

Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais, Manufatura e Automação.

**Regiane Santana de Oliveira**

**PROPRIEDADES DE FILMES DE NITRETO DE GÁLIO  
DEPOSITADOS PELA TÉCNICA DE *SPUTTERING***

**Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:**

  
Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite  
Orientador

  
Prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho  
Coorientador

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Emília Villani  
Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2022

## Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

### Divisão de Informação e Documentação

Oliveira, Regiane Santana de  
Propriedades de filmes de nitreto de gálio depositados pela técnica de *sputtering* / Regiane Santana de Oliveira.

São José dos Campos, 2022.  
125f.

Dissertação de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área de Materiais, Manufatura e Automação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2022. Orientador: Prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite

1. Filmes finos. 2. Nitreto de gálio. 3. Pulverização catódica. 4. Difração por raios x; 5. Silício; 6. Espectros Raman; 7. Espectrofotometria; 8. Física de plasmas; 9. Física. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Propriedades de filmes de nitreto de gálio depositados pela técnica de *sputtering*

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA, Regiane Santana de. **Propriedades de filmes de nitreto de gálio depositados pela técnica de *sputtering***. 2022. 125 f. Dissertação de mestrado em Materiais, manufatura e automação – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2022.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Regiane Santana de Oliveira

TÍTULO DO TRABALHO: Propriedades de filmes de nitreto de gálio depositados pela técnica de *sputtering*

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2022

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

---

Regiane Santana de Oliveira  
Rua Joaquim Alves de Oliveira, nº 141, Vila de Fátima  
CEP: 12260-000, Paraibuna - SP

# **PROPRIEDADES DE FILMES DE NITRETO DE GÁLIO DEPOSITADOS PELA TÉCNICA DE *SPUTTERING***

**Regiane Santana de Oliveira**

Composição da Banca Examinadora:

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

**ITA**

Dedico este trabalho à minha mãe Rosely  
e ao meu pai Marcos.

## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus.

A minha família por todo apoio, paciência e compreensão.

Aos professores da pós graduação do ITA que contribuíram de alguma maneira para minha formação, em especial aos meus orientadores prof. Dr. Douglas Marcel Gonçalves Leite e prof. Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho pela paciência, tempo e conhecimento compartilhado durante a realização deste trabalho.

Um agradecimento especial ao time de pesquisas sobre filmes de GaN, Bárbara, Isabela, Jade e Gabriela, pelo auxílio nas deposições, coleta e análise dos resultados.

Aos demais colegas do LPP. Aos demais, incontáveis, que tornaram essa jornada mais rica em experiência e saberes.

Ao prof. Dr. Walter Miyakawa pelo suporte na aquisição das imagens, análise dos dados e discussão dos resultados de AFM.

Ao Jorge e Garufe pela ajuda na confecção de peças para o reator.

Ao ITA, ao programa de pós graduação, à CAPES (88882.501072/2020-01), à FAPESP e demais instituições pelo suporte financeiro deste trabalho.

*"Descobrir consiste em olhar para  
o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente".*

(Roger Von Oech)

## Resumo

Este trabalho consiste na produção e caracterização das propriedades de filmes finos de nitreto de gálio (GaN) crescidos por *sputtering* reativo. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício de diferentes orientações e substratos de vidro. A temperatura do substrato e a distância entre alvo e substrato foi alterada a fim de investigar a influência desses parâmetros nas propriedades dos filmes obtidos. A atmosfera de plasma na câmara de processos foi mantida à pressão de 3 mTorr para as deposições, com fluxo constante de 7 sccm de argônio e 14 sccm de nitrogênio. A potência de radiofrequência aplicada ao alvo de gálio foi de 60 W. Os valores de temperatura de substrato utilizados foram 250, 400 e 550 °C e os valores de distância alvo-substrato utilizados foram de 90, 125 e 160 mm. As técnicas de perfilometria mecânica, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-visível e microscopia de força atômica foram utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes. Os resultados indicaram a formação de filmes de GaN com estrutura *wurtzita*, com tendência de textura e crescimento orientado na direção do eixo *c*, o que é de grande importância para diversas aplicações, principalmente aquelas que exploram as propriedades piezoelétricas do material. Utilizando temperatura de substrato de 550 °C observa-se que a orientação do substrato de silício deixa de ser um fator significativo para a maioria das propriedades dos filmes de GaN obtidos. As propriedades estruturais e ópticas dos filmes estão em acordo com o esperado para o GaN. As amostras apresentaram índice de refração entre ~2,13 e ~2,45 e valores de *gap* óptico entre ~3,03 e ~3,23 eV. Os resultados e discussões apresentadas neste trabalho visam aprimorar a compreensão das condições ideais do processo de crescimento de filmes finos de GaN de alta qualidade pela técnica de *sputtering*.

## Abstract

This work consists in the production and characterization of the properties of thin films of gallium nitride (GaN) grown by reactive sputtering. The films were deposited on silicon substrates of different orientations and glass substrates. The substrate temperature and the distance between target and substrate were changed in order to investigate the influence of these parameters on the properties of the films obtained. The plasma atmosphere in the process chamber was maintained at a pressure of 3 mTorr for the depositions, with a constant flow of 7 sccm of argon and 14 sccm of nitrogen. The radiofrequency power applied to the gallium target was 60 W. The substrate temperature values used were 250, 400 and 550 °C and the target-substrate distance values used were 90, 125 and 160 mm. The techniques of mechanical profilometry, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-visible spectroscopy and atomic force microscopy were used to investigate the structural, morphological and optical properties of the films. The results indicated the formation of GaN films with wurtzite structure, with texture tendency and c-axis oriented growth, which is of great importance for several applications, mainly those that explore the piezoelectric properties of the material. Using a substrate temperature of 550 °C, it is observed that the orientation of the silicon substrate is no longer a significant factor for most of the properties of the GaN films obtained. The structural and optical properties of the films are in agreement with those expected for GaN. The samples presented refractive index between  $\sim 2.13$  and  $\sim 2.45$  and optical gap values between  $\sim 3.03$  and  $\sim 3.23$  eV. The results and discussions presented in this work aim to improve the understanding of the ideal conditions of the growth process of high quality GaN thin films by the sputtering technique.

## Lista de Figuras

Figura 1: Gráfico ilustrativo do número de citações e publicações científicas relacionadas com a palavra-chave “ <i>GaN thin film</i> ” desde 1990 até 2021 na base de dados <i>Web of Science</i> . ....	21
Figura 2: Representação de uma estrutura ordenada ou cristalina (a) e uma estrutura desordenada ou amorfa (b). .....	24
Figura 3: Representação de desordem na rede. a) estrutura ordenada; b) desordem por substituição; c) desordem por distorção; d) desordem por vacâncias e átomos intersticiais. Adaptado de (LEITE, 2011). .....	25
Figura 4: Representação do efeito da presença de contaminante no crescimento epitaxial de um filme fino. Adaptado de (SMITH, 1995). .....	26
Figura 5: Representação de um material (a) monocristalino e (b) policristalino. ....	27
Figura 6: Representação de crescimento homoepitaxial (a) e heteroepitaxial (b). .....	28
Figura 7: Representação esquemática das zonas estruturais. a) <i>Z1</i> ; b) <i>ZT</i> ; c) <i>Z2</i> e d) <i>Z3</i> . ....	29
Figura 8: Representação da dependência da superfície pela temperatura do substrato e pressão (THORNTON, 1974). .....	30
Figura 9: Representação das bandas de energia direta (a), com mesmo vetor de onda $k_0$ e indireta (b), com diferentes vetores de onda, $k_1$ e $k_2$ . .....	32
Figura 10: Representação esquemática do processo de <i>sputtering</i> . .....	33
Figura 11: Representação dos regimes de vácuo. a) regime molecular e b) regime fluido. ....	36
Figura 12: Comportamento típico de um processo de <i>sputtering</i> reativo. a) emissão óptica (OES) de átomos pulverizados, que representa a taxa de erosão por <i>sputtering</i> , em função do fluxo de gás reativo. b) pressão parcial do gás reativo em função do fluxo de gás reativo (BERG; NYBERG, 2005). .....	38
Figura 13: Representação da geometria para DRX em uma estrutura cristalina simples. ....	40

Figura 14: Representação ilustrando o efeito de possíveis tensões na rede cristalina de filmes finos na posição e formato dos picos de difração.....	41
Figura 15: Esquema ilustrativo das formas de espalhamento de um fóton. ....	43
Figura 16: Representação do processo de transmissão e reflexão em um filme fino e os diferentes caminhos ópticos.....	45
Figura 17: Representação do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica. Adaptado de (CROUCH, 2018).....	46
Figura 18: Representação de um perfil de superfície. As linhas tracejadas indicam os valores relativos aos parâmetros de rugosidade $R_a$ e $R_{ms}$ (FOLLI, 2020).....	47
Figura 19: Representação de um perfil de superfície utilizado para obtenção do parâmetro $R_z$ (FOLLI, 2020). ....	47
Figura 20: Representação da estrutura <i>wurtzita</i> com simetria hexagonal do GaN e os parâmetros de rede $a$ e $c$ . ....	49
Figura 21: Representação do coeficiente de expansão térmica dos nitretos do grupo III-V e substratos comuns para crescimento desses nitretos, em função de seus parâmetros de rede (ZHANG; LIU, 2014).....	50
Figura 22: Foto do porta-amostras e disposição dos substratos, com as dimensões dos orifícios e da borda rebaixada. No detalhe, representação do substrato e área depositada, com as devidas dimensões. ....	57
Figura 23: Imagens do sistema de deposição. No destaque, parte traseira do sistema. Detalhes: a) porta-substratos rotativo com aquecedor; b) câmara de processos; c) válvula <i>gate 2</i> ; d) controlador para monitoramento da pressão da câmara e controle da bomba turbomolecular; e) controlador da rotação e aquecimento do porta-substratos; f) sistema de segurança contra falta de circulação de água e queda de energia, baseado em Arduino e sistema elétrico das partes pneumáticas do reator ( <i>shutter</i> e válvulas dos gases); g) medidor de fluxo dos gases; h)	

controlador do casador de impedância; i) fonte RF; j) fonte DC; k) casador de impedância; l) painel de controle elétrico geral; m) bomba mecânica; n) bomba turbomolecular; o) válvula <i>gate</i> 1. ....	59
Figura 24: Representação do interior da câmara de processos. a) Foto do interior da câmara de processo. Detalhes: 1) aquecedor do porta-substratos; 2) cinto de proteção das lâmpadas do aquecedor; 3) disco porta amostras; 4) anel de injeção de gás Ar; 5) cadinho do gálio; 6) tubo de admissão de gás N <sub>2</sub> ; 7) porta-alvo de Al; 8) obturador pneumático dos alvos de 2 polegadas (alvos de Al e In). b) esquema ilustrativo da câmara, indicando a injeção dos gases e distância variável <i>z</i> entre o porta-substratos e o alvo. ....	61
Figura 25: Esquema ilustrativo para melhor entendimento da nomenclatura adotada para as amostras. ....	62
Figura 26: Esquema representativo das técnicas de caracterização aplicadas, os substratos usados em cada técnica e os resultados obtidos. ....	65
Figura 27: Esquema representativo da medida de degrau de um filme fino pela técnica de perfilometria mecânica. ....	66
Figura 28: Esquema representativo dos diferentes modos vibracionais do GaN (HARIMA, 2002). ....	68
Figura 29: Espectro de transmitância de um filme de GaN crescido por <i>sputtering</i> . As linhas tracejadas demarcam as regiões de absorção, região intermediária e região transparente do filme (LEITE, 2007). ....	69
Figura 30: Valores de taxa de deposição das amostras crescidas sobre Si tipo A, em função da temperatura e distância alvo substrato. ....	74
Figura 31: Difratograma ilustrando todo o espectro varrido durante a realização das medidas para cada tipo de substrato. As setas indicam os picos provindos dos substratos de Si. As linhas	

tracejadas verticais apontam a posição esperada dos principais picos de difração do GaN com estrutura <i>wurtzita</i> .....	76
Figura 32: Difrátograma de todas as amostras crescidas sob diferentes condições e diferentes substratos. As linhas tracejadas indicam os valores esperados para os picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1). As cores indicam o tipo de substrato. Em preto: substrato A; vermelho: substrato B; azul: substrato C; verde: substrato D e; roxo: substrato V.....	77
Figura 33: Valores de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) de todas as amostras em função da temperatura.....	79
Figura 34: Valores de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) de todas as amostras em função da distância alvo-substrato.....	81
Figura 35: Deslocamento do pico (0002) e relação entre intensidades dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) em função da temperatura.....	83
Figura 36: Deslocamento do pico (0002) e relação entre intensidades dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) em função da distância alvo-substrato.....	85
Figura 37: Parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> de todas amostras em função da temperatura. As linhas tracejadas indicam os valores esperados dos parâmetros de rede para o GaN.....	88
Figura 38: Parâmetros de rede <i>a</i> e <i>c</i> de todas amostras em função da distância alvo-substrato. As linhas tracejadas indicam os valores esperados dos parâmetros de rede para o GaN.....	89
Figura 39: Razão <i>c/a</i> das amostras em função da temperatura e da distância. As linhas tracejadas indicam o valor esperado para a estrutura <i>wurtzita</i> ideal, 1,633 (cinza claro) e o valor esperado para o GaN epitaxial, 1,626 (cinza escuro). .....	91
Figura 40: Deformação das amostras na direção do eixo <i>c</i> (0002) em função da temperatura e distância.....	92

Figura 41: Deslocamento Raman das amostras crescidas em vidro. As linhas tracejadas estão relacionadas às posições dos modos vibracionais $E_2^H$ e $A_1(LO)$ do GaN cristalino previstas na literatura.....	93
Figura 42: Espectros de transmitância das amostras crescidas em vidro. ....	95
Figura 43: Curvas de transmitância das amostras crescidas sobre vidro, separadas entre amostras com mesmas temperaturas e mesmas distâncias. ....	96
Figura 44: Espessura obtida por perfilometria nas amostras crescidas sobre Si (100) e pela análise da transmitância nas amostras crescidas sobre vidro .....	97
Figura 45: Índice de refração das amostras crescidas sobre vidro, obtidos por UV-Vis.....	98
Figura 46: Gráficos com borda de absorção das amostras crescidas sobre vidro. No destaque, em vermelho, energia de <i>gap</i> ( $E_{04}$ )......	99
Figura 47: Imagem representativa de AFM da amostra crescida a 250 °C e 90 mm para substrato de silício e vidro. ....	100
Figura 48: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 250 °C e 160 mm para substrato de silício e vidro. As setas amarelas indicam grãos mais altos e as setas azuis indicam nanovales. ....	101
Figura 49: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 550 °C e 90 mm para substrato de silício e vidro. As setas azuis indicam vales na superfície do filme. ....	101
Figura 50: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 550 °C e 160 mm para substrato de silício e vidro. As setas azuis indicam vales na superfície do filme. ....	102
Figura 51: Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$ , $R_{ms}$ e $R_z$ , obtidos por AFM. Símbolos preenchidos representam substrato de Si e os vazios, substrato de vidro. Linhas vermelhas correspondem às amostras crescidas a 550 °C e linhas azuis, à 250 °C. ....	103
Figura 52: Valores de raio médio de grão obtidos através das imagens de AFM. ....	104

Figura 53: Gráfico de Pareto e superfície resposta de FWHM em função da temperatura e distância das amostras crescidas sobre substrato A.....	105
Figura 54: Gráfico de Pareto e superfície resposta de FWHM em função da temperatura e distância das amostras crescidas sobre substrato de vidro. ....	105
Figura 55: Representação ilustrativa das tensões nos filmes de GaN sobre substratos de vidro e silício. ....	114

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros variados entre deposições .....	63
Tabela 2: Modos vibracionais do GaN hexagonal e seus valores de deslocamento Raman (HARIMA, 2002) .....	68
Tabela 3: Espessura e taxa de deposição das amostras obtida por perfilometria mecânica .....	75
Tabela 4: Estimativa do tamanho médio do cristalito referente ao pico (0002) a partir da equação de Scherrer .....	86
Tabela 5: Deslocamento Raman e FWHM do modo $E_2^H$ das amostras crescidas sobre vidro.	94
Tabela 6: Deslocamento Raman do modo $A_1(LO)$ das amostras crescidas sobre vidro. ....	94

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AFM	Microscopia de Força Atômica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
Al	alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de alumínio (safira)
AlGaN	nitreto de alumínio e gálio
AlN	nitreto de alumínio
Ar	gás argônio
CMOS	metal-óxido-semicondutor complementar ( <i>Complementary Metal-Oxide-Semiconductor</i> )
DC	corrente contínua
DOE	design de experimentos ( <i>Design of Experiments</i> )
DRX	Difração de Raios-X
FWHM	largura a meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
Ga	gálio
GaN	nitreto de gálio
ICSD	Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas ( <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> )
In	índio
IR	infravermelho ( <i>Infrared</i> )
ITA	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Kn	número de Knudsen
LabMat	Laboratório de Caracterização de Materiais
LED	diodo emissor de luz ( <i>Light-Emitting Diode</i> )
LPP	Laboratório de Plasmas e Processos ( <a href="http://www.lpp.ita.br">www.lpp.ita.br</a> )

MBE	Epitaxia por Feixe Molecular ( <i>Molecular Beam Epitaxy</i> )
MOVPE	Epitaxia de Fase de Vapor de Organometálicos ( <i>Metalorganic Vapour Phase Epitaxy</i> )
N <sub>2</sub>	gás nitrogênio
RF	radiofrequência
SAW	ondas acústicas de superfície ( <i>Surface Acoustic Wave</i> )
sccm	centímetros cúbicos padrão por minuto ( <i>standard cubic centimeters per minute</i> )
Si	silício
SiC	sílica
UV	ultravioleta
UV-Vis	espectroscopia ultravioleta-visível
ZnO	óxido de zinco

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>24</b>
2.1	<b>Propriedades de filmes finos.....</b>	<b>24</b>
2.2	<b>Materiais semicondutores .....</b>	<b>31</b>
2.3	<b><i>Sputtering</i>.....</b>	<b>32</b>
2.3.1	<i>Sputtering</i> reativo .....	36
2.4	<b>Difração de raios-X.....</b>	<b>39</b>
2.5	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>42</b>
2.6	<b>Espectroscopia UV-Visível.....</b>	<b>44</b>
2.7	<b>Microscopia de Força Atômica.....</b>	<b>46</b>
2.8	<b>Nitreto de Gálio.....</b>	<b>48</b>
2.8.1	Filmes de GaN sobre silício.....	51
2.8.2	Filmes de GaN sobre vidro.....	53
2.8.3	Filmes de GaN por <i>sputtering</i> reativo .....	53
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação de substratos.....</b>	<b>55</b>
3.1.1	Silício.....	56
3.1.2	Vidro.....	56
<b>3.2</b>	<b>Deposição dos filmes.....</b>	<b>57</b>
3.2.1	Sistema de deposição.....	58
3.2.2	Parâmetros de deposição .....	61
<b>3.3</b>	<b>Caracterização das amostras.....</b>	<b>64</b>
3.3.1	Medidas de perfilometria mecânica.....	65

3.3.2	Medidas de difração de raios-X.....	66
3.3.3	Medidas de espectroscopia Raman.....	67
3.3.4	Medidas de espectroscopia no ultravioleta visível .....	68
3.3.5	Medidas de microscopia de força atômica .....	70
<b>3.4</b>	<b>Análise estatística.....</b>	<b>71</b>
3.4.1	Design de experimentos.....	72
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>73</b>
4.1	Regime de vácuo .....	73
4.2	Espessura dos filmes.....	73
4.3	Propriedades estruturais.....	75
4.4	Propriedades vibracionais .....	93
4.5	Propriedades ópticas .....	95
4.6	Propriedades de superfície.....	100
4.7	Análise estatística dos dados.....	104
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES .....</b>	<b>106</b>
5.1	Influência da temperatura do substrato.....	106
5.2	Influência da distância alvo-substrato.....	109
5.3	Influência do substrato.....	111
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>116</b>
6.1	Perspectivas futuras .....	118
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>119</b>

# 1 Introdução

Materiais que possuem seus valores de condutividade elétrica entre a condutividade de materiais condutores ou isolantes, são denominados materiais semicondutores. Por possuir essa propriedade sensível a condições como temperatura, os semicondutores tornaram-se materiais com uma grande gama de aplicações na indústria de dispositivos eletrônicos.

Os semicondutores do grupo dos nitretos III-V são de grande interesse na indústria optoeletrônica. Em especial para este trabalho, o nitreto de gálio tornou-se alvo de aplicações tecnológicas de ponta tais como em diodos emissores de luz, diodos laser, transistores de alta potência, sensores e filtros de operação em alta frequência (KUMAR et al., 2003; NAKAMURA, 2009; JIA et al., 2009; HIRAYAMA et al., 2014; GUNDIMEDA et al., 2017; WANG et al., 2018). É um semicondutor de grande importância e tem seu valor evidenciado pelo fato de a Universidade de Cambridge possuir centro dedicado à pesquisa e aplicações do GaN (*The Cambridge Centre for Gallium Nitride* - <http://www.gan.msm.cam.ac.uk/>).

Desde a década de 1990, as pesquisas relacionadas ao GaN têm tido grande avanço e garantiram o prêmio Nobel de Física em 2014, pelas pesquisas realizadas por Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, cujos trabalhos levaram ao desenvolvimento do LED azul a partir de um cristal de GaN de alta qualidade, crescido sobre uma camada de nitreto de alumínio em substrato de safira. A descoberta do LED azul permitiu a produção de fontes de luz branca. Desde então, vem sendo realizadas diversas pesquisas voltadas às propriedades e formas de obtenção de filmes de GaN.

Não é viável a aplicação do GaN de alta pureza em dispositivos, quando em sua forma original (*bulk*), devido ao seu alto custo. Porém, o crescimento deste mesmo material na forma de filmes finos, com espessura da ordem de nanômetros, torna sua aplicação não somente viável como de grande interesse por manter as propriedades físicas e estruturais com um custo de obtenção relativamente menor. Isso explica o aumento do número de citações com o termo “*GaN thin film*” despertado a partir da década de 1990, e o número de publicações do mesmo tema, como pode ser visto no gráfico da Figura 1.

Dentre as técnicas que apresentam melhores resultados no crescimento de filmes de GaN epitaxiais estão a epitaxia de fase de vapor de organometálicos (MOVPE) e a epitaxia de feixe molecular (MBE). Essas técnicas necessitam de altas temperaturas de substrato (cerca de 1000 °C) e alto controle de vácuo para se atingir filmes epitaxiais de alta qualidade, além de alto investimento em maquinário (NAKAMURA, 2009). A temperatura do substrato é um fator

importante para o estabelecimento da epitaxia e para a qualidade do filme produzido, porém a utilização de altas temperaturas torna o processo inconveniente do ponto de vista tecnológico.

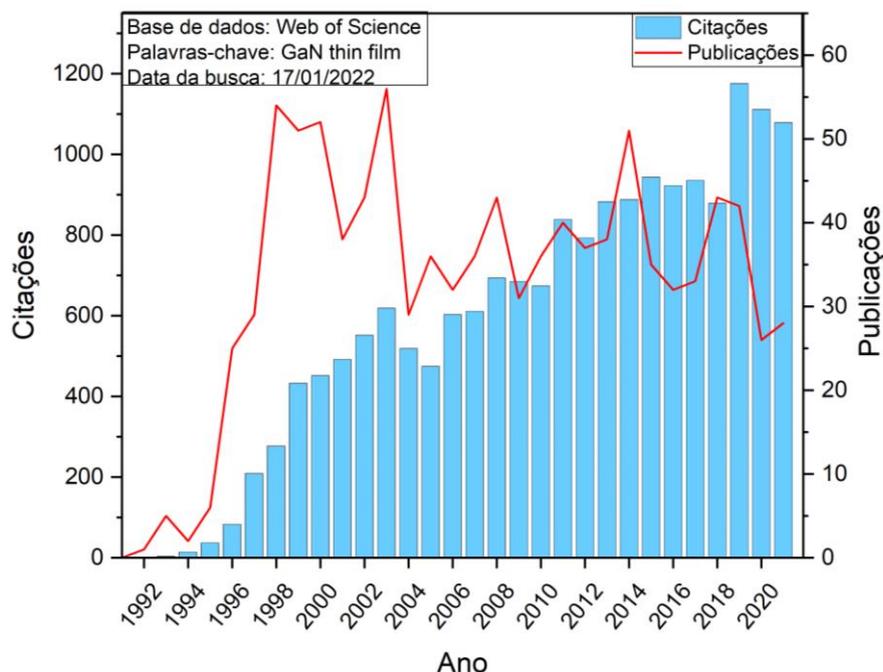


Figura 1: Gráfico ilustrativo do número de citações e publicações científicas relacionadas com a palavra-chave “*GaN thin film*” desde 1990 até 2021 na base de dados *Web of Science*.

O GaN produzido pela técnica de *sputtering* apresenta grande potencial para desenvolvimento e otimização. De especial interesse, pode-se citar a possibilidade de aplicação dos filmes de GaN produzidos por *sputtering* em dispositivos e sensores micro eletromecânicos baseados na propagação de ondas acústicas de superfície. Essa possibilidade é reforçada por recentes avanços na aplicação de filmes de AlN produzidos por *sputtering* em sensores baseados em ondas acústicas de superfície e dispositivos que operam em alta frequência com requisitos de espessura mais finos do que outros materiais (CHEN et al., 2003; FU et al., 2017). Como motivação adicional, pode-se ainda citar que dispositivos SAW construídos com GaN são capazes de compor sensores de radiação ultravioleta e de temperatura, com alta sensibilidade e precisão, sendo passíveis de aplicações de ponta como as demandadas pelo setor aeroespacial (MORGAN, 1998; SHIGEKAWA et al., 2007; WILSON et al., 2009; MIŠKINIS et al., 2015).

Além disso, devido ao cenário atual de pandemia, tem-se dedicado esforços para enfrentar surtos como a COVID-19, causada pelo vírus SARS-CoV-2, especialmente

relacionados ao diagnóstico preciso e rápido dessas doenças. Nesse sentido, destaca-se dentre as recentes aplicações de dispositivos SAW a utilização em biosensores que permitem a detecção altamente sensível de moléculas biorelevantes em meios líquidos, como por exemplo na detecção de antígeno viral Influenza A ou para a detecção de açúcar no sangue (HOWE; HARDING, 2000; LÄNGE; RAPP; RAPP, 2008; LUO et al., 2013; JIANG et al., 2015). Estas constatações reforçam o grande potencial dos sensores SAW para detectar patógenos, atuando para o diagnóstico clínico rápido, podendo ainda ser de crucial importância no desenvolvimento de testes para o atual vírus da COVID-19.

Diversos parâmetros presentes no processo de crescimento de filmes finos por *magnetron sputtering* podem influenciar no resultado observado posteriormente nos filmes, tais como temperatura de substrato, pressão de processo, fluxo de gases, bem como a geometria do reator e a pureza dos materiais utilizados (ZHANG et al., 1999; FERNANDES et al., 2008). Em trabalhos anteriores, desenvolvidos no mesmo reator de *sputtering* utilizado neste trabalho, foram realizadas a otimização do fluxo dos gases, da pressão de trabalho e da potência RF aplicada ao alvo de Ga (FOLLI, 2020; OLIVEIRA et al., 2022). Desta forma, esta dissertação traz os resultados do estudo e da otimização de dois outros importantes parâmetros no processo de deposição de filmes finos: a temperatura de substrato e a distância entre alvo e substrato, que têm papel importante envolvendo as energias disponíveis para o crescimento e a resultante morfologia dos filmes.

Além disso, a morfologia e o tipo dos substratos utilizados no processo também configuram outro parâmetro importante. Filmes de alta qualidade cristalina são, geralmente, produzidos sobre substratos de safira (SHINODA; MUTSUKURA, 2016; KE et al., 2019), que têm preços elevados, são oferecidos em tamanhos reduzidos e são incompatíveis com a atual tecnologia de silício. Assim, o substrato de Si, apesar das diferenças em relação ao GaN quanto a estrutura, parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica, vem sendo utilizado como forma de reduzir os custos do sistema, tendo seu processo otimizado em busca de aumento da compatibilidade com a tecnologia atual (ZHANG et al., 2005). O uso de substratos de vidro também é de grande importância para este estudo, buscando identificar diferenças nas propriedades dos filmes obtidos sobre silício e vidro, devido às diferenças estruturais e das propriedades térmicas de ambos substratos (FOLLI, 2020).

Nesta perspectiva, este trabalho visa produzir filmes de GaN depositados sobre substratos de silício com diferentes orientações cristalinas e substratos de vidro, mantidos à diferentes temperaturas e distâncias entre alvo e substrato, buscando as melhores condições de crescimento e explorar o efeito de cada um dos parâmetros variados nos filmes obtidos, além

de identificar a orientação de substrato que possibilita filmes com melhor qualidade cristalina. Adicionalmente, este trabalho constitui a base de um esforço coletivo do Laboratório de Plasmas e Processos do ITA para a aplicação de filmes de GaN produzidos por *sputtering* em dispositivos SAW, em especial biosensores para a produção de testes virais rápidos, tão necessários ultimamente no contexto da pandemia de COVID-19.

A fim de se verificar as propriedades dos filmes obtidos, as técnicas de caracterização de filmes finos utilizadas são: difração de raios-X (DRX), perfilometria mecânica, microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de espalhamento Raman e transmitância óptica na região do UV-Visível. Essas caracterizações serão analisadas para determinação das propriedades estruturais, textura orientacional, propriedades morfológicas, propriedades vibracionais, propriedades ópticas e propriedades superficiais dos filmes, focando em entender a influência de cada um dos parâmetros variados nas propriedades obtidas.

Este trabalho de dissertação está dividido em: Fundamentação, onde serão apresentados os principais conceitos acerca do material e técnica de deposição utilizados, trazendo referências e trabalhos realizados por diversos grupos de pesquisa; Materiais e Métodos, onde será mostrado em detalhes a preparação das amostras, o sistema e processo de deposição e as técnicas de caracterização das amostras; Resultados, onde serão expostos os dados obtidos a partir das análises de cada medida realizada nas amostras; Discussões, onde os resultados serão discutidos em função dos parâmetros variados; e, por fim, serão apresentadas as Conclusões e perspectivas futuras.

## 2 Fundamentação Teórica

Em vista de estabelecer uma perspectiva das ideias centrais deste trabalho de dissertação, neste capítulo serão expostos os princípios básicos e principais conceitos de filmes finos, materiais semicondutores e das técnicas de crescimento e caracterização que serão tratados no decorrer desta dissertação. Além disso, serão expostos estudos, encontrados na literatura, do nitreto de gálio e suas aplicações, principalmente no que diz respeito ao GaN produzido por *sputtering* sobre substratos de silício e vidro, buscando apresentar os principais e recentes avanços na pesquisa deste material.

### 2.1 Propriedades de filmes finos

Filmes finos são definidos como um material com espessura que pode variar de alguns nanômetros até micrômetros, depositado ou crescido sobre outro determinado material, chamado substrato. A camada do filme fino procura modificar ou melhorar as propriedades superficiais do substrato (SMITH, 1995).

Um material pode ser definido como sendo amorfo ou cristalino. Um material cristalino é caracterizado pela ordem e periodicidade dos átomos na estrutura, que se repete em grandes distâncias atômicas (Figura 2-a). No caso de materiais amorfos, a estrutura cristalina não possui ordem de longo alcance, onde os átomos estão arranjados aleatoriamente, porém podem apresentar ordenação de curto alcance (Figura 2-b).

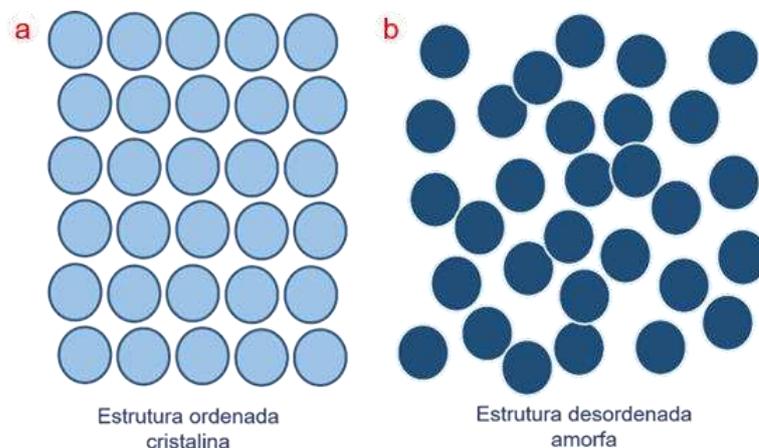


Figura 2: Representação de uma estrutura ordenada ou cristalina (a) e uma estrutura desordenada ou amorfa (b).

Mesmo um material cristalino pode apresentar desordens em sua rede cristalina. Um arranjo perfeitamente ordenado, como pode ser visto na Figura 3-a, é considerado mais favorável e é o arranjo almejado na tecnologia de filmes finos, porém os materiais tendem a desenvolver desordens em sua estrutura cristalina. Esses defeitos podem estar relacionados à maneira que o material foi obtido, comprometendo a periodicidade a longo alcance da estrutura cristalina, causando mudanças no material e suas propriedades. A Figura 3-b indica desordem causada pela substituição de um átomo da rede cristalina por outro, que pode possuir dimensões diferentes, afetando a estrutura a longo alcance. A desordem causada por distorção nos ângulos de ligação está mostrada na Figura 3-c e na Figura 3-d temos as desordens causadas pela presença de vacâncias ou átomos intersticiais na rede.

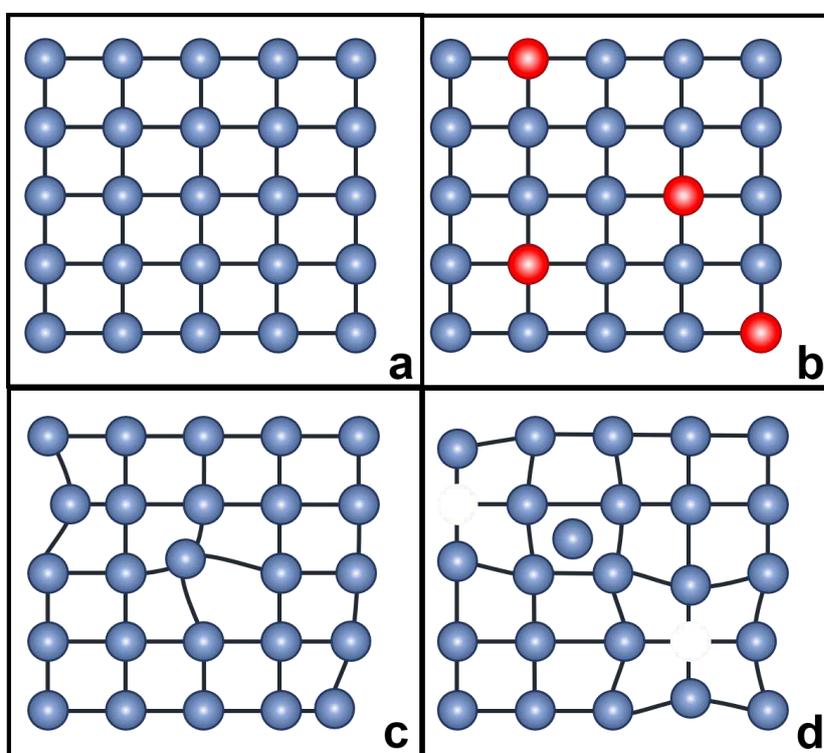


Figura 3: Representação de desordem na rede. a) estrutura ordenada; b) desordem por substituição; c) desordem por distorção; d) desordem por vacâncias e átomos intersticiais.

Adaptado de (LEITE, 2011).

Essas desordens apresentadas na rede cristalina tanto do substrato quanto do material depositado, podem se propagar no filme e afetar as propriedades do material obtido. Além das desordens e defeitos estruturais, o correto armazenamento, manuseio e limpeza dos substratos é de fundamental importância para conter a propagação de deformidades no filme. Quando se

busca o crescimento de um filme fino epitaxial, esses fatores devem ser levados em conta, visto que uma fração de monocamada de contaminante desordenado na superfície do substrato é o suficiente para interromper a ordem no crescimento, causando a ruptura da epitaxia. Isso se dá devido à sensibilidade dos átomos que estão sendo depositados ao ordenamento do substrato. O contaminante torna-se então um núcleo de crescimento não epitaxial, que pode se espalhar conforme mais material é depositado, acarretando em deformidades no filme, como representado na Figura 4.

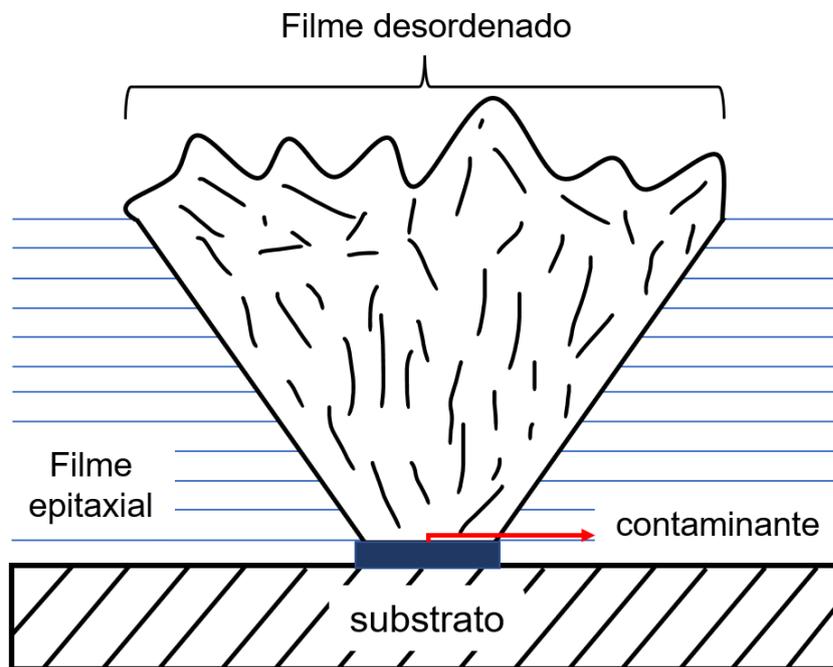


Figura 4: Representação do efeito da presença de contaminante no crescimento epitaxial de um filme fino. Adaptado de (SMITH, 1995).

A maneira de propagação das estruturas cristalinas durante o processo de crescimento dos filmes define os domínios cristalinos do material, que são classificados como monocristalino ou policristalino. Materiais monocristalinos constituem-se de um único cristal em toda sua extensão, sem interrupções, enquanto materiais policristalinos são constituídos de vários cristais ou grãos com diferentes orientações espaciais, podendo ter também diferentes dimensões, como mostrado na Figura 5.

A textura em um filme fino policristalino é o grau em que os cristalitos são orientados de maneira semelhante. Levando em conta os extremos, um material sem textura é aquele em que os cristalitos estão orientados de maneira aleatória enquanto um material com o maior grau

de texturização é considerado um monocristal (SMITH, 1995). Muitas vezes, a texturização tem grande importância no crescimento de um determinado material. O nitreto de alumínio e o óxido de zinco têm uma estrutura polar *wurtzita* que mostra a maior constante piezoelétrica com uma orientação cristalina preferencial ao longo do eixo  $c$ , assim o crescimento texturizado nessa direção é benéfico em aplicações que envolvem dispositivos baseados nas propriedades piezoelétricas desses materiais (FU et al., 2017). A epitaxia é a maneira mais eficiente de se obter um filme com alto grau de textura e ocorre quando as ligações do filme se alinham com as ligações da superfície do substrato, levando a energia de interface a zero ou valores muito baixos (SMITH, 1995).

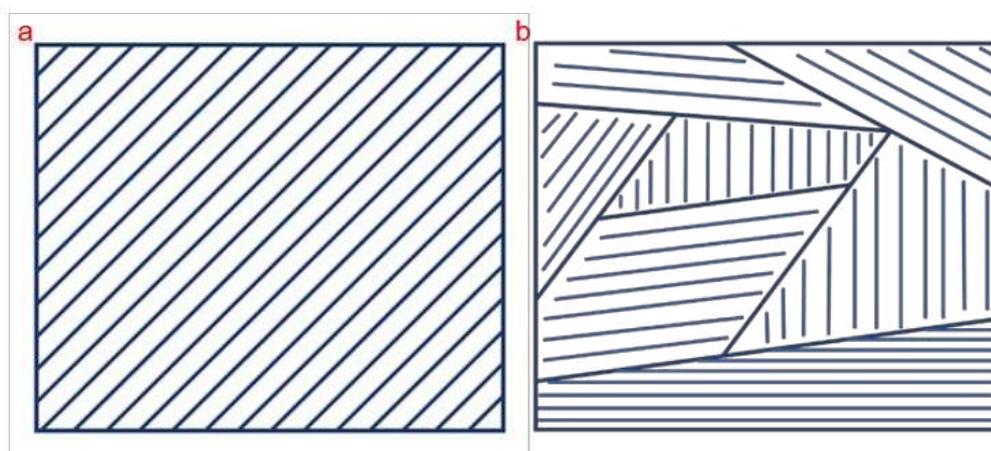


Figura 5: Representação de um material (a) monocristalino e (b) policristalino.

O crescimento epitaxial de um material, que está relacionado à deposição de uma película cristalina sobre um material substrato, é idealmente obtido quando se trata da homoepitaxia, ilustrada na Figura 6-a, que seria, por exemplo, o crescimento de filme fino de GaN sobre um substrato de GaN. Esse crescimento se daria sem a presença de incompatibilidades de rede ou térmica entre substrato e filme, no entanto, para o GaN essa concepção não é viável. Assim, deve-se buscar o chamado crescimento heteroepitaxial, representado na Figura 6-b, onde o substrato e o filme são materiais diferentes, porém o filme obtido possui a qualidade necessária para ser denominado epitaxial. Além disso, devem ser considerados diversos fatores, como compatibilidade com o filme a ser crescido, condutividade elétrica e térmica, reatividade da superfície e propriedades químicas, estruturais e de interface, como adesão, que podem determinar a orientação, polaridade, morfologia, deformações ou concentração de defeitos no filme obtido (KUKUSHKIN et al., 2008; SHIN et al., 2013).

