MARINA SPARVOLI DE MEDEIROS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRO ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ÍNDIO NANOESTRUTURADO E DE SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTÔNICOS E OPTO ELETRÔNICOS.

São Paulo 2011

MARINA SPARVOLI DE MEDEIROS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRO ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ÍNDIO NANOESTRUTURADO E DE SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTÔNICOS E OPTO ELETRÔNICOS.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

São Paulo 2011

MARINA SPARVOLI DE MEDEIROS

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRO ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE NITRETO DE ÍNDIO NANOESTRUTURADO E DE SUA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTÔNICOS E ÓPTO ELETRÔNICOS.

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Elétrica

Orientador: Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci Co-Orientador: Prof. Dr. Ronaldo D. Mansano

São Paulo 2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.		
São Paulo,	de outubro de 2011.	
Assinatura do	autor	

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Medeiros, Marina Sparvoli de Estudo das propriedades eletro ópticas de filmes finos de nitreto de índio nanoestruturado e de sua aplicação em dispositivos fotônicos e opto eletrônicos / M.S. de Medeiros. – ed.rev. -- São Paulo, 2011. 193 p.
Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.
1. Semicondutores 2. Sensor 3. Óptica eletrônica 4. Filmes finos I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano e Prof. Dr. José Fernando Diniz Chubaci pela orientação deste trabalho e acima de tudo, pela paciência.

Aos Prof. Dr. Roberto Onmori e Prof. Dr. Masao Matsuoka pelos conselhos dados na apresentação do Exame de Qualificação.

Aos técnicos do LSI (Escola Politécnica da USP) Gustavo Marcatti, Ricardo Rangel, Alexandre Marques Camponucci, Adir José Moreira e Nelson Ordonez pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis da Silva Zambom pela ajuda em geral na utilização da sala limpa, discussões de resultados, análises de difração de Raio-X e RBS.

À Prof. Inês Pereyra e ao técnico Mário Sanematsu do LME (Escola Politécnica da USP) pela fabricação do sensor MSM, necessário para a finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jaime Freitas Jr. do Naval Research Laboratory, pelos muitos conselhos.

Aos amigos do laboratório, em especial Larissa R. Damiani, Juliana Lopes Cardoso, Roberto Leminski e Ana Paula Mousinho, pelo apoio, idéias, conselhos e discussões. À Fapesp e à CNPq pelo auxílio financeiro.

Obrigada a todos.

RESUMO

O nitreto de índio (InN) e seus derivados (como o oxi-nitreto de índio) são materiais com alta potencialidade de aplicações em dispositivos optoeletrônicos devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas. Para o InN foi obtido originalmente um *band gap* em torno de 1,9 eV e, apesar deste valor aparecer com freqüência na literatura, têm se obtido valores entre 0,7 e 0,9 eV nos últimos anos para filmes depositados por MBE.

Como os principais objetivos deste projeto foram a deposição e caracterização de filmes finos de nitreto de índio nanoestruturado e o desenvolvimento de um dispositivo na faixa do infravermelho, foi priorizada a obtenção destes filmes finos com *band gap* inferior a 1,75 eV. Os filmes de InN foram depositados através de dois métodos: deposição por *sputtering* e deposição assistida por feixes de íons (IBAD), métodos que permitem o controle da estequiometria e a cristalização dos filmes produzidos. Foram feitas análises de propriedades elétricas e ópticas através de técnicas como espectroscopia no infravermelho, difração por Raio-X, efeito Hall e análise de corrente em função de tensão.

Os filmes produzidos por *sputtering* apresentaram características superiores (como resposta à luz, cristalinidade) aos filmes produzidos por IBAD. Embora o *band gap* resultante para os filmes depositados por ambas técnicas seja similar, outras análises como difração por Raio-X apresentaram resultados estruturais muito abaixo dos esperados para o nitreto de índio produzido por IBAD. Quando adicionado hidrogênio ao processo de deposição por *sputtering*, verificou-se uma melhora nas características estruturais, ópticas e elétricas do InN; o filme apresentou efeito fotoelétrico mais intenso, o que é um resultado favorável, já que ele será utilizado na fabricação de um sensor.

Foram estudados também filmes finos de oxi-nitreto de índio (InNO). Esta liga ternária pertence a uma classe nova de materiais com propriedades ópticas, mecânicas e elétricas potencialmente interessantes para aplicações industriais. Numerosas propriedades do InNO, como por exemplo, índice de refração e intensidade do efeito fotoelétrico, variam de acordo com a porcentagem de oxigênio contida no filme formado.

ABSTRACT

The indium nitride (InN) and their alloys are materials with high potential for applications in optoelectronic devices due to their optical and electronic properties. The InN has a *band gap* around 1.9 eV, however, in literature, it appears frequently between 0.7 and 0.9 eV.

The main objectives of this work were the deposition and characterization of thin films of nanostructured indium nitride and the development of a device in the infrared range. It was prioritized to obtain these thin films with *band gap* less than 1.75 eV. The InN films were deposited by two methods: deposition by *sputtering* and ion bean assisted deposition (IBAD), methods that allow control of stoichiometry and crystallization of the produced films. Were made electrical and optical analysis using techniques such as FTIR, X-ray diffraction, Hall effect and analysis IxV.

The films produced by *sputtering* showed superior characteristics when compared with the films produced by IBAD. Although the resulting *band gap* for deposited films by both techniques are similar, other analysis, as X-ray diffraction, showed structural results below at expected for indium nitride produced by IBAD. When is added hydrogen to the sputtering deposition process, there was an improvement in the structural, electrical and optical properties of InN; the film presented more intense photoelectric effect, which is a good result, since it will be used in the sensor fabrication.

Were also studied indium oxy-nitride thin films (InNO). This ternary alloy belongs to a new class of materials with optical, mechanical and electrical potentially interesting for industrial applications. Numerous properties of the InNO, such as the refractive index and the photoelectric effect intensity, vary according to the proportion of oxygen and nitrogen contained in the formed film.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
1.1.	Abordagem Geral	19
1.2.	Objetivos	23
1.3.	Apresentação do trabalho	23
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1.	Estrutura cristalina do InN	25
2.2.	A questão do <i>band gap</i>	26
2.3.	Nitreto de índio tipo-p?	29
2.4.	O oxi-nitreto de índio (InNO)	31
2.5.	Processos de deposição dos filmes de InN	32
2.5.1.	Deposição por IBAD	32
2.5.2.	Deposição por <i>sputtering</i>	34
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1.	Limpeza de lâminas	
3.1.1.	Lâminas de silício	36
3.1.2.	Lâminas de vidro	37
3.1.3.	Lâminas de safira e GaN sobre safira	37
3.2.	Processos de deposição dos filmes de InN por IBAD	37
3.2.1.	Deposição por IBAD – Primeira etapa	37
3.2.2.	Deposição por IBAD – Segunda etapa	38
3.2.3.	Deposição por IBAD – Terceira etapa	38
3.3.	Processos de deposição dos filmes de InN por sputtering	39
3.3.1.	Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN pela técnica de	
	sputtering – Estudo da influência da potência (Primeira etapa)	40
3.3.2.	Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN – Estudo da	
	influência do ambiente gasoso (Segunda etapa)	40
3.3.3.	Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN – Estudo da	
	influência da potência e do hidrogênio (Terceira etapa)	41
3.3.4.	Parâmetros utilizados para a deposição de InN – Estudo da influência do t	empo
	de deposição, pressão de processo e composição gasosa (Quarta etapa)	42
3.3.5.	Parâmetros utilizados para a deposição de InNO – amostras depositadas c	om
	diferentes concentrações de O ₂	44
3.4.	Medição de degrau por perfilometria	44
3.5.	Elipsometria	44
3.6.	Medida de espectroscopia UV/Visível	45
3.7.	Medidas por Difração Raio-X	46
3.8.	Análise por FTIR	46
3.9.	Análise por RBS	47
3.10.	Método de 4 Pontas	47
3.11.	Medidas por Efeito Hall	48
3.12.	Evaporação de alumínio	49

3.12.1.	Medidas IxV	49
3.12.2.	Sensores	51
3.12.2.1.	Fotodiodo MSM	51
3.12.2.2.	Fotocondutor	52
3.12.2.3.	Fotodiodo Schottky	53
3.13.	Análise por microscópio eletrônico de varredura (SEM)	54
4.	RESULTADOS E ANÁLISES	56
4.1.	Filmes finos de InN produzidos por deposição por IBAD	56
4.1.1.	Difração de Raio-X	56
4.1.1.1.	Amostras depositadas na primeira etapa com diferentes parâmetros de process 56	0
4.1.1.2.	Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas	61
4.1.2.	Análise do Band Gap	63
4.1.2.1.	Band Gap obtido por transmitância das amostras depositadas na primeira etap	a
	com diferentes parâmetros de processo	63
4.1.2.2.	Band Gap obtido por Reflectância das amostras depositadas na segunda etapa	
	com diferentes temperaturas	66
4.1.3.	Análises por Perfilometria e Elipsometria	68
4.1.3.1.	Amostras depositadas na primeira etapa com diferentes parâmetros de process 68	0
4.1.3.2.	Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas	68
4.1.4.	FTIR	69
4.1.4.1.	Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas	69
4.1.5.	Medidas elétricas: Efeito Hall e 4 pontas	70
4.1.5.1.	Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas	70
4.1.6.	Medida elétrica IxV	71
4.1.6.1.	Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas	71
4.2.	Filmes finos de InN produzidos por deposição por <i>sputtering</i>	73
4.2.1.	Análise pela técnica de Perfilometria	73
4.2.1.1.	Análises das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes potências	
	de processo	74
4.2.1.2.	Análises das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar. N_2 e H_2	76
4.2.1.3.	Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências c	le
	processo e concentracões de gás H_2	79
4.2.1.4.	Análises das amostras depositadas na guarta etapa com diferentes	
	concentrações de hidrogênio e tempos de deposição	82
4.2.2.	Cálculo do Band Gap através de análises por UV/Visível	85
4.2.2.1.	Obtenção do Band Gap através de análise de Transmitância das amostras	
	depositadas na primeira etapa com diferentes potências de processo	85
4.2.2.2.	Obtenção do <i>Band Gap</i> através de análise de Reflectância das amostras	
	depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar, N_2 e H_2 87	
4.2.2.3.	Obtenção do Band Gap através de análise de Reflectância das amostras	
	depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e	
	concentrações de gás H ₂	90

