

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica

Síntese e Deposição de Óxido de Gálio Por CVD

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

José Lino Gonçalves

Orientador: PROF. DR. PETER JÜRGEN TATSCH – DSIF/FEEC/UNICAMP

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Furio Damiani - FEEC / UNICAMP

Prof. Dr. Ioshiaki Doi - FEEC / UNICAMP

Prof. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini – IF/ USP

Prof. Dr. Stanislav A. Moshkalev - CCS / UNICAMP

Campinas – SP, Dezembro de 2002.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

G586s Gonçalves, José Lino
 Síntese e deposição de óxido de gálio por CVD / José
 Lino Gonçalves. --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

 Orientador: Peter Jürgen Tatsch.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
 Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

 1. Gálio. 2. Cristal whiskers. 3. Deposição química de
 vapor. 4. Filmes finos. I. Tatsch, Peter Jürgen. II.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

 Título em Inglês: Synthesis and deposition of gallium oxide by CVD

 Palavras-chave em Inglês: Gallium, Whiskers crystal, Chemical vapor deposition e
 Thin filmes growth

 Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

 Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

 Banca examinadora: Furio Damiani, Ioshiaki Dói, Márcia Carvalho de Abreu Fantini e
 Stanislav A. Moshkalev

 Data da defesa: 17/12/2002

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo para a obtenção de óxido de gálio (β -Ga₂O₃). Foi montado um sistema de crescimento para deposição química a partir de vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition), constituído de uma câmara de reação, aquecida por um forno resistivo de 3 zonas. A partir da reação do gálio metálico com a mistura de H₂ e O₂ foram sintetizados cristais de β -Ga₂O₃, e depósitos de filmes de β -Ga₂O₃ sobre SiO₂, em temperaturas entre 800°C e 1050°C. Na síntese foram obtidas estruturas em forma de *whiskers* e nos depósitos, filmes policristalinos auto-sustentáveis com propriedades semicondutoras do tipo p. Tanto os *whiskers* como os filmes depositados foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X em amostras policristalinas, espectroscopia Raman e efeito Hall. As superfícies foram analisadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises mostraram que o material tem boa cristalinidade e é de alta pureza.

ABSTRACT

The main objective of this work was to develop a process to obtain gallium oxide (β -Ga₂O₃) by Chemical Vapor Deposition (CVD). With this purpose, a CVD system was developed and employed for material growth at temperatures between 800°C and 1050°C. In the initial stage a mixture of hydrogen, oxygen and metallic gallium was used to provide the β -Ga₂O₃ *whiskers* growth, which were characterized and studied. Next we were able to produce a self-sustainable p-type polycrystalline film of β -Ga₂O₃ with semiconducting properties. Both, whiskers and films, were characterized using X-ray power diffractometry, Raman spectroscopy and Hall effect. Surface analyses were carried out using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The *whiskers* and films were highly pure and of a very good crystallinity.

DEDICATÓRIA

*“ Não sei...
Se a vida é curta ou longa demais pra nós,
mas sei que nada do que vivemos tem sentido,
se não tocamos o coração das pessoas.
Muitas vezes basta ser:
colo que acolhe,
braço que envolve,
palavra que conforta,
silencio que respeita,
alegria que contagia,
lágrima que corre,
olhar que acaricia,
desejo que sacia,
amor que promove.
E isso não é coisa de outro mundo,
É o que dá sentido à vida.
É o que faz com que ela não seja nem curta,
nem longa demais,
mas que seja intensa, verdadeira, pura...
Enquanto durar.” (Cora Coralina)*

Este trabalho é dedicado à

Rosângela,
Guilherme
e Beatriz,

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus, criador do universo, por permitir e me dar a oportunidade de estar aqui.

Ao LPD - Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do IFGW da UNICAMP que cedeu todos os materiais, equipamentos e infra-estrutura para que esse trabalho fosse realizado.

Aos meus colegas e amigos que estão comigo nesta canoa chamada vida e que compartilham o meu remo nas calmarias e nas águas agitadas e que não me abandonam nem nas tempestades.

A todas as pessoas que diretamente ou indiretamente estiveram comigo nesta jornada e que de alguma forma colaboraram para que esse trabalho fosse concretizado.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO.....	1
Histórico.....	1
Objetivo.....	3
Estrutura da dissertação.....	4
CAPÍTULO 1.....	5
Óxidos Condutores Transparentes.....	5
1.1. - Introdução.....	5
1.2. - Métodos de Obtenção de Óxidos Condutores Transparentes.....	7
1.2.1. - Introdução.....	7
1.2.2. - Vaporização.....	7
1.2.3. - Evaporação.....	9
1.2.4. - Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>).....	11
1.2.5. - Deposição Química de Vapor.....	14
1.3 - Óxidos condutores transparentes de Ga_2O_3	20
1.3.1. - Introdução.....	20
1.3.2. - Propriedades do Ga_2O_3	22
CAPÍTULO 2.....	26
Síntese e Deposição de Ga_2O_3	26
2.1. - Introdução.....	26
2.2. - Descrição do sistema de deposição.....	27
2.3. - Obtenção dos gases.....	30
2.4. - Procedimentos experimental.....	31
2.5. - Síntese de Ga_2O_3	32
2.6. - Deposição de Ga_2O_3	34
2.6.1 – Introdução.....	34
2.6.2 - Deposição em substrato de grafite.....	36
2.6.3 - Deposição em substrato de silício.....	37
2.6.3.1 - Preparação do substrato de silício.....	37
2.6.3.2 – Processo de Deposição.....	38
2.6.4 - Deposição em substrato de SiO_2	38
2.6.4.1 - Introdução.....	38
2.6.4.2 – Processo de Deposição.....	39

CAPÍTULO 3.....	41
Caracterização, Análises e Resultados.....	41
3.1. – Introdução.....	41
3.2. - Análise morfológica do β -Ga ₂ O ₃ sintetizado e depositado.....	42
3.2.1. - Introdução.....	42
3.2.2. - Análises do β -Ga ₂ O ₃ sintetizado a partir do gálio.....	42
3.2.2.1. - Whiskers (microfios) semicondutores e metálicos.....	42
3.2.2.2. - Nanofios e Whiskers de Ga ₂ O ₃	43
3.2.3. - Análise morfológica dos filmes depositados.....	50
3.2.3.1 – crescimento em substrato de molibdênio.....	50
3.2.3.2 – crescimento em substrato de grafite.....	50
3.2.3.3 – crescimento em substrato de silício	52
3.2.3.4 – crescimento em substrato de óxido de silício.....	52
3.3. - Análise da termodinâmica do processo de crescimento.....	63
3.4. - Difratometria de amostras policristalinas.....	67
3.4.1. - Considerações gerais	67
3.4.2. - Difratometria de amostras policristalinas.....	68
3.4.3. - Teste de oxidação do gálio.	69
3.4.4. - Difratometria dos whiskers e dos depósitos	70
3.5. - Espectroscopia Raman.....	75
3.5.1. - Introdução.....	75
3.5.2. - Espectroscopia Raman de Ga ₂ O ₃	77
3.5.3. - Procedimento Experimental.....	79
3.5.4. - Resultados e análises	79
3.5.5. – Conclusões	83
3.6. - Propriedades Elétricas.....	84
3.6.1. – Introdução	84
3.6.2. - O Efeito Hall	87
3.6.3. - Contato ôhmico	90
3.6.4. - Medidas de resistividade	93
3.6.5. - Medidas de concentração de portadores de carga e mobilidade pela técnica de Efeito Hall	95
3.6.6. – Resultados	96
3.6.7. – Análise dos resultados.....	97
CAPÍTULO 4.....	100
Conclusões e Perspectivas.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

INTRODUÇÃO

Histórico:

Filmes condutores transparentes têm sido pesquisados nos últimos 50 anos. Desde 1960, filmes finos transparentes de óxidos condutores (Transparent Conducting Oxide - TCO) começaram a ser amplamente usados em dispositivos optoeletrônicos, particularmente filmes de SnO_2 e In_2O_3 , obtidos por vários métodos de deposição físicos e químicos⁽¹⁻³⁾. Filmes dopados desses óxidos como $\text{SnO}_2\text{:Sb}$, $\text{SnO}_2\text{:F}$ e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (óxido de índio e estanho - ITO) são bastante utilizados⁽⁷⁵⁾. Outros óxidos, compostos principalmente a partir Zn, Cd, In, Ga e Sn, foram estudados⁽⁷⁸⁾.

Compostos ternários como Cd_2SnO_4 , CdSnO_3 e CdIn_2O_4 foram pesquisados a partir de 1980^(1,2), mas seus filmes TCOs não tem sido muito usados. Também por volta de 1980, foram estudados filmes de ZnO dopados⁽³⁾. Filmes finos de ZnO: Al e ZnO:Ga foram utilizados como eletrodo transparente em células solares, com resistividade na ordem de $1 \times 10^4 \Omega$, obtidos por vários métodos de deposição^(79,80).

A partir de 1990 foram estudados outros materiais ternários e suas combinações⁽¹⁰⁾ como Zn_2SnO_4 ⁽⁴⁾, MgIn_2O_4 ⁽⁵⁾, CdSb_2O_6 : Y⁽⁶⁾, GaInO_3 ⁽⁷⁾, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ⁽⁸⁾ e $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ ⁽⁹⁾.

O avanço tanto das técnicas de obtenção dos filmes como do entendimento fundamental de suas estruturas física e química, tem levado a resultados promissores. A alta transparência e as propriedades elétricas destes materiais, combinadas com a resistência mecânica e boa aderência em diferentes substratos, tem contribuído para uma ampla gama de aplicações onde outros materiais falham.

Considerando-se, por exemplo, o caso do Si (silício) e do GaAs (arseneto de gálio), com largura da banda proibida de 1,12 eV e 1,43 eV e com

temperatura de fusão de 1420°C e 1238°C respectivamente, observa-se um limite teórico intrínseco no qual esses materiais interrompem suas funções como semicondutores, a 350°C e 450°C respectivamente. Conseqüentemente, dispositivos baseados em silício e arseneto de gálio, requerem resfriamento auxiliar para poder operar em sistemas que atingem altas temperaturas.

O uso de materiais com faixa de energia proibida mais larga, tais como óxidos condutores transparentes, permitem a operação de dispositivos em temperaturas na faixa de 1000°C. Filmes desses materiais oferecem um potencial de desenvolvimento de novos tipos de estruturas de dispositivos para aplicações onde os dispositivos atuais são ineficientes. Estes materiais, além de ter capacidade de operar em altas temperaturas, possuem outras singularidades óticas, físicas e químicas, e outras propriedades eletrônicas que podem ser usadas em muitas aplicações.

Recentemente, sensores de gases de filmes finos têm atraído interesse especial. Alguns desses sensores tem sido comercializados utilizando filmes de SnO₂ para a detecção de gases domésticos e filmes de ZrO₂ para a detecção de oxigênio em escapamento de automóveis⁽¹¹⁾. Também podemos citar sensores para detecção de gases funcionando em altas temperaturas de até 1000°C, construídos a partir de filmes de β-Ga₂O₃^(12,13). Sensores de gases de filmes finos são, contudo, dispositivos que necessitam de desenvolvimentos, pois problemas como estabilidade, reprodutibilidade e tempo de vida precisam ser resolvidos, assim como se faz necessário um melhor entendimento dos mecanismos de seu funcionamento.

No entanto, na larga variedade de uso, sempre persiste uma pergunta: qual é o melhor material transparente condutor para um determinado dispositivo? Esta questão não tem uma resposta única já que diversos óxidos condutores transparentes podem apresentar características favoráveis e desfavoráveis diferentes para as várias propriedades desejáveis para o dispositivo. Para uma dada aplicação, o sucesso pode estar no método particular de obtenção do material, pois as propriedades de um filme de óxido não dependem somente da sua composição química, mas também do método usado na sua preparação. A compatibilidade com outros materiais também é um fator determinante na escolha.

Uma outra questão é a colocação intencional de impurezas no material crescido para se conseguir camadas tipo p . Muitas destas impurezas posicionando-se na estrutura cristalina do material criando níveis de energia próximo do limite da banda de valência que se convertem em níveis aceitadores profundos atuando como armadilhas dos portadores. Desse modo, há uma certa dificuldade em se conseguir materiais tipo p . Sem materiais do tipo p , junções $p-n$ são impossíveis. Junções $p-n$ são estruturas essenciais nos dispositivos semicondutores. Assim, sem a capacidade de se fazer junções $p-n$, não surpreende que o interesse em dispositivos semicondutores TCOs até agora tem sido baixíssimo.

Objetivo:

O objetivo deste trabalho, foi a sintetização de óxido de gálio (Ga_2O_3) na fase β e a obtenção de filmes policristalinos desse óxido em substratos de molibdênio, grafite, silício e dióxido de silício (SiO_2).

O $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ é um óxido condutor transparente, isolante elétrico em temperatura ambiente, mas que exhibe propriedades semicondutoras em altas temperaturas⁽⁴¹⁾. Dispositivos com este material, como sensores, tem sido propostos devido à sua estabilidade química em altas temperaturas.

Filmes de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ tem sido estudados e caracterizados como material base para sensores de gases trabalhando em temperaturas de até 1000°C .^(12,13). Os trabalhos mostram dificuldades na obtenção das camadas crescidas, por diversos métodos.

O nosso trabalho constitui-se de duas etapas. Na primeira, desenvolvemos um processo de sintetização de Ga_2O_3 através do método de deposição química por vapor, conhecida por CVD (*Chemical Vapor Deposition*). O óxido cresceu na forma de *whiskers* (microfios em forma de espanador) a partir da superfície do gálio. Na segunda, também pelo mesmo método CVD, depositamos filmes policristalinos de Ga_2O_3 em substratos.

O processo foi caracterizado e os materiais obtidos foram analisados quanto às suas estruturas, suas propriedades de superfície e elétricas.

Estrutura da dissertação:

A dissertação está estruturada em capítulos que apresentam os seguintes tópicos:

Capítulo 1 - Óxidos Condutores Transparentes: trata das propriedades dos óxidos condutores transparentes de uma maneira geral e dos métodos de obtenção dos TCOs, e das propriedades e dos métodos de obtenção do óxido de gálio.

Capítulo 2 - Sintetização e Crescimento de Filmes de β -Ga₂O₃: apresenta o sistema de crescimento utilizado no trabalho, os experimentos de sintetização e a série de deposições em substratos de grafite, silício e dióxido de silício (SiO₂).

Capítulo 3 - Caracterização, Análises e Resultados: apresenta a caracterização estrutural das amostras, feita através de medidas de difração de raios X e espectroscopia Raman, a determinação da resistividade, a concentração de portadores e a mobilidade, medidas pela técnica de efeito Hall, e a análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica.

Capítulo 4 - Conclusões e Perspectivas: apresenta um resumo da análise dos resultados obtidos, conclusões e perspectivas de prosseguimento do trabalho.

CAPÍTULO 1

ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES

1.1. - Introdução.

O primeiro estudo sobre um filme fino condutor e transparente para a luz visível⁽¹⁶⁾ foi publicado em 1907, por Bädeker⁽¹⁴⁾. Ele reportou tais propriedades em filmes de CdO (óxido de cádmio), obtidos por deposição de Cd (cádmio) por pulverização catódica (*sputtering*) seguida de oxidação térmica. Mas foi só por volta de 1940, quando novas necessidades tecnológicas surgiram, é que cresceu o interesse por materiais transparentes e condutores. Até então, condutores transparentes eram tidos apenas como curiosidade científica.

Os filmes condutores transparentes são divididos em duas grandes classes:

- 1) - filmes finos metálicos (< 5 nm de espessura).
- 2) - filmes de óxidos condutores transparentes.

Os mecanismos de condução elétrica nestas duas classes são bastante diferentes. As propriedades dos filmes finos metálicos dependem do processo de

formação e coalescência dos núcleos na superfície dos filmes, enquanto que as propriedades dos óxidos condutores transparentes dependem das condições de crescimento dos filmes, do estado de oxidação e das impurezas contidas nos filmes. As propriedades que são consideradas importantes para sua aplicação em dispositivos são: resistividade elétrica, transmissão óptica, durabilidade, estabilidade física e química, aderência, natureza química e estrutural, morfologia da superfície, resistência à corrosão química e compatibilidade com outros materiais.

O aprimoramento das técnicas e dos sistemas de crescimento, aliado à otimização das condições de crescimento, permitiu a obtenção de filmes com propriedades compatíveis com muitos dispositivos e aplicações. Em 1958⁽¹⁵⁾, Holland publicou a primeira aplicação de condutores transparentes, como elementos aquecedores de vidro, permitindo desembaçá-los. Depois, inúmeras aplicações foram gradativamente desenvolvidas⁽¹⁶⁾: dispositivos eletrônicos utilizados nos mostradores de cristais líquidos e tubos de imagem (vidicom), eletrodos transparentes para estudos eletroquímicos, refletores de infravermelho (coletor solar plano), camadas anti-refletoras para células solares e camadas passivadoras de superfícies de dispositivos semicondutores.

Nos últimos anos cresceu sua importância e os avanços dos materiais TCOs permitiram novas aplicações tecnológicas tais como em TVs de alta definição com telas planas de grande tamanho, telas grandes de alta definição de computadores portáteis, janelas eletrocromicas e dispositivos portáteis com pequenos displays⁽¹⁾.

Neste capítulo, descrevemos as propriedades dos óxidos transparentes, os métodos mais usados de obtenção e as propriedades do Ga_2O_3 .

1.2. - Métodos de Obtenção de Óxidos Condutores Transparentes.

1.2.1. – Introdução.

As propriedades de uma camada transparente condutora dependem não somente de sua composição química, mas também do método usado na sua confecção. Os métodos comumente utilizados para a deposição podem ser de natureza física, tais como *sputtering*, evaporação, deposição por laser pulsado, ou química tais como vaporização (*spray*), deposição química por vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), sol-gel, deposição por banho químico e eletrodeposição.

O método de vaporização foi o primeiro usado comercialmente há mais de 50 anos na obtenção de filmes de dióxido de estanho (SnO_2). Desde 1980 o método de deposição CVD tem sido largamente adotado na produção contínua de cobertura de vidros com dióxido de estanho dopado com flúor⁽¹⁸⁾. A maioria dos filmes condutores transparentes é freqüentemente produzida por esse método.

Existem atualmente no mercado equipamentos industriais baseados num compromisso entre os métodos CVD e vaporização. Estas unidades produzem depósitos altamente homogêneos sobre grandes superfícies, interessantes do ponto de vista das aplicações industriais⁽¹⁶⁾.

1.2.2. – Vaporização.

Vaporização é um método^(1,18) simples de obtenção de TCOs que permite depositar camadas bem aderentes e estáveis em temperatura variando entre 300°C e 500°C⁽¹⁸⁾. É chamado de vaporização porque no processo se vaporizam soluções específicas tais como SnCl_4 ou InCl_3 junto com uma mistura de álcool (etanol absoluto ou metanol) em cima de um substrato previamente aquecido.

Neste processo pode-se fazer dopagem intencional da camada depositada adicionando, à solução dos cloretos metálicos, compostos que contenham o íon dopante.

Na figura (1) é mostrado um diagrama esquemático de um sistema de vaporização⁽¹⁹⁾. É um sistema prático e simples onde se pode depositar, por exemplo, dióxido de estanho (SnO_2) utilizando tetracloreto de estanho pentahidratado, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, dissolvido em álcool.

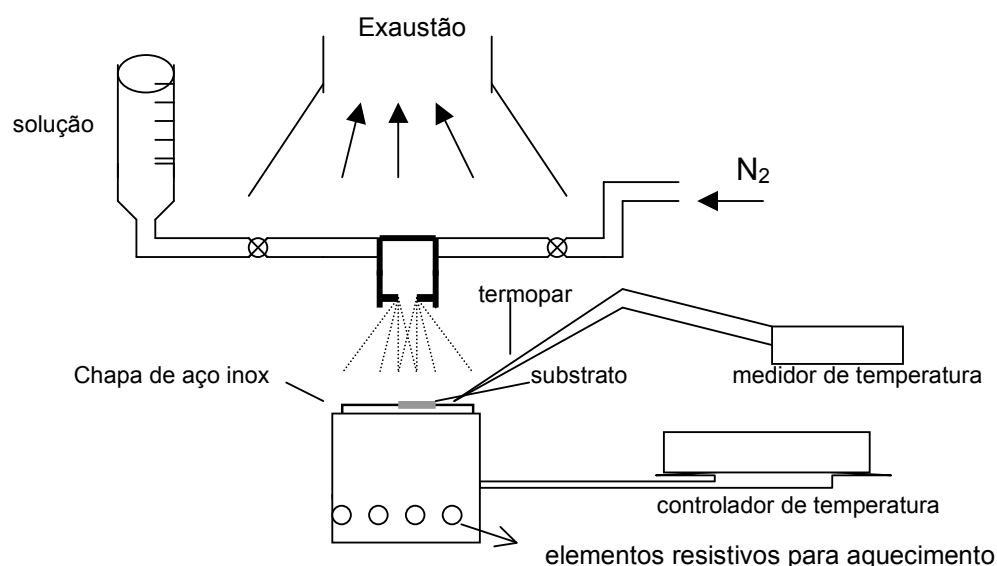
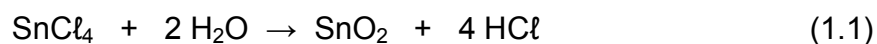


Figura (1) – Esquema simplificado de um vaporizador⁽¹⁹⁾.

A reação se processa conforme a equação ⁽¹⁹⁾:



A solução desce por gravidade até o bico onde o jato de nitrogênio empurra a solução em forma de *spray* sobre a chapa aquecida onde se encontra o substrato no qual se pretende depositar o material.

No processo existe uma série de problemas tal como o da decomposição dos reagentes que pode provocar a redução química dos óxidos, levando à formação de vacâncias aniônicas. Também a quantidade de água no sistema é variável, o que influi na quantidade de cloro livre liberado, capaz de ocupar as vacâncias aniônicas produzidas. Os processos em baixas temperaturas favorecem a incorporação de Cl (cloro) nas camadas crescidas^(19,20).

1.2.3. - Evaporação.

Existem três maneiras de preparar óxidos condutores transparentes por evaporação^(1,16):

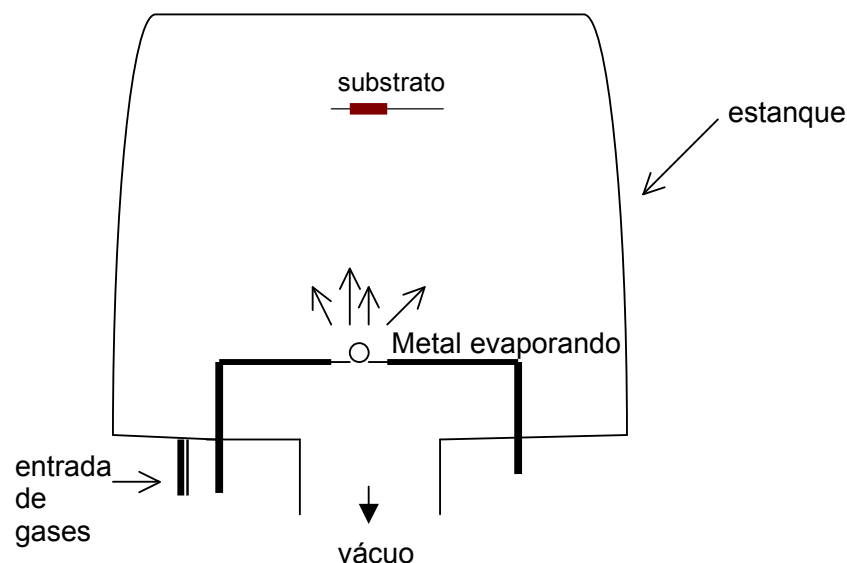
- 1 - a evaporação térmica do metal em vácuo e posterior oxidação.
- 2 - evaporação reativa.
- 3 - evaporação direta de óxidos chamada de *flash*.

Na evaporação térmica em vácuo o material a ser evaporado é colocado em um cadinho que é aquecido até à temperatura na qual ele evapora. O metal evaporado se condensa no substrato, formando o filme. Posteriormente o filme é aquecido em atmosfera de oxigênio para se conseguir o óxido. A figura (2), mostra um esquema básico de um sistema de evaporação térmica.

Na evaporação reativa, os filmes de óxidos são obtidos pela evaporação de um metal na presença de uma atmosfera residual de oxigênio. A reação entre o metal e o oxigênio toma lugar no substrato aquecido, formando o filme.

A evaporação reativa é também aplicável na evaporação direta de óxido que se decompõe ao evaporar. Neste caso, o oxigênio da atmosfera residual recompõe a deficiência de oxigênio do filme. Esta técnica é conhecida por *Flash*⁽²¹⁾. Uma das vantagens dessa técnica é que dentro de certas condições, o filme depositado tem a mesma composição do óxido de origem. A técnica consiste em levar até ao cadinho aquecido dentro da câmara, o pó do óxido que se deseja evaporar.

Na técnica *Flash*, a temperatura do cadinho deverá ser tal que volatilize o componente de menor pressão de vapor (componente menos volátil). Dessa forma garante-se que os dois elementos do composto contidos no pó, metal e oxigênio, evaporam atingindo a superfície do substrato onde reagem. De uma maneira geral



Figura(2) – Esquema básico de um sistema de evaporação.

as proporções dos componentes no filme podem ser, com muito boa aproximação, as mesmas proporções no pó. Para suprir a provável falta de oxigênio no filme formado, normalmente é necessário introduzir oxigênio no sistema de forma muito controlada.

Para a formação do filme de óxido, não só o metal e o oxigênio devem ser adsorvidos na superfície do substrato como também devem reagir quimicamente. Esta reação resulta da mobilidade e adesão dos átomos na superfície, o que depende da temperatura.

A formação de um filme de óxido depende:

- dos fluxos de vapor metálico e de O_2 incidentes no substrato,
- dos coeficientes de adsorção do metal e da taxa de reação do O_2 na superfície,

- da temperatura do substrato,
- da distância da fonte de evaporação até o substrato.

Deve ser mantida uma relação adequada entre a quantidade de vapor metálico e a quantidade de oxigênio que atingem o substrato para que se consiga obter um filme com a composição desejada.

A temperatura do substrato deve ser mantida suficientemente alta para garantir um grau desejado de reação, mas não tão alta para introduzir no filme elemento ou elementos provenientes do substrato.

Desses parâmetros, talvez o mais difícil de se controlar seja a taxa de evaporação, pois a pressão de vapor do metal depende da temperatura do cadinho. A escolha do material do cadinho é essencial, pois não deve haver reação entre o metal e o cadinho.

Quando se quer dopar o substrato, isto é, colocar impurezas propositalmente na estrutura do filme para modificar suas propriedades, podemos usar duas fontes de evaporação⁽²²⁾. Uma para o metal formador do óxido e outra para o dopante. Isto requer controles bem elaborados, pois as proporções relativas dos componentes do filme podem variar ao longo do substrato e dependem evidentemente dos fluxos de vapor e dos coeficientes de condensação dos elementos em cada ponto do substrato⁽²³⁾.

1.2.4. - Pulverização Catódica (*Sputtering*).

O processo de obtenção de filmes de óxidos condutores através de *sputtering*, envolve a criação de um plasma gasoso, usualmente de argônio, entre o suporte da fonte de material que se deseja depositar, catodo, e o suporte do substrato, anodo. Isso tudo dentro de uma câmara de vácuo.

O processo de *sputtering* desenvolve-se pela aplicação de uma tensão entre o catodo, denominado alvo, e o ânodo. Introduzindo-se argônio na câmara, controladamente, haverá um momento em que a alta tensão entre os eletrodos produz

uma descarga luminescente. Os íons positivos de argônio são acelerados em direção ao alvo, onde se chocam, provocando a pulverização, isto é, arrancam material do alvo. Desta forma, um fluxo contínuo de material do alvo é ejetado, depositando-se no eletrodo oposto onde se encontra o substrato. A figura (3) esquematiza esse processo.

A quantidade de átomos ejetados do alvo depende da energia cinética dos íons e pode ser caracterizada por um parâmetro conhecido como rendimento de *sputtering* (*sputtering yield*).

Os átomos emitidos pelo catodo durante o processo de *sputtering* tem energia bastante alta, podendo chegar até a dezenas de eV, dependendo do material do alvo e do tipo e da energia do íon incidente. Em alguns casos há evidência de que

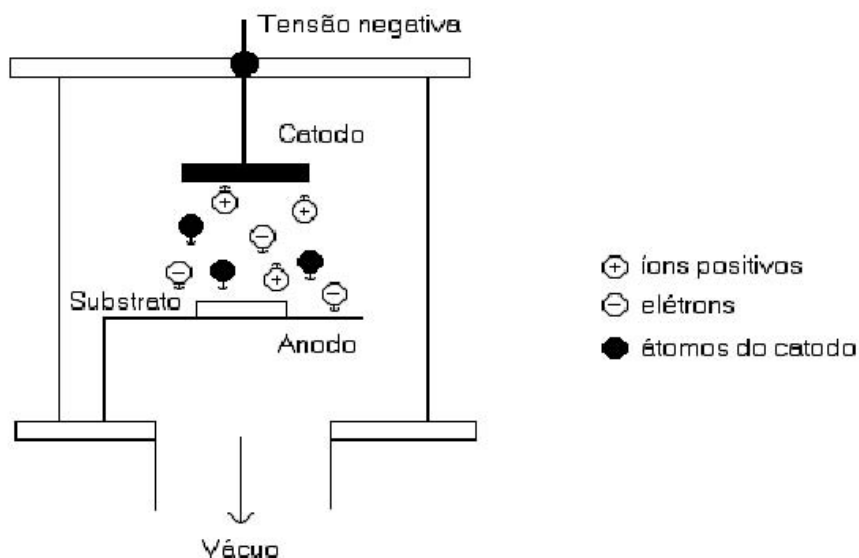


Figura (3) – Esquema de um sistema de *sputtering*.

muitos dos átomos ejetados do alvo tem energia suficiente para penetrar uma ou duas camadas atômicas no substrato. Em geral a excelente adesão dos filmes feitos por *sputtering* é atribuída a esse fato. Já na evaporação térmica a adesão é bem mais fraca, pois as energias médias das partículas incidentes no substrato são da ordem de décimos de eV.

Pela técnica de *sputtering* podem-se sinterizar filmes de materiais compostos como óxidos. Neste caso se fala em *sputtering* reativo para a formação de óxidos.

Basicamente existem dois tipos^(1,16) de *sputtering* reativo para a formação de óxidos:

- a) *sputtering* reativo com alvos metálicos.
- b) *sputtering* reativo com alvos de óxidos.

No *sputtering* reativo com alvos metálicos, os componentes metálicos do filme provem do alvo enquanto que o oxidante é introduzido de maneira controlada na câmara, na forma de um gás ou vapor, normalmente O₂ ou H₂O^(24,25). Quando necessário, adicionam-se outros gases como o argônio. Já no *sputtering* reativo com alvos de óxidos, as partículas pulverizadas do alvo são as precursoras do filme. Comumente também se introduz oxigênio na câmara, para suprir eventual deficiência deste elemento na reação de superfície.

Um efeito bem comum em *sputtering* reativo com oxigênio e alvos metálicos é o decréscimo da taxa de deposição com o aumento da pressão parcial de O₂. Na faixa de 4×10^{-2} Torr a taxa cai abruptamente. Este efeito é devido a uma combinação de fatores. Em primeiro lugar, a formação de um óxido no próprio alvo reduz o *rendimento*; óxidos metálicos têm rendimentos menores que os próprios metais. Em segundo lugar, a quantidade de elétrons secundários formados no catodo e que alimentam a descarga é reduzida com a formação do óxido. Um terceiro fator é a mudança da composição iônica do plasma, tornando o *sputtering* menos eficiente, em relação ao plasma de argônio, devido ao bombardeamento do alvo pelos íons de oxigênio.

O principal parâmetro a ser controlado no *sputtering* reativo com alvos de óxidos é a pressão do oxigênio no sistema.

Além do argônio e O₂, pode-se também introduzir H₂ no sistema. O hidrogênio pode reagir com prováveis elementos contaminantes do alvo ou da

atmosfera residual do sistema, tornando o alvo e/ou o filme crescido mais puro. Assim é possível se obter um melhor controle da composição do filme.

1.2.5. - Deposição Química por Vapor.

Este método, que consiste na deposição química a partir da fase vapor, realiza-se pela reação de compostos metálicos sobre um substrato aquecido^(1,16,17). Baseia-se essencialmente em crescer o filme por meio de algum tipo de reação química que toma lugar na fase vapor, na superfície do substrato. A diferença entre a deposição química de vapor e a vaporização, é que neste último método ocorre uma deposição física de partículas, enquanto que na deposição química por vapor, ocorre uma reação química.