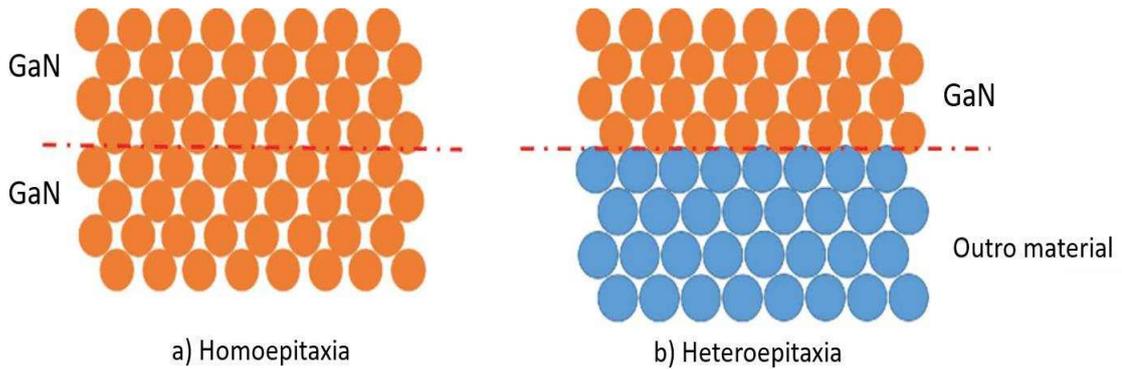


Figura 6: Representação de crescimento homoepitaxial (a) e heteroepitaxial (b).

Outro fator importante a ser levado em conta no crescimento de filmes finos é a energia envolvida no processo. A estrutura de um filme fino está fortemente ligada às diferentes energias com que os precursores chegam ao substrato e muda drasticamente de acordo com o movimento térmico que ocorre durante o crescimento. A forma estrutural do filme muda com a energia fornecida à superfície de crescimento. Essa relação de temperatura, chamada temperatura homóloga ( $T_H$ ) ou reduzida, é definida como a proporção da temperatura do substrato ( $T_S$ ) para o ponto de fusão do material do filme ( $T_M$ ), como mostrado na Equação 1. O  $T_H$  é considerado o principal determinante da estrutura de filmes finos.

$$T_H = \frac{T_S}{T_M} \quad (1)$$

Foram identificadas zonas estruturais ( $Z1$ ,  $Z2$  e  $Z3$ ) observadas em uma grande quantidade de materiais depositados por métodos de deposição física de vapor. Em processos de *sputtering* e outros processos que geram o aumento de energia ou envolvem o uso de plasma, é considerada ainda uma quarta zona entre  $Z1$  e  $Z2$ , denominada zona de transição ( $ZT$ ). Filmes denominados  $Z1$  e  $ZT$  resultam de processos de crescimento onde a migração térmica do material adsorvido é insignificante, enquanto filmes  $Z2$  e  $Z3$  resultam de rearranjos termicamente ativados. Cada uma das zonas está descrita a seguir e ilustrada na Figura 7.

A zona 1 ( $Z1$ ) ocorre em  $T_H$  com valor entre 0 e 0,3, o que corresponde a temperaturas de crescimento baixas, tornando a difusão superficial insignificante no processo de crescimento, ou seja, a mobilidade dos átomos é baixa, levando a nucleação contínua dos grãos. Assim, essa zona estrutural é caracterizada pela presença de colunas espaçadas, com baixa cristalinidade ou amorfas, e alta densidade de defeitos. A presença de vazios na estrutura  $Z1$  leva a um

considerável aumento da taxa de rugosidade do filme. A zona de transição (*ZT*) ocorre entre *Z1* e *Z2* e é semelhante à *Z1*, com a presença de colunas defeituosas, mas sem a presença de vazios na estrutura, gerando filmes compactos com cristalitos pequenos. A *ZT* é associada à processos que aumentam a energia no sistema. A zona 2 (*Z2*) ocorre com  $T_H$  entre 0,3 e 0,5, o que torna a difusão superficial significativa no processo. Nesta zona de crescimento, a estrutura é composta de colunas, com limite de grão estreitos entre si e com diâmetro característico que aumenta com  $T_H$ . A interface entre o substrato e o filme é composta por pequenos cristais e no decorrer do crescimento surgem cristalitos maiores e alongados na direção de crescimento. As colunas são cristalinas e menos defeituosas em comparação à *Z1* e *ZT*. Na estrutura *Z2* podem ocorrer filmes amorfos. Em caso de  $T_H$  maior que 0,5, a zona estrutural obtida é a zona 3 (*Z3*), onde a temperatura é alta o bastante para que ocorra um recozimento do filme durante a deposição. Nesses processos, o comprimento de difusão é mais alto, o que leva a um filme com superfície mais suave e homogênea, além de mais cristalino e com menor densidade de defeitos (SMITH, 1995; ANDERS, 2010).

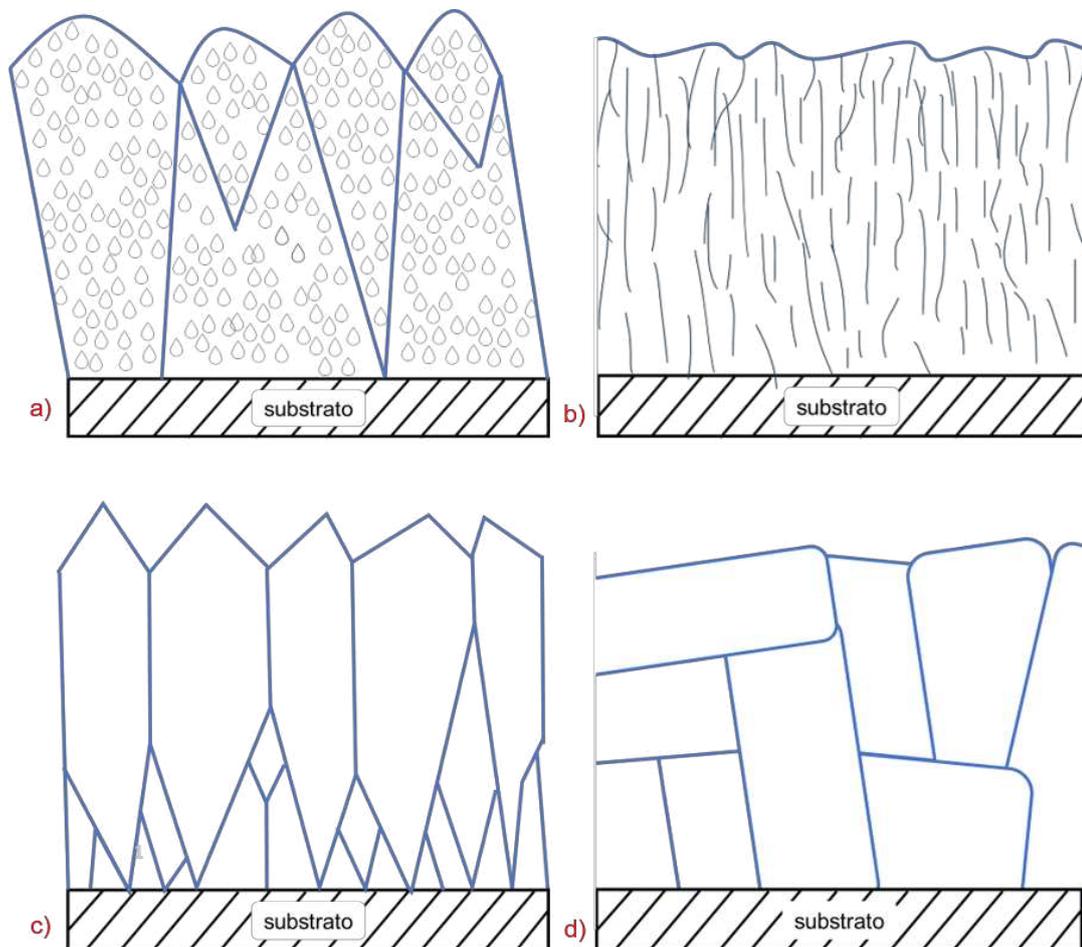


Figura 7: Representação esquemática das zonas estruturais. a) *Z1*; b) *ZT*; c) *Z2* e d) *Z3*.

O diagrama de zona de estrutura, ilustrado na Figura 8, mostra as quatro zonas estruturais e suas devidas descrições, além de representar a dependência da superfície e da estrutura do filme em função de  $T_H$  e da pressão de trabalho (THORNTON, 1974; SMITH, 1995; ANDERS, 2010).

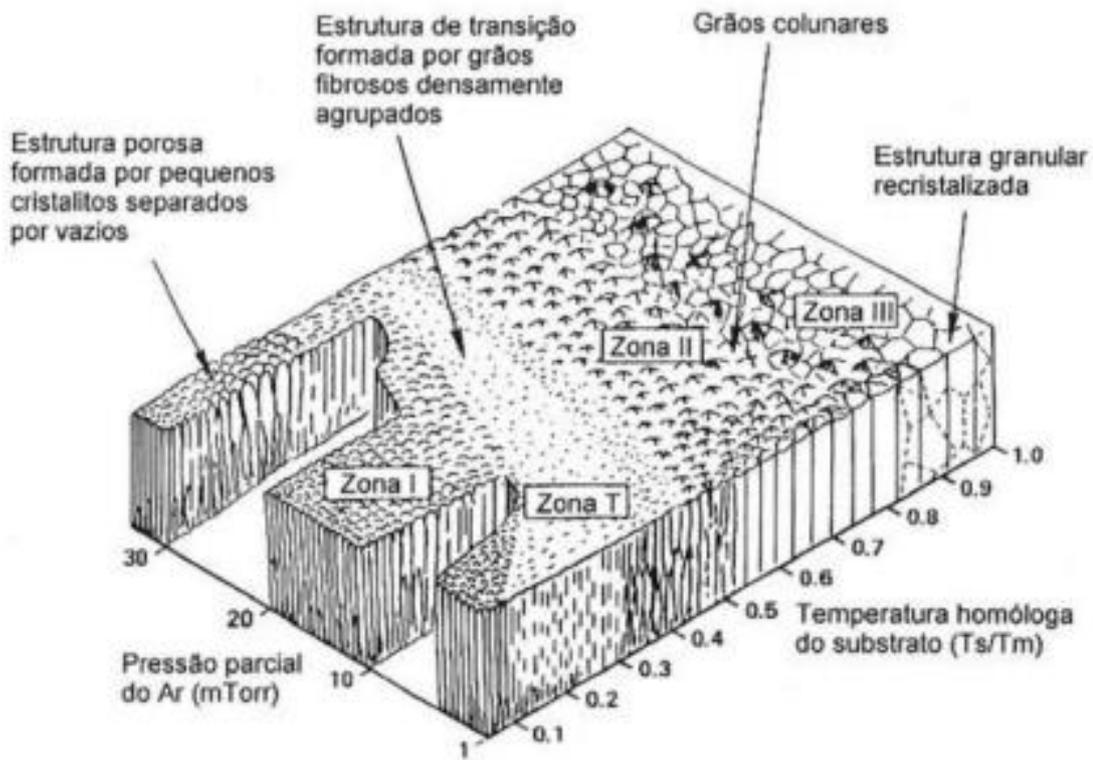


Figura 8: Representação da dependência da superfície pela temperatura do substrato e pressão (THORNTON, 1974).

O aprimoramento de energia, através de processos como *sputtering*, evita vazios presentes na zona *ZI* devido a vários fatores, dentre eles o aquecimento local, causado pelo impacto e resultando em difusão superficial local, a maior velocidade de aproximação, a maior mobilidade de impacto dos átomos, para que possam se mover para os vazios e a pulverização direta de outros átomos nos vazios. A mobilidade de impacto é equivalente a uma alta taxa de difusão superficial. Assim, o crescimento na zona *ZT* é impulsionado pela técnica de *sputtering*, crescendo filmes à baixa pressão para que a energia cinética das partículas não seja dissipada em colisões com os gases. Quando a energia é fornecida pelo plasma, o preenchimento de vazios aumenta com o fluxo de íons e diminui com a taxa de deposição (SMITH, 1995).

Em termos microestruturais do filme fino, se considerarmos o substrato como uma superfície lisa, a rugosidade seria dependente apenas de fatores de processo. Porém deve-se levar em conta a rugosidade inicial do substrato e a rugosidade formada pela nucleação do filme,

que podem aumentar a rugosidade final do filme. A energia de difusão é significativa para a rugosidade do filme e pode ser menor no substrato do que na superfície do filme, de maneira que a nucleação inicial pode envolver mais difusão superficial, onde o material do filme se liga mais facilmente a si mesmo do que ao substrato e assim forma núcleos que podem deixar a superfície rugosa após a coalescência (SMITH, 1995).

Como discutido, a zona *ZI* apresenta estruturas porosas, o que limita seu uso a aplicações que envolvam porosidade, como sensores baseados na adsorção do gás. No caso do uso do filme fino como material piezoelétrico deve-se levar em conta as características que o tornam mais eficientes nesse sentido (SMITH, 1995). Em relação aos requisitos para aplicação de filmes em dispositivos SAW, destaca-se a microestrutura do material piezoelétrico. Buscam-se materiais com estrutura densa com baixa porosidade, alta qualidade cristalina e baixa densidade de defeitos, textura forte, superfície lisa, baixa rugosidade, boa estequiometria e uniformidade na microestrutura e na espessura do filme, o que salienta a necessidade de crescer filmes com estrutura diferente de *ZI* (FU et al., 2017).

## 2.2 Materiais semicondutores

Os materiais podem ser classificados quanto à sua condutividade elétrica. Materiais com alto valor de condutividade, como metais, assim como o cobre, são denominados condutores, enquanto aqueles com baixo valor de condutividade, como o vidro, são denominados isolantes. No entanto, alguns materiais apresentam propriedades de condutividade elétrica variável, e são chamados de materiais semicondutores.

Semicondutores são normalmente sólidos cristalinos com a propriedade de alternar sua condutividade elétrica entre condutor e isolante em função de determinados parâmetros, como a temperatura. Materiais sólidos semicondutores possuem estados eletrônicos chamados bandas, que podem estar preenchidas por elétrons (banda de valência) ou ausentes de elétrons (banda de condução). A região entre essas duas bandas é ausente de estados eletrônicos e é conhecida como banda proibida (*bandgap*). Em materiais semicondutores, à temperatura de zero absoluto, todos os elétrons estão na banda de valência, tornando-o semelhante a um material isolante, com a diferença que no semicondutor essa região de *bandgap* é pequena em comparação a materiais isolantes. A energia necessária para a transição entre as duas bandas é denominada energia de *gap*.

O *bandgap* de um semicondutor pode ser denominado *bandgap* direto ou indireto. A energia mínima na banda de condução e a energia máxima na banda de valência estão caracterizados por um momento no vetor  $k$ , sendo que se o material possuir os mesmos valores de  $k$  em ambas as bandas, diz-se que o material tem *bandgap* direto (Figura 9-a). Caso contrário, com valores de  $k$  diferentes, o material tem *bandgap* indireto (Figura 9-b).

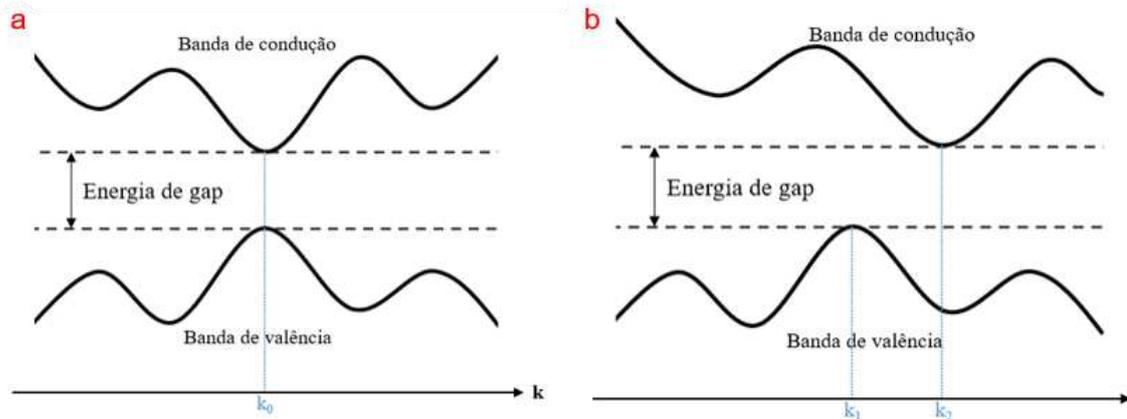


Figura 9: Representação das bandas de energia direta (a), com mesmo vetor de onda  $k_0$  e indireta (b), com diferentes vetores de onda,  $k_1$  e  $k_2$ .

Dispositivos semicondutores possuem uma ampla gama de aplicações envolvendo dispositivos eletrônicos, desde os menos complexos até dispositivos mais sofisticados, que necessitam de propriedades eletrônicas específicas e bem controladas, além de levar em conta a estrutura do material. A energia de *gap* pode ser modificada por desordens na rede cristalina do filme fino, o que leva a diferença nesses valores entre materiais mais cristalinos ou amorfos.

### 2.3 Sputtering

A técnica de pulverização catódica (ou *sputtering*), ilustrada na Figura 10, é uma das técnicas de crescimento de filmes semicondutores e metálicos mais usadas, pelo fato de ser um método simples, versátil e relativamente barato, além de ser vantajoso em relação à técnicas de deposição térmicas por permitir a vaporização de qualquer material (SMITH, 1995; LEITE, 2011), e bastante popular na comunidade científica e na indústria (DEPLA; MAHIEU; GREENE, 2010), superando em funcionalidade e desempenho outras técnicas e processos de Deposição Física de Vapor. A ampla utilização da técnica de *sputtering* se dá principalmente

em razão de que qualquer material pode ser evaporado a fim de crescer filmes, além da deposição ser uniforme mesmo em áreas grandes (SMITH, 1995).

A deposição de filmes finos por *sputtering* consiste em na pulverização de um material, denominado alvo, a fim de formar a película de filme sobre outro material, chamado substrato. O processo de *sputtering* se baseia na ejeção de átomos da superfície do alvo por meio da transferência de momento de uma partícula através do bombardeamento energético de íons gasosos acelerados a partir de um plasma (PESSOA, 2009), onde estão presentes elétrons, íons e espécies neutras. Quando uma tensão suficientemente alta é aplicada entre dois eletrodos, em uma determinada área à uma pressão reduzida (LEITE, 2011; ABEGUNDE et al., 2019), o gás inerte inserido nesta câmara pode ser ionizado, gerando uma descarga elétrica luminescente.

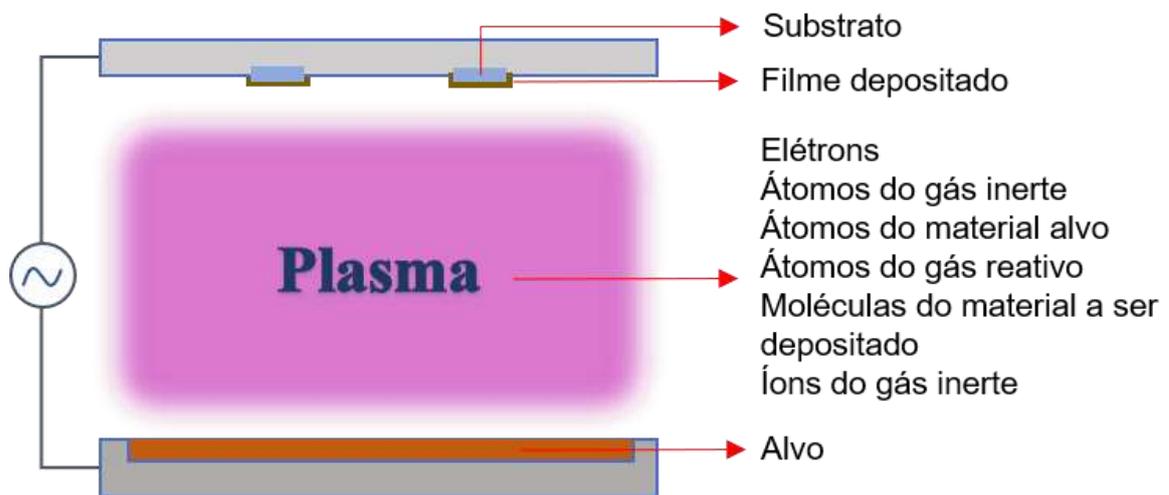


Figura 10: Representação esquemática do processo de *sputtering*.

O plasma é utilizado na pulverização catódica a fim de agregar energia não térmica no processo de deposição. Por essa razão, da fonte de energia acontecer pelo impacto iônico no alvo, esse processo é denominado vaporização não térmica. O suporte do alvo, geralmente de cobre, deve ser mantido resfriado a fim de evitar a liberação de gás. Devido a forma como o material pulverizado se difunde, o substrato deve ser alocado no lado oposto do alvo, como ilustrado na Figura 10, garantindo assim uma melhor homogeneidade nos filmes a serem crescidos (SMITH, 1995).

Diversas fontes de excitação podem ser usadas na pulverização catódica, sendo a mais comum a fonte de corrente contínua (SMITH, 1995), onde os eletrodos são alimentados com tensão contínua. A pressão dentro da câmara de processos pode variar entre  $2 \times 10^{-2}$  e 2 Torr (LEITE, 2011). Quando são utilizados semicondutores ou isolantes no DC *sputtering*, pode

ocorrer o carregamento do alvo, dificultando o acesso de íons ao alvo, sendo prejudicial à deposição (ABEGUNDE et al., 2019). A fim de cessar esse problema pode ser empregado uma fonte de radiofrequência, aplicando um campo alternado na faixa de 13,56 MHz. Esse processo é conhecido como RF *sputtering* (SMITH, 1995).

Um importante avanço tecnológico aplicado à técnica é o que se denomina *magnetron sputtering*, que consiste em introduzir um campo magnético na descarga através de um conjunto de ímãs permanentes colocados internamente ao catodo de forma a gerar um campo magnético com forte componente paralela à superfície do substrato. As trajetórias dos elétrons são definidas pelo campo elétrico entre o catodo e o anodo, acelerando os elétrons com alta velocidade em direção ao anodo. O campo magnético confina os elétrons na descarga por mais tempo, produzindo mais íons, aumentando a probabilidade de ionizar um átomo de gás, permitindo uma redução na pressão de descarga e permitindo aos íons atingir o catodo com quase toda a tensão de descarga, além de aumentar drasticamente a taxa de deposição em comparação com outros sistemas (DEPLA; MAHIEU; GREENE, 2010).

A temperatura do substrato é um parâmetro de grande importância no processo de deposição. A qualidade do filme é diretamente influenciada por esse parâmetro, que leva à filmes com maior qualidade quando depositados em temperaturas de 500 °C ou mais. Maiores temperaturas levam a um aumento da mobilidade atômica, que acarretará em melhor textura, grãos maiores e menor densidade de defeitos (ANDERS, 2010; FU et al., 2017). Outra consideração importante, é a pressão do processo que, no caso do *sputtering* a plasma, deve ser alta o suficiente para assegurar colisões de elétrons suficientes para sustentar o estado de plasma (SMITH, 1995).

O caminho livre médio ( $l$ ), definido como a distância média que uma partícula percorre em um gás antes de colidir com uma molécula de gás (SMITH, 1995) também tem papel importante dentro de um sistema de *sputtering*. Devido a participação das diferentes partículas no processo de deposição, é estimado  $l$  para as moléculas de gás, para íons e elétrons. A partir das equações de caminho livre médio dos elétrons e íons, supõe-se que as moléculas estão paradas enquanto os elétrons e íons se movem através delas, devido a maior velocidade dessas partículas carregadas em relação às moléculas. Assim é possível estimar  $l$  de uma molécula através da Equação 2, onde  $a$  é o diâmetro da molécula e  $n$  é a concentração de moléculas, obtida a partir da Equação 3.

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

$$n \left[ \frac{mc}{m^3} \right] = \frac{pN_A}{RT} \quad (3)$$

O regime de trabalho da câmara de processos é definido a partir do número de Knudsen, descrito na Equação 4, onde  $l$  é o caminho livre médio e  $L$  é a menor dimensão interna do sistema, adotado neste trabalho como a distância entre alvo e superfície (SMITH, 1995). Em um sistema operando em regime fluido a energia com que as espécies chegam ao alvo é menor se comparado ao mesmo sistema em regime molecular. Se  $Kn$  for maior que 1, o sistema está em regime molecular; se  $Kn$  é menor que 0,01, o sistema está em regime fluido; nos demais casos, com  $Kn$  entre 0,01 e 1, o sistema se encontra em regime de transição, que normalmente é o regime dos processos de deposição à plasma.

$$Kn = \frac{l}{L} \quad (4)$$

Como pode ser visto na Figura 11-*a*, no regime molecular as colisões dominantes das moléculas são com as paredes do sistema ao invés de outras moléculas. Isso se dá porque o caminho livre médio é maior que a menor distância do sistema, ou seja, a distância que a molécula percorre até atingir outra partícula presente no gás é maior que a distância que a molécula leva até colidir com as paredes do sistema. Já no regime fluido, Figura 11-*b*, são predominantes as colisões das moléculas com o gás, porque as partículas de gás estão presentes em grande quantidade no sistema, diminuindo o caminho livre médio das moléculas. Assim, diferentes valores de  $Kn$  influenciam diretamente na energia em que os precursores chegam ao substrato e, conseqüentemente, na estrutura do material crescido. Em um sistema operando em regime molecular a energia com que as espécies chegam ao alvo tende a ser maior.

Deposições pela técnica de *sputtering*, onde o campo elétrico fornece energia para as partículas que chegam à superfície em crescimento, são consideradas deposições energéticas. Deposição energética é caracterizada por um grande fluxo de íons, onde a energia cinética dos precursores é mais importante para a difusão superficial do que a energia térmica oferecida pelo substrato. Nesse tipo de deposição os filmes são mais compactos e, em grande parte, apresentam características estruturais da zona de transição, crescendo filmes à baixa pressão para que a energia cinética das partículas não seja dissipada em colisões com os gases. Quando a energia

é fornecida pelo plasma, o preenchimento de vazios aumenta com o fluxo de íons e diminui com a taxa de deposição (SMITH, 1995).

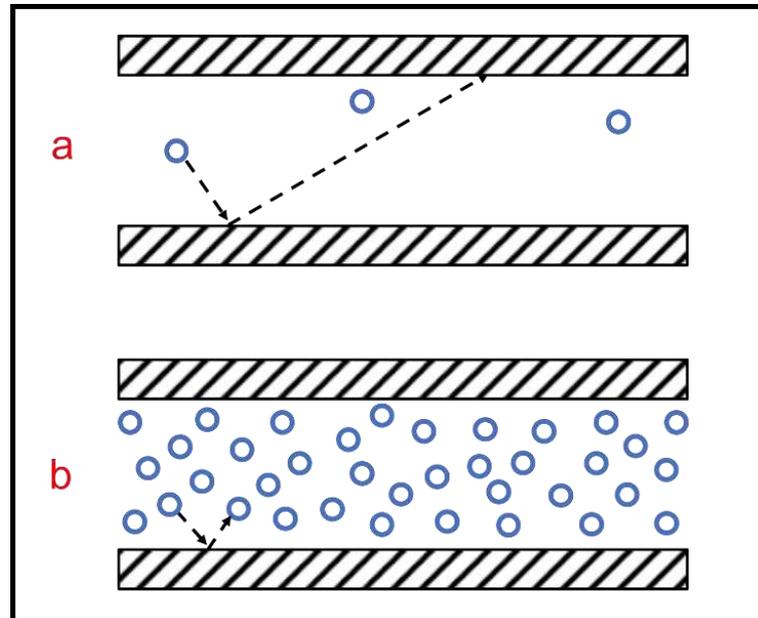


Figura 11: Representação dos regimes de vácuo. a) regime molecular e b) regime fluido.

### 2.3.1 *Sputtering* reativo

Quando são utilizados gases reativos, como o  $N_2$ , com a finalidade de reagir com o material alvo e participar da composição final do filme, o processo passa a ser chamado de *sputtering* reativo. A deposição de um filme composto a partir de um alvo metálico é favorável em comparação com o uso de um alvo composto, pois reduz o custo e aumenta a pureza do sistema, mas por outro lado torna o controle do processo mais difícil (SMITH, 1995).

A dosagem do gás reativo, medido por sua pressão parcial em mistura com outros gases inertes, principalmente o argônio (Ar), é de crucial importância, uma vez que a sua interação com a superfície do alvo pode acarretar no fenômeno chamado envenenamento de alvo. O aumento do gás reativo pode causar esse efeito, que é configurado pela formação de composto em sua superfície, por exemplo a formação de uma camada de GaN na superfície do alvo de gálio metálico. Esse efeito é responsável por importantes modificações na dinâmica do processo de *sputtering*, como alterações na condutividade elétrica, na dureza, na eficiência de *sputtering* deste alvo e consequentemente nas propriedades dos filmes (ABEGUNDE et al., 2019).

Portanto, entender e controlar o fenômeno de envenenamento de alvo, caracterizado como uma histerese, em um sistema de *sputtering* é de crucial importância para realizar a deposição de filmes compostos homogêneos e reprodutivos. Para tal, o modelo de Berg foi desenvolvido e é aplicado com sucesso em vários casos (BERG; NYBERG, 2005; BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014). O modelo de Berg tem por objetivo fornecer uma compreensão de como os diferentes parâmetros afetam o comportamento do processo. A descrição quantitativa de todos os efeitos presentes no processo de *sputtering* reativo é bastante complexa, principalmente devido ao número de parâmetros, que muitas vezes são desconhecidos.

A variação na composição do alvo pode, por sua vez, acarretar importantes mudanças na dinâmica do processo de deposição, o que, em últimos casos, podem levar a uma significativa queda na taxa de deposição, além de outras importantes alterações nas propriedades dos filmes, como morfologia e estequiometria (ANDERS, 2017). Tudo isso ocorre, pois a formação de um composto sobre um alvo puramente metálico (envenenamento) eleva a energia de ligação dos átomos nesta superfície, o que dificulta sua ejeção pelo bombardeamento iônico, diminuindo assim sua taxa de *sputtering*, ou em outras palavras, o envenenamento do alvo geralmente leva a uma diminuição do rendimento de *sputtering* (ABEGUNDE et al., 2019). Se a velocidade de formação desta camada de composto for maior que a taxa de remoção (corrosão - *sputtering*) desta mesma camada, o alvo se tornará totalmente envenenado e o regime de deposição passa a ser aquele esperado para um alvo formado pelo composto (GaN) e não mais pelo alvo metálico original (Ga) – chamado de regime envenenado. Por outro lado, se a velocidade de corrosão do alvo for maior que a de formação da camada de composto sobre ele, então o processo de deposição se mantém no regime metálico, ou seja, processo com alvo puro de Ga.

A dificuldade se encontra na dinâmica do processo, que pode migrar de um regime a outro durante uma única deposição, e pode haver histereses de processos em regimes intermediários. Como pode ser observado na Figura 12-*a*, a taxa de erosão não diminui e aumenta com o mesmo valor de gás reativo. Isso ocorre, pois, mesmo mantendo o fluxo constante de gás reativo, o início do processo de envenenamento ocorre concomitantemente a um aumento de pressão parcial deste gás (Figura 12-*b*), por não estar sendo totalmente consumido e este consumo diminuir com o aumento da área envenenada do alvo (DEPLA; DE GRYSSE, 2004).

O regime envenenado pode ser de interesse pois permite a síntese de filmes compostos estequiométricos, isto é, filmes com gás reativo incorporado, mas em alguns casos, o alvo envenenado passa a ser isolante não sendo possível manter o plasma. A modelagem do processo

de *sputtering* reativo, via modelo de Berg é feita através de um conjunto de equações de equilíbrio adaptadas para se adequar ao aparato experimental real, que descrevem como os diversos parâmetros de deposição afetam o regime de operação da descarga, a composição dos filmes, taxa de deposição, envenenamento do alvo e a região de histerese, que por sua vez ocorre quando existe variação dos parâmetros da descarga com a inserção ou remoção de gás (BERG; NYBERG, 2005; KUBART et al., 2006; BERG; SÄRHAMMAR; NYBERG, 2014).

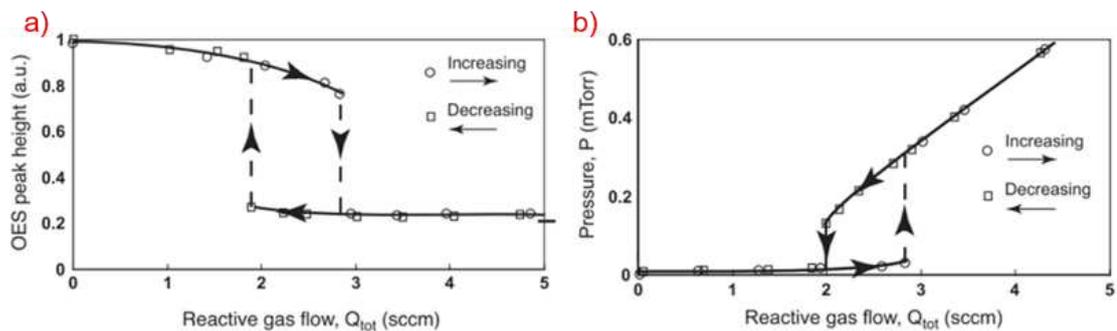


Figura 12: Comportamento típico de um processo de *sputtering* reativo. a) emissão óptica (OES) de átomos pulverizados, que representa a taxa de erosão por *sputtering*, em função do fluxo de gás reativo. b) pressão parcial do gás reativo em função do fluxo de gás reativo (BERG; NYBERG, 2005).

Geralmente, busca-se operar o sistema fora da região de histerese, garantindo melhores resultados e maior eficiência no processo, pois na área de histerese não é possível controlar a composição do filme, visto que uma ligeira diminuição ou aumento no fluxo do gás reativo pode mudar o regime de deposição (SMITH, 1995).

O comportamento da histerese, que é alvo dos estudos do modelo de Berg, é ditado por diferentes parâmetros do processo, que devem ser entendidos a fim de se conhecer a influência de cada um deles, além de se determinar os melhores pontos de operação do sistema. Neste sentido, parâmetros como corrente, tensão, potência aplicados ao *magnetron*, fluxos de gases, pressões parciais e taxa de deposição, devem ser monitorados para caracterizar exatamente o ponto de operação da descarga para diferentes condições experimentais (SMITH, 1995).

O primeiro deles é o rendimento de *sputtering* ou *yield de sputtering* ( $Y$ ), que varia para cada elemento, ou seja, é diferente do material metálico para o valor do material composto. Geralmente, é bastante menor para o composto em comparação ao metal puro ( $Y_c \ll Y_m$ ),

portanto a histerese será mais pronunciada quanto maior for a diferença entre os dois valores de  $Y$  (SMITH, 1995).

O gás reativo utilizado no processo também pode influenciar na histerese do sistema, devido às diferentes reatividades, que influenciam no valor do coeficiente de aderência ( $\alpha$ ), que é a probabilidade de uma molécula de gás reativo neutro em colisão reagir com um átomo alvo elementar que não reagiu na fração do alvo e pode ser influenciado pela temperatura no alvo e substrato, morfologia da superfície entre outros.

Outro parâmetro que pode influenciar na largura da histerese é a distância entre alvo e substrato. Menores distâncias acarretam em diminuição na largura da histerese. A utilização de diferentes distâncias entre alvo e substrato pode afetar diretamente na dinâmica de crescimento de filmes finos, afetando o regime de crescimento na câmara de processos, podendo torná-lo fluido ou molecular.

A escolha da técnica de deposição de um filme fino deve levar em conta sua aplicação. Assim, levando em conta possíveis aplicações em dispositivos SAW, destaca-se entre as características da técnica de pulverização catódica a compatibilidade com processamento micro eletromecânico, o que não acontece com a técnica de MBE. Além disso, a técnica de *sputtering* possui uma taxa de deposição razoavelmente alta e pode ser realizada em grande escala, se tornando a técnica de deposição preferida graças à simplicidade, baixo custo, boa reprodutibilidade e baixa temperatura (FU et al., 2017).

## 2.4 Difração de raios-X

Uma importante técnica de caracterização de materiais, a difração de raios-X é utilizada para avaliação dos arranjos estruturais dos átomos, composição e textura do filme a partir das posições e intensidades dos picos obtidos, relacionando as propriedades dos raios-X e a geometria dos cristais que formam o material a ser analisado (SHACKELFORD, 2008).

A difração é um fenômeno de dispersão que ocorre devido à existência de relações de fase entre duas ou mais ondas (B.D. CULLITY, 1978). Um difratograma é o resultado da radiação espalhada pelos diferentes planos de um cristal, quando aferido por diferentes ângulos. Os feixes refletidos pelos planos necessitam estar em fase, caso contrário geram interferência destrutiva de ondas, não permitindo observar praticamente nenhuma intensidade espalhada. Quando os feixes espalhados se encontram em fase, geram interferência construtiva caracterizada pela presença de picos de difração nos difratogramas. Esse fenômeno é descrito

pela lei de Bragg, demonstrada na Equação 5, que relaciona o comprimento de onda de radiação ( $\lambda$ ) com o espaçamento entre os planos cristalinos ( $d_{hkl}$ ), onde o termo  $\theta$  é o ângulo de espalhamento, conhecido como ângulo de Bragg (SHACKELFORD, 2008; LEITE, 2011).

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (5)$$

A Figura 13 é uma representação da difração de raios-X de uma amostra pelo método de Bragg-Bretano, utilizando um valor fixo de  $\lambda$  e variando o ângulo de incidência  $\theta$  e o ângulo de detecção  $2\theta$ .

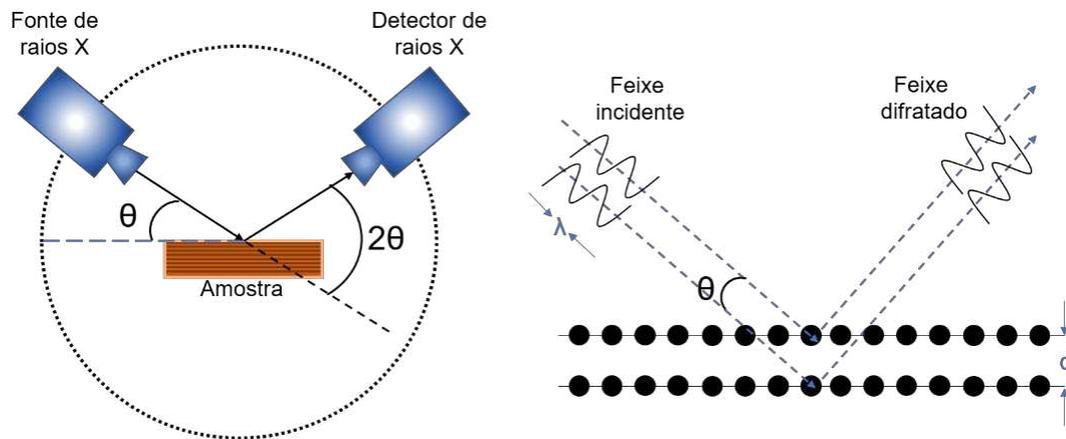


Figura 13: Representação da geometria para DRX em uma estrutura cristalina simples.

Como resultado da técnica de DRX, obtemos um difratograma com picos de Bragg provenientes da componente cristalina do material e uma banda larga resultante da componente amorfa. A largura a meia altura desses picos está associada à cristalinidade e densidade de defeitos ou deslocamentos no filme, onde valores menores de FWHM indicam tamanhos maiores de grão, com menor densidade de defeitos (WANG; JIANG, 2016). Além disso, os resultados de FWHM podem ser relacionados ao tamanho médio dos cristalitos através da Fórmula de Scherrer (B.D. CULLITY, 1978), apresentada na Equação 6, onde  $t$  é o diâmetro médio do cristalito,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico,  $\theta_B$  é o ângulo de Bragg correspondente a posição do pico e  $C$  é uma constante relacionada ao formato do cristalito.

$$t = \frac{C \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (6)$$

O deslocamento dos picos de difração está relacionado a tensões compressivas ou expansivas presentes nos filmes. Deslocamentos para ângulos maiores do que o esperado, são esperados em caso de tensões compressivas, enquanto deslocamentos para ângulos menores estão relacionados a tensões expansivas, como pode ser observado na Figura 14. O achatamento ou alargamento dos picos também pode estar relacionado a tensões não uniformes na rede.