4.2.2.4.	Obtenção do <i>Band Gap</i> através de análise de Reflectância das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e
	tempos de deposição 92
4.2.2.5.	Discussão
4.2.3.	Análises por FTIR de amostras sobre substrato de silício
4.2.3.1.	Análises das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes potências
	de processo
4.2.3.2.	Análises das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes
1 2 2 2	concentrações de gases Ar, N_2 e H_2
4.2.3.3.	Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de
1001	processo e concentrações de gas H_2
4.2.3.4.	Analises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes tempos de
1005	processo e concentrações de gas H_2
4.2.3.5.	Discussao
4.2.4.	Analises por Raman
4.2.4.1.	Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes
	concentrações de hidrogênio e tempo de deposição104
4.2.5.	Análises por Raio-X106
4.2.5.1.	Amostras de silício produzidas por <i>sputtering</i> na primeira etapa com diferentes potências
4.2.5.2.	Amostras produzidas por <i>sputtering</i> na segunda etapa com diferentes
	concentrações de gases N_2 , H_2 e Ar
4.2.5.3.	Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de
	processo e concentrações de gás H ₂ 110
4.2.5.4.	Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes potências de
	processo e concentrações de gás H ₂ 114
4.2.6.	Análise RBS das amostras produzidas na quarta etapa com diferentes
	concentrações de H ₂ e tempos de processo
4.2.7.	Medida de Efeito Hall
4.2.7.1.	Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de
	processo e concentrações de gás H ₂ 117
4.2.7.2.	Discussão122
4.2.8.	Análises pelo método das 4 pontas
4.2.8.1.	Análises das amostras depositadas na primeira etapa sobre silício tipo-p e vidro
4282	Análises das amostras denositadas na segunda etana sobre silício tino-n com
1.2.0.2.	diferentes concentrações de gases Δr N ₂ e H ₂ 125
1283	Análises das amostras denositadas na terceira etana com diferentes potências de
ч.2.0.5.	processo e concentrações de gás H ₂
1281	Análisas das amostras denositadas na quarta atana com diferentes
4.2.0.4.	Analises das amostras depositadas na quarta etapa com diferences
1285	Discussão
4.2.0.J.	Discussao
4.2.7.	Análisas das amostras danositadas no segundo atons com diferentes
4.2.9.1.	Analises das amostras de positidadas na segunda etapa com diferences
	concentrações de gases AF, $N_2 \in H_2$

4.2.9.2.	Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de
	processo e concentrações de gás H2134
4.2.9.3.	Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes
	concentrações de hidrogênio e tempo de deposição139
4.2.9.4.	Discussão139
4.2.10.	Análise de Emissão PL na região do infravermelho141
4.2.10.1.	Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes
	concentrações de hidrogênio e tempo de deposição141
4.2.11.	Análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM)143
4.2.11.1.	Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes
	concentrações de hidrogênio e tempo de deposição143
4.3.	Filmes finos de InNO produzidos por deposição por sputtering145
4.3.1.	Análise pela técnica de Perfilometria145
4.3.1.1.	Análises das amostras depositadas sobre silício tipo-p com diferentes
	concentrações de oxigênio145
4.3.2.	Cálculo do Band Gap através de análises por UV/Visível146
4.3.2.1.	Obtenção do Band Gap através de análise de Reflectância das amostras
	depositadas com diferentes porcentagens de oxigênio146
4.3.2.2.	Obtenção do Band Gap através de análise de PL das amostras depositadas com
	diferentes porcentagens de oxigênio148
4.3.3.	Análise por Transmitância
4.3.4.	Análises por Raman de amostras sobre substrato de silício
4.3.5.	Análises por Raio-X152
4.3.6.	Análise RBS das amostras de oxi-nitreto de índio
4.3.7.	Medidas de efeito Hall
4.3.8.	Análise IxV
4.3.9.	Análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM)
4.4.	Sensores
4.4.1.	Fotodiodo Schottky de InN
4.4.1.1.	Analises dos sensores fabricados com filmes depositados na terceira etapa com
4 4 1 0	diferentes potencias de processo e concentrações de gas H_2 161
4.4.1.2.	Analises dos sensores fabricados com filmes depositados na quarta etapa com
4 4 2	diferentes tempos de processo e concentrações de gas H_2
4.4.2.	Fotodiodo MISM de INNO
4.4.5.	Folocondulor de Inno
4.4.4. <i>E</i>	
5.	DISCUSSAO172
J.I.	Nitreto de Indio
5.2.	Uxi-nitreto de Indio
6.	CONCLUSOES
7.	TRABALHOS FUTUROS179
APÊNI	ICE A PUBLICAÇÕES190
APÊNE	ICE B ESTÁGIO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Arranjo atômico do InN na forma estrutural de wurtzita [4]25
Figura 2: Estrutura cúbica do InN. As esferas vermelhas correspondem ao índio e as azuis ao nitrogênio [4]
Figura 3: Energia de Band gap para filmes finos de InN em função da concentração de portadores
Figura 4: a)Medidas do espectro de PL para diferentes temperaturas e b) Pico de energia e intensidade integrada (escala logarítmica) para o espectro de PL em função da temperatura [49]
Figura 5: Esquema do sistema IBAD
 Figura 6: Sistema de magnetron <i>sputtering</i> reativo: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF.
Figura 7: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser
conhecida48
Figura 8: Evaporadora utilizada para a deposição dos contatos metálicos50
Figura 9: Esquema da estrutura utilizada na medição dos parâmetros elétricos dos filmes de InN
Figura 10: Funcionamento do fotodiodo MSM52
Figura 11: Desenho esquemático da estrutura do fotodiodo MSM52
Figura 12: Esquema de operação de um fotocondutor
Figura 13: Desenho esquemático da estrutura do fotodiodo Schottky
Figura 14: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de safira à temperatura ambiente com energia de 70 eV
Figura 15: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de GaN à temperatura ambiente com energia de 70 eV
Figura 16: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de silício à temperatura ambiente com energia de 70 eV
Figura 17: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de silício à 300°C com energia de 70 eV
Figura 18: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de GaN à 300°C com energia de 70 eV
Figura 19: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de Safira à 300°C com energia de 70 eV60
Figura 20: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura ambiente
Figura 21: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura de 150°C
Figura 22: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura de 300°C

Figura 23: Exemplo de <i>Band gap</i> obtido para amostra depositada por IBAD sobre
Eiguno 24. Ovobro do rogro do common ortion poro o InN [74]
Figura 24: Queora da regra de <i>common-canon</i> para o Inin [74]
Figura 25: Espectro de reflectancia para as amostras de IniN depositadas a diferentes
temperaturas
Figura 26: Exemplo de obtenção de <i>band gap</i> para amostra depositada à temperatura
ambiente
Figura 27: Análise FTIR da amostra de InN depositada à temperatura ambiente
Figura 28: Curva IxV obtida para filme fino de InN depositado à temperatura ambiente
sobre silício71
Figura 29: Curva IxV obtida para filme fino de InN depositado à 300°C sobre silício72
Figura 30: Gráfico de taxa de deposição em função de potência de processo para amostras
depositadas por <i>sputtering</i> sobre silício75
Figura 31: Gráfico de taxa de deposição em função de potência de processo para amostras
depositadas por <i>sputtering</i> sobre vidro76
Figura 32: Taxa de deposição em função de concentração de nitrogênio para amostras
depositadas com Ar+N ₂
Figura 33: Taxa de deposição em função de concentração de nitrogênio para amostras
depositadas com H_2+N_2
Figura 34: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras
depositadas sobre Si tipo-p
Figura 35: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras
depositadas sobre vidro
Figura 36: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras
depositadas sobre Si tipo-n
Figura 37: Espectro de transmitância em funcão de comprimento de onda para as
diferentes amostras
Figura 38: Gráfico com cálculo de <i>band gan</i> para a amostra depositada com potência de
150 W
Figura 39: Espectro de reflectância obtido para as amostras depositadas com diferentes
concentrações de nitrogênio e hidrogênio sobre substrato de Si tino-n 88
Figura 40: Exemplo de obtenção de <i>band gan</i> para amostra de InN puro
Figura 41: Exemplo de espectro de reflectância para as amostras depositadas sobre
substrato de Si tipo-n
Figura 42: Exemplo de obtenção de <i>band gan</i> para amostra de InN depositado com 4% de
hidrogânio e 200W de potância de processo sobre silício n
Figure 42: Example de obtanção de hand aan para amostra de InN denositado com 0% de
hidrogânio a 30 minutos da tempo da processo
Figure 44: Pand gan am função da porcentagam da hidrogânio
Figura 44: Dand gap em função da porcentagem de morogemo
Figura 45: Analise FTIR das amostras com destaque para os principais picos
Figura 46: Analise FTIR da amostra de IniN com $N_2 + Ar$
Figura 47. Analise FTIR da amostra de Inix com 95% de N ₂ e 5% de H ₂
Figura 45: Analise FTIR da amostra de iniv depositada sobre Si com 0% de H ₂
Figura 49: Analise FTIK da amostra de IniN depositada sobre Si com 2% de H ₂
Figura 50: Analise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 4% de H_2
Figura 51: Analise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 8% de H_2

Figura 52: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 0% de H ₂ 101
Figura 53: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 2% de H ₂ 102
Figura 54: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 4% de H ₂ 102
Figura 55: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 10% de H ₂ 103
Figura 56: Análise Raman
Figura 57: Exemplo de difratograma de Raio-X para amostras 50 W, 100 W e 250 W. 106
Figura 58: Difratograma de Raio-X para amostras de InN depositadas com gases Ar e N ₂
Figura 59: Difratograma de Raio-X para amostras de InN depositadas com gases H ₂ e N ₂ 109
Figura 60: Análise Raio-X das amostras de InN denositadas com 0% de H_2 110
Figura 61: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 2% de H ₂
Figura 62: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 2% de H_2 112
Figura 63: Análise Raio-X das amostras de InV depositadas com 4% de H ₂
Figure 64: Análise Raio-X das amostras de InV depositadas com H_2
Figura 65: Resultados medidos e simulados nor RBS para amostra de InN depositado
com a) 0% de gás hidrogênio e 15 minutos no processo h) 2% de gás
hidrogênio e 16 minutos no processo e c) 1% de gás hidrogênio e 15 minutos no
narogenio e 10 minutos no processo e e/ 4/0 de gas indrogenio e 13 minutos no
Figura 66: Resistividade em função de potência de processo para amostras depositadas
sobre Si tino n
Figure 67: Mobilidade em função de potância de processo para amostras depositadas
sobre Si tino p
Figura 68: Densidade em função de potência de processo para amostras denositadas sobre
Si tino n
Figure 60: Resistividade em função de potência de processo para amostras depositadas
sobre vidro
Figure 70: Mobilidade em função de potência de processo para amostras depositadas
sobre vidro
Figura 71: Densidade em função de potência de processo para amostras denositadas sobre
vidro
Figura 72: Gráficos de Resistividade em função de Potência para amostras de InN a)
denositadas sobre silício, b) denositadas sobre vidro e c) denositadas sobre
silício (resultado extraído da literatura [89])
Figure 73: Resistividade em função da concentração de nitrogânio para amostras
denositadas com Ar e Na
Figure 74: Resistividade em função da concentração de nitrogânio para amostras
denositadas com H ₂ e N ₂
Figura 75: Resistividade em função da concentração de nitrogênio para amostras
depositadas com Ar. H. e N.
Figure 76: Apólica IvV des amostres de InN depositedes com pitrogônio a ergônio 122
Figura 70. Análise IXV das amostras de InN depositadas com hidrogênio e argonio 132
Figura 78: Análise IvV da amostra de InV depositada com 10% de hidrogânio + 26% do
argônio 124
Figure 70: Análise IvV des amostras depositadas com concentração de 0% de hidrogânio
125