É necessário que o reagente inicial tenha uma baixa temperatura de decomposição (para minimizar as interações do substrato com o filme crescido), uma pressão de vapor relativamente alta em temperaturas bem menores que a temperatura de decomposição (para facilitar o transporte de vapor) e estabilidade química à temperatura ambiente (para que o reagente tenha uma vida longa).

A técnica CVD apresenta as seguintes vantagens e desvantagem em comparação com outras técnicas:

Vantagens:

- 1- A deposição pode em muitos casos ser feita à pressão atmosférica.
- 2- Quando vácuo é necessário, os sistemas de bombeamento são relativamente simples.
- 3- Dependendo do tipo de crescimento, o arranjo experimental pode ser simples.
- 4- As taxas de deposição são maiores que por evaporação térmica ou *sputtering*.
- 5- A deposição de compostos e controle da composição é relativamente fácil.

- 6- Dopagem do filme depositado é relativamente fácil.
- 7- Materiais refratários podem ser depositados em temperaturas relativamente baixas, menores que na evaporação em vácuo.
- 8- Camadas epitaxiais de alta perfeição e poucas impurezas não intencionais podem ser obtidas com relativa facilidade.
- 9- Objetos de forma complexa podem ser revestidos.
- 10- É possível fazer a limpeza *in situ* do substrato por reagentes químicos antes da deposição.
- 11- Boa repetibilidade.

Desvantagens:

- 1- A cinética química envolvida no processo é bastante complexa.
- 2- Temperatura alta do substrato, em geral maior que para evaporação térmica e *sputtering*.
- 3- Gases reativos e/ou produtos de reação tóxicos e/ou corrosivos.
- 4- Em alguns tipos de crescimentos pode haver problemas de uniformidade do filme.
- 5- Produtos de reação podem ser depositados em regiões internas do sistema e sua remoção pode ser difícil.
- 6- Se a temperatura de deposição for alta, somente substratos que resistam à temperatura podem ser usados.

Os principais parâmetros que devem, de uma maneira geral, ser controlados no processo CVD são: o fluxo de gás, a composição do gás incluindo os gases de arraste e a temperatura do substrato. As propriedades do filme dependem também da geometria do sistema de deposição. Por exemplo, analisando-se a deposição de filmes de SnO_2 e In_2O_3 crescidos por CVD, nota-se como parâmetros críticos do processo como a temperatura do substrato e o fluxo de gás, tem forte influência na taxa de deposição. Se a temperatura do substrato é baixa, $T_s < 300^\circ\text{C}$, são encontradas oclusões metálicas no filme, devido à oxidação incompleta do material⁽¹⁸⁾. Por outro

lado, se a temperatura e fluxo de gás são demasiadamente altos, pode ocorrer uma decomposição e reação dos reagentes ainda na fase gasosa ao invés da reação na superfície do substrato. Neste caso fala-se em reação homogênea. As partículas metálicas são formadas na fase gasosa, produzindo um depósito poroso.

Os produtos das reações que ocorrem dentro de um reator CVD são, de um modo geral, múltiplos e com concentração espacial das diversas espécies, difícil de se prever. Daí recorre-se a métodos experimentais para monitorar as reações e correlacionar as análises da fase gasosa com as propriedades dos filmes resultantes. São empregadas técnicas como cromatografia gasosa, espectroscopia Raman e espectroscopia ótica de absorção e de emissão *in situ*.

Quase sempre são usados sistemas de fluxo de gás nos processos CVD. Normalmente, o fluxo conta com um gás de arraste que não participa das reações e é especialmente necessário se os produtos da reação devem ser removidos. O fluxo de gás e a geometria do sistema são fatores determinantes da uniformidade dos filmes depositados em grandes áreas. É importante, portanto, controlar tanto a localização da entrada dos gases na câmara quanto o fluxo, garantindo que esse fluxo seja o mais uniforme possível na vizinhança do substrato. Para se obter filme de boa qualidade é necessário ajustar todos os parâmetros empiricamente e depois controlá-los.

Uma grande variedade de reatores de crescimento CVD é encontrada na literatura e diversas técnicas desse método tem sido utilizadas há muito tempo na obtenção de filmes^(26,27).

Em 1947, aglomerados de cristais de sulfeto de cádmio feitos através de reações químicas a partir de fase vapor foram obtidos por Frerichs⁽²⁸⁾. Ele utilizou uma reação de vapor de cádmio com sulfato de hidrogênio. A figura (4-a), mostra o aparato utilizado. No processo, ao fluxo de hidrogênio que passa pelo sistema aquecido entre 800°C e 1000°C é adicionado um fluxo de sulfato de hidrogênio misturado com o vapor de cádmio, na redondeza do cadinho. Aglomerados de cristais de sulfeto de cádmio depositaram-se nas regiões mais frias do tubo de quartzo. Cristais de seleneto de cádmio e cristais de telureto de cádmio também foram obtidos do mesmo modo usando vapores de selênio e de telúrio, respectivamente⁽²⁸⁾.

Em 1953, Bishop e Liebson⁽²⁹⁾ também prepararam cristais de sulfeto de cádmio por essa técnica, mas usando uma câmara de reação um pouco diferente e substituindo o hidrogênio por argônio (entradas A e F). Desta forma, criaram uma maneira mais eficiente de se conseguir o sulfeto de cádmio. A câmara de crescimento é mostrada na figura (4b). O cádmio foi colocado no barco (B), aquecido à 650°C, e o enxofre foi colocado no barco (C). O tubo (D) serviu como exaustão e a câmara

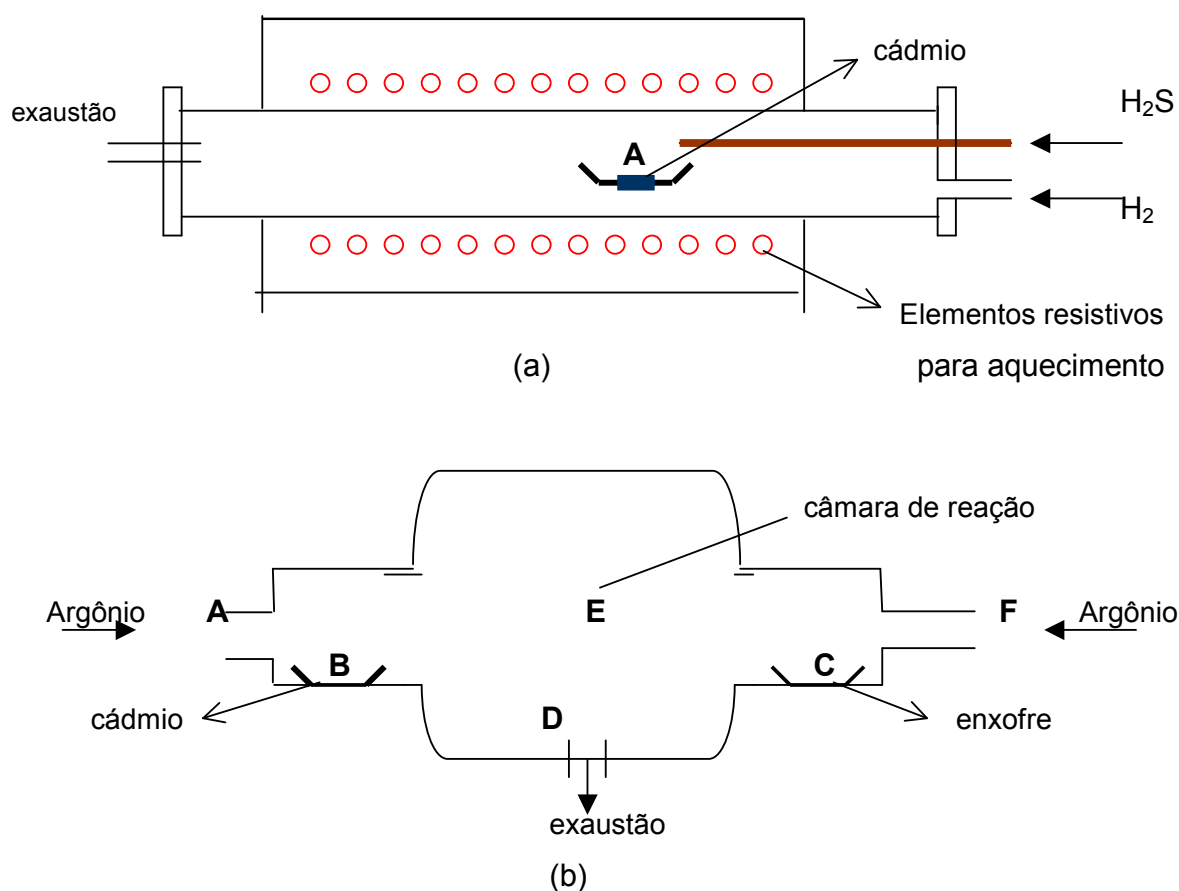


Figura (4) – Aparato para crescimento de cristal por reação na fase vapor
(a) – usado por Frerichs e (b) – por Bishop e Liebson.

de reação (E) foi aquecida à 1000°C. O enxofre poderia ter sido substituído por um fluxo de sulfato de hidrogênio entrando pela tubulação (F). Cristais de vários centímetros quadrados de área e de até 1 mm de espessura foram crescidos neste sistema.

Scharowsky⁽³⁰⁾, também em 1953, preparou cristais de óxido de zinco reagindo vapor de zinco com ar no aparato mostrado em figura (5). Metal de zinco foi colocado no barco (A) e aquecido à 600°C. Um fluxo de nitrogênio com aproximadamente 1% de hidrogênio foi injetado por cima do barco e levou o vapor de zinco para a câmara do forno (B) através do funil. A saída dos gases era feita pela parte (C) do sistema. O forno estava aquecido à 1150°C e continha ar. Cristais de vários centímetros de comprimento e de até 0.2mm de espessura cresceram na extremidade do funil.

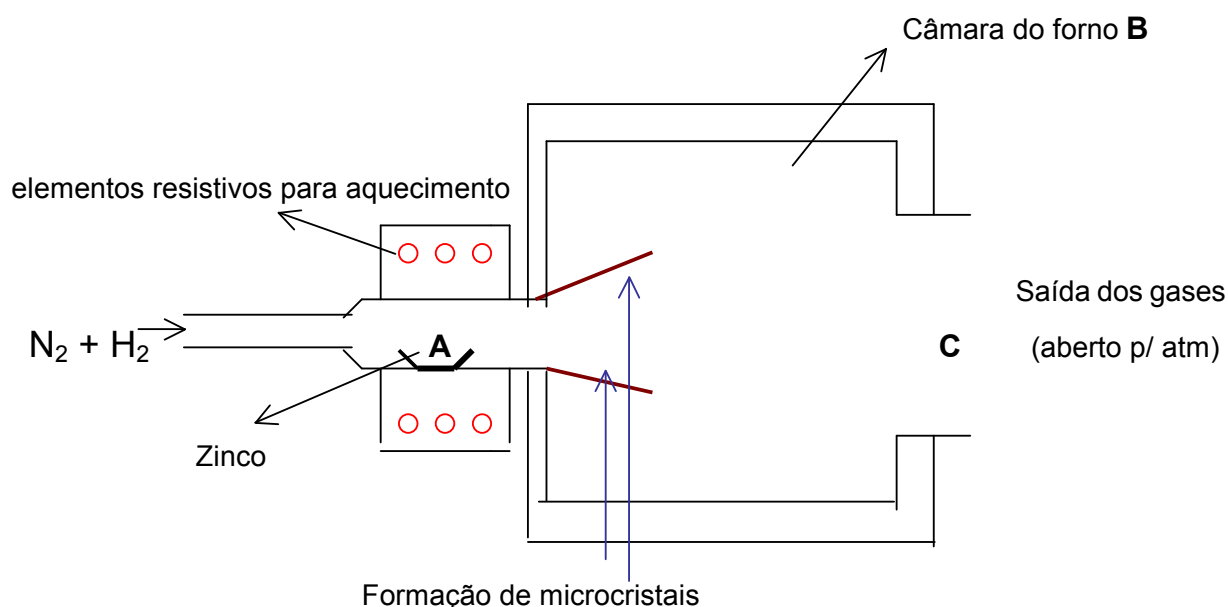


Figura (5) – Sistema usado por Scharowsky para crescimento cristais de óxido de zinco por reação na fase vapor⁽³⁰⁾.

Dunlap, Marinace e Ruth⁽³¹⁾, em 1956, prepararam cristais de germânio por decomposição pirolítica de iodeto de germânio à 350°C. Neste processo, o iodo reage com o germânio formando GeI_2 , que se decompõe na região menos quente do forno (~250°C), com precipitação de germânio. Este processo foi na época de interesse particular, pois permitiu comparar o germânio crescido por vapor com cristais de germânio crescidos por fase líquida. As camadas de cristais formadas a partir da fase vapor eram algumas centenas de vezes mais grossas e eram do tipo-n. Após recozer

durante uma hora à 500°C, as camadas tornavam-se tipos p. Foi então proposto que os centros doadores originais fossem átomos de iodo ou átomos de germânio intersticiais. Embora as camadas finas não fossem tão perfeitas quanto aos cristais de germânio crescidos por outras técnicas, os resultados indicaram um grau muito alto de perfeição cristalina.

Kendall⁽³²⁾, em 1953, preparou pequenos cristais de carbeto de silício reagindo tetracloreto de silício com tolueno em um filamento de grafite quente. A mistura de reagentes, diluída com hidrogênio, foi passada em cima do filamento aquecido entre 2000°C à 2400°C. Impurezas específicas foram introduzidas acrescentando vapores de halogênios à mistura.

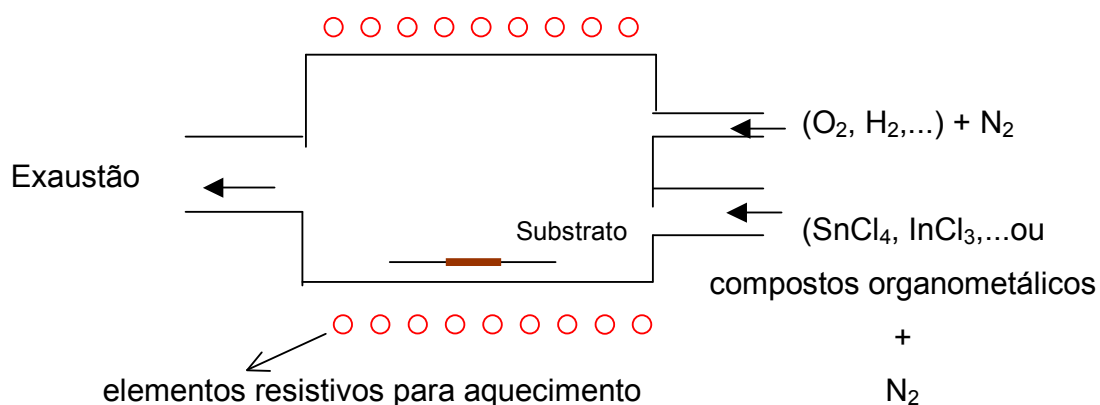


Figura (6) – Esquema simplificado de sistema CVD⁽¹⁸⁾

Possivelmente o maior impacto do método CVD na preparação de filmes finos, foi a obtenção de filmes de germânio (Ge) e silício (Si) para a utilização em dispositivos microeletrônicos.

Na figura (6) é mostrado um sistema simplificado para crescimento de TCOs⁽¹⁸⁾ usando cloretos metálicos ou organometálicos, utilizando O₂ e/ou H₂, e o N₂ de arraste quando necessário. A reação no processo é semelhante à descrita na equação (1.1) do item 1.2.2.

1.3. - Óxidos condutores transparentes de Ga_2O_3 .

1.3.1. - Introdução.

Em 1886⁽³³⁻³⁷⁾, Lecoq noticiou que um filme de óxido, crescido a partir de agentes oxidantes sobre o gálio, tinha a tendência de retirar impureza deste material; seria um método de purificação do gálio além de obtenção de óxido de gálio. O processo se torna mais eficiente com a utilização de oxigênio puro que, aplicado ao gálio a uma temperatura de 500°C em cadinho de quartzo ou alumina, forma um óxido esponjoso na superfície do gálio líquido, que em seguida é filtrado, retirando o óxido. Posteriormente partículas de gálio que ainda restam no óxido são atacadas com ácido nítrico e hidrocloreídrico. Perto de 1200°C, a taxa de oxidação é muito alta, permitindo a preparação de Ga_2O_3 puro a partir de gálio puro e um fluxo controlado de oxigênio⁽³⁴⁾.

Em 1925⁽³⁸⁾, Goldsmith observou que quando uma solução quente de NaHCO_3 , adicionada a outra solução também quente de GaCl_3 , é aquecida, ocorre precipitação de uma substância gelatinosa de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ hidratado. Pode-se desidratar essa substância, não completamente, pela lavagem em água quente para retirar os íons de cloro que, no entanto causa alguma deterioração, seguida de secagem em ar em temperatura ambiente por uma hora e aquecimento por 24 horas à 425°C.

A partir de 1960, com os estudos e entendimento das estruturas cristalinas dos TCOs, houve uma escalada na confecção de filmes finos de Ga_2O_3 para aplicações em dispositivos.

Em 1974⁽⁷⁶⁾, Matsumoto e colaboradores prepararam cristais de Ga_2O_3 na fase β , através do processo CVD, conforme descrito na figura (7). Os crescimentos foram feitos usando o sistema $\text{Ga}/\text{HCl}/\text{O}_2/\text{Ar}$. Neste processo, o gás HCl foi transportado por arraste pelo Ar até o gálio metálico, sinterizando o GaCl . Então o GaCl foi pulverizado através de um estrangulamento na câmara de reação e reagiu com O_2 introduzido no ambiente conforme visto na figura, formando o Ga_2O_3 nas paredes da parte final da câmara de reação. A temperatura na câmara de reação ficava entre 1100°C e 1150°C. Neste processo foi conseguido cristais de Ga_2O_3 de até 3 x 3 x

0,2mm³. Os cristais foram investigados quanto à reflexão e absorção. Análises cristalográficas mostraram que o melhor plano para a clivagem foi o (100).

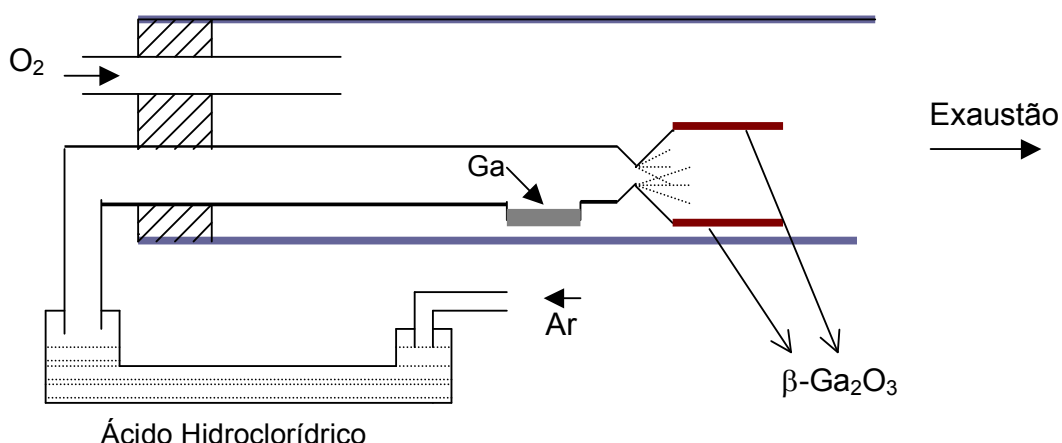


Figura (7) – Mostra o aparato usado para crescimento de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, usado por Matsumoto⁽⁷⁶⁾.

Em 1977⁽³⁹⁾, Takashi Hariu e colaboradores conseguiram um filme amorfo de óxido de gálio sobre substrato de GaAs e quartzo usando um sistema de deposição por evaporação reativa onde se evaporou gálio à 1400°C, a uma pressão de $8 \cdot 10^{-2}$ Torr, com introdução controlada de oxigênio. Constataram que a razão de crescimento foi de 10nm/min. Medidas de raios X indicaram que os filmes depositados eram amorfos e que se cristalizavam em $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ após um tratamento térmico à 1000°C por duas horas.

Em 1990⁽⁴⁰⁾, M. Fleischer e outros colaboradores depositaram filmes de Ga₂O₃ pelo processo *sputtering* de alta frequência, com alvo de Ga₂O₃ sintetizado de alta pureza, usando uma configuração magnetron. Deve-se salientar que não é possível utilizar Ga como alvo, pois o seu ponto de fusão é 29.6°C. Nesta configuração utilizam-se campos magnéticos na região dos eletrodos para aumentar a corrente de ionização. O plasma pode ser controlado pelos campos magnéticos para aumentar a

taxa de deposição, melhorar a uniformidade do filme e manter os elétrons rápidos longe do substrato, evitando o seu aquecimento. Ao Ar utilizado no processo, foi adicionado O_2 para prover a deficiência de oxigênio no filme formado. Os filmes foram depositados sobre substratos cerâmicos e silício à 500°C . Análises de fluorescência de raios X dos filmes mostraram que o material estava contaminado com alumínio, argônio, titânio, cromo, ferro e cobre. As análises de superfícies dos filmes foram feitas por microscopia eletrônica de varredura e mostraram grãos de aproximadamente 50 nm. Depois de feito um tratamento térmico de 50 horas em temperatura de 1100°C , notou-se a formação de cristalitos com tamanho de até 200nm.

Em 1991⁽¹³⁾, M. Fleischer e H. Meixner publicaram que Ga_2O_3 na forma sólida ("bulk") atuam como sensores de oxigênio quando operados em temperaturas acima de 900°C .

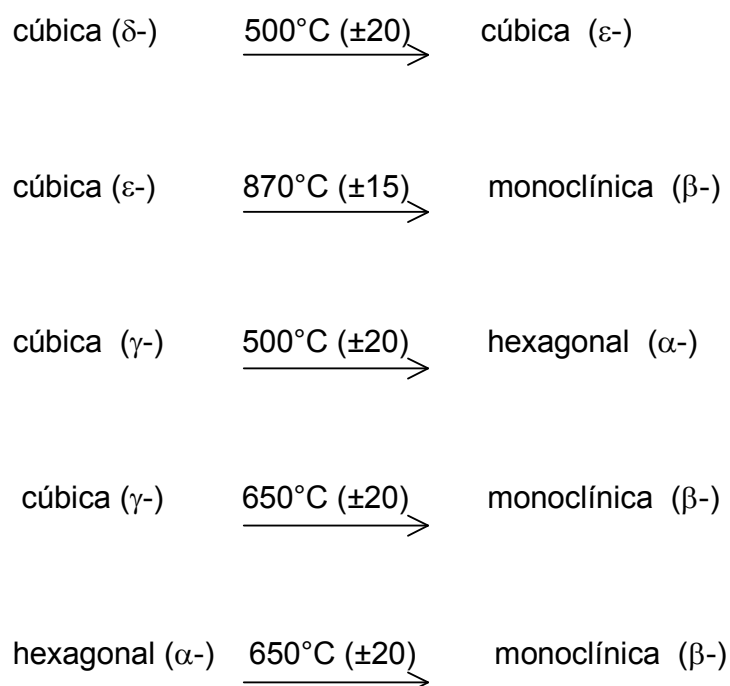
Em 1992⁽¹²⁾, M. Fleischer e H. Meixner reportaram que filmes finos de Ga_2O_3 atuam como sensores de superfície de oxigênio quando operados abaixo de 900°C ⁽¹²⁾.

Em 1999⁽¹¹⁾, M. Ogita e colaboradores depositaram filmes de óxido de gálio pela técnica *sputtering* magnetron rf usando um alvo de Ga_2O_3 . Posteriormente foi feito um tratamento térmico em ambiente, com temperatura constante de 1000°C por uma hora, transformando o filme em β - Ga_2O_3 com estrutura monoclinica. Os autores observaram em seus experimentos que a boa cristalinidade nem sempre é bom para a condução elétrica nos filmes. Concluíram que filmes depositados com baixa taxa de oxigênio durante o processo de pulverização, ficavam fora de estequiometria e com cristalização incompleta, tinham melhor condutividade elétrica que os filmes com boa cristalinidade.

1.3.2. - Propriedades do Ga_2O_3 .

Óxido de Gálio (Ga_2O_3) é um óxido metálico do grupo (III). A forte dependência das propriedades em relação à temperatura foi estudada em monocristais^(41,42) e também em material policristalino^(43,44). As diferentes estruturas que

são α -, γ -, δ -, ε - e β -Ga₂O₃, foram reportadas por R. Roy e colaboradores⁽⁴⁵⁾. Veremos a seguir as transições estruturais dessas fases:



Notamos que espécies α -, γ -, δ -, ε - tornam-se estruturas monoclínicas (β -) quando elevamos o material à alta temperatura conforme descrito acima.

Das cinco formas estruturais, β -Ga₂O₃ é a fase estável com ponto de fusão de $\sim 1725^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁶⁾. Quando se decompõe, forma vapores de O₂, Ga, GaO e Ga₂O⁽⁴⁶⁾, sendo que o GaO é gasoso e o Ga₂O pode ser encontrado como sólido, líquido e gasoso. A estrutura do β -Ga₂O₃ foi relatada por Geller⁽⁴⁷⁾, é monoclínica, grupo espacial (A2/m). Apresenta uma dureza de 9,0 Mohs⁽⁴⁶⁾ e faixa de energia proibida de 4.8 eV⁽⁴²⁾. O diamante, material mais duro que se conhece, possui dureza 10,0 Mohs.

Na figura (8), mostramos um esquema da estrutura monoclínica, uma célula tetramolecular com dimensões reportada por Geller⁽⁴⁷⁾.

$$a_0 = 12,23 \text{ \AA}; \quad b_0 = 3,04 \text{ \AA}; \quad c_0 = 5,80 \text{ \AA}; \quad \beta = 103^\circ 42'.$$

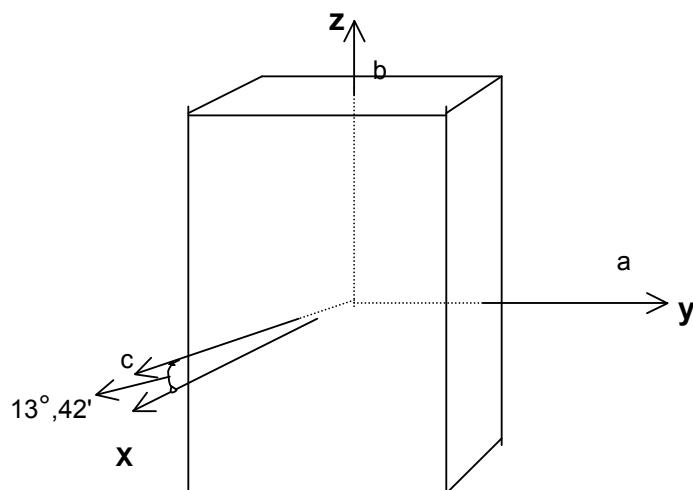
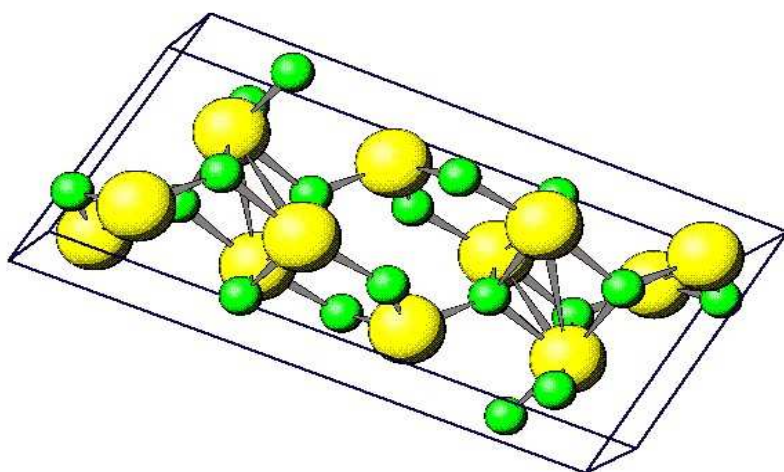
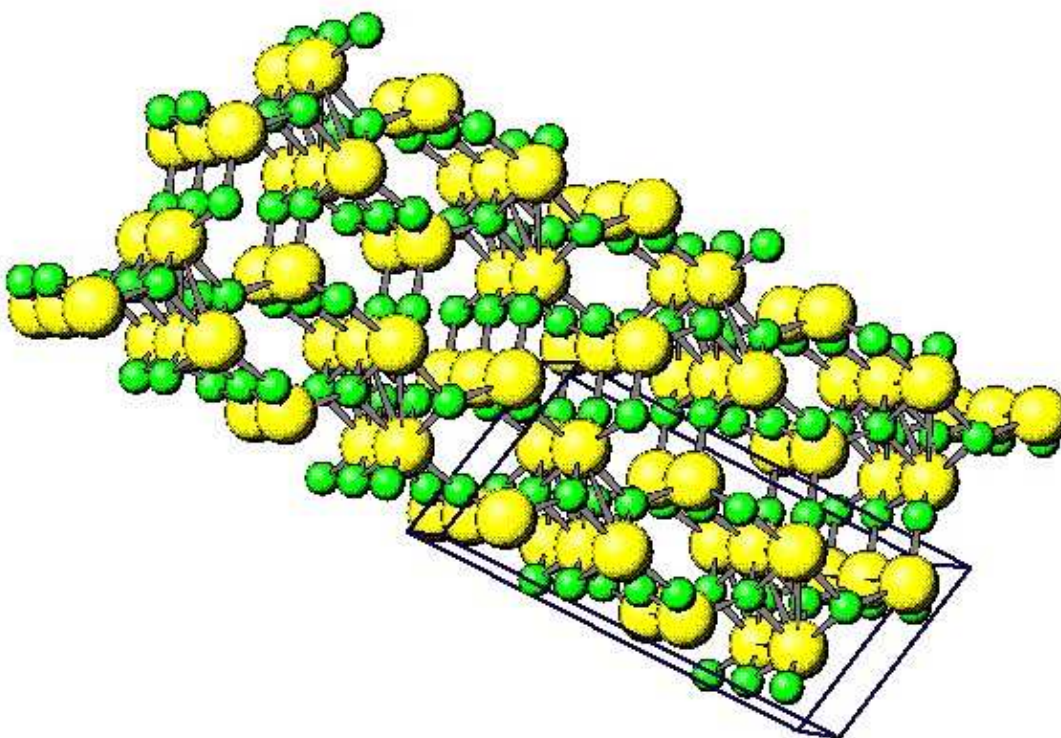


Figura (8) – Mostra a relação entre o eixo cristalográfico a , b , c e observação do eixo x , y , z para um cristal puro de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ⁽⁸⁵⁾.

Na figura (9) mostramos uma ilustração da estrutura molecular monoclinica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Na figura os átomos de gálio são amarelos e os de oxigênio, verdes.



a)



b)

Figura (9) – a) mostra o arranjo da estrutura molecular do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

b) estrutura cristalina do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO 2

SÍNTESE E DEPOSIÇÃO DE Ga_2O_3 POR CVD.

2.1. - Introdução.

Na deposição de materiais pelo processo CVD ocorrem numerosos e complexos processos químicos. A cinética das reações envolve as fases condensadas e gasosas das substâncias do processo. A determinação das concentrações relativas de todos os componentes, assim como a determinação dos principais parâmetros envolvidos no processo é uma tarefa muito difícil. Conseqüentemente, alguns dos parâmetros são determinados empiricamente.

A escolha do método CVD neste trabalho está associada à relativa simplicidade do processo e ao seu baixo custo operacional.

O desenvolvimento de técnicas e adaptações específicas de sistemas para deposição de materiais, a otimização e a reprodutibilidade do processo, precisa de uma grande quantidade de experimentos e tempo.

Comparada com outros métodos de deposição, CVD também é relativamente barato em termos do custo de equipamentos. Com um projeto adequado do reator e com os parâmetros envolvidos no processo bem ajustados, pode-se obter resultados reproduzíveis.

Com um sistema CVD por nós montado, conseguimos fazer crescimentos de *whiskers* de Ga_2O_3 . Um estudo destas estruturas foi realizado. A partir daí,

realizamos um trabalho sobre a deposição de camadas policristalinas de Ga_2O_3 em substratos de molibdênio, grafite, silício e dióxido de silício.

