao máximo a rugosidade do filme devido ao seu poderoso efeito bloqueador sobre a mobilidade eletrônica e fotoluminescência.

Relembrando agora a dinâmica do procedimento de deposições utilizado, deve-se ressaltar que inicialmente o alvo utilizado apresentava-se constituído basicamente por Gálio metálico (m-Ga), pois antes de iniciar-se a seqüência de deposições destinadas a este trabalho foi colocado um novo lingote de m-Ga puro sobre o alvo que vinha sendo anteriormente utilizado. Portanto, pode-se assumir com razoável grau de segurança a pureza inicial do alvo utilizado. Quando iniciou-se a segunda deposição da série, relativa às amostras sp122, todavia, deve-se observar que provavelmente o alvo já não mais reunia as mesmas condições da deposição sp121, pois sua superfície deve ter incorporado átomos de nitrogênio. A razão disto está relacionada com o próprio processo de *sputtering* utilizado. Voltando à Figura 6, pode-se observar que para obter-

se a ejeção dos átomos de m-Ga do alvo arremessa-se contra o mesmo íons de Nitrogênio, obtendo-se a ejeção de material do alvo por transferência de momento do Nitrogênio para o Gálio. Durante este processo, alguns dos átomos de Nitrogênio são capazes de penetrar superficialmente na rede atômica do alvo (não ocorre o fenômeno de channeling devido ao fato do Ga apresentar-se na fase líquida durante a deposição). Mais importante que isso, todavia, é a observação de que a dinâmica do processo de bombardeamento iônico permite condições à formação do composto GaN na superfície desse mesmo alvo, fenômeno que vem a afetar as condições de fornecimento de Gálio às ilhas de nucleação do filme que deposita-se sobre o substrato. Tal ocorrência é mencionada por Preschilla et al. [15] e suportada pelo modelo de *sputtering* reativo de Berg et al. [16]. Desta forma, segundo Preschilla, a baixas temperaturas (como as que foram empregadas no presente trabalho) a taxa de dessorção do Gálio é relativamente baixa e uma superfície rica neste material tende a favorecer a texturação do filme na direção (002) [15], o que está em concordância com a argumentação de Moustakas [22]. Seguindo-se este raciocínio, podemos supor que ao longo da seqüência de deposições (sp121 – sp127) promoveu-se uma gradual contaminação (fenômeno também conhecido como *poison* ou envenenamento) do alvo por meio da implantação dos íons de Nitrogênio arremessados a partir do plasma. A energia de alguns destes íons é suficientemente grande para permitir a penetração e a reação química de átomos de Nitrogênio do plasma com o Gálio da superfície, favorecendo desta forma a criação de GaN superficial no alvo. Assim, com o prosseguimento do processo de deposição, a superfície de Gálio metálico puro disponível para ejeção foi sofrendo uma redução gradual, o que gerou uma queda na taxa de fornecimento de Gálio para adsorção sobre os substratos, tanto pela formação do filme de GaN na superfície do

alvo (majoritariamente), como pela ocorrência de ejeção de Nitrogênio intersticial (minoritariamente) provindo da implantação iônica efetuada, ocorrendo então uma somatória de ambos os efeitos no decorrer do tempo. O processo teve prosseguimento com o decorrer das demais deposições até atingir um patamar que pode ser compreendido como de saturação, o qual corresponderia aproximadamente à deposição sp124, onde percebe-se uma aparente acomodação e atenuação do comportamento. Como acredita-se que a texturação (002) é fortemente dependente da abundância de Gálio, conforme mencionado anteriormente, a hipótese apresentada encontra-se em boa concordância com os dados experimentais obtidos e as referências bibliográficas mencionadas.

A ocorrência de alterações no padrão de fornecimento de elementos aos substratos também parece haver gerado implicações ainda não completamente compreendidas sobre a espessura dos filmes obtidos. Pode ser observada na Figura 29 uma queda da ordem de aproximadamente 20% na espessura dos filmes entre a primeira deposição (sp121) e a terceira (sp123), porém, quando observa-se a espessura dos demais filmes, não parece haver nenhum padrão comportamental definido, inclusive é perceptível uma “tendência” à recuperação na espessura dos mesmos, sendo que na última deposição (sp127) constata-se que a redução de espessura em relação à do filme sp121 é de apenas 7%. Isto possivelmente deve-se à queda na taxa de fornecimento de Gálio aos substratos, novamente um dado em concordância com o trabalho de Moustakas [22] e salientando a importância da utilização de um alvo o mais isento de contaminações possível. Assim, os dados das Figuras 29 e 29a apontam no sentido de que a espessura dos filmes não apresentou-se tão sensível às condições de fornecimento de Gálio quanto o padrão de texturação