Figura 80: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 2% de hidrogênio
Figura 81: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 4% de hidrogênio
136
Figura 82: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 8% de hidrogênio
Figura 83: Análise IxV das amostras depositadas sobre silício tipo-n137
Figura 84: Análise IxV dos filmes finos de InN depositados com diferentes concentrações
de hidrogênio e tempos de processo
Figura 85: Análise de emissão PL de amostras de InN depositado sobre silício tipo-p.141
Figura 86: Análise de emissão PL de amostra de InN depositado sobre silício tipo-p141
Figura 87: Análise de emissão PL142
Figura 88: Análise por microscopia dos filmes finos de InNO a) 0% de H ₂ , b) 2% de H ₂ , c) 4% de H ₂ e d) 10% de H ₂
Figura 89: Espectro de reflectância obtido para as amostras depositadas com diferentes
concentrações de oxigênio sobre substrato de Si tipo-p
Figura 90: Obtenção do Band Gap através do método de Tauc para amostra de InNO
depositado com 10% de oxigênio147
Figura 91: Variação do pico em função da temperatura para a amostra de InNO
depositada com 50% de oxigênio149
Figura 92: Análise de transmitância para os filmes finos de InNO150
Figura 93: Espectro Raman das amostras depositadas com diferentes concentrações de
oxigênio151
Figura 94: Difratograma das amostras de InNO152
Figura 95: Difratograma das amostras de InNO ampliado e detalhado153
Figura 96: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio
depositado com 10% de gás oxigênio no processo154
Figura 97: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio
depositado com 20% de gás oxigênio no processo154
Figura 98: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio
depositado com 50% de gás oxigênio no processo155
Figura 99: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio
depositado com 80% de gás oxigênio no processo155
Figura 100: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de
índio depositado com 85% de gás oxigênio no processo
Figura 101: Verificação de efeito fotoelétrico através de análise IxV
Figura 102: Análise por microscopia dos filmes finos de InNO a) 0% de O_2 , b) 10% de
O_2 , c) 20% de O_2 , d) 50% de O_2 , e) 80% de O_2 , e f) 85% de O_2
Figura 103: a) Foto do dispositivo e b) Desenho esquemático
Figura 104: Corrente de claro e de escuro obtidas para a amostra depositada com 2% de
hidrogênio e 200 W de potência de processo
Figura 105: Analise IXV dos filmes finos de InN depositados com diferentes tempos de
processo e concentrações de hidrogênio
Figura 106: a) Foto do dispositivo e b) Desenho esquemático
Figura 10/: Analise IxV do filme fino de InNO depositado com 20% de oxigênio 165

Figura	108: a) Desenho esquemático de um fotocondutor e b) Comportamento ôhmico	
		166
Figura	109: Análise IxV do filme fino de InNO 10% de O ₂ 1	167
Figura	110: Análise IxV do filme fino de InNO 20% de O ₂ 1	167
Figura	111: Análise IxV do filme fino de InNO 50% de O ₂ 1	168
Figura	112: Análise IxV do filme fino de InNO 80% de O ₂ 1	168
Figura	113: Análise IxV do filme fino de InNO 85% de O ₂ 1	169
Figura	114: Exemplo de verificação da intensidade do efeito fotoelétrico para amostra o	de
-	InNO depositado com 20% de oxigênio1	170
Figura	115: a) hidrogênio intersticial com configuração <i>bond-center</i> , b) hidrogênio	
-	intersticial com configuração antibonding, c) hidrogênio substitucional e d)	
	vacância deixada pelo nitrogênio1	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de depo	sição por <i>sputtering</i>	32
Tabela 2: Condições de depo	sição por IBAD	38
Tabela 3: Condições de depo	sição por <i>sputtering</i>	40
Tabela 4: Condições de depo	sição por <i>sputtering</i>	41
Tabela 5: Condições de depo	sição por <i>sputtering</i>	42
Tabela 6: Condições de depo	sição por sputtering	43
Tabela 7: Picos observados r	os difratogramas de Raios-X	60
Tabela 8: Band gap das amo	stras depositadas por IBAD.	64
Tabela 9: Band Gap obtido		67
Tabela 10: Medidas de Elips	ometria e Perfilometria	68
Tabela 11: Resultados de per	filometria	68
Tabela 12: Comparação dos	valores obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas	70
Tabela 13: Resultados obtido	os por perfilometria para amostras depositadas por sputterin	ıg
		74
Tabela 14: Resultados obtido	os por perfilometria	76
Tabela 15: Resultados obtido	os por perfilometria	77
Tabela 16: Resultados obtido	os por perfilometria	78
Tabela 17: Resultados obtido	os pela técnica de perfilometria	79
Tabela 18: Resultados obtido	os pela técnica de perfilometria	79
Tabela 19: Resultados obtido	os pela técnica de perfilometria	79
Tabela 20: Resultados obtido	os pela técnica de perfilometria	80
Tabela 21: Resultados obtido	os pela técnica de perfilometria	80
Tabela 22: Taxa de deposiçã	o calculada para todas as amostras	80
Tabela 23: Resultados obtido	os por perfilometria para amostras depositadas por sputterin	ıg 02
Tabala 24. Desultadas abtida	a non norfilamentria nona amostras denositadas non sustituis	83
Tabela 24: Resultados obtido	s por permometria para amostras depositadas por <i>sputterin</i>	ıg .83
Tabela 25: Resultados obtido	os por perfilometria para amostras depositadas por <i>sputterin</i>	19
		83
Tabela 26: Resultados obtido	os por perfilometria para amostras depositadas por <i>sputterin</i>	19 19
		84
Tabela 27: Valores calculado	os de taxa de deposição	84
Tabela 28: Resultados obtido	os através de espectroscopia	86
Tabela 29: <i>Band gap</i> obtido	para as amostras	87
Tabela 30: <i>Band gap</i> obtido	para as amostras	89
Tabela 31: <i>Band gap</i> obtido	para as amostras	91
Tabela 32: <i>Band gap</i> obtido	para as amostras	92
Tabela 33: Valores para os p	rincipais picos vistos no gráfico FTIR	95
Tabela 34: Valores para os p	rincipais picos vistos no gráfico FTIR1	00
Tabela 35: Valores para os p	rincipais picos vistos no espectro FTIR 1	00
Tabela 36: Valores para os p	rincipais picos vistos no espectro FTIR1	00
Tabela 37: Valores para os p	rincipais picos vistos no espectro FTIR 1	00
1 1	· · ·	

Tabela 38:	Valores para os principais picos vistos no espectro FTIR	. 101
Tabela 39:	Valores da literatura de picos obtidos por análise Raman	. 105
Tabela 40:	Valores encontrados para cada pico observado no difratograma de XRD	. 107
Tabela 41:	Valores encontrados para os picos observados nos espectros	. 108
Tabela 42:	Valores encontrados para os picos observados nos espectros	. 109
Tabela 43:	Valores encontrados para os picos observados nos espectros	.110
Tabela 44:	Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas	.111
Tabela 45:	Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas	.112
Tabela 46:	Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas	.113
Tabela 47:	Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas	.115
Tabela 48:	Resultados medidos e simulados por RBS para a proporção de elementos	
140014 101	presentes nos filmes de InN depositados com diferentes concentrações de	
	hidrogênio	.116
Tabela 49:	Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras deposita	adas
	com 0% de hidrogênio	.117
Tabela 50:	Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras deposita	adas
	com 2% de hidrogênio	.117
Tabela 51:	Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras deposita	adas
	com 4% de hidrogênio	.118
Tabela 52:	Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras deposita	adas
	com 8% de hidrogênio	.118
Tabela 53:	Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras deposita	adas
	sobre Si tipo-n	. 118
Tabela 54:	Resultados obtidos através do método das 4 pontas	.123
Tabela 55:	Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com Ar+N ₂	. 125
Tabela 56:	Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com $N_2 + H_2$. 126
Tabela 57:	Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com N ₂ +H ₂ +Ar	.127
Tabela 58:	Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas.	.128
Tabela 59:	Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas.	.128
Tabela 60:	Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas.	.128
Tabela 61:	Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas.	.129
Tabela 62:	Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas.	.129
Tabela 63:	Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas	.130
Tabela 64:	Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas	.130
Tabela 65:	Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas.	.131
Tabela 66:	Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas	.131
Tabela 67:	Espessura obtida para as amostras de nitreto de índio	.144
Tabela 68:	Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por <i>sputter</i>	ing
		.145
Tabela 69:	Band Gap calculado para os filmes finos de InNO	.147
Tabela 70:	Análise PL do filme fino de InNO depositado com 50% de oxigênio	. 149
Tabela 71:	Valores de picos de análise Raman extraídos da literatura	. 151
Tabela 72:	Resultados medidos e simulados por RBS para a proporção de elementos	
	presentes nos filmes finos de oxi-nitreto de índio	. 156
Tabela 73:	Resultados obtidos na análise de efeito Hall	. 157
Tabela 74:	Espessura obtida para as amostras de oxi-nitreto de índio	. 160
	· ·	

Tabela 75: Dados obtidos através da medida IxV16	52
Tabela 76: Resultados obtidos a partir de análise IxV16	54
Tabela 77: Resultados obtidos a partir de análise IxV para o fotodiodo interdigital16	56
Tabela 78: Resultados obtidos a partir de análise IxV para o fotocondutor16	59
Tabela 79: Resultados obtidos para análise IxV	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

InN	Nitreto de índio				
InH	Hidreto de índio				
AlN	Nitreto de alumínio				
GaN	Nitreto de gálio				
InNO	Oxi-nitreto de índio				
Si	Silício				
In	Índio				
IBAD	Deposição Assistida por Feixe de Íon (Íon Beam Assisted Deposition)				
MBE	Molecular Beam Epitaxy				
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry				
FTIR	Fourier Transformed Infra-Red				
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura (Scanning Electron Microscope)				
E	Energia				
α	Coeficiente de absorção				
ρ	Resistividade				
cm	centímetros				
nm	nanômetros				
eV	Elétron Volts				
MSM	Metal Semicondutor Metal				
RF	Rádio Frequência				

1. INTRODUÇÃO

1.1. Abordagem Geral

Semicondutores III-V baseados em nitretos, do tipo nitreto de alumínio (AlN), nitreto de gálio (GaN), nitreto de índio (InN) e seus derivados são de interesse para aplicações em dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz (LEDs) na faixa do visível/ultravioleta e diodos lasers (LDs) devido ao *band gap* com valores entre 1,9 e 6,2 eV [1,2]. GaN e AlN são materiais que têm sido bastante estudados e pesquisados [3].