Neste capítulo, são descritos os detalhes do sistema CVD desenvolvido, a síntese do Ga_2O_3 , e os procedimentos utilizados na deposição do Ga_2O_3 sobre os substratos.

2.2. - Descrição do sistema de deposição.

De um sistema CVD para deposição de materiais devem fazer parte os equipamentos necessários para executar as seguintes funções:

- a - transportar e medir os gases diluentes e reagentes que entram no reator;
- b - aquecer e controlar a temperatura da região da reação onde se encontra o substrato;
- c - remover os produtos da reação que saem do reator, comumente tóxicos, tratando-os adequadamente.

O sistema utilizado na síntese e na deposição de Ga_2O_3 , mostrado em esquema na figura (10), foi montado no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD) do Instituto de Física da UNICAMP.

É constituído de um forno Lindberg de três zonas de aquecimento e de uma câmara fechada feita de um tubo de quartzo de diâmetro externo de 32 mm, com flanges de aço inox nas extremidades. Esses flanges de aço inox foram projetados de maneira que numa das extremidades pudéssemos conectar a bomba de vácuo e uma entrada de gás, onde se injeta nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e a mistura de hidrogênio com oxigênio. Também existe uma entrada para um termopar móvel que monitora e permite medir o perfil de temperatura na região do processo. Na outra extremidade situa-se a saída dos gases e uma flange de aço inox com anéis de vedação de viton, que pode ser desconectada para introduzir e retirar o suporte de quartzo

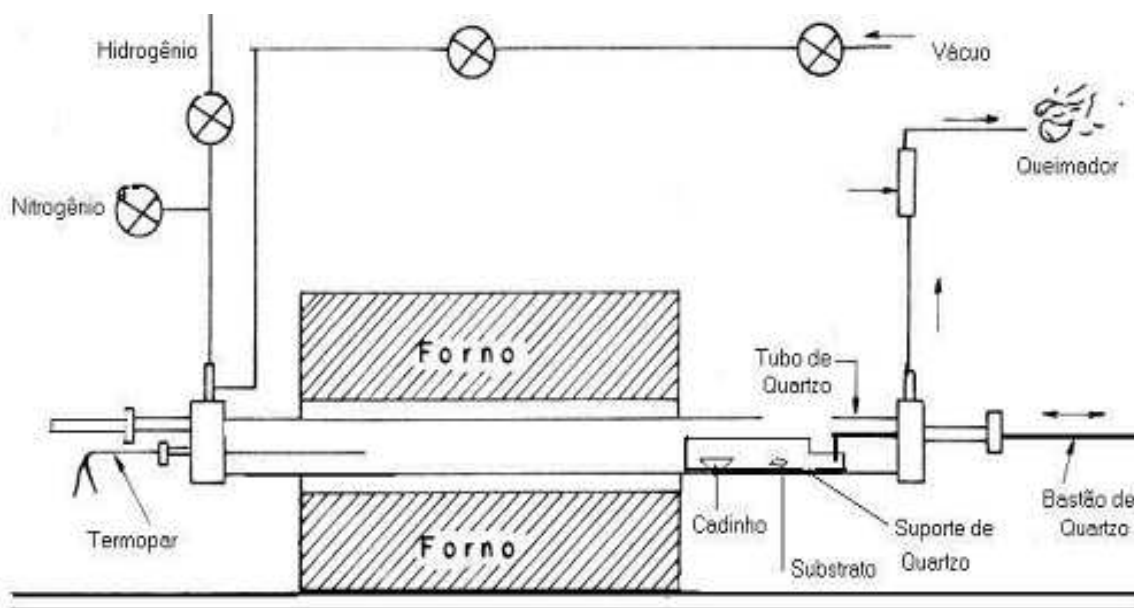


Figura (10) – Esquema do Sistema de deposição de filmes de Ga_2O_3 .

onde fica um cadinho de grafite ultrapuro ou um cadinho de quartzo e o substrato para a deposição. Nesta extremidade há um bastão de quartzo, que pode ser movimentado, e serve para posicionar ou retirar o suporte de quartzo de dentro da câmara.

Um sistema de vácuo está acoplado à câmara. Consiste de duas bombas de adsorção e uma bomba iônica com capacidade de bombeamento de 8 litros por segundo. Todas as bombas são Varian. O vácuo primário é conseguido com uma das bombas de adsorção resfriada com nitrogênio líquido. O resfriamento é feito num recipiente de isopor com nitrogênio líquido onde a bomba está submersa. Após quinze minutos de resfriamento pode-se abrir a válvula para a câmara, conseguindo-se uma pressão de 1×10^{-3} torr. Após, pode-se acionar a bomba iônica que abaixa a pressão a 2×10^{-5} torr.

A figura (11) mostra uma fotografia do sistema CVD descrito acima.

O controle de temperatura foi feito com instrumentos da firma Eurotherm. A temperatura das três zonas de aquecimento é controlada independentemente, facilitando o controle e o ajuste do perfil de temperatura.

A temperatura foi monitorada por um termopar platina pura/platina 90% mais ródio 10%.



Figura (11) – Mostra a fotografia do sistema CVD.

Um parâmetro importante a ser considerado é a pressão. No nosso caso, um fluxo da mistura H_2/O_2 foi mantido no sistema. Como na saída do sistema tínhamos uma válvula unidirecional, *one way*, o sistema sempre esteve com uma pressão positiva 1/3 de psi. Portanto, em todos os crescimentos mantivemos a mesma mistura do gás, 16 ppm de oxigênio em hidrogênio.

A figura (12) esquematiza o suporte de quartzo. Este suporte serve de proteção para a câmara. É dentro dele que as reações acontecem protegendo assim as paredes da câmara, dos processos de condensação e deposição de material. Ele também facilita a colocação e a retirada do cadinho com o gálio e o substrato.

O tamanho total do suporte de quartzo é de 75 cm sendo 30 cm com tubo de 25mm de diâmetro e 45 cm com tubo de 17mm de diâmetro. No final do tubo

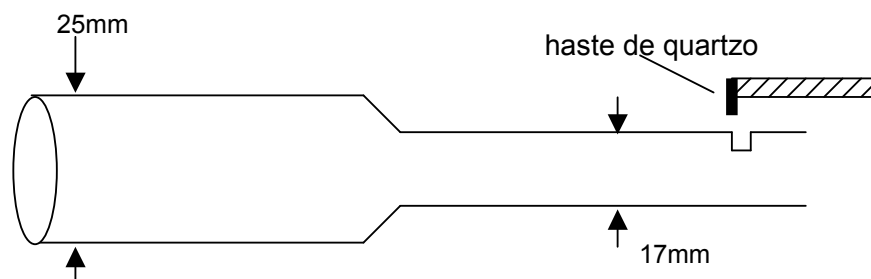


Figura (12) – Esquema do suporte de quartzo e a haste de quartzo para puxar e empurrar o suporte.

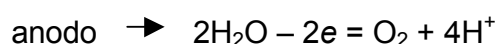
de 17mm de diâmetro tem um orifício onde se pode conectar uma haste, também de quartzo, para posicionar o suporte dentro da câmara.

Antes das deposições as peças de quartzo foram limpas com acetona e em seguida colocadas em água régia ($3HCl + 1HNO_3$) por 15 horas, enxaguadas em água DI (deionizada) e secas com N_2 . As peças de aço inox foram limpas em acetona e jato de N_2 .

2.3. - Obtenção dos gases.

Os gases foram obtidos em um gerador de hidrogênio, por eletrólise da água em uma célula eletrolítica⁽⁴⁸⁾. Esta célula eletrolítica consiste de dois eletrodos, ânodo e catodo, separados por uma membrana de troca de íons.

Quando uma voltagem contínua é aplicada nos eletrodos da célula eletrolítica, a seguinte reação química ocorre:



Isto quer dizer que, no ânodo, as moléculas de água perdem dois elétrons formando uma molécula de oxigênio e quatro íons de hidrogênio (prótons).

O oxigênio produzido na reação é eliminado para a atmosfera pela parte posterior do gerador.

Por outro lado, no catodo acontece a seguinte reação:



Os quatros íons de hidrogênio passam através da membrana de troca de íons, atraídos pelo catodo, onde são neutralizados por elétrons transformando-se em duas moléculas de hidrogênio.

O hidrogênio é separado do oxigênio pela membrana de troca de íons impermeável ao gás molecular. A água é o material de trabalho do sistema e deve ser fornecida com a pureza necessária (18 megohm) para evitar reações secundárias que possam afetar a pureza do gás produzido. No tipo de gerador usado, a velocidade com que a água vai ser consumida depende da quantidade de hidrogênio consumido pelo sistema, sendo que 1 cc de água produz 1244 cc de hidrogênio.

O gerador de hidrogênio utilizado no nosso experimento foi da Peak Scientific Instruments Ltd.

Análises sistemáticas de cromatografia do hidrogênio produzido foram feitas no Laboratório de Hidrogênio do IFGW da UNICAMP. Sempre foi constatada a presença de 16 ppm de oxigênio no hidrogênio. Esta foi a proporção de H₂/O₂ usada em todos os nossos experimentos.

2.4. - Procedimento experimental.

Normalmente a câmara de deposição fica em atmosfera de nitrogênio. Os procedimentos a seguir são necessários para um bom funcionamento do sistema:

- 1 - Sempre abrimos a câmara em fluxo de nitrogênio e introduzimos o suporte de quartzo na parte fria da câmara.

- 2 - Fechamos a extremidade da câmara com o flange de inóx e deixamos passar nitrogênio por 10 minutos para expurgar o ar que tenha entrado dentro da câmara durante a sua abertura.
- 3 - Fechamos o fluxo de nitrogênio, fazemos vácuo primário com uma das bombas de adsorção e abrimos a mistura de hidrogênio e oxigênio.
- 4 - Depois de 30 minutos empurramos o suporte de quartzo com os materiais para dentro do forno até o local com a temperatura estabelecida para a síntese ou a deposição.
- 5 - Quando empurramos o suporte de quartzo com os materiais, a temperatura do forno cai; então esperamos a temperatura estabilizar e começamos a contar o tempo de deposição.

2.5. - Síntese de Ga_2O_3 .

Na síntese de Ga_2O_3 , o oxigênio e o hidrogênio reagiram com o gálio, de pureza 99,9999%, colocado em um cadinho de grafite ultrapuro, à temperatura de 800°C, 900°C, 950°C e 1050°C respectivamente. O tempo de exposição do gálio ao ambiente oxidante foi de 3 horas para todas as temperaturas. Um fluxo de 0,4 l/min da mistura de H_2/O_2 foi utilizado em todos os experimentos com temperaturas de 800°C, 900°C, 950°C e 0,6 l/min para os experimentos à 1050°C. Após a retirada do cadinho notamos que partículas de gálio misturavam-se ao óxido formado. Para dissolver estas partículas de gálio, foi feito um ataque químico com uma solução de água régia ($3HCl + 1HNO_3$) por 30 minutos. Verificou-se que o óxido formado não foi atacado pela solução. Com a retirada da sobra de gálio ficou fácil a caracterização do material sintetizado.

Para identificar os diversos experimentos nomeamos as amostras com a sigla GaO-S, de GaO-S01 até GaO-S15. Na tabela 2.1, apresentamos as condições de cada síntese.

Tabela 2.1 – Condições da Sintetização do Ga_2O_3 .

Crescimentos	Temper.	Tempo	Fluxo
GaO-S01 a GaO-S03	800°C	3 horas	0,4 l/min.
GaO-S04 a GaO-S06	900°C	3 horas	0,4 l/min.
GaO-S07 a GaO-S09	950°C	3 horas	0,4 l/min.
GaO-S10 a GaO-S12	1050°C	3 horas	0,4 l/min.
GaO-S13 a GaO-S16	1050°C	3 horas	0,6 l/min.

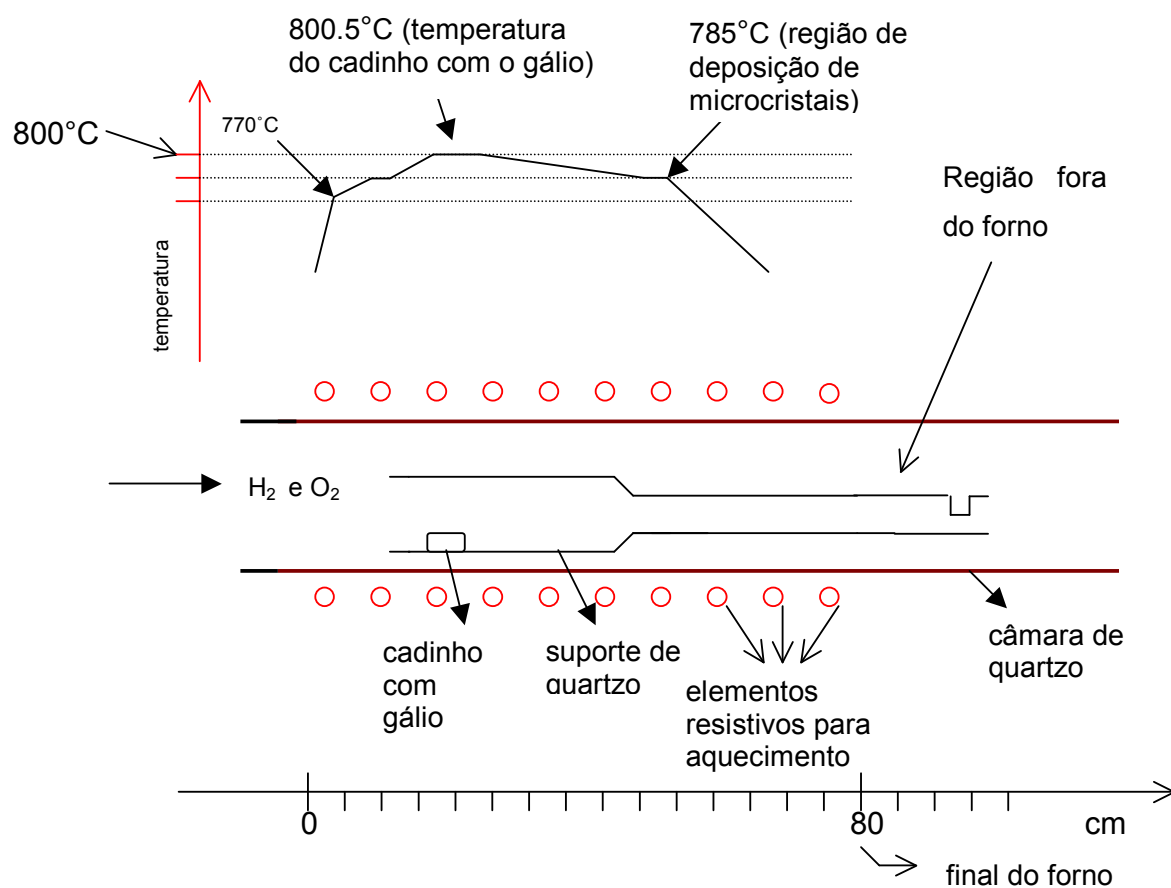


Figura (13) – Esquema do perfil de temperatura para síntese do Ga_2O_3 em 800°C.

Na figura (13), apresentamos uma esquematização do posicionamento do suporte de quartzo dentro da câmara, com o cadinho de grafite contendo o gálio ultrapuro e o perfil de temperatura para a síntese em 800°C .

A ponta final do tubo de quartzo suporte fica sempre fora do forno. Nesta região a temperatura é baixa favorecendo a deposição de partículas.

2.6. - Deposição de Ga_2O_3 .

2.6.1. - Introdução.

Durante o processo de síntese em 800°C , notamos que pequenos microcristais se formavam na parede do tubo de quartzo suporte, numa região a 25 cm a partir do cadinho de grafite. Uma série de testes mostrou que a região de deposição

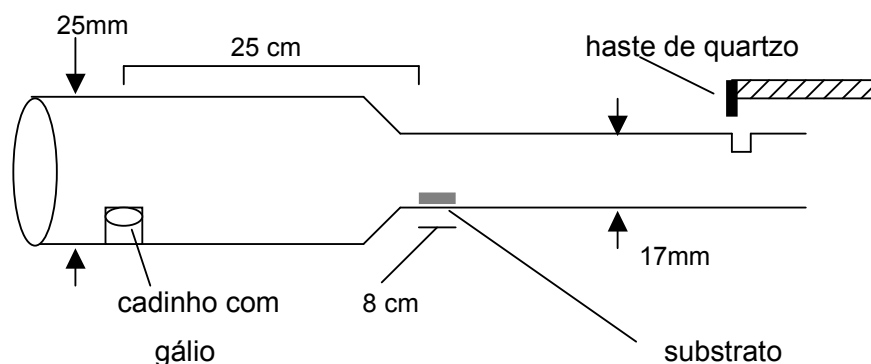


Figura (14) – Esquema do suporte de quartzo contendo a posição do cadinho com gálio, o substrato e a haste de quartzo para puxar e empurrar o suporte.

dos microcristais situava-se entre 25 e 33 cm da fonte de gálio. Portanto nesta região devem ocorrer as reações químicas das espécies precursoras do filme. Fora dessa região não havia nenhuma microcristalização e aparentemente nenhum depósito de material. O interessante, é que, a 25 cm do cadinho o tubo suporte muda de diâmetro

de 25 cm para 17 cm, dando a impressão de que o afunilamento do tubo favorece a deposição. A partir do início do tubo de 17 cm de diâmetro num intervalo de 8 cm, aconteceram as deposições em todos os nossos experimentos, independentemente da temperatura estar em 800°C, 900°C, 950°C ou 1050°C.

Na figura 14, mostramos o suporte de quartzo (câmara de crescimento) com as dimensões e regiões do cadinho de gálio e de crescimentos.

Para cada perfil de temperatura (800°C, 900°C, 950°C e 1050°C) foi mudada a posição do suporte de quartzo dentro do reator, para ajustar melhor o perfil de temperatura na região de crescimento. Com isso conseguimos no espaço de 8 cm da região de deposição, uma variação de temperatura de 0,4°C. Este ajuste pôde ser feito porque o forno tem três zonas e podemos ajustar a temperatura variando o controle de cada zona independentemente.

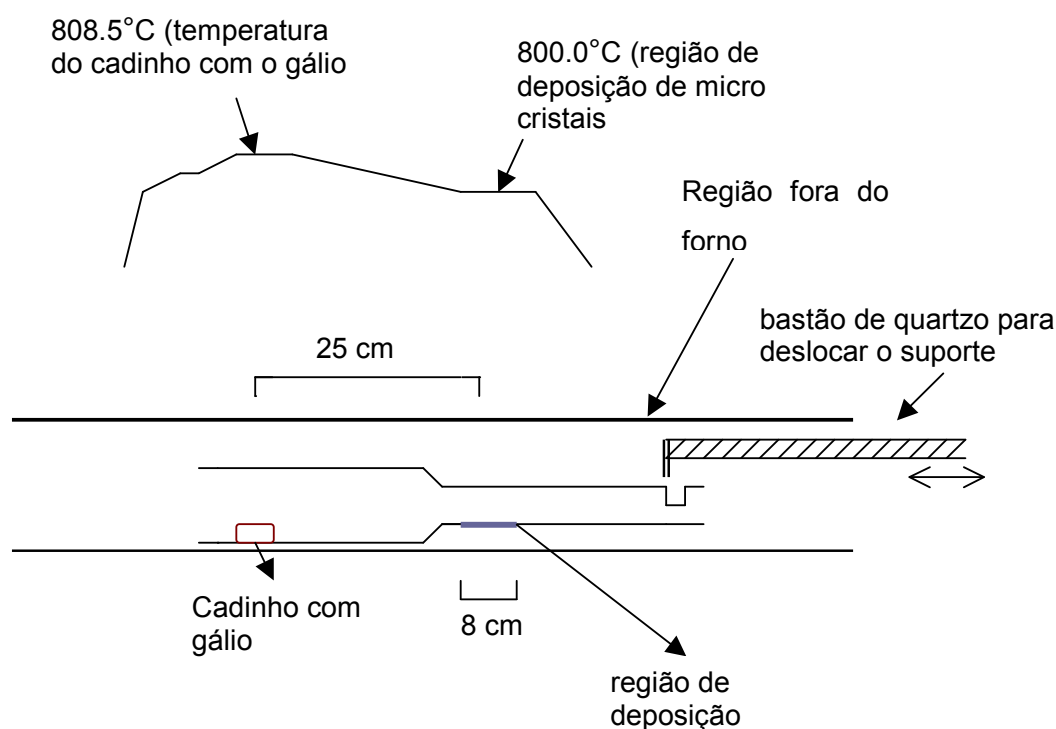


Figura (15) – Esquema do suporte de quartzo na câmara de crescimento e o perfil de temperatura a 800°C para o processo de deposição.

Na figura (15) esquematizamos o perfil de temperatura para crescimentos em 800°C e a câmara de deposição.

Para os depósitos feitos em 800°C , a temperatura do cadinho foi de 808.5°C ; em 900°C (temperatura do cadinho de 909°C); em 950°C (temperatura do cadinho de 964°C) e em 1050°C (temperatura do cadinho de 1057°C). Como já dissemos anteriormente, para cada temperatura de deposição mudamos a posição do suporte de quartzo dentro do reator, para ajustar melhor o perfil de temperatura na região de crescimento. Nesta etapa do trabalho foram feitas várias tentativas de deposição em substratos de molibdênio, sem sucesso, e em substrato de grafite, silício e dióxido de silício, com sucesso.

2.6.2. - Deposição em substratos de grafite.

Como já havia indícios de algum depósito em cima de partes do cadinho de grafite, tentamos depositar sobre substratos de grafite ultrapuro. Os substratos foram colocados na região onde aconteceram os depósitos dos microcristais no tubo suporte. Na tabela 2.2 abaixo mostramos as condições utilizadas. Para identificação das amostras utilizou-se a sigla GaO-G.

Tabela 2.2 – Condições de crescimentos sobre substratos de grafite.

Depósito	Temperatura	Tempo	Fluxo
GaO-G01	800°C	6 horas	0,4ℓ/min.
GaO-G02	900°C	6 horas	0,4ℓ/min.
GaO-G03	950°C	6 horas	0,4ℓ/min.

2.6.3. - Deposição em substratos de silício.

2.6.3.1. - Preparação dos substratos de silício.

Os substratos de silício, antes da deposição, foram submetidos a uma limpeza química RCA⁽⁴⁹⁾ completa para retirar impurezas orgânicas, inorgânicas, metais e óxidos nativos.

Etapas da limpeza:

- 1) Limpeza dos béquers: Foi utilizada uma solução de $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$, na proporção de 7:5:1. Esta etapa tem como finalidade retirar impurezas orgânicas presentes no recipiente.
- 2) Limpeza das lâminas:
 - a) Banho em Piranha, solução de $H_2O_2 + H_2SO_4$ na proporção de 1:4, por 10 minutos. Esta solução tem como objetivo retirar impurezas orgânicas, como gorduras. É a primeira limpeza grossa, mas tem como consequência a formação de uma pequena camada de óxido na superfície.
 - b) Banho em solução de $HF + H_2O$, na proporção de 1:10, por 30 segundos. Esta solução tem a finalidade de retirar o óxido presente na superfície da lâmina.
 - c) Banho em solução de $NH_4OH + H_2O_2 + H_2O$ na proporção de 1:1:5, à $75^\circ C$, por 10 minutos. Esta solução deve retirar metais aderidos à superfície da lâmina e também algum material orgânico presente.
 - d) Banho em solução de $HCl + H_2O_2 + H_2O$ na proporção de 1:1:5, à $75^\circ C$ por 10 minutos. Esta é a ultima etapa de limpeza e tem como finalidade neutralizar o hidróxido de amônia, que pode estar presente na superfície da lâmina após a etapa anterior, e remover metais.

- e) Lavagem com água deionizada.
- f) Secagem com nitrogênio (N_2).

2.6.3.2. – Processo de deposição.

Nos substratos de silício apareceram nucleações na superfície e, em cima destas nucleações, crescimentos desordenados de microcristais de Ga_2O_3 . Numa breve análise por microscopia óptica, foi notado que o crescimento destes microcristais aconteciam em diversos pontos da superfície do substrato.

Na tabela 2.3 estão descritas as condições experimentais escolhidas. A nomenclatura usada para a identificação destes experimentos foi GaO-Si.

Tabela 2.3 – Condições de experimentos feitos em substratos de silício

Crescimentos	Temperatura	Tempo	Fluxo
GaOSi-01	800°C	6 horas	0,4ℓ/min
GaOSi-02	900°C	6 horas	0,4ℓ/min
GaOSi-03	950°C	6 horas	0,4ℓ/min

2.6.4. - Deposição em substratos de SiO_2 .

2.6.4.1. - Introdução.

A deposição foi realizada sobre filmes de SiO_2 crescidos termicamente sobre lâminas de silício. Para fazer a oxidação as lâminas foram limpas como descrito no item 2.5.3.1 deste capítulo e a oxidação térmica foi feita à 1100°C por 33 minutos em fluxo de O_2 de 1 ℓ/min. Nestas condições obtem-se um óxido de 100 nm de espessura. A oxidação foi realizada no CCS – Centro de Componentes Semicondutores da UNICAMP.

2.6.4.2. – Processo de deposição.

Como os substratos de SiO₂ estavam guardados há algum tempo, para retirar possíveis impurezas orgânicas, como gorduras, demos um banho nos substratos com uma solução de NH₄OH + H₂O₂ + H₂O na proporção de 5:1:1, à 80°C, por 5 minutos, seguido de um enxágüe com água deionizada corrente por 1 minuto. A seguir, para remover possíveis metais na superfície, introduzimos o substrato em outra solução de HCl + H₂O₂ + H₂O, na proporção de 5:1:1, à 80°C, por 5 minutos, e enxágüe com água deionizada corrente por 1 minuto. Secamos o substrato com nitrogênio (N₂).

Na tabela 2.4, apresentamos as condições de crescimento. Nos primeiros experimentos notou-se que, após 40 minutos, apareceram muitas nucleações por toda a superfície do substrato. Foram feitos depósitos de uma e duas horas, e uma série de depósitos com o tempo de 6 horas. O fluxo variou de 0,2 l/min a 0,8 l/min e a temperatura dos experimentos foi de 800°C, 900°C, 950°C e 1050°C.

Tabela 2.4 – Condições de crescimento em substratos de SiO₂.

Depósito	Temperatura	Tempo	Fluxo
OSiO-teste 1	800°C	1 hora	0,4l/min.
OSiO-teste 2	800°C	2 horas	0,4l/min.
OSiO-01 a OSiO-03	800°C	6 horas	0,4l/min.
OSiO-04	900°C	Idem	0,4l/min.
OSiO-04A	900°C	Idem	0,4l/min.
OSiO-04B	900°C	Idem	0,4l/min.
OSiO-05	950°C	Idem	0,4l/min
OSiO-05A	950°C	Idem	0,4l/min
OSiO-05B	950°C	Idem	0,4l/min
OSiO-06	1050°C	Idem	0,4l/min.
OSiO-06A	1050°C	Idem	0,4l/min.
OSiO-06B	1050°C	Idem	0,4l/min.

OSiO-07 a OSiO-09	800°C	Idem	0,6ℓ/min.
OSiO-10	800°C	Idem	0,8ℓ/min.
OSiO-11 e 12	1050°C	Idem	0,6ℓ/min.
OSiO-13	1050°C	Idem	0,8ℓ/min.
OSiO-14	1050°C	Idem	0,2ℓ/min.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO, ANÁLISES E RESULTADOS

3.1. - Introdução.

Neste capítulo apresentamos os resultados das análises da morfologia da superfície dos materiais crescidos a partir do gálio fundido e dos filmes depositados sobre os substratos de grafite, silício e dióxido de silício, obtidos através das técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Discutiremos também a termodinâmica dos gases no processo da deposição dos filmes policristalinos de Ga_2O_3 .

Fazemos uma comparação entre algumas das diversas sínteses e deposições realizadas, dando uma noção dimensional dos cristais, e analisamos a nucleação e a adesão dos filmes ao substrato.

São apresentados neste capítulo os resultados de análises de difratometria de raios X, realizadas para a determinação das fases cristalinas e amorfas e composição química do material obtido e resultados de análises de espectroscopia Raman que também permite a identificação do material e o grau organizacional (cristalino, amorfo) presentes na amostra.

A caracterização elétrica dos filmes foi feita pela técnica de efeito Hall, que determina a resistividade, a mobilidade e a concentração de portadores.

3.2. - Análise morfológica do Ga_2O_3 sintetizado e depositado.

3.2.1. - Introdução.

A análise morfológica do material sintetizado e dos filmes depositados foi feita através de fotografias da superfície realizadas pelos microscópios eletrônicos de varredura (MEV), do Departamento de Materiais (DEMA) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP e do Laboratório de Ótica do Instituto de Física da UNICAMP. As fotos de microscopia óptica foram feitas em equipamentos do Laboratório de Pesquisa em Dispositivo e Laboratório de Preparação de Materiais do Instituto de Física da UNICAMP.

3.2.2. - Análises do Ga_2O_3 sintetizado a partir do gálio.

3.2.2.1. - *Whiskers* (microfios) semicondutores e metálicos.

Nos meados de 1950, um material cristalino de forma incomum foi observado ocasionalmente durante um crescimento a partir da fase vapor. Um pedaço de silício foi lacrado em um tubo de sílica com BCl_2 e oxigênio, e aquecido em um gradiente térmico com o silício na região mais quente. Notou-se a formação de *whiskers* de silício (microfios na forma de um espanador) no fim do tubo, onde estava mais frio. Os *whiskers*, com até 20 micros de diâmetro, dependendo do tempo de exposição, chegavam a ter vários milímetros de comprimento. A análise dos *whiskers*⁽⁵⁰⁾, mostrou que eles não possuíam a perfeição incomum que tem sido ocasionalmente observada em *whiskers* de metal em crescimentos similares^(51,52). *Whiskers* de germânio também foram obtidos nesta época⁽⁵⁰⁾.

Não são completamente entendidos, de uma maneira geral, os meca-

nismos de crescimento de *whiskers*. A forte tendência de um crescimento preferencial em alguns microfios de metal foi explicada pela suposição que eles são perfeitos ou contêm só alguma discordância. Uma única discordância do tipo parafuso ao longo do eixo do microfio permitiria o crescimento único numa direção; isto provavelmente debilitaria o cristal, que passaria a ser quebradiço.

A maneira pela qual *whiskers* de mercúrio crescem da fase vapor foi explicada por uma única discordância tipo parafuso axial, que age como um local de nucleação de superfície existente ao topo do microfio crescente⁽⁵³⁾. *Whiskers* de estanho (Sn) crescem espontaneamente na eletrodeposição⁽⁵⁴⁾ e aparentemente a partir da relaxação da tensão da placa de estanho. Observou-se que alguns surgem crescendo a partir da base de outros *whiskers*⁽⁵⁴⁾.

3.2.2.2. - Nanofios e *Whiskers* de Ga₂O₃.

H. Z. Zhang e colaboradores⁽⁶⁵⁾, em 1999, obtiveram nanofios de óxido de gálio com diâmetros por volta de 60 nm e comprimentos de até 100 µm, que foram identificados por difração de raios X e espectroscopia Raman como Ga₂O₃ monocristalinos. Utilizaram um sistema convencional composto de um forno e um tubo de quartzo como câmara, no qual foi introduzido uma mistura de gás, 90% de argônio e 10% de hidrogênio. A pressão dentro da câmara foi de 100 Torr. Neste sistema foi introduzido um cadinho de quartzo com gálio, que ficou a uma temperatura de 300°C por 24 horas. Depois desse tempo, apareceu uma teia de aranha de nanofios na parede do cadinho de quartzo.

Y. C. Choi e colaboradores⁽⁶²⁾, em 2000, também obtiveram nanofios de Ga₂O₃ através do método convencional de descarga em arco DC, usando uma fonte de nitreto de gálio, com 5% de metais de transição, Ni/Co e Ni/Co/Y, em uma atmosfera de argônio com oxigênio. Os nanofios cresceram no catodo, na parede da câmara, como teia de aranha.

Um tipo de crescimento de *whiskers*, com microfios na forma de espadador aconteceu no nosso processo de síntetização do Ga₂O₃ a partir do gálio.

Observamos em testes iniciais, com a exposição do gálio em 800°C pelo tempo de 1 hora, o aparecimento desse tipo de estrutura na superfície do gálio. O mecanismo de crescimento dos *whiskers* em nosso processo, não está bem claro, mas provavelmente ocorre pela reação das espécies voláteis de GaO (g) e Ga₂O (g), que tem pressão de vapor relativamente baixa na temperatura entre 800°C e 1050°C, com o Ga₂O (s) formado na superfície do gálio e mais o O₂ e o H₂ presentes no fluxo, crescendo assim o Ga₂O₃ na superfície do gálio.