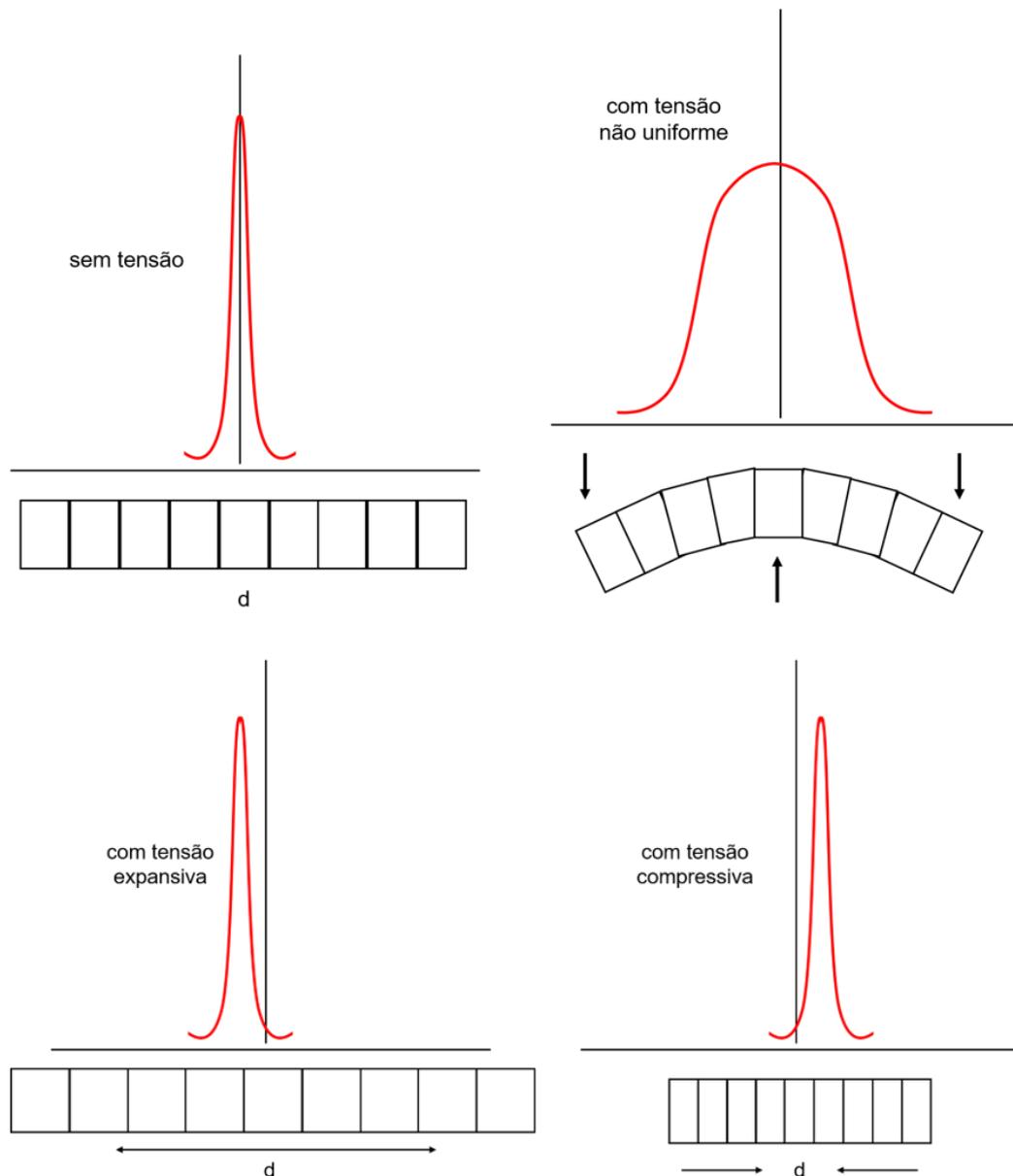


Figura 14: Representação ilustrando o efeito de possíveis tensões na rede cristalina de filmes finos na posição e formato dos picos de difração.

Para determinação dos parâmetros de rede, a partir de um difratograma, são utilizadas equações que relacionam a distância interplanar de cada família de planos com os parâmetros

de rede da célula cristalina. Cada tipo de célula, possui uma relação diferente. O equacionamento para obtenção dos parâmetros de rede do GaN será mostrado no decorrer desta dissertação.

A textura orientacional é obtida ao comparar a relação entre as intensidades dos picos de difração com o padrão esperado para o material totalmente desorientado, geralmente um pó de referência. Assim é possível determinar se há nos filmes algum tipo de textura ou orientação preferencial de crescimento. Por fim, a posição dos picos de um difratograma ainda está relacionada a dados referentes à estrutura dos filmes, como os parâmetros de rede.

## 2.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais não destrutiva, que consiste de um espalhamento inelástico da luz, onde essa interação da luz com os modos normais de vibração da matéria é uma ferramenta importante no entendimento da estrutura e propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais. É conhecido que, de maneira geral, as técnicas espectroscópicas contribuem com informações sobre os níveis de energia das espécies que estão sendo estudadas. No caso da espectroscopia Raman, trata-se da espectroscopia vibracional, que permite uma maior riqueza de detalhes devido aos níveis de energia vibracionais, se comparada aos níveis de energia eletrônicos.

Quando uma determinada luz interage com a matéria, os fótons que fazem parte da luz podem ser espalhados, absorvidos ou transmitidos. Se a energia desse fóton incidente corresponder a energia de *gap* de um semicondutor, o fóton pode ser absorvido e a molécula passar a um estado excitado, com energia mais alta. Esse fenômeno pode ser medido por técnicas espectroscópicas de absorção ou transmissão a partir da detecção da perda de energia da luz incidente. Porém, quando se trata do espalhamento do fóton após interação com a molécula não é necessário que a energia do fóton corresponda à diferença de energia entre os estados eletrônicos da substância. Nesse caso, os fótons espalhados podem ser analisados coletando a luz em um ângulo em relação ao feixe de luz incidente, desde que não haja absorção de transições eletrônicas com energia semelhante à da luz incidente (SMITH; DENT, 2005).

Na técnica de espectroscopia Raman é utilizada uma única frequência de radiação, incidida na amostra, e é detectada a radiação espalhada da molécula. A luz interage com a molécula e polariza a nuvem de elétrons ao redor dos núcleos, formando estados de curta

duração ou estados virtuais, que não são estáveis, fazendo com que o fóton seja rapidamente re-irradiado.

Uma radiação incidida em um material, interage com o mesmo através de seu campo elétrico, levando a um estado virtual, que pode ter sua energia relaxada de duas maneiras, a molécula pode voltar ao seu estado original, de mesma energia. ou a um estado de energia diferente. No primeiro caso, temos o espalhamento elástico de luz, denominado espalhamento Rayleigh, que é o processo dominante já que a maioria dos fótons se espalha dessa forma. No segundo caso temos o espalhamento inelástico ou espalhamento Raman, que apesar de ser um processo fraco não é insensível (FARIA; SANTOS; GONÇALVES, 1997; SMITH; DENT, 2005).

Os processos básicos que ocorrem para uma vibração estão ilustrados na Figura 15. À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas de um material estão presentes no nível vibracional de menor energia, e a partir da incidência do laser criam-se estados virtuais, que tem sua energia determinada pela frequência da fonte de luz utilizada. O processo Rayleigh será o mais intenso, onde a luz retorna ao mesmo estado de energia. O processo de espalhamento Raman a partir do estado vibracional fundamental  $E_0$  leva à absorção de energia pela molécula passando a molécula a um estado excitado ( $E_1$ ) é denominado Stokes. Quando, devido a energia térmica, temos moléculas no estado excitado ( $E_1$ ), o espalhamento Raman desses estados para o estado fundamental ( $E_0$ ) é denominado espalhamento anti-Stokes, e está relacionado à transferência de energia para o fóton espalhado (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SMITH; DENT, 2005).

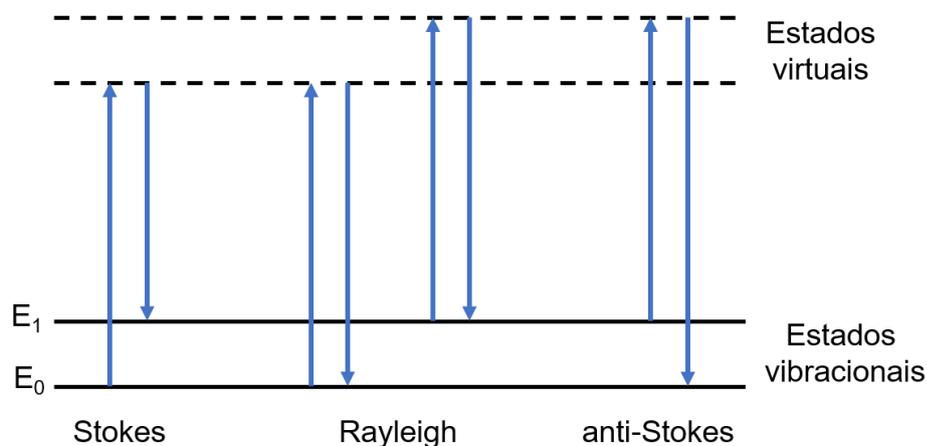


Figura 15: Esquema ilustrativo das formas de espalhamento de um fóton.

Como é esperado, à temperatura ambiente temos uma baixa população de fônons em um estado excitado, o que torna o espalhamento anti-Stokes mais fraco em comparação ao espalhamento Stokes, fazendo com que as análises Raman sejam preferencialmente baseadas no espalhamento do tipo Stokes. A intensidade de espalhamento Raman ocorre a partir de vibrações que causam uma mudança na polarizabilidade da nuvem de elétrons ao redor da molécula. Geralmente, as maiores mudanças e a maior dispersão ocorrem a partir das vibrações simétricas. Assim, a intensidade das bandas de espalhamento Raman depende do tipo da vibração que está sendo avaliada. Em espectros Raman as posições das bandas, chamadas deslocamentos, são mostradas em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) e as intensidades em unidades de contagem arbitrária.

## 2.6 Espectroscopia UV-Visível

A técnica de espectroscopia UV-Vis de transmissão refere-se à espectroscopia em parte do ultravioleta e da região visível do espectro eletromagnético, medindo a quantidade de comprimentos de onda discretos de luz UV ou visível são transmitidos por uma amostra, levando em conta uma medida de referência. Nesta faixa do espectro, a interação da radiação eletromagnética com a matéria se dá pela excitação eletrônica.

Quando a energia do fóton incidente é maior que a energia de *gap* da amostra, promove-se a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução através da absorção deste fóton pelo elétron. Em uma medida de transmissão, nesse caso, a intensidade do feixe transmitido se aproxima de zero e obtém-se a borda de absorção do material. Caso contrário, se a energia do fóton for menor que a energia de *gap*, o feixe atravessa a amostra sem causar excitações eletrônicas, gerando intensidade do feixe transmitido relativamente alta.

Em se tratando de espectrometria UV-Vis em filmes finos, o fenômeno de interferência devido as múltiplas reflexões do feixe nas interfaces do filme e substrato ou filme e ar é observado na faixa do espectro em que o filme é praticamente transparente. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 16, que mostra os diferentes caminhos ópticos proporcionados para cada raio da amostra, que podem estar ou não em fase, proporcionando interferências construtivas ou destrutivas que resultam em um espectro de transmitância com valores máximos e mínimos. Além dos caminhos ópticos, a Figura 16 indica os parâmetros  $\lambda$ , que é o comprimento de onda do feixe incidente;  $I_0$ , que é a intensidade do feixe incidente;  $I_r$ , que é a intensidade do feixe refletido; e  $I_t$ , que é a intensidade do feixe transmitido. As propriedades ópticas do filme e do

substrato, como índice de refração, espessura, ou ainda a composição da amostra, podem interferir na maneira que ocorrem as reflexões no material.

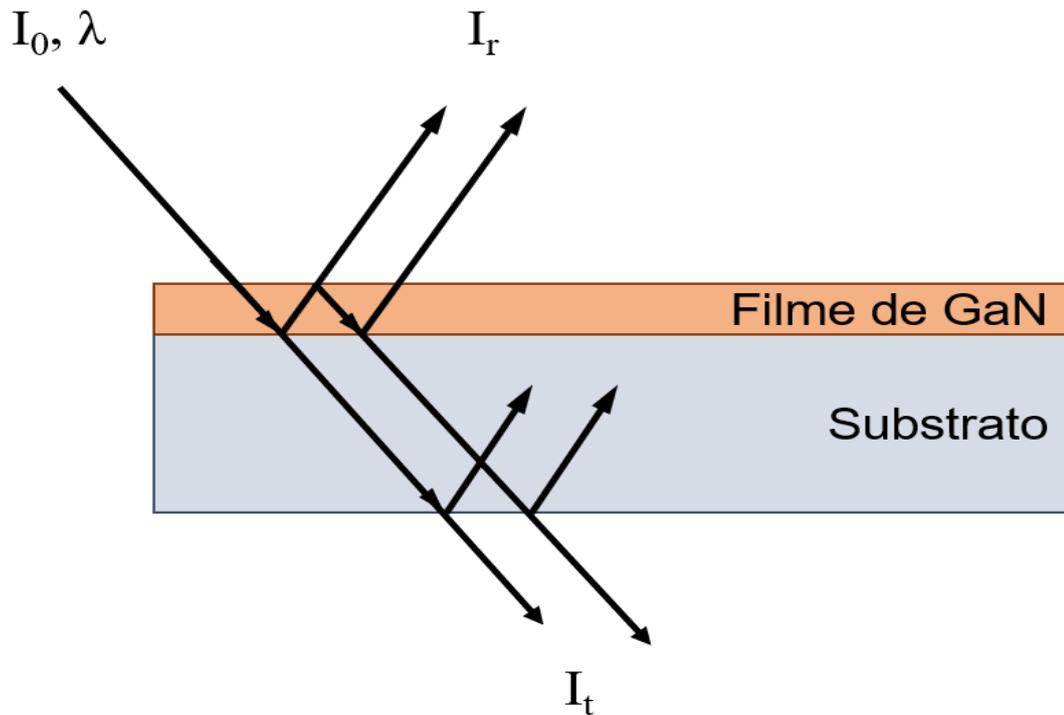


Figura 16: Representação do processo de transmissão e reflexão em um filme fino e os diferentes caminhos ópticos.

Na técnica de UV-Vis, um feixe é emitido por uma lâmpada e encaminhado através de espelhos e filtros a um monocromador. Após isso, o feixe é dividido e direcionado para a amostra e na sequência para o detector, que mede a intensidade do feixe. Antes de se realizar as medidas nas amostras, deve-se medir uma referência, ou branco, onde no caso de filmes finos é realizada uma medida no vazio (ar), sem amostra ou qualquer outra coisa entre a luz e o detector ao invés de realizar a medida no substrato, sem filme. Isso se dá porque, em se tratando de filmes finos, a refletância do substrato com e sem filme são diferentes. Os valores obtidos a partir da medida de transmitância dos filmes são utilizados para determinação dos parâmetros ópticos dos filmes.

## 2.7 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica permite investigar superfícies de materiais por meio de interações entre os átomos que estão na extremidade de uma ponta (sonda de varredura) e os átomos de uma amostra, fornecendo imagens com alta resolução e contraste, com o mesmo nível de precisão nos três eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  (SHACKELFORD, 2008; CROUCH, 2018).

A Figura 17 auxilia na compreensão do funcionamento desta técnica, onde uma ponta rígida, localizada na extremidade de uma haste flexível, chamada de cantilever, desliza sobre a superfície da amostra, fazendo um movimento de varredura. Durante a varredura, a força entre a ponta e a amostra é mantida constante e o cantilever sofre deflexões para cima e para baixo, fornecendo informações sobre o relevo da amostra. Essas deflexões são detectadas por meios ópticos, onde de um feixe de laser é incidido sobre o cantilever e é refletido para um fotodetector que detecta o movimento da sonda mapeando assim a superfície da amostra de acordo com as deflexões ao longo do perfil (linha tracejada) (CROUCH, 2018).

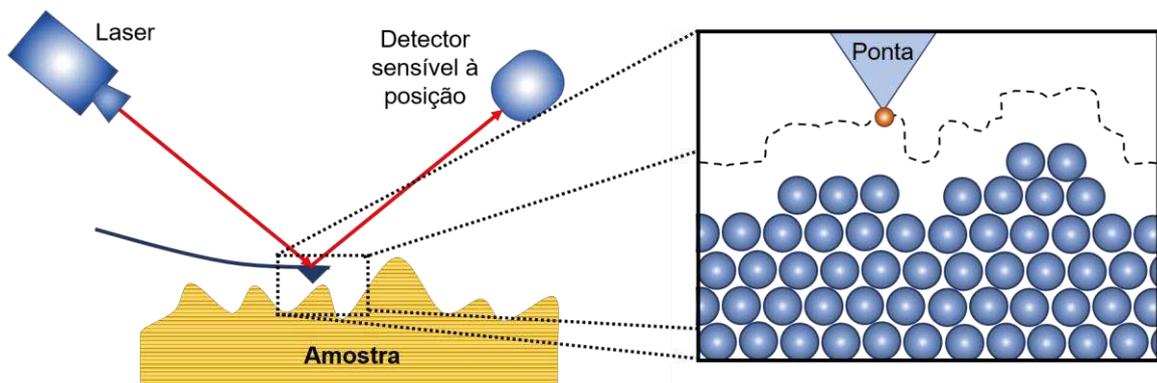


Figura 17: Representação do princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

Adaptado de (CROUCH, 2018).

Os dados coletados pelo detector permitem obter os parâmetros de rugosidade da amostra. Dentre eles, destacam-se os parâmetros  $Ra$ , ou rugosidade média aritmética, que é a média aritmética dos desvios de perfil (valores absolutos de alturas e profundidades) em relação à linha média e o parâmetro  $Rms$ , que é o desvio médio geométrico do perfil de rugosidade em relação à linha média, medido em um comprimento de medição  $L$ . Ambos os parâmetros,  $Ra$  e  $Rms$  estão representados na Figura 18.

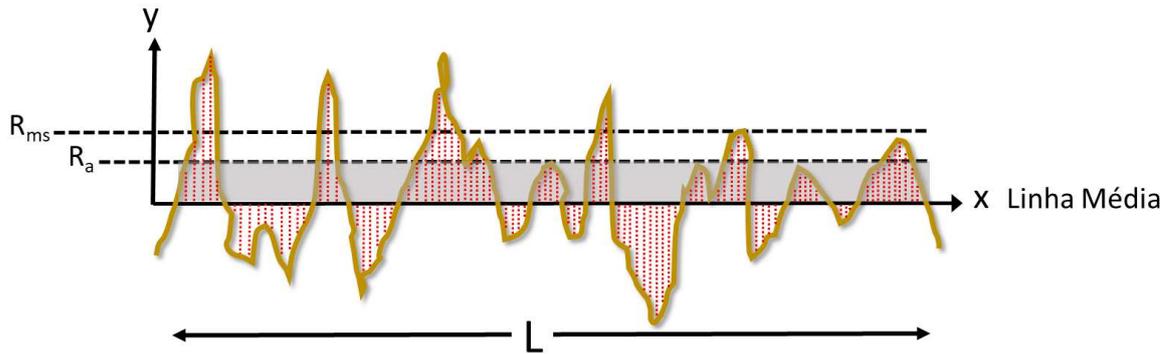


Figura 18: Representação de um perfil de superfície. As linhas tracejadas indicam os valores relativos aos parâmetros de rugosidade  $R_a$  e  $R_{ms}$  (FOLLI, 2020).

O uso apenas do parâmetro  $R_a$  pode não ser suficiente para descrever adequadamente a superfície do filme, pois pode ocultar detalhes particulares da amostra, como picos muito elevados ou vales muito profundos. Assim, é necessária a análise de outros parâmetros, como  $R_z$ , usados em conjunto a fim de fornecer a compreensão mais detalhada das estruturas formadas na superfície dos filmes, como mostrado na Figura 19. O parâmetro  $R_z$  é a distância média entre os cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos, medidos dentro de um comprimento de medição.

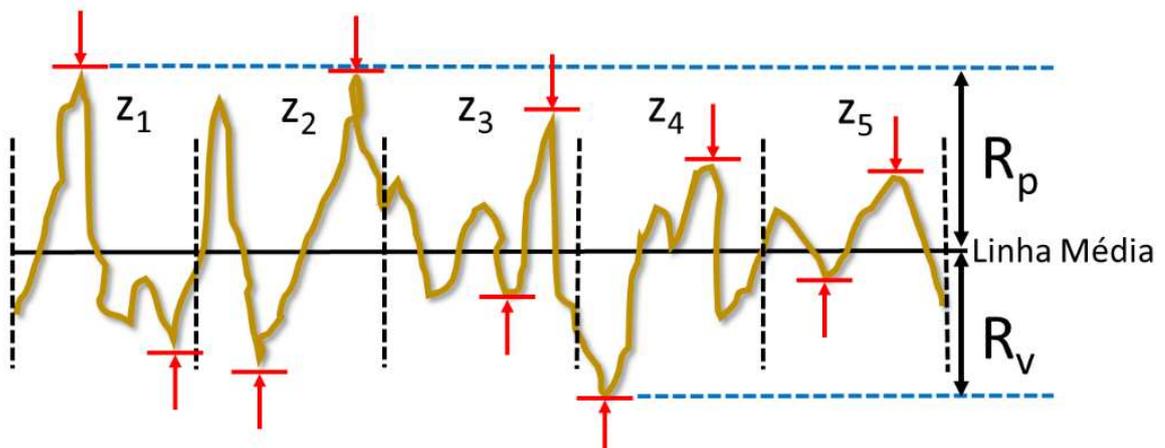


Figura 19: Representação de um perfil de superfície utilizado para obtenção do parâmetro  $R_z$  (FOLLI, 2020).

O equacionamento dos parâmetros  $R_a$ ,  $R_{ms}$  e  $R_z$  estão apresentados nas Equações 7, 8 e 9, respectivamente. A linha média ( $L$ ), citada como referência nos parâmetros de rugosidade, é uma linha que divide os perfis de forma que todas as áreas acima e abaixo dela sejam iguais.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx \quad (7)$$

$$R_{\text{ms}} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx} \quad (8)$$

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 Z_i \quad (9)$$

## 2.8 Nitreto de Gálio

Há mais de três décadas, semicondutores baseados nos nitretos do grupo III-V, que inclui nitreto de gálio, nitreto de alumínio, nitreto de índio e suas ligas, têm sido de grande interesse para aplicações em uma ampla gama de dispositivos, como transistores de efeito de campo de alta frequência, diodos emissores de luz visíveis e ultravioleta, diodos laser (PRABASWARA et al., 2020) e mais recentemente dispositivos biosensores (CHATURVEDI et al., 2021; ZHOU et al., 2021; KACHHAWA et al., 2022).

Filmes de GaN crescidos por *sputtering* sobre substratos com altas incompatibilidades ou sob baixa pressão de nitrogênio tendem a apresentar estrutura do tipo zinco-blenda com simetria cúbica, enquanto aqueles crescidos sob alta pressão de N<sub>2</sub> apresentam estrutura *wurtzita*, com simetria hexagonal, sendo esta a fase mais estável (ZHANG et al., 2007). Durante este trabalho, apenas a fase *wurtzita* do GaN será estudada, portanto, consideraremos apenas as propriedades desta estrutura. A Figura 20 mostra o GaN em sua fase *wurtzita*, com estrutura hexagonal, que possui dois parâmetros de rede, sendo eles *a* e *c*, cujos valores são aproximadamente 5,186 Å e 3,189 Å, respectivamente (LAGERSTEDT; MONEMAR, 1979; LESZCZYNSKI et al., 1996).

As propriedades da superfície, como rugosidade, composição química e ângulo de contato com a água, de sensores químicos baseados em nitretos do grupo III foram investigadas, analisando sua influência sobre o desempenho elétrico do sensor e a biocompatibilidade. Esses nitretos, com estrutura do tipo *wurtzita* são semicondutores quimicamente estáveis, com boas propriedades piezoelétricas, o que os torna adequados para a aplicação em sensores sensíveis para detecção de íons, gases e líquidos (CIMALLA et al., 2007). Além disso, devido à alta

velocidade acústica e alta frequência, além da compatibilidade com microeletrônica e tecnologia CMOS, o GaN apresenta grande potencial de desenvolvimento e otimização na aplicação em dispositivos sensores (FU et al., 2017).

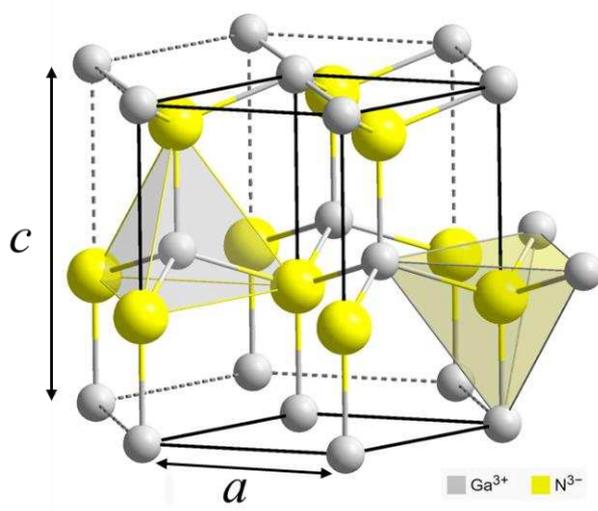


Figura 20: Representação da estrutura *wurtzita* com simetria hexagonal do GaN e os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ .

O GaN é um material grandemente utilizado para aplicações de alta potência, frequência e temperatura, com alto ponto de fusão (maior que  $2500^{\circ}\text{C}$ ) e alta mobilidade eletrônica. Ainda apresenta alta dureza, que evita desgaste, alta velocidade acústica, estabilidade química e térmica (HU et al., 2018). O GaN é um semicondutor de *bandgap* direto que, em sua estrutura *wurtzita*, apresenta energia de *gap* de aproximadamente 3,4 eV (LEVINSHTEIN; RUMYANTSEV; SHUR, 2001).

A morfologia e o tipo dos substratos utilizados no crescimento dos filmes finos configuram um parâmetro importante que influencia nos resultados e na qualidade dos filmes obtidos. Filmes de GaN de alta qualidade são, geralmente, produzidos sobre substratos de safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e SiC (DAVIS et al., 2003; SHINODA; MUTSUKURA, 2016; KE et al., 2019) que são incompatíveis com a atual tecnologia de silício. Assim, o uso de substratos de Si, apesar das diferenças na estrutura, parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica com relação ao GaN, vem sendo utilizado como forma de reduzir os custos do sistema, tendo seu processo otimizado em busca de aumento da compatibilidade com a tecnologia atual (ZHANG et al., 2005). A Figura 21 mostra alguns valores dos parâmetros de rede e coeficiente de expansão

térmica dos nitretos do grupo III-V e alguns substratos típicos, ilustrando essa incompatibilidade existente entre eles.

Outro fator muito importante no crescimento de filmes finos de GaN é a técnica utilizada para a deposição. Estão sendo crescidos nanofios de GaN por epitaxia de feixe molecular assistida a plasma (PAMBE), que é promissora na obtenção de nanofios de GaN livres de defeitos (SONGMUANG et al., 2010). Na epitaxia de GaN por MOVPE, é relatada a influência das diferentes orientações de Si nas propriedades do filme, mostrando que os filmes com maior qualidade são obtidos sobre Si (110), quando se usa uma camada buffer de AlN. Geralmente deposita-se o GaN em substratos de Si (111) devido ao arranjo atômico, que é mais compatível com a estrutura hexagonal de cristais do tipo *wurtzita* (REIHER et al., 2010). No Si (100) o desafio de crescer GaN orientado no eixo *c* é maior, gerando filmes de qualidade inferior (SCHULZE et al., 2007).

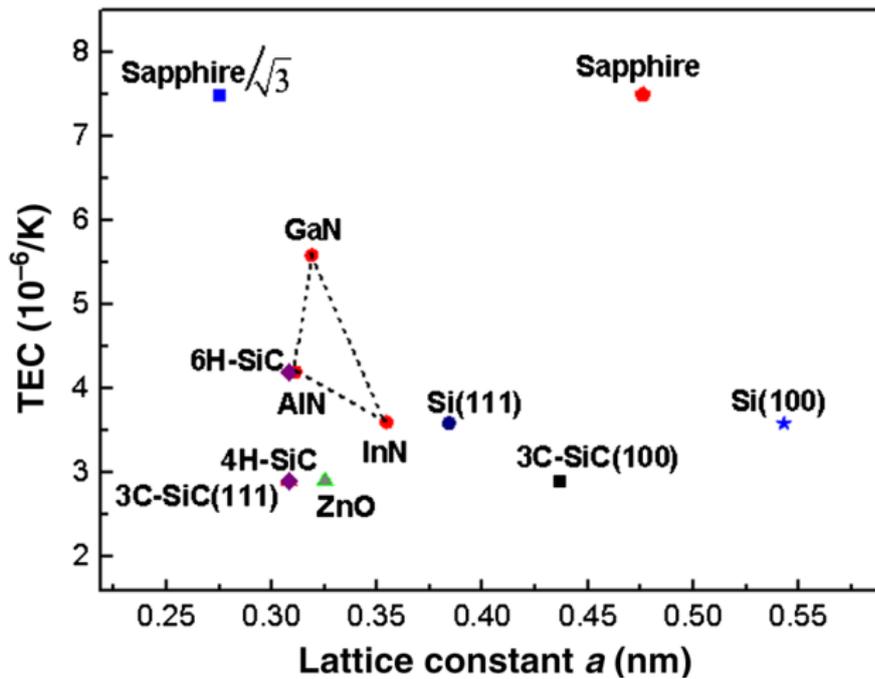


Figura 21: Representação do coeficiente de expansão térmica dos nitretos do grupo III-V e substratos comuns para crescimento desses nitretos, em função de seus parâmetros de rede (ZHANG; LIU, 2014).

No caso deste projeto almeja-se a produção de filmes com alto grau de textura orientacional, mais especificamente aquela na qual o eixo *c* da fase *wurtzita* se encontra disposta perpendicular à superfície do substrato, ou seja, no qual os planos (0002) estão dispostos preferencialmente paralelos à superfície do substrato. Esta textura é de crucial importância para

diversas aplicações que buscam filmes de maior qualidade, pois se trata da orientação encontrada no GaN monocristalino.

A orientação (0002) é conhecidamente obtida em filmes crescidos por *sputtering* quando temos uma atmosfera rica em N<sub>2</sub> e não há influência direta do substrato, quando usa-se altas pressões e baixas temperaturas no substrato (LEITE, 2011). Porém, as condições de baixa pressão aliadas a uma temperatura de substrato de aproximadamente 400 °C, indicam uma clara e significativa influência do substrato nas características estruturais dos filmes produzidos (SCHIABER et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2022). É possível a obtenção dessa orientação no nitreto de gálio na maior parte dos substratos comumente usados (KUKUSHKIN et al., 2008).

### 2.8.1 Filmes de GaN sobre silício

O crescimento heteroepitaxial de GaN sobre Si é desafiador devido a diversos fatores, dentre eles a reatividade do Si com elementos dos grupos III e V, possibilitando a formação, por exemplo, de uma liga de Ga – Si; deslocamentos, rachaduras e defeitos causados pelas diferenças no coeficiente de expansão térmica, que é maior para nitretos em comparação ao silício e pela incompatibilidade de rede entre o Si e o GaN. Uma maneira de reduzir esses deslocamentos é crescer cristaltos de grande diâmetro (DADGAR et al., 2007), porém o mais comum a ser feito para evitar esses problemas é a implementação de uma camada *buffer*, frequentemente de AlN ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WANG et al., 1998). As propriedades e formas de crescimento desses materiais para serem implementados como camada *buffer* para o crescimento de GaN vem sendo grandemente estudadas, buscando melhorar a qualidade do filme. O uso dessas camadas intermediárias permite o crescimento de filmes de GaN de alta qualidade ou até filmes epitaxiais (XIANG et al., 2011; SEMOND, 2015; WANG et al., 2016).

O crescimento de filmes finos de GaN sobre substrato de silício, ao invés dos substratos mais comuns de safira e sílica, é uma alternativa de baixo custo quando comparada à SiC, conveniente devido à boa condutividade térmica, em comparação a safira, e de especial interesse nas aplicações em dispositivos optoeletrônicos (WANG et al., 2016). Contudo, já foi mostrado que a partir de alvo líquido de gálio é possível crescer filmes epitaxiais de GaN com alta qualidade sobre Si (111) (JUNAID et al., 2015).

O substrato de Si (111) é o mais relatado quando se visa o crescimento epitaxial de GaN sobre Si. O crescimento sobre substratos de Si com outras orientações, como o Si (100) é mais difícil, porém o mais desejável se levarmos em conta a integração com sistemas eletrônicos. Devido a simetria quádrupla da superfície do Si (100), em comparação ao Si (111), que possui

simetria tripla, o crescimento mais adequado do GaN se dá sobre a segunda superfície (Si (111)). Já o Si (110), que possui simetria dupla, pode ser mais adequado em comparação ao Si (111), gerando menores valores de FWHM do que amostras idênticas crescidas em Si (111), o que pode levar a um material com maior grau de texturização e orientação preferencial (REIHER et al., 2010). Já é relatado na literatura a possibilidade de se crescer GaN monocristalino em superfícies com simetria quádrupla, porém os filmes resultam em superfícies bastante rugosas (DADGAR et al., 2007).

O substrato de Si (111) é a orientação mais favorável, segundo a literatura, para o crescimento de nitretos com a estrutura *wurtzita*, apesar de possuir incompatibilidade de rede de 17 % com o GaN e 19% com o AlN (DADGAR et al., 2007). A deposição da camada de GaN diretamente sobre Si pode gerar altas densidades de deslocamentos e defeitos de cristal, devido a diferenças de constantes de rede entre a camada crescida e o substrato, além de que a diferença nos coeficientes de expansão térmica, de ~56%, pode levar a deformação por tração durante o resfriamento, principalmente em amostras crescidas a alta temperatura. Esses defeitos frequentemente dificultam a aplicação do material, corrompendo as características do dispositivo (BALMER et al., 2004; JIMBO et al., 2005; ZHAO; ZHAO, 2018).

Em termos de indústria, o Si (100) é o mais propício por já ser conhecido e grandemente usado na área de eletrônica, permitindo uma possível integração de dispositivos GaN com a já consolidada eletrônica baseada em Si. Os valores de incompatibilidade para o AlN são menores em relação ao Si (111), porém a qualidade é inferior (DADGAR et al., 2007).

Em relação ao Si (110), ainda existem poucos estudos que investigam o crescimento de GaN. Esta orientação de substrato possui uma baixa incompatibilidade de rede com o AlN orientado no eixo *c*, tornando os resultados em termos de qualidade do filme de GaN comparáveis ou até melhores do que filmes crescidos sobre Si (111). A melhor qualidade do filme em Si (110) leva ainda a um menor estresse induzido pelo crescimento (DADGAR et al., 2007; REIHER et al., 2010).

Na literatura, encontram-se trabalhos onde filmes de GaN e AlN foram crescidos em substratos de Si (111) e Si (100), sob alta temperatura (1000 °C), usando uma camada *buffer* de AlN. Os filmes apresentaram melhor qualidade cristalina quando a camada *buffer* é depositada à alta temperatura. Verificou-se que o substrato de Si (111) teve papel importante na alta qualidade dos filmes depositados (GONG; YEH; WANG, 2003).

Segundo outro estudo sobre GaN em substratos de Si (111) e Si (100), onde foi investigada a microestrutura e propriedades ópticas dos filmes crescidos pela técnica de deposição de laser pulsado (PLD) de alta temperatura (1000 °C), o GaN sob Si (111) apresenta

melhor estrutura cristalina e propriedades ópticas em relação ao Si (100) devido a menor incompatibilidade das orientações do substrato de Si (111) e do filme GaN (WANG; JIANG, 2016).

### 2.8.2 Filmes de GaN sobre vidro

Devido ao tamanho reduzido dos substratos de safira comumente usados para o crescimento de GaN, cresceu a busca pelo desenvolvimento de GaN crescido sobre silício, que permite aumentar significativamente a superfície de crescimento. A fim de se estender ainda mais essa superfície, vem sendo estudadas maneiras de se crescer GaN sobre substratos de vidro, que são disponíveis comercialmente em tamanho cerca de cem vezes maior do que os maiores substratos de silício disponíveis (CHOI et al., 2011).

As técnicas de deposição para o crescimento de GaN sobre substratos amorfos ainda estão em constante desenvolvimento. Já é relatado o crescimento de filmes de 300 nm de espessura, crescido à 300 °C por *sputtering* DC pulsado, usando uma camada *buffer* de ZnO. Os filmes exibiram crescimento colunar ao longo do eixo *c* e quando crescidos com potência de 75 W apresentaram grãos de cerca de 24 nm (LIU; CHANG; CHEN, 2019).

O uso de *sputtering* RF para deposição em vidro já foi relatado (HUQ; GARZA; GARCIA-PEREZ, 2016; SIMANULLANG et al., 2019). Apesar disso, encontram-se grandes dificuldades de se obter filmes com a mesma qualidade do que aqueles crescidos sobre outros substratos, como silício, nas mesmas condições. Apesar disso, filme orientados no eixo *c* foram obtidos sobre vidro em temperaturas de 300 °C, 400 °C e 500 °C (SATO; KUROSAKI; SATO, 1998).

Em se tratando de substratos de vidro, a temperatura de crescimento deve ser levada em consideração devido à temperatura de fusão do mesmo, para evitar o derretimento, o que torna necessário o uso de técnicas de crescimento de baixa temperatura, ou técnicas que se utilizem do aprimoramento da energia envolvida no processo, como o *sputtering*.

### 2.8.3 Filmes de GaN por *sputtering* reativo

A síntese de filmes de GaN via *sputtering* reativo consiste na interação entre os átomos de gálio do alvo com os íons do gás reativo nitrogênio que é inserido na câmara de processos (SMITH, 1995). Quando lidamos diretamente com uma deposição reativa devemos levar em conta, de maneira muito cuidadosa, o fluxo de gás reativo inserido na mistura gasosa presente

na câmara de processos durante o período de crescimento dos filmes. Esse dado é de suma importância e tem relação direta com as características finais dos filmes obtidos (STEGEMANN, 2017). No entanto, além de reagir com átomos recém depositados na superfície do substrato, os átomos de gás reativo, no caso o  $N_2$ , reagem também com átomos da superfície do alvo, o que modifica suas propriedades e, portanto, pode alterar de forma significativa o seu rendimento de *sputtering*.

Na literatura encontram-se trabalhos envolvendo a produção de filmes finos de nitretos do grupo III-V, como AlN, utilizando a técnica de pulverização catódica. Sabe-se que o crescimento de uma camada *buffer* de AlN é desejável a fim de se crescer filmes de GaN epitaxiais sobre o substrato de silício, devido à incompatibilidade existente com relação às constantes de rede, coeficiente de expansão térmica e características químicas. Estudos realizados sobre a deposição de AlN sobre diferentes substratos de Si por *sputtering* reativo em diferentes potências, mostram que a largura a meia altura obtida por difração de raios-X do pico de AlN (0002) crescido em substratos de Si (111) é menor em comparação aos filmes crescidos sob Si (100). Nos substratos de Si (100), a grande incompatibilidade de rede entre AlN (0001) e Si (100) é a principal contribuição para a deformação nos filmes. Para substratos de Si (111), a deformação aumenta com a potência, verificando assim que a orientação dos substratos de Si pode influenciar a deformação nos filmes depositados (ZHANG et al., 2005).

De acordo com pesquisa sobre os efeitos da temperatura e orientação do substrato em filmes finos de GaN crescidos por *sputtering* reativo, os filmes policristalinos, que foram crescidos em temperaturas de 500 a 1000 °C apresentaram dependência da textura de orientação e morfologia da superfície com a orientação do substrato (SCHIABER et al., 2013).

Segundo resultados anteriores já publicados, estudos realizados no mesmo sistema que será utilizado neste trabalho, investigaram a influência da pressão de trabalho e da potência de radiofrequência aplicada ao alvo em filmes finos de GaN crescidos à temperatura de 400 °C. Constatou-se que a injeção do gás inerte (argônio), quando direcionada ao alvo de gálio evita o envenenamento do alvo mesmo usando uma atmosfera rica em  $N_2$ , além de permitir a deposição dos filmes em pressões mais baixas (3 mTorr). Os filmes apresentaram dependência com a pressão de trabalho, onde filmes crescidos em 3 mTorr apresentaram textura e orientação preferencial de crescimento no eixo *c*, enquanto pressões mais altas, acima de 5 mTorr, geraram filmes com maior parte amorfa. Em relação a potência RF, o aumento da potência acarreta a diminuição da textura no eixo *c* e do *bandgap*. Esse estudo demonstrou que a condição ideal para o crescimento de GaN em substratos de Si (100) à 400 °C é com a pressão de trabalho de 3 mTorr e potência RF de 60 W (FOLLI, 2020; OLIVEIRA et al., 2022).

### 3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos para limpeza dos substratos, as partes do sistema de deposição, os procedimentos para crescimento dos filmes finos de GaN, os parâmetros utilizados para deposição e as técnicas de caracterização empregadas para avaliação dos filmes produzidos.

#### 3.1 Preparação de substratos

Como já abordado, o correto armazenamento, manuseio e limpeza dos substratos é de fundamental importância no crescimento de filmes finos. A limpeza dos substratos antes da deposição é necessária para remover impurezas que podem ser prejudiciais ao filme, acarretando em irregularidades na superfície dos filmes, contaminações que podem ser propagadas no filme ou ainda descascamento ou falta de adesão do filme com o substrato (DHERE, N. G; ALVES, 1986; SMITH, 1995). As rotinas de limpeza buscam, assim, remover impurezas comumente presentes em substratos, vindas do contato humano e armazenamento inadequado, como gordura ou poeira (DHERE, N. G; ALVES, 1986).

Os substratos de silício foram adquiridos em *wafers*, de 100 mm de diâmetro. Para este trabalho, foram usados discos de Si produzidos pela Wafer World Inc., com diferentes orientações e diferentes especificações, sendo elas: Si (100) com uma face polida, espessura de ~500  $\mu\text{m}$  e resistividade de 10 - 20  $\Omega\cdot\text{cm}$ ; Si (100) com as duas faces polidas, espessura de ~400  $\mu\text{m}$  e resistividade de 0,01 - 0,02  $\Omega\cdot\text{cm}$ ; Si (110) com as duas faces polidas, espessura de ~300  $\mu\text{m}$  e resistividade de 1 - 20  $\Omega\cdot\text{cm}$ ; e Si (111) com uma face polida, espessura de ~400  $\mu\text{m}$  e resistividade de 1 - 1000  $\Omega\cdot\text{cm}$ . Os substratos de vidro foram adquiridos no formato de lâminas de microscopia, de dimensões ~26 x 76 mm e espessura de cerca de 1,2 mm, produzidos pela Perfecta.

O processo de preparação dos substratos consiste primeiramente no corte e em procedimentos para remover contaminações presentes na superfície do substrato, como óxidos e gordura. Os discos de silício foram clivados na forma de quadrados de lado 13 mm e identificados através de letras quanto à sua orientação. As lâminas de vidro foram cortadas com as mesmas dimensões, devido ao tamanho do porta-amostras projetado para o sistema. Mais detalhes sobre a identificação dos substratos e dimensões do porta-amostras serão apresentados na seção 3.2.

A seguir, serão apresentados os procedimentos de limpeza para os substratos de silício e vidro, que foram realizados no Laboratório de Ozônio do LPP-ITA, o qual conta com equipamentos e estrutura compatível aos processos, como capela para o manuseio das soluções e vidraria e utensílios dedicados à essa finalidade.