O filme fino de nitreto de índio é um material com várias características atrativas para fabricação de dispositivos ópticos e eletrônicos [4] tais como células solares com mais de 35 % de eficiência, transistores com alta freqüência e velocidade, componentes optoeletrônicos para comunicação [5,6], LEDs [7] e também lasers [6,8].

Recentemente, semicondutores derivados de nitretos associados com elementos do grupo III (*Group III nitrides*) têm sido alvo de intensas investigações. O estudo do InN começou no início do século 20, mas de forma muito precária devido à má qualidade do filme produzido. Posteriormente, com o desenvolvimento de novas técnicas como RF (Rádio Frequência) e *magnetron sputtering* e também o estudo de novos substratos compatíveis com o nitreto de índio, foi possível a fabricação de filmes com melhor qualidade [4]. Apesar dos anos 80 terem sido marcados por um estudo aprofundado das características e aplicações do nitreto de gálio em vários dispositivos, o InN também recebeu alguma atenção [9]. Os filmes produzidos pelo método de *sputtering* eram todos policristalinos, com alinhamento orientado para o eixo c, possuíam uma alta densidade de defeitos e significante contaminação por oxigênio [4,10].

No final da década de 80, com o avanço das técnicas de crescimento e deposição, foi possível a obtenção de InN mono-cristalino inicialmente pela equipe de Matsuoka. Já nos anos 90, com a otimização de processos como MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), filmes de altíssima qualidade puderam ser produzidos. Mas foi neste século que as atenções realmente se voltaram para este material. Com a obtenção de um *band gap* de 0,6 - 0,7 eV menor do que o usualmente obtido de 1,9 eV, foi aberto um leque de possibilidades de aplicações maior ainda em dispositivos que funcionam na região do infravermelho [4,11,12]. Nos últimos anos também foi possível fazer um estudo mais detalhado das características do nitreto de índio, produzido com diferentes estruturas: policristalinos, amorfos, monocristalinos e também nanoestruturados [11,13].

O nitreto de índio possui um *band gap* estimado em torno de 1,9 eV [2, 14-19]. Embora o *band gap* se apresente em torno deste valor, tem se obtido valores entre 0,7 e 0,9 eV, pois isto possibilita novas aplicações tecnológicas. Estudos demonstram que é possível obter tais valores ao se controlar a nanoestruturação ou a cristalinidade (nanocristalinidade) do nitreto de índio e também a estequiometria do nitreto obtido. Em 2002, Walukiewicz e seus colegas [20] (pesquisadores dos Laboratórios Berkeley e da Universidade de Cornell) observaram que o nitreto de índio tem um *band gap* muito estreito, de apenas 0,7 eV, o que corresponde à região do infravermelho próximo no espectro eletromagnético [20]. Um estreito *band gap* significa que o nitreto de índio pode ter aplicações em diodos emissores de luz altamente eficientes, diodos laser e transistores de alta freqüência. Quando tal material apresenta *band gap* entre 1,8 e 2,0 eV [21-23], ele também pode ser aplicado para sensores que operam na faixa do visível.

O filme fino de InN tem sido considerado um material promissor principalmente para a indústria eletrônica, devido às suas propriedades ópticas e de transporte eletrônico. Estudos teóricos sugerem que o InN deve possuir características de transporte de elétrons superiores às do GaN e GaAs em uma faixa de temperatura de 50 - 150K. De fato isto foi confirmado. O filme de InN obtido e analisado na Universidade Macquire [24] (produzido à temperatura ambiente) apresentava mobilidade de elétrons de 2700 cm²/V.s para uma concentração de $5,5 \times 10^{16}$ cm⁻³ [24]. Já outros dois pesquisadores, Tansley e Foley, observaram um filme de InN policristalino produzido através de *sputtering* com uma concentração de elétrons inferior à 7×10^{16} cm⁻³ (cujo valor é pequeno e assim, evitase o deslocamento Burstein-Moss) e uma alta mobilidade de elétrons de 3980 cm²/V s. A absorção óptica medida para amostras com concentração similar de elétrons apresentam uma forte banda de absorção na região do infravermelho [25-27]. Os filmes produzidos pelo sistema IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) apresentam alta concentração de elétrons, mas isto pode ser controlado pela estruturação do InN. Já filmes finos de InN depositado por *sputtering* apresentam o problema de alta concentração de elétrons minimizado devido à pureza do alvo (In) e das estequiometrias (alvos compostos de InN); com a adição de hidrogênio ao processo de deposição, verificou-se que o filme passa a apresentar alta concentração de lacunas [22].

O nitreto de índio apresenta características especiais; é mais fácil produzi-lo tipon, já que mesmo nativo, sem dopagem, o InN é um semicondutor do tipo-n, mas se provou muito difícil produzi-lo do tipo-p, principalmente porque sua estrutura eletrônica peculiar exige uma quantidade grande de energia para se retirar os elétrons de sua banda de condução e abrir caminho para as lacunas. A razão para isso é que os cristais de nitreto de índio são repletos de defeitos, chegando a dezenas de bilhões por centímetro quadrado. Grandes quantidades de átomos nesses defeitos são incapazes de formar ligações com seus vizinhos, e como o nível de energia desses defeitos está situado exatamente no meio da banda de condução do InN - justamente o que torna o InN especial - essas ligações incompletas têm menos probabilidade de doar elétrons para a banda de condução [52]. Ligações pendentes são encontradas sobre a superfície do nitreto de índio, onde é criada uma camada de acumulação de tipo-n, impenetrável a qualquer tratamento químico ou físico. Não se consegue fazer um contato elétrico com o interior do material, abaixo da superfície. Mesmo se o interior for do tipo-p, não se pode alcançá-lo porque não se consegue passar a camada superficial de tipo-n. A superfície do InN é por definição um semicondutor de tipo-n. Não é possível afiná-la ou removê-la; a camada de tipo-n simplesmente se reconstrói assim que se cria uma nova superfície. No entanto, pode ser possível dopar positivamente o InN com um elemento receptor. O magnésio tem um elétron de valência a menos do que o índio e aceita elétrons facilmente, deixando para trás lacunas positivamente carregadas; como único receptor que funciona bem no nitreto de gálio, o magnésio pode também vir a ser o único que funciona com o InN. O nitreto de índio de tipo-n não dopado é luminescente, mas o InN dopado com magnésio, de tipo-p, não o é. Aumentando-se o bombardeamento de InN dopado com íons de hélio criaram-se mais defeitos, portanto mais doadores de elétrons, os quais restauraram a fotoluminescência, até que doses muito altas de radiação anulem o efeito [52].

O nitreto de índio tem sido objeto de intensa pesquisa devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas como células solares, transistores de alta velocidade, sensores na faixa do infravermelho, entre outros [24, 28-30] devido ao já mencionado reduzido *band gap*.

Nanoestruturas deste material, como nanofibras, nanobastões e pontos quânticos tem atraído bastante atenção nos últimos anos, em termos de exploração de novos fenômenos e aplicações avançadas [29,31] em especial a obtenção de dispositivos para outras faixas de detecção (infravermelho distante) e transistores mais rápidos (THz). É visto que nanoestruturas têm influência no *band gap* do nitreto de índio, uma vez que estas deslocam tal valor. Existem dados que mostram até mesmo um acréscimo no valor do *band gap* de um "bulk" InN em relação à um filme fino de nitreto de índio com pontos quânticos em sua estrutura [32].

A estabilidade dos átomos nas moléculas de nitrogênio e a relativamente baixa energia de ligação do InN tornam a obtenção de tal material extremamente difícil. O nitreto de índio é metaestável acima de 650°C decompõe-se preferencialmente em índio metálico e nitrogênio, portanto foi necessário desenvolver técnicas alternativas para promover o crescimento deste filme fino. A técnica de *sputtering* foi o método predominante de deposição deste filme até o momento. No entanto, atualmente, existem outras técnicas de deposição como MBE, deposição assistida por feixes de íons (IBAD), etc [1,19,33,34].

Neste trabalho, buscou-se a obtenção de filmes finos de InN com *band gap* inferior a 1,75 eV, para o desenvolvimento de um dispositivo na faixa do infravermelho. Foi necessário que se eliminasse a presença de oxigênio e índio metálico da estrutura com a adição de hidrogênio ao processo de deposição.

Por outro lado, foi observado que filmes de InN, quando depositados propositalmente com oxigênio, formam uma nova liga ternária, o oxi-nitreto de índio. Este novo semicondutor possui um *band gap* maior (3,4 eV) e pode ser empregado em sensores que respondem ao espectro visível.

1.2. Objetivos

Os principais objetivos deste trabalho foram a deposição e caracterização de filmes finos de nitreto de índio nanoestruturado e o desenvolvimento de um dispositivo na faixa do infravermelho. Foi priorizada a obtenção destes filmes finos com *band gap* inferior a 1,75 eV. Os filmes de InN foram depositados através de dois métodos: deposição por *sputtering* e IBAD, métodos que permitem o controle da estequiometria e o grau de cristalização dos filmes produzidos. Dependendo das propriedades dos filmes finos produzidos, foi feita a escolha do melhor método e das melhores condições para produção do filme com o qual foi fabricado o sensor infravermelho. Foram feitas análises de propriedades elétricas e ópticas através de técnicas como FTIR, difração por Raio-X, efeito Hall e análise de corrente em função de tensão.

Com a obtenção de uma nova liga ternária, o InN_xO_y , em função do estudo do InN, buscou-se caracterizar e empregar este material na produção de sensores com o objetivo de realizar uma comparação entre todos os dispositivos fabricados neste trabalho.

1.3. Apresentação do trabalho

No Capítulo 2, é apresentada a revisão bibliográfica do estado da arte das técnicas de deposição e das características dos semicondutores baseados em nitreto de índio. É dada ênfase na explicação das propriedades dos filmes finos de InN tipo-p e dos filmes finos de InNO. A produção e caracterização destes filmes são as maiores contribuição deste estudo.