A análise de raios X pela técnica de difratometria mostrou que os *whiskers* eram de Ga₂O₃ na fase β e de estrutura monoclinica.

Para se ter uma idéia do material sintetizado, apresentamos na figura (16) fotografias feitas em microscópio óptico de pedaços do material das amostras GaO-S03, GaO-S07 e GaO-S10.

As fotografias da amostra GaO-S03 feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), podem ser vistas na figura (17) e (18), síntetização a 800°C com fluxo de 4 l/min, e figuras (19) e (20), sinterizações de 950°C e 1050°C respectivamente.

Notamos nas fotografias da figura (18), a formação de algumas estruturas em forma de placas entre os *whiskers*. Na fotografia b) vemos com mais detalhes essas estruturas.

Os detalhes fotográficos da figura (19) mostram estruturas de microfios e alguns aglomerados de placas de Ga₂O₃ de diversos tamanhos em certas regiões da amostra. Comparando a forma estrutural dos microfios vistos nas fotografias da figura (17), que mostra a síntese GaO-S03 feita em 800°C, e a da síntese GaO-S07 feita em temperatura de 950°C vista na figura (19), notamos que os microfios da síntese GaO-S07 são na sua maioria retangulares, mais definidos que os da síntese GaO-S03. Também observamos o aparecimento de aglomerados de placas de Ga₂O₃ de diversos tamanhos formando blocos entre os microfios, enquanto que na síntese GaO-S03 há o ajuntamento de microfios.

Na figura (20), as fotografias a) e b) detalham estas estruturas de uma perfeição incomum de *whiskers* como já visto nas fotografias anteriores. Estas formas espetaculares de crescimentos de diversos tamanhos são do tipo retangular,



Foto a)



Foto b)

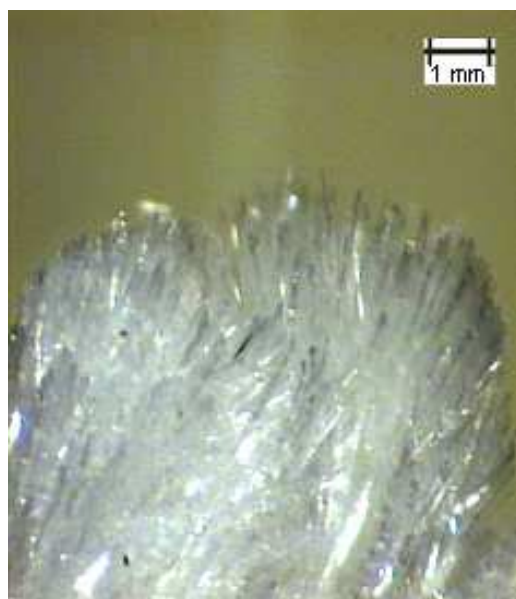
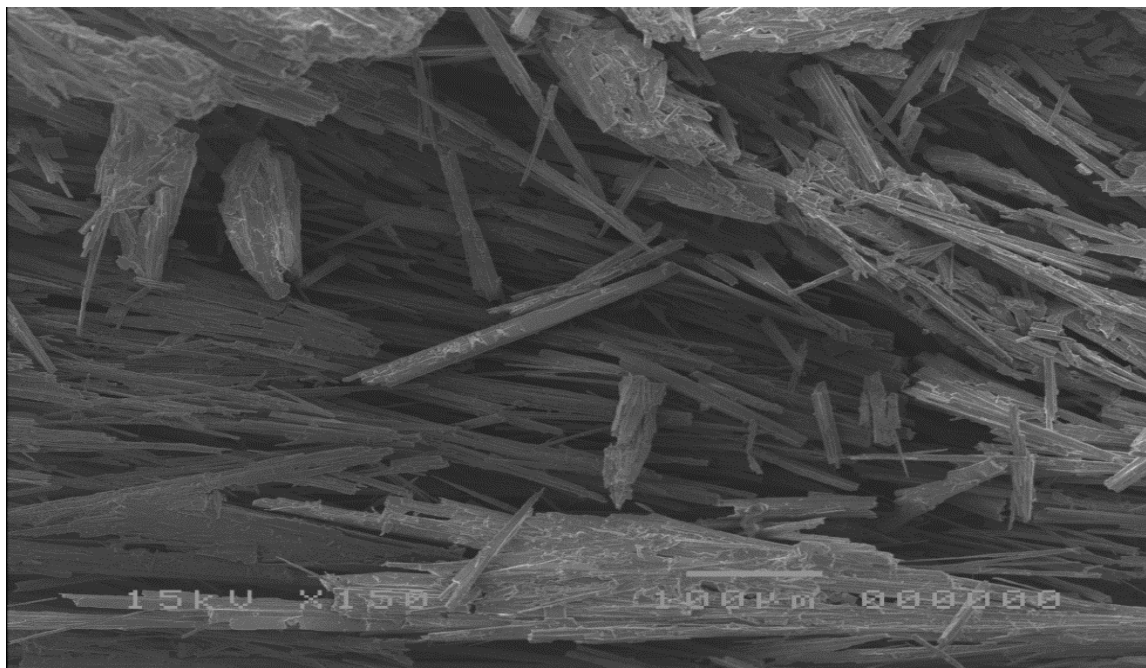


Foto c)

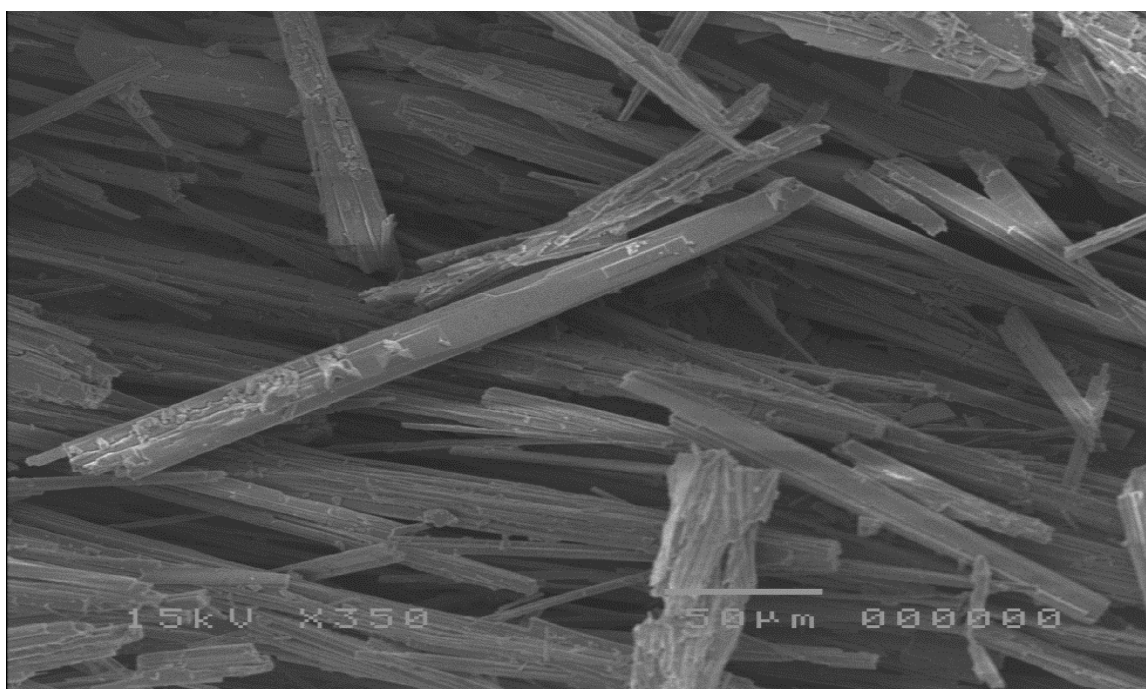


Foto d)

Figura (16) - Fotos a), b), e d) mostram pedaços de Ga_2O_3 sintetizados das amostras GaO-S03, GaO-S05, e GaO-S10 respectivamente. A foto c) mostra com mais detalhes o GaO-S05.

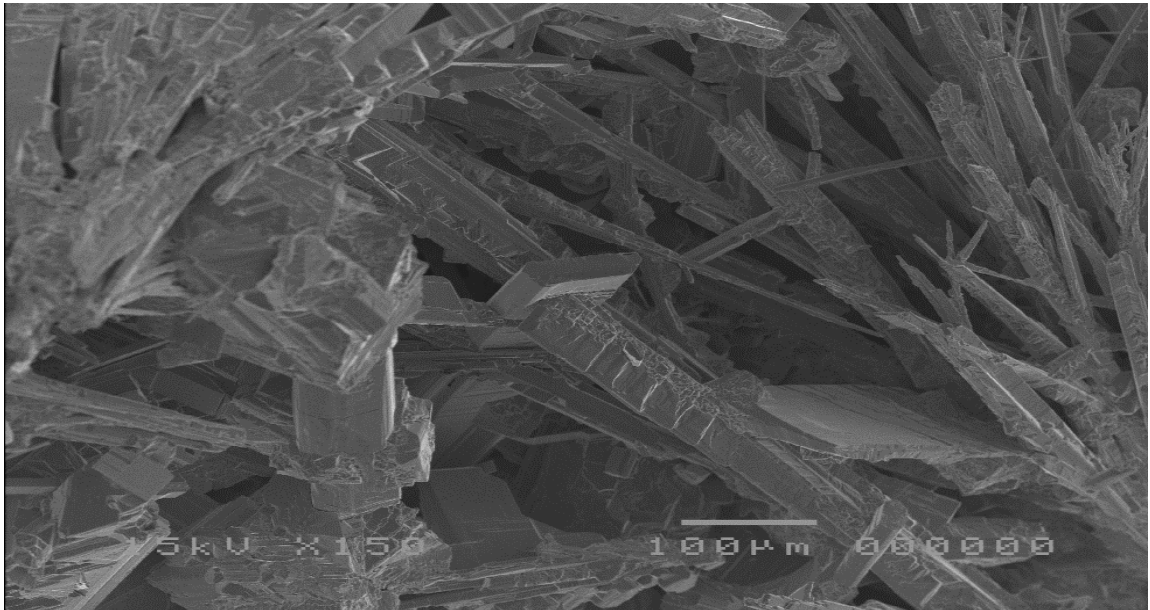


a)

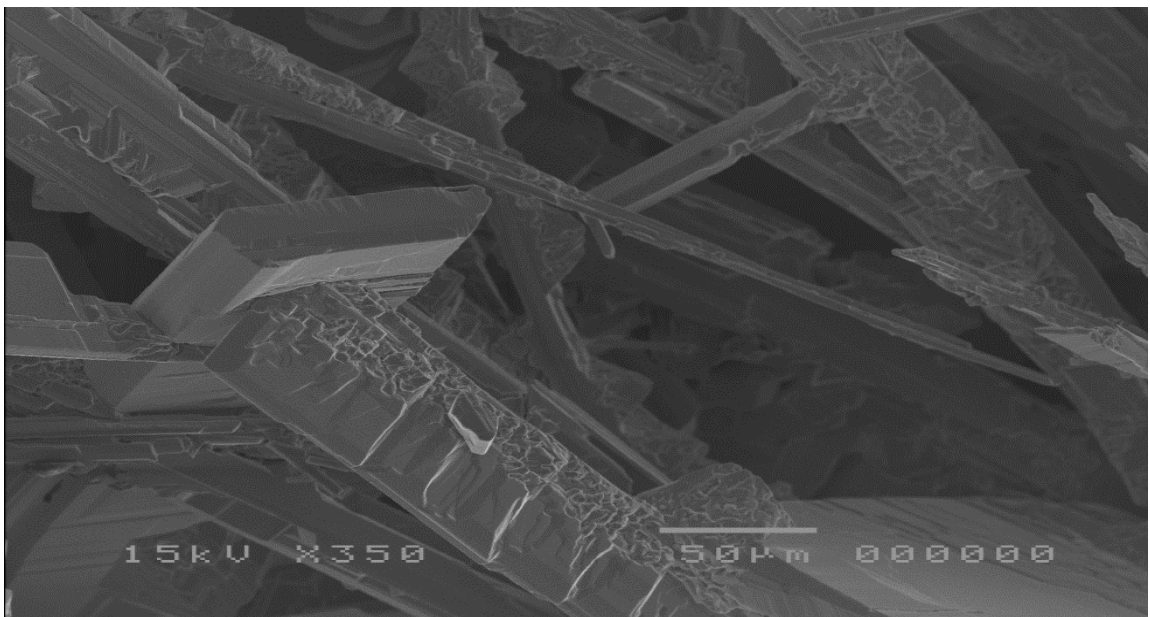


b)

Figura (17) – a) fotografia mostra detalhes das estruturas da síntese (GaO-S03). feita a 800°C e b) detalhes do centro da fotografia a).



a)



b)

Figura (18) – a) mostra detalhes fotográficos da síntese feita em 800°C (GaO-S03).
b) detalha o centro da fotografia a).

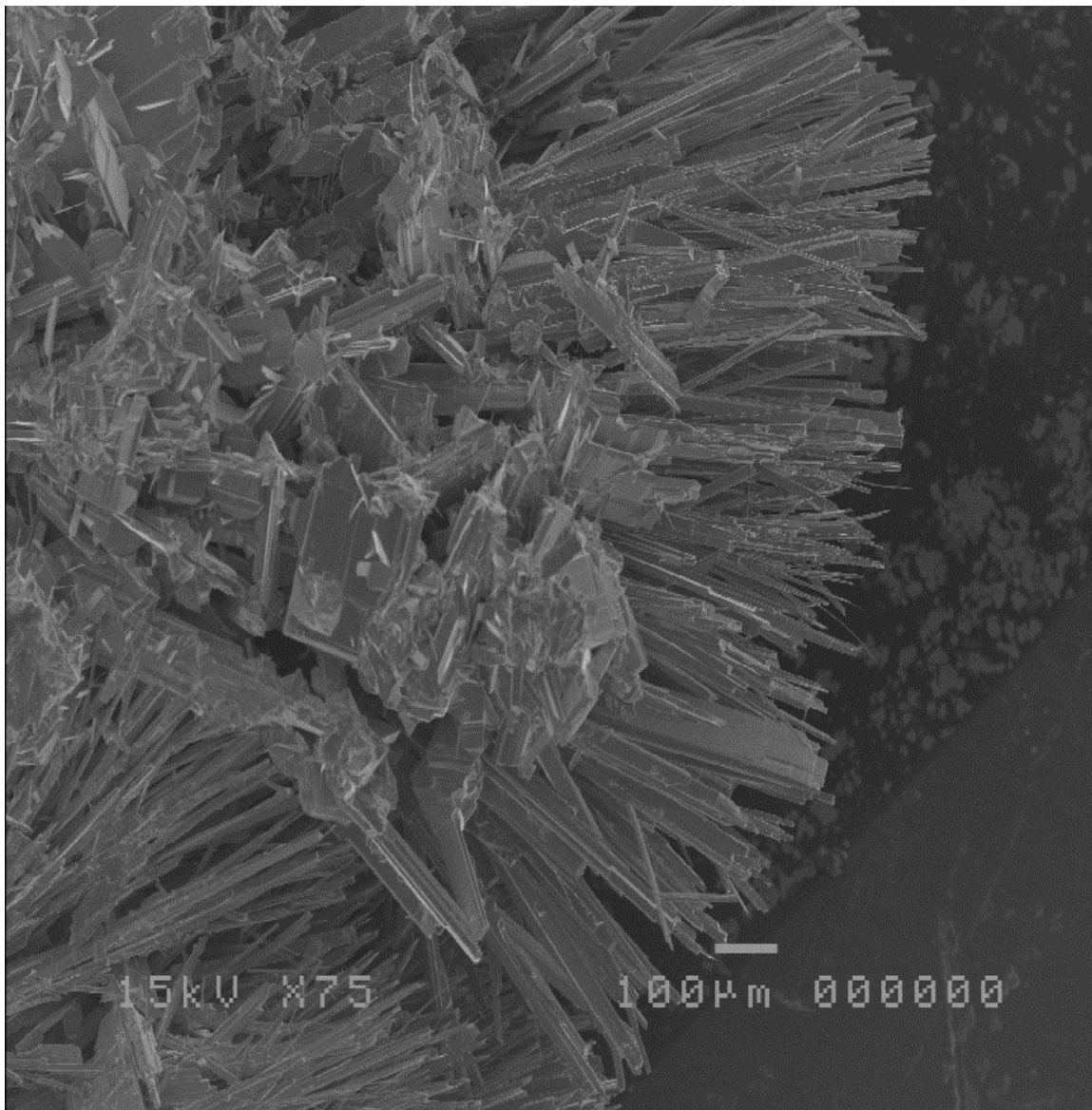
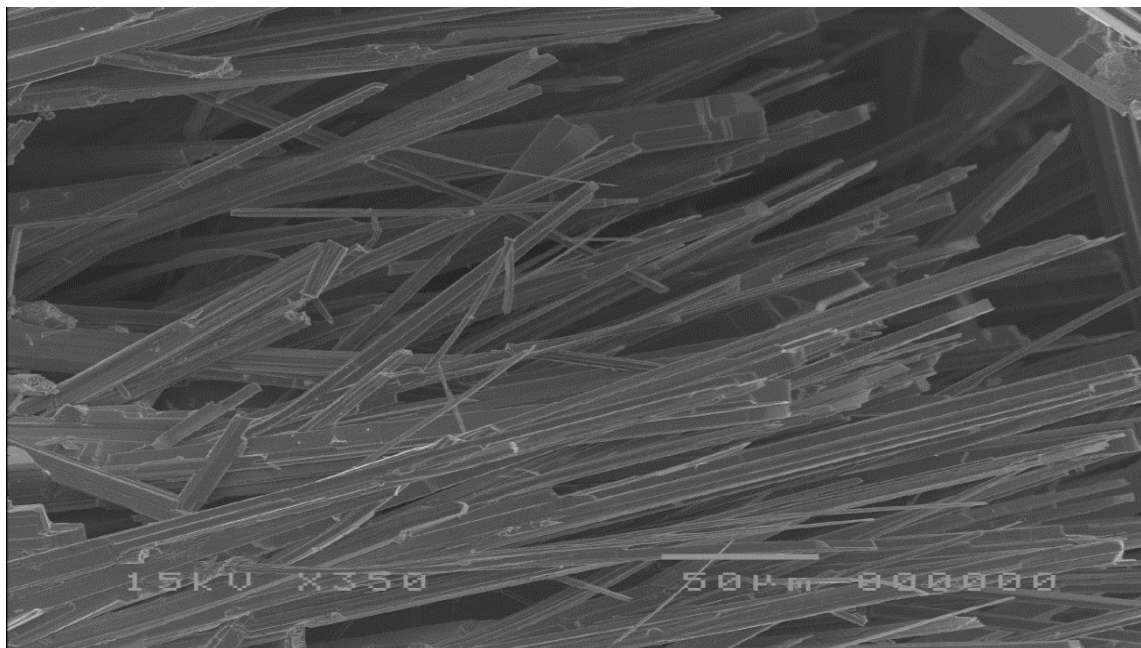
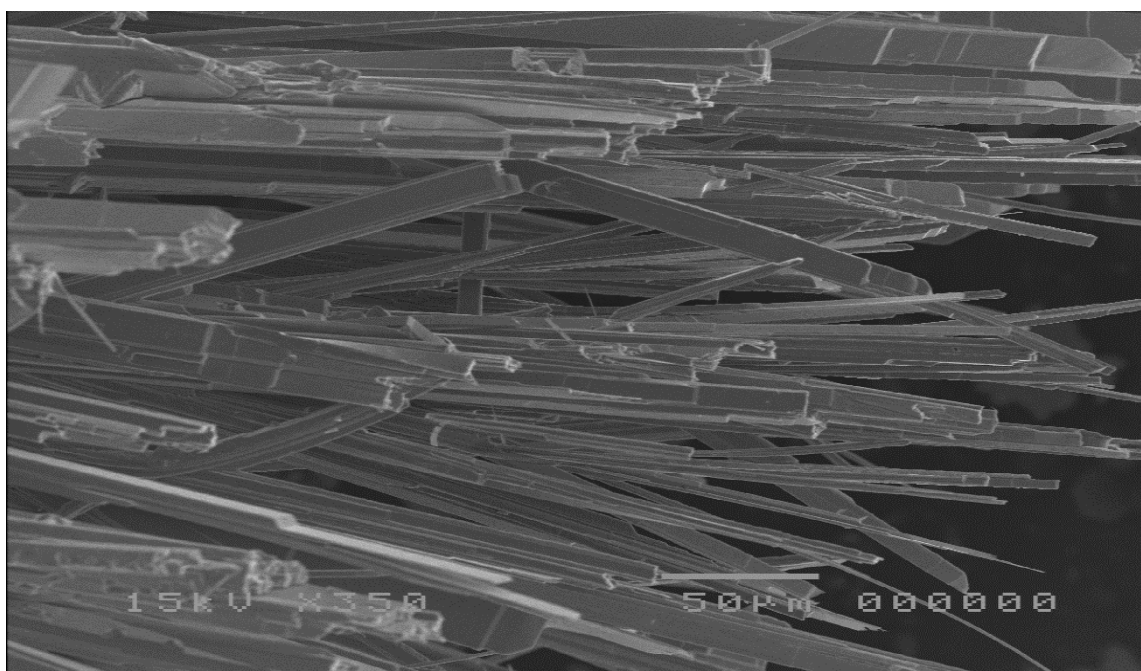


Figura (19) – Mostra detalhes fotográficos da síntese GaO-S07 feita em temperatura de 950 °C.



a)



b)

Figura (20) – Fotografias a) e b) mostram detalhes da síntese GaO-S09 em temperatura de 1050°C através de microscopia eletrônica de varredura.

mas muito mais definidos, chegando a medir até 5 mm de comprimento e alguns micros de largura.

Fazendo um resumo das observações feitas através das fotografias de microscopia, notamos que as diferentes estruturas de *whiskers* crescidos a partir do gálio estavam relacionadas com as diferentes temperaturas de crescimento. Uma outra importante observação é que em todos os experimentos o produto da síntese foi sempre *whiskers* que variavam suas estruturas dependendo da temperatura usada no processo. Observamos também o aparecimento de outros tipos de estruturas de Ga_2O_3 no meio dos *whiskers* nas sínteses de 800°C e 950°C além da formação de placas. Ressaltamos que os *whiskers* feitos em 1050°C são mais definidos, isto é, tem estruturas mais ordenadas de uma maneira global.

3.2.3. - Análise morfológica e espessura dos filmes depositados.

3.2.3.1 – Crescimento em substrato de molibdênio.

Fizemos experimentos com substratos de molibdênio em temperaturas de 800°C, 900°C, 950°C e 1050°C, usando um fluxo de 0,4 l/min. Não houve deposição em nenhum dos casos. O uso do molibdênio foi devido a sua estabilidade às temperaturas e acreditávamos que a oxidação na superfície do molibdênio favoreceria no processo de deposição, mas isso não aconteceu.

3.2.3.2 - Crescimento em substrato de grafite.

As fotos a), b) e c) da figura (21) foram feitas por microscopia óptica e mostram detalhes da superfície do filme GaO-G01 depositado em substrato de grafite. Nestas fotos notamos aglomerações de microcristais parecendo flocos e que também foram típicos nos crescimentos GaO-G02 e GaO-G03. Podemos notar que essa preferência de crescimento deixa muito espaço entre os flocos, entrevendo-se o substrato.

As medidas de espessura dos filmes tornaram-se muito difíceis devido a grande irregularidade da superfície. As medidas foram feitas com um micrômetro manual, e apresentaram variações de até 400 μ numa mesma amostra.

O estado da superfície do substrato tem uma importância muito grande na qualidade da adesão do filme ao substrato. Existem na superfície centros atrativos e passivos de interação. Nos centros ativos como contorno de grãos, discordância, vacâncias ou faces de cristalitos, absorções químicas são favorecidas. Nos centros passivos, como áreas cobertas com materiais estranhos, por exemplo, gases adsorvidos, podem não ocorrer nenhuma absorção química.

Este parâmetro importante na deposição, que é a adesão do filme ao substrato, está relacionado com as ligações ou a intensidade das relações entre os dois materiais em contato. Quantitativamente, a adesão é obtida através do trabalho necessário para separar duas superfícies.

Quando o filme é depositado sobre o substrato, uma região chamada interface é criada entre as duas superfícies que entram em contato. As forças que mantêm juntas as duas superfícies podem ser do tipo absorção física, absorção química ou ligação química.

Na absorção física a energia de ligação é no máximo em torno de 0,5 eV com forças entre 10^4 a 10^8 dyn/cm². Neste tipo de ligação os átomos adsorvidos no filme mantêm suas camadas eletrônicas intactas. A força atrativa entre os átomos do filme e os átomos da superfície do substrato é do tipo Van der Waals (eletrostática).

Na absorção química, os elétrons são deslocados ou trocados. Nestas interações ocorrem ligações químicas do tipo iônica, covalente e metálica, e as forças de ligações são muito fortes. A energia resultante desta adesão é alta, variando de 0,5 a 10 eV, com forças de 10^{11} dyn/cm² ou mais.

A adesão do filme ao substrato de grafite é muito forte. Na medida em que forçamos para retirar o filme de cima do substrato, ele quebra em muitos pedaços, além de ficar presa ao filme, partícula do grafite. Acreditamos que as interações que ocorrem entre os átomos da interface criada entre o depósito formado e a superfície do substrato de grafite são ligações químicas, resultando em forças de ligação muito fortes.

3.2.3.3 - Crescimento em substrato de silício.

Com substratos de silício, realizamos alguns experimentos e notamos através de análise por microscopia ótica, o aparecimento de microcristais na superfície e, às vezes em cima destes, outros microcristais crescidos. Também foi observado que o crescimento destes microcristais aconteciam em diversos pontos da superfície do substrato.

Na figura (22), apresentamos as fotografias a) e b) onde vemos microcristais de tamanhos diferentes, crescidos na superfície do silício.

3.2.3.4 - Crescimento em substrato de óxido de silício.

Nas fotos d), e), e f) da figura (21), também feitas por microscopia ótica, aparecem detalhes da morfologia da superfície do crescimento OSiO-teste2 feito sobre substrato de óxido de silício em 800°C pelo tempo de 2 horas com fluxo de 0,4 l/min. Notamos que o filme não depositou completamente por toda a superfície. Quando colocamos o filme contra a luz, verificamos muitos pequenos vãos. Observamos que a forma dos cristais de óxido de gálio era semelhante ao que ocorre no crescimento de cristais de gelo.

As fotos da figura (23), feitas em microscopia ótica com aumento de 200 vezes, dão maiores detalhes da formação de cristais no crescimento OSiO-teste1.

Na figura (24) apresentamos as fotografias a) e b) feitas por MEV do crescimento OSiO-03 com aumento de 300x e 1000x respectivamente. Observamos o aparecimento de inúmeras estruturas crescidas aleatoriamente.

A figura (25) mostra as fotos a) e b) feitas no MEV. Notamos detalhes da superfície da amostra OSiO-04.

As fotografias a) e b) da figura (26) feitas por MEV, apresentam estruturas cristalinas na superfície da amostra OSiO-05. Em b) observamos estruturas de Ga_2O_3 em forma de pirâmides.

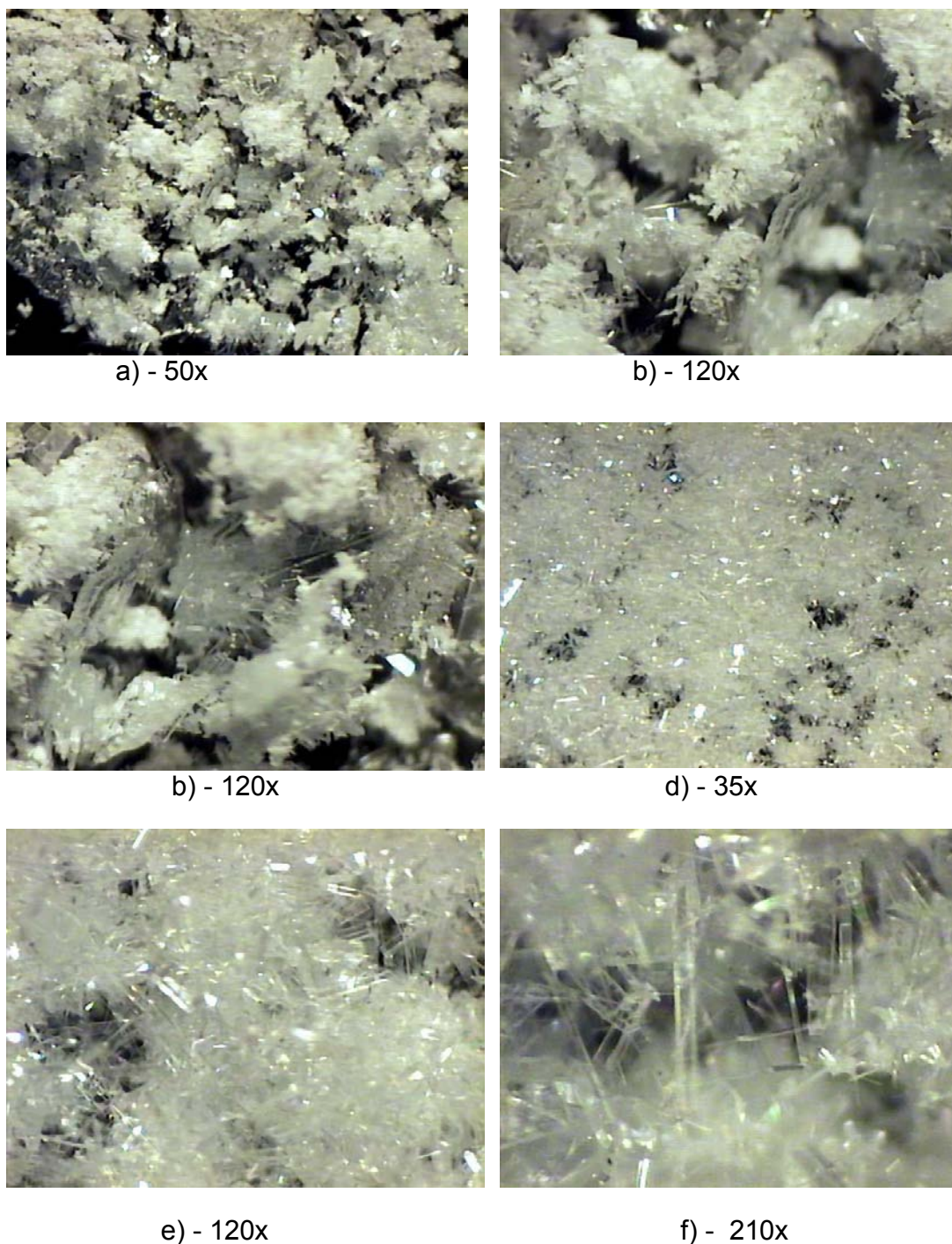


Figura (21) - Fotografias feitas em microscópio óptico. Fotos a), b), e c) mostram detalhes da superfície da amostra GaO-G01 feita em substratos de grafite. Fotos d), e) e f) detalham a morfologia de amostra OSiO-teste 2 feita em substrato de SiO_2 .