### **3.1.1 Silício**

A rotina de limpeza adotada foi adaptada do procedimento padrão RCA (RCA, 1970), e tem por objetivo extrair impurezas microscópicas, como resíduos de gordura gerados a partir do manuseio e clivagem dos substratos, além de remover a camada de óxido formada na superfície do material devido a reações com o ar atmosférico. Todos os utensílios, vidrarias e pinças utilizadas para a limpeza foram previamente limpas.

A primeira etapa da limpeza consiste em friccionar os substratos individualmente, com o auxílio de uma esponja, utilizando Extran e lavar os substratos em água deionizada corrente, a fim de retirar partículas de poeira e resíduos de gordura. Em seguida, os substratos foram acomodados em um béquer de vidro, e submersos em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ( $H_2SO_4 + H_2O_2$ ), na proporção de 4:1, respectivamente, e mantidos nessa solução por 10 minutos. Após esse tempo determinado, os substratos, no suporte, foram lavados em água deionizada corrente, a fim de remover possíveis resíduos da solução.

A próxima etapa da limpeza foi realizada com o intuito de remover a camada de óxido na superfície do substrato, através de uma solução de ácido fluorídrico (HF) 20 %. Nessa etapa, o suporte para substratos foi transferido para um béquer plástico e submerso na solução por 10 minutos ou até que fossem obtidos substratos sem um aspecto molhado ao serem retirados da solução. Por fim, os substratos foram novamente enxaguados em água deionizada e acomodados em um béquer de vidro, onde foram mantidos submersos em álcool isopropílico até o momento de serem utilizados para o processo de deposição.

### **3.1.2 Vidro**

O procedimento de limpeza adotado se iniciou com a etapa de enxágue de cada um dos substratos, individualmente, com detergente em água deionizada corrente. Em seguida, os substratos foram dispostos em um suporte e levados a quatro banhos ultrassônicos, com duração de 10 minutos cada. No primeiro banho, o suporte foi submerso em uma solução de água deionizada e Extran, depois em um béquer com álcool etílico, na sequência submerso em

acetona e por fim, em álcool isopropílico. Após cada um dos banhos ultrassônicos, os substratos foram enxaguados em água deionizada corrente. Os substratos foram transferidos para um béquer de vidro e mantidos submersos em álcool isopropílico até serem devidamente usados.

### 3.2 Deposição dos filmes

Após a limpeza, os substratos foram mantidos armazenados submersos em álcool isopropílico, em uma sala limpa, onde está localizado o reator utilizado para as deposições. A partir deste momento, todo o processo de manipulação dos substratos foi realizado utilizando máscara, luvas e pinças higienizadas, a fim de reduzir a possibilidade de contaminação dos substratos.

Para a devida utilização e deposição, os substratos foram secos utilizando ar comprimido seco e colocados em um disco porta substratos de 100 mm de diâmetro, com orifícios de 10 mm de diâmetro, com a borda rebaixada, projetado para acomodar seis substratos de maneira equidistante em relação ao centro da peça, possibilitando o crescimento simultâneo nos diferentes substratos, além de garantir uma deposição uniforme em todos os substratos. A Figura 22 ilustra a disposição dos substratos no disco porta-amostras, além das dimensões envolvidas, incluindo o esperado para o filme depositado.

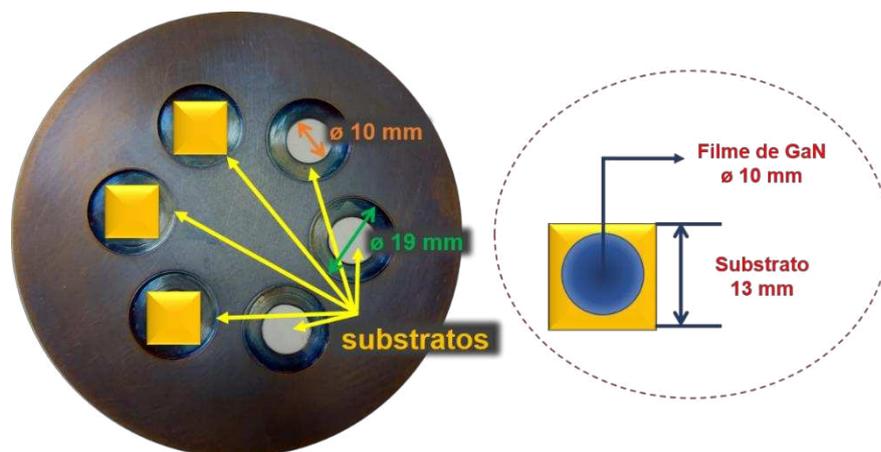


Figura 22: Foto do porta-amostras e disposição dos substratos, com as dimensões dos orifícios e da borda rebaixada. No detalhe, representação do substrato e área depositada, com as devidas dimensões.

O sistema de deposição, bem como cada uma de suas partes e particularidades, além dos parâmetros de deposição serão apresentados a seguir.

### 3.2.1 Sistema de deposição

O conjunto do reator de *magnetron sputtering* utilizado para deposição dos filmes finos de nitreto de gálio, situado nas dependências do LPP-ITA, pode ser visto nas fotos da Figura 23. O sistema conta com uma câmara de ultra-alto-vácuo (*b*), de formato esférico, com cerca de 50 litros (padrão esférico da Kurt J. Lesker, comercialmente disponível em <https://www.lesker.com/>), construída em aço inox, com flanges de vedação de alto vácuo do tipo *conflat*, que utilizam anel de cobre para vedação.

No flange superior da câmara foi acoplado o porta-substratos (*a*), construído pela VST – Israel (P/N 71658), que permite estabelecer rotinas de aquecimento até 600 °C (calibrado com pirômetro óptico para discos de silício) através de lâmpadas IR, além de ajuste em “z” com variação de 100 mm, que possibilita diferentes distâncias entre substrato e alvo, e rotação do substrato (1 a 40 rpm), que minimiza problemas relacionados a falta de homogeneidade dos filmes produzidos.

Na parte de trás do reator está instalado o sistema de vácuo. No flange traseiro foi acoplado uma válvula do tipo gaveta, denominada válvula *gate* 1 (*o*) e a bomba turbomolecular (*n*), modelo nEXT 300D, da marca Edwards, com velocidade de bombeamento de 300 L/s, capaz de atingir pressão de fundo na ordem de  $10^{-7}$  Torr em temperatura ambiente. Na lateral do reator está instalado o controlador da bomba turbomolecular (*d*), que agrupa informações referentes ao sistema de vácuo do reator, como pressão da câmara e status da bomba turbo. A bomba mecânica (*m*), modelo RV12, também da marca Edwards, com velocidade de bombeamento de cerca de 5 L/s, capaz de alcançar pressão da ordem de 2 mTorr, encontra-se separada do restante do conjunto em um suporte adicional, minimizando assim efeitos relacionados à sua vibração. No flange lateral, foi instalada uma segunda válvula *gate* (*c*), que facilita o acesso ao interior da câmara de processo, para realizar procedimentos de limpeza ou manutenção das partes internas do reator, bem como para futura instalação de uma pré-câmara.

Na parte superior direita encontra-se o painel de controle elétrico geral (*l*), que contém chaves para ligar as diversas partes do sistema, além de um botão de emergência, para segurança; à esquerda estão localizados os controladores de rotação e aquecimento do porta-substratos (*e*) e, abaixo, o sistema baseado em Arduino, de proteção contra falhas na circulação da água refrigerada e interrupção de energia e o controle do sistema pneumático (*f*).

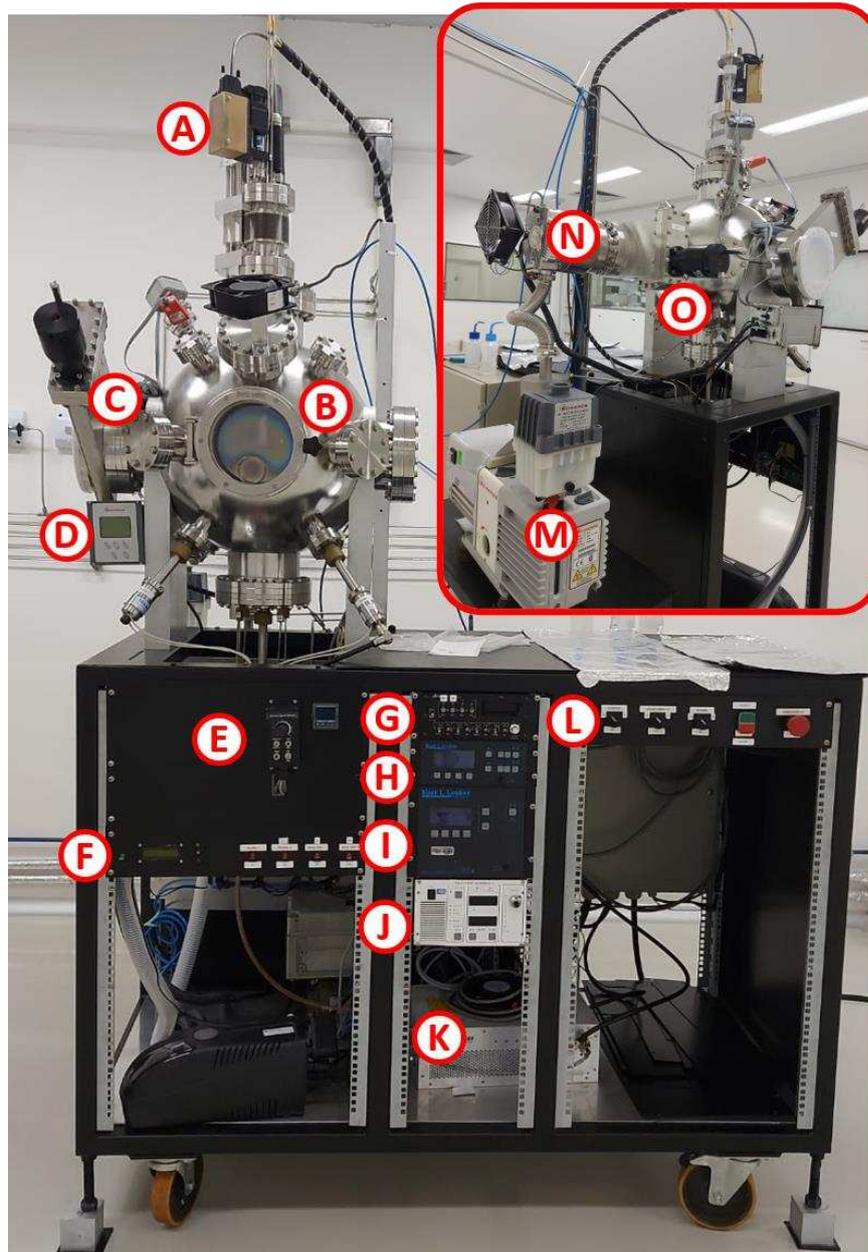


Figura 23: Imagens do sistema de deposição. No destaque, parte traseira do sistema. Detalhes:

- a) porta-substratos rotativo com aquecedor; b) câmara de processos; c) válvula *gate* 2; d) controlador para monitoramento da pressão da câmara e controle da bomba turbomolecular; e) controlador da rotação e aquecimento do porta-substratos; f) sistema de segurança contra falta de circulação de água e queda de energia, baseado em Arduino e sistema elétrico das partes pneumáticas do reator (*shutter* e válvulas dos gases); g) medidor de fluxo dos gases; h) controlador do casador de impedância; i) fonte RF; j) fonte DC; k) casador de impedância; l) painel de controle elétrico geral; m) bomba mecânica; n) bomba turbomolecular; o) válvula *gate* 1.

As partes do sistema pneumático, que comporta as válvulas de admissão dos gases e de acionamento dos obturadores dos alvos de alumínio e índio estão instaladas na parte interna do *rack*. Na parte central do *rack*, encontra-se o medidor de fluxo dos gases (*g*) ou fluxímetro, com quatro canais de leitura (modelo MKS tipo 247), que controla com precisão as cabeças de fluxo de massa MKS individuais de cada gás. Além disso, na parte central do conjunto, estão instalados o conjunto da fonte de radiofrequência para excitação do catodo *magnetron* do alvo de gálio, que inclui a fonte RF (*i*), modelo R601 de 600 W, produzida pela Kurt J. Lesker, um casador de impedância (*k*) e o controlador do casador de impedância (*h*) e a fonte DC (*j*), (1000 W, modelo GS10/800 - SN G17 16662S10 - ADL Power) para excitação dos alvos de uma polegada de In e Al.

O interior da câmara de processos pode ser observado na Figura 24. O gálio, por apresentar temperatura de fusão de 29 °C, permanece líquido durante a maior parte do tempo devido ao calor irradiado pelo porta-substratos e pelo próprio plasma, portanto o cadinho (5), um *magnetron* HV circular Torous® de 4 polegadas de diâmetro (P/N TM4AS10PXF), foi adaptado, com fundo cônico para acomodar cerca de 210 g de gálio (99,999% Ga, Process Materials Inc.). Os porta-alvos para abrigar os alvos de uma polegada de diâmetro de Al e In possuem obturador pneumático (7, 8) e serão empregados para o crescimento de filmes com dopagem ou ligas, sistema que permite o crescimento de estruturas multicamadas. Na parte superior do interior da câmara, fica o aquecedor do porta-substratos (1), o disco do porta-substratos que comporta as amostras inseridas no reator (3) e, para proteção das lâmpadas do aquecedor, foi instalado um cinto de proteção (2).

No flange inferior da câmara, foi feita a passagem dos tubos de ar comprimido que alimentam os obturadores e dos tubos de passagem do gás N<sub>2</sub> (6). A fim de diminuir a formação da camada de nitreto no alvo de gálio, a injeção dos gases é feita separadamente e direcionada. O gás argônio é inserido na câmara através de um anel de injeção em torno do alvo de gálio (4) e o nitrogênio é injetado através de um tubo voltado ao porta-substratos, de modo a estar mais próximo dos substratos do que do alvo.

Alguns componentes do sistema necessitam de refrigeração para garantir um bom funcionamento, que é realizada a partir de um circuito onde a água passa em paralelo pelos três *magnetrons*, pelo aquecedor de substratos e pelo casador de impedância. Além disso, são utilizadas ventoinhas para refrigerar a janela principal de vidro da câmara, a bomba turbomolecular e ventilar o casador de impedância.

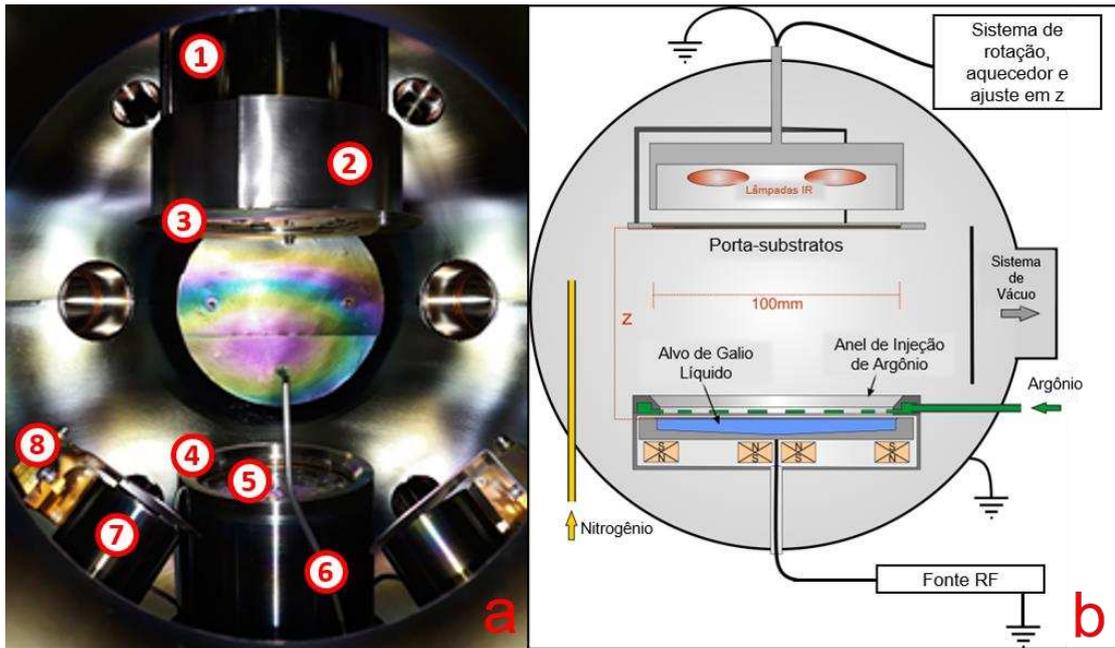


Figura 24: Representação do interior da câmara de processos. a) Foto do interior da câmara de processo. Detalhes: 1) aquecedor do porta-substratos; 2) cinto de proteção das lâmpadas do aquecedor; 3) disco porta amostras; 4) anel de injeção de gás Ar; 5) cadinho do gálio; 6) tubo de admissão de gás  $N_2$ ; 7) porta-alvo de Al; 8) obturador pneumático dos alvos de 2 polegadas (alvos de Al e In). b) esquema ilustrativo da câmara, indicando a injeção dos gases e distância variável  $z$  entre e o porta-substratos e o alvo.

### 3.2.2 Parâmetros de deposição

A fim de facilitar a identificação das amostras e das condições de deposição das mesmas, será adotado uma nomenclatura para todas as amostras, como apresentada na Figura 25. Todas as amostras serão nomeadas com o prefixo GAN, seguida da indicação do substrato, que será “A” para o Si (100), “B” para o Si (100) com as duas faces polidas, “C” para o Si (110), “D” para o Si (111) e “V” para o substrato de vidro. Em seguida, foi empregada uma sequência de 3 números, que podem ser 250, 400 ou 550, indicando a temperatura de crescimento em graus Célsius. Por fim, após o ponto, temos mais uma sequência de 3 números, 090, 125 ou 160, que representam a distância entre o alvo de gálio e o porta-substratos em milímetros. Com o ajuste em “ $z$ ” do porta-substratos na posição 100 mm, é alcançada a distância alvo-substrato mínima de 90 mm. A distância máxima possível nesse sistema é de 160 mm, sendo então também crescidas amostras à uma distância média entre alvo e substrato, de 125 mm.

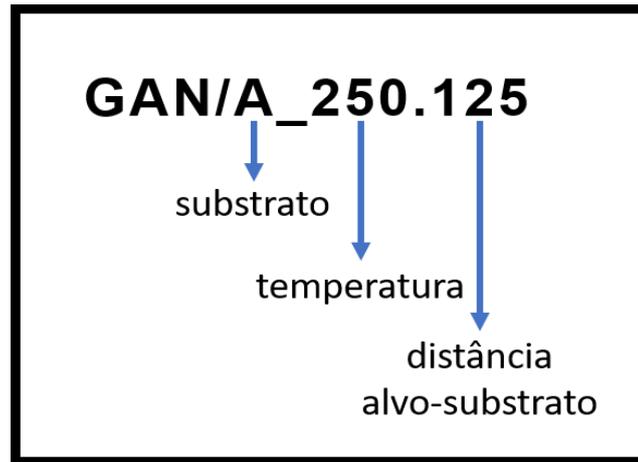


Figura 25: Esquema ilustrativo para melhor entendimento da nomenclatura adotada para as amostras.

Para a deposição dos filmes finos de GaN, foram seguidas uma série de etapas e procedimentos pré-estabelecidos, para possibilitar uma posterior comparação entre as amostras. Primeiramente, os substratos armazenados em álcool isopropílico foram manuseados usando pinças e luvas devidamente limpas. Os substratos foram secos com ar comprimido e colocados no disco porta amostras.

O procedimento de deposição iniciou-se com a colocação do disco porta amostras dentro da câmara de processos, com seis substratos, um de cada tipo (A, B, C, D e V), sendo que em cada deposição era duplicado um desses tipos de substrato a fim de verificar a igualdade entre as amostras. Em seguida, era iniciado o processo de vácuo no sistema, com o auxílio das bombas mecânica e turbomolecular, até alcançar um nível de vácuo da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  Torr e enfim o sistema de aquecimento do porta-substratos era ligado.

Todas as amostras, com exceção das crescidas na maior temperatura ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ), foram aquecidas e mantidas à uma temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  acima de sua temperatura de deposição ( $T_D$ ), por 30 minutos, a fim de ser feita uma limpeza térmica na superfície dos substratos e das paredes do reator, liberando gases que podem estar presentes no interior da câmara, como vapor d'água, devido à abertura para troca de amostras. A temperatura foi, então, abaixada até  $T_D$  e mantida por cerca de 30 minutos a fim de se atingir um equilíbrio térmico no sistema. As amostras crescidas à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  tiveram pequenas alterações no procedimento de aquecimento, sendo aquecidas primeiramente à  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  até atingirmos uma pressão de cerca de  $5 \text{ } \mu\text{Torr}$ . Em seguida, a temperatura foi elevada até cerca de  $570 \text{ }^\circ\text{C}$ , e mantida em torno de 20 minutos, antes de ser abaixada até  $T_D$  ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Essa alteração no procedimento se deu devido às limitações físicas

do sistema, buscando não sujeitar o aquecedor a trabalhar em seu extremo, visto que o limite máximo de aquecimento do porta-substratos é 600 °C. Foi estabelecida uma pressão de fundo pré-deposição máxima de 5  $\mu$ Torr, para garantir que as condições de crescimento sejam semelhantes em todas as amostras.

Após o procedimento de aquecimento ser finalizado, a distância “z” do porta-substratos e, através da válvula *gate* 1, a pressão de deposição são ajustados nas condições de crescimento. Enfim o crescimento dos filmes é iniciado, por meio da descarga RF no alvo de gálio. O processo de deposição teve duração de 120 minutos para todas as amostras, tendo os parâmetros de deposição monitorados, garantindo que fossem mantidos os mesmos durante todo o processo.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros de deposição que foram alterados entre as amostras crescidas. A letra “X” na nomenclatura das amostras refere-se a todos os tipos de substrato, devido a que cada combinação de parâmetros possui amostras com os 5 diferentes tipos de substratos, resultando assim em 45 amostras, com 9 diferentes combinações de parâmetros de crescimento. Demais parâmetros, importantes para o entendimento da dinâmica de crescimento dos filmes, foram definidos em consequência à experimentos e caracterizações prévias realizados no mesmo sistema de deposição (FOLLI, 2020; OLIVEIRA et al., 2022), que determinaram alguns parâmetros otimizados, com melhores resultados no que diz respeito às características pretendidas nos filmes.

Tabela 1: Parâmetros variados entre deposições

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Distância alvo-substrato (mm)</b>
<b>GAN/X_250.090</b>	250	90
<b>GAN/X_250.125</b>	250	125
<b>GAN/X_250.160</b>	250	160
<b>GAN/X_400.090</b>	400	90
<b>GAN/X_400.125</b>	400	125
<b>GAN/X_400.160</b>	400	160
<b>GAN/X_550.090</b>	550	90
<b>GAN/X_550.125</b>	550	125
<b>GAN/X_550.160</b>	550	160

Assim, para a deposição dos filmes deste trabalho foram fixadas a pressão de trabalho, em 3 mTorr (limite inferior do sistema que permite que o plasma se mantenha estável), o fluxo dos gases em 7 sccm para o gás argônio e 14 sccm para o gás nitrogênio e a potência RF, em 60 W. A fim de evitar falsos comportamentos, influenciados pelo efeito de memória do sistema, as amostras foram crescidas fora de uma ordem ou sequência lógica. A tensão  $V_{bias}$  aferida durante os processos de deposição foi de cerca de 125 V.

A importância dos parâmetros variados (temperatura e distância alvo-substrato) foi mostrada na seção de Fundamentação deste trabalho, destacando a influência dos mesmos sobre o regime de vácuo, energias envolvidas no processo, zonas estruturais dos filmes, dentre outras propriedades. Neste sentido, a variação desses parâmetros aliada ao uso de baixa pressão de deposição se torna importante para que seja explorada a disputa energética entre a temperatura do substrato e a energia cinética com que os precursores chegam ao substrato.

### 3.3 Caracterização das amostras

Depois de crescidas sobre as diferentes condições apresentadas anteriormente, as amostras tiveram suas características analisadas através de técnicas de caracterização de materiais adequadas para a avaliação das propriedades do filme. A seguir, serão apresentadas em detalhes as técnicas de perfilometria mecânica, difração de raios-X, espectrometria de espalhamento Raman, espectroscopia UV-Visível e microscopia de força atômica.

Esta caracterização permite mapear as configurações e intervalo de condições de deposição que tendem a ser mais propícias para o crescimento de filmes de GaN. Além disso, essas análises visam investigar os efeitos dos parâmetros variados, tipo de substrato, temperatura e distância alvo-substrato, em um limite de baixa pressão pouco explorado, procurando expandir o conhecimento sobre a técnica e, em especial, o crescimento de GaN pela técnica de *sputtering*.

As medidas de perfilometria mecânica para aquisição da espessura foram realizadas nas amostras crescidas sobre substrato tipo A, visto que é esperado que esse valor seja semelhante para as amostras crescidas em todos os diferentes substratos. As medidas de DRX foram realizadas em todas as amostras, sob os cinco diferentes substratos. As medidas de espalhamento Raman, utilizando laser verde, foram realizadas somente nas amostras crescidas sobre o vidro, devido ao fato de o Si ter um sinal Raman muito forte no laser verde. As medidas de transmitância no UV-Vis foram realizadas nas amostras crescidas em vidro. Por fim, as

medidas de AFM foram feitas apenas em amostras que foram selecionadas com base nos resultados obtidos pelas outras técnicas de caracterização.

A Figura 26 sintetiza as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, com os substratos nos quais cada técnica foi aplicada, bem como os resultados obtidos a partir de cada caracterização.

DRX	Raman	UV-Vis	AFM	Perfilometria
todos os substratos	substratos de vidro	substratos de vidro	substratos de Si (100) e vidro	substratos de Si (100)
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Difratogramas</li> <li>■ FWHM</li> <li>■ Relação entre intensidades</li> <li>■ Deslocamento de pico</li> <li>■ Parâmetros de rede</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Posição dos modos vibracionais</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Espectros de transmitância</li> <li>■ Espessura</li> <li>■ Energia de <i>gap</i></li> <li>■ Índice de refração</li> <li>■ Coeficiente de absorção</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Rugosidade superficial</li> <li>■ Tamanho de grão</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Espessura</li> </ul>

Figura 26: Esquema representativo das técnicas de caracterização aplicadas, os substratos usados em cada técnica e os resultados obtidos.

### 3.3.1 Medidas de perfilometria mecânica

A técnica de perfilometria mecânica foi utilizada neste trabalho a fim de investigar a espessura dos filmes finos de GaN. O perfilômetro utilizado é da marca KLA-Tencor modelo P-7, disponível no Laboratório de Caracterização de Materiais (LabMat), do LPP-ITA. O equipamento utiliza o *software* Profiler 8.0 para aquisição dos dados.

As medidas de espessura baseiam-se em uma varredura da superfície da amostra através de uma ponteira de alta sensibilidade. O resultado dessa varredura gera um gráfico do perfil da superfície varrida pela ponteira do equipamento, onde o eixo *x* do gráfico é a linha percorrida pela ponteira e o eixo *y* a altura de cada ponto. Para se medir a espessura do filme, a ponteira é colocada para percorrer a amostra na região de interface entre o substrato e o filme, em uma medida conhecida como degrau, como ilustrada na Figura 27. A diferença de altura entre essas duas regiões fornece, assim, a espessura do filme crescido.

Os parâmetros utilizados no equipamento para as medidas de perfilometria foram: *Scan Speed* de 20  $\mu\text{m/s}$ ; *Sampling Rate* de 500 Hz e *Range/Resolution* de 13  $\mu\text{m}/0,0078 \text{ \AA}$ . Todas as

medidas de degrau foram feitas em 3 regiões diferentes da amostra, a fim de certificar a homogeneidade dos filmes, gerando um valor médio e uma barra de erro.



Figura 27: Esquema representativo da medida de degrau de um filme fino pela técnica de perfilometria mecânica.

### 3.3.2 Medidas de difração de raios-X

Para as análises da estrutura cristalina, as medidas de DRX foram realizadas no difratômetro PANalytical Empyrean, usando alvo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$  1.5418Å), presente no LabMat do LPP-ITA. As medidas foram realizadas em todas as amostras, sobre os cinco diferentes substratos, variando a faixa de varredura para os diferentes substratos, devido à disposição dos picos de silício esperados para cada orientação de substrato, buscando regiões fora desses picos que normalmente são muito intensos e podem dificultar a visualização dos picos do GaN. Assim, para os substratos do tipo A e B o ângulo  $2\theta$  foi medido de  $30^\circ$  até  $65^\circ$ ; o substrato tipo C foi medido entre os ângulos  $30^\circ$  e  $45^\circ$  e o substrato D entre  $30^\circ$  e  $55^\circ$ , já o substrato de vidro foi medido em uma região mais extensa, entre  $25^\circ$  e  $90^\circ$ .

Os picos principais, referentes aos planos (0002) e  $(10\bar{1}1)$  foram ajustados a fim de se obter os valores de largura a meia altura, posição e intensidade de cada pico. Os dados apresentados possuem barras de erro, que foram determinadas a partir dos ajustes das curvas de difração feitos no *software* Origin. A partir destes dados, foram determinados o deslocamento do pico e a relação de intensidades entre os picos, obtida a partir da divisão do valor da intensidade desse pico pela soma das intensidades dos dois picos, como apresentado na Equação 10.

$$Rel. Int. = \frac{I_{(0002)}}{I_{(0002)} + I_{(10\bar{1}1)}} \times 100 \quad (10)$$

Para a determinação do tamanho de cristalito, foi aplicada a Equação 6, onde a constante  $C$  adotada foi 0,9 como uma aproximação do cristalito à forma esférica. Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  de uma célula hexagonal foram calculados através da Equação 11, onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller referentes a família de planos cristalográficos do cristal.

$$d_{hkl} = \left[ \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (11)$$

Outro dado obtido a partir do difratograma é a deformação na rede cristalina. A largura produzida por deformações ou tensões pode ser estimada através da Equação 12, onde  $b$  é o alargamento do pico que, desprezando qualquer alargamento de pico proveniente do equipamento, corresponde ao valor de FWHM,  $C$  é uma constante adotada como valendo 4 e  $\epsilon$  é a deformação.

$$b = C \epsilon \tan \theta \quad (12)$$

### 3.3.3 Medidas de espectroscopia Raman

Semicondutores baseados em nitreto são adequados para análises por espalhamento Raman devido a ter uma mistura de ligações covalente e iônicas em sua ligação química, além de possuírem robustez e resistência à irradiação a laser. A Figura 28 mostra o esquema dos diferentes modos vibracionais do GaN com estrutura tipo *wurtzita* e a Tabela 2 apresenta os respectivos deslocamentos Raman. Os modos vibracionais  $A_1$  e  $B_1$  apresentam deslocamentos ao longo do eixo  $c$ , enquanto  $E_1$  e  $E_2$  apresentam deslocamentos perpendiculares ao eixo  $c$ . Os modos  $A_1$  e  $E_1$  são ativos tanto no Raman como no infravermelho, enquanto os dois modos  $E_2$  são ativos somente no Raman. Já os modos  $B_1$  não são observados em ambos devido à ausência de momento dipolo (HARIMA, 2002).

Buscando analisar as propriedades microestruturais e vibracionais dos filmes produzidos, a técnica de espectroscopia Raman foi empregada através de um equipamento modelo Evolution fabricado pela Horiba, disponível no LabMat do LPP-ITA. O equipamento utiliza um laser de estado sólido de Nd:YAG de 2 dobras de 532 nm, grade de difração de 600 ranhuras/mm e objetiva de 100x. As medidas das amostras crescidas sobre vidro foram realizadas em um range de 50 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando a potência do laser em 100 %

(aproximadamente 60 mW), com 5 acumulações de 120 segundos. A aquisição de dados se deu pelo *software* Spectrum 10 do próprio equipamento.

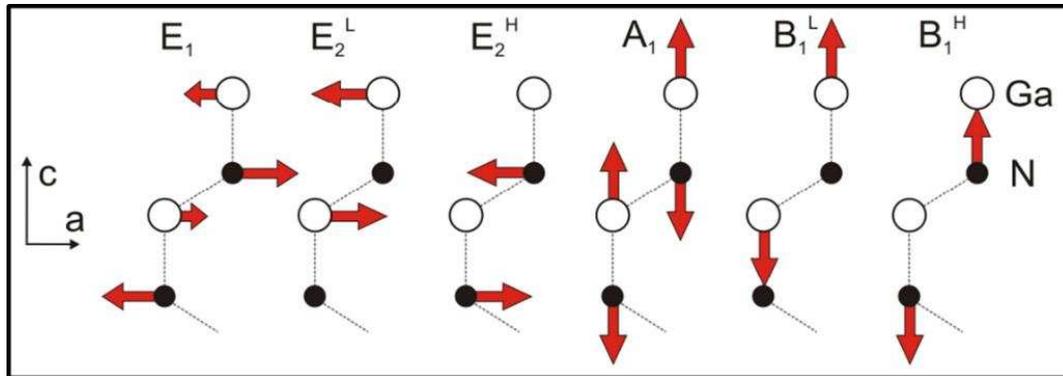


Figura 28: Esquema representativo dos diferentes modos vibracionais do GaN (HARIMA, 2002).

Tabela 2: Modos vibracionais do GaN hexagonal e seus valores de deslocamento Raman (HARIMA, 2002)

Modos vibracionais	Deslocamento Raman (cm <sup>-1</sup> )
$E_2^L$	144
$E_1$	560
$E_2^H$	568
$A_1^{LO}$	734

Os espectros Raman obtidos tiveram suas curvas referentes aos modos vibracionais  $E_2^H$  e  $A_1^{LO}$  ajustadas e seus valores de largura a meia altura e posição determinados a fim de identificar tensões na rede cristalina.

### 3.3.4 Medidas de espectroscopia no ultravioleta visível

Para as análises das propriedades ópticas dos filmes de GaN, as medidas de transmitância no UV-Vis foram feitas utilizando um equipamento da Thermo Scientific, modelo Evolution 200 Series, com uma lâmpada de mercúrio, disponível no LabMat do LPP-ITA. As medidas foram realizadas em todas as amostras crescidas sobre vidro, na faixa de comprimento de onda de 1100 a 190 nm, que corresponde a faixa de energia de ~1,1 a 6,5 eV.

Esta técnica de caracterização permitiu a determinação de parâmetros como espessura, índice de refração e coeficiente de absorção, utilizando-se de métodos existentes na literatura.

Nas medidas é possível observar as diferentes regiões de um espectro de transmitância, que estão destacadas na Figura 29 e são próximas às encontradas nos filmes obtidos neste trabalho. A região de absorção é compreendida na faixa de  $\lambda$  menor que 350 nm e determina o coeficiente de absorção. A região onde o filme é transparente, em comprimentos de onda maiores que 500 nm, temos as franjas de interferência, que permitem determinar o índice de refração do material e a espessura. A região intermediária, que fica entre 350 nm e 500 nm é a região da qual é obtido o valor de energia de *gap*, a partir dos valores de índice de refração e do coeficiente de absorção.

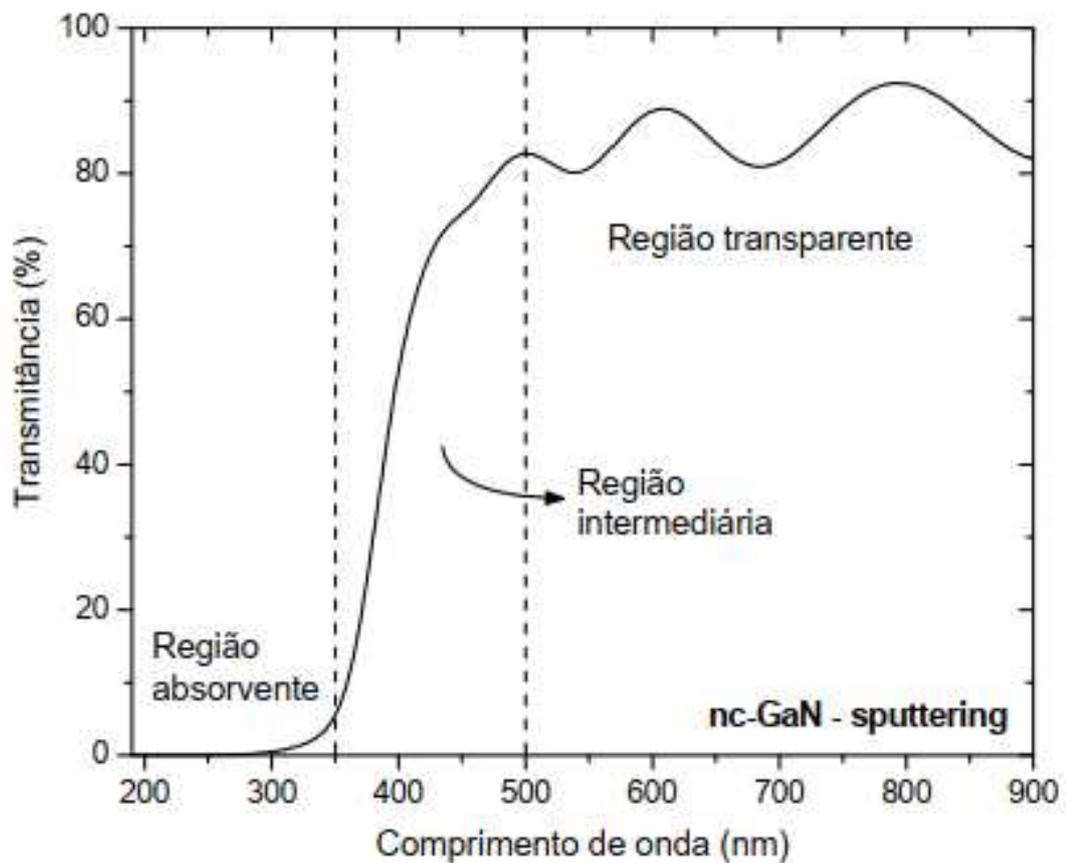


Figura 29: Espectro de transmitância de um filme de GaN crescido por *sputtering*. As linhas tracejadas demarcam as regiões de absorção, região intermediária e região transparente do filme (LEITE, 2007).

Para o cálculo dos parâmetros ópticos e espessura dos filmes finos de GaN, a partir das medidas de transmitância existem métodos já bastante consolidados na literatura, que utilizam

o índice de refração do substrato e os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência dos espectros para determinar a espessura óptica do filme, ou seja, o produto entre  $n.h$ . Para a determinação destes parâmetros ( $n$  e  $h$ ) é utilizado uma rotina computacional, onde o índice de refração é calculado nos mínimos de interferência e interpolado para outros valores de energia. Já a espessura é calculada utilizando os valores de  $n$  e as distâncias entre os máximos e mínimos de interferência. Neste trabalho, será utilizada a técnica de Cisneros, aplicada através de rotinas computacionais para o cálculo do índice de refração, espessura e coeficiente de absorção a partir de medidas de transmitância (CISNEROS, 2001).

A borda de absorção de um material semiconductor fornece dados sobre a estrutura eletrônica na proximidade das bandas de valência e condução. A energia de *gap* também é determinada a partir da borda de absorção. Os valores do coeficiente de absorção foram calculados de duas maneiras distintas e sobrepostos a fim de formar um único gráfico. A parte de menor energia, com pontos mais espaçados, foi calculada utilizando os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência do espectro. A parte de maior energia foi calculada diretamente do espectro de transmitância.

O valor da energia de *gap* em semicondutores é identificado pelo ponto onde ocorre um aumento abrupto da absorção óptica devido as transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução. Em materiais policristalinos esse ponto não acontece de maneira tão abrupta devido à presença de imperfeições e defeitos no material. Assim, a energia de *gap* pode ser determinada por alguns métodos. Neste trabalho, o *gap* óptico foi estabelecido como a energia em que o coeficiente de absorção atinge o valor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , denominada  $E_{04}$ .

### 3.3.5 Medidas de microscopia de força atômica

Para as medidas de rugosidade e raio dos grãos a partir da microscopia de força atômica foi utilizado um microscópio AFM modelo SPM 9500J3 fabricado pela empresa Shimadzu, pertencente ao LPP-ITA. As imagens de AFM foram adquiridas utilizando pontas de  $\text{Ni}_3\text{Si}_4$ , em modo de contato intermitente. Com o auxílio do *software* Shimadzu SPM Offline version 2.40, foram obtidos os valores de  $R_a$ ,  $R_{ms}$  e  $R_z$  de cada uma das amostras.

As características das superfícies dos filmes finos foram avaliadas a partir de análises por AFM, que foram realizadas nas amostras GAN/A\_250.090, GAN/V\_250.090, GAN/A\_250.160, GAN/V\_250.160, GAN/A\_550.090, GAN/V\_550.090, GAN/A\_550.160 e GAN/V\_550.160. Essas amostras foram selecionadas com base nos resultados das demais

técnicas de caracterização, além de buscar observar o comportamento das propriedades superficiais em condições extremas de crescimento. Devido as diferenças das superfícies dos substratos de Si e vidro, optou-se por realizar as medidas em ambos os substratos, substrato A e V, respectivamente.

Buscando maior confiança nos resultados, foram feitas medidas em áreas maiores,  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , com o intuito de verificar a homogeneidade dos filmes. Estas imagens com maior área de varredura permitiram averiguar a homogeneidade dos filmes, que apresentaram superfícies lisas, formadas por partículas homogeneamente distribuídas e densamente empacotadas. Os parâmetros de rugosidade foram medidos nas imagens com área de varredura de  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  e em subáreas de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ , totalizando cinco medidas por amostra. Os dados foram então submetidos ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk, com intervalo de confiança de 95%, e as médias, comparados por análise de variância de um critério, usando o teste de Tukey e  $p=0,05$ .