preferencial. Estes mesmos dados também apontam no sentido de que os filmes de GaN, nas condições em que foram depositados, apresentam forte tendência heteroepitaxial, e pode-se mesmo propor que os possíveis efeitos de substrato acabam por ser acomodados pelas próprias camadas dos filmes após uma espessura de poucas centenas de nanômetros, de certa maneira comportando-se como se fossem eles mesmos camadas *buffer*.

A observação da Figura 37, a seguir, auxiliará na visualização dos planos (100), (002) e (101) na cela hexagonal do GaN e na discussão seguinte .

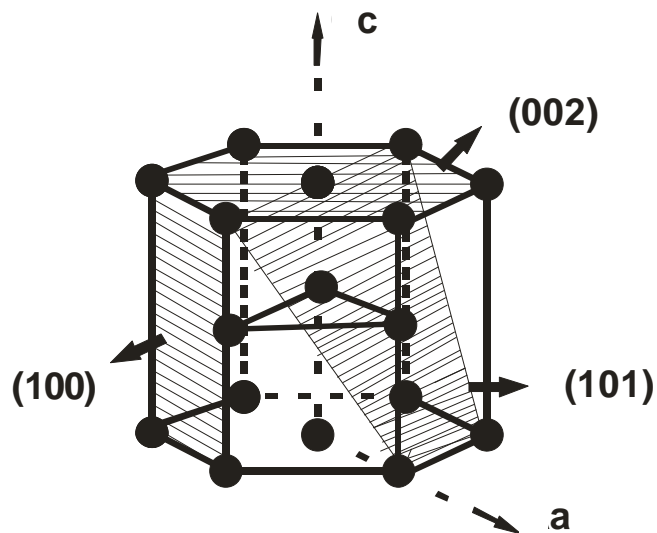


Figura 37: Cella hexagonal do GaN exibindo os planos cristalográficos (100), (002) e (101).

Segundo Molnar[25], o plano (001) tem energia superficial mais baixa, sendo este um dos responsáveis pelos problemas de rugosidade encontrados nos filmes com esta textura, afirmando que os mesmos são geralmente policristalinos de baixa qualidade, requerendo polimento físico inicial de substratos e camadas buffers nitridantes. Assim, seria de se esperar que o plano (101) possuísse maior energia que o plano (002), o qual pertence à mesma família do plano (001). Assim, seria correto

supor uma tendência natural à texturação dos filmes seguindo a direção [101], pois baseando-se nas energias de superfície, haveria melhores condições dos átomos serem adsorvidos e nucleados. Entretanto, deve-se agora incluir mais um fator até então não mencionado, relacionado, de certa forma, ao fator de empacotamento atômico. O fator de empacotamento atômico indica a fração de volume da cela unitária efetivamente ocupada pelos átomos que a constituem, adotando-se um modelo de esferas rígidas. Esse fator é máximo para as estruturas CFC (cúbica de face centrada) e HC (hexagonal compacta). Este é um número que representa uma relação volumétrica (tridimensional). É possível efetuar-se um cálculo semelhante a fim de obter-se uma taxa de ocupação efetiva para planos de densidade planar, ou seja, estruturas 2D. Assim, para uma mesma cela, o fator de empacotamento atômico jamais mudaria, mas a densidade planar pode mudar de acordo com o plano cristalográfico estabelecido. Para melhor compreensão, observe-se novamente a Figura 37, mostrando os planos (100), (002) e (101) de uma mesma cela hexagonal. Utilizando o modelo de esferas rígidas (e, portanto, que cada esfera represente um átomo), a projeção de um átomo completo sobre um plano que o contenha plenamente será dada por uma circunferência. Assim, é possível observar os planos em questão sob a ótica de quantas circunferências os mesmos contém. Desta forma, o plano (100) contém o equivalente a 1 circunferência (quatro vezes um quarto de circunferência), o plano (101) contém o equivalente a 2,5 circunferências (uma circunferência inteira no centro do plano, mais quatro vezes um quarto de circunferências de seus cantos, mais meia circunferência em sua aresta superior) e o plano (002) contém 3 esferas (seis vezes um sexto de esfera em cada vértice do hexágono). Têm-se, então a configuração a seguir:

Densidade planar (100) = 1,0

Densidade planar (101) = 2,5

Densidade planar (002) = 3,0

Portanto, o plano (002) é mais densamente ocupado, seguido pelo plano (101) e finalmente o plano (100) é o menos densamente ocupado. Isto é um elemento que deve ser levado em consideração pois a densidade planar influi nas condições de energia de superfície de cada plano, sendo mais energético quando mais densamente ocupado (mantidas idênticas as demais condições e ignorando-se relações de polaridade planar). Portanto, pode-se propor que o plano (002), por ser mais energético que os demais mencionados, teria condições preferenciais de nuclear os filmes depositados nas condições de abundância de Ga. Na mesma linha de raciocínio, é possível que a não observação, nos filmes produzidos, de picos referentes ao plano (100) esteja relacionada à esta menor energia.

Assim, se houver condições adequadas, a texturação (002) poderá tornar-se a mais viável, pois com a plena ocupação haverá uma mudança nas condições de superfície do plano devido à proximidade atômica.

Neste trabalho, obteve-se a amostra sp121 fortemente texturada na direção (002), sem outros picos relevantes, e as demais amostras apresentando uma gradual tendência ao crescimento da texturação na direção (101) com redução da mesma na direção (002). A explicação para este efeito também parece associada ao fornecimento de energia via substrato. Voltando à Tabela 2, é útil observar que a sp121 foi a amostra produzida à mais alta temperatura de substrato, portanto, durante esta deposição, os átomos adsorvidos ao chegar à superfície do substrato encontraram um ambiente com

um nível relativamente mais alto de energia do que nas deposições seguintes, favorecendo a nucleação do filme pelo modo Frank - Van der Merwe, permitindo uma mobilidade atômica superficial relativamente grande em relação às demais deposições. Nestas condições, o crescimento 2D é estimulado e o crescimento 3D geralmente inicia-se mais tardiamente, com a deposição das primeiras camadas próxima de se completar e alterar as condições de energia superficial. Todas as demais amostras foram efetuadas a temperaturas de substrato inferiores.

Esta, portanto, é a explicação proposta para justificar o comportamento dinâmico quanto à texturação das amostras obtidas, qual seja, a influência (majoritária) do efeito de contaminação do alvo pela implantação iônica de Nitrogênio, como efeito secundário da própria técnica de *sputtering*, e do fornecimento de energia (minoritário) aos átomos adsorvidos via aquecimento dos substratos.

6.4. Comentários finais

Consideramos o trabalho de produção de filmes policristalinos de GaN bem sucedido em virtude da obtenção de filmes de GaN a baixas temperaturas de substrato, em especial devido ao alto grau de texturação obtido, principalmente como no caso da amostra sp121. Várias referências na literatura (como, por exemplo, Moustakas[22] e Molnar[25]), utilizando amostras preparadas por diferentes métodos, fazem alusão quanto à baixa qualidade em termos de cristalinidade em filmes produzidos a baixas temperaturas (na faixa das utilizadas aqui) e sem o uso de camadas buffer nitrogenadas (como em Kisielowski e Strain[21], Moustakas[22], Molnar[25] e Yu et al.[30]) para ajustar os parâmetros de rede entre o substrato e o filme aliados a uma forte elevação

de temperatura (mencionados por Moustakas[25] e Yu et al.[30]), recursos que também não foram utilizados neste trabalho, tornando-o, sob este aspecto, inovador e relevante para a área. Mais interessante ainda é o fato de que os filmes apresentaram texturação mesmo quando crescidos sobre Silux (sílica amorfa), enquanto que na literatura é freqüente encontrar relatos de uso de substratos de safira (cristalina), a qual é responsável por estimular o crescimento heteroepitaxial dos filmes de GaN da direção (002) (como em Berg et al.[20] e Moustakas[25]). Isto é um estímulo à continuidade deste trabalho em projetos futuros. Uma das possíveis linhas de continuidade seria efetuar novas deposições mantendo constante a temperatura de substrato e estudar isoladamente o efeito de envenenamento do alvo. Outra vertente seria garantir (dentro do possível) a pureza do alvo antes de cada deposição e então realizar nova seqüência de produção de filmes com diferentes temperaturas de substrato a fim de analisar sua efetiva influência. E há ainda a opção que apresenta-se como a mais atraente em vista das recentes alterações implementadas no sistema de *sputtering* utilizado anteriormente, permitindo níveis de controle e temperatura muito acima dos anteriores, qual seja, caminhar em direção ao aumento da texturação do material, tendo como limite a ser alcançado a produção de um filme monocristalino de GaN por *sputtering*, algo raro e com alto grau de dificuldade, porém já relatado na literatura (Guo et al.[5,10]).