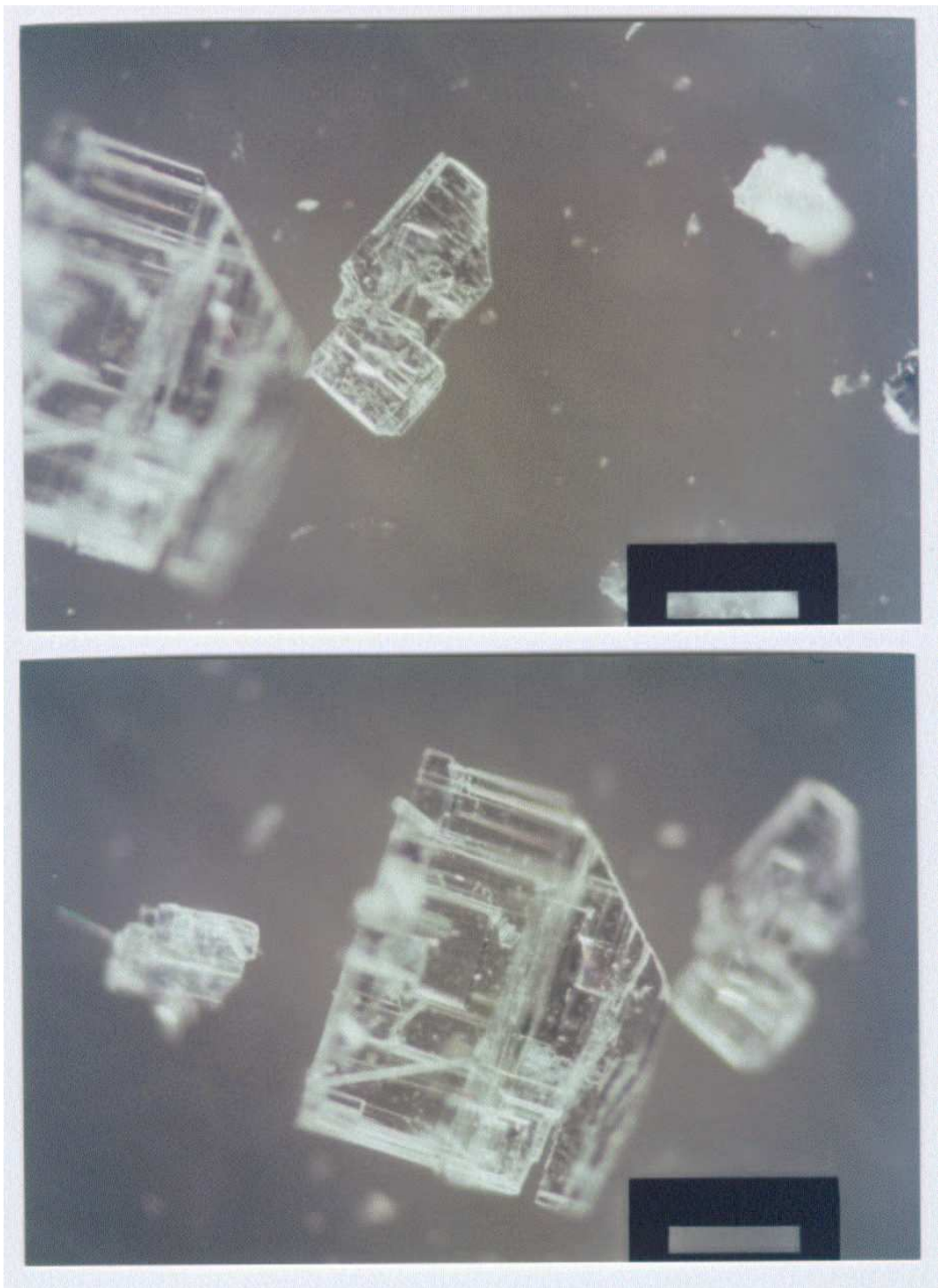


Figura (22) – As fotografias acima mostram detalhes de microcristais formados na superfície do silício (crescimento GaOSi-03) com tempo de 6 horas em temperatura de 950°C.

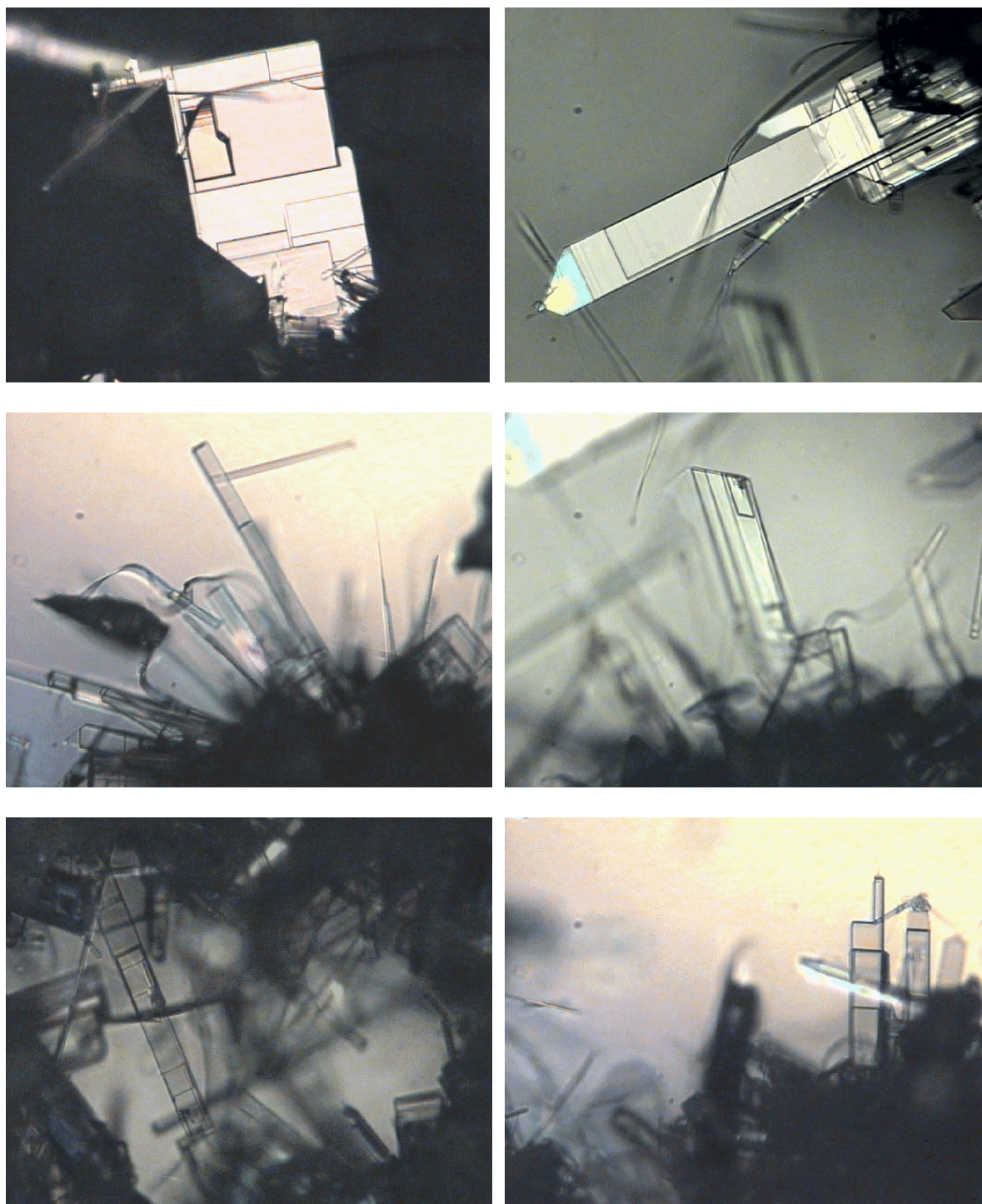
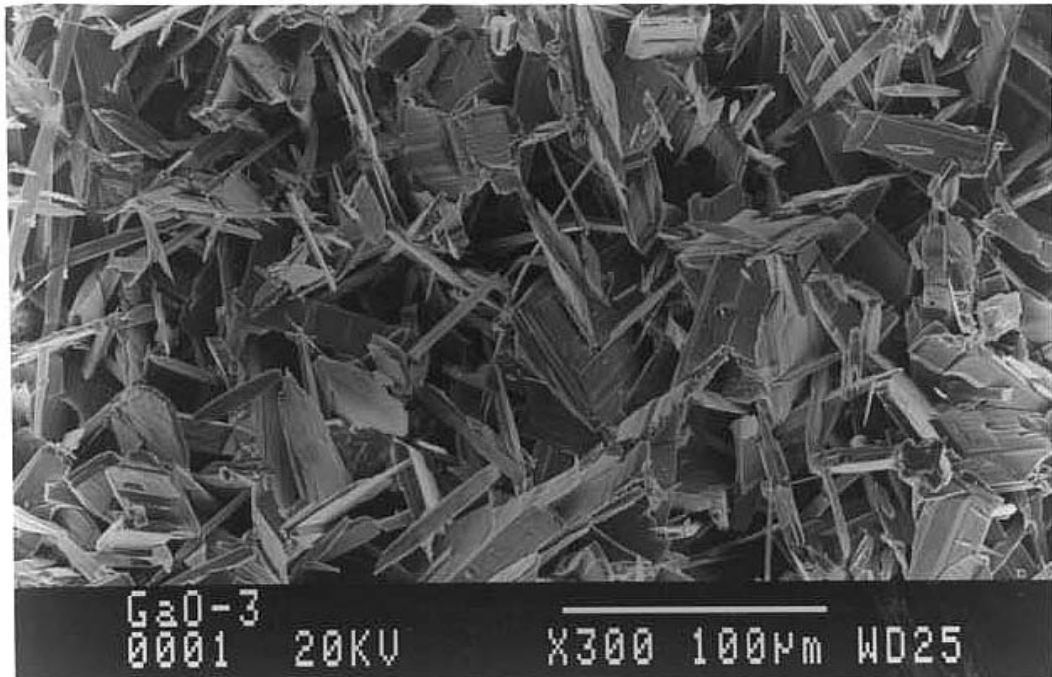
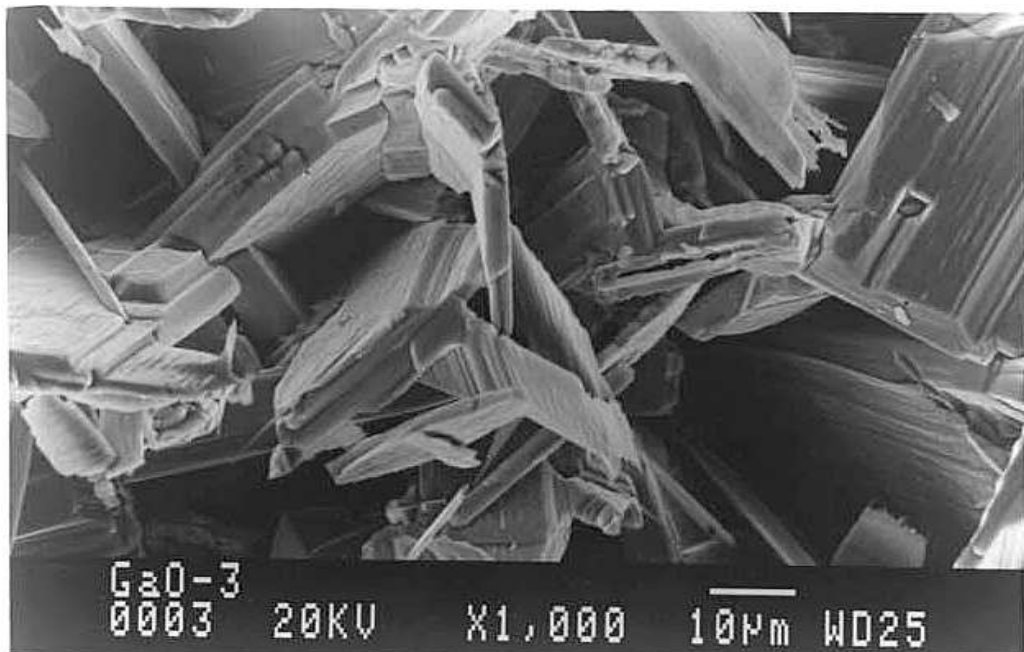


Figura (23) - Fotografias feitas em microscópio óptico, da síntese OSiO-teste1, que mostram detalhes cristalinos de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Aumento de 200x.

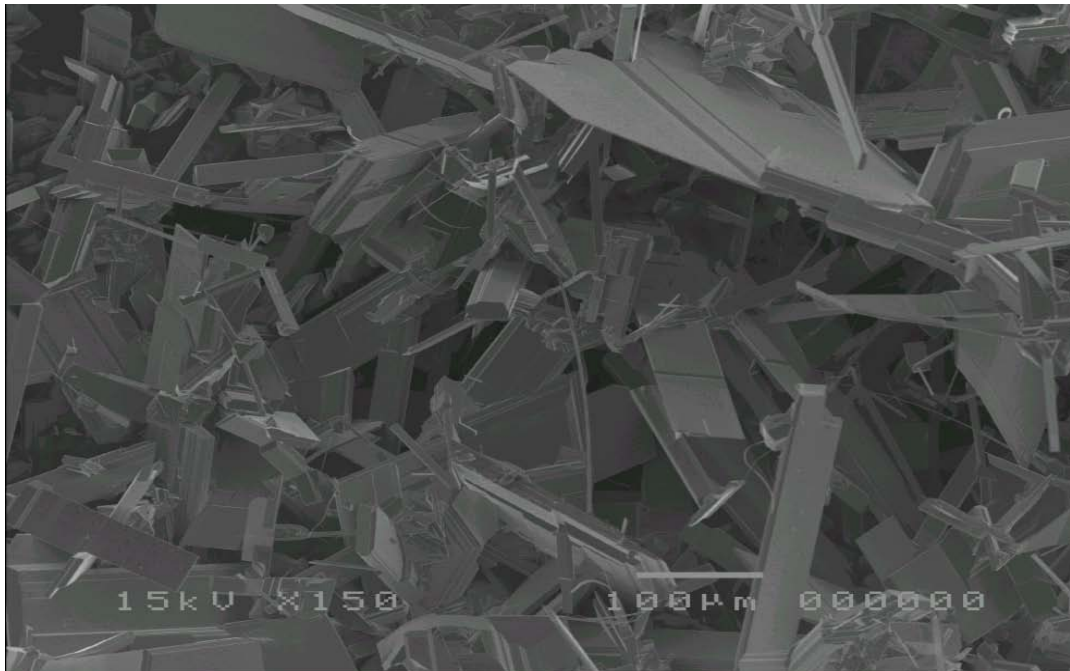


a)

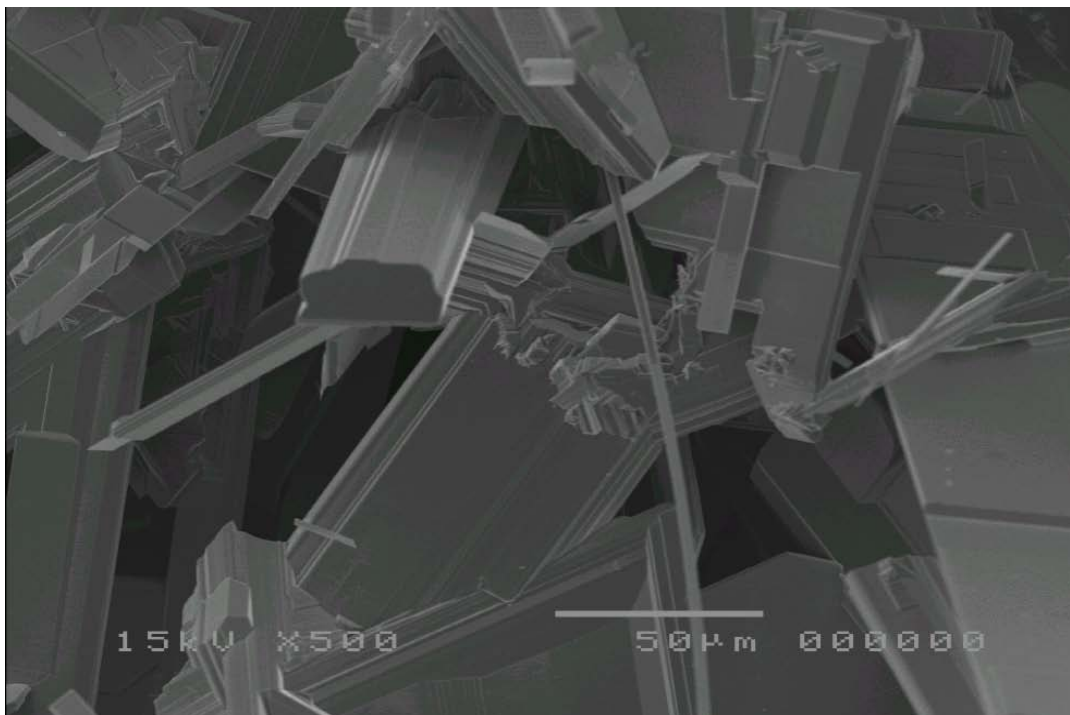


b)

Figura (24) - Fotografias a) e b) mostram detalhes da superfície da amostra OSiO-03.

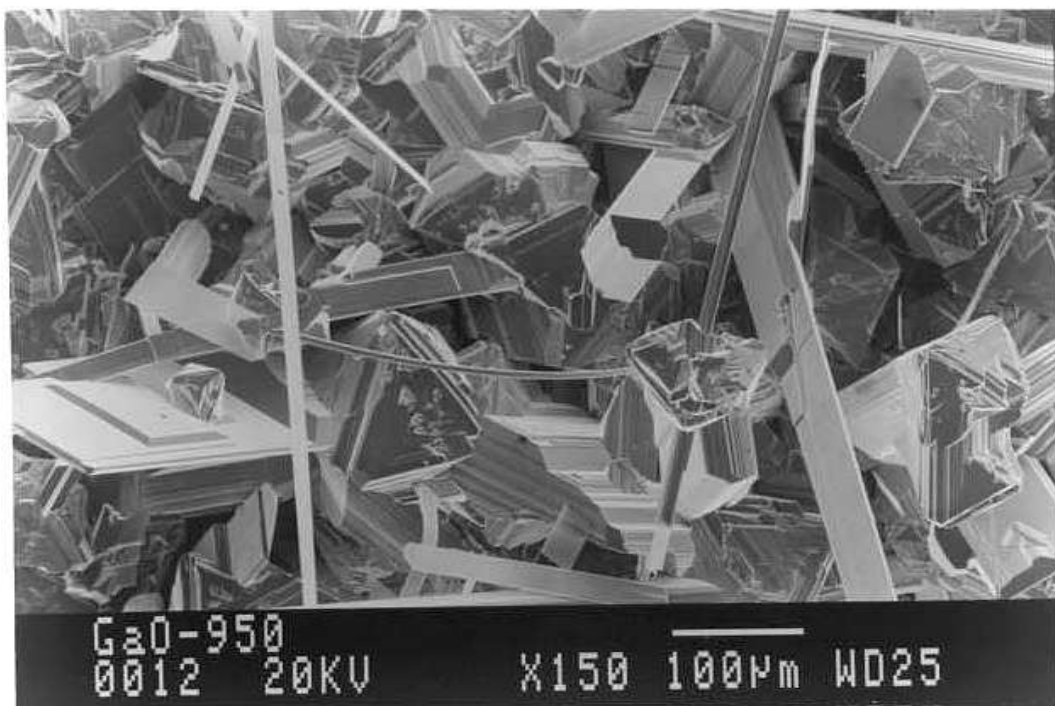


a)

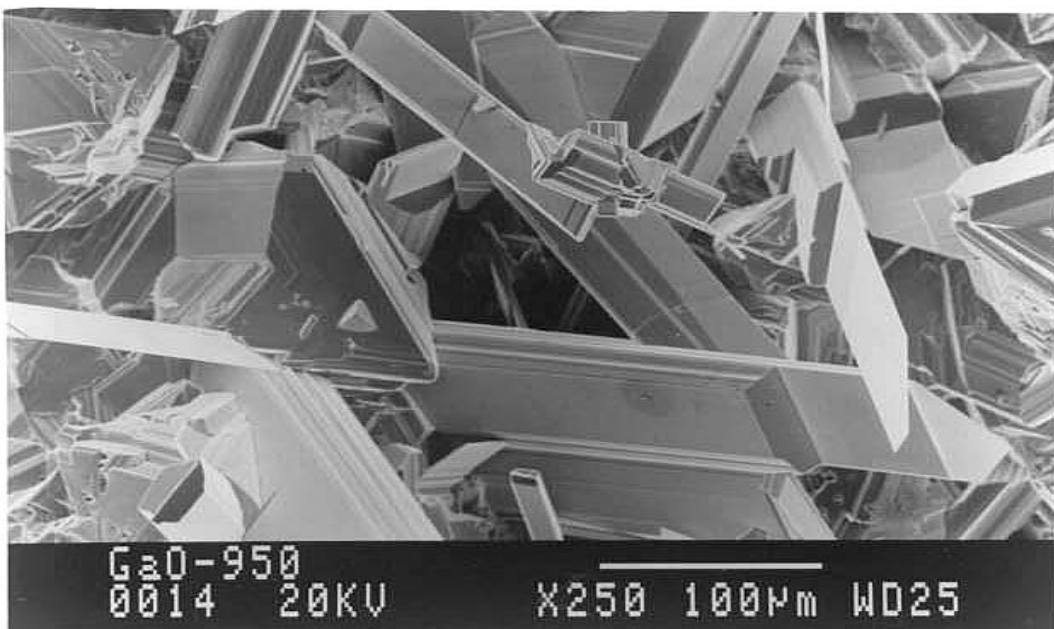


b)

Figura (25) – a) mostra a superfície da amostra OSiO-04.
b) detalhe do centro da foto a).



a)

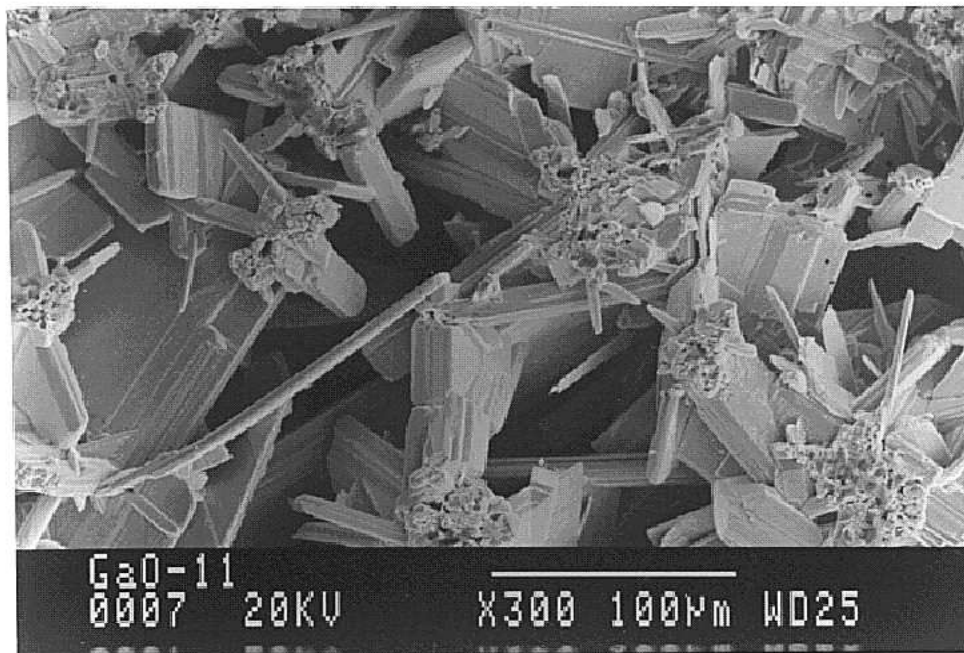


b)

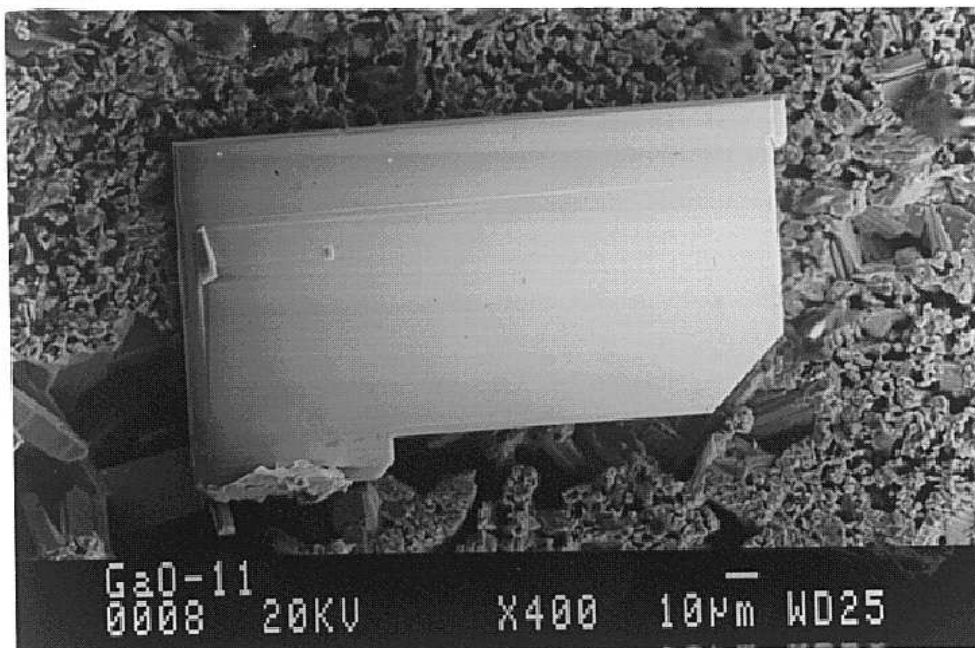
Figura (26) – Fotografias a) e b) detalham superfície da amostra OSiO-05 feita em temperatura de 950°C.



Figura (27) - Fotografia da superfície da amostra OSiO-06 crescida em temperatura de 1050°C.



a)



b)

Figura (28) – Mostra fotografias da amostra (OsiO-11) - a) superfície da amostra e b) superfície que ficou em contato com o substrato.

Na figura (27) vemos fotografias por MEV da amostra OSiO-06 e na figura (28) detalhes da amostra OSiO-11. Na fotografia b) da figura (28) vemos uma estrutura formada na superfície do filme que ficou em contato com o substrato.

Nas tabelas abaixo apresentamos as condições de crescimento de cada amostra e suas respectivas espessuras. Salientamos que as espessuras foram feitas com um micrômetro manual.

Depósito	temper.	tempo	fluxo	espessura
OSiO-01	800°C	6 horas	0,4ℓ/min.	990 μm
OSiO-03	800°C	Idem	0,4ℓ/min.	1027 μm
OSiO-07	800°C	Idem	0,6ℓ/min.	945 μm
OSiO-09	800°C	Idem	0,6ℓ/min.	976 μm
OSiO-10	800°C	Idem	0,8ℓ/min.	956 μm
OSiO-04	900°C	6 horas	0,4ℓ/min.	955 μm
OSiO-04A	900°C	Idem	0,4ℓ/min.	837 μm
OSiO-04B	900°C	Idem	0,4ℓ/min.	1011 μm
OSiO-05	950°C	Idem	0,4ℓ/min	1022 μm
OSiO-05A	950°C	Idem	0,4ℓ/min	1094 μm
OSiO-05B	950°C	Idem	0,4ℓ/min	933 μm
OSiO-06	1050°C	6 horas	0,4ℓ/min.	1052 μm
OSiO-11	1050°C	Idem	0,6ℓ/min.	997 μm
OSiO-12	1050°C	Idem	0,6ℓ/min.	933 μm
OSiO-13	1050°C	Idem	0,8ℓ/min.	1069 μm
OSiO-14	1050°C	Idem	0,2ℓ/min.	891 μm

Notamos uma grande variação na espessura de algumas amostras em relação a outras crescidas nas mesmas condições. Esta variação é devido à superfície ser muito irregular.

Fazendo um resumo dos detalhes fotográficos dos diversos depósitos feitos sobre substratos de SiO₂ e das medidas das espessuras dos filmes, observamos que:

- 1 - A variação do fluxo nas deposições feitas à mesma temperatura não alteram as formas estruturais dos microcristais.

- 2 - Devido à irregularidade da superfície dos depósitos, pelos tamanhos dos microcristais, as medidas de espessuras dos filmes foram feitas tirando uma média de diversas medidas. As medidas de espessuras foram feitas com um micrômetro.
- 3 - Nos depósitos feitos à 950°C encontramos micro estruturas diferentes dos outros depósitos, por exemplo, crescimentos em forma de pirâmides.
- 4 - Pelo método CVD que desenvolvemos, conseguimos crescer filmes policristalinos com microcristais de até 5 mm de comprimento.
- 5 - Em todos os casos, a nucleação dos microcristais tem uma orientação aleatória que se inicia com a formação de núcleos e conseqüentemente de cristais isolados na superfície do substrato.

Quando falamos de nucleação, sabemos que um dos aspectos deste fenômeno é a relação entre a característica da superfície e os núcleos formados, pois a mobilidade dos átomos na superfície é um parâmetro vital na formação da camada a ser crescida.

Quando o substrato recebe o fluxo de vapor, a energia de ligação de um átomo no substrato é muito pequena, de modo que ele prontamente pode ser desorvido (desligado) da superfície. Entretanto, como os átomos são móveis no substrato, eventualmente colidem formando agregados de uns poucos átomos. Esses agregados, ou núcleos são mais estáveis em relação a dessorção dos átomos individuais porque a ligação entre átomos é mais forte que átomos e superfície do substrato. Os núcleos, apesar de mais estáveis, também podem se evaporar. Há, porém um certo tamanho de núcleo, chamado de tamanho crítico, a partir do qual ele se torna estável, começa a crescer e coalesce com outros núcleos até formar o filme contínuo⁽⁸⁶⁾.

Em praticamente todos os nossos experimentos a nucleação dos cristais de Ga_2O_3 tem uma orientação aleatória, formando um filme policristalino, que se inicia com a formação de núcleos isolados na superfície do substrato. Após surgirem os cristais, notamos que vários cristais são formados em cima dos primeiros que estão em contato com a superfície do substrato.

Inicialmente os núcleos seguem uma direção preferencial formando sempre microcristais retangulares. Isto quer dizer que o núcleo atinge um certo volume quando ocorre a definição das faces dos cristais de acordo com as direções preferenciais.

Quanto à adesão, no nosso caso, devido à facilidade com que os filmes crescidos podem ser separados da superfície do SiO_2 , podemos dizer que a adesão é por adsorção física, pois, após o processo de deposição, notamos que a adesão do filme ao substrato é muito fraca, pois quando vamos retirar o material de dentro da câmara, a camada depositada se desprende facilmente da superfície do substrato.

Algumas técnicas têm sido usadas para aumentar a adesão entre o filme e seu substrato. Uma delas é por aquecimento do substrato com o objetivo de aumentar a mobilidade dos átomos na superfície do substrato. Com maior mobilidade o átomo pode percorrer mais a superfície e provavelmente encontrar algum sítio propício para se ligar fortemente. Mas observamos que isso não se aplica no nosso caso, pois verificamos que com o aumento da temperatura, fica mais fácil a retirada do filme crescido.

3.3. - Análise da termodinâmica do processo de crescimento.

Antigamente a química tratava uma reação química como um processo envolvendo átomos e moléculas. Em 1930, Wagner e colaboradores⁽⁵⁵⁾ demonstraram que uma reação química podia ser modelada considerando-se elétrons e vacâncias e muitos dos conceitos usuais em química podiam ser aplicados aos sólidos.

Wagner, Schottky e colaboradores usando conceitos de Wilson e outros, foram os primeiros a aplicar o método da termodinâmica e a lei da ação das massas para a investigação das propriedades de equilíbrio dos isolantes e semicondutores sólidos⁽⁵⁵⁾.

Na química é costume chamar o “tratamento de reações em equilíbrio” pelo que é chamado de “Lei da ação das massas” (Law of Mass Action – LMA)⁽⁵⁶⁾. Esta lei é dedutível a partir de estatística termodinâmica.

Termodinâmica é também um aspecto a ser considerado no método CVD e se refere às reações químicas envolvidas no processo de crescimento.

A aplicação da termodinâmica química implica na existência de equilíbrio químico, o que é dificilmente alcançado em reatores de fluxo. Isso inviabiliza previsões quantitativas tais como a da concentração dos elementos químicos no filme e a taxa de deposição, embora as previsões sobre a ocorrência ou não das reações possam em geral ser feita.

A existência de um fluxo de gás num reator CVD é possivelmente a maior fonte de dificuldade para a descrição teórica do processo e tornam previsões sobre rendimento de reações, taxas de deposição, temperaturas e pressões difíceis de serem feitas⁽⁵⁷⁾.

Como exemplo citamos Lever⁽⁵⁸⁾, que estudou o comportamento das espécies gasosas num reator de deposição de silício no qual introduziu um fluxo de $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ e mostrou que a concentração relativa (fração molar) das várias espécies gasosas provenientes da reação dentro do reator varia com a temperatura. Concluiu que a aplicação de calor pode resultar numa temperatura uniforme na região de crescimento. Porém o gás, na região próxima ao substrato, está longe de ter temperatura uniforme.

A temperatura do substrato desempenha evidentemente um papel muito importante na deposição do filme e dela depende a adsorção dos átomos na superfície. Quando um átomo é adsorvido pela superfície ele pode ou não entrar em equilíbrio térmico com a rede do substrato e também poderá migrar de um sítio de adsorção para outro, ou mesmo se dessorver da superfície.