No Capítulo 3, são apresentados os Materiais e Métodos utilizados para deposição e caracterização dos filmes finos neste trabalho. Logo no início, são apresentados os dois equipamentos utilizados na deposição: o IBAD e o *sputtering*. Neste capítulo também são descritos alguns métodos de caracterização dos semicondutores. No Capítulo 4, são apresentadas os Resultados das análises ópticas e elétricas dos filmes finos produzidos tanto por IBAD quanto por *sputtering*.

No Capítulo 5, são feitas discussões comparando os resultados obtidos. Todos os dados referentes as diversas etapas de deposição são analisados e comparados, conectando-se os resultados de cada método de análise.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões finais do trabalho.

No Capítulo 7 são apresentadas as perspectivas de trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estrutura cristalina do InN

Monocristais do grupo III-nitretos como AlN, GaN e InN cristalinizam em dois diferentes tipos de estrutura: wurtzita (hexagonal) e blenda de zinco (cúbica). A estrutura hexagonal do InN é a fase termodinâmica mais estável, em contraste com os semicondutores do grupo III-V que tem sua fase mais estável com a estrutura cúbica. Em um cristal hexagonal ideal, a relação $c_0/a_0 = 1,633$ (Figura 1).



Figura 1: Arranjo atômico do InN na forma estrutural de wurtzita [4].

Duas redes cúbicas de corpo centrado interpenetradas descrevem a estrutura tipo blenda de zinco (Figura 2) [4].



Figura 2: Estrutura cúbica do InN. As esferas vermelhas correspondem ao índio e as azuis ao nitrogênio [4].

2.2. A questão do band gap do InN

O *band gap* é uma das mais importantes características ópticas a ser estudada neste trabalho e que define a faixa de operação dos sensores propostos; ele ainda é alvo de muita controvérsia. Inicialmente, o valor observado foi entre 1,8 eV e 2 eV [35-45]. Recentemente, os valores obtidos para filmes depositados por MBE têm ficado entre 0,7 eV e 0,9 eV [46-49]. Neste estudo, buscou-se a deposição de filmes de InN com *band gap* inferior a 1,75, para fabricação de um sensor que opere na faixa do infravermelho.

Na Figura 3, a seguir, é possível visualizar os valores do *band gap* do nitreto de índio em função da concentração de portadores.



Figura 3: Energia de Band gap para filmes finos de InN em função da concentração de portadores [49].

Neste gráfico fica bem visível a dependência do *band gap* do InN em função da concentração de portadores, assim como a dependência em função do tipo de estrutura e a existência ou não de impurezas no filme fino.

Valores inferiores a 1 eV foram obtidos para filmes finos monocristalinos com uma concentração de portadores menor, enquanto valores maiores de *band gap* foram vistos para filmes monocristalinos com uma concentração de portadores maior.

Motlan reportou que a incorporação de oxigênio é uma das causas do alargamento do *band gap* por causar um distanciamento da banda de valência da banda de condução. Pode ser assumido que o oxigênio é responsável por uma alta concentração de defeitos devido à formação de oxi-nitreto de índio. Neste estudo, filmes finos de InNO com alto *band gap* (~3,4 eV) foram empregados para fabricação de sensores que operam na faixa do visível.

Outra causa para a variação do *band gap* é a temperatura [35]. No caso do InN é fato que o aumento de temperatura durante a análise aumenta o *band gap*. Na figura a seguir é possível verificar o comportamento do *band gap* obtido pela técnica de

fotoluminescência (PL) em função da variação de temperatura durante a medição (Figura 4).



Figura 4: a)Medidas do espectro de PL para diferentes temperaturas e b) Energia de pico e intensidade integrada (escala logarítmica) para o espectro de PL em função da temperatura [49]

É observado na Figura 4 que não existe uma variação significativa no *band gap* em função da temperatura da amostra durante a análise. Houve uma variação de mais ou menos 0,035 eV (~3%) entre uma temperatura de 11K e a temperatura ambiente [49].

Neste trabalho é muito importante se obter um *band gap* estreito (menor que 1,75 eV) para o InN, pois tal valor corresponderia a um filme que absorve na região do infravermelho, fator importante para a fabricação do sensor. Já para o InNO, é possível se obter valores maiores (~3,4 eV), pois o intuito da aplicação deste material é em um sensor que responda à faixa do visível.

2.3. Nitreto de índio tipo-p

Filmes finos de nitreto de índio são naturalmente tipo-n. Mas isto não impede que, durante o processo de seu crescimento, possa ocorrer uma modificação em suas propriedades elétricas com a incorporação de outros elementos e ter um decréscimo na densidade de portadores negativos ou, até mesmo, passar a possuir um caráter de semicondutores tipo-p.

As propriedades elétricas de um dispositivo dependem diretamente da natureza e configuração dos materiais componentes. Por exemplo, a junção entre materiais tipo-n (condutores de elétrons) e tipo-p (condutores de lacunas) formam um diodo enquanto que junções n-p-n ou p-n-p formam transistores. Com a capacidade de se produzir InN tanto tipo-p como tipo-n, abre-se um leque de possibilidades de se produzir dispositivos altamente eficazes como células solares, sensores extremamente sensíveis, diodos laser e LED's [50].

É comum se obter um nitreto de índio do tipo-n; mesmo nativo, o InN é do tipon. Mas se provou que fabricá-lo no tipo-p é difícil. Walukiewicz, em sua pesquisa, descobriu que a estrutura eletrônica peculiar do InN exige uma quantidade anormalmente grande de energia para se retirar os elétrons de sua banda de condução e abrir caminho para as lacunas. A razão para isso é que os cristais de nitreto de índio são repletos de defeitos, chegando a dezenas de bilhões por centímetro quadrado. Grandes quantidades de átomos nesses defeitos são incapazes de formar ligações, e como o nível de energia desses defeitos está situado exatamente no meio da banda de condução do InN (justamente o que torna o InN único) essas ligações incompletas não possuem capacidade de doar elétrons excedentes para a banda de condução [51].

A superfície do InN é por definição um semicondutor de tipo-n com baixa resistividade. Não é possível atravessá-la afinando-a ou removendo-a; a camada de tipo-n simplesmente se reconstrói assim que se cria uma nova superfície. No entanto, pode ser possível que o material apresente características de semicondutor tipo-p ao se incorporar outros elementos e até mesmo outras moléculas em sua estrutura. Atualmente, o elemento mais comum utilizado para este fim é o magnésio, que tem um elétron de valência a

menos do que o índio e aceita elétrons prontamente, deixando para trás lacunas positivamente carregadas [52].

Na literatura [53-55] é muito comum encontrar referências que demonstram que o hidrogênio atua como uma fonte de elétrons para os filmes finos de InN. Tal elemento funciona como um doador e acaba até mesmo influenciando a densidade de portadores. Mas tais estudos foram feitos para filmes depositados por MBE (molecular beam epitaxy) e MOVPE (*metal organic vapor phase epitaxy*) que são processos que acabam não utilizando plasma em seu ambiente de deposição.

No caso do *sputtering*, existe a possibilidade do mecanismo ser diferente na atuação do hidrogênio. Como este processo possibilita a deposição de filmes finos de InN em um ambiente de plasma, o hidrogênio acaba ficando ionizado e passa a ser H^{+,} então no próprio ambiente do plasma é formado o precursor hidreto de índio (InH). Esta molécula, ao ser incorporada ao filme, formando InH em uma matriz de InN, acaba proporcionando um aumento de lacunas no material quando faz ligação com a própria estrutura ("seqüestrando" um elétron do InN) durante o processo de deposição, tornando- o um semicondutor tipo-p.

O hidrogênio pode afetar as propriedades ópticas e elétricas quando incorporado ao material. Quando são formadas as ligações In-H, o oxigênio agregado ao filme fino de nitreto de índio durante o processo de deposição acaba sendo eliminado e as ligações de índio metálico também acabam sendo reduzidas. O par índio-hidrogênio apresenta-se com um caráter receptor, por isso, as amostras hidrogenadas são semicondutores tipo-p; na literatura encontram-se medidas de efeito Hall que demonstram que filmes hidrogenados têm um aumento da concentração de lacunas [56].

2.4. O oxi-nitreto de índio (InNO)

O óxido é um composto binário de oxigênio com outro elemento menos eletronegativo. Os óxidos dos elementos fortemente eletronegativos (não-metais), como regra, são óxidos ácidos. Exceções: CO, NO e N₂O. Os óxidos dos elementos fracamente eletronegativos (metais alcalinos e alcalino-terrosos) são óxidos básicos.

Óxidos condutores transparentes são a peça chave na fabricação de componentes fotovoltaicos e *displays*. Muitos estudos destes óxidos condutivos são focados na síntese e caracterização das estruturas e têm sido realizados ao longo dos últimos anos. Dentre estes materiais existe o óxido de índio, um semicondutor tipo-n com um *band gap* largo de 3,6 eV e que vem sendo vastamente empregado na área de microeletrônica. Devido ao vasto leque de aplicações, muitos pesquisadores trabalham com este material como filmes finos e nanoestruturas.

Recentemente foi obtido um novo óxido que combina oxigênio, nitrogênio e índio: o oxi-nitreto de índio. Os oxi-nitretos de índio são uma classe nova de material com propriedades ópticas, mecânicas e elétricas potencialmente interessantes para aplicações industriais. Numerosas propriedades do InNO, como por exemplo, índice de refração e intensidade do efeito fotoelétrico, variam de acordo com a proporção de oxigênio e nitrogênio contida no filme formado.

É visível a influência que existe ao se incorporar oxigênio no filme: o InN puro apresenta coloração marrom escura, é pouco transparente, com resistividade baixa (este valor se aproxima do valor de um condutor), é um semicondutor tipo-n com densidade de portadores alta da ordem de mais ou menos 10²¹ cm⁻³ e com efeito fotoelétrico menor do que o visto para oxi-nitretos de índio. O InNO é transparente, possui *band gap* bem mais amplo, em torno de 3,4 eV e mais próximo do óxido de índio, o que o torna um excelente candidato para ser empregado em sensores na região do ultravioleta (Tabela 1).