### **3.4 Análise estatística**

Os resultados das caracterizações foram analisados por técnicas estatísticas, a fim de identificar o quão significativo é a mudança de cada parâmetro de deposição em determinada propriedade dos filmes. Um teste de análise de variância ou ANOVA aplicado em conjunto com um teste de comparações múltiplas, como o Teste de Tukey é uma forma de determinar se os resultados obtidos são ou não significativos para determinada pesquisa (LEE; LEE, 2018).

O teste de Tukey foi utilizado na análise estatística dos resultados de largura a meia altura, obtidos por DRX, que são significativos no entendimento da textura e qualidade das amostras, assim como dos resultados de rugosidade e tamanho de grão obtidos pela técnica de AFM, a fim de verificar a diferença entre as amostras e possíveis influências do substrato, da temperatura ou da distância. Esses parâmetros foram escolhidos para serem analisados mais profundamente visto que são parâmetros de grande importância se levarmos em conta a aplicação em dispositivos SAW. Esse teste usa uma análise par a par para determinar se há ou não uma diferença entre a média de todos os pares possíveis (LEE; LEE, 2018).

### 3.4.1 Design de experimentos

O design de experimentos é uma ferramenta de coleta e análise de dados que consiste em um método sistemático da estatística aplicada, que aborda planejamento, condução, análise e interpretação de experimentos, para analisar a relação entre variáveis de entrada ou variáveis independentes, denominadas condições, e variáveis de saída ou variáveis dependentes, denominadas respostas. Em se tratando de experimentos, o DOE estabelece quais condições ou mudanças nessas condições tem efeito sobre a resposta, além de possibilitar conhecer se há efeito nos resultados causado pela interação entre as variáveis de entrada. Assim, o DOE é utilizado para modelar o comportamento de uma resposta em função de condições estabelecidas, com o intuito de otimizar a resposta e determinar condições estatisticamente ótimas, auxiliando no planejamento de experimentos, além de permitir estabelecer os limites do equipamento e do processo.

O DOE contribui com o conhecimento de causa e efeito, permitindo que diversos fatores sejam experimentados e avaliados simultaneamente, ocasionando no entendimento do efeito combinado das condições de entrada. O projeto DOE deve ser executado sempre levando em conta a região experimental potencial visada nos experimentos, além de, muitas vezes, limites impostos pelo sistema experimental a ser utilizado.

Para a execução do DOE deste trabalho de dissertação, foi utilizado o *software* Statistica®, que é um programa gerenciador de análise estatística, com um conjunto de ferramentas para esse fim, que podem ser aplicadas em diversas áreas (OGLIARI; PACHECO, 2011). A fim de expor os resultados da análise estatística, serão apresentados os gráficos de Pareto, que indicam o efeito padronizado dos parâmetros do processo (temperatura e distância) sobre a largura a meia altura do pico (0002).

## 4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das caracterizações apresentadas na seção 3.3. Os dados estão mostrados em função das propriedades estudadas.

### 4.1 Regime de vácuo

A partir dos parâmetros de deposição, foi possível determinar o regime de vácuo de cada uma das condições de deposição. Para isso, a partir das equações 2 e 3 é possível determinar o caminho livre médio das amostras. Para este trabalho, adotamos o número de Avogadro  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  e a constante universal dos gases  $R = 8,31 \text{ NmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ . A aproximação da temperatura do gás foi adotada como sendo a temperatura ambiente, o que é uma aproximação de primeira ordem, podendo o gás ter uma temperatura real maior que a temperatura ambiente, visto que o sistema está sendo aquecido. Além disso, o diâmetro da molécula foi adotado como sendo  $a = 0,3 \text{ nm}$ , que se trata de uma molécula típica, a 1 Pa e 25 °C (SMITH, 1995). Como todas as amostras foram crescidas à mesma pressão e adotando uma mesma temperatura (30 °C) como a temperatura do gás, o livre caminho médio obtido é de 26,2 mm.

Usando esses dados e correlacionando com a distância alvo-substrato, é possível obter o número de Knudsen (Equação 4). Os valores de  $Kn$  obtidos foram de 0,29, 0,21 e 0,16 para as amostras crescidas em 90 mm, 125 mm e 160 mm, respectivamente. A partir destes valores podemos perceber que todas as amostras foram obtidas com o sistema em regime de transição, porém é possível notar que maiores valores para  $Kn$  foram obtidos em menor distância. Além disso, devemos lembrar que a variação do  $Kn$  com a temperatura foi adotada sem a real medição da temperatura do gás entre o alvo e o substrato. Por simplicidade, foi tomada a temperatura de 30 °C como sendo a temperatura do gás, porém esta aproximação pode ser falha, principalmente porque o sistema está sendo aquecido durante o processo de deposição.

### 4.2 Espessura dos filmes

Usando a técnica de perfilometria mecânica foi possível medir a espessura e calcular a taxa de deposição ( $dh/dt$ ) de cada uma das amostras. As medidas de perfilometria mecânica foram feitas nos filmes crescidos no substrato A, porém espera-se que as amostras crescidas

sobre os demais substratos apresentem os mesmos valores, visto que o sistema de deposição foi projetado de maneira a permitir o crescimento simultâneo e homogêneo em seis substratos, devido à rotação no porta-substratos. Além disso, na seção 4.5 será demonstrada a semelhança nos valores de espessura mesmo em diferentes substratos, através dos valores de espessura das amostras crescidas em vidro a partir dos espectros de transmitância. A taxa de deposição das amostras crescidas sobre substrato A, em função da distância alvo-substrato está apresentada de forma gráfica na Figura 30 e os valores obtidos para espessura e taxa de deposição estão mostrados na Tabela 3.

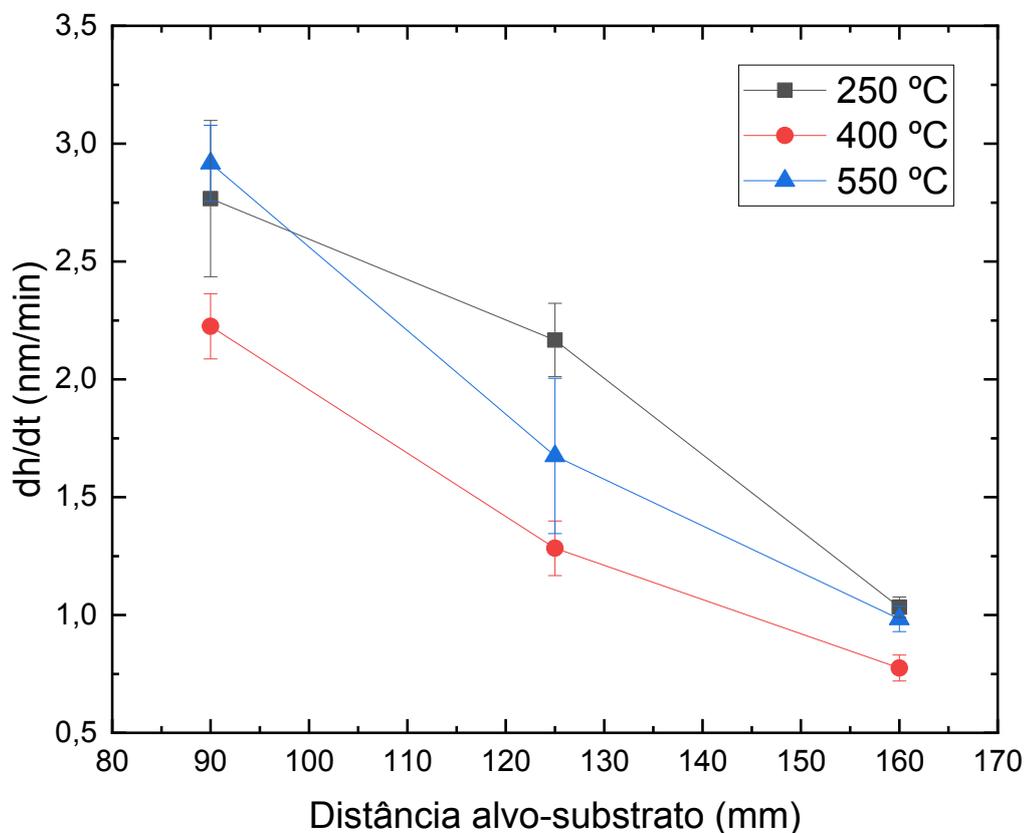


Figura 30: Valores de taxa de deposição das amostras crescidas sobre Si tipo A, em função da temperatura e distância alvo substrato.

A partir desses dados obtidos pela perfilometria, podemos ver um comportamento da taxa de deposição em relação ao aumento da distância alvo-substrato, onde em distâncias maiores, a taxa de deposição diminui. Assim, as amostras GAN/A\_250.090 e GAN/A\_550.090 apresentaram as maiores taxas de deposição, com filmes com espessura de mais de 300 nm. Com relação ao aumento de temperatura, as diferenças na espessura das amostras não são significativas.

Tabela 3: Espessura e taxa de deposição das amostras obtida por perfilometria mecânica

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (nm)</b>	<b>Taxa de deposição (nm/min)</b>
GAN/A_250.090	332 ± 40	2,77 ± 0,33
GAN/A_250.125	260 ± 19	2,17 ± 0,16
GAN/A_250.160	124 ± 5	1,03 ± 0,04
GAN/A_400.090	267 ± 17	2,22 ± 0,14
GAN/A_400.125	154 ± 14	1,28 ± 0,12
GAN/A_400.160	93 ± 7	0,77 ± 0,05
GAN/A_550.090	350 ± 19	2,92 ± 0,16
GAN/A_550.125	171 ± 40	1,67 ± 0,33
GAN/A_550.160	118 ± 6	0,98 ± 0,05

### 4.3 Propriedades estruturais

A técnica de difração de raios-X permitiu uma análise das propriedades estruturais dos filmes obtidos. A Figura 31 apresenta o difratograma da amostra GAN/X\_550.090 como exemplo da varredura realizada para cada substrato, com as devidas regiões medidas para cada tipo de substrato, como mostrado na seção 3.3.2. As linhas tracejadas na imagem indicam as posições esperadas dos principais picos de difração, indicando o respectivo plano da estrutura *wurtzita* do GaN e as setas indicam picos referentes ao silício. Apesar das medidas serem realizadas nessas faixas mais amplas, a região de maior importância para o estudo do GaN está compreendida em ângulos mais baixos, portanto a partir deste ponto os difratogramas serão apresentados com o intervalo de  $2\theta$  entre 33 e 41 °, por isso, poderão apresentar formatos de pico distorcidos (mais largos e achatados). Além disso, os picos obtidos fora dessa região são pouco intensos e não aparecem em todos os difratogramas, o que os torna menos importantes para as análises realizadas.

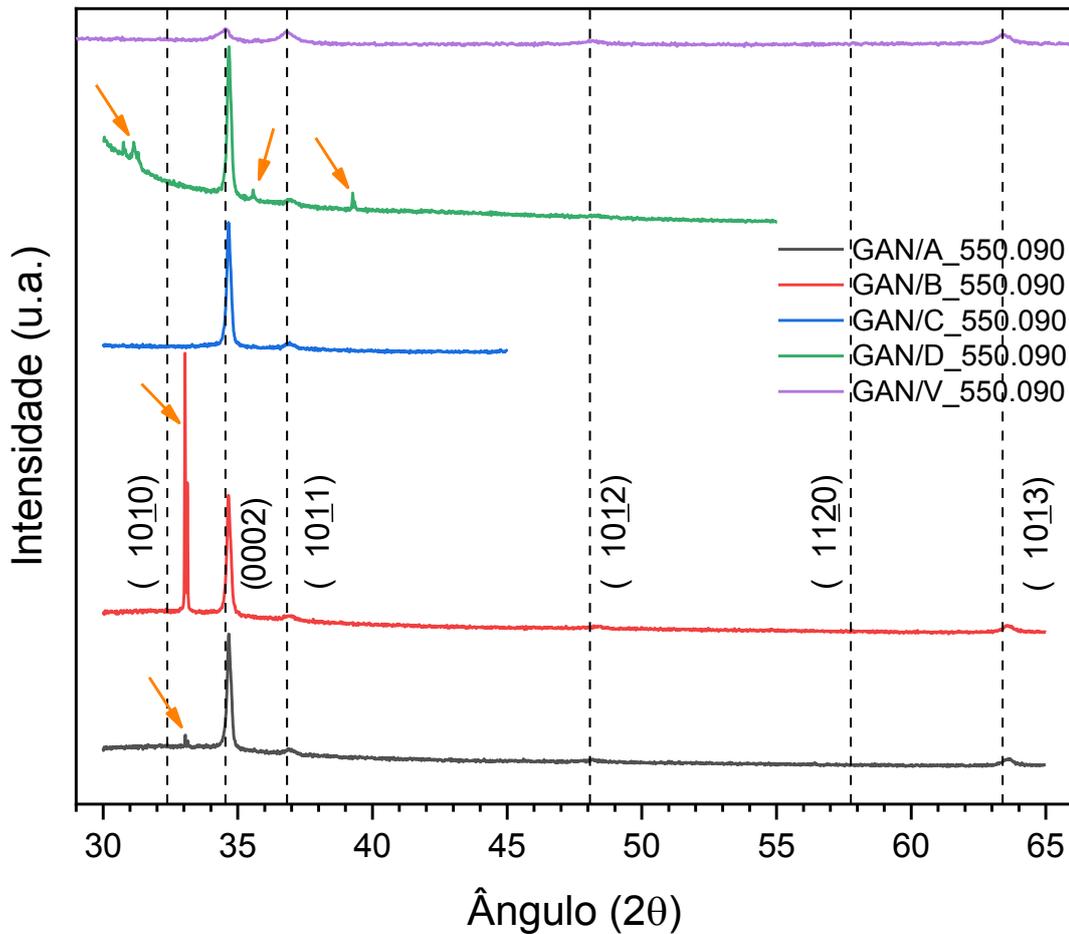


Figura 31: Difratoograma ilustrando todo o espectro varrido durante a realização das medidas para cada tipo de substrato. As setas indicam os picos provindos dos substratos de Si. As linhas tracejadas verticais apontam a posição esperada dos principais picos de difração do GaN com estrutura *wurtzita*.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de todas as amostras, na faixa  $2\theta$  de 33 a 41 °, sob diferentes condições de crescimento e crescidas sobre os 5 diferentes substratos. A partir dessa figura, pode-se notar que condições como alta temperatura favorecem o crescimento do GaN preferencialmente orientado na direção do eixo  $c$ , observada quando o pico (0002) é preponderante no difratograma. As amostras crescidas sobre menor temperatura tem picos menos definidos, em especial quando crescidas à maiores distâncias. As amostras crescidas à 400 °C apresentam picos melhores definidos em comparação às crescidas em 250 °C, além de apresentarem, visualmente, diferenças entre os tipos de substratos, com os substratos dos tipos C e D mostrando picos mais intensos. As amostras crescidas em maior temperatura (550 °C) apresentam os picos mais intensos e bem definidos para as amostras, especialmente quando crescidas em menores distâncias.

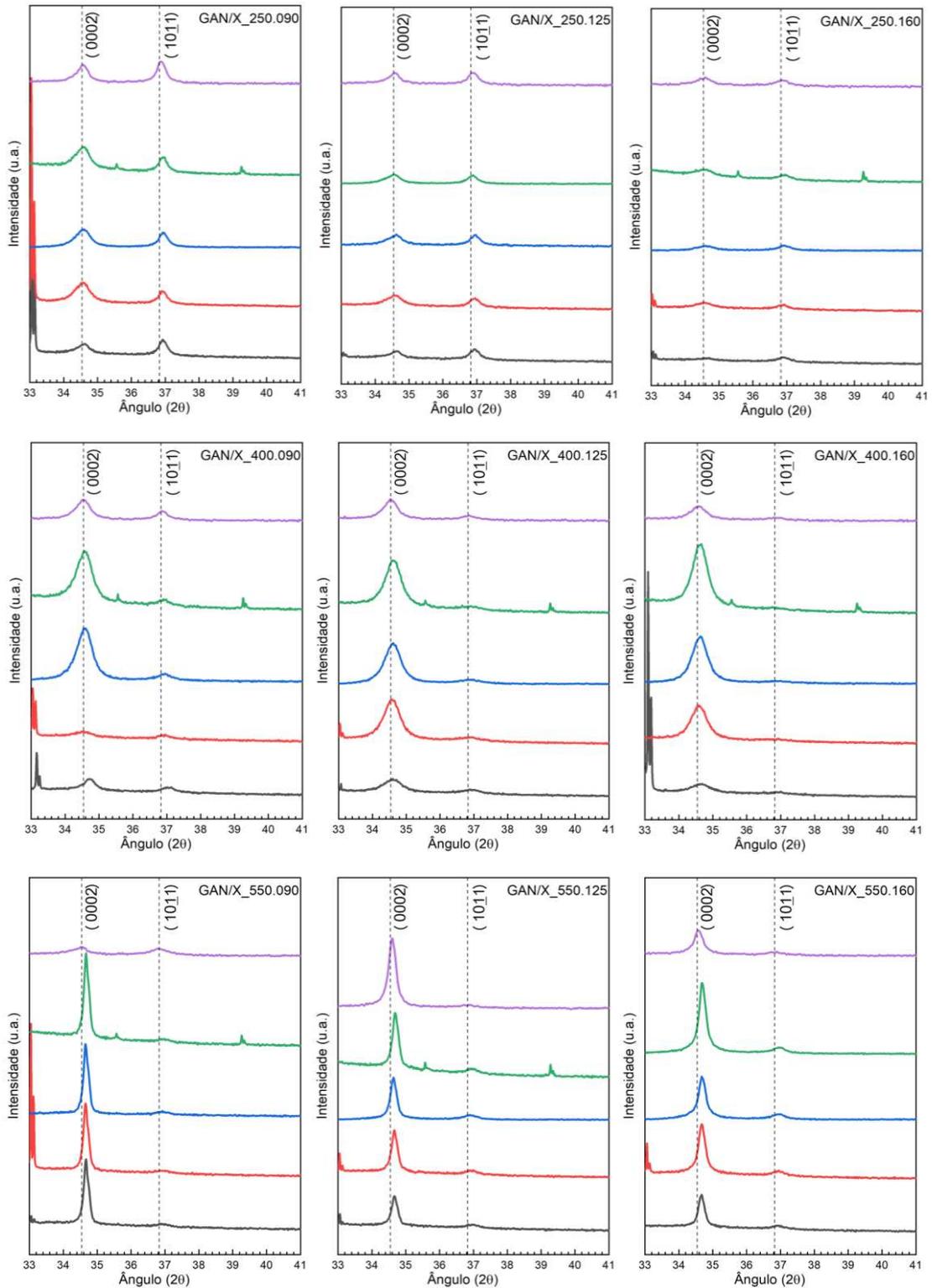


Figura 32: Difratograma de todas as amostras crescidas sob diferentes condições e diferentes substratos. As linhas tracejadas indicam os valores esperados para os picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1).

As cores indicam o tipo de substrato. Em preto: substrato A; vermelho: substrato B; azul: substrato C; verde: substrato D e; roxo: substrato V.

Além disso, é possível notar nos difratogramas que em mesma temperatura, uma menor distância levou a picos mais intensos. Isso se dá porque nessas amostras crescidas a menores distâncias a espessura é maior, o que faz com que a contagem de intensidade dos planos do GaN seja maior, visto que o DRX é uma técnica de análise estrutural e quanto mais material ou mais espesso o filme, temos um maior número de camadas e espera-se então uma maior intensidade no difratograma. No decorrer desta seção, os difratogramas serão analisados com mais detalhes buscando quantificar e identificar possíveis influências da temperatura e distância alvo-substrato nas propriedades dos filmes.

A partir dos difratogramas (Figura 32), foram obtidos os valores de largura a meia altura dos filmes, que são importantes para o cálculo de outras propriedades dos filmes. A Figura 33 mostra graficamente os valores de FWHM dos principais picos de difração observados nas amostras, ou seja, os referentes aos planos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1), em função do aumento da temperatura do substrato. Antes de analisar a Figura 33, no entanto, é importante levar em consideração as intensidades observadas dos picos na Figura 32, de forma a entender que a precisão e a exatidão dos valores obtidos estão fortemente atrelados à relação sinal ruído de cada pico. Desta forma, as informações obtidas do pico (10 $\bar{1}$ 1) são em geral muito menos precisas e com alto grau de incerteza devido a baixa intensidade deste pico na grande maioria das amostras.

Na Figura 33-*a/b*, temos os valores de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) para as amostras crescidas a distância de 90 mm do alvo. Como pode ser observado, as amostras crescidas nas temperaturas mais baixas (250 °C e 400 °C) apresentam valores de FWHM para o pico (0002) maiores, se comparadas as amostras crescidas em 550 °C, com exceção da amostra de vidro, que quando crescida à 400 °C e 550 °C apresentou FWHM estatisticamente igual e maior do que em 250 °C. As amostras crescidas em 550 °C nos demais substratos apresentaram valores iguais, considerando a barra de erro desses valores. Em relação aos valores obtidos para o pico (10 $\bar{1}$ 1) temos menores valores para as amostras crescidas à 250 °C, que são estatisticamente os mesmos para todos os substratos, levando em consideração a barra de erro. Para temperaturas maiores, a largura a meia altura é maior e com maiores desvios, o que está relacionado à menor definição desse pico e conseqüente dificuldade em se obter valores mais diretos.

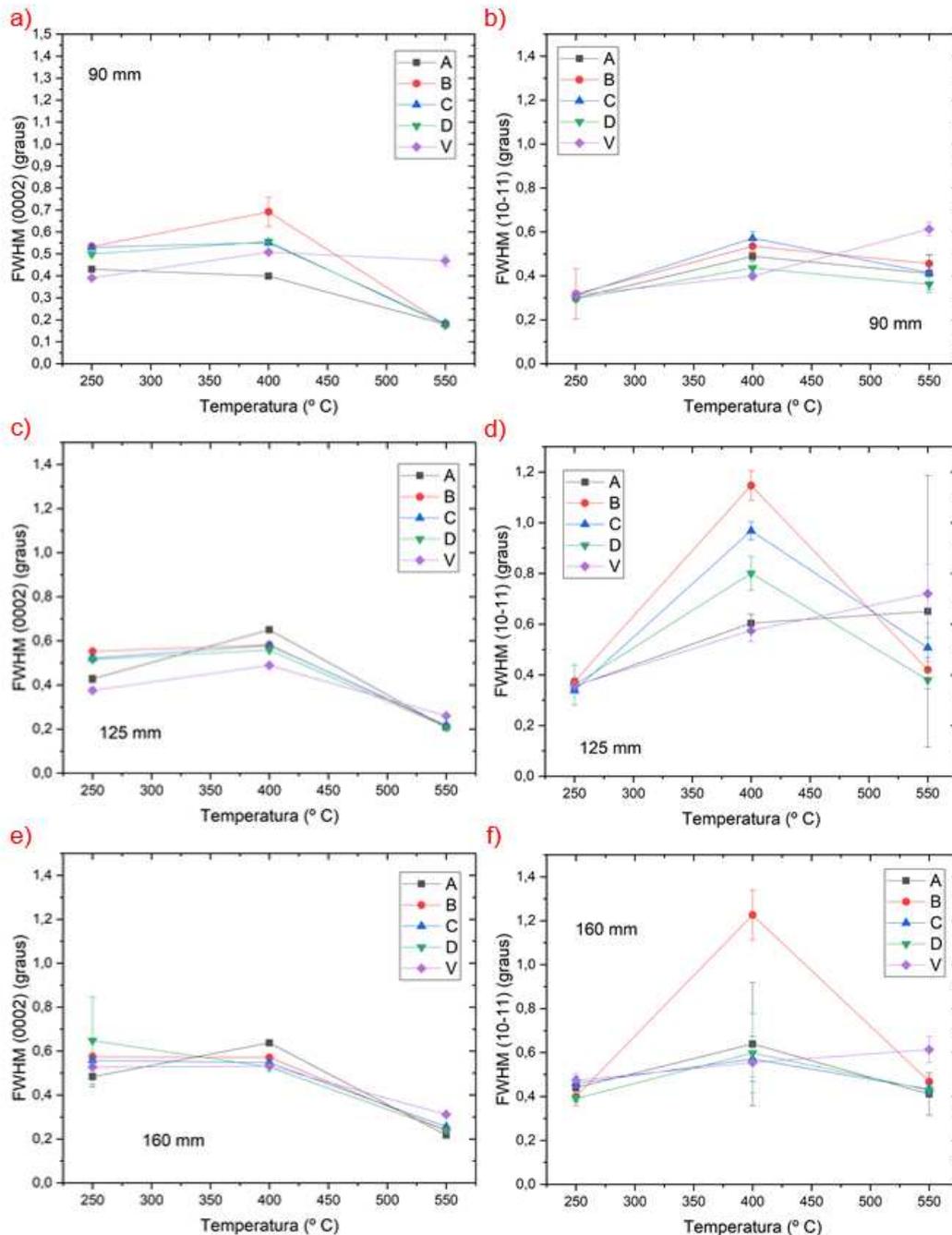


Figura 33: Valores de FWHM dos picos (0002) e  $(10\bar{1}1)$  de todas as amostras em função da temperatura.

A Figura 33-*c/d* apresenta os gráficos de FWHM dos picos (0002) e  $(10\bar{1}1)$  das amostras crescidas à uma distância de 125 mm do alvo. Nessas amostras, novamente podemos ver que temperaturas mais baixas apresentam resultados próximos para FWHM no pico (0002) na maioria dos substratos. Além disso, temperaturas mais baixas mostram valores mais altos em comparação com as amostras crescidas em alta temperatura (550 °C), onde os valores obtidos

são menores em todos os substratos. Em relação ao pico (10 $\bar{1}1$ ) temos valores estatisticamente iguais para todos os substratos crescidos a temperatura de 250 °C. As amostras crescidas à 400 °C tiveram diferenças nos valores obtidos entre os substratos, com exceção do substrato A e V, enquanto as amostras crescidas à 550 °C novamente apresentaram valores com um maior grau de incerteza e, portanto, estatisticamente iguais.

A Figura 33-*ef* mostra os valores de FWHM referentes aos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) das amostras crescidas à 160 mm do alvo. Nessas amostras, considerando o pico (0002), o aumento de temperatura de 250 °C para 400 °C apenas resultou em diferença significativa no substrato A, as demais amostras resultaram em valores estatisticamente iguais. As amostras crescidas à alta temperatura obtiveram os menores valores dentre as crescidas a 160 mm do alvo, com os valores próximos, mas diferentes estatisticamente, com a amostra crescida sobre vidro com o maior valor de FWHM. Assim como no pico (0002), para o pico (10 $\bar{1}1$ ) as amostras resultaram em valores estatisticamente semelhantes independente do substrato nas amostras crescidas à 250 °C e 400 °C, com exceção para o substrato tipo B na amostra crescida a 400 °C, que apresentou o maior valor de FWHM em comparação às demais amostras. Em 550 °C, o valor de FWHM do pico (10 $\bar{1}1$ ) apresentou diferença estatística significativa na amostra crescida sobre vidro.

Os mesmos dados de largura a meia altura dos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) das amostras, estão apresentados na Figura 34, agora em função do aumento da distância entre alvo e substrato. Na Figura 34-*a/b* temos os dados de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) das amostras crescidas a 250 °C. Como pode ser visto nos difratogramas, essas amostras apresentaram pior definição dos picos de GaN (0002) e, portanto, tiveram maiores valores de FWHM deste pico. As amostras apresentaram resultados semelhantes nas duas distâncias mais próximas ao alvo (90 mm e 125 mm) e tiveram um ligeiro aumento quando afastamos os substratos do alvo, porém devido a qualidade dessas amostras e do ajuste das curvas não é possível determinar com precisão esses valores. Já em relação ao pico (10 $\bar{1}1$ ) das amostras crescidas nessas condições, é possível notar que na grande maioria dos substratos o aumento da distância não leva a uma mudança significativa no valor de FWHM.

Na Figura 34-*c/d* temos a influência da distância nos valores de FWHM referente aos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) das amostras crescidas à temperatura de 400 °C. Nessas amostras não é possível identificar um comportamento definido para as amostras. Como visto anteriormente, as amostras crescidas à 250 °C e 400 °C possuem resultados semelhantes em diversos casos,

sendo dificultoso diferenciá-las e notar comportamentos, para os parâmetros obtidos em ambos os picos. Apesar disso, nota-se que os valores de FWHM do pico (10 $\bar{1}1$ ) tendem a ser maiores.

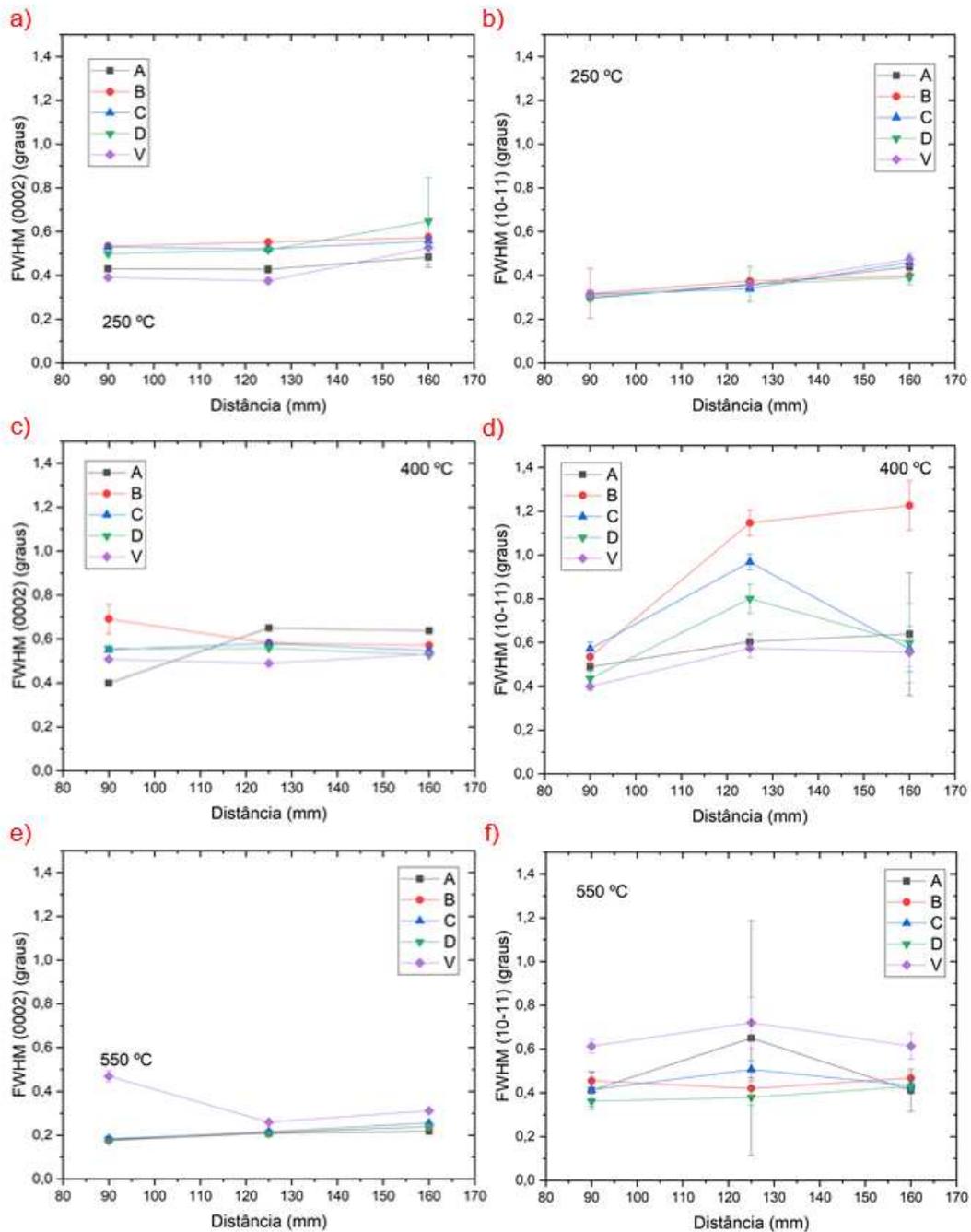


Figura 34: Valores de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) de todas as amostras em função da distância alvo-substrato.

Já na Figura 34-*e/f* temos os valores de FWHM dos picos (0002) e (10 $\bar{1}1$ ) das amostras crescidas à 550 °C. Nessas amostras é possível notar um comportamento do pico (0002) em relação à distância alvo-substrato, com exceção da amostra crescida sobre vidro, o valor de

FWHM das demais amostras aumenta sutilmente com o aumento da distância até o alvo. Além disso, com o aumento da distância podemos perceber o que passa a existir uma ligeira diferença nos valores com relação ao tipo de substrato, o que pode ser um indicativo de que em distâncias maiores o substrato passa a ter influência na qualidade do material, ou seja, em distâncias mais próximas entre o substrato e o alvo, o substrato passa a ser menos relevante para o resultado em termos de FWHM das amostras. Em relação ao valor de FWHM do pico (10 $\bar{1}$ 1) para essas amostras é possível perceber que não houve uma grande variação entre as distâncias e substratos.

Para a análise estatística, também foi levado em conta a influência apenas do substrato em cada uma das deposições. Na amostra GAN/X\_250.090, o valor de FWHM do pico (0002) tem diferença significativa em todas as amostras com exceção entre as amostras crescidas sobre substrato B e C. A amostra GAN/X\_250.125 crescida sobre o substrato C não apresentou diferença da amostra crescida sobre substrato B e D. As demais relações entre amostras, todas apresentaram diferença significativa no valor do FWHM do pico (0002). O pico (0002) da amostra GAN/X\_250.160 não apresentou diferença em nenhum substrato.

A amostra GAN/X\_400.090 não apresentou diferença significativa entre os substratos C, D e V. O valor de FWHM do pico (0002) na amostra GAN/X\_400.125 não apresenta diferença significativa entre o substrato B e C. Na amostra GAN/X\_400.160 não há diferença entre o substrato de vidro com os substratos C e D.

Nas amostras crescidas em alta temperatura, na distância mais próxima do alvo, somente a amostra crescida sobre o vidro apresenta diferença de todos os demais substratos. Em 125 mm, o substrato A não apresenta diferença significativa com os substratos B e D e o substrato B não apresenta diferença com os substratos D e V. As demais comparações apresentam diferença significativa. Na amostra GAN/X\_550.160 somente não há diferença estatística entre os substratos B e D.

Outras informações importantes obtidas a partir dos difratogramas, foram os valores do deslocamento de pico correspondente à orientação do GaN (0002) e a relação entre a intensidade dos dois picos principais. O deslocamento está relacionado a tensões presentes nos filmes, enquanto a relação entre as intensidades permite identificar o grau de orientação do filme no eixo *c*, visto que, segundo o padrão 034476 da base de dados ICSD, é esperado que o pico correspondente ao plano (0002) seja o terceiro em intensidade, correspondendo à cerca de 37 % do valor da intensidade do pico (10 $\bar{1}$ 1), em se tratando de um padrão de GaN em pó (SCHULZ; THIEMANN, 1977).

A Figura 35 mostra graficamente os valores de deslocamento do pico correspondente ao GaN (0002) de todas as amostras em relação ao aumento da temperatura e a porcentagem referente à intensidade do pico (0002) em relação ao pico ( $10\bar{1}1$ ). Na Figura 35-a temos o deslocamento do pico (0002) das amostras crescidas a 90 mm do alvo e não é possível ver um comportamento que se repita em todas as amostras, porém, no geral (na maior parte das amostras, com exceção do substrato tipo V) as amostras apresentaram deslocamentos maiores quando crescidas a maiores temperaturas.

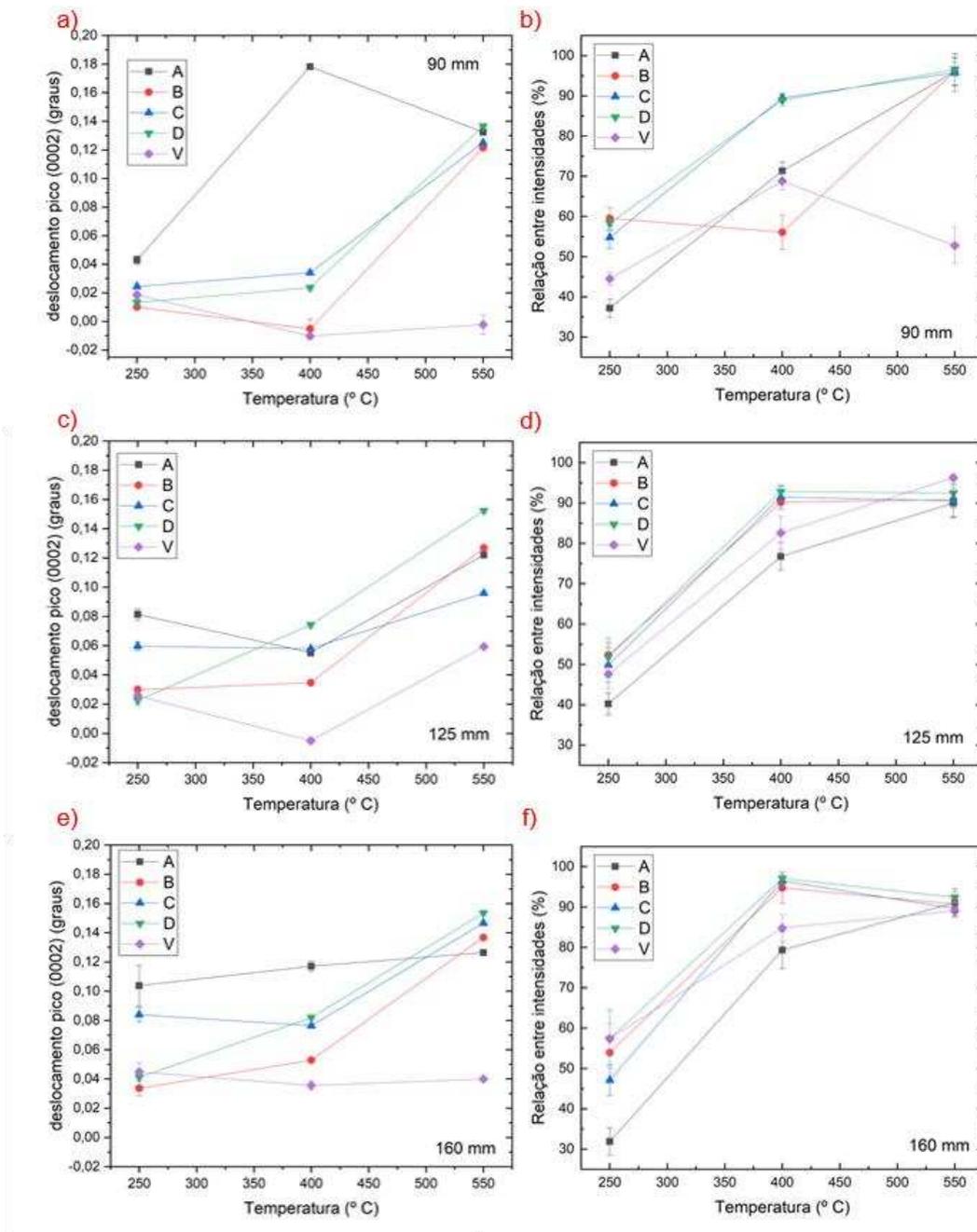


Figura 35: Deslocamento do pico (0002) e relação entre intensidades dos picos (0002) e ( $10\bar{1}1$ ) em função da temperatura.

Nas amostras crescidas a 125 mm do alvo (Figura 35-*c*), o centro do pico (0002) do GaN está deslocado para valores maiores para todas as amostras, em todas as temperaturas, com exceção da amostra de vidro crescida a 400 °C que apresenta deslocamento próximo a 0. O substrato tipo D apresentou comportamento linear do deslocamento com o aumento da temperatura, e obteve os maiores valores de deslocamento quando crescida a 550 °C. As amostras crescidas mais distantes do alvo (Figura 35-*e*) também apresentaram deslocamentos para valores maiores do que o esperado. Novamente, o substrato tipo D teve um deslocamento maior com o aumento da temperatura. O substrato de vidro foi o substrato que apresentou menores valores de deslocamento para a maioria das condições de crescimento.

Outro parâmetro calculado, visando indicar o grau de cristalinidade das amostras foi a relação entre as intensidades do pico em  $\sim 34^\circ$  e em  $\sim 36^\circ$ , referentes aos planos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1), respectivamente. Na Figura 35-*b* temos a relação entre as intensidades dos picos com relação ao aumento de temperatura das amostras crescidas à 90 mm do alvo. Nessas amostras, podemos perceber que essa relação é maior quando estamos em temperatura de 550 °C, sendo que os valores obtidos são iguais, se considerarmos a barra de erro. Apesar disso, o substrato tipo D apresenta o maior valor para intensidade em relação a todas as amostras, crescidas sob qualquer condição deste trabalho, com esse valor de mais de 97 %. Em temperaturas mais baixas somente os substratos B, C e D apresentam uma relação maior que 50 %. Apesar disso, mesmo com os valores da relação entre os picos mais baixos, pode-se dizer que as demais amostras têm orientação de crescimento preferencial no eixo *c*, no plano (0002), porém com um grau menor de orientação.

Em relação as amostras crescidas a 125 mm (Figura 35-*d*) pode-se perceber um comportamento em comum para todas as amostras, que apresentam um grande aumento quando a temperatura passa de 250 °C para 400 °C e permanecem com valores próximos ou até os mesmos, considerando as barras de erro, quando a temperatura é elevada para 550 °C, com exceção das amostras tipo A e V, que também sofrem uma alta quando a temperatura é de 550 °C. As amostras crescidas a 160 mm do alvo (Figura 35-*f*) possuem comportamento igual ao das amostras crescidas a 125 mm, porém os valores da relação entre as intensidades dos picos são menores. A amostra crescida no substrato A, à 160 mm do alvo, em 250 °C apresenta o menor valor de relação de intensidade ( $\sim 32\%$ ), o que a torna a amostra com menor grau de orientação preferencial.