No processo CVD é dada uma energia suficientemente alta ao vapor que flui próximo ao substrato (ou que está adsorvido no substrato) de forma tal que o(s) produto(s) de reação ficam adsorvido(s) no substrato. A forma geral da reação é:



onde (s) e (g) representam sólido e o gás respectivamente.

Normalmente o método CVD é bastante simples, requerendo apenas o vapor de um elemento reativo ou, no caso de deposição de compostos, vapores dos elementos. Porém, há muitas vezes um problema: o gás ao reagir forma mais de um composto, resultando em contaminação do filme depositado. Por exemplo: oxigênio proveniente do gás reagente pode oxidar o filme.

No sistema utilizado neste trabalho para a obtenção do Ga_2O_3 , ocorrem reações entre o gálio, o oxigênio e o hidrogênio, produzindo espécies como GaO (g), Ga_2O (g), Ga_2O (s) e Ga_2O_3 (s) ⁽⁴⁶⁾.

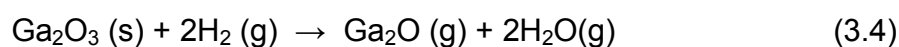
Para estudar estas reações químicas usamos resultados de Gershenzon et al ⁽⁵⁹⁾ e também de Butt et al ⁽⁶⁰⁾.

No primeiro trabalho, onde é desenvolvido um método de crescimento CVD de GaP, propõe-se a seguinte equação para modelar o processo:

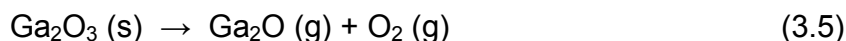


É salientado que uma mistura de Ga- Ga_2O_3 aquecida a temperaturas na faixa de 975°C e 1600°C produz Ga_2O (s) e gera Ga_2O na fase vapor que reage com o fósforo formando GaP.

No segundo trabalho, foi feito o cálculo termodinâmico da vaporização de óxido de gálio. Mostrou-se que o Ga_2O_3 reage com o H_2 formando Ga_2O . A partir de dados termodinâmicos ⁽⁸¹⁻⁸⁴⁾ para o sistema Ga-O-H, Butt calculou a energia livre do sistema Ga-O-H em relação à temperatura e então determinou a reação através da equação da ação das massas:



Também determinou que equação da ação das massas pode ser calculada durante a vaporização do Ga_2O_3 como:



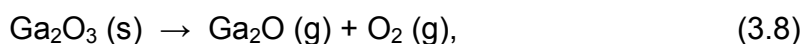
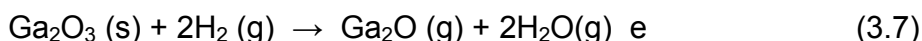
A partir dessas duas equações, a pressão parcial de $\text{Ga}_2\text{O} (\text{g})$ pôde ser calculada. Esses cálculos de termodinâmica feitos por Butt para o sistema Ga-O-H indicam que durante a exposição ao argônio (Ar) com 6% de hidrogênio (H_2) em alta temperatura, o Ga_2O_3 vaporiza-se predominantemente como $\text{Ga}_2\text{O} (\text{g})$. O produto é transportado para a região mais fria do forno onde o $\text{Ga}_2\text{O} (\text{g})$ tornará a reagir com $\text{H}_2 (\text{g})$ e $\text{H}_2\text{O} (\text{g})$ e condensará como Ga e Ga_2O_3 . Estudos de espectroscopia de raios X (XPS) do produto depositado confirmaram os cálculos da termodinâmica.

Os produtos gasosos da reação tais como Ga, GaH, GaO, e Ga_2O não foram incluídos na análise, porque suas pressões parciais de equilíbrio são comparativamente muito baixas.

Usando suposições feitas por Gershenson de que:



e dos cálculos da termodinâmica feitos por Butt de que:



podemos afirmar que as espécies básicas envolvidas no processo de nosso sistema de crescimento são $\text{Ga}_2\text{O} (\text{s})$, $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ e Ga_2O_3 , formados a partir das reações entre o gálio e o oxigênio, com interferência do hidrogênio. No caso da primeira parte do nosso trabalho, onde sintetizamos Ga_2O_3 a partir do Ga, a formação do óxido de gálio ocorre mais rapidamente do que a sua decomposição, como demonstrado na formula (3.7), devido à presença do hidrogênio.

Quanto às deposições, sabemos que a reação entre Ga e O₂, forma *whiskers* de Ga₂O₃ e que há ao mesmo tempo uma decomposição dos *whiskers* pela exposição ao H₂ (equação 3.7) em elevadas temperaturas, no nosso caso $\geq 800^{\circ}\text{C}$. Então, durante esta decomposição, os *whiskers* de Ga₂O₃ vaporizam-se em Ga₂O (g) mais 2H₂O (g) e somam-se aos H₂, O₂ e H₂O presentes no fluxo na região da superfície do substrato que voltam a reagir formando o filme de Ga₂O₃.

3.4. - Difratometria de amostras policristalinas.

3.4.1. - Considerações gerais.

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen e foram assim chamados devido ao desconhecimento de sua natureza, naquele momento. Invisíveis, deslocam-se em trajetórias retilíneas e afetam filmes fotográficos. O seu poder de penetração é extenso, muito mais elevado que o da luz visível, podendo, facilmente atravessar o corpo humano, madeira, peças relativamente espessas de metal, bem como outros objetos opacos.

Sabe-se atualmente que os raios X são uma radiação eletromagnética de natureza idêntica à da luz, todavia com comprimento de onda muito menor. Os raios X utilizados nas técnicas usuais de difração têm comprimento de onda da ordem de 0,05 a 0,25 nm. Os raios X ocupam, no espectro eletromagnético completo, uma região entre os raios gama e a luz ultravioleta.

Em 1912, ano em que a real natureza dos raios X foi determinada, o fenômeno da difração por raios X por cristais foi verificado. Tal descoberta possibilitou a criação de um método de investigação de estrutura fina da matéria. Através da difração pode-se, indiretamente, revelar detalhes, da ordem de 0,1 nm, da estrutura interna de um material qualquer.

3.4.2. - Difratometria de amostras policristalinas.

As técnicas de difração de raios X são fundamentais na caracterização de amostras quer sejam elas poli ou monocristalinas. Isto se deve à sensibilidade dessas técnicas em evidenciar pequenas distorções e efeitos da rede cristalina, e também à sua capacidade de penetrar em amostras espessas. Além disso, essas técnicas não são destrutivas o que é muito importante na caracterização de amostras.

A técnica de raios X chamada difratometria de amostras policristalinas é a mais utilizada na caracterização de materiais sem destruí-los.

Apesar de se tratar de um método específico para amostra em pó, o difratômetro pode ser utilizado, com os cuidados necessários, para verificar orientação de monocristais, analisar amostras que possuam orientação preferencial e filmes finos.

O esquema típico de um difratômetro para amostras policristalinas é apresentado na figura (29). Geralmente são feitas medidas com a amostra e o detector girando acoplados, varredura $\theta:2\theta$, ou apenas a amostra com o detector fixo, varredura θ , também conhecida como “*rocking curve*”. No caso de filmes finos, a amostra

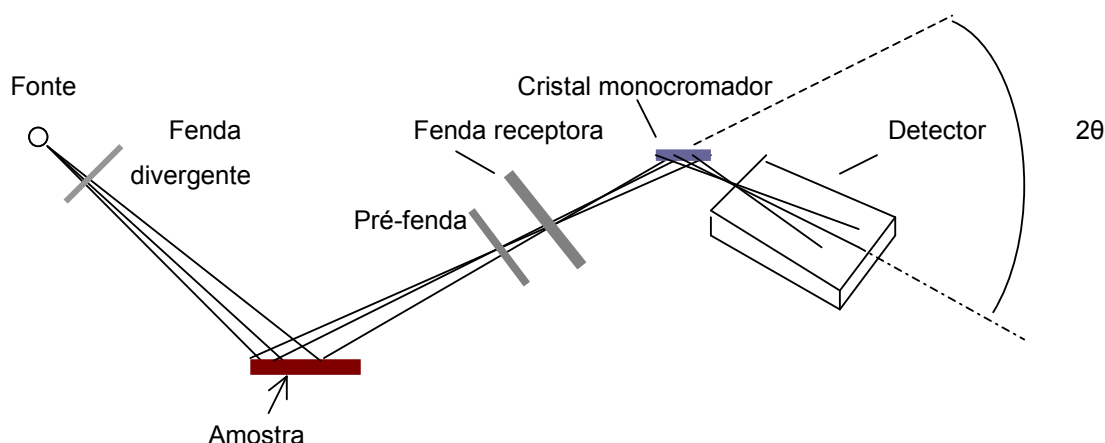


Figura (29) – Esquema do sistema de medidas de raios X.

pode ser mantida fixa e o detector variar numa varredura 2θ , com incidência rasante.

No arranjo experimental para este trabalho, foi empregado um difratômetro Philips PW 1710, comandado por computador, com anodo de cobre, radiação $\text{Cu } \alpha$, monocromador secundário de grafite montado para difratometria de policristais, pó e filmes policristalinos, e detector de cintilação. Este equipamento pertence ao Laboratório de Raios X do DFA – UNICAMP.

O aparelho é controlado por um PC 386, através de uma porta serial, com o software Automated Power Diffraction (APD) também da Philips. Com este programa, além do controle do difratograma, pode-se tratar os dados obtidos, necessários para a caracterização da amostra.

A superfície da amostra sempre forma um ângulo θ com o feixe central incidente, enquanto que o feixe refletido forma um ângulo 2θ . Portanto a relação de giro entre o detector e a amostra sempre manterá uma razão de 2:1. Por isso o método é freqüentemente chamado de varredura $\theta:2\theta$. O limite da detecção da técnica é de aproximadamente 1%. Elementos presentes com menores porcentagens na amostra são muito difíceis de serem detectados.

3.4.3. - Teste de oxidação do gálio.

Inicialmente, para testar a oxidação e a reatividade do gálio com o oxigênio, preparamos em um béquer uma amostra, contendo Índio e Gálio (1%), que foi aquecida em uma chapa quente a 300°C em atmosfera ambiente por 1 hora. Após o resfriamento notamos a formação de uma crosta cinzenta na superfície da solução. Retiramos uma parte da crosta cinzenta da superfície da amostra e fizemos uma análise por difratometria.

A análise desta crosta pode ser visualizada na figura (30).

Analisando cada pico da crosta cinzenta em comparação com os dos arquivos “*Joint Committee for Power Diffraction Standards*” (JCPDS)⁽⁶¹⁾, identificamos os picos correspondentes aos compostos $(\text{GaIn})_2\text{O}_3$, $\beta\text{-GaInO}_3$ (dois picos com intensidades diferentes) e picos correspondentes ao In (índio). Isto revela que o índio e

o gálio reagem facilmente entre si e que os dois são extremamente reativos com o oxigênio.

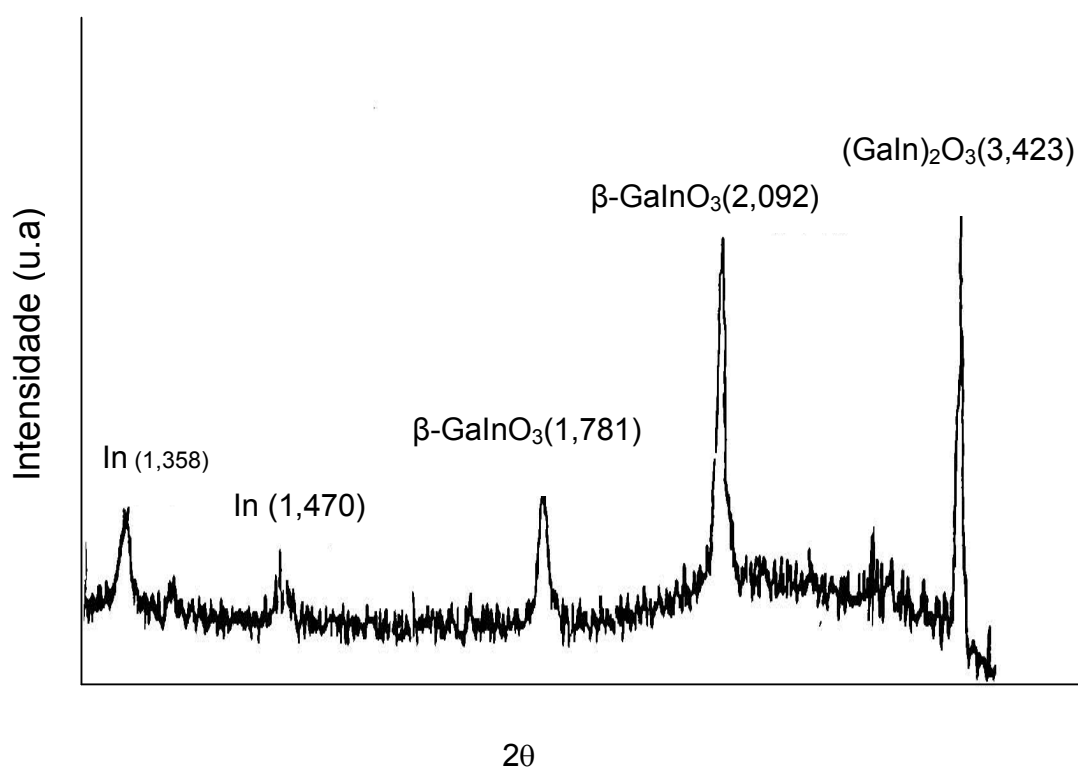


Figura (30) - Difratoograma de raios X da superfície da crosta de In + Ga aquecida em 300°C por 1 hora em atmosfera ambiente.

3.4.4. - Difratometria dos *whiskers* e dos depósitos.

Todas as nossas amostras, foram analisadas com potência de 1.5 KW (50kV e 30 mA). A varredura de trabalho de 2θ foi entre 10° e 60° para os *whiskers* e entre 10° e 90° para as camadas depositadas.

Na figura (31) apresentamos um difratograma típico de um *whisker* crescido a partir do gálio fundido. Todas as análises foram feitas após a limpeza em

água régia (HCl + HNO₃ 3:1) durante 1 hora para dissolver partículas de gálio misturadas ao material crescido.

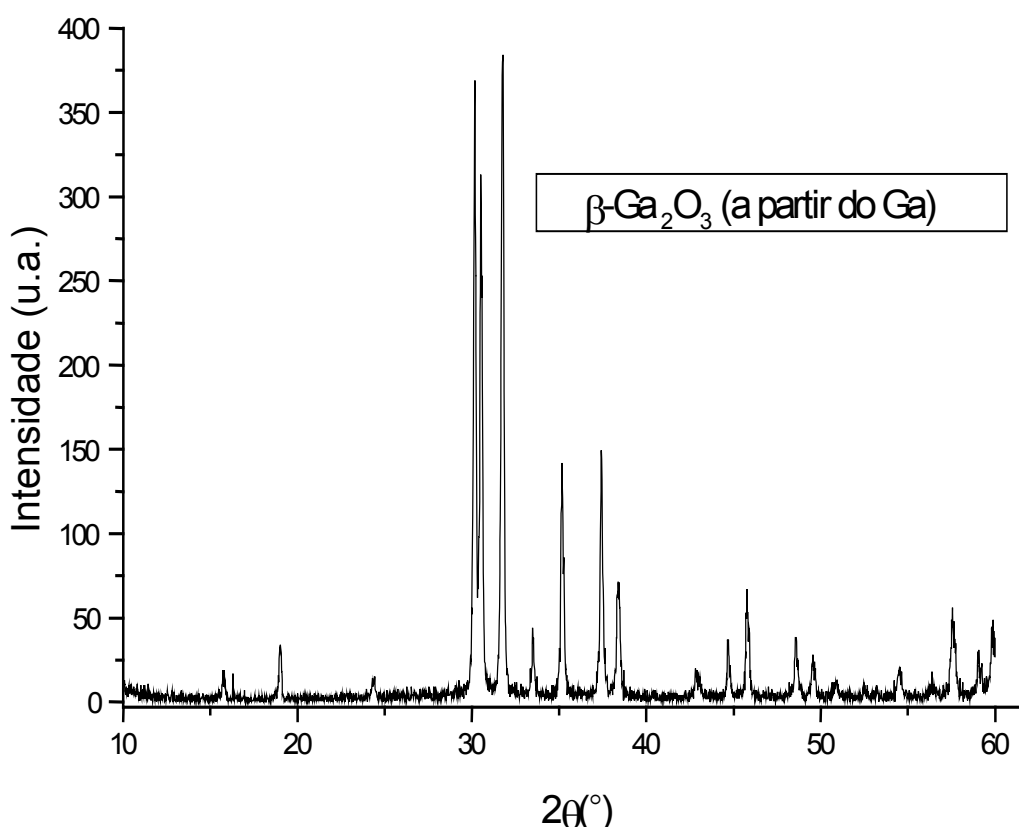


Figura (31) – Difratoograma de raios X de uma amostra de *wiskers* de Ga₂O₃ crescido a partir do gálio fundido.

A análise, de acordo com as fichas do arquivo JCPDS, mostra que os *wiskers* é composto de β-Ga₂O₃.

Na figura (32) apresentamos o difratograma de raios X do filme policristalino OSiO-01, depositado com temperatura do substrato em 800°C. Como já descrevemos anteriormente neste capítulo, nossos filmes são auto sustentáveis, sendo destacados do substrato. Portanto não temos a influência do substrato nas medidas.

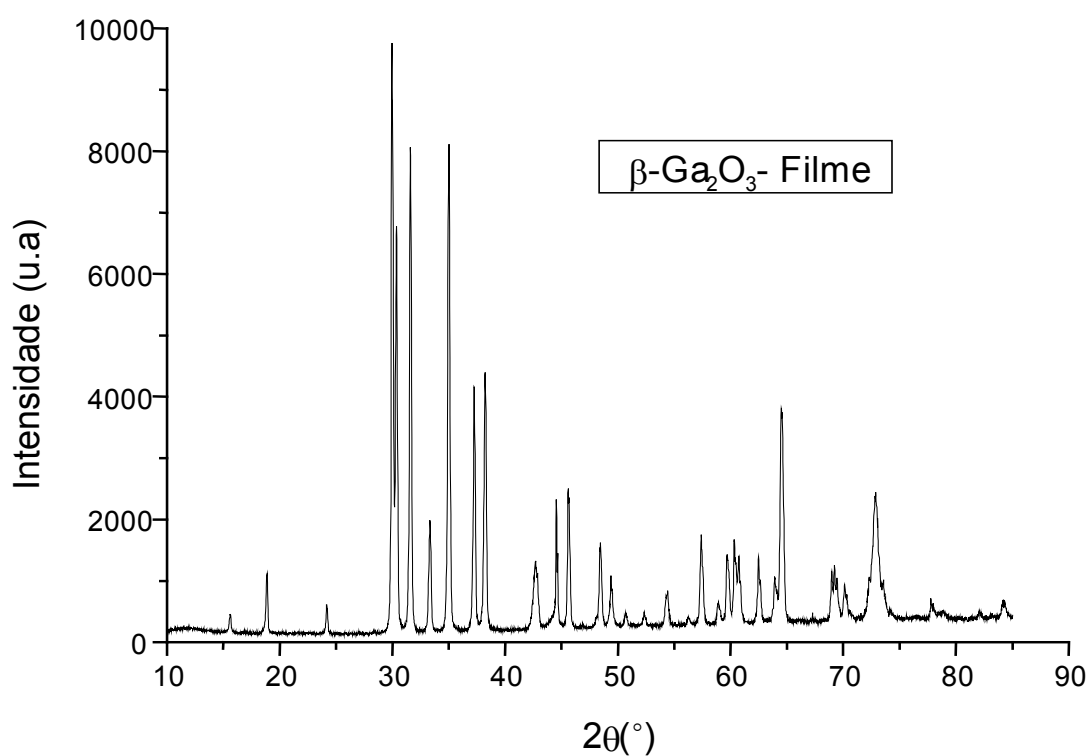


Figura (32) – Diagrama de raios X do filme policristalino OSiO-01 (depositados em substratos de SiO₂).

A seguir enumeramos todos os picos observados e os relacionamos com seus respectivos planos de difração⁽⁶¹⁾.

Tabela 3.1 – Identificação dos planos do Ga₂O₃ por difratometria.

	Ângulo (°) 2θ (2θ/deg)	Plano corresp. (h, k, l)	Intensidade re- lativa do padrão
1	15.740	(0,0,1)	40
2	18.950	(-2,0,1)	60
3	24.225	(2,0,1)	30
4	30.070	(4,0,0)	100

5	30.440	$(-4,0,1)$	100
6	31.665	$(0,0,2)$	100
7	33.370	$(-1,1,1)$	60
8	35.075	$(1,1,1)$	100
9	37.310	$(4,0,1)$	80
10	38.295	$(-3,1,1)$	80
11	42.955	$(-1,1,2)$	60
12	44.600	$(-6,0,1)$	50
13	45.810	$(1,1,2)$	70
14	48.495	$(0,0,3)$	60
15	49.485	$(-6,0,2)$	40
16	50.720	$(-4,0,3)$	30
17	52.355	$(6,0,1)$	30
18	54.460	$(5,1,1)$	40
19	56.320	$(-1,1,3)$	20
20	57.430	$(-3,1,3)$	60
21	58.940	$(-6,0,3)$	40
22	59.765	$(1,1,3)$	60
23	59.850	$(1,1,3)$	60
24	60.755	$(-8,0,1)$	60
25	60.905	$(0,2,0)$	30
26	62.660	$(7,1,0)$	60
27	64.425	$(-2,2,1)$	40
28	69.460	$(4,2,0)$	60
29	70.355	$(-2,2,2)$	50
30	72.875	$(-3,1,4)$	50
31	73.565	$(4,2,1)$	50
32	77.785	$(6,0,3)$	30
33	84.140	$(5,0,4)$	60

Todos os picos, sem exceção, foram identificados como Ga_2O_3 na fase β e de estrutura monoclinica conforme descrito na tabela (3.1). Notamos também que nas medidas, as intensidades relativas entre os *whiskers* eram iguais. O mesmo aconteceu nas medidas entre os filmes, porém as intensidades relativas dos *whiskers* e dos filmes não estavam de acordo com os dados publicados pelo JCPDS.

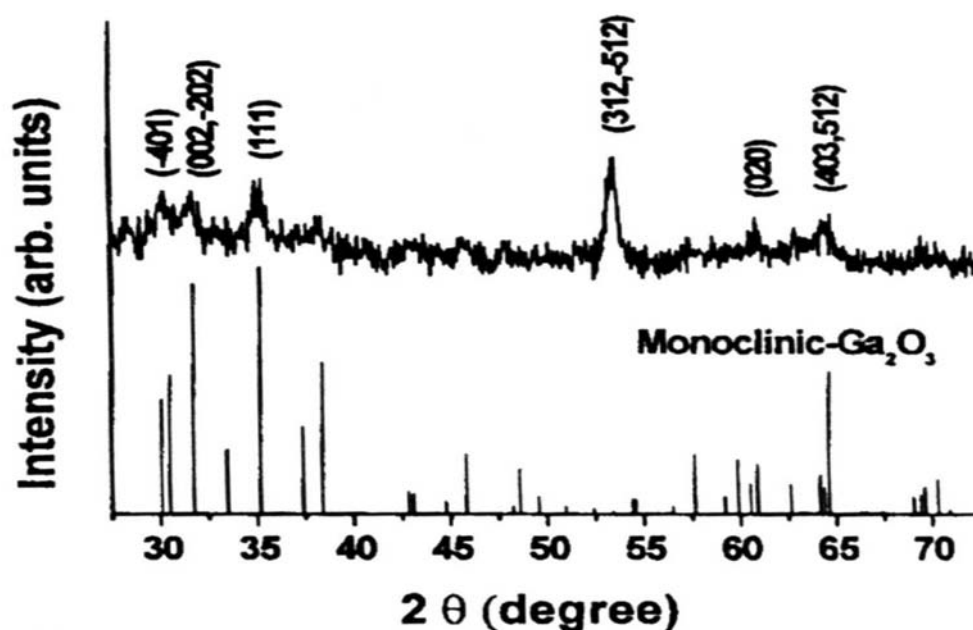


Figura (33) – Difratoograma de nanofios obtidos por Yong Chul Choi⁽⁶²⁾.

Para comparação, apresentamos na figura (33) um difratograma de raios X de nanofios obtidos por Choi e outros⁽⁶²⁾. Segundo os autores, as posições dos picos correspondem com às do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ segundo a (JCPDS), contudo, a intensidade relativa é diferente.

O óxido de gálio pesquisado em suas diversas fases, se modifica para a forma monocíclica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ a partir da temperaturas de 800°C e isto ficou comprovado nos nossos experimentos através da difração de raios X, pois não identificamos em nossa análise nenhuma outra fase do Ga_2O_3 .

3.5. - Espectroscopia Raman

3.5.1. - Introdução.

A espectroscopia Raman está baseada na interação inelástica da radiação eletromagnética com o meio sólido, líquido ou gasoso. Os fótons da radiação são espalhados pelo meio com a adição ou subtração de energia do modo de vibração dos átomos ou moléculas. Em sólidos cristalinos ocorre a emissão ou a absorção de fônons (vibrações na rede).

O fenômeno foi observado pela primeira vez por um pesquisador indiano chamado C. V. Raman⁽⁶³⁾, ao analisar amostras de vários líquidos, como o tetracloreto de carbono (CCl_4), utilizando uma radiação gerada por um arco de mercúrio. Da radiação espalhada extraíram-se informações características a respeito de transições entre os diversos estados vibracionais e rotacionais da molécula do tetracloreto de carbono.

Hoje, o espalhamento Raman é uma técnica extremamente útil na caracterização de materiais, porque permite a identificação do grau organizacional (cristalino, amorfo) e das fases presentes em uma amostra.

Utilizando as leis da conservação de energia e momento no processo de espalhamento, podemos obter informações a respeito da absorção ou emissão de um fônon em um material cristalino, isto é, um fóton incidente com frequência (ω_i) é espalhado inelasticamente pelo cristal, com a subsequente criação ou aniquilação de um fônon com frequência (ω_p). A energia que a rede ganha ou perde é compensada pelo aumento ou diminuição da frequência (ω_s) da luz espalhada.

Na figura (34), a seguir, é mostrado um esquema simplificado do fenômeno de espalhamento Raman. Nesta descrição, supõe-se que a radiação, com um certo número de onda, interage com a rede por intermédio dos elétrons do cristal. Os números de ondas da radiação espalhada pelo sistema irradiado são denominados linhas Raman ou banda Raman e todo o conjunto constitui o espectro Raman. No processo, inicialmente supõe-se que o cristal esteja no seu estado eletrônico

fundamental. O fóton incidente é então absorvido e cria um par elétron-lacuna virtual. Então, o par elétron-lacuna interage com a rede, criando ou destruindo um fônon com

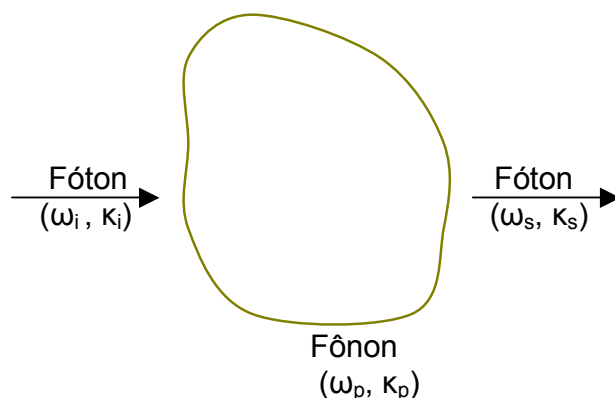


Figura (34) – Diagrama simplificada do Espalhamento Raman.

frequência ω_p . Agora o sistema está num estado virtual excitado. Ele voltará ao estado fundamental pela recombinação do elétron com a lacuna e a emissão de um fóton com frequência ω_s .

As linhas espectrais associadas ao processo de espalhamento onde a energia do fóton da radiação espalhada é menor que a energia do fóton incidente com a criação de fônons, são conhecidas como linhas de Stokes⁽⁶⁴⁾. Através da medida deste espalhamento podemos obter informações sobre as frequências da relação:

$$\omega_s = \omega_i - \omega_p \quad (3.9)$$

Caso contrário, quando a energia do fóton da radiação espalhada é maior que a incidente, temos a aniquilação de fônons do sistema. Então as linhas Raman associadas a estes fótons são denominadas anti-Stokes⁽⁶⁴⁾ e a relação das frequências de vibrações é dada por:

$$\omega_s = \omega_i + \omega_p \quad (3.10)$$

Neste caso é necessário que o sistema contenha uma população de fônons via excitação térmica como, por exemplo, alta temperatura da amostra. A

temperatura ambiente cujo $k_B T$ é aproximadamente 25 meV, sendo k_B a constante de Boltzmann, é suficiente para se ter uma alta densidade de fônons na maioria dos cristais. O termo de Stokes independe da população de fônons.

3.5.2. - Espectroscopia Raman de Ga_2O_3 .

A análise das medidas obtidas por nós pela espectroscopia Raman foi feita pela comparação com resultados encontrados na literatura. No entanto, tem-se poucos dados de espectroscopia Raman de Ga_2O_3 na literatura.

D. Dohy e G. Lucazeau⁽⁸⁵⁾ reportaram um estudo das frequências Raman de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ em diversas temperaturas. Os espectros foram bem consistentes

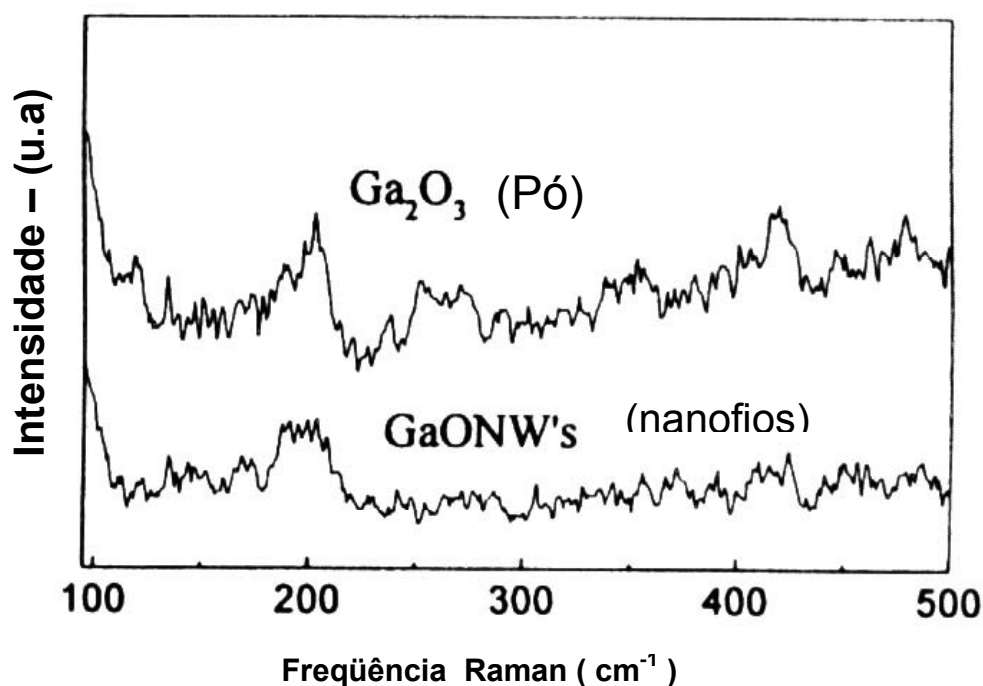


Figura (35) – Espectros Raman do pó de Ga_2O_3 e logo abaixo o espectro de nanofios de GaO feitos por Zhang e colaboradores⁽⁶⁵⁾.

com os da estrutura β -Ga₂O₃ reportada por Geller⁽⁴⁷⁾. Na temperatura ambiente foram encontrados, picos em 111, 114, 147, 169, 199, 318, 346, 353, 415, 475, 628, 651, 657 e 767 cm⁻¹.

A figura (35) mostra os espectros Raman feitos por H.Z. Zhang e colaboradores⁽⁶⁵⁾, correspondentes a nanofios e pó de Ga₂O₃.

Dois picos com número de onda igual a 198 cm⁻¹ e 417 cm⁻¹ aparecem, aos quais os autores atribuem aos modos de vibração característicos do corpo sólido de Ga₂O₃.