Filme fino	Band Gap	Densidade de	Mobilidade	Resistividade
	(eV)	portadores (1/cm ³)	(cm²/Vs)	(Ohm*cm)
InN	0,7-0,9	$\sim 1 \times 10^{20}$	~4	$\sim 1 \times 10^{-3}$
InNO*	3,4	$\sim 1 \times 10^{15}$	~17000	~0,2
InO	3,6 [57]	-	-	Isolante [58]

Tabela 1: Condições de deposição por sputtering

*filme com 20% de oxigênio no processo de deposição por sputtering

2.5. Processos de deposição dos filmes de InN e InNO

2.5.1. Deposição por IBAD

A deposição por IBAD é um método de revestimento que combina um método de deposição de filme fino como evaporação por feixe de elétrons com irradiação simultânea por feixe de íons energéticos extraídos de uma fonte de íons. Uma combinação de uma fonte de íons e um evaporador faz o método IBAD controlável, reproduzível e flexível, sendo os parâmetros de deposição o fluxo de íons, energia de íons, ângulo de incidência do feixe de íons e taxa de evaporação controlados separadamente.

O sistema IBAD, como é mostrado na Figura 5, consiste basicamente de: (1) Uma fonte de íons tipo Kaufman (*Ion Tech*) com diâmetro de feixe de 5 cm na saída, energia de íons de 50 a 1200 eV, corrente de feixe máxima de 200 mA (densidade de corrente máxima de 10 mA/cm² na saída da fonte de íons). Foram acopladas à fonte de íons duas linhas de gás para N₂ e Ar com dois controladores de fluxo de massa (1179A, *MKS*); (2) Um evaporador por feixe de elétrons (EB3, *Edwards*) com um porta amostra para quatro cadinhos de 4 cc cada, potência máxima de 3 kW (5 kV e 600 mA); (3) Uma câmara de vácuo de aço inoxidável com diâmetro de 60 cm e altura de 70 cm , em que estão instalados, além da fonte de íons e do evaporador por feixe de elétrons acima mencionados, dois sensores de pressão de gás (um pirani e um penning), um suporte de substrato sobre o qual pode ser fixado um substrato de 5,0 × 5,0 cm² de área máxima com

aquecedor de até 550°C e termopar tipo K, um monitor de deposição (XTC/2, *Leybold*) e um copo de Faraday feito de aço inoxidável com diâmetro de 2''. Durante a deposição, o substrato é exposto perpendicularmente ao feixe de íons. O sistema de vácuo consiste de uma bomba mecânica (taxa de bombeamento de 40 m³/h) em pré-vácuo e por uma criogênica (1500 l/s). A bomba mecânica utilizada para baixo vácuo é de deslocamento positivo do gás obtido através de movimento mecânico de um pistão e auxilia a bomba criogênica.



Figura 5: Esquema do sistema IBAD.

Nos processos por deposição de filmes finos de InN é utilizada uma energia de íon de 100 eV ou 70 eV. A taxa de evaporação do In é em torno de 0,3 Å/s, mas é possível ter-se uma taxa de alguns angstroms por segundo. Nos processos a temperatura do substrato, durante a deposição, pode ser fixada entre a temperatura ambiente e 550 °C. A pressão de trabalho usual é $6,7x10^{-2}$ Pa e a de fundo é $6,7x10^{-5}$ Pa [59-62].

2.5.2. Deposição por sputtering

O equipamento utilizado neste trabalho foi um *magnetron sputtering* inteiramente fabricado no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) no Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP.

No processo de *sputtering*, íons de um gás ou de uma mistura de gases (plasma), bombardeiam a superfície do alvo e fazem com que haja uma remoção de material. Este deixa a superfície do alvo e é lançado em direção ao substrato para que ocorra a formação do filme. É importante salientar que na técnica de *sputtering*, os átomos são retirados mecanicamente da superfície do alvo, sendo que normalmente, o alvo é resfriado evitando-se qualquer efeito térmico.

Quando ocorre a colisão do íon do gás do plasma com a superfície do alvo, pode ocorrer retroespalhamento desses íons na superfície do alvo e até mesmo a sua implantação no mesmo. A ocorrência de cada processo pode ser função da massa do íon, da superfície do alvo e principalmente da natureza do íon.

Muitos fatores influem na deposição do filme por *sputtering*. Dependendo da diferença de potencial que é aplicada no alvo, as partículas que sofrem tal processo de deposição possuem certa quantidade de energia (centenas de eV), e assim ao se chocarem com a superfície do substrato podem ficar na superfície, ou então penetrar algumas camadas atômicas. O choque dessas partículas no substrato proporciona a adesão do filme fino ao substrato, de modo que essa adesão, do filme ao substrato, é alta para filmes obtidos através dessa técnica.

A pressão do gás durante a deposição influi no crescimento do filme. Se a pressão do gás é alta ocorre uma redução da energia das partículas que saem do alvo. Como o livre caminho médio dessas partículas é menor, ocorrem sucessivas colisões da partícula antes de atingir o substrato. Se a pressão é baixa, as partículas colidirão com mais energia no substrato, pois terão maior livre caminho médio.

A temperatura do substrato influencia o tipo de estrutura presente no filme fino. Em altas temperaturas pode-se obter filmes com estruturas cristalinas bem definidas. Em
temperatura ambiente ou em baixas temperaturas, por exemplo, resfriando o substrato com nitrogênio líquido, é possível obter filmes amorfos [63].

Existem diversas configurações diferentes dos sistemas de *sputtering* podemos citar principalmente as seguintes: *Ion Beam, Diode Sputtering* e *Magnetron Sputtering* [64]. Neste trabalho, o potencial aplicado ao sistema foi do tipo RF (13,56 MHz).

Em sistemas de magnetron *sputtering*, os íons presentes no plasma são confinados ao redor do alvo através de configurações de campos magnético, proporcionando o aumento do número de colisões entre os íons e o alvo para uma dada pressão do gás. Além disso, com o confinamento dos íons é possível sustentar o plasma em pressões mais baixas do gás. A taxa de deposição dos átomos arrancados do alvo no substrato depende, entre outros fatores, da distância do alvo ao substrato e da pressão do gás de processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados quatro tipos de substrato: lâminas de silício, lâminas de vidro, lâminas de safira e filmes finos de GaN (nitreto de gálio) depositado sobre substrato de safira. Antes do início do processo os quatro tipos de substratos foram submetidos a etapas de limpeza para remoção de contaminações que possam comprometer os resultados do trabalho.

3.1. Limpeza de lâminas

Para a deposição dos filmes finos de InN e InNO, lâminas de sílicio, vidro, GaN e safira foram submetidas a processos de limpeza.

3.1.1. Lâminas de silício

Foram utilizadas lâminas de Si (100) de 7,5 cm de diâmetro, com 360 μ m de espessura, tipo-p (e tipo-n) e com resistividade entre 1 e 10 Ω .cm. Elas foram limpas seguindo o processo:

- a) Lavagem por 5 minutos em água deionizada (resistividade de 18 M Ω .cm).
- b) 4H₂SO₄+1H₂O₂ (10 minutos à 115 °C).
- c) Água D.I. lavagem (5 min.).
- d) 20 H₂O +HF (temperatura ambiente até a lâmina secar).

3.1.2. Lâminas de vidro

Receita de limpeza utilizada para limpeza de lâminas virgens de vidro (B270 da Schott) com 7,5 cm de diâmetro e 1 mm de espessura:

- a) Lavagem por 5 minutos em água deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm).
- b) $5H_2O_2 + 1NH_4OH + 4H_2O$ por 10 minutos à 80 °C.
- c) Água D.I. lavagem (5 min.).

3.1.3. Lâminas de safira e GaN sobre safira

Receita de limpeza utilizada para limpeza de lâminas virgens:

a) HNO₃ 10% em banho ultrassônico por 3 minutos.

- b) Lavagem por 5 minutos em água deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm).
- c) HF 10% em banho ultrassônico por 3 minutos.
- d) Lavagem por 5 minutos em água deionizada (resistividade de 18 MΩ.cm).

3.2. Processos de deposição dos filmes de InN por IBAD

3.2.1. Deposição por IBAD – Primeira etapa

Foram feitos diversos processos de deposição com pressão constante de 1,3 Pa, taxa de deposição de In de 0,3 \acute{A} /s e corrente de 0,3 A sobre quatro diferentes tipos de substrato para cada amostra. Os parâmetros utilizados são dados na Tabela 2 a seguir:

Temperatura	Temperatura Energia de		Proporção
de processo	íons	deposição	N: In
ambiente	70 eV	22 min.	1:1
300 °C	70 eV	19 min.	1:1
ambiente	100 eV	22 min.	1:1
ambiente	100 eV	22 min.	4:1
250 °C +	100 eV	20 min. +	1:1
400 °C		29 min.	
250 °C +	100 eV	22 min. +	1:1
400 °C		66 min.	
250 °C	100 eV	73 min.	1:1
ambiente	100 eV	52 min.	1:1

Tabela 2: Condições de deposição por IBAD

3.2.2. Deposição por IBAD – Segunda etapa

Baseados nos resultados dos processos anteriores, foram feitos 3 processos de deposição com pressão constante de 1,3 Pa, taxa de deposição de In 0,3 Á/s, energia de 100 eV e corrente 0,3 A sobre substrato de silício tipo-n e 3 diferentes temperaturas para cada amostra: temperatura ambiente, 150° C e 300° C.

3.2.3. Deposição por IBAD – Terceira etapa

Para confirmar os resultados anteriores, foram feitos 2 processos de deposição com pressão constante de 1,3 Pa, taxa de deposição de In 0,3 Á/s, energia de 100 eV e corrente 0,3 A sobre substrato de silício tipo-p. No primeiro processo foi obtido um filme fino de InO e no segundo foi obtido InN depositado à 250°C e proporção 1:1.

3.3. Processos de deposição dos filmes de InN por sputtering

Os filmes de InN também foram produzidos em um sistema de RF *magnetron sputtering* reativo, projetado e montado no Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica – USP (LSI-EPUSP). Um desenho esquemático do equipamento é apresentado na Figura 6. Para as deposições utilizamos um alvo de índio. O substrato é posicionado a 6 cm de altura em relação ao alvo. Com o sistema de vácuo composto de uma bomba turbo-molecular e uma bomba rotativa mecânica, obtém-se uma pressão de fundo (residual) de 0,5 Pa. A temperatura da amostra não é controlada, mas é medida por meio de um termopar tipo K e chega no máximo a 90 °C.



Figura 6: Sistema de magnetron *sputtering* reativo: (1) Campânula de aço inoxidável, (2) porta amostra, (3) alvo, (4) eletrodo, (5) válvula gaveta, (6) bomba turbo molecular, (7) sistema de RF composto de malha de acoplamento e gerador de RF.

3.3.1. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN pela técnica de *sputtering* – Estudo da influência da potência (Primeira etapa)

Nestes processos (Tabela 3) foi depositado InN sobre lâminas de silício tipo-p e sobre lâminas de vidro. Foi utilizado um alvo de In (pureza de 99.999 %) e N_2 (pureza de 99.995 %) como gás de processo, com vazão de 30 sccm. A pressão de processo foi mantida constante em 0,7 Pa.