A Figura 36 apresenta a relação do deslocamento do pico (0002) e da intensidade dos picos com o aumento da distância entre alvo e substrato. Na Figura 36-*a/b* temos as amostras crescidas em 250 °C, que apresentam deslocamento para valores maiores do que o esperado,

com esse deslocamento sendo maior à medida que a distância aumenta, com exceção do substrato tipo B. Sobre a relação entre intensidades nas amostras crescidas nessa temperatura, nessas condições de crescimento, as amostras apresentam valores menores do que as demais, o que indica filmes menos orientados.

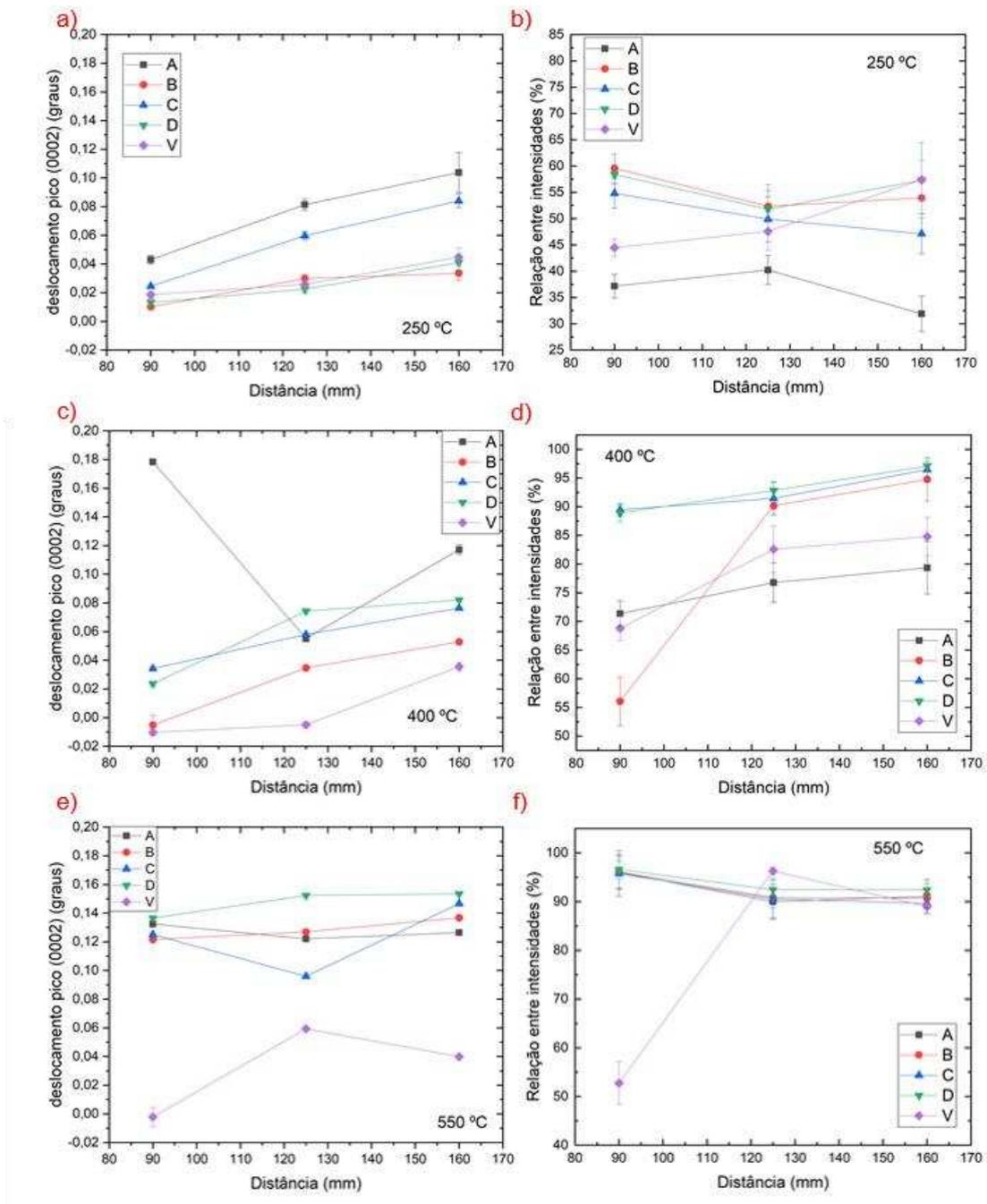


Figura 36: Deslocamento do pico (0002) e relação entre intensidades dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) em função da distância alvo-substrato.

Nas amostras crescidas a 400 °C (Figura 36-c/d) temos valores de deslocamento do pico mais altos para o substrato A crescido a 90 mm e 160 mm do alvo. Os substratos tipo B e V possuem os menores resultados de deslocamento, principalmente quando crescidos a menores distâncias. Nas amostras crescidas a 400 °C o aumento da distância demonstra pouca influência nos valores de relação de intensidade dos filmes crescidos sobre substratos do tipo C e D, que apresentam os maiores valores para todas as distâncias estudadas.

Por fim, na Figura 36-e/f temos as amostras crescidas a 550 °C, onde todas as amostras, com exceção das crescidas em vidro, apresentam valores de deslocamento da ordem de  $\sim 0,10$  a  $\sim 0,16$  nm. A amostra crescida em vidro, mais próxima ao alvo, apresenta valor mais próximo de 0, o que indica a quase ausência de tensões compressivas ou extensivas na rede. Na Figura 36-f podemos ver que com exceção das amostras crescidas em vidro, as demais amostras apresentam os maiores valores de relação entre a intensidade dos picos, o que indica filmes mais orientados, sendo que é possível perceber uma sutil diminuição quando a distância é aumentada de 90 mm para 125 mm, permanecendo os mesmos quando a distância é aumentada para 160 mm.

Através da Equação de Scherrer (Equação 6) podemos estimar o tamanho médio dos cristalitos. Os valores de  $t$ , apresentados na Tabela 4, foram calculados apenas levando em consideração o pico (0002) visto que é o plano de crescimento de interesse neste trabalho e já foi mostrado a partir dos dados de relação de intensidades que os filmes crescidos possuem em sua grande maioria esta orientação preferencial de crescimento. Além disso, é possível considerar que os picos com maiores tamanhos de cristalitos são aqueles que apresentam menores valores de FWHM, já que esses dois parâmetros são inversamente proporcionais.

Tabela 4: Estimativa do tamanho médio do cristalito referente ao pico (0002) a partir da equação de Scherrer

Amostra	Tamanho do cristalito (0002) (nm)				
	Substrato A	Substrato B	Substrato C	Substrato D	Substrato V
GAN/X_250.090	19,3 ± 0,5	15,6 ± 0,2	15,7 ± 0,1	16,7 ± 0,3	21,3 ± 0,5
GAN/X_250.125	19,5 ± 0,8	15,1 ± 0,3	16,0 ± 0,4	16,1 ± 0,4	22,2 ± 0,8
GAN/X_250.160	17,2 ± 1,6	14,5 ± 0,5	14,9 ± 0,1	12,8 ± 3,9	15,8 ± 0,8
GAN/X_400.090	20,9 ± 0,4	12,0 ± 1,2	15,1 ± 0,1	15,0 ± 0,2	16,4 ± 0,2
GAN/X_400.125	12,8 ± 0,2	14,3 ± 0,1	14,4 ± 0,1	14,9 ± 0,1	17,0 ± 0,2
GAN/X_400.160	13,1 ± 0,2	14,6 ± 0,1	15,2 ± 0,1	15,8 ± 0,1	15,7 ± 0,3
GAN/X_550.090	46,3 ± 0,9	47,2 ± 0,6	45,3 ± 0,7	47,4 ± 0,9	17,7 ± 1,0
GAN/X_550.125	40,0 ± 0,5	39,2 ± 0,4	38,4 ± 0,3	39,9 ± 0,4	32,0 ± 0,3
GAN/X_550.160	38,3 ± 0,3	34,8 ± 0,2	32,6 ± 0,3	34,7 ± 0,2	26,7 ± 0,4

A partir desta tabela, podemos estabelecer que as amostras crescidas em alta temperatura (550 °C) sobre substratos de silício com diferentes orientações tem os valores de tamanho de cristalito pouco influenciados pela orientação do substrato sob o qual o filme foi depositado. Como exceção, o substrato de vidro, quando crescido em mais alta temperatura e menor distância apresentou valor de tamanho de cristalito distinto dos demais substratos, o que será esclarecido na seção de Discussões. Além disso, constata-se um significativo aumento no tamanho médio do cristalito, da ordem de 12 a 22 nm para as amostras crescidas a temperaturas mais baixas (400 °C e 250 °C) para valores da ordem de 32 a 47 nm nas amostras crescidas à temperatura de 550 °C, com exceção das amostras crescidas em vidro. Em relação às amostras crescidas em 250 °C, os substratos dos tipos A e V favorecem o crescimento de cristalitos maiores. Nas amostras crescidas à 400 °C, podemos perceber uma maior variação do tamanho dos cristalitos entre os tipos de substratos.

Ainda utilizando os dados obtidos dos difratogramas, foram estimados os parâmetros de rede  $a$  e  $c$  de uma célula hexagonal. A Figura 37 apresenta ambos os parâmetros de rede em função do aumento da temperatura e a Figura 38 apresenta os mesmos em função da distância entre alvo e substrato. Os gráficos foram colocados na mesma escala a fim de facilitar uma possível comparação entre os valores obtidos para o mesmo parâmetro em diferentes condições de crescimento.

A partir desses dados podemos destacar que o parâmetro de rede  $a$  tende a ser ligeiramente menor em grande parte das amostras se comparado ao valor esperado para o GaN segundo a literatura, com uma variação nesse parâmetro de  $\sim 3,170$  Å a  $\sim 3,195$  Å. Já o parâmetro de rede  $c$  possui uma variação de  $\sim 5,165$  Å até  $\sim 5,195$  Å, o que também indica uma pequena variação em relação ao valor esperado para este material. Os valores esperados para GaN epitaxial, indicados nos gráficos pelas retas tracejadas são 3,189 Å e 5,186 Å, para os parâmetros  $a$  e  $c$ , respectivamente (LAGERSTEDT; MONEMAR, 1979; LESZCZYNSKI et al., 1996). Em termos de comportamento com o aumento da temperatura, vale destacar que as amostras possuem uma tendência de reduzir o parâmetro  $c$  quando em temperatura mais alta (550 °C) em comparação à outras temperaturas. Ao analisarmos o comportamento dos parâmetros de rede em função da distância alvo-substrato, vale destacar que as amostras crescidas a baixa temperatura (250 °C) tendem a diminuir linearmente o valor do parâmetro de rede  $c$  com o aumento da distância.

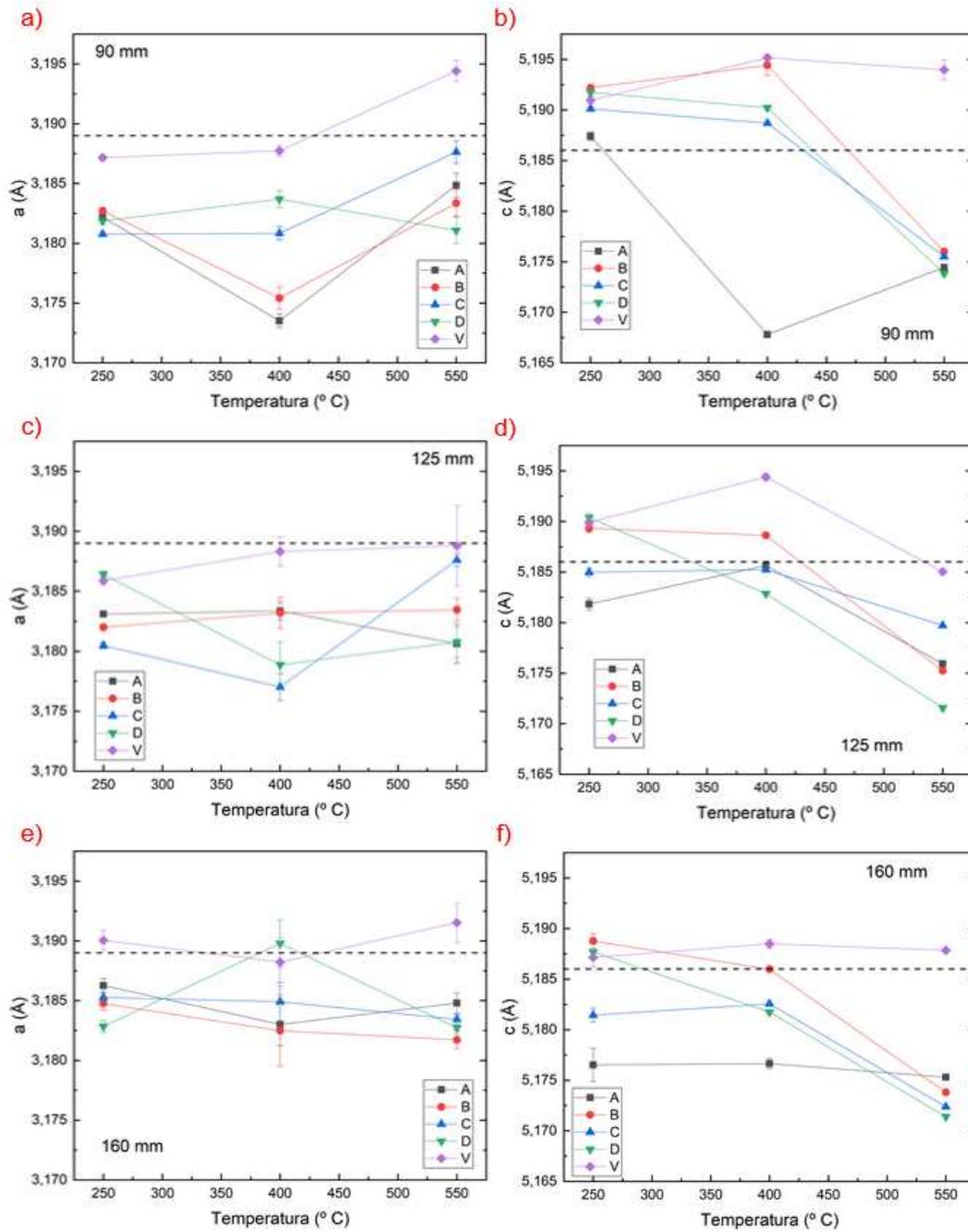


Figura 37: Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  de todas amostras em função da temperatura. As linhas tracejadas indicam os valores esperados dos parâmetros de rede para o GaN.

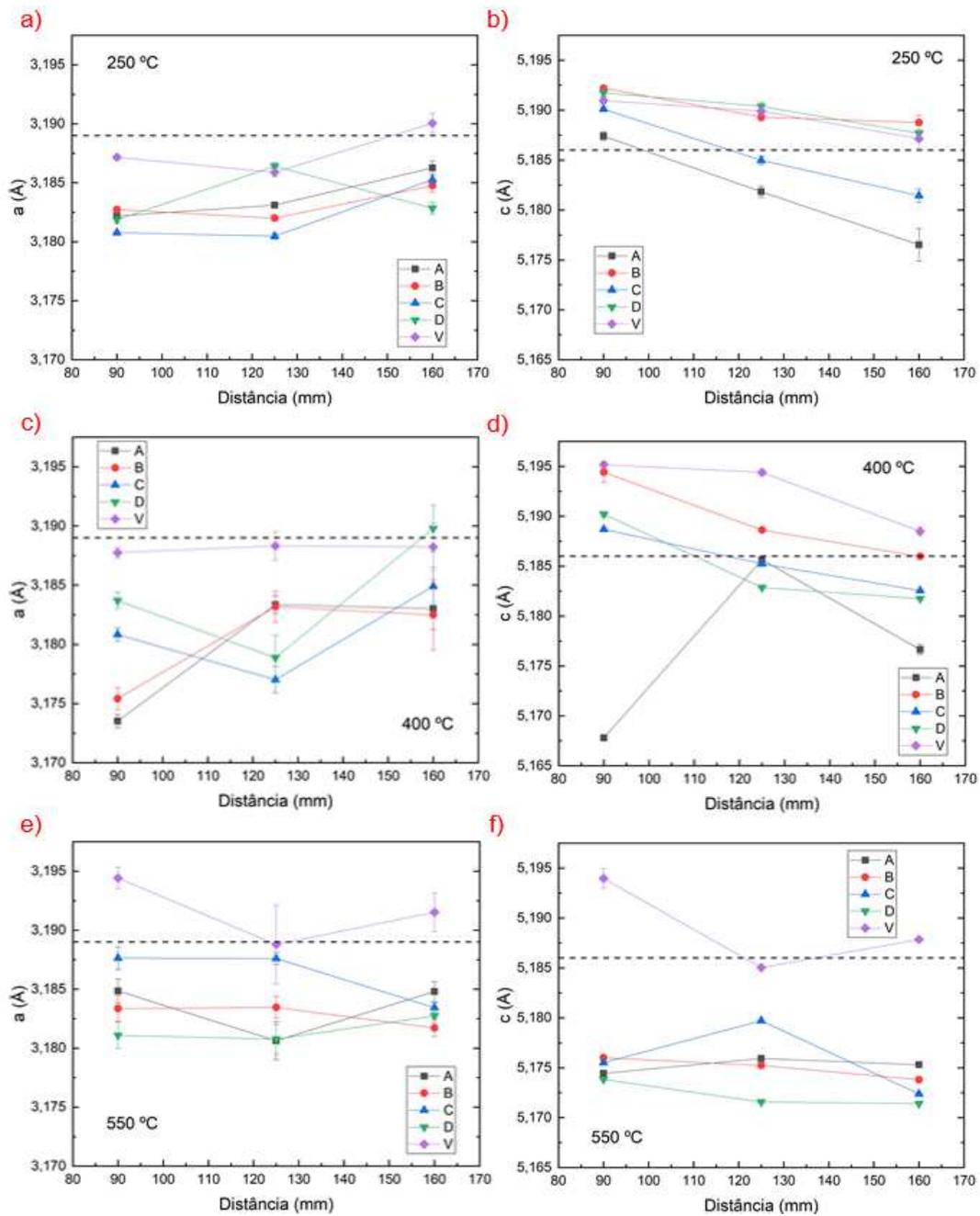


Figura 38: Parâmetros de rede  $a$  e  $c$  de todas amostras em função da distância alvo-substrato. As linhas tracejadas indicam os valores esperados dos parâmetros de rede para o GaN.

A partir dos parâmetros de rede obtidos, foi possível determinar a razão  $c/a$ , mostrada na Figura 39, em função da temperatura e distância. Para comparação, as linhas tracejadas indicam o valor esperado para a estrutura *wurtzita* ideal, que é de 1,633 (linha tracejada em cinza claro) e o valor comumente observado em filmes de GaN epitaxial, que é de  $\sim 1,626$  (linha tracejada em cinza escuro) (LAGERSTEDT; MONEMAR, 1979; LESZCZYNSKI et al., 1996). A partir desses dados é possível notar que os filmes crescidos a maior temperatura (550 °C) possuem valores de razão  $c/a$  condizentes com valores esperados para filmes epitaxiais.

A Figura 40 mostra os valores de tensão na rede cristalina estimados a partir da Equação 12 em função da temperatura e da distância alvo-substrato. Os valores de tensão foram calculados em função do pico (0002) e indicam que todos os filmes apresentam tensão compressiva em sua estrutura. Levando em conta a influência da temperatura nas amostras crescidas à 90 mm do alvo, a tensão apresentou valores bem próximos quando em temperaturas menores, enquanto na temperatura de 550 °C os valores diminuíram significativamente, com exceção da amostra crescida sobre vidro. Nas amostras crescidas com 125 mm e 160 mm de distância entre alvo e substrato, o comportamento foi semelhante às de 90 mm, com os valores apresentando uma queda em 550 °C, agora para todos os substratos.

Levando em conta a influência da distância nos valores de tensão, pode-se notar que os maiores valores acontecem nas menores temperaturas, com pouca ou nenhuma influência da distância. Na temperatura de 550 °C a tensão em todos os substratos, com exceção do vidro, é semelhante, com um ligeiro aumento com o aumento da distância. Essa visível diferença no substrato de vidro para os demais substratos pode estar ligada à diferença de coeficiente térmico do vidro e do silício, que será discutido na seção Discussões.

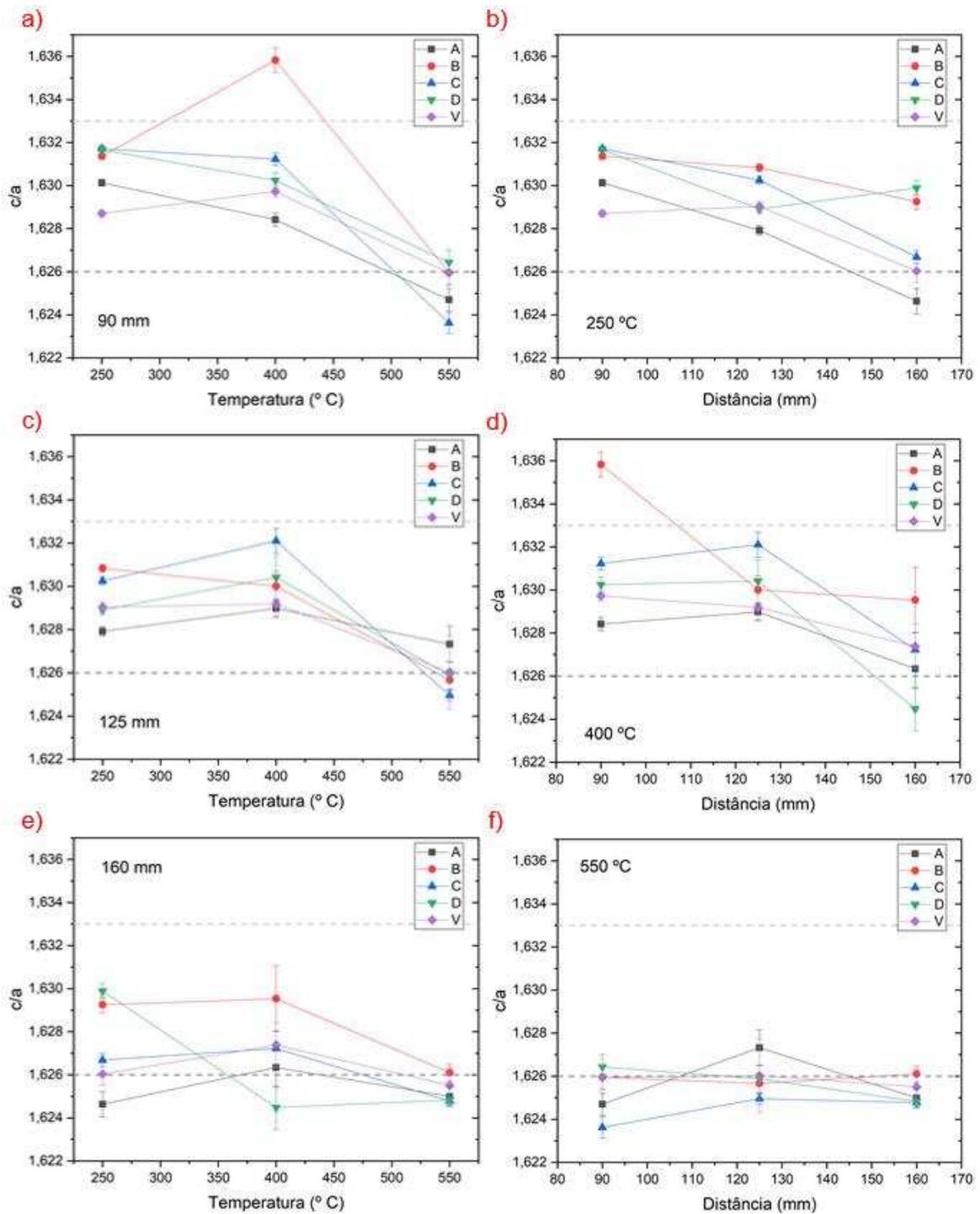


Figura 39: Razão  $c/a$  das amostras em função da temperatura e da distância. As linhas tracejadas indicam o valor esperado para a estrutura *wurtzita* ideal, 1,633 (cinza claro) e o valor esperado para o GaN epitaxial, 1,626 (cinza escuro).

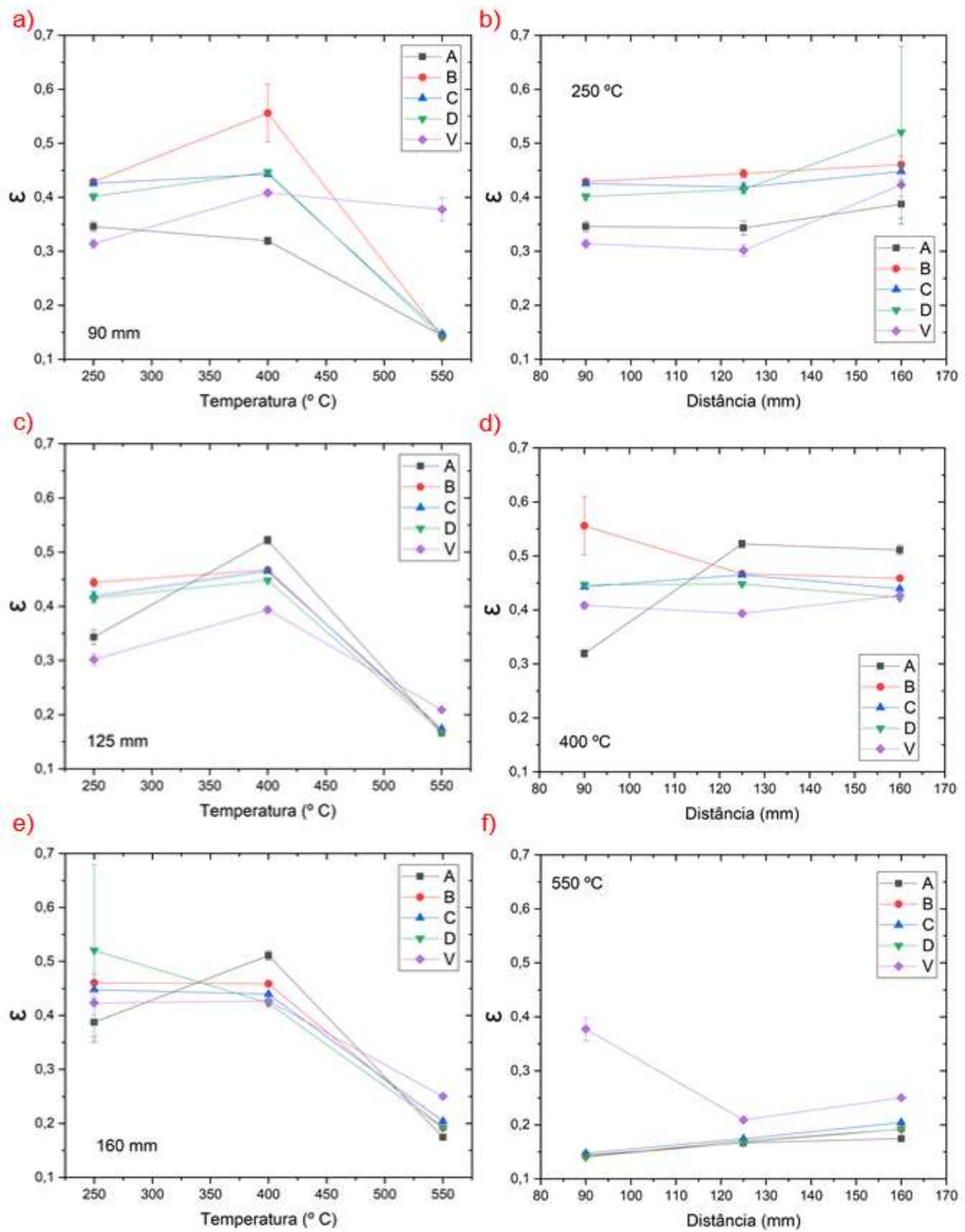


Figura 40: Deformação das amostras na direção do eixo  $c$  (0002) em função da temperatura e distância.

#### 4.4 Propriedades vibracionais

Na Figura 41 estão apresentadas as curvas experimentais de deslocamento Raman obtidos das amostras crescidas sobre vidro em diferentes condições. É possível observar a presença de duas bandas em todos os espectros, que estão relacionadas aos modos vibracionais  $E_2^H$  e  $A_1(LO)$  do GaN *wurtzita*.

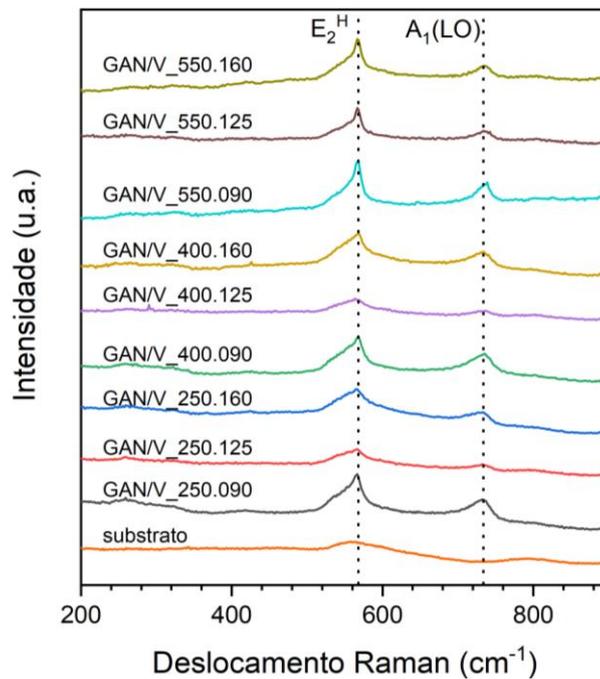


Figura 41: Deslocamento Raman das amostras crescidas em vidro. As linhas tracejadas estão relacionadas às posições dos modos vibracionais  $E_2^H$  e  $A_1(LO)$  do GaN cristalino previstas na literatura.

O modo vibracional  $E_2^H$  pode ser usado para determinar a natureza de tensão ou deformação nos materiais. Filmes com espessura menor que 10  $\mu\text{m}$  devem ter sua tensão levada em conta. Assim, a partir dos espectros Raman, foram obtidas a posição e o consequente deslocamento da banda referente a esse modo vibracional, adotando  $568\text{ cm}^{-1}$  como a frequência de referência para filmes de GaN com estrutura hexagonal (HARIMA, 2002). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5. Valores negativos são indicativos de desvios para valores menores do que o esperado, o que indica a presença de tensão de tração nos filmes (KUBALL, 2001; FURQAN; HO; KWOK, 2021). Apesar disso, os valores de deslocamento Raman referentes ao modo vibracional  $E_2^H$  ficaram bastante próximos ao esperado, com uma

variação de  $\sim 564 \text{ cm}^{-1}$  até  $\sim 568 \text{ cm}^{-1}$ , com exceção da amostra crescida a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $160 \text{ mm}$ . A amostra crescida à menor temperatura e maior distância apresentou o maior valor de deslocamento, o que é indicativo de uma maior tensão na rede, além de menor qualidade cristalina.

Tabela 5: Deslocamento Raman e FWHM do modo  $E_2^H$  das amostras crescidas sobre vidro.

Amostra	$E_2^H$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	desvio de $E_2^H$	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )
GAN/V_250.090	$565,6 \pm 1,2$	-2,4	$30,31 \pm 2,3$
GAN/V_250.125	$565,9 \pm 7,3$	-2,0	$60,69 \pm 9,7$
GAN/V_250.160	$560,5 \pm 0,5$	-7,5	$49,19 \pm 3,7$
GAN/V_400.090	$567,6 \pm 0,3$	-0,4	$10,46 \pm 1,1$
GAN/V_400.125	$564,9 \pm 0,6$	-3,0	$52,54 \pm 7,4$
GAN/V_400.160	$564,4 \pm 3,9$	-3,6	$72,48 \pm 19,8$
GAN/V_550.090	$566,9 \pm 0,1$	-1,1	$9,54 \pm 0,5$
GAN/V_550.125	$567,1 \pm 0,1$	-0,9	$7,41 \pm 0,4$
GAN/V_550.160	$566,9 \pm 0,2$	-1,0	$7,55 \pm 0,6$

A Tabela 5 ainda apresenta os dados de largura a meia altura da banda relativa ao modo  $E_2^H$ . É possível notar que os menores valores de FWHM foram obtidos nas amostras crescidas em temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , o que sugere uma melhor qualidade nesses materiais. Apesar disso, essas amostras também apresentaram tensão de tração na sua estrutura.

A Tabela 6 apresenta o deslocamento Raman do modo  $A_1(LO)$ . Foi adotada como frequência de referência desse modo vibracional a frequência de  $734 \text{ cm}^{-1}$  (HARIMA, 2002). Esse modo vibracional está relacionado à presença de portadores livres no material (KUBALL, 2001). A partir desses valores, pode-se verificar que esse modo vibracional não apresenta grandes desvios do valor esperado, o que sugere um filme sem contaminações.

Tabela 6: Deslocamento Raman do modo  $A_1(LO)$  das amostras crescidas sobre vidro.

Amostra	$A_1(LO)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
GAN/V_250.090	$732,7 \pm 0,8$
GAN/V_250.125	$734,4 \pm 1,0$
GAN/V_250.160	$727,7 \pm 0,5$
GAN/V_400.090	$735,6 \pm 0,5$
GAN/V_400.125	$733,1 \pm 1,2$
GAN/V_400.160	$734,6 \pm 0,6$
GAN/V_550.090	$734,0 \pm 0,3$
GAN/V_550.125	$733,4 \pm 0,5$
GAN/V_550.160	$732,9 \pm 0,6$

## 4.5 Propriedades ópticas

Na Figura 42 estão apresentadas as curvas de transmitância das amostras crescidas sobre vidro. A fim de facilitar o entendimento desses dados, em preto é apresentada a curva referente à medida de transmitância feita no vazio (100 %) e em cinza a curva referente ao substrato de vidro limpo, sem filme.

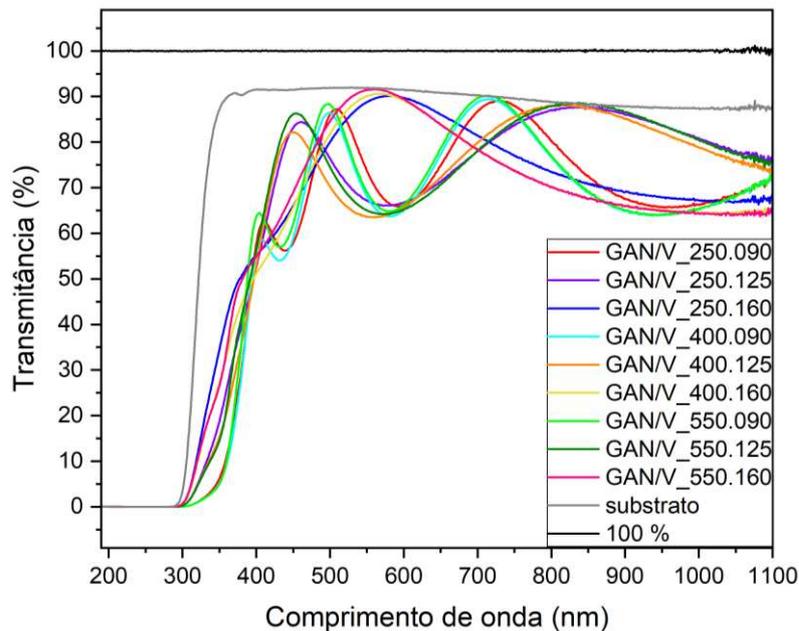


Figura 42: Espectros de transmitância das amostras crescidas em vidro.

Os gráficos da Figura 43 mostram novamente as curvas de transmitância de todas as amostras crescidas sobre vidro, separadas entre amostras com mesma temperatura e amostras com mesma distância alvo-substrato. A partir destes gráficos é possível notar uma semelhança nas amostras crescidas à mesma distância alvo-substrato. Essas amostras apresentam valores de espessura próximos, o que leva a um mesmo número de franjas de interferência na curva de transmitância, como pode ser visto nos gráficos *b*, *d* e *f*. Quando temos amostras crescidas a mesma temperatura, mas com diferentes distâncias alvo-substrato (gráficos *a*, *c* e *e*) as curvas diferem entre si devido a diferença na espessura dessas amostras.

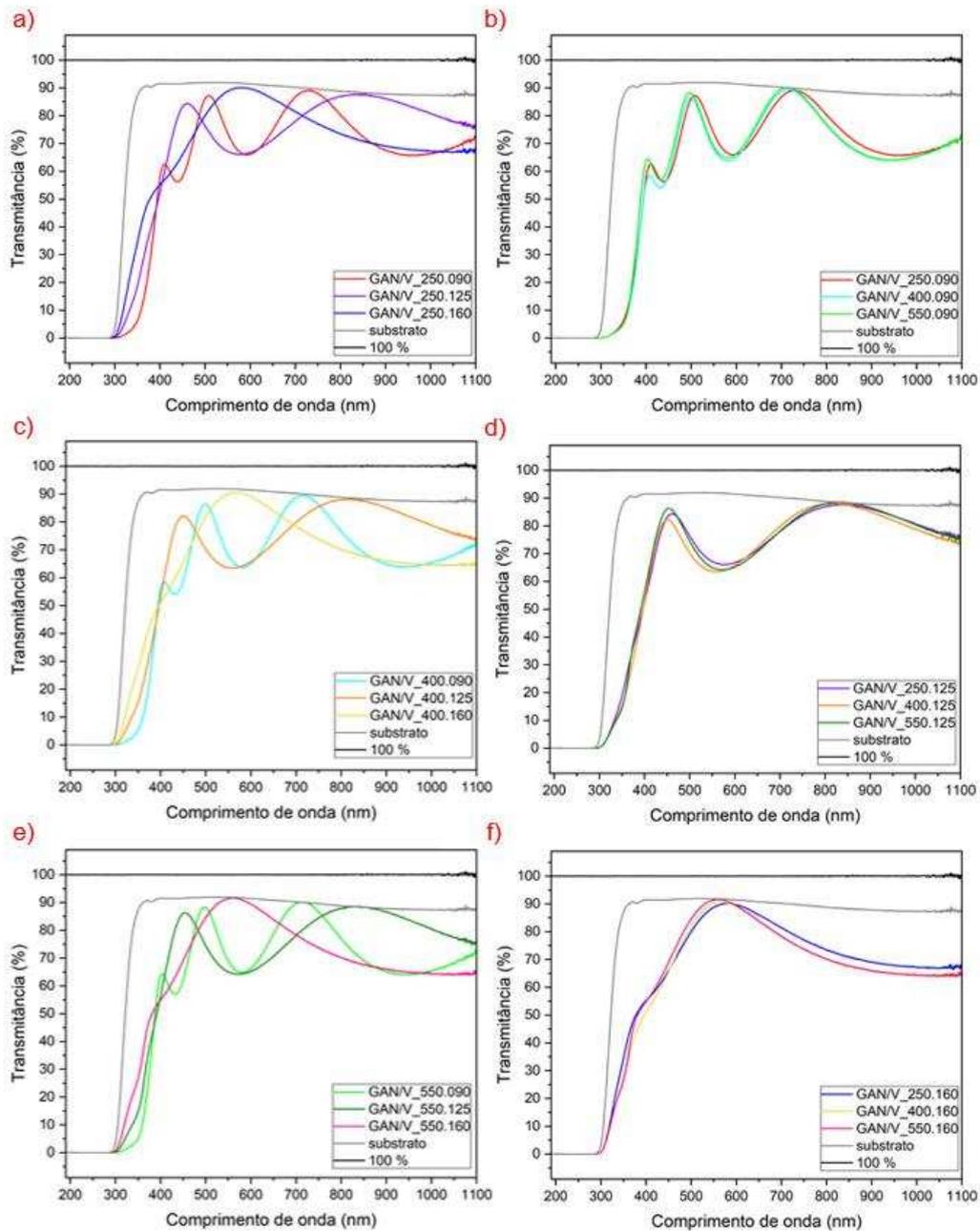


Figura 43: Curvas de transmitância das amostras crescidas sobre vidro, separadas entre amostras com mesmas temperaturas e mesmas distâncias.

A partir da análise dos gráficos de transmitância, foram obtidos os valores de espessura de cada uma das amostras, como mostrado na seção 3.3.4. A Figura 44 mostra os gráficos comparativos das espessuras obtidas por perfilometria mecânica (sobre substratos de silício) e através da análise dos gráficos de transmitância (sobre substratos de vidro) no UV-Vis em função da temperatura e da distância entre alvo e substrato. A partir desses gráficos, é possível estabelecer que os valores obtidos na análise do UV-Vis correspondem na maior parte das

amostras com os valores apresentados anteriormente (Tabela 3). As pequenas diferenças entre os valores estão relacionadas principalmente à dificuldade em se analisar as medidas de transmitância no UV-Vis, que apresentam um número pequeno de franjas de interferência (picos e vales ou pontos de máximos e mínimos).