Na figura (36), apresentamos um outro exemplo de espectro Raman de nanofios de β -Ga₂O₃ obtido por Choi e colaboradores⁽⁶²⁾ e do pó de β -Ga₂O₃ de 99,999 de pureza produzido pela firma Aldrich também obtido por Choi⁽⁶²⁾. Observamos no espectro os picos de 253, 321, 345, 476, 630, 653 e 767 cm⁻¹ além de dois picos característicos centrados em 201 cm⁻¹ e 417 cm⁻¹, que foram reportados previamente por Zhang como 198 e 417 cm⁻¹. Choi identificou os picos como sendo do β -Ga₂O₃.

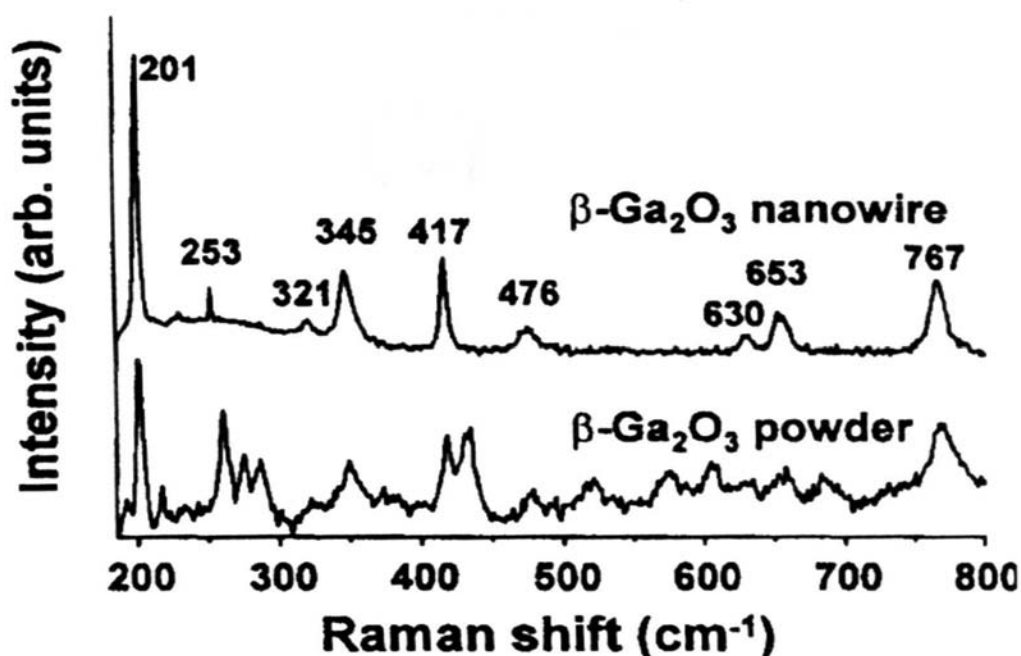


Figura (36) – Espectro Raman de nanofios e de pó de β -Ga₂O₃ obtidos por Choi e outros⁽⁶²⁾.

3.5.3. - Procedimento experimental.

Para o estudo dos *whiskers* e das camadas depositadas, usamos um sistema montado no GPO - Grupo de Propriedades Óticas do Departamento de Física da Matéria Condensada – IFGW – UNICAMP.

Quando um fóton incide numa amostra, dependendo da frequência do fóton e das características de ressonância da molécula, poderá haver uma interação e a emissão de um novo fóton.

Nas várias análises realizadas, os fótons incidentes foram provenientes de um laser de Ar^+ , marca Spectra-Physics, modelo 2020, com potência de 10 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5$. A incidência ocorre através de um espelho parcialmente transmissor acoplado a um microscópio ótico da Olympus, modelo BH2. Através do microscópio pode-se focalizar o feixe na amostra, com até 2 μm de diâmetro, o que permite a realização de microanálises sobre áreas específicas, tais como um microcristal de Ga_2O_3 .

Os fótons emitidos pela amostra foram coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que agora age como um telescópio, e enviados para um monocromador de rede, Jobin Yvon, modelo T 64000, que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor fotomultiplicador e os sinais elétricos armazenado em um microcomputador.

A diferença de energia entre os fótons incidentes e os espalhados pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força de ligação química específica entre os átomos da molécula. As medidas dessas energias permitem identificar estas ligações químicas e podem ser determinadas no espectro de espalhamento.

3.5.4. – Resultados e análises.

Em comparação aos espectros obtidos por Zhang e por Choi, apresentamos nas figuras (37) e (38), os espectros Raman dos microfios de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ da síntese GaO- S01. Salientamos que os picos aparecem estreitos e bem definidos e o

espectro foi idêntico para todas as amostras de *whiskers* analisadas. Isso também aconteceu com as camadas de β -Ga₂O₃ analisadas.

Observamos que o espectro apresenta picos em 201 cm⁻¹ e 417 cm⁻¹, característicos da fase β -Ga₂O₃. Isto indica que tanto os *whiskers* como também os filmes policristalinos são β -Ga₂O₃.

Como já mencionado, nos espectros de *whiskers*, encontramos picos idênticos em todos os espectros, mas com intensidades relativas diferentes. O mesmo acontecendo com a série de medidas de camadas depositadas. Os picos 201 cm⁻¹ e 417 cm⁻¹, podem ser identificados como aos picos encontrados por Zhang, em 198 e 417 cm⁻¹, que os qualificou de Ga₂O₃ na fase β .

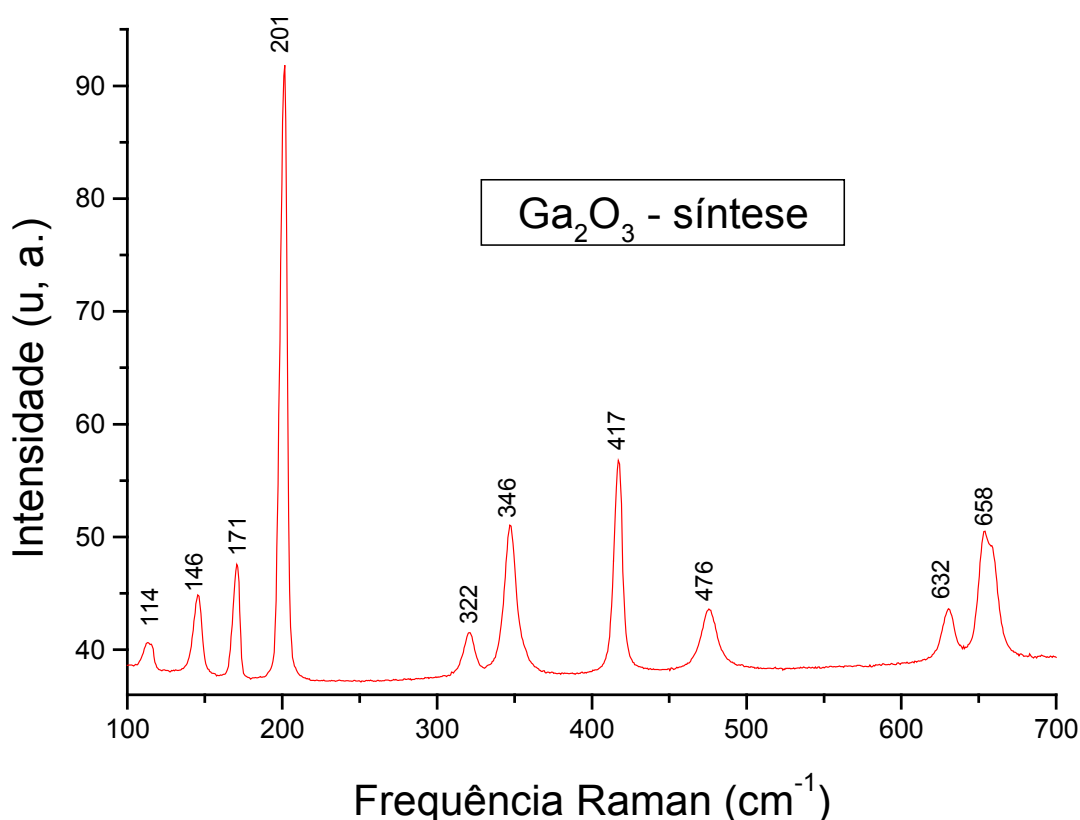


Figura (37) – Espectro Raman do material sintetizado (GaO-S01) de 50 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹.

Como visto na figura (37), todos os picos, 201, 322, 346, 417, 476, 632, 658 cm^{-1} também estão no espectro de Choi.

D. Dohy e colaboradores⁽⁸⁵⁾ reportaram picos 114, 147, 169 cm^{-1} em seus trabalhos e os identificaram como $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Observamos que esses picos são praticamente os picos 114, 146, 171 cm^{-1} encontrados em nosso espectro.

Já na figura (38) apresentamos o espectro Raman no intervalo de 700 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} . Observamos um único pico com número de onda igual a 765 cm^{-1} . Este pico também foi obtido por Choi e colaboradores na posição 767 cm^{-1} conforme demonstrado na figura (36). Este mesmo pico foi identificado por Dohy na posição 763 cm^{-1} .

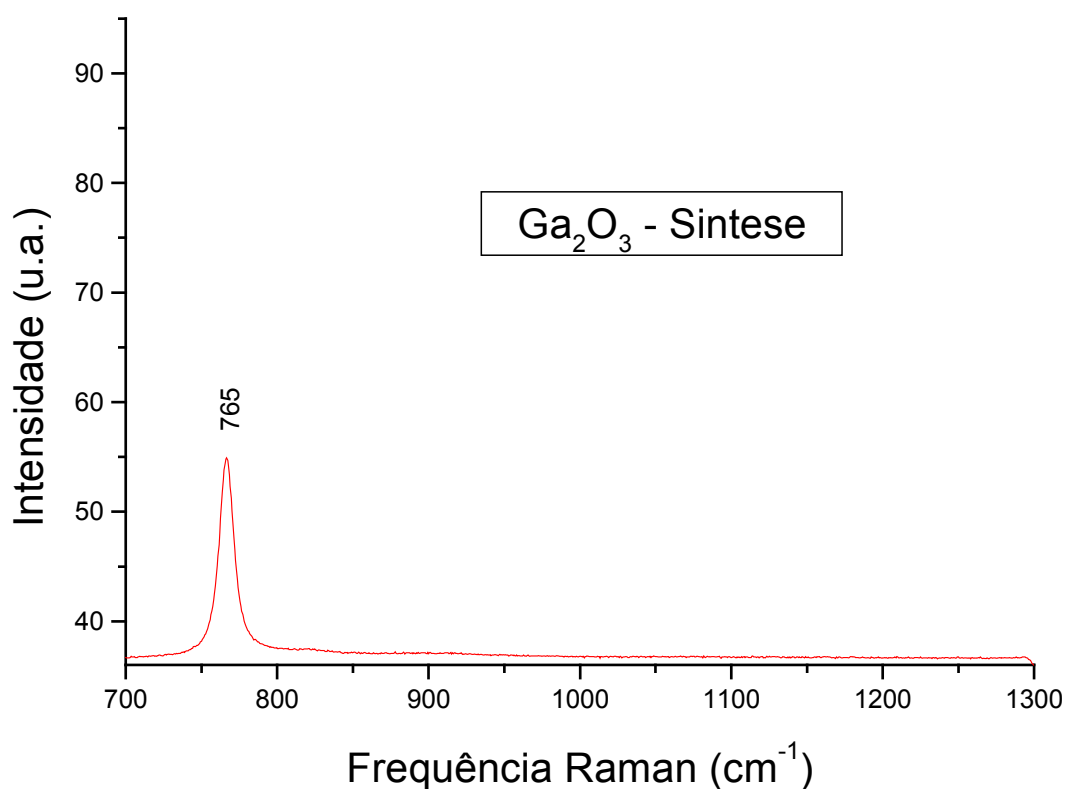


Figura (38) - Espectro Raman (GaO-S01) no intervalo de 700 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .

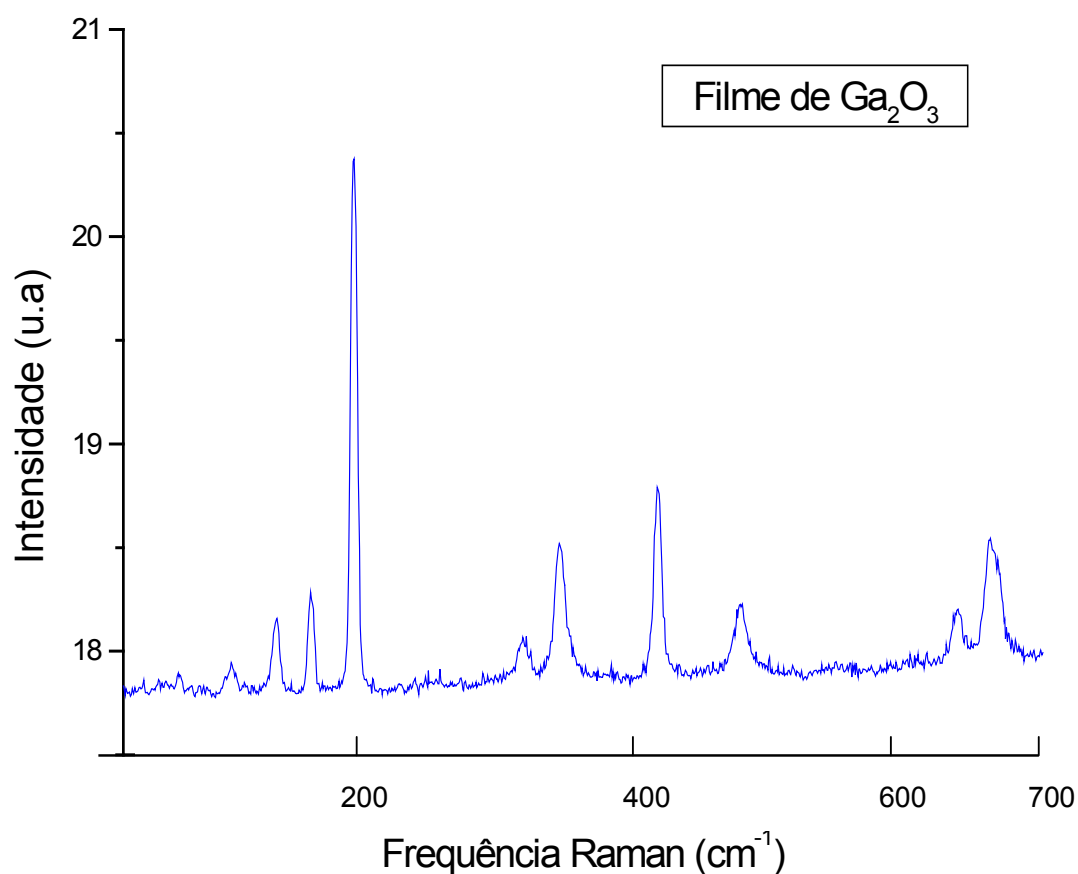


Figura (39) – Mostra o espectro Raman da amostra OSiO-01 de 50 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹.

Apresentamos nas figuras (39) e (40), os espectros Raman da amostra OSiO-01 de 50 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹ e de 700 cm⁻¹ a 1300 cm⁻¹ respectivamente. Os picos destes espectros são idênticos aos mostrados nas figuras (37) e (38) respectivamente. Salientamos que os picos correspondentes em todos os espectros foram iguais para todas as amostras, porém as intensidades relativas nem sempre foram iguais.

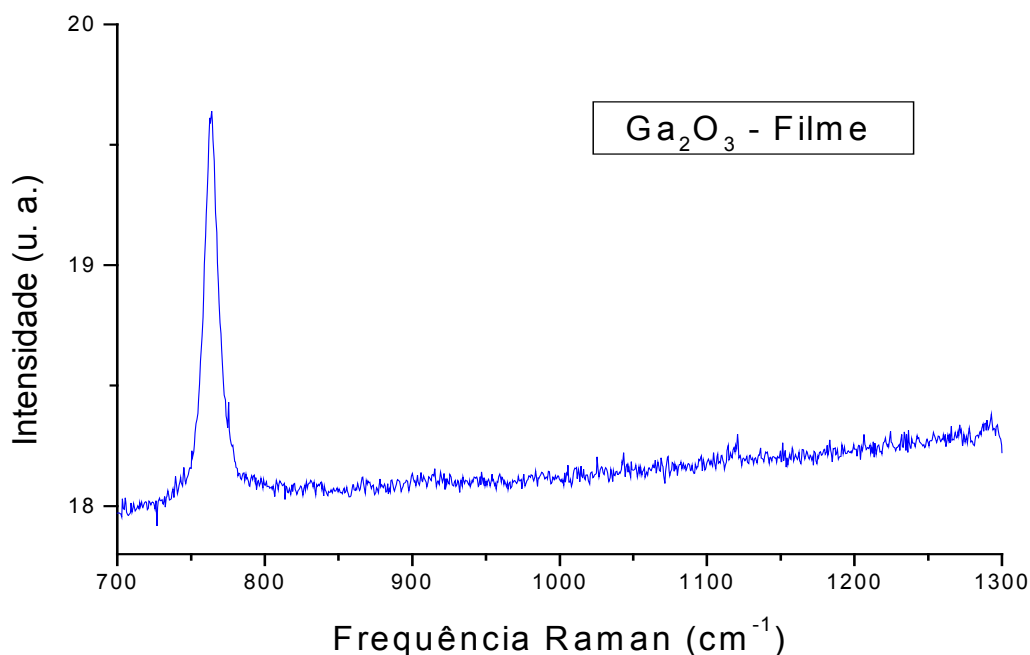


Figura (40) – Mostra o espectro Raman da amostra OSiO-01 de 700 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .

3.5.5. - Conclusões.

Em conclusão, os picos dos espectros Raman de nossas amostras, foram identificados como sendo do Ga_2O_3 na fase β , bem estreitos, que é uma característica de ótima cristalinidade.

Comparando com os espectros obtidos por Zhang e Choi, notamos que os picos de nossas amostras são mais estreitos indicando serem bem mais cristalinos. Como já dissemos anteriormente, os picos de nossos espectros são idênticos para todas as amostras indicando um alto grau de repetibilidade. Já os picos (198 e 417 cm^{-1}) das amostras de Zhang mostrada na figura (35) são indefinidos com intensidades muito pequenas indicando péssima cristalinidade e composição. Também, os picos 114, 146, 171 cm^{-1} encontrados em nossos espectros não foram apresentados por Zhang e Choi. Outra observação é que todos os picos de nossos espectros foram bem consistentes com o estudo das frequências Raman feitas em temperaturas ambiente por D. Dohy e G. Lucazeau⁽⁸⁵⁾.

3.6. - Propriedades Elétricas

3.6.1. - Introdução.

Muitos óxidos metálicos têm energia de banda proibida larga por causa da significativa contribuição do caráter iônico das ligações químicas entre cátions metálicos e íons do óxido. A condutividade destes materiais pode ser controlada através de sua banda proibida larga, de tal modo que eles podem tornar-se isolantes, semicondutores ou metais.

Algumas considerações básicas⁽¹⁶⁾ a respeito das propriedades elétricas dos óxidos condutores transparentes serão discutidas a seguir.

Se considerarmos a formação de uma vacância de oxigênio num cristal perfeito, na remoção do átomo de oxigênio, dois elétrons do íon oxigênio são deixados no cristal. Se os elétrons ficarem localizados na vacância do oxigênio, a carga efetiva da vacância será nula. Porém, se um elétron ou ambos forem excitados e transferidos para fora da vacância, esta ficará com uma carga efetiva positiva.

A vacância carregada constitui-se numa armadilha para elétrons; por outro lado, um ou mais de um elétron se tornam disponíveis para a condução.

Passemos a analisar o caso de quando o cátion é multivalente, como por exemplo, Sn. A criação de muitas vacâncias de oxigênio resulta na mudança de fase do material, de SnO_2 para SnO , causando em algum ponto, a existência de uma certa concentração em excesso de oxigênio na estrutura do SnO . Vacâncias catiônicas resultantes de um excesso de oxigênio produzem lacunas ao invés de elétrons, e tem efeito oposto ao mencionado acima. É bom lembrar que o cátion mantém sua valência original; para cada elétron liberado para a condução há uma armadilha gerada e para que a condução aumente, a fração em volume de armadilhas deve ser pequena.

No caso de vacâncias aniônicas, estas também podem ser criadas se incorporarmos à rede original, cátions com uma valência maior que a do cátion da rede. Como a carga total deve ser nula, a substituição por um cátion de valência maior requer a adição de um elétron. Inversamente, a incorporação de um cátion de valência menor produz uma lacuna. Por exemplo, se Sb^{+5} incorporar-se substitucionalmente no

SnO_2 , um elétron é adicionado à rede. No entanto, se In^{+3} é substitucionalmente incorporado, uma lacuna é produzida, o que num semiconductor tipo p se constitui numa armadilha.

O principal problema na confecção de TCOs do tipo p é justamente em como reduzir estas armadilhas próximas da banda de valência. Esta localização deve-se à capacidade de ionização dos óxidos metálicos: os níveis 2p dos átomos de oxigênio geralmente encontram-se com energia menor do que a dos orbitais de valência dos átomos metálicos⁽⁷³⁾. Conseqüentemente, se a impureza for substitucional, por exemplo, localiza-se no lugar de um átomo de oxigênio um a um (uma lacuna para cada átomo de oxigênio) e não migra dentro da rede cristalina, mesmo quando é aplicado um campo elétrico. Em outras palavras, a impureza se converte em um nível aceitador profundo⁽⁷⁴⁾.

Filmes depositados com a adição intencional de dopantes, que em geral são obtidos por processos que envolvem altas temperaturas de substratos, tem um nível de dopagem consideravelmente menor dos que processados em substratos em baixa temperatura⁽¹⁸⁾. Outros parâmetros envolvidos no processo de deposição, como, por exemplo, elementos indesejáveis na estrutura da camada, incorporados por fazerem parte das reações químicas, também afetam o nível de dopagem. A própria cinética do processo de deposição determina a porcentagem de sítios ocupados por dopantes, bem como a concentração de vacâncias de oxigênio criadas; materiais dopados também são deficientes de ânions. No entanto, nem sempre os dopantes que possuem as características de valência adequadas são capazes de aumentar a condutividade. Mas por outro lado podemos ter a incorporação de cátions e ânions com a mesma valência dos materiais de base que podem também modificar a condutividade. Isto quer dizer que as condições de valência por si só não determinam as mudanças das propriedades elétricas dos materiais dopados. Mais do que isso é necessário que o íon dopante substitua o íon da rede, o que implica que o raio iônico do dopante deve ser igual ou menor que o do íon substituído; o dopante pode não ser adequado porque o seu raio iônico é grande demais, o que favorece a entrada do átomo em sítios intersticiais da rede, e quando o dopante ocupa uma posição intersticial da rede ele se torna um centro espalhador de elétrons ao invés de uma fonte

de portadores de cargas. Além disso, nenhum composto ou solução sólida deve se formar com o óxido do dopante e o óxido original. Por isso é que historicamente os dopantes têm sido selecionados empiricamente.

Um outro aspecto importante que devemos analisar é a presença de armadilhas nos contornos de grãos que são próprios das camadas policristalinas.

Seto⁽⁶⁶⁾ propôs um modelo para explicar a concentração de portadores e a mobilidade como função da concentração de dopante, e a mobilidade e resistividade como função da temperatura, para amostras de silício policristalino dopado com Boro (B). Ele supôs que as propriedades elétricas de transporte são governadas pela presença de armadilhas de portadores nos contornos de grãos.

Considerando que o material policristalino é composto por pequenos cristalitos que se juntam nos contornos de grãos, normalmente o ângulo entre cristalitos adjacentes é freqüentemente grande.

Dentro de cada cristalito, os átomos estão arranajados de uma maneira periódica, formando um pequeno monocristal.

O contorno de grão é uma estrutura complexa, constituindo-se usualmente de poucas camadas atômicas de átomos desordenados. É uma região de transição entre diferentes orientações de cristalitos vizinhos.

Seto defende a hipótese de que as propriedades de transporte em filmes policristalinos de silício são governados pela captura de portadores nos contornos de grão.

Existem duas hipóteses a respeito da ação dos contornos de grãos sobre as propriedades elétricas de semicondutores policristalinos dopados. A primeira considera que o contorno de grão atua como um poço de átomos de impurezas devido a sua segregação nos contornos de grão⁽⁶⁷⁾. Os núcleos que vão sendo formados durante o crescimento normalmente compõem-se dos elementos mais puros do material formador do cristal. O material que circunda cada núcleo de cristalização carrega as impurezas. À medida que cada cristal cresce, ele encontra outros cristais. Portanto, nas interfaces, denominadas contornos de grão, ocorrem uma alta concentração de impurezas. Conseqüentemente, a quantidade de impurezas dentro do cristalito fica reduzida, o que leva a uma concentração de portadores muito menor,

comparada com uma concentração de impurezas uniformemente distribuída dentro de uma camada monocristalina. Neste caso, a concentração de portadores não se aproxima da concentração de dopantes até que todos os contornos de grão estejam saturados com átomos de impurezas. Sugere-se também que tal segregação provoca uma maior resistência no interior do grão do que nos seus contornos.

A outra hipótese^(68, 69) argumenta que, como os átomos no contorno de grão estão desordenados, há um grande número de defeitos devido às ligações atômicas incompletas. Isto resulta na formação de estados capazes de capturar portadores, imobilizando-os, o que reduz o número de portadores livres disponíveis para a condução elétrica. Depois de capturar os portadores móveis, estas armadilhas se tornam eletricamente carregadas, criando uma barreira de potencial, que impede o movimento dos portadores de um cristalito para outro, reduzindo a mobilidade.

3.6.2. - O Efeito Hall.

Em 1879, E. H. Hall observou que, quando uma barra ou lâmina condutora conduz uma corrente elétrica num campo magnético perpendicular ao plano da lâmina, uma diferença de potencial é criada cruzando a lâmina, perpendicular ao plano da corrente^(70, 71). Este efeito foi denominado Efeito Hall.

O efeito Hall é uma manifestação da ação da força de Lorentz sobre os portadores de carga na presença de um campo eletromagnético. Esta força é dada por:

$$\vec{F} = e\vec{E} + e[\vec{v} \times \vec{B}] \quad (3.11)$$

onde e é a carga da partícula, para elétrons $e = -q$ e para lacunas $e = q$, $\vec{E}$ é o campo elétrico, $\vec{v}$ a velocidade do portador e $\vec{B}$ o campo magnético.

O efeito Hall constituiu-se em uma técnica que pode proporcionar diretamente à identificação do tipo de portadores majoritários e a densidade e mobilidade dos portadores, de vários materiais.

Para se medir o efeito Hall, normalmente se utiliza a geometria de Van der Pauw apresentada em 1958⁽⁷²⁾. Para se aplicar este método, é necessário fazer 4 contatos nas bordas da amostra conforme figura (41). O erro acarretado devido à geometria dos contatos é eliminado por um fator de correção.

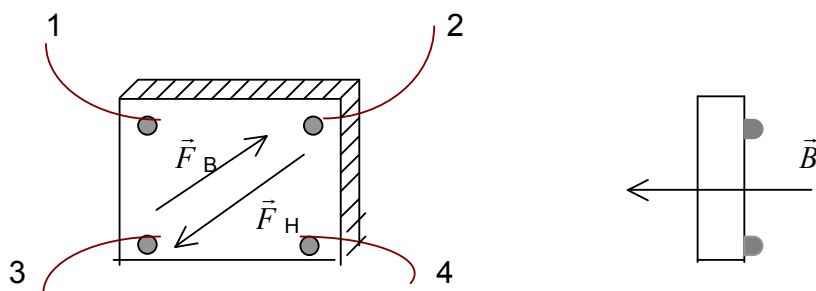


Figura (41) – Esquema para medida de Efeito Hall. Amostra com quatro contatos ôhmicos e influência do Campo Magnético $\vec{B}$ nos portadores.

Aplicando-se um campo magnético $\vec{B}$ e injetando-se uma corrente entre os contatos 1 e 4 da amostra, os portadores, elétrons por exemplo, sofrerão uma força magnética ($\vec{F}_B$) como é mostrado na figura (41). Esta força tem módulo igual a $v_d q \vec{B}$ onde v_d é a velocidade dos elétrons e q = carga do portador. Os elétrons tenderão a ir para o canto da amostra onde está o contato 2 e as cargas opostas agrupam-se na outra extremidade, contato 3. Com isso forma-se uma diferença de potencial (V_H) entre os contatos 2 e 3. Esta distribuição de cargas resulta no surgimento de um campo elétrico transversal, denominado de campo de Hall, $\vec{E}_H$, que exerce uma força $\vec{F}_H = q \vec{E}_H$ oposta à direção da força magnética. No equilíbrio:

$$\vec{F}_H = \vec{F}_B \text{ ou } \vec{E}_H = v_d \vec{B} \quad (3.12)$$

e

$$V_H = \vec{E}_H L = v_d \vec{B} L \quad (3.13)$$

onde L = distância entre as cargas positiva e negativa que estão nos cantos da amostra.

Para calcular a mobilidade Hall (μ) dos portadores, lembramos que:

$$v_d = \mu \vec{E} \quad (3.14)$$

Utilizando a lei de Ohm, $J = \sigma \vec{E} = \vec{E} / \rho$ onde J = densidade de corrente, σ = condutividade elétrica e $\vec{E}$ = campo elétrico, temos:

$$v_d = \mu J \rho \quad (3.15)$$

Substituindo na expressão (3.13) temos:

$$V_H = \mu J \rho \vec{B} L \quad (3.16)$$

Considerando que J = densidade de corrente, temos: $J = I/A$. Como A é a área = Lh , onde h é a espessura da amostra, temos:

$$V_H = \vec{B} \mu \rho L I / Lh = \vec{B} \mu \rho I / h \quad (3.17)$$

Logo:

$$\mu = V_H h / I \vec{B} \rho \quad (3.18)$$

Medindo ρ e sabendo os valores de h , $\vec{B}$, I e V_H , pode-se calcular μ .

Para calcular a concentração de portadores (η), usamos a relação:

$$J = \eta q v_d = \eta q \mu J \rho \quad (3.19)$$

Então:

$$\eta = 1/q \mu \rho \quad (3.20)$$

3.6.3. - Contato ôhmico

Para fazer as medidas de efeito Hall usando a geometria Van der Pauw⁽⁷²⁾, primeiramente é preciso fazer contatos ôhmicos nas amostras. Os contatos devem ser pequenos em relação ao tamanho da amostra e situados no seu contorno. Se a amostra for regular, eles devem ficar preferencialmente nos cantos e a amostra deve ter espessura homogênea.

Para se fazer um contato ôhmico, normalmente se depositam metais no devido lugar na amostra que, quando necessário, contém dopantes convenientes. Através de um tratamento térmico, provoca-se uma interdifusão entre o substrato e o metal, formando uma junção. A este processo térmico damos o nome de liga de contato ou sinterização de contato. A junção formada é o ponto chave, pois ela deve ser não retificante, isto é, deve ter característica linear de corrente-tensão para que contato seja ôhmico.

A passagem da corrente através da junção é feita por tunelamento. Este fenômeno ocorre quando o potencial da barreira de contato for aproximadamente igual ou menor que kT/q . Para isso é necessário ter-se uma camada altamente dopada na interface junto ao metal para facilitar o tunelamento. Esta camada altamente dopada pode ser obtida de várias formas: implantação iônica, difusão, crescimento epitaxial e deposição de liga de metais, seguida de tratamento térmico. O tratamento térmico é necessário para a formação do contato ôhmico e depende muito dos materiais envolvidos. Para ligas metálicas, a temperatura deve ser superior ao ponto eutético e não deve ultrapassar a temperatura crítica onde as características da resistividade de contato começam a deteriorar-se. Em geral, para cada material é preciso encontrar um

sistema próprio de tratamento térmico no qual trabalha-se experimentalmente o melhor tempo e temperatura.

Nos processos usuais de formação de contatos ôhmicos, são depositadas duas ou mais camadas metálicas que terão funções diferentes no contato. Dentre as camadas, pelo menos uma tem a função de dopante, isto é, durante o tratamento térmico o elemento dessa camada se difunde na amostra. Uma outra camada tem a função de evitar a difusão de elementos da amostra e às vezes de evitar que elementos voláteis migrem para a superfície do contato e evaporem.

De uma maneira geral, os contatos são caracterizados por uma camada de depleção na amostra. No caso do contato ôhmico, a espessura da camada de depleção é muito pequena, para permitir a passagem da corrente por tunelamento. No caso do contato ser retificador, a espessura da camada de depleção é muito grande, e assim, o efeito de tunelamento é muito pequeno e desprezível. De qualquer modo sempre existirá uma resistência de contato.