Tabela 3	Tabela 3: Condições de deposição por <i>sputtering</i>						
Processo	Tempo (min)	Potência de					
		processo (W)					
1	180	25					
2	90	50					
3	60	100					
4	30	150					
5	30	200					
6	30	250					
7 (II)	60 (Si) e 120	50					
	(vidro)						

3.3.2. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN – Estudo da influência do ambiente gasoso (Segunda etapa)

Nestes processos foram depositados filmes finos de InN sobre lâminas de silício tipo-p. Foi utilizado um alvo de In e Ar, H_2 e N_2 como gases de processo, com vazão de 30 sccm. A pressão de processo foi mantida em 0,7 Pa. Nesta etapa, a potência de RF nos processos também foi mantida constante em 200 W (Tabela 4).

Processo	Tempo	Porcentagem	Porcentagem
	(min)	de Ar	de H ₂
8	30	80	0
9	30	60	0
10	30	40	0
11	30	20	0
12	30	0	0
13	30	0	5
14	30	0	10
15	30	0	20
16	40	32	20
17	30	36	10

Tabela 4: Condições de deposição por sputtering

3.3.3. Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes de InN – Estudo da influência da potência e do hidrogênio (Terceira etapa)

Foram depositados filmes de InN sobre lâminas de silício tipo-p, silício tipo-n e vidro. Foi utilizado um alvo de In e como gases de processo N_2 e H_2 , com vazão total de 30 sccm. A pressão de processo foi mantida em 0,7 Pa (Tabela 5).

Processo	Substrato	Tempo (min)	Potência (W)	Porcentagem H ₂
20	Silício p	60	200	0
21	Silício p	60	250	0
22	Silício p	60	300	0
23	Vidro	33	200	0
24	Vidro	23	250	0
25	Vidro	15	300	0
26	Vidro	30	200	2
27	Vidro	30	250	2
28	Vidro	30	300	2
29	Silício p	60	200	2
30	Silício p	60	250	2
31	Silício p	32	300	2
32	Vidro	30	200	4
33	Vidro	30	250	4
34	Vidro	30	300	4
35	Silício p	60	200	4
36	Silício p	60	250	4
37	Silício p	60	300	4
38	Silício p	60	200	8
39	Silício p	45	250	8
40	Silício p	26	300	8
41	Vidro	30	200	8
42	Vidro	30	250	8
43	Vidro	14	300	8
44	Vidro	30	200	4
45	Vidro	30	300	4
46	Silício p II	64	200	4
47	Vidro	30	250	4
48	Silício n	60	200	8
49	Silício n	60	200	2
50	Silício n	60	200	4

Tabela 5: Condições de deposição por sputtering

3.3.4. Parâmetros utilizados para a deposição de InN – Estudo da influência do tempo de deposição, pressão de processo e composição gasosa (Quarta etapa)

Foram depositados filmes de InN sobre lâminas de silício tipo-p e vidro. Foi utilizado um alvo de In e N_2 e H_2 como gases de processo, com vazão de 30 sccm. A potência RF de processo foi mantida em 200 W (Tabela 6).

Processo	Substrato	Tempo	Pressão	Porcentagem
		(min)	(Pa)	H_2
50	Silício p	60	0,7	0
51	Vidro	60	0,7	0
52	Silício p	60	0,7	0
53	Silício p	30	0,7	0
54	Silício p	30	0,7	0
55	Silício p	30	0,7	0
56	Silício p	15	0,7	0
57	Silício p	15	0,7	0
58	Vidro	15	0,7	0
59	Silício p	60	0,7	0
60	SiO ₂	60	0,7	4
61	Silício p	60	0,7	4
62	Vidro	60	0,7	4
63	Silício p	60	0,7	4
64	SiO ₂	30	0,7	4
65	Silício p	8	0,7	4
66	Vidro	8	0,7	4
67	Silício p	30	0,7	4
68	Vidro	30	0,7	4
69	Silício p	15	1,1	4
70	Silício p	17	1,1	4
71	Vidro	17	1,1	4
72	Silício p	50	1,1	4
73	Silício p	23	1,1	2
74	Silício p	30	1,1	2
75	SiO ₂	16	1,1	2
76	Silício p	16	1,1	2
77	Vidro	15	1,1	2
78	Silício p	30	1,1	2
79	Silício p	30	1,1	2
80	Vidro	60	1,1	10
81	Silício p	60	1,1	10
82	Vidro	60	1,1	10
83	Silício p	56	1,1	10
84	SiO ₂	30	1,1	10
85	Silício p	30	1,1	10
86	Vidro	15	1,1	10
87	Silício p	30	1,1	10
88	Silício p	15	1,1	10
89	Vidro	15	1,1	10
90	Silício p	60	1,1	0

Tabela 6: Condições de deposição por sputtering

3.3.5. Parâmetros utilizados para a deposição de InNO – amostras depositadas com diferentes concentrações de O₂

Foram feitas deposições de filme fino de oxi-nitreto de índio com diferentes concentrações de oxigênio (0%, 10%, 20%, 50%, 80% e 85%). O intuito deste estudo foi verificar se existe uma melhora nas características do material com relação ao InN. A potência de processo foi mantida em 250 W, a pressão de processo foi 0,7 Pa e o substrato foi colocado a 6 cm do alvo.

3.4. Medição de degrau por perfilometria

Para medir o degrau das amostras de filme fino, foi utilizado um perfilômetro mecânico da Sloan, modelo DEKTAK 3030, pertencente ao LSI-EPUSP, para medição após uma etapa de deposição. Durante o processo de deposição dos filmes, manteve-se uma faixa estreita do substrato coberta para que o degrau pudesse ser formado. Além do perfilometro, existem outros equipamentos capazes de realizar a medida de espessura de um filme, como microscópios ópticos, microscópios eletrônicos e perfilometros ópticos [66-68]. No entanto, cada um destes equipamentos apresenta suas vantagens, desvantagens e limitações.

3.5. Elipsometria

Foi utilizado o elipsometro da *Rudolph Research* modelo *AUTO-EL-NIR3*, pertencente ao LSI-EPUSP, para medir o índice de refração dos filmes finos de InN.

A elipsometria é um método óptico não destrutivo que permite medir o índice de refração (n) e o coeficiente de extinção de um substrato e também a espessura (d) de

filmes finos transparentes sobre um substrato altamente absorvente, cujos valores de n e coeficiente de extinção sejam conhecidos.

O equipamento do laboratório possui como fonte uma lâmpada halógena com filtros interferênciais (405, 632 e 830 nm), que passa através de um polarizador circular (para obter um feixe de polarização circular e de intensidade máxima) [65].

3.6. Medida de espectroscopia UV/Visível

Para o cálculo do *band gap* dos filmes finos, foram feitas análises por espectroscopia óptica. Foram obtidos espectros de reflectância e transmitância através de um equipamento pertencente ao Instituto de Física da USP (LACIFID - Laboratório de cristais iônicos filmes finos e datação).

Foram obtidos espectros de transmitância (T%) em função de comprimento de onda (intervalo 200 – 3300 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN. A transmitância foi convertida em $(\alpha E)^{1/2}$ e o comprimento de onda em energia para possibilitar o cálculo do *band gap*.

Também foram obtidos espectros de Refletância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 250 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN depositado sobre substrato de silício tipo-n com diferentes temperaturas. O *band gap* foi obtido pelo método de Tauc através do espectro de reflectância em função de energia para amostras depositadas sobre substrato de silício (tipo-n). Para os gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva obtida, até o eixo de energia e o eixo y de reflectância foi convertido através da seguinte equação (1):

$$(\alpha E)^{1/2} = \{E Ln[(R_{max}-R_{min})/(R-R_{min})]\}^{1/2}$$
(1)

O ponto onde a reta cruza o eixo de energia resultou no valor do band gap.

3.7. Medidas por Difração Raios X

Por volta de 1912, Max von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. As primeiras experiências foram realizadas por dois alunos de Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping. A difração ocorre quando o espaçamento entre as fendas (ou obstáculos) for da ordem de alguns comprimentos de onda da luz incidente. No caso dos raios X, este espaçamento é de l à 0,1 nm. No início do século 20, era absolutamente impossível a fabricação de uma rede de difração nanométrica. Foi a genialidade de Laue que conduziu à difração de raios X, usando material cristalino como rede de difração tridimensional.

Neste estudo, foram utilizados equipamentos pertencentes ao Instituto de Física da USP e à FATEC para estudo da estrutura dos filmes depositados.

Foram feitas análises dos filmes finos de InN depositados por IBAD e *sputtering* e também dos filmes de InNO. Foi possível, através dos picos obtidos nos difratogramas, observar se os filmes eram cristalinos ou amorfos e verificar qual tipo de cristal foi formado.

3.8. Análise por FTIR

A espectroscopia no infravermelho é um poderoso método físico para análises de materiais. Esta técnica tem sido utilizada aproximadamente há quarenta anos, mas somente nas duas ultimas décadas tornou-se viável a fabricação de espectrômetros de infravermelho operando com interferômetros, os chamados FTIR [69,70]. É um método não destrutivo que possibilita a obtenção de informações com relação à estrutura do material.

As medidas para observação das ligações dos filmes foram realizadas no LACIFID. Foi possível verificar a presença do pico característico do InN para as

amostras e também observar o pico referente ao InH, o que confirma a incorporação do hidrogênio ao filme das amostras depositadas com este elemento.

3.9. Análise por RBS

Para o estudo de estequiometria e composição dos filmes finos, foi utilizado um equipamento pertencente ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP. O método de análise RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (IBA - Ion Beam Analysis). Esses métodos têm em comum a utilização de feixes de íons (H⁺, He⁺, He²⁺...) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV e dezenas de nA de corrente, sendo usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral.

No método de RBS, um feixe colimado de íons de He⁺ monoenergéticos é acelerado. Uma pequena fração dos íons incidentes ao material é retroespalhada. A energia dos íons retroespalhados é medida por um detector.

3.10. Método de 4 Pontas

O método de quatro pontas foi originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (globo terrestre) e é conhecida dentre os geofísicos como método de Wenner. Entretanto, L. B. Valdes em 1954 adotou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em *wafers* de materiais semicondutores e, por esse motivo, é conhecida até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente semicondutores. O método da sonda quatro pontas é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras (existe também a disposição quadrada). A Figura 7 ilustra o arranjo experimental para a sonda quatro pontas. Neste trabalho foi feita a medida de resistividade de folha (Ω/\Box) utilizando um equipamento pertencente ao LSI-EPUSP.