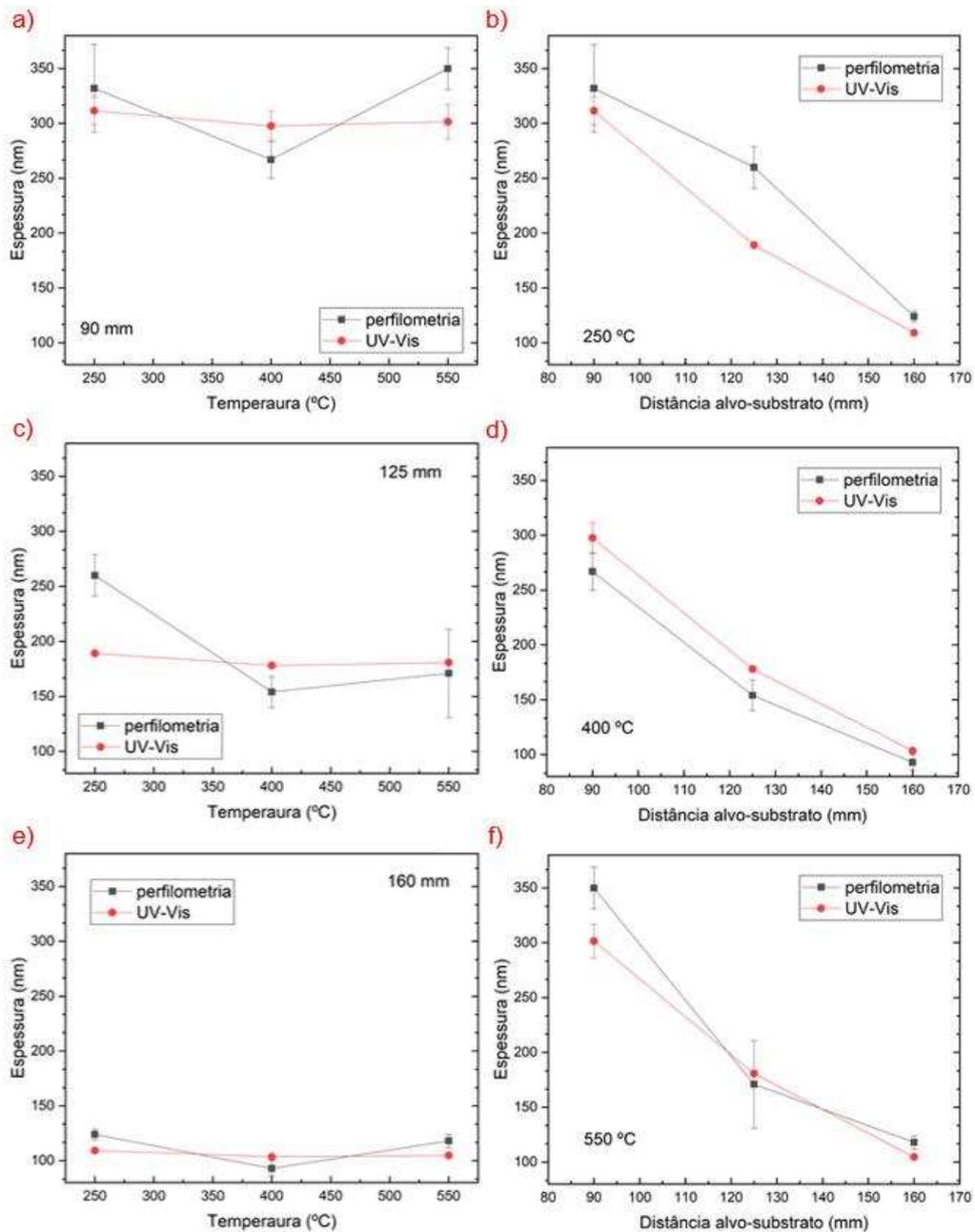


Figura 44: Espessura obtida por perfilometria nas amostras crescidas sobre Si (100) e pela análise da transmitância nas amostras crescidas sobre vidro

Outro parâmetro importante, obtido a partir dos gráficos de transmitância é o índice de refração das amostras para energia igual a zero,  $n_0$ , que está apresentado no gráfico da Figura 45. Os valores obtidos para o índice de refração ficaram entre  $\sim 2,13$  e  $\sim 2,45$  para todas as amostras, com uma tendência de se obter valores maiores nas amostras crescidas a maior distância (160 mm) quando em mesma temperatura. Esses valores estão dentro do esperado e encontrado na literatura para o GaN, que é de cerca de 2,4 (HOVEL; CUOMO, 1972).

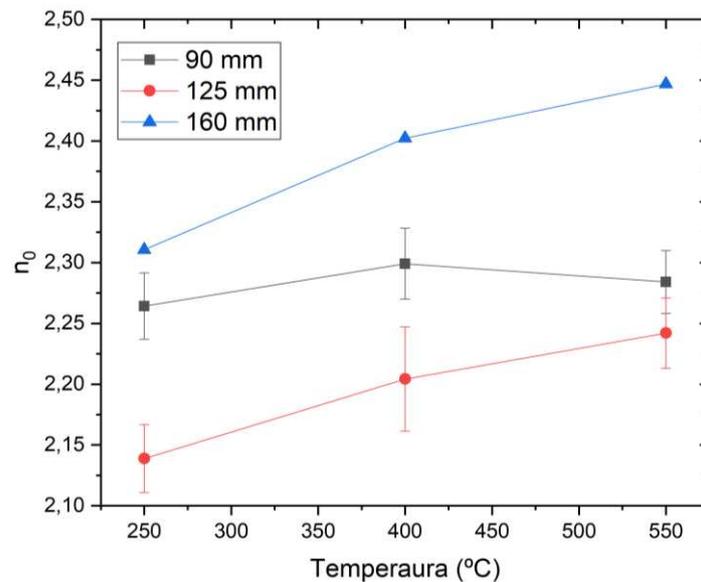


Figura 45: Índice de refração das amostras crescidas sobre vidro, obtidos por UV-Vis.

A borda de absorção das amostras foi obtida a partir de cálculos iterativos, conforme mostrado na seção 3.3.4, e está apresentada nos gráficos da Figura 46. Além disso, estão apresentados nos gráficos os valores de energia de *gap* ou, mais precisamente, os valores de  $E_{04}$  de cada uma das amostras. Esse parâmetro estabelece como  $E_g$  o valor de energia quando o coeficiente de absorção (*alfa*) é igual a  $10^4$ .

As amostras crescidas à maiores distâncias entre alvo e substrato apresentaram sua curva na região intermediária (região onde a transmitância começa a diminuir) bastante próxima à curva do substrato, gerando uma influência não desejada aos resultados, e não levada em conta para os cálculos das propriedades ópticas. Isso pode levar a valores não tão exatos no que diz respeito à energia de *gap*, visto que é desse ponto que  $E_{04}$  é definido. Além disso, a espessura do filme influencia na qualidade dos cálculos no UV-Vis, já que o número de franjas de interferência, que está diretamente ligado à espessura, é crucial para os cálculos do índice de refração e da borda de absorção da região de energia mais baixa.

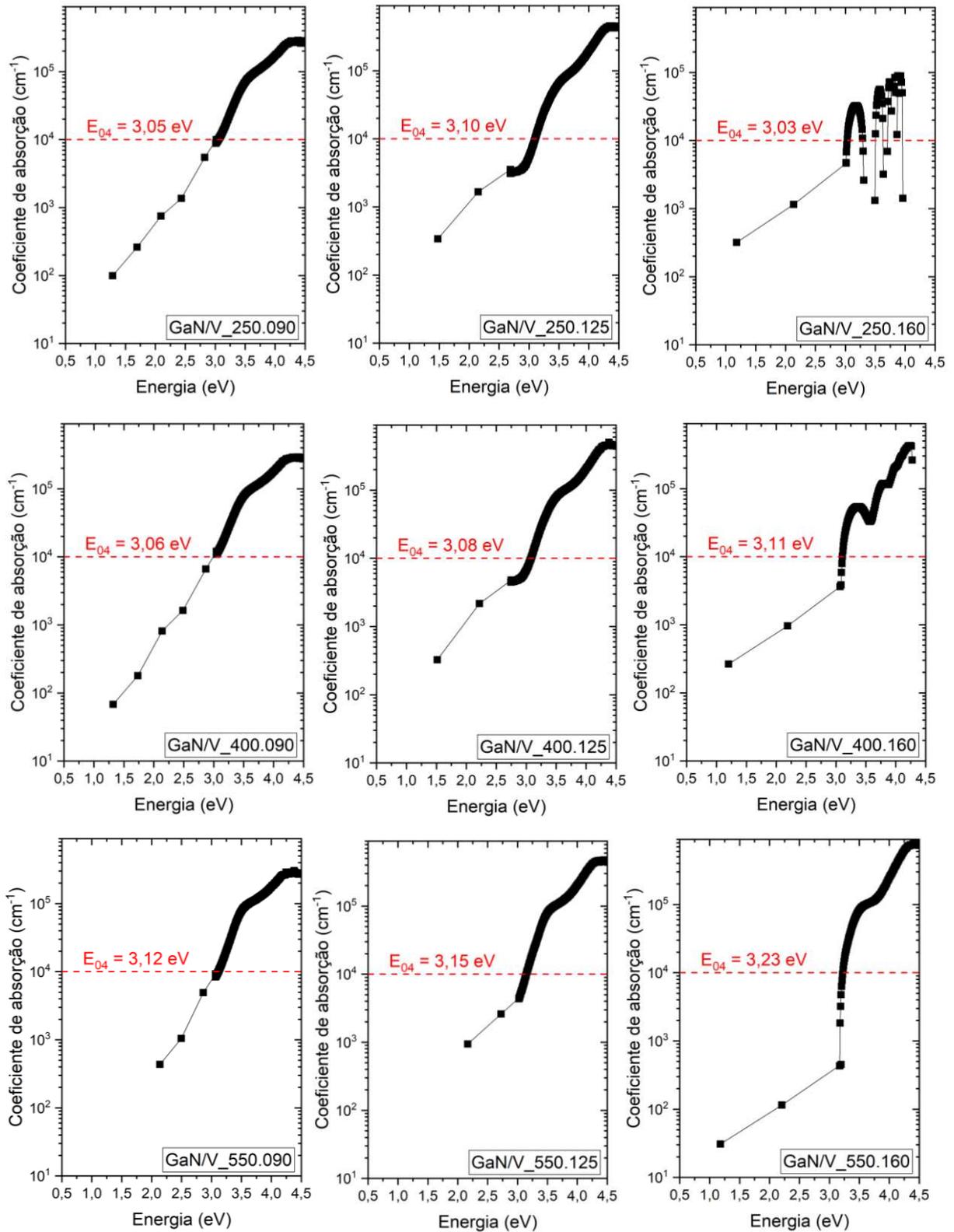


Figura 46: Gráficos com borda de absorção das amostras crescidas sobre vidro. No destaque, em vermelho, energia de *gap* (E<sub>04</sub>).

Os valores de  $E_{04}$  variaram de 3,03 eV até 3,23 eV e estão pouco abaixo do esperado para o GaN (3,4 eV). Nas amostras crescidas à 400 °C e 550 °C, observa-se uma tendência de maiores valores de *gap* óptico com o aumento da distância alvo-substrato. Nas amostras crescidas à 250 °C essa tendência não é observada devido à baixa qualidade no ajuste da borda de absorção da amostra crescida em 160 mm. A temperatura de 550 °C, em mesma distância, leva a maiores valores de  $E_{04}$  se comparadas à mesma distância com temperatura de 250 °C.

#### 4.6 Propriedades de superfície

Para as análises das características superficiais dos filmes de GaN, foi utilizada a técnica de AFM. Os resultados serão apresentados a partir das imagens feitas em áreas de 2  $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . A partir dessas imagens representativas de AFM, nota-se grãos circulares, distribuídos sobre a superfície da amostra. As imagens da Figura 47 mostram as superfícies das amostras crescidas a 250 °C e 90 mm de distância entre alvo e substrato. Na imagem para o filme sobre Si, observa-se que as nanopartículas estão distribuídas de maneira menos homogênea na superfície da amostra. A amostra crescida sobre vidro apresenta regiões com vales (regiões mais escuras na imagem), distribuídos de forma irregular sobre a superfície.

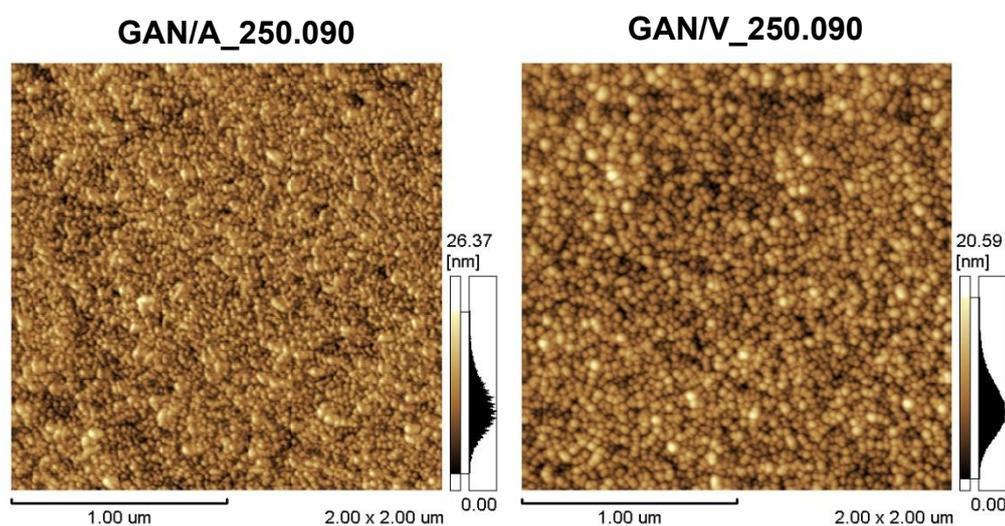


Figura 47: Imagem representativa de AFM da amostra crescida a 250 °C e 90 mm para substrato de silício e vidro.

As imagens da Figura 48 mostram as superfícies das amostras crescidas a 250 °C e 160 mm de distância entre alvo e substrato. Na amostra crescida sobre Si, percebe-se a presença

de alguns grãos mais altos (indicados pelas setas amarelas) e nano vales (indicados pelas setas azuis). Na amostra crescida sobre vidro não é possível notar a presença de estruturas mais altas ou vales, que se destaquem na imagem.

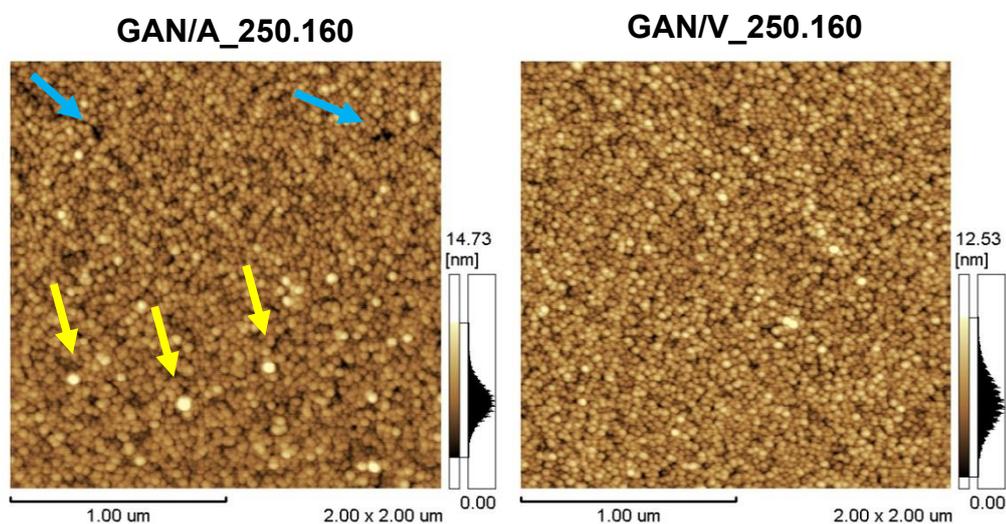


Figura 48: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 250 °C e 160 mm para substrato de silício e vidro. As setas amarelas indicam grãos mais altos e as setas azuis indicam nanovales.

As imagens da Figura 49 mostram as superfícies das amostras crescidas a 550 °C e 90 mm de distância entre alvo e substrato. Na amostra crescida sobre vidro, observou-se a presença de vales (indicados pelas setas em azul), de dimensões e profundidades variadas.

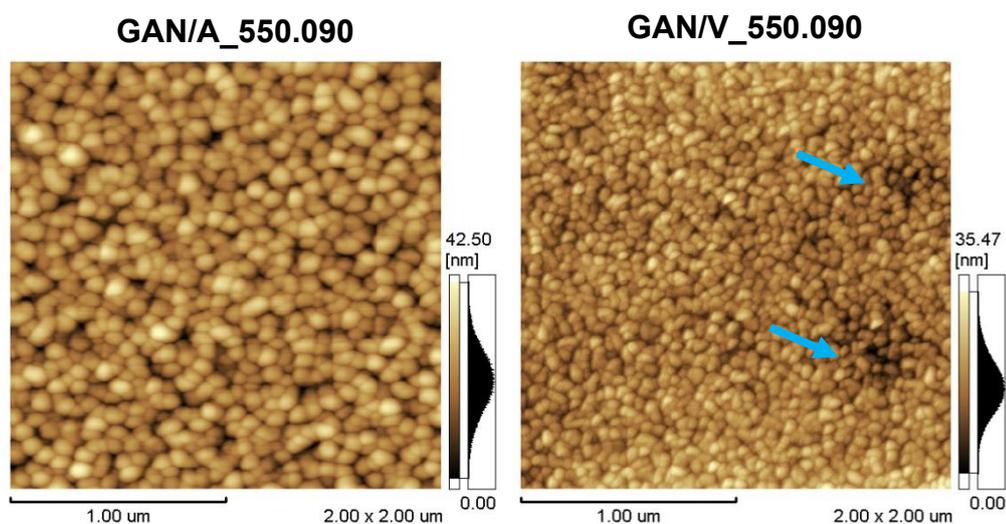


Figura 49: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 550 °C e 90 mm para substrato de silício e vidro. As setas azuis indicam vales na superfície do filme.

As imagens da Figura 50 mostram as superfícies das amostras crescidas a 550 °C e 160 mm de distância entre alvo e substrato. No substrato de Si, é possível notar uma deposição homogênea e regular, com grãos distribuídos uniformemente pela superfície. Na amostra crescida sobre vidro, percebe-se a presença de vales (indicados pelas setas em azul), sendo alguns deles de cerca de 1 µm de diâmetro e 20 nm de profundidade.

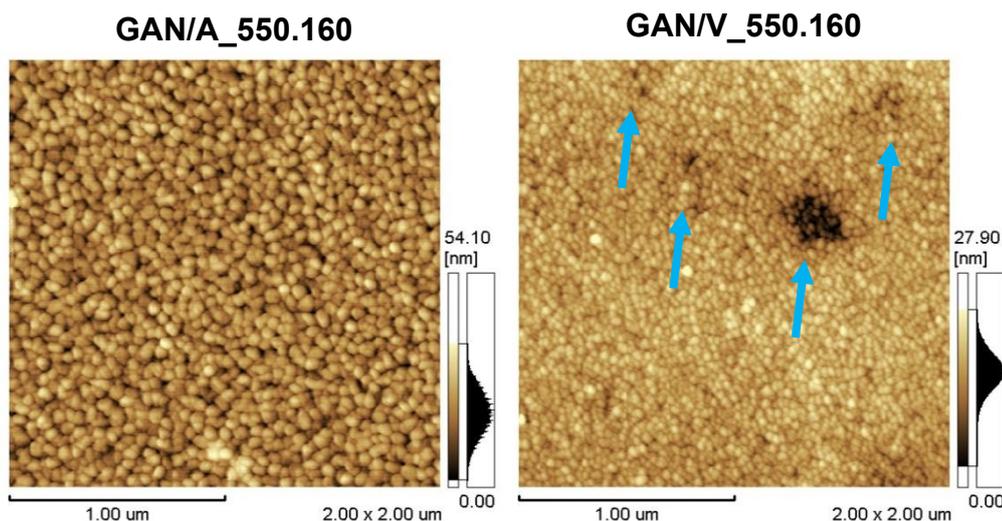


Figura 50: Imagem representativa por AFM da amostra crescida a 550 °C e 160 mm para substrato de silício e vidro. As setas azuis indicam vales na superfície do filme.

Os parâmetros  $Ra$ ,  $Rms$  e  $Rz$  estão mostrados em função da distância alvo-substrato nos gráficos da Figura 51. Em vermelho estão os valores das amostras crescidas em temperatura de 550 °C e em azul, as amostras crescidas em 250 °C. O tipo de substrato é identificado através de símbolos, conforme legenda, sendo A para o substrato de silício e V para o substrato de vidro.

Para as amostras crescidas a 250 °C e 90 mm de distância identifica-se diferença no relevo quando comparados os dois tipos de substratos, com valores de  $Ra$ ,  $Rms$  e  $Rz$  menores no substrato de vidro. As amostras crescidas em 250 °C e 160 mm não apresentou diferenças significantes para nenhum dos três parâmetros de rugosidade quando comparados os dois substratos. Para as amostras crescidas a 550 °C, em ambas as distâncias, verificou-se diferenças entre os substratos, com valores menores obtidos no substrato de vidro. Ou seja, os filmes em substrato de vidro apresentaram-se menos ásperos do que os filmes em substrato de silício, com exceção daqueles crescidos em 250 °C e 160 mm.

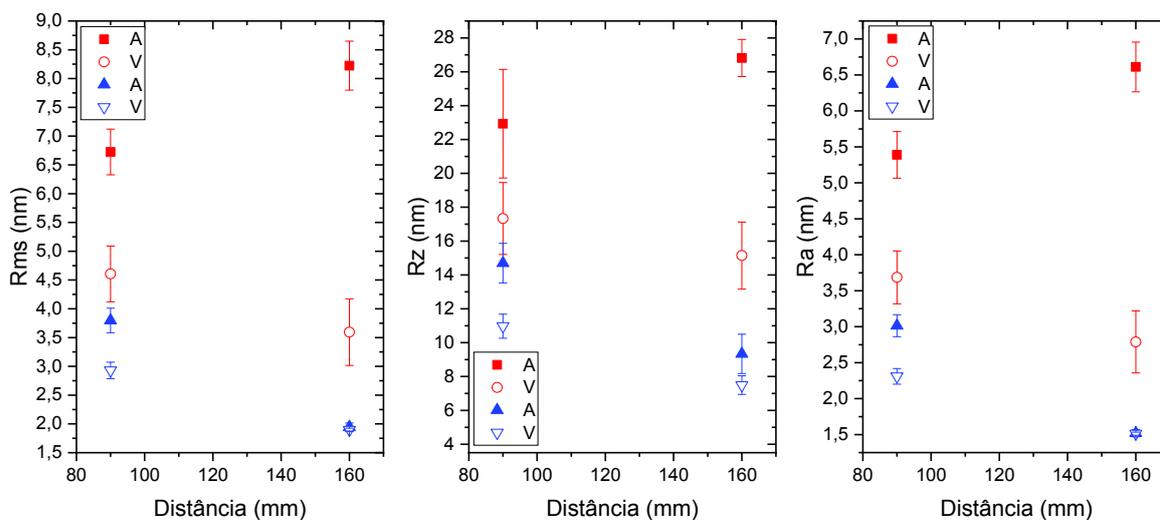


Figura 51: Valores médios dos parâmetros de rugosidade  $Ra$ ,  $Rms$  e  $Rz$ , obtidos por AFM. Símbolos preenchidos representam substrato de Si e os vazios, substrato de vidro. Linhas vermelhas correspondem às amostras crescidas a 550 °C e linhas azuis, à 250 °C.

Nas amostras crescidas em 250 °C sobre ambos os substratos, menores distâncias acarretaram em maiores valores nos três parâmetros. Para as amostras crescidas à maior temperatura (550 °C) em substrato de vidro, também se observou uma diminuição dos parâmetros de rugosidade com o aumento da distância, sugerindo uma melhora na homogeneidade de deposição com a distância. Porém, em substrato de silício, ocorreu o fenômeno inverso, onde maiores distâncias geraram filmes com relevo mais irregular (maiores valores dos parâmetros de rugosidade  $Ra$ ,  $Rms$  e  $Rz$ ). Em ambos os substratos e distâncias alvo-substrato, o aumento da temperatura leva a maiores valores dos parâmetros de rugosidade.

Outra análise importante, que pode ser feita a partir das imagens de AFM é o raio médio dos grãos. Na Figura 52 em vermelho, são apresentados os valores de raios médios dos grãos para os filmes crescidos à 550 °C, e em azul, à 250 °C. Para as amostras crescidas nas mesmas condições, as análises revelaram que não há diferença estatística significativa para os valores médios dos raios em função do tipo de substrato, ou seja, os filmes são formados por grãos com as mesmas dimensões. A distância não leva a uma mudança significativa nos valores médios dos raios dos grãos, em ambos os substratos e temperaturas. O aumento da temperatura leva a maiores valores médios dos raios dos grãos nas amostras crescidas sobre silício.

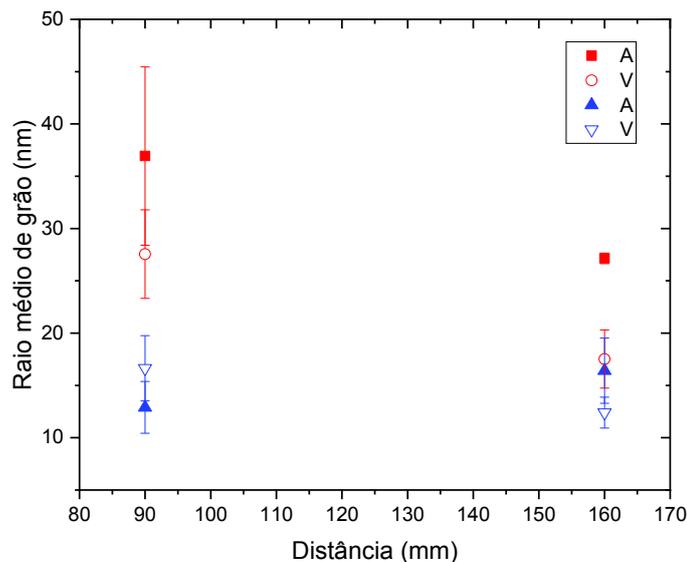


Figura 52: Valores de raio médio de grão obtidos através das imagens de AFM.

#### 4.7 Análise estatística dos dados

Utilizando o *software* Statistica foram realizadas algumas análises estatísticas dos resultados de FWHM nos substratos de Si (100) e vidro, substratos A e V respectivamente, a fim de se obter a significância dos parâmetros que foram variados durante o processo de deposição (temperatura e distância alvo-substrato) e avaliar sua influência nas propriedades obtidas. A análise desses dados foi realizada utilizando como variáveis de entrada os valores máximo, mínimo e o ponto central da distância e da temperatura e a variável de saída foi determinada como os valores obtidos a partir da análise dos dados da técnica de difração de raios-X. A Figura 53 apresenta o gráfico de Pareto e a superfície resposta dos filmes crescidos sobre substrato A. A Figura 54 apresenta os mesmos resultados para os filmes crescidos sobre vidro.

A variável de saída foi escolhida como a largura a meia altura do pico em  $\sim 34^\circ$  porque é um forte indicativo da textura e orientação preferencial, além de indicar o grau de cristalinidade das amostras. A análise leva em conta a influência dos parâmetros individualmente e em conjunto.

A partir desses dados analíticos, constatou-se que a temperatura é um parâmetro significativo em ambos os substratos, com temperaturas mais altas levando à menores valores de FWHM. Mudanças na distância não apresentaram influência significativa nos valores de FWHM em ambos os substratos. Já o efeito de mudanças nas duas variáveis de entrada

simultaneamente foi significativa apenas nas amostras crescidas sobre substrato de vidro, onde uma menor distância aliada à menor temperatura, apresenta valores de FWHM baixos. Porém, segundo as outras análises, apesar de menor FWHM, nesse caso, a amostras crescidas em baixa temperatura e menores distâncias apresentam o pico (10 $\bar{1}1$ ) com maior intensidade, ou seja, são filmes com menor textura e menor grau de crescimento orientado na direção do eixo *c*.

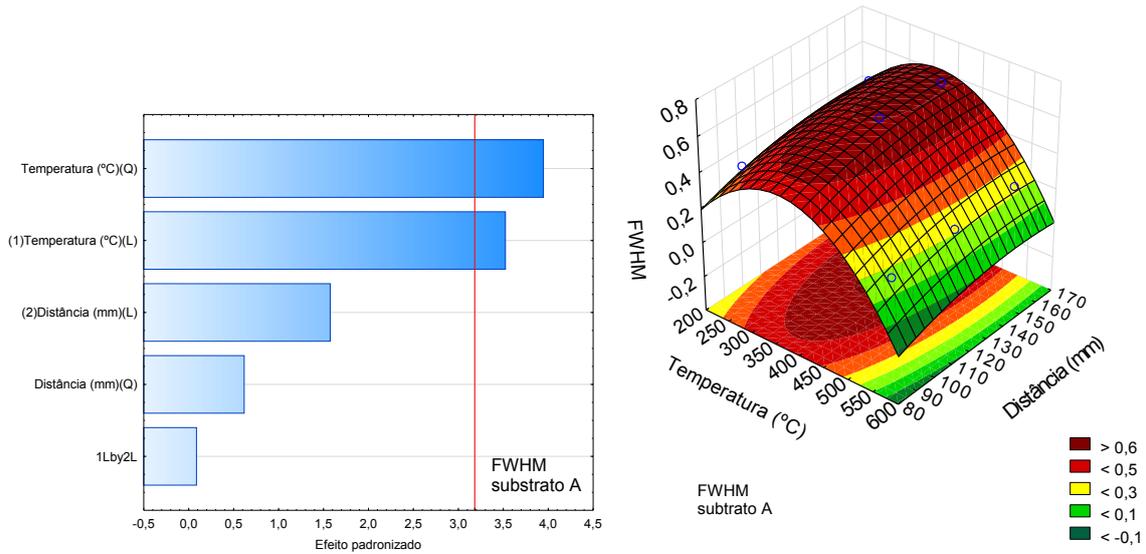


Figura 53: Gráfico de Pareto e superfície resposta de FWHM em função da temperatura e distância das amostras crescidas sobre substrato A.

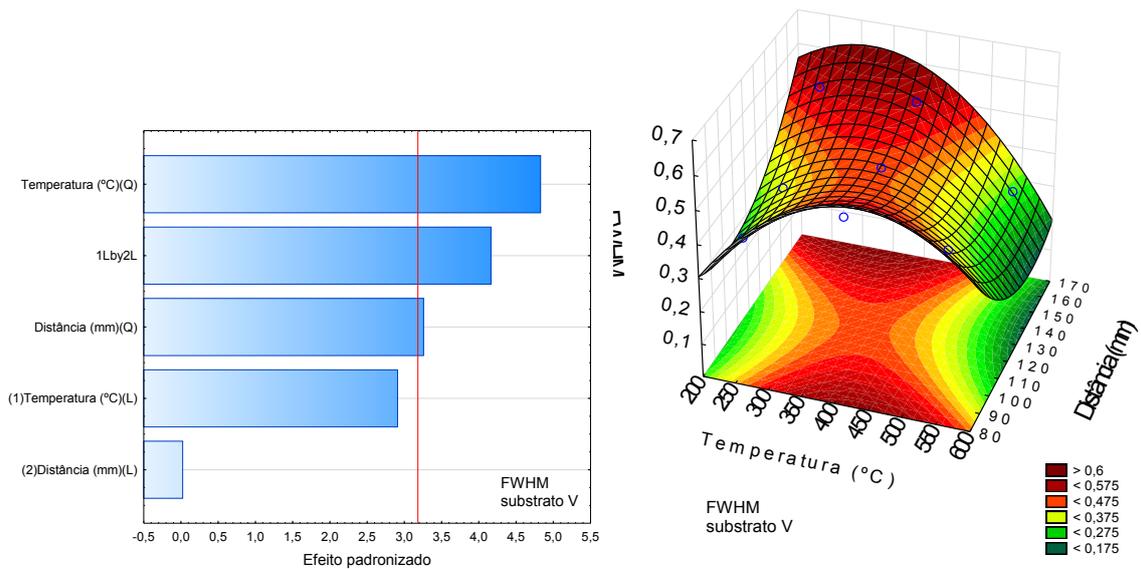


Figura 54: Gráfico de Pareto e superfície resposta de FWHM em função da temperatura e distância das amostras crescidas sobre substrato de vidro.

## 5 Discussões

Neste trabalho de dissertação foi destacada a investigação das propriedades de filmes finos de GaN sob a perspectiva de três principais fatores, sendo eles a temperatura do substrato, a distância entre alvo e substrato e o tipo de substrato. Assim, neste capítulo serão discutidos os resultados em função de cada um desses pontos de vista.

### 5.1 Influência da temperatura do substrato

Um dos fatores mais importantes no entendimento do processo de crescimento de filmes finos é a temperatura do substrato. O entendimento das zonas estruturais dos filmes finos está fortemente ligado à relação entre temperatura do substrato e temperatura de fusão do filme, como apresentado na seção 2.1. Neste trabalho, considerando a temperatura de fusão do GaN como 2500 °C, através da Equação 1 obtemos os valores de  $T_H$  de 0,1, 0,16 e 0,22 para as temperaturas de substrato de 250 °C, 400 °C e 550 °C, respectivamente. Esses valores levam a compreender que todos os filmes obtidos, a princípio, apresentariam estrutura do tipo *ZI* (valor de  $T_H$  entre 0 e 0,3). Apesar disso, os filmes aqui produzidos apresentaram alta fração cristalizada (em todas as temperaturas utilizadas no trabalho, conforme os resultados de DRX), contrastando com a morfologia predominantemente amorfa esperada para a *ZI*. Além do fato do GaN não se enquadrar totalmente no modelo de zonas estruturais simplesmente por não ser um material metálico (KUSANO, 2019), discutimos abaixo os possíveis mecanismos que contribuem para a obtenção de tal morfologia em temperatura de substrato relativamente baixa.

Em processos de deposição assistidos a plasma, como o *sputtering*, pode ocorrer a deposição energética, onde o processo fornece energia adicional à formação do filme, além da energia térmica usada para aquecer os substratos. Essa energia adicional, no caso da deposição por *sputtering*, provém do próprio plasma, através da transferência de energia elétrica para energia cinética das partículas presentes no processo, em especial os precursores, como átomos de Ga e íons de N provindos do alvo após os choques dos íons de Ar no processo de pulverização do alvo. De fato, a zona estrutural *ZT* pode ser observada em filmes crescidos a pressões menores que ~4 mTorr quando  $T_H$  apresenta valores entre 0,1 e 0,35 (KUSANO, 2019), indicando que o mesmo pode estar ocorrendo para os filmes de GaN deste trabalho. A alteração na distância alvo-substrato, discutida na próxima seção, pode então revelar a importância da *ZT* nestes filmes.

Mudanças na estrutura, principalmente o surgimento de estruturas mais colunares, como ocorre na zona 2, são esperadas com o aumento da temperatura do substrato. Schiaber (2013) relata que em temperaturas maiores que 500 °C, filmes de GaN tendem a apresentar estrutura do tipo Z2 (SCHIABER et al., 2013). É conhecido que a transição de uma zona para outra não se dá de forma direta, podendo um mesmo filme apresentar parcelas de mais de uma zona estrutural. Desta forma, podemos presumir que ao aumentarmos  $T_H$ , ou seja, usando maior temperatura de substrato, a parcela de estrutura Z2 (caracterizada por cristalitos maiores e alongados na direção de crescimento) presente nos filmes aumenta. Em temperatura de substrato menor, temos um fenômeno oposto, com uma maior parcela de estrutura do tipo Z1 (caracterizada por colunas espaçadas, com baixa cristalinidade e alta densidade de defeitos) nos filmes. Como relatado, o aumento da temperatura leva a filmes com melhor qualidade cristalina, o que está de acordo com os dados obtidos a partir das análises de DRX deste trabalho, apresentando picos (0002) do GaN com menores valores de FWHM e mais intensos (Figura 33 e Figura 35), além de maiores tamanhos médios de grão referente ao pico (0002) para as amostras crescidas à 550 °C (Tabela 4).

Como ilustrado nas imagens da Figura 7, os grãos cristalinos geométricos formados nas estruturas do tipo Z2 apresentam facetas na superfície do filme formado, o que, juntamente com a redução da parcela amorfa nos filmes, leva a superfícies mais rugosas. Ou seja, é esperado que filmes crescidos a maiores temperatura, apresentando assim maiores valores de  $T_H$  ( $T_S/T_M$ ) e, conseqüentemente, com a estrutura maiormente composta pela zona 2, apresentem superfícies mais rugosas (KUSANO, 2019). Assim, os dados de AFM, que mostram relevo mais irregular para os filmes crescidos a temperatura de 550 °C em comparação aos filmes crescidos à mesma distância a 250 °C (Figura 51), corroboram com esta discussão.

As tensões podem ser induzidas na rede por diversas razões, como mostrado na Figura 3 da seção 2.1, e podem estar relacionadas com o aumento de Z1 (que é caracterizado pela presença de poros) nas amostras crescidas a menores temperaturas. Os valores de tensão, mostrados na Figura 40, corroboram com isso por apresentarem menores valores de tensão nas amostras crescidas à 550 °C, em comparação às amostras crescidas a mesma distância em menores temperaturas.

Outro fenômeno fortemente ligado à temperatura do substrato é a difusão dos adsorbatos na superfície do substrato. A difusão superficial permite que as espécies a serem adsorvidas encontrem sítios mais ativos ou até mesmo sítios epitaxiais. Geralmente, temperaturas mais altas no substrato fornecem maior energia térmica aos adsorbatos, aumentando assim a mobilidade dos átomos da superfície e, conseqüentemente, o comprimento de difusão

superficial, possibilitando que os mesmos encontrem os melhores sítios para adsorção. Porém em temperaturas muito mais altas podemos observar a dessorção, ou *re-sputtering*, desses adsorbatos (SMITH, 1995). De fato, foi relatado que ao aumentar a temperatura de substrato de cerca de 660 °C para cerca de 760 °C o filme de GaN se torna menos cristalino e termodinamicamente instável, com átomos sendo re-evaporados da superfície do filme (TONG et al., 2004). Nas amostras crescidas neste trabalho, as temperaturas aplicadas nos substratos são muito menores que a temperatura de fusão do GaN e, portanto, a probabilidade de que haja dessorção na superfície dos filmes durante o crescimento é baixa ou, pelo menos, apresenta pequena influência nos resultados. Além disso, o limitante da difusão superficial e do tempo máximo de difusão é o tempo de formação de uma monocamada. Após esse tempo, os adsorbatos são forçados a se incorporar no filmes por soterramento. Dessa forma, a difusão superficial quando o sistema está em regime de soterramento ou regime burial, tem grande relação com o fluxo de deposição, ou seja, é afetado pela taxa de deposição das amostras e, conseqüentemente, está ligado a distância alvo-substrato (SMITH, 1995). Essa relação será discutida com mais detalhes na seção 5.2, quando tratarmos da influência da distância alvo-substrato.

Um efeito secundário do aumento da temperatura do substrato é o aumento da temperatura do gás presente na câmara de processos. Esse aumento da temperatura do gás leva ao aumento no número de Knudsen. Lembrando que para o cálculo de  $Kn$  não foi levado em conta o aquecimento do sistema para a temperatura do gás, visto que a temperatura do gás durante o processo de deposição não foi aferida. Assim, a temperatura do gás pode ter valores bastante diferentes da temperatura adotada de 30 °C. De toda forma, a variação do número de Knudsen pode ter influência direta em outro tipo de energia disponível para o crescimento do filme, a energia cinética dos precursores, o que afeta significativamente no que diz respeito ao crescimento energético. Esse assunto será abordado na seção 5.2, quando será discutido o efeito da distância alvo-substrato nas propriedades dos filmes.

A temperatura nominal do substrato usada neste trabalho foi calibrada com a atmosfera da câmara de processos sem plasma, usando um pirômetro óptico, em discos de silício. A medição da temperatura durante o processo de deposição, realizada pelo aquecedor a fim de manter a temperatura escolhida, não é feita diretamente na superfície do substrato, portanto, uma outra possibilidade é a que o substrato pode apresentar uma temperatura diferente da temperatura nominal. Filmes crescidos a menores distâncias do alvo, podem apresentar uma temperatura real maior que a nominal (250, 400 ou 550 °C) na sua superfície, graças a energia térmica proveniente do plasma. Isso pode levar a resultados mais expressivos nas amostras

crescidas nessas condições (mais próximas ao alvo e, por isso, mais imersas no plasma) no que se refere principalmente a influência do substrato.

Muito das tensões nos filmes estão relacionadas a diferenças no coeficiente de dilatação térmica entre filme e substrato. Os filmes são crescidos a altas temperaturas e depois resfriados para a temperatura ambiente, o que leva a essas tensões nos filmes. Esse efeito se torna ainda mais pronunciado nas amostras crescidas à maiores temperaturas e é específico para cada substrato, silício e vidro, portanto, esse assunto será discutido na seção 5.3, onde será tratada a influência do tipo de substrato nas propriedades dos filmes.

## 5.2 Influência da distância alvo-substrato

Neste sistema, como destacado nas seções anteriores, usamos uma pressão de trabalho de 3 mTorr para todas as deposições. Esta pressão foi estabelecida como o limite inferior do sistema, de maneira que seja possível abrir o plasma e o mesmo se mantenha estável durante todo o processo de deposição do filme fino. Esse sistema possui ainda um diferencial devido à maneira com que os gases são injetados no sistema, permitindo que o plasma na proximidade do alvo seja mais rico em argônio, enquanto o plasma próximo ao substrato é mais rico em nitrogênio (FOLLI, 2020; OLIVEIRA et al., 2022). Assim, em baixas pressões há uma quantidade menor de  $N_2$  reagindo com a superfície do alvo. O uso de pressão mais baixa, aliado a maneira como os gases são inseridos na câmara de processos e a potência RF utilizada fazem com que a taxa de pulverização do alvo de Ga seja maior que a taxa de formação de GaN na superfície, o que permite que o sistema opere fora do regime envenenado (BERG; NYBERG, 2005).

A deposição em baixa pressão, em sistema de *sputtering*, é um diferencial que permite observar e analisar a influência da distância entre alvo e substrato, pois na grande maioria dos sistemas, devido as pressões mais altas que são usadas, uma diferença de dezenas de milímetros entre o alvo e o substrato não causa efeito sobre o filme a ser crescido, pois a ordem de grandeza do caminho livre médio e da distância são muito diferentes. No caso desse sistema, operando em 3 mTorr, o caminho livre médio encontrado, que foi da ordem de 26 mm, é da mesma ordem que a distância entre o alvo e o substrato, que variou de 90 mm a 160 mm. Assim, uma mudança na distância alvo-substrato pode causar efeitos significativos no filme a ser crescido.

Entre essas consequências, destaca-se uma mais direta, envolvendo a geometria do reator e que depende fracamente do regime de vácuo do sistema. É conhecido que o fluxo de

partículas que chegam ao substrato está ligado inversamente à distância entre alvo e substrato, fazendo com que um menor número de partículas chegue ao substrato quando temos distâncias maiores (SMITH, 1995). Esse fenômeno é percebido de maneira clara quando observamos a espessura das amostras, que aumenta com a diminuição da distância (Tabela 3).