Um dos problemas encontrados na confecção de contatos ôhmicos em TCO's, materiais semicondutores de banda larga, é a alta resistência de contato. Os contatos são difíceis de fabricar por causa da formação de uma alta barreira de contato. Um método de se obter uma baixa resistência de contato, e, portanto diminuir a altura de barreira, é através da introdução, entre a amostra e o metal, de uma camada de outro tipo de TCO ou semicondutor na região dos contatos, altamente dopada, com largura de banda menor que o filme.

O desafio nesta parte do trabalho foi o de se obter contatos ôhmicos, compatíveis com as propriedades física e química do óxido de gálio. Foram feitos vários testes nos filmes policristalinos auto sustentáveis.

Começamos a fazer os contatos colocando pequenos pedacinhos de índio nos seus devidos lugares, sobre os filmes depositados, estabelecendo quatro pontos distintos e simétricos. Com o auxílio de uma pinça e um microscópio óptico, apertamos os pequenos pedaços de índio, deixando-os grudados na superfície. Então submetemos a amostra a um aquecimento de 450°C por 3 minutos com fluxo de nitrogênio. Este aquecimento tem como objetivo difundir o índio no filme, permitindo a formação de uma liga na interface do índio e a superfície da amostra.

Depois do tratamento térmico a amostra é levada para um microscópio óptico sob o qual são soldados fios de ouro em cada contato. A seguir os fios, sob o microscópio óptico e usando estanho, são soldados a uma respectiva trilha de cobre numa placa de circuito impresso como mostra a figura (42). Algumas vezes, para melhorar o contato com a trilha de cobre, pode-se fazer sobre elas uma deposição de ouro.

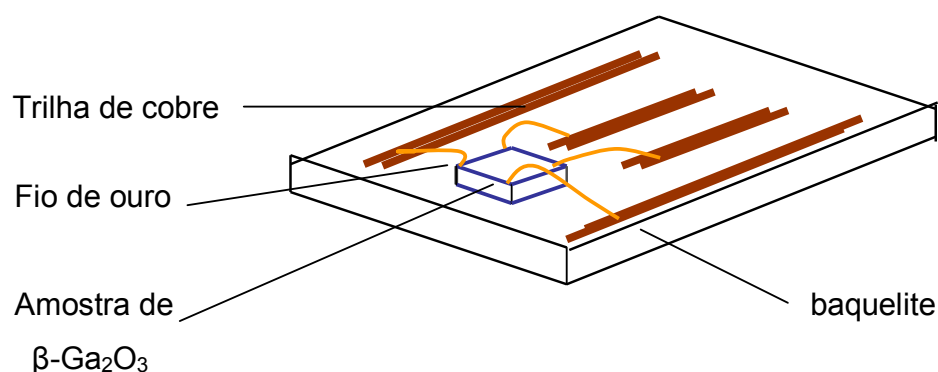


Figura (42) – Representação esquemática da montagem utilizada para medidas de efeito Hall, da amostra conectada à placa de baquelite.

Com esses contatos de índio, as medidas de efeito Hall foram instáveis, não dando um bom resultado. Então fizemos algumas tentativas variando a temperatura e o tempo de sinterização, mas as medidas continuavam instáveis.

Mudamos então os contatos para uma liga eutética de Ga+In. Posteriormente foram feitas algumas tentativas usando estanho e mistura de estanho com índio. A liga eutética de gálio e índio foi feita no laboratório LPD-IF-UNICAMP, usando um reator convencional com um fluxo de nitrogênio puro a uma temperatura de 500°C por duas horas para homogeneizar toda a solução; à temperatura ambiente, esta solução é líquida. Com esta liga eutética ainda continuou a instabilidade nas medições.

Contatos com estanho e liga de estanho e índio também não funcionaram. Mudamos os contatos para uma solução conhecida como solda epóxi condutora, da companhia Epoxy Technology Inc, que resolveu o problema dos contatos.

A solda epoxy condutora é composta de duas pastas cinzentas acomodadas em recipientes separados. Quando vamos usá-la, misturamos porções iguais de cada pasta. Depois da colocação da solda epoxy nos devidos lugares e dos fios de ouro na solda, a amostra é colocada numa estufa a 100°C por 30 minutos. Isto é feito para a retirada do solvente da solda e conseqüentemente a sua solidificação. Com o problema de instabilidade dos contatos resolvido, fizemos nossas medidas de resistividade como descreveremos a seguir.

3.6.4. - Medidas de resistividade

Para medirmos a resistividade (ρ) dos filmes, utilizamos os mesmos contatos feitos para as medidas de efeito Hall.

A resistividade (ρ) é definida por :

$$\rho = \frac{\pi}{(\ln 2)} \cdot h \cdot V / I \quad (3.21)$$

onde:

$$\frac{\pi}{(\ln 2)} = \text{fator de correção igual a } 4,35^{(73)},$$

V = tensão aplicada entre os contatos

sendo $V = \frac{V_x}{6}$ onde $V_x = (V_1+V_2+V_3+V_4+V_5+V_6)$; onde V_x é um arranjo particular da medida.

h = espessura do filme e

I = corrente usada para fazer as medidas

A determinação de $V_x = (V_1 + V_2 + V_3 + V_4 + V_5 + V_6)$ é feita do seguinte modo:

Injetamos corrente (I) entre os pontos (1,2) e medimos tensão (V_1) entre os contatos (3,4) como demonstrado na figura (43-b). Invertemos a corrente de (2,1) e medimos a tensão (V_2).

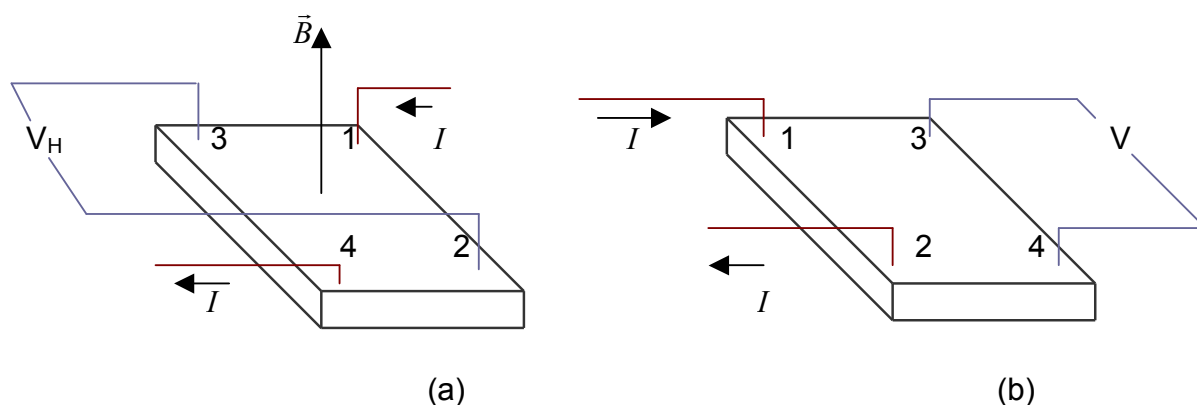


Figura (43) – (a) - Esquema para medir o coeficiente de Hall (R_H),
(b) – Esquema para medir a resistividade (ρ).

Para evitar efeitos não ôhmicos e de assimetria nos contatos, aplicamos agora a corrente (I) entre os pontos (1,3) e medimos a tensão V_3 entre os pontos (2,4). Invertemos a corrente e medimos (V_4) e também aplicamos corrente entre os contatos (2,4) e medimos (V_5). Invertemos a corrente e medimos (V_6).

Com o valor de V_x , podemos calcular V e como já conhecemos a espessura da amostra e a corrente usada, podemos calcular a resistividade (ρ).

3.6.5. - Medidas de concentração de portadores de carga e mobilidade pela técnica de Efeito Hall.

Com o intuito de determinarmos a mobilidade (μ) e a concentração de portadores (η) de nossos filmes β -Ga₂O₃, fizemos medidas de efeito Hall em temperatura ambiente e a 77°K ou seja, -196°C, que é a temperatura do nitrogênio líquido. As medidas foram feitas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do Instituto de Física da UNICAMP.

Como já conhecemos a resistividade (ρ) determinada como descrito no item anterior, podemos medir a mobilidade Hall (μ) dada por :

$$\mu = V_H \frac{h}{\vec{B}} I \rho \text{ (cm}^2 \text{ / V.s)} \quad (3.18)$$

e a concentração de portadores (η) por :

$$\eta = \frac{1}{q} \mu \rho \text{ (cm}^{-3}\text{)} \quad (3.20)$$

onde: $q = 1.6 \times 10^{-19}$ coulomb.

Para calcular μ , falta-nos apenas conhecer V_H pois já conhecemos $\vec{B}$ (campo magnético), I (corrente), h (espessura do filme) e ρ (medida anteriormente).

Para determinar experimentalmente o V_H , usamos um arranjo convencional para medidas de efeito Hall.

A amostra é presa e soldada na placa como mostrado na figura (42) e é colocada num porta-amostra apropriado que está conectado ao sistema de medidas e então é introduzida no eletroímã.

Aplicamos um campo magnético ($\vec{B}$) perpendicular à superfície da amostra e uma determinada corrente (I) entre os pontos 1 e 4 conforme a figura (43-a) e medimos a tensão Hall ($V_{(I, \vec{B})}$) entre os pontos 2 e 3. A corrente é invertida, agora de 4 para 1 e medimos $V_{(-I, \vec{B})}$. Depois o campo magnético é invertido e é aplicada a corrente nos pontos 1 e 4 e medimos $V_{(I, -\vec{B})}$. Ainda com o campo magnético invertido, a corrente é invertida de 4 para 1 e medida $V_{(-I, -\vec{B})}$.

Com estas medidas calculamos V_H pela expressão:

$$V_H = \frac{|V_{(I,\vec{B})} - V_{(I,-\vec{B})}| + |V_{(-I,\vec{B})} - V_{(-I,-\vec{B})}|}{4} \quad (3.22)$$

Agora conhecendo V_H , podemos determinar a mobilidade (μ) através da expressão (3.18) e conseqüentemente a concentração de portadores (η) através da expressão (3.20).

3.6.6. - Resultados

Para as medidas a 77°K, mergulhamos a amostra num recipiente com nitrogênio líquido no meio do eletroímã e repetimos o mesmo procedimento descrito anteriormente para temperatura ambiente.

Na tabela 4.1 a seguir, mostramos os resultados referentes às medidas de resistividade (ρ), mobilidade (μ) e concentração de portadores (η) tiradas em temperatura ambiente e na tabela 4.2 em temperatura do nitrogênio líquido.

Tabela 4.1

Amostra	Temperatura e Tempo de cresc.	Concentr. de Portad. (cm ⁻³)	Mobilidade (V.s/cm ²)	Resistividade (Ohm.cm)
OSiO -3	800°C 6 horas	1,67x10 ¹⁶	1,26x10 ¹	2,98x10 ⁻¹
OSiO -5	950°C 6 horas	8,93x10 ¹⁵	4,78x10 ¹	1,46x10 ⁻¹
OSiO -11	1050°C 6 horas	1,02x10 ¹⁴	1,02x10 ²	6,01x10 ⁻²

Tabela 4.1 - Resultados da caracterização elétrica dos filmes de β -Ga₂O₃, em temperatura ambiente.

Tabela 4.2

Amostra	Temperatura e Tempo de cresc.	Concentraç. De Portador. (cm ⁻³)	Mobilidade (cm ² /V.s)	Resistividade (ohm.cm)
OSiO - 3	800°C 6 horas	4,46x10 ¹²	7,32x10 ³	1,91x10 ⁻²
OSiO - 5	950°C 6 horas	2,32x10 ¹⁵	6,26x10 ¹	4,30x10 ⁻¹
OSiO - 11	1050°C 6 horas	1,00x10 ¹³	2,28x10 ¹	2,75x10 ⁻⁴

Tabela 4.2 - Resultados da caracterização elétrica dos mesmos filmes da tabela 4.1 em 77°K.

3.6.7. - Análise dos resultados.

A verificação do sinal, positivo ou negativo (aplicação da corrente e inversão da corrente) da tensão Hall (V_H), considerando as ligações utilizadas, forneceu o seguinte resultado: todas as amostras analisadas são do tipo p, ou seja, os portadores de cargas são lacunas.

A condutividade elétrica dos filmes tem uma forte dependência com as condições de deposição dos filmes, em particular da temperatura do substrato e do tipo de processo (termodinâmica) de oxidação que ocorre durante ou após a deposição. Suas propriedades físicas dependem de parâmetros que vão desde a geometria da montagem experimental, passam pelas variáveis que controlam o crescimento dos filmes, até o tipo de substrato. Se um óxido é estequiométrico, ele pode ser um condutor iônico. Como é alta a energia de ativação necessária para ocorrer a condução iônica, estes óxidos tornam-se inviáveis como condutores transparentes. Os óxidos semicondutores reais não são completamente estequiométricos e os mais estudados tais como SnO₂ e In₂O₃ são invariavelmente deficientes em ânions, tornando-se tipo n.⁽¹⁶⁾

Nas nossas amostras não há dopantes colocados intencionalmente, isto é, não colocamos no sistema nenhum elemento propositadamente para incorporar-se na rede.

Como já mencionamos anteriormente, a presença de vacância de oxigênio e outros centros espalhadores de portadores tendem a diminuir a mobilidade dos portadores livres, pois estes podem interagir com estes centros. Estes centros podem ser átomos de impurezas (ionizadas ou neutras) que neste caso podem ser elementos do próprio sistema ou proveniente do próprio substrato, vibrações térmicas da rede (óptica e acústica), defeitos estruturais tais como as vacâncias. Todos têm influência nas propriedades elétricas de transportes de nossas amostras. Por isto houve a necessidade de se medir V_H em baixa temperatura, para minimizar a possibilidade de vibrações na rede cristalina do material. Quando resfriarmos a amostra, há uma diminuição dos centros espalhadores de portadores.

Fazendo uma comparação das medidas elétricas de nossos trabalhos com resultados de filmes de dióxido de estanho (SnO_2) e óxido de índio estanho (ITO), observamos diferenças fundamentais. O SnO_2 é um dos óxidos mais estudados e com inúmeras aplicações. Fantini⁽¹⁸⁾ para deposições de SnO_2 não dopadas intencionalmente através do método de *spray* em temperaturas entre 250°C e 450°C, conseguiu concentrações de portadores entre 10^{18} e 10^{20} cm^{-3} . Observou que este óxido condutor transparente é invariavelmente do tipo n com uma alta concentração de portadores, baixa mobilidade e que em filmes sem dopagem, a mobilidade variou entre 15 e 44 ($\text{cm}^2 / \text{V.s}$) de acordo com a temperatura usada no crescimento. Foi verificado que a concentração de portadores é menor para as amostras crescidas com maiores temperaturas de substrato; a mobilidade decresce com o aumento da temperatura de deposição. Filmes depositados em 250°C, menor temperatura de crescimento, não tem boa aderência. No caso do ITO, Lourenço⁽⁷⁵⁾, que efetuou depósitos deste composto através da técnica *sputtering*, obteve concentrações de portadores entre 10^{20} e 10^{21} cm^{-3} , e todos os depósitos foram do tipo n . Tanto o SnO_2 como o ITO, comportam-se como um semiconductor degenerado, pois o nível de Fermi se sobrepõe com a banda de condução.

Já no nosso caso, notamos que as concentrações de portadores de carga são bem diferentes, indicando que os filmes de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ têm comportamento de semicondutor tipo p, com densidades de portadores entre 10^{14} cm^{-3} e 10^{16} cm^{-3} para medidas elétricas efetuadas em temperatura ambiente, e de 10^{12} cm^{-3} e 10^{15} cm^{-3} para medidas feitas a temperatura do nitrogênio líquido.

Dos resultados apresentados na tabela 4.1, podemos verificar que:

- a) A concentração dos portadores decresce na medida em os crescimentos são realizados em temperaturas mais altas. Isto está de acordo com o trabalho de Fantini.
- b) A mobilidade aumenta na medida em que se aumenta a temperatura de crescimento.
- c) A resistividade decresce com o aumento da temperatura.

Podemos dizer que os resultados estão coerentes com as condições de crescimento.

Dos resultados da tabela 4.2:

- a) A mobilidade da amostra OSiO-3 mostra-se coerente com a concentração de portadores ($4,46 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), pois a baixa concentração de portadores pode muito favorecer a alta mobilidade ($7,32 \times 10^3$).
- b) Nos resultados das medidas das amostras OSiO-5 e OSiO-11 mostrados na tabela 4.2 em relação aos da tabela 4.1, observa-se uma diminuição da concentração de portadores. Estas medidas são compatíveis com as de semicondutores como GaAs e InP. As medidas da amostra OSiO-3 não são compatíveis, pois a diminuição foi de 4 ordens de grandeza, de $1,67 \times 10^{16}$ para $4,46 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.
- c) A concentração de portadores da amostra OSiO-3 da tabela 4.1 ($1,67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) em relação à da tabela 4.2 ($4,46 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$), deve ser estudada, pois o resultado é repetitivo.

Capítulo 4

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foi desenvolvido um novo método de crescimento de β -Ga₂O₃ por CVD, baseado na reação do hidrogênio e do oxigênio com o gálio em temperaturas entre 800°C a 1050°C. Foi construído um sistema de deposição por CVD com características versáteis e de fácil manipulação. Obtiveram-se *whiskers* de β -Ga₂O₃ a partir do gálio fundido e filmes policristalinos de β -Ga₂O₃. Os filmes foram depositados em vários substratos como, grafite, silício e SiO₂.

O objetivo do trabalho, de mostrar a viabilidade de se produzir filmes de β -Ga₂O₃ utilizando o sistema CVD, foi certamente atingido, pois conseguimos crescer filmes policristalinos auto-sustentáveis de β -Ga₂O₃ de ótima qualidade, com propriedades semicondutoras. Além disso, conseguimos uma boa compreensão do mecanismo da termodinâmica do processo.

Quanto ao processo de crescimento, podemos considerar algumas etapas:

- Injeção dos reagentes (H₂ e O₂) no reator.
- Reações dos gases com o gálio.
- Transporte das espécies formadas para a superfície do substrato no qual se processará a deposição.
- A nucleação e o crescimento na superfície do substrato.

- Dissipação do calor da reação e condensação.

Parâmetros importantes no processo de nucleação e crescimento são:

- Velocidade das reações químicas.
- As pressões de vapor das espécies durante o crescimento.
- Temperatura do substrato.

É possível que em alguns casos a velocidade de certas reações químicas possa ser o parâmetro determinante.

Os contatos ôhmicos foram otimizados depois de inúmeros testes com ligas metálicas procurando sempre melhorar as condições de *alloy*. Dentre as opções testadas, a resina *epoxi* condutora proporcionou o melhor contato ôhmico, com resultados de estabilidade e confiabilidade nas medidas elétricas. As condições ótimas de temperatura e tempo de sinterização dos contatos foram de 100°C e 30 minutos.

Quanto às análises podemos dizer:

- Microscopia óptica e MEV – as fotografias detalharam as diversas estruturas das superfícies das sínteses e dos crescimentos. Pudemos relacionar essas estruturas com as temperaturas usadas nos experimentos.

- Difração de raios X - todos os picos do espectro, sem exceção, foram identificados como Ga_2O_3 na fase β e de estrutura monoclinica, tanto das amostras das sínteses como dos filmes. Os picos são bem estreitos, característica de ótima cristalinidade.

- Espectroscopia Raman - todos os picos foram identificados como de Ga_2O_3 na fase β , são bem estreitos, também indicando ótima cristalinidade.

- Medidas elétricas - indicaram que os filmes depositados são semi-condutores do tipo *p*. Considerando a grande dificuldade na confecção de camadas de TCOs tipo *p* para a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, nossos filmes mostraram resultados que poderão dar avanços promissores nesta área.

Através das fotografias de superfícies, notamos em nossas amostras de síntese, as formas espetaculares de microfios de diversos tamanhos, geralmente do tipo retangulares e bem definidos, chegando a medir até 5 mm de comprimento e alguns microns de largura, enquanto que H. Z. Zhang e colaboradores⁽⁶⁵⁾ obtiveram um emaranhado de nanofios na forma de teia de aranha com diâmetros por volta de 60 nm e comprimentos de até 100 μm . Y. C. Choi e colaboradores⁽⁶²⁾ também obtiveram nanofios de Ga_2O_3 crescidos no cátodo do sistema e na parede da câmara, como teia de aranha.

Nas análises de difração de raios X dos nossos microfios, identificamos todos os picos como $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ na estrutura monocíclica. No difratograma apresentado por Choi e outros⁽⁶²⁾, figura (33), aparecem apenas seis picos que correspondem ao $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, segundo seus autores, mas com intensidades relativas diferentes do padrão JCPDS. Nos nossos difratogramas, como na figura (31), todos os picos correspondem ao $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ segundo ao padrão JCPDS. Isto mostra uma excelente estrutura cristalina de nossos microfios. A mesma observação vale para os filmes.

Os picos dos espectros Raman de nossas amostras foram identificados como sendo do Ga_2O_3 na fase β , bem estreitos, que é uma característica de ótima cristalinidade.

Os espectros Raman obtidos por Zhang, mostrado na figura (35), apresentam picos indefinidos, com intensidades muito pequenas, indicando que não têm boa cristalinidade e que existe variação na composição.

Como continuação do trabalho sugerimos um aumento na quantidade de oxigênio na mistura com o hidrogênio, que certamente aceleraria o processo de reação e conseqüentemente o tempo de crescimento diminuiria.

A possibilidade de novas investigações é muito grande e sugerimos a instalação de fluxômetros (com sensibilidade da ordem de ppm) acoplado a um computador de controle e um espectrômetro de massa para análise *in situ*, o que contribuiria de forma significativa para o controle do processo de crescimento e da melhor compreensão da termodinâmica do processo.

Referências Bibliográficas:

- 1- Chopra, K.L.; Major, S.; Pandya, D.K.; Thin Solid Films, **102** (1), 1 (1983).
- 2- Dawar, A. L.; Joshi, J.C.; J. Mater. Sci. **19**, 1 (1984).
- 3- Hartnagel, H.L.; Dawar, A. L.; A.K. Jain, A. K.; Jagadish, C.; Semiconducting transparent Thin Films, Chap. **2** (institute of physics, philadelphia), .22 (1995).
- 4- Enoki, H.; Nakayama, T.; Echigoya, J.; Phys. Status Solidi A, **129**, 181 (1992).
- 5- Un`no, H.; Hikuma, N.; Omata, T.; Ueda, N.; Hashimoto, T.; Kawazoe, H.; Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett., **32**, L1260 (1993).
- 6- Yanagawa, K.; Ohki, Y.; Omada, T.; Hosono, H.; Ueda, N.; Kawazoe, H.; Appl. Phys. Lett. **65**, 406 (1994).
- 7- Minami, T.; Sonohara, H.; Takata, S.; Sato, H.; Jpn. J. Appl. Phys., Part2: Lett.**33**, L1963 (1994).
- 8- Phillips, J. M.; Hwo, J.; Thomas, G.A.; Carter, S.A.; Cava, R.J.; Hou, S.Y.; J.J. Krajewski, Marshall, J. H.; Peck, W. F.; Rapkine, D. H.; van Dover, R. B.; Appl. Phys. Lett. **65**, 115 (1994).
- 9- Minami, T.; Sonohara, H.; Kakumu, T.; Takata, S.; Jpn. J. Appl. Phys., Part 2: Lett. **34**, L971 (1995).
- 10- Minami, T.; Takeda, Y.; Takata, S.; Kakumu, T.; Thin Solid Films **L13**, 308-309 (1997).

- 11- Ogita, M.; Saika, N.; Nakanishi, Y.; Hatanaka, Y.; Applied Surface Scienci **142**, 188-191 (1999).
- 12- Fleischer, M.; Meixner, H.; Sensors Actuators **B6**, 257 (1992).
- 13- Fleischer, M.; Meixner, H.; Sensors Actuators **B4**, 437 (1991).
- 14- Bädeker, K., Ann. Phys. (Leipzig) **22**, 749 (1907).
- 15- Holland, L.; Vacuum Deposition of Thin Films, New York, Wiley, 492 (1958).
- 16- Vossen, J.L.; Physics of Thin Films, eds. G. Hass e R.E. Thun, New York, academic press, vol. **9**, 1 (1977).
- 16- Manifacier, J. C., Thin Solid Films, **90**, 297 (1982).
- 18- Fantini M. C. A. - Tese de Doutorado: "Estudo das propriedades ópticas, elétricas e estruturais de filmes vaporizados de SnO₂ : F"; IFGW / UNICAMP, (1985).
- 19- Chambouleyron, I.; Constantino, C.; Fantini. M. e Farias, M., Solar En. Mater., **9**, 127 (1983).
- 20- Aboaf, J. A.; Marcotte, V. C. e Chou, N. J. J. Electrochem. Soc., **120**, 701 (1973).
- 21- Campbell, D. S.; Henry, B.; Brit. J. Appl. Phys. **16**, 1719 (1965).
- 22- Belser, R. B., J. Appl. Phys. **31**, 562 (1960).
- 23- Ostrander, W. J., e Lewis, C. W., Trans. 8TH AVS Symp., Pergamon Press, New York, 881 (1961).

- 24- Bunshah, R. E.; Raghuram, J. Vac. Sci. Technol. **9**, 1385 (1972).
- 25- Weissmantel, C., Thin Solid Films **32**, 11 (1976).
- 26- Blocher Jr., J. M., Thin Solid Films, **77**, 51 (1981).
- 27- Feist, W. M.; Steele, S. R.; Readey, D. M., Physics of Thin Films eds, G. Hass e R. E. Thun, New York, Academic Press, vol. **5**, 237 (1969).
- 28- Frerichs, R., Phys. Ver., **72**, p.594 (1947).
- 29- Bishop, M. E.; Liebson, S. H., J. Appl. Phys., **24**, 660 (1953).
- 30- Scharowsky, E., Z. Physik, **135**, 318 (1953).
- 31- Dunlap, W. C.; Marinace, J. C.; Ruth, R. P., Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 294 (1956).
- 32- Kendall, J. T., J. Chem. Phys., **21**, 821 (1953).
- 33- Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend., **83**, 611 (1876).
- 34- Lecoq de Boisbaudran, Bull. Soc. Chim., **26**, 433 (1876).
- 35- Lecoq de Boisbaudran, Arch. Sc. Phys. Nat., **56**, 45; Chem. News, **34**, 150 (1877).
- 36- Lecoq de Boisbaudran, Ann. Chin. Phys., **5**, 100 (1877).
- 37- Lecoq de Boisbaudran, and Jungfleisch, Compt. rend., **86**, 577 (1878).
- 38- Goldschmidt, V. M.; Barth, T.; Lunde, G., Skr. Akad. Oslo, **7**, 24 (1925).

- 39- Hariu, T.; Sasaki, S.; Adachi, H.; Shibata, Y., Japan. J. Appl. Phys. vol. **16**, No. 5 (1970).
- 40- Fleischer, M.; Hanrieder, W.; Meixner, H., Thin Solid Films, **190**, p.93-102 (1990).
- 41- Lorenz, M.R.; Woods J. F.; Gambino, R. J., J. Phys. Chem. Solids, **28**, 403 (1967).
- 42- Harwig, T.; Wubs, G. J.; Dirksen, G. J., Solid State Commun., **18**, 1223 (1976).
- 43- Cojocaru, L. N.; Alecu, I. D., Z. Phys. Chem., **84**, 325 (1985).
- 44- Jones, T. A.; Firth, J. G.; Mann, B., Sens. Actuators, **84**, 281 (1985).
- 45- Roy, R.; Hill, V.G.; Osborn, E.F., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 719 (1952).
- 46- Samsonov, G.V., The Oxide Handbook, Ed. Plenum Data Corporation: New York, (1973).
- 47- Geller, S., J. Chem. Phys., **33**, 676, (1960).
- 48- Manual de Instrução do gerador de hidrogênio mod. HG600 da firma Peak Scientific Instruments, Escócia - Reino Unido (1991).
- 49- Kern, W., RCA Review, **31**, 187 (1970).
- 50- Pearson, G. L.; Read Jr, W. T.; Feldmann, W. L., Acta Met., **5**, 181 (1957).
- 51- Herring, C.; Galt, J. K., Phys. Ver., **85**, 1060 (1952).
- 52- Brenner, S.S., J. Appl. Phys., **27**, 1484 (1956).

- 53- Sears, G. W., Acta Met., **3**, 361 (1955).
- 54- Koonce, S. E.; Arnold, S. M., J. Appl. Phys., **24**, 365 (1953).
- 55- Hannay, N. B., "Semiconductors" Reinhold Publishing Corporation, New York, **5**, 192 (1960).
- 56- Daniels, F.; Alberty, R. A., "Physical Chemistry", New York, John Wiley & Sons, Insc., (1978).
- 57- Kern, W.; Ban, V. S., "Thin Film Processes" edited for Vossen, J. L., Academic Press, (1978).
- 58- Lever, R. B., IBM, Journal Research, (1972).
- 59- Gershenzon, M.; Mikulyak, R. M., J. Electrochem. Soc., **108**, 548 (1961).
- 60- Butt, D. P.; Park, Y.; Taylor, T. N., J. of Nuclear Materials, **264**, 71-77, (1999).
- 61- Powder Diffraction File Search Manual – Inorganic. ed. JCPDS U.S.A. (1973).
- 62- Choi, Y. C.; Kim, W. S.; Park, Y.S.; Lee, S. M.; Bae, D. J.; Lee, Y. H.; Park, G. S.; Choi, W. B.; Lee, N.S.; Kim, J.M., Advanced Materials, **12**: (10), 746, (2000).
- 63- Raman, C. V.; Krishanan K. S., "A new type of secondary radiation", Nature, vol. **121**, 501, (1928).
- 64- Long, D. A., "Raman Spectroscopy", Mac. Graw Hill Inc., (1977).

- 65- Zhang, H. Z.; Kong, Y. C.; Wang, Y. Z.; Du, X.; Bai, Z.G.; Wang, J. J.; Yu, D.P.; Ding, Y.; Hang, Q. L.; Feng, S. Q., *Solid State Communications*, **109**: (11), 677- 682 (1999).
- 66- Seto, J. Y. W., *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247(1975).
- 67- Cowher, M. E.; Sedwick, T. O., *J. Electrochem. Soc.*, **119**:1565 (1972).
- 68- Rai-Choudhury, P.; Hower, P. L., *J. Electrochem. Soc.*, **120**:1761 (1973).
- 69- Kamins, T. I., *J. Appl. Phys.*, **42**: 4357 (1971).
- 70- Hall. E. H., *Am. J. Math.* **2**, 287 (1879).
- 71- Hall, E. H., *Am. J. Sci. series* **3 20**, 161 (1880).
- 72- Van der Pauw, L. J., *Philips Res. Repts.* **13**, 1 (1958).
- 73- Fraga, S.; Karwowski, J.; Saxena, K. M. S., *Handbook of Atomic Data* (Elsivier, Amsterdam), 259 (1976).
- 74- Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H., *Mrs Bulletin*, August, 28 (2000).
- 75- Lourenço, A., Tese de mestrado "Óxido de índio-estanho (ITO), preparação e caracterização" FEM-UNICAMP – (1993).
- 76- Matsumoto, T.; Aoki, M.; Kinoshita, A., *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. **13**, no. 10, Oct, 1578 (1974).
- 77- Minami, T., *MRS Bulletin*, August, 38 (2000).

- 78- Freeman, A. J.; Poeppelmeier, K. R.; Mason, T. O.; Chang R. P. H.; Marks, T. J.,
MRS Bulletin, August, **45**, (2000).
- 79- Suzuki, A.; Matsushida, T.; Sakamoto, Y.; Wada, N.; Fukuda, H.; Fujiwara, H.;
Okuda, M., Jpn. J. Appl.Phys., Part 2: Lett. **35**, L5457 (1996).
- 80- Hiramatsu, M.; Imaeda, K.; Horio, N.; Nawata, J., J. Vac. Sci. Technol., **A 16**, 669,
(1998).
- 81- Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, New York, (1993).
- 82- Chase Jr, M. W.; Davies, C. A.; Downey Jr, J. R.; Flurip, D. J.; McDonald, R. A;
Syverud, A. N., JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., American Institute of
Physics, New York, (1986).
- 83- Pajaczowska, A.; Juskowiak, H., J. Cryst. Growth, **79**, 421 (1986).
- 84- Foster, L. M.; Scardefield, J., J. Eletrochem. Soc., **116**, 494 (1969).
- 85- Dohy, D.; Lucazeau, G.; Revcolevschi, A., Journal of Solid State Chemistry, **45**, 180-
192, (1982).
- 86- Lewis, B.; Anderson, J. C., "Nucleation and Growth of Thin Films", Academic Press,
(1978).