7. Conclusões

Este trabalho foi o resultado de uma seqüência de deposições produzidas dentro do que, à época, eram as condições-limite de temperatura do sistema de *sputtering* do Laboratório de Filmes Semicondutores da UNESP – Bauru. O objetivo inicial proposto era unicamente o estudo da influência da temperatura de substrato no crescimento e texturação dos filmes de GaN. A análise dos primeiros resultados indicou os caminhos e alterações de rota na pesquisa e que resultaram neste trabalho. As conclusões obtidas são listadas a seguir:

- O estudo foi bem sucedido na produção de filmes finos de GaN à baixas temperaturas de substrato. Os filmes obtidos apresentaram-se como policristalinos com baixa fração amorfizada, pois os difratogramas de raio X apresentaram picos de DRX bem definidos e com baixo sinal de background. A fase preponderante do material foi determinada como sendo hexagonal.
- As caracterizações efetuadas com o uso de DRX indicam que os filmes produzidos apresentam boa qualidade estrutural.
- Os tratamentos químicos das superfícies dos substratos, visando a remoção das camadas de óxidos pré-existentes e sua uniformização, apresentaram poucas mudanças nas propriedades estruturais dos filmes obtidos, indicando que possivelmente tais filmes apresentam pouca sensibilidade à interferência das camadas oxidadas dos substratos.

- As medições de DRX utilizando a técnica de Bragg-Bretano resultaram em difratogramas com apenas um ou dois picos relevantes ((002) e (101)), indicando haver uma forte texturação nos filmes obtidos, com especial atenção para a primeira deposição (sp121), na qual existe apenas o pico (002), indicando uma forte textura de orientação na qual os planos c são paralelos à superfície dos substratos.
- Há um nítido comportamento de variação na textura dos filmes ao longo da seqüência de deposições efetuada.
- O aquecimento dos substratos não foi capaz de gerar modificações consistentes, o que indica ser este um parâmetro de menor importância, o que é compreensível tendo em vista o alto ponto de fusão do material em comparação com a faixa de temperaturas utilizadas no procedimento de aquecimento.
- A temperatura de substrato, fator escolhido inicialmente para a análise ao longo do trabalho, perdeu importância relativamente ao efeito de envenenamento do alvo, porém possivelmente é um elemento importante para explicar o difratograma da amostra sp121, a qual, com um único pico, é pouco usual em se tratando de filmes policristalinos produzidos por *sputtering* à baixa temperatura de substrato e sem uso de camadas buffer.
- O uso de diferentes tipos de substratos (SiO_2 amorfo, c-Si (100), c-GaAs (100)) não produziu modificações observáveis no padrão de texturação, o que permite supor uma tendência do filme de GaN, depositado segundo

as condições deste trabalho, orientar-se de uma forma autônoma em relação ao substrato, indicando uma tendência à heteroepitaxia.

- Há indicações de que, nas condições de posição utilizadas, as primeiras camadas dos filmes de GaN agem como um *buffer* para o crescimento das camadas seguintes, de maneira que o próprio filme de GaN conseguiu minimizar a influência das diferentes superfícies de substrato utilizadas.
- Os resultados indicam que não houve interferência significativa do fenômeno de envenenamento do alvo sobre a espessura dos filmes produzidos. As variações na espessura dos filmes estudados apresentaram resultados aparentemente aleatórios entre si, e independentes da (suposta) oferta relativa de Gálio para os processos de nucleação ocorridos no substrato.
- Não foi possível chegar a uma explicação conclusiva sobre o crescimento dos filmes no que se refere à textura de orientação observada, porém é possível propor que a dinâmica da texturação entre as amostras pode ser explicada com base no fenômeno de envenenamento do alvo (ou seja, na incorporação de Nitrogênio ao alvo de Gálio), nos modos de crescimento dos filmes de GaN e nas energias dos planos preferenciais de texturação deste material.
- O presente trabalho resultou no estabelecimento de um protocolo de preparação de amostras para futuros experimentos.