Um efeito secundário é o número de Knudsen durante a deposição, que indica o regime de vácuo do sistema e está relacionado com o caminho livre médio. O regime de vácuo em amostras crescidas mais distantes do alvo, foi um regime de transição, porém com valores próximos a um regime de vácuo fluido. O número de Knudsen do sistema durante a deposição por *sputtering* tem forte influência na distribuição de energia dos precursores na chegada ao substrato. Os átomos ejetados do alvo apresentam energia da mesma ordem de grandeza da energia dos íons que bombardeiam o alvo, que, por sua vez, possuem a energia da mesma ordem daquela obtida pela queda de tensão na bainha do plasma ( $V_{bias}$ ). Nesta condição, em regime de vácuo mais próximo ao regime fluido, os átomos e moléculas ejetados do alvo pelo bombardeio do plasma (que podem ter energias da ordem de 125 eV no caso deste sistema, onde o valor medido de  $V_{bias}$  foi de 125 V) se chocam mais vezes antes de alcançarem o substrato, perdendo maior energia no trajeto alvo-substrato (SCHIABER et al., 2013).

No regime molecular ( $Kn > 1$ ) espera-se que pouca dessa energia seja perdida. No entanto, para os valores de  $Kn$  obtidos neste trabalho (~0,16 a ~0,29) são esperadas colisões entre as partículas presentes no plasma e, conseqüentemente, as energias das espécies quando chegam ao substrato dependem fortemente do valor de  $Kn$ . Dessa forma, a distância alvo-substrato pode ter forte influência na distribuição da energia dos precursores. O aumento da distância alvo-substrato reflete diretamente na diminuição da energia com que os precursores chegam ao substrato. Essa diminuição de energia dos precursores pode levar a uma menor parcela de crescimento energético, afastando o regime de crescimento de  $ZT$  e aproximando de  $ZI$ .

Em termos das propriedades ópticas dos filmes, o aumento da distância levou a maiores valores de índice de refração, porém isso pode estar relacionado principalmente à espessura dos filmes, onde filmes menos espessos podem ter seus valores influenciados pela qualidade do espectro de transmitância. A quantidade de informações úteis ao cálculo dos parâmetros ópticos, como as posições dos máximos e mínimos, é menor, ou seja, filmes mais finos apresentam poucas franjas de interferência, levando à imprecisão na obtenção dos valores de espessura e, conseqüentemente, valores de outras propriedades ópticas baseadas no espectro de transmitância, como índice de refração e energia de *gap*. Em virtude disso, nota-se que os filmes com espessuras próximas, que foram crescidos à mesma distância apresentam valores de  $n_0$

próximos. No entanto, é possível que as menores taxas de deposição, obtidas para as maiores distâncias, tenham levado o filme a apresentar uma maior densidade, principalmente por uma provável diminuição de formação de vazios e defeitos na estrutura. Essa possível maior densidade refletiria em um valor de índice de refração maior e mais próximo do real valor do GaN, bem como valores de *bandgap* mais altos (MUTH et al., 1999). Os valores obtidos para  $n_0$ , apresentados na Figura 45, são maiores nas amostras crescidas a 160 mm em relação as amostras crescidas com mesma temperatura a menores distâncias, o que corrobora com esses dados. Os resultados de *gap* óptico (Figura 46) mostraram valores menores para as amostras crescidas à menores distâncias (90 mm), além de todos os valores estarem abaixo do esperado para o GaN cristalino, o que também pode estar relacionado à presença de defeitos na estrutura dos filmes (LEITE; DIAS DA SILVA, 2008).

As propriedades da superfície dos filmes mostraram que o aumento da distância levou a superfícies menos rugosas, quando em baixa temperatura. Em menores distâncias o filme tende a ficar mais espesso, o que geralmente também leva a maiores valores de rugosidade. Porém, além disso, as partículas pulverizadas a distância mais curta (90 mm) podem atingir a superfície com menos perda de energia por colisões, o que é conhecido por levar à formação de um filme mais irregular (HUIJUAN et al., 2010; THAVEEDEETRAKUL; WITIT-ANUN; BOONAMNUAYVITAYA, 2012; SANGWARANATEE et al., 2018).

Outro fator que pode estar relacionado a uma maior rugosidade quando em menores distâncias é o comprimento de difusão superficial dos adsorbatos no substrato. Em menores distâncias ou maiores taxas de deposição, o tempo até a partícula depositar no substrato antes que cheguem novas partículas é menor (SMITH, 1995). Assim, o que pode estar acontecendo é que as menores distâncias estão levando ao regime de crescimento burial, com os adsorbatos sendo soterrados por uma nova camada antes de se rearranjarem nos sítios de menor energia, levando a superfícies mais irregulares. A Figura 51 mostra os valores de rugosidade obtidos para as amostras, corroborando com esses fatores, com exceção das amostras crescidas em temperatura mais alta (550 °C), onde esse comportamento é diferente para o substrato de silício, que apresentou filme mais rugoso quando crescido à distância de 160 mm.

### 5.3 Influência do substrato

Como mostrado nas seções anteriores, a temperatura e a distância alvo-substrato são fatores importantes no entendimento das zonas estruturais dos filmes e do regime de vácuo

durante o processo. Outro fator a ser levado em conta nas propriedades dos filmes é o tipo de substrato. Os substratos com diferentes orientações do Si apresentaram diferenças sutis, sem uma tendência ou favorecimento de determinada orientação. Isso pode estar ligado a alguns fatores, que podem estar ocorrendo concomitantemente. As condições de crescimento podem não ser favoráveis o suficiente para que as diferentes orientações do Si exerçam influência significativa, como alguma tendência de epitaxia, sobre os filmes de GaN. Ainda, a incompatibilidade entre a estrutura do GaN e as diferentes orientações do Si, como mostrado na seção 2.8, pode não permitir que a influência destes diferentes substratos se propague por todo o filme, exercendo influência somente nas primeiras camadas atômicas.

Outro fator que pode estar relacionado às semelhanças nos resultados obtidos nos diferentes substratos de Si é a provável formação de uma camada de óxido de silício amorfo após o processo de limpeza, em todos os substratos de Si, o que pode estar impedindo a deposição direta do GaN sobre os diferentes planos atômicos do Si. Apesar da limpeza, mostrada na seção 3.1.1, retirar o óxido da superfície dos substratos, é possível que haja a formação de uma camada de óxido durante o manuseio dos substratos para secagem e arranjo no porta-substratos, antes de serem inseridos na câmara de processos para a deposição.

Podemos notar que as características dos substratos de silício, como condutividade e espessura, mostradas na seção 3.1, são diferentes mesmo para os dois substratos de silício com mesma orientação (substratos tipo A e B). Além disso, o substrato tipo B possui as duas faces polidas, enquanto o substrato A possui apenas uma das faces polidas. Isso pode reforçar a hipótese que a temperatura age de maneira distinta para os diferentes substratos de Si, acarretando discrepância nos filmes, mesmo em substratos com mesma orientação, como pode ser visto na seção 4.3, nos resultados de difração de raios-X. Nota-se ainda que as principais diferenças observadas entre os substratos de Si estão em parâmetros obtidos de picos de difração de DRX de baixa intensidade, onde reside um alto grau de imprecisão e incerteza, por exemplo os valores de posição e FWHM do pico  $(10\bar{1}1)$  para a maioria das amostras e até para o pico  $(0002)$  em casos específicos (Figuras 33, 34 e 35).

Porém, quando levado em conta o substrato de vidro e o substrato de silício, podemos ver diferenças mais pronunciadas. Como destacado na seção 3.2.1, a temperatura do aquecedor foi calibrada para discos de silício do tipo A, com uma face polida, portanto, a superfície de cada substrato pode apresentar diferenças de temperatura. Isso pode ser mais evidente principalmente em temperatura mais alta ( $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e quando comparamos os substratos de silício e vidro, devido à maneira distinta com que ambos absorvem a radiação IR. Além disso, a condutividade térmica e a espessura dos substratos ( $\sim 0,3$  a  $0,5$  mm e  $\sim 1,2$  mm para os substratos

de silício e vidro, respectivamente) pode influenciar na temperatura de superfície durante o processo de deposição.

Além das pequenas variações da temperatura real de cada tipo de substrato, que podem afetar a dinâmica do crescimento dos filmes em si, há de se enfatizar que os diferentes coeficientes de dilatação térmica dos substratos (Figura 21) são uma importante fonte de tensão nos filmes, principalmente levando em consideração que os filmes são produzidos a uma temperatura e depois resfriados à temperatura ambiente para então serem examinados pelas diferentes técnicas aqui empregadas. Portanto, este efeito de tensões nos filmes causado pela dilatação dos substratos é mais forte para os filmes crescidos a mais altas temperaturas.

No caso do uso de diferentes orientações do substrato de Si, não é esperado muita diferença entre esta tensão residual nos filmes, uma vez que o Si apresenta simetria cúbica, portanto, em termos de condutividade térmica e expansão térmica, o silício é isotrópico, ou seja, apresenta as mesmas propriedades térmicas em todas as direções (BEAN; GLEIM, 1969). No entanto, há uma diferença muito importante entre o coeficiente de dilatação do vidro e do Si em relação ao filme de GaN.

O vidro comum apresenta um coeficiente de expansão térmica de  $\sim 8,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$  enquanto o do silício é cerca de  $3,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ . Já o coeficiente de expansão térmica do GaN é de cerca de  $5,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ , em relação ao parâmetro de rede  $a$ . A partir desses valores podemos identificar uma importante diferença no comportamento do GaN sobre ambos os substratos. Considerando a tensão na rede sendo induzida apenas pela diferença nos coeficientes de expansão térmica, um maior coeficiente de expansão térmica no substrato, como é o caso do vidro (GaN/V), leva a uma deformação compressiva nos filmes de GaN no processo de resfriamento da temperatura de crescimento até a temperatura ambiente. Quando o coeficiente de expansão térmica é menor no substrato, como no silício (GaN/Si), o resultado é o inverso, levando a uma tensão expansiva do filme de GaN quando a amostra for resfriada após o crescimento (KUBALL, 2001; HARIMA, 2002). As tensões em cada um dos substratos estão ilustradas na Figura 55.

O eixo  $c$ , como mostrado na Figura 55, está perpendicular ao plano da tensão, assim quando há uma tensão compressiva na direção do eixo  $a$ , espera-se um aumento na distância interplanar na direção perpendicular, ou seja, na direção de  $c$ , e, portanto, espera-se que o pico de DRX do plano (0002) se mova para menores valores de  $2\theta$ . Os resultados obtidos pelo deslocamento do pico de DRX do plano (0002) dos filmes de GaN mostraram deslocamentos para maiores valores de  $2\theta$  (Figura 35), o que indica a presença de tensão compressiva na direção do eixo  $c$  nas amostras crescidas em ambos os substratos (vidro e Si). Apesar de as

tensões no vidro serem do tipo compressiva quando comparadas ao esperado para o GaN monocristalino, destaca-se que essa tensão apresenta valores menores que os valores obtidos para o GaN sobre silício, principalmente em temperatura de 550 °C, onde o efeito dos diferentes coeficientes térmicos é mais significativo. Se levarmos em conta que o GaN policristalino, mesmo sem tensões na rede, tende a apresentar a posição do pico (0002) deslocada com relação ao GaN monocristalino, podemos assumir que o filme crescido sobre vidro, mesmo apresentando tensão compressiva quando comparado ao GaN monocristalino, pode estar com tensão expansiva na rede se comparado ao GaN policristalino relaxado (sem tensão).

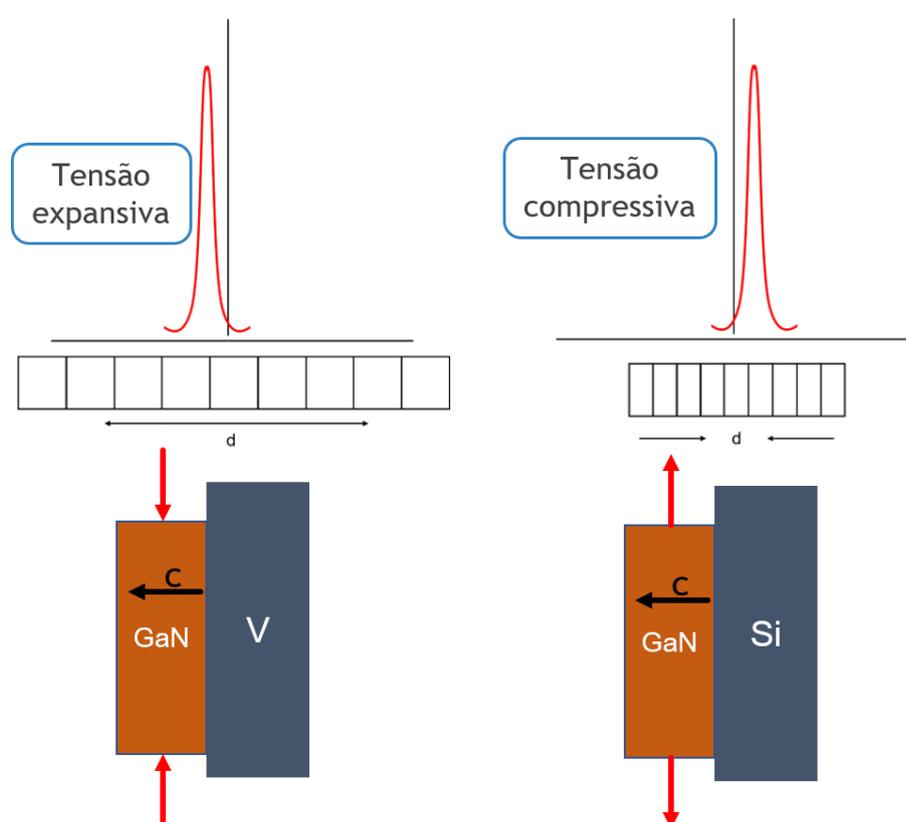


Figura 55: Representação ilustrativa das tensões nos filmes de GaN sobre substratos de vidro e silício.

A presença de tensões na rede foi verificada também a partir da espectroscopia Raman, onde o modo vibracional  $E_2^H$ , que mostra a deformação biaxial no plano  $c$  através da mudança na frequência, possibilitou confirmar a presença de tensão compressiva nas amostras (Tabela 5) (FURQAN; HO; KWOK, 2021). O modo  $A_1(LO)$  (Tabela 6) foi usado para verificar possíveis contaminações no material dos filmes, o que não foi identificado porque os valores obtidos foram semelhantes ao valor de referência, o que indica que essas tensões na rede não

são induzidas pela presença de contaminantes no sistema. Ainda foi possível avaliar que, apesar da tensão compressiva na rede, a tensão aparenta ser uniforme, mantendo a simetria, pois não provoca mudanças na lista de modos vibracionais, apenas mudanças na frequência (KUBALL, 2001), como podemos notar pela Figura 41.

Essas tensões podem indicar a presença não apenas de tensão biaxial, como também o surgimento de defeitos pontuais no GaN (KUBALL, 2001). Os valores calculados de tensão na rede (Figura 40), que leva em conta a largura a meia altura do pico (0002) mostraram menores valores nas amostras crescidas a 550 °C, o que indica que apesar das maiores tensões observadas pelo deslocamento do pico (0002), as amostras crescidas à 550 °C, por apresentarem melhor qualidade cristalina, tendem a apresentar menores valores de tensões causadas por defeitos.

\*\*\*

A partir das discussões realizadas neste capítulo, podemos destacar que a temperatura do substrato é o fator com influência mais significativa nas propriedades dos filmes finos produzidos neste trabalho, como também ficou claro nas análises estatísticas apresentadas na seção 4.7. Ao variarmos a temperatura do substrato, alteramos diretamente o tipo de zona estrutural do filme, tornando o filme mais cristalino, com maior componente *Z2*, quando em temperatura mais alta (550 °C) ou levando a um filme com maior componente *Z1*, quando em temperatura mais baixa (250 °C). Além disso, as temperaturas de substrato estão fortemente ligadas às influências dos tipos de substrato nas propriedades dos filmes. Já o crescimento energético é fortemente influenciado pela distância alvo-substrato, que afeta diretamente nas energias envolvidas no processo de deposição, bem como na taxa de deposição dos filmes, podendo-se dizer, conforme discutido, que menores distâncias tendem a aumentar a componente *ZT* na morfologia e estrutura dos filmes, ao passo que maiores distâncias tendem a diminuir a parcela *ZT*. Assim, conclui-se que a amostra crescida a maior temperatura (550 °C) e menor distância (90 mm) apresentou dados distintos das demais condições de crescimento. Os filmes crescidos sobre os diferentes tipos de silício apresentaram melhor qualidade em termos de textura e orientação preferencial, enquanto o filme crescido sobre vidro apresentou características de filmes pouco cristalinos e com baixa texturização.

## 6 Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foi usada a técnica de *sputtering* reativo para a produção de filmes finos de GaN sobre substratos de Si com diferentes orientações e substrato de vidro. Os filmes foram obtidos sobre diferentes condições, com diferentes temperaturas de substrato e distâncias alvo-substrato. Os resultados obtidos mostram filmes nanocristalinos de GaN com estrutura *wurtzita* com crescimento preferencial na direção do eixo  $c$ , com espessuras entre  $\sim 90$  e  $\sim 350$  nm.

A largura do principal pico de difração de raios-X mostrou uma tendência de diminuição nas amostras crescidas sobre mais alta temperatura de substrato ( $550$  °C), indicativo de maior qualidade cristalina e maior tamanho de grão para estas amostras. O aumento da distância alvo-substrato causou um sutil aumento desta mesma largura a meia altura, em  $550$  °C, onde também se verificou uma menor influência do tipo de substrato utilizado.

As amostras apresentaram um menor grau de textura na direção  $c$  quando em temperatura de  $250$  °C, independente da distância alvo-substrato utilizada. Os maiores graus de orientação na direção  $c$  foram obtidos nas amostras crescidas sobre silício à  $90$  mm do alvo e com temperatura de  $550$  °C. A mudança da distância gerou pouca diferença nos resultados em  $550$  °C, assim como a orientação dos substratos de Si.

Em termos da estrutura e parâmetros de rede dos filmes de GaN, foram calculados os parâmetros  $a$  e  $c$ . Os valores obtidos para o parâmetro  $a$  variaram de  $\sim 3,17$  Å até  $\sim 3,20$  Å, enquanto o parâmetro de rede  $c$  apresentou valores que variaram de  $\sim 5,16$  Å até  $\sim 5,20$  Å, os quais estão próximos ao esperado para o GaN. As variações nos parâmetros de rede foram atribuídas à presença de tensão e a defeitos na rede do material.

Outro parâmetro relacionado às tensões é a razão  $c/a$  que, em alta temperatura ( $550$  °C) apresentaram valores bem próximos ao valor comumente encontrado em filmes de GaN epitaxial. Nas demais temperaturas, os valores de  $c/a$  encontrados estão, principalmente, entre o valor esperado para a estrutura *wurtzita* ideal ( $1,633$  Å) e o valor do GaN epitaxial ( $1,626$  Å). Esses dados sugerem que os filmes obtidos possuem uma boa qualidade estrutural, e apesar das tensões na rede, é mantida a simetria da estrutura.

O uso de temperatura de substrato de  $550$  °C levou ao surgimento de grãos cristalinos maiores, o que também ajuda a explicar os maiores valores de rugosidade destas amostras. A distância alvo-substrato não afetou o tamanho médio do raio dos grãos segundo as análises do AFM. A tendência de grãos maiores em maior temperatura, observados por AFM, está em total acordo com os resultados de tamanho de cristalito obtido por DRX.

Todos os filmes apresentaram resultados de DRX que indicam a presença de tensão compressiva, com maiores valores obtidos para os substratos crescidos em silício. Em acordo com esta constatação está o deslocamento da banda  $E_2^H$  do Raman, indicando a presença de tensão do tipo compressiva nos filmes sobre vidro. Os dados mostraram uma tendência de se obter menores valores de tensão na temperatura de 550 °C, nas três distâncias.

Os valores de energia de *gap* obtidos ficaram abaixo do esperado para o GaN monocristalino de alta qualidade, o que foi discutido em termos das tensões presentes nos filmes. Apesar disso, os maiores valores de  $E_{04}$  foram obtidos nas amostras crescidas à maior temperatura, o que novamente corrobora com os dados que indicam melhor qualidade em filmes crescido sob temperaturas mais altas. Os valores de  $n_0$  mostraram uma tendência a aumentar quando em maior distância. Apesar disso, os valores ficaram próximos ao esperado para o GaN.

As propriedades estudadas neste trabalho salientam a importância do uso de alta temperatura e menor distância para obtenção de GaN de maior qualidade cristalina sobre silício, porém essas condições levam a uma maior rugosidade superficial. As diferentes orientações do substrato de silício, nessas condições, não trazem mudanças significativas nos resultados. O filme depositado sobre substrato de vidro, utilizando a maior temperatura e menor distância alvo-substrato, apresentou características de filme pouco cristalino e com baixo grau de crescimento preferencial na direção (0002), o que pode indicar que podemos ter alcançado condições que estabeleçam um limite para as deposições nesse tipo de substrato.

Por fim, através dos resultados obtidos e apresentados neste trabalho, foi possível adquirir um maior conhecimento sobre o processo de crescimento de filmes finos de GaN pela técnica de *sputtering* reativo, estabelecendo uma rota de otimização dos filmes de GaN a partir de diferentes valores de temperatura do substrato e distância alvo-substrato. Este trabalho ainda colabora na busca por propriedades de interesse para aplicação dos filmes em dispositivos biosensores baseados em SAW, voltados à detecção de vírus, como o da COVID-19. O estudo desses dispositivos vem sendo realizado em paralelo por outros membros do grupo de pesquisa.

## 6.1 Perspectivas futuras

Este trabalho de dissertação permitiu um avanço significativo no entendimento sobre o crescimento de filmes finos de GaN pela técnica de *sputtering* reativo. As características e propriedades encontradas são promissoras para o desenvolvimento da técnica e do material crescido sobre substratos mais acessíveis. Apesar disso vários aspectos importantes não foram abordados neste trabalho. Neste sentido, podemos citar medidas das propriedades elétricas dos filmes, o que é de grande importância em se tratando de um material semicondutor.

Medidas de microscopia eletrônica de transmissão também podem ser de grande interesse nesses filmes, a fim de visualizar a estrutura cristalina das amostras, comprovando a orientação preferencial, bem como o tipo de estrutura dos filmes.

Além disso, outras ações podem ser adotadas em busca de uma melhor compreensão do sistema e do processo de crescimento desses filmes, como crescer amostras com maior espessura, a fim de verificar se a qualidade das amostras é influenciada pela espessura do filme. O crescimento de uma camada *buffer* de GaN ou AlGaN com diferentes condições, possível neste mesmo sistema, que conta com alvo de Al, também pode levar a resultados interessantes e permitir um estudo mais aprofundado sobre as incompatibilidades entre substrato e filme.

## Referências

- ABEGUNDE, O. O. et al. **Overview of thin film deposition techniques**. AIMS Materials Science, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- ANDERS, A. **A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching**. Thin Solid Films, v. 518, n. 15, p. 4087–4090, mai. de 2010.
- ANDERS, A. **Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS)**. Journal of Applied Physics, v. 121, n. 17, mai. de 2017.
- B.D. CULLITY. **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 569p.
- BALMER, R. S. et al. **Gallium nitride growth on silicon for microwave heterojunction field effect transistors**. 2004. (EMRS DTC Technical Conference).
- BEAN, K. E.; GLEIM, P. S. **The influence of crystal orientation on silicon semiconductor processing**. Proceedings of the IEEE, v. 57, n. 9, p. 1469–1476, 1969.
- BERG, S.; NYBERG, T. **Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes**. Thin Solid Films, v. 476, n. 2, p. 215–230, abr. de 2005.
- BERG, S.; SÄRHAMMAR, E.; NYBERG, T. **Upgrading the “Berg-model” for reactive sputtering processes**. Thin Solid Films, v. 565, p. 186–192, ago. de 2014.
- CHATURVEDI, N. et al. **GaN HEMT based biosensor for the detection of breast cancer marker (C-erbB2)**. Semiconductor Science and Technology, v. 36, n. 4, p. 045018, abr. de 2021.
- CHEN, S. W. et al. **Synthesis and SAW characteristics of AlN thin films fabricated on Si and GaN using helicon sputtering system**. Electronics Letters, v. 39, n. 23, p. 1691, 2003.
- CHOI, J. H. et al. **Nearly single-crystalline GaN light-emitting diodes on amorphous glass substrates**. Nature Photonics, v. 5, n. 12, p. 763–769, dez. de 2011.
- CIMALLA, I. et al. **AlGaIn/GaN biosensor—effect of device processing steps on the surface properties and biocompatibility**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 123, n. 2, p. 740–748, mai. de 2007.
- CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas - Fundamentos e aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- CROUCH, S. H. **Principles of Instrumental Analysis**. Cengage Learning, 2018. 985p.
- DADGAR, A. et al. **Epitaxy of GaN on silicon - Impact of symmetry and surface reconstruction**. New Journal of Physics, v. 9, n. October 2007, 2007.

DAVIS, R. . et al. **Gallium nitride and related materials: challenges in materials processing**. Acta Materialia, v. 51, n. 19, p. 5961–5979, nov. de 2003.

DEPLA, D.; MAHIEU, S.; GREENE, J. E. **Sputter deposition processes**. jan. de 2010.

DEPLA, D.; DE GRUYSE, R. **Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation**. Surface and Coatings Technology, v. 183, n. 2–3, p. 184–189, mai. de 2004.

DHERE, N. G; ALVES, R. M. P. **Otimização de processo de limpeza de substrato**. Rev. Brasil. Apli. Vácuo, v. 6, p. 256–267, 1986.

FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. **Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman**. Química Nova, v. 20, n. 3, p. 319–323, jun. de 1997.

FERNANDES, J. A. et al. **Avaliação do stress residual em filmes finos metálicos: influência da energia de deposição no processo de DC magnetron sputtering**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 27, p. 113–118, 2008.

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. Elsevier, 2003. 435p.

FOLLI, H. de A. **Propriedades morfológicas e estruturais de filmes de nitreto de gálio crescidos por pulverização catódica**. 2020. 101f. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2020.

FU, Y. Q. et al. **Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications**. Progress in Materials Science, v. 89, p. 31–91, ago. de 2017.

FURQAN, C. M.; HO, J. Y. L. L.; KWOK, H. S. **GaN thin film: Growth and Characterizations by Magnetron Sputtering**. Surfaces and Interfaces, v. 26, n. July, p. 101364, out. de 2021.

GONG, J. R.; YEH, M. F.; WANG, C. L. **Growth and characterization of GaN and AlN films on (111) and (001) Si substrates**. Journal of Crystal Growth, v. 247, n. 3–4, p. 261–268, jan. de 2003.

GUNDIMEDA, A. et al. **Fabrication of non-polar GaN based highly responsive and fast UV photodetector**. Applied Physics Letters, v. 110, n. 10, p. 103507, mar. de 2017.

HARIMA, H. **Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering**. Journal of Physics Condensed Matter, v. 14, n. 38, p. R967–R993, set. de 2002.

HIRAYAMA, H. et al. **Recent progress and future prospects of AlGaIn-based high-efficiency deep-ultraviolet light-emitting diodes**. Japanese Journal of Applied Physics, v. 53, n. 10, p. 100209, out. de 2014.

HOVEL, H. J.; CUOMO, J. J. **Electrical and Optical Properties of rf-Sputtered GaN and InN**. Applied Physics Letters, v. 20, n. 2, p. 71–73, jan. de 1972.

HOWE, E.; HARDING, G. **A comparison of protocols for the optimisation of detection of bacteria using a surface acoustic wave (SAW) biosensor.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 15, n. 11–12, p. 641–649, dez. de 2000.

HU, J. et al. **Materials and processing issues in vertical GaN power electronics.** *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 78, p. 75–84, mai. de 2018.

HUIJUAN, Y. et al. **Influence of target-substrate distance and sputtering power on chromium oxide films prepared by medium-frequency magnetron sputtering.** *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, v. 15, p. 440–443, 2010.

HUQ, H. F.; GARZA, R. Y.; GARCIA-PEREZ, R. **Characteristics of GaN Thin Films Using Magnetron Sputtering System.** *Journal of Modern Physics*, v. 07, n. 15, p. 2028–2037, 2016.

JIA, H. et al. **Recent Progress in GaN-Based Light-Emitting Diodes.** *Advanced Materials*, v. 21, n. 45, p. 4641–4646, dez. de 2009.

JIANG, Y. et al. **SAW sensor for Influenza A virus detection enabled with efficient surface functionalization.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 209, p. 78–84, mar. de 2015.

JIMBO, T. et al. **Hetero-Epitaxy and Material-Bonding for Integrated Multi-Wavelength Photonic Devices Hetero-Epitaxy and Material-Bonding for Integrated Multi-Wavelength Photonic.** *Photonics Based on wavelength Integration and Manipulation*, p. 25–38, 2005.

JUNAID, M. et al. **Liquid-target reactive magnetron sputter epitaxy of High quality GaN (0001) nanorods on Si (111).** *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 39, p. 702–710, nov. de 2015.

KACHHAWA, P. et al. **Antigen-Antibody Interaction-Based GaN HEMT Biosensor for C3G Detection.** *IEEE Sensors Journal*, v. 22, n. 7, p. 6256–6262, abr. de 2022.

KE, W.-C. et al. **Epitaxial growth and characterization of GaN thin films on graphene/sapphire substrate by embedding a hybrid-AlN buffer layer.** *Applied Surface Science*, v. 494, n. April, p. 644–650, nov. de 2019.

KUBALL, M. **Raman spectroscopy of GaN, AlGaIn and AlN for process and growth monitoring/control.** *Surface and Interface Analysis*, v. 31, n. 10, p. 987–999, out. de 2001.

KUBART, T. et al. **Dynamic behaviour of the reactive sputtering process.** *Thin Solid Films*, v. 515, n. 2, p. 421–424, out. de 2006.

KUKUSHKIN, S. A. et al. **Substrates for epitaxy of gallium nitride: New materials and techniques.** *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 17, n. 1–2, p. 1–32, 2008.

KUMAR, V. et al. **High transconductance enhancement-mode AlGaIn/GaN HEMTs on SiC substrate.** *Electronics Letters*, v. 39, p. 2, 2003.

KUSANO, E. **Structure-Zone Modeling of Sputter-Deposited Thin Films: A Brief Review.** *Applied Science and Convergence Technology*, v. 28, n. 6, p. 179–185, 2019.

LAGERSTEDT, O.; MONEMAR, B. **Variation of lattice parameters in GaN with stoichiometry and doping**. Physical Review B, v. 19, n. 6, p. 3064–3070, mar. de 1979.

LÄNGE, K.; RAPP, B. E.; RAPP, M. **Surface acoustic wave biosensors: a review**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 391, n. 5, p. 1509–1519, jul. de 2008.

LEE, S.; LEE, D. K. **What is the proper way to apply the multiple comparison test?** Korean Journal of Anesthesiology, v. 71, n. 5, p. 353–360, out. de 2018.

LEITE, D. M. G.; DIAS DA SILVA, J. H. **The optical absorption edge of nanocrystalline Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N films deposited by reactive sputtering**. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, n. 5, p. 055001, fev. de 2008.

LEITE, D. M. G. **Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N preparados por sputtering reativo**. 2007. Universidade Estadual Paulista, 2007.

LEITE, D. M. G. **Propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de filmes de GaMnN**. 2011. Universidade Estadual Paulista, 2011.

LESZCZYNSKI, M. et al. **Lattice parameters of gallium nitride**. Applied Physics Letters, v. 69, n. 1, p. 73–75, jul. de 1996.

LEVINSHTEIN, M. E.; RUMYANTSEV, S. L.; SHUR, M. S. **Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, SiC, SiGe, BN**. John Wiley & Sons, 2001. 207p.

LIU, W. S.; CHANG, Y. L.; CHEN, H. Y. **Growth of GaN thin film on amorphous glass substrate by direct-current pulse sputtering deposition technique**. Coatings, v. 9, n. 7, p. 419, jun. de 2019.

LUO, J. et al. **A new type of glucose biosensor based on surface acoustic wave resonator using Mn-doped ZnO multilayer structure**. Biosensors and Bioelectronics, v. 49, p. 512–518, nov. de 2013.

MIŠKINIS, R. et al. **Investigation of a GaN-Based SAW Oscillator with respect to UV Illumination and Temperature**. Acta Physica Polonica A, v. 127, n. 1, p. 90–92, jan. de 2015.

MORGAN, D. P. **History of SAW devices**. IEEE International Frequency Control Symposium, p. 439–460, 1998.

MUTH, J. F. et al. **Absorption Coefficient and Refractive Index of GaN, AlN and AlGaIn Alloys**. MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research, v. 4, n. S1, p. 502–507, jun. de 1999.

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

OGLIARI, P. J.; PACHECO, J. A. **Análise estatística usando o Statistica ® 6.0**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. 133p.

OLIVEIRA, R. S. de et al. **Structural, Morphological, Vibrational and Optical Properties of GaN Films Grown by Reactive Sputtering: The Effect of RF Power at Low Working Pressure Limit**. *Materials Research*, v. 25, p. 9, 2022.

PESSOA, R. S. **Estudos de plasmas fluorados aplicados em corrosão de silício usando simulação de modelo global e diagnósticos experimentais**. 2009. 229f. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2009.

PRABASWARA, A. et al. **Review of GaN Thin Film and Nanorod Growth Using Magnetron Sputter Epitaxy**. *Applied Sciences*, v. 10, n. 9, p. 3050, abr. de 2020.

RCA. *RCA Review*. v. 31, n. 2, 1970.

REIHER, F. et al. **Metalorganic vapor-phase epitaxy of GaN layers on Si substrates with Si (110) and other high-index surfaces**. *Journal of Crystal Growth*, v. 312, p. 180–184, 2010.

SANGWARANATEE, N. W. et al. **Influence on distance between substrate and target on the properties of CuO thin film prepared by DC reactive magnetron sputtering**. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 6, p. 13900–13903, 2018.

SATO, Y.; KUROSAKI, A.; SATO, S. **Low-temperature growth of GaN and  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  films on glass substrates**. *Journal of Crystal Growth*, v. 189–190, p. 42–46, jun. de 1998.

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

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

SCHULZE, F. et al. **Crystallographic and electric properties of MOVPE-grown AlGaIn/GaN-based FETs on Si(001) substrates**. *Journal of Crystal Growth*, v. 299, n. 2, p. 399–403, fev. de 2007.

SEMOND, F. **Epitaxial challenges of GaN on silicon**. *MRS Bulletin*, v. 40, n. 5, p. 412–417, mai. de 2015.

SHACKELFORD, J. F. *Ciência dos Materiais*. 2008. 560p.

SHIGEKAWA, N. et al. **SAW Filters Composed of Interdigital Schottky and Ohmic Contacts on AlGaIn/GaN Heterostructures**. *IEEE Electron Device Letters*, v. 28, n. 2, p. 90–92, fev. de 2007.

SHIN, H. et al. **Comparison of the microstructural characterizations of GaN layers grown on Si (111) and on sapphire**. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 63, n. 8, p. 1621–1624, out. de 2013.

SHINODA, H.; MUTSUKURA, N. **Structural properties of GaN layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) and GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  template by reactive radio-frequency magnetron sputter epitaxy**. *Vacuum*, v. 125, p. 133–140, mar. de 2016.

SIMANULLANG, M. et al. **Non-polar GaN thin films deposition on glass substrate at low temperatures by conventional RF sputtering.** *Thin Solid Films*, v. 675, n. February, p. 1–4, abr. de 2019.

SMITH, D. L. **Thin-film deposition: principles and practice.** McGraw-Hill Inc., 1995.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach.** John Wiley & Sons, 2005.

SONGMUANG, R. et al. **Identification of III–N nanowire growth kinetics via a marker technique.** *Nanotechnology*, v. 21, n. 29, p. 295605, jul. de 2010.

STEGEMANN, C. **Deposição de Filmes de N-TiO<sub>2</sub> por HiPIMS para Aplicação em Células Solares Sensibilizadas por Corante.** 2017. 112f. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2017.

THAVEEDEETRAKUL, A.; WITIT-ANUN, N.; BOONAMNUAYVITAYA, V. **Applied Surface Science The role of target-to-substrate distance on the DC magnetron sputtered zirconia thin films ' bioactivity.** *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 2612–2619, 2012.

THORNTON, J. A. **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings.** *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 11, n. 4, p. 666–670, jul. de 1974.

TONG, X. L. et al. **Structural characterization and optoelectronic properties of GaN thin films on Si(111) substrates using pulsed laser deposition assisted by gas discharge.** *Applied Physics A*, v. 79, n. 8, p. 1959–1963, dez. de 2004.

WANG, L. et al. **Wurtzite GaN epitaxial growth on a Si(001) substrate using  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an intermediate layer.** *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 1, p. 109–111, jan. de 1998.

WANG, T. et al. **Study on GaN nanostructures: Growth and the suppression of the yellow emission.** *Superlattices and Microstructures*, v. 119, p. 114–121, jul. de 2018.

WANG, W.-K.; JIANG, M.-C. **Growth behavior of hexagonal GaN on Si(100) and Si(111) substrates prepared by pulsed laser deposition.** *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 9, p. 095503, set. de 2016.

WANG, W. et al. **A new approach to epitaxially grow high-quality GaN films on Si substrates: the combination of MBE and PLD.** *Scientific Reports*, v. 6, n. 1, p. 24448, jul. de 2016.

WILSON, W. C. et al. **Orthogonal Frequency Coded SAW Sensors for Aerospace SHM Applications.** *IEEE Sensors Journal*, v. 9, n. 11, p. 1546–1556, nov. de 2009.

XIANG, R. F. et al. **High quality GaN epilayers grown on Si (111) with thin nonlinearly composition-graded Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N interlayers via metal-organic chemical vapor deposition.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, n. 5, p. 2227–2231, fev. de 2011.

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

ZHANG, C. G. et al. **Effect of growth conditions on the GaN thin film by sputtering deposition.** Journal of Crystal Growth, v. 299, n. 2, p. 268–271, fev. de 2007.

ZHANG, J. X. et al. **Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering.** Surface and Coatings Technology, v. 198, n. 1–3, p. 68–73, ago. de 2005.

ZHANG, S. et al. **Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray diffraction method.** Surface and Coatings Technology, v. 122, n. 2–3, p. 219–224, dez. de 1999.

ZHAO, D.; ZHAO, D. **Analysis of the growth of GaN epitaxy on silicon.** Journal of Semiconductors, v. 39, n. 3, 2018.

ZHOU, J. et al. **A high sensitive chemiresistive-biosensor based on self-assembly grown GaN porous layer.** Sensors and Actuators, B: Chemical, v. 345, n. June, p. 130360, out. de 2021.

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

<sup>1</sup> CLASSIFICAÇÃO/TIPO <p style="text-align: center;">DM</p>	<sup>2</sup> DATA <p style="text-align: center;">25 de julho de 2022</p>	<sup>3</sup> REGISTRO N° <p style="text-align: center;">DCTA/ITA/DM-058/2022</p>	<sup>4</sup> N° DE PÁGINAS <p style="text-align: center;">125</p>
<sup>5</sup> TÍTULO E SUBTÍTULO: <p>Propriedades de filmes de nitreto de gálio depositados pela técnica de sputtering.</p>			
<sup>6</sup> AUTOR(ES): <p><b>Regiane Santana de Oliveira</b></p>			
<sup>7</sup> INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): <p>Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA</p>			
<sup>8</sup> PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: <p>Nitreto de gálio; Sputtering; Filmes finos; DRX; Raman; AFM; Espectrofotometria.</p>			
<sup>9</sup> PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: <p>Filmes finos; Nitreto de gálio; Pulverização catódica; Difração por raios x; Silício; Espectros Raman; Espectrofotometria; Física de plasmas; Física.</p>			
<sup>10</sup> APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;">( X ) Nacional ( ) Internacional</span> <p>ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Área de Materiais, Manufatura e Automação. Orientador: Prof. Douglas Marcel Gonçalves Leite; coorientador: Prof. Argemiro Soares da Silva Sobrinho. Defesa em 13/06/2022. Publicada em 2022.</p>			
<sup>11</sup> RESUMO: <p>Este trabalho consiste na produção e caracterização das propriedades de filmes finos de nitreto de gálio (GaN) crescidos por sputtering reativo. Os filmes foram depositados sobre substratos de silício de diferentes orientações e substratos de vidro. A temperatura do substrato e a distância entre alvo e substrato foi alterada a fim de investigar a influência desses parâmetros nas propriedades dos filmes obtidos. A atmosfera de plasma na câmara de processos foi mantida à pressão de 3 mTorr para as deposições, com fluxo constante de 7 sccm de argônio e 14 sccm de nitrogênio. A potência de radiofrequência aplicada ao alvo de gálio foi de 60 W. Os valores de temperatura de substrato utilizados foram 250, 400 e 550 °C e os valores de distância alvo-substrato utilizados foram de 90, 125 e 160 mm. As técnicas de perfilometria mecânica, difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-visível e microscopia de força atômica foram utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes. Os resultados indicaram a formação de filmes de GaN com estrutura wurtzita, com tendência de textura e crescimento orientado na direção do eixo c, o que é de grande importância para diversas aplicações, principalmente aquelas que exploram as propriedades piezoelétricas do material. Utilizando temperatura de substrato de 550 °C observa-se que a orientação do substrato de silício deixa de ser um fator significativo para a maioria das propriedades dos filmes de GaN obtidos. As propriedades estruturais e ópticas dos filmes estão em acordo com o esperado para o GaN. As amostras apresentaram índice de refração entre ~2,13 e ~2,45 e valores de gap óptico entre ~3,03 e ~3,23 eV. Os resultados e discussões apresentadas neste trabalho visam aprimorar a compreensão das condições ideais do processo de crescimento de filmes finos de GaN de alta qualidade pela técnica de sputtering.</p>			
<sup>12</sup> GRAU DE SIGILO: <p style="text-align: center;">( X ) OSTENSIVO ( ) RESERVADO ( ) SECRETO</p>			