8. REFERÊNCIAS

1. Kim, J. H., Holloway, P. H.; *Textured growth of cubic gallium nitride thin films on Si (100) substrates by sputter deposition. Journal of Vacuum Science Technology*, v. A22, n.4, p.1591-1595, jul/ago 2004.
2. Nakamura, S.; Senoh, M; Iwasa, N.; Nagahama, S.; **Japanese Journal of Applied Physics**, Vol.34, L797, 1995.
3. Nakamura, S.; **Science**, Vol.281, p.956, 1998.
4. Pearton, S.J.(ed.); **GaN and Related Materials**; Gordon Breach Science Publishers, Amsterdam, 1997.
5. Guo, Q. X., et al. *Growth condition dependence of structure and surface morphology of GaN films on (111) GaAs substrates prepared by reactive sputtering. Journal of Vacuum Science Technology*, v. A22, n.4, p.1290-1292, jul/ago 2004.
6. Pearton, S.J. et al. *GaN: Processing, defects and devices. Journal of Applied Physics*, v.86, n.1, p.1-78, 1999.
7. Strite, S.; Morkoç; H.; **Journal of Vacuum Science Technology**; B 10, n. 4, p.1237-1266, 1992.
8. Kusaka, K. et al. *Effect of substrate temperature on crystal orientation and residual stress in radio frequency sputtered gallium-nitride films. Journal of Vacuum Science Technology*, v. A22, n.4, p.1587-1590, jul/ago 2004.
9. Strite, s. et al. *An investigation of the properties of cubic GaN grown on GaAs by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. Journal of Vacuum Science Technology*, v.B9, n.4, p.1924-1929, jul/ago 1991.
10. Guo, Q.X. et al. *Heteroepitaxial growth of gallium nitride on (111) GaAs substrates by radio frequency magnetron sputtering. Journal of Crystal Growth*, v.237-239, p.1079-1083, 2002.
11. Leite, D.M.G. et al. *Nanocrystalline GaN and GaN:H Films Grown by RF- Magnetron Sputtering. Brazilian Journal of Physics*, v.36, n.3B, p.978-981, set 2006.
12. Jain, S.C. M. et al. *III-nitrides: Growth, caraterization, and properties. Journal of Applied Physics*, v.87, n.3, p.965-1006, 2000.
13. Madelung, O. **Introduction to Solid-State Theory**, Study Edition. Berlin: Springer Verlag, cap.9, p.377-430, 1996.

14. Z.H. Lu, C. Lagarde, E. Sacher, J.F. Currie, A. Yelon; **A surface analytical study of GaAs (100) cleaning procedures**; Journal of Vacuum Science Technology Association; Vol. 7; nº 3; p. 646-650; 1989.
15. Smith, D.L., **Thin Film Deposition: Principles and Practice**, Boston, McGraw-Hill, cap.5, p.142-143, cap. 9, p. 453-555, p.616; 1995.
16. Chapman, B; **Glow Discharge Processes**; New York; John Wiley & Sons; cap. 6; p. 177-284; 1980.
17. Klug, H.P., Alexander, L.E.; **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**; New York, John Wiley & Sons, 2^o edition, cap. 3, p.120-174, 448, 656, 1974.
18. Pureur, P.; **Estado Sólido**, Porto Alegre, Instituto de Física – UFRGS, caps.2 e 3, p. 15-45, 2001.
19. Preschilla, N. A. et al.; *Growth of GaN Films by Reactive Sputtering of GaAs*; **Surface and Coatings Technology**; v.108-109; p. 328-331, 1998.
20. Berg, S. et al.; *Modeling of the Reactive Sputtering Process*; in **Handbook of Thin Films Process Technology**; Philadelphia, Institute of Physics Publishing, V.1, cap. A5.3, p. A5.3:1-A5.3:15, 1998.
21. Kisielowski, C.; *Strain in GaN Thin Films and Heterostructures*; in **Gallium Nitride (GaN) II, Semiconductors & Semimetals**, San Diego, CA, Academic Press, 1998, V.57, cap. 7, p. 275-317.
22. Moustakas, T. D.; *Growth of III-V Nitrides by Molecular Beam Epitaxy*; in **Gallium Nitride (GaN) II, Semiconductors & Semimetals**, San Diego, CA, Academic Press, 1998, V.57, cap. 2, p. 33-128.
23. Bryden, W. , Kistenmacher, T. J.; *Growth of III-A Nitrides by Reactive Sputtering*; in **Gallium Nitride (GaN) I, Semiconductors & Semimetals**, San Diego, CA, Academic Press, 1998, V.50, cap. 3, p. 39-54.
24. DenBaars, S. P., Keller, S.; *Metalorganic Vapor Deposition (MOCVD) of Group III Nitrides*; in **Gallium Nitride (GaN) I, Semiconductors & Semimetals**, San Diego, CA, Academic Press, 1998, V.50, cap. 2, p. 11-38.
25. Molnar, R. J.; *Hydride Vapor Phase Epitaxial Growth of III-V Nitrides*; in **Gallium Nitride (GaN) II, Semiconductors & Semimetals**, San Diego, CA, Academic Press, 1998, V.57, cap. 1, p. 1-32.

26. PCPDFWIN – Personal Computer Powder Diffraction Files for Windows – PDF 2 Data Base - V. 2.4 – 2003 - **ICDD (International Centre for Diffraction Data)** – USA.
27. Leite, D.M.G.; *Efeitos estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos da Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo*; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Bauru, cap.2, 2007.
28. Klaus Hermann; *Surface Explorer*, version 2; PP&B Wiki; Computer Support Group of **Fritz-Haber Institute der Max Planck Gesellschaft**; http://w3.rz-berlin.mpg.de/~rammer/surfexp_prod/SXinput.html em 07/01/2009.
29. Akasaki, I.; Amano, H.; *Conductivity Control of AlGaN/GaN Multi-Heterostructure and Their Application to UV/Blue Light Emitting Devices*; in Moustakas, T.D.; Pankve, J.I.; Hamakawa, Y.(Org.); **Wide Band Gap Semiconductors**; Materials Research Society Symposium Proceedings; V. 42; part. V; p. 383-394; Materials Research Society; Pennsylvania; EUA; 1992.
30. Yu, Z.J.; Sywe, B.S.; Edgar, J.H.; *Characterization of Al_xGa_{1-x}N Grown by MOCVD at Low Temperatures*; in Moustakas, T.D.; Pankve, J.I.; Hamakawa, Y.(Org.); **Wide Band Gap Semiconductors**; Materials Research Society Symposium Proceedings; V. 42; part. V; p. 409-420; Materials Research Society; Pennsylvania; EUA; 1992.
31. Oliveira, I.S.; Jesus, V.L.B.; **Introdução à Física do Estado Sólido**; São Paulo; Editora Livraria da Física; 1ª ed.; cap.4; p.111-120; 2005.
32. Callister Jr.. W.D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**; Rio de Janeiro; LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A.; 5ª ed.; cap.4; p.45-60.
33. Askeland, D.R.; Phulé, P.P.; **The Science and Engineering of Materials**; Brooks/Cole – Thomson Learning; 4th. ed.; caps. 3-4; E.U.A.; 2003.
34. Ishizaka, A., Shiraki, Y.; *Low Surface Cleaning of Silicon and Its Application to Silicon MBE; Electrochemical Science and Technology*; **Journal Of Electrochemical Society**; p.666-671, april 1986.
35. Massis, J.; Contour, J.P.; *Substrate chemical etching prior to molecular-beam epitaxy: An x-ray photoelectron spectroscopy study of GaAs (001) surfaces etched by the H₂SO₄-H₂O₂-H₂O solution*; **Journal Of Applied Physics**; Vol.58; nº 2, p. 806-810; 15 July 1985.
36. Liu, Z.; Sun, Y.; Machuca, F.; Pianetta, P.; Spicer, W.E.; *Optimization and characterization of III-IV surface cleaning*; **Journal of Vacuum Science Technology**; B 21(4); p. 1953-1958; Jul/Aug 2003.
37. Allwool, D.A. ; Mason, N.J.; *Wet Chemical Cleaning of GaAs and InP for MOVPE of III-IV Semiconductor Growth*; **Handbook of Thin Film Process Technology**; V.2;

- D.A. Glocker, S.I. Shah; Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia; G.7:1; 2002.
38. Pearton, S.J.; *Wet and Dry Etching of Compound Semiconductors*; **Handbook of Compound Semiconductors**, Growth, Processing, Characterization and Devices, P.H. Holloway and G.E. Macquire, Noyes Publications, p 914; Cap. 8; p. 373-377; (GaAs); 1995.
 39. Cisneros, J.I.; **Ondas Eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**; Editora da Unicamp; cap. 6; p. 199-250; Campinas; 2001.
 40. Cisneros, J.I.; **Applied Optics**; v. 37; n.22; p. 5262-5270; 1998.