Figura 7: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

3.11. Medidas por Efeito Hall

O efeito Hall refere-se à diferença de potencial (potencial de Hall) nos lados opostos de uma fina folha de material condutor ou semicondutor na forma de uma 'barra Hall' (ou um elemento de Van der Pauw) através da qual uma corrente elétrica flui, criada por um campo magnético aplicado perpendicularmente ao elemento Hall. A razão da tensão média pela intensidade de corrente é conhecida como resistência Hall, e é característica do material no elemento. O físico americano Edwin Herbert Hall descobriu esse efeito em 1879 [71].

Esta técnica possibilita obter os valores de densidade de carga, resistividade, resistência de folha e mobilidade, além do tipo de portador que está sendo medido (tipo-n ou tipo-p). As medidas deste trabalho foram realizadas no instituto de Física da USP com um equipamento da MMR technologies (Hall Van de Pauw Controller H50).

3.12. Evaporação de alumínio

3.12.1. Medidas IxV

Para a fabricação dos contatos para as medidas elétricas foi depositado alumínio por evaporação térmica (Figura 8) no verso das amostras (espessura de 500 nm) produzidas por IBAD (deposição com diferentes temperaturas) na segunda etapa e de todas amostras produzidas por *sputtering* sobre silício (tipo-n e tipo-p) produzidas na terceira etapa (deposição com diferentes concentrações de hidrogênio e diferentes potências), na quarta etapa (deposição com diferentes concentrações de hidrogênio e diferentes tempos de processo) e nas amostras de InNO. Foi utilizada uma evaporadora pertencente ao LSI-EPUSP. Após a evaporação do verso das lâminas foi feita a evaporação na frente das amostras utilizando uma máscara com pequenos orifícios circulares, gerando assim, pequenos pontos metálicos de alumínio (espessura de 300 nm) sobre o substrato que formaram o contato dos capacitores. A estrutura final obtida é apresentada na Figura 9.



Figura 8: Evaporadora utilizada para a deposição dos contatos metálicos.

As medidas IxV foram realizadas através de um picoamperimetro HP 4140A no LSI-EPUSP.



Figura 9: Esquema da estrutura utilizada na medição dos parâmetros elétricos dos filmes de InN.

3.12.2. Sensores

Para a fabricação dos sensores, foi depositado alumínio por evaporação térmica no verso de todas amostras produzidas por *sputtering* sobre silício (tipo-n e tipo-p) produzidas na terceira etapa (deposição com diferentes concentrações de hidrogênio e diferentes potências), das amostras produzidas na quarta etapa (deposição com diferentes concentrações de hidrogênio e diferentes tempos de processo) e nas amostras de InNO.

Após a evaporação do verso das lâminas foi feita a evaporação na frente das amostras utilizando uma máscara com pequenos orifícios circulares ou uma máscara com eletrodos interdigitais (100 nm de espaçamento entre um digito e outro), gerando assim, estruturas metálicas de alumínio sobre o substrato que formaram o contato dos sensores. Os pequenos pontos circulares geraram os fotocondutores ôhmicos e fotodiodos Schottky e os eletrodos interdigitais geraram o fotodiodo metal-semicondutor-metal (detector MSM). Os sensores foram analisados no LSI-EPUSP através de um picoamperimetro HP 4140A. Foram medidas as correntes de claro e escuro e resposta à luz de uma lâmpada halógena.

3.12.2.1. Fotodiodo MSM

Um detector MSM é um dispositivo fotodetector que contém dois contatos Schottky em série, isto é, dois elétrodos metálicos em um material semicondutor, em contraste à uma junção p-n como em um fotodiodo. A luz absorvida no semicondutor gera os portadores elétricos (elétrons e lacunas), que são coletados pelo campo elétrico associado com uma tensão aplicada aos elétrodos e assim podem contribuir para a geração de uma fotocorrente (Figura 10). Tais dispositivos são potencialmente mais rápidos do que fotodiodos: podem ter uma faixa de frequência de até centenas de gigahertz [104].



Figura 10: Funcionamento do detector MSM

Estes detectores se popularizaram devido a vantagens fundamentais como: estrutura simplificada, facilidade de fabricação e integração e baixa capacitância por unidade de área [105]. Na maioria das vezes, o MSM é construído utilizando um padrão planar de contato interdigital, conforme a Figura 11 [104]. Nesta trabalho, foram fabricados fotodiodos com distância entre os contatos de 100 nm.



Figura 11: Desenho esquemático da estrutura do fotodiodo MSM

3.12.2.2. Fotocondutor

Os detectores fotoelétricos podem ser divididos em três classes: os fotocondutores, os fotovoltaicos e os fotoemissores. Os detectores fotocondutores e os fotovoltaicos são diretamente baseados em semicondutores, e neles os fótons são absorvidos pelo material semicondutor, produzindo pares elétron-lacuna, que são

separados por um campo elétrico. Esses detectores (Figura 12) utilizam o efeito fotoelétrico (interno), onde a energia dos fótons é alta o suficiente para levar os elétrons para a banda de condução do material semicondutor.



Figura 12: Esquema de operação de um fotocondutor

O fotocondutor é essencialmente um resistor sensível à radiação, composto de dois contatos ôhmicos [105]. O esquema de operação de um fotocondutor pode ser visto na Figura 12. Um fóton de energia hv, maior que o *gap* de energia da banda é absorvido para produzir um par elétron-lacuna, alterando consequentemente a condutividade elétrica do semicondutor. Quase sempre, a mudança na condutividade é medida por meio de eletrodos fixados no semicondutor. Para um material com baixa resistência, o fotocondutor é normalmente operado em um circuito de corrente constante. Exemplos são os fotocondutores compostos por junções de GaAs, GaN e AlGaN [106].

3.12.2.3. Fotodiodo Schottky

Existem dois tipos de junção metal-semicondutor: ôhmica e retificadora; o primeiro é o tipo de contato desejado quando um terminal é soldado ao semicondutor; por outro lado o

contato retificador resulta em um diodo metal-semicondutor (chamado barreira Schottky).

Comparado com o fotocondutor e o fotodetector MSM, o fotodiodo Schottky possui muitas vantagens: alta eficiência quântica, alta velocidade de resposta, baixa corrente de escuro e alto contraste no UV/visível [105]. Os diodos Schottky na forma mais simples consistem em uma camada de metal em contato com o semicondutor. A estrutura esquemática é mostrada na Figura 13.



Figura 13: Desenho esquemático da estrutura do fotodiodo Schottky

3.13. Análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Existem diversas técnicas para observação de detalhes ampliados de superfícies, como, por exemplo, com lentes, usando um microscópio óptico, inventado no século XVIII. Neste último século, foram desenvolvidos métodos de visualização baseados em feixes de íons ou de elétrons.

Um microscópio eletrônico de varredura (*Scanning Electron Microscope*), apenas capaz de trabalhar em vácuo, pode resolver escalas nanométricas (1 nm = 10^{-9} m) mas, em geral, com efeitos destrutivos para a amostra. Além disso, um MEV não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade.

Neste trabalho foi utilizado um equipamento pertencente ao LSI-EPUSP para análise da superfície dos filmes finos de InN e InNO depositados. Também foi possível realizar a medição do tamanho dos grãos formados.

4. RESULTADOS E ANÁLISES

4.1. Filmes finos de InN produzidos por deposição por IBAD

Neste tópico são apresentados os resultados das etapas de deposição de filmes finos de InN por IBAD.

Na primeira etapa foram feitas deposições de InN pela técnica de IBAD com diferentes temperaturas, energias e sobre diferentes substratos com a finalidade de se obter as melhores características elétricas e estruturais para os filmes.

Com base nos resultados da primeira etapa, foram escolhidos os melhores parâmetros de deposição para a obtenção de filmes na segunda etapa. Apenas a temperatura de deposição teve variação nesta segunda etapa.

4.1.1. Difração de Raio-X

4.1.1.1. Amostras depositadas na primeira etapa com diferentes parâmetros de processo

Nesta etapa foram analisados os difratogramas de Raio-X das amostras de filme fino de InN depositadas à temperatura ambiente sobre substratos de safira, GaN e silício (Figura 14 a Figura 16).



Figura 14: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de safira à temperatura ambiente com energia de 70 eV



Figura 15: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de GaN à temperatura ambiente com energia de 70 eV



Figura 16: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de silício à temperatura ambiente com energia de 70 eV

Os difratogramas de Raio-X obtidos para as amostras confirmam que os filmes produzidos para os diferentes substratos possuem estrutura amorfa. Só é possível à visualização de picos para a estrutura dos substratos. Portando, as amostras produzidas à temperatura ambiente pelo método IBAD não apresentam estrutura cristalina definida.

Também foram analisados os difratogramas de Raio-X das amostras de filme fino de InN depositados à 300°C sobre substratos de safira, GaN e silício (Figura 17 a Figura 19).



Figura 17: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de silício à 300°C com energia de 70 eV



Figura 18: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de GaN à 300°C com energia de 70 eV



Figura 19: Difratograma de Raio-X para amostra depositada sobre substrato de Safira à 300°C com energia de 70 eV

Estas amostras apresentaram difratogramas com outros picos além do gerado pelos substratos. É observado o pico de InN (0002), o que indica a cristalinidade dos filmes. Porém o filme produzido por deposição através de IBAD não é livre de imperfeições: nas amostras é possível perceber a presença de índio metálico devido ao pico intenso observado (na posição $2\theta = 33^{\circ}$). O pico de nitreto de índio para os diferentes substratos ocorre na mesma posição $2\theta = 31^{\circ}$, o que significa que houve a formação de InN com estrutura hexagonal. Na Tabela 7 são apresentados os picos observados para os diferentes substratos.

Tabela 7: Picos observados nos difratogramas de Raios-X.

Substrato	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6	Pico 7
Silício	Si(111)	InN(0002)	In(101)	In(002)	In (110)	-	-
GaN	InN(0002)	GaN(100)	In(101)	GaN(002)	Ga ₂ O ₃ (400)	GaN(101)	Al ₂ O ₃ (110)
Safira	InN(0002)	In(101)	Saf.(006)	-	-	-	-

A presença de filme fino de InN cristalino é um forte indício de que ao se depositar o filme pelo método de IBAD com uma temperatura mais elevada (no caso, 300 °C), os átomos de In e N tendem a se organizar de forma cristalina, que no caso deste material, é a estrutura hexagonal (fase termodinâmica estável).

4.1.1.2. Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

Os difratogramas da análise de Raio-X das amostras depositadas sobre silício tipo-n à temperatura ambiente, à 150°C e à 300°C são apresentados nas Figura 20 a Figura 22.



Figura 20: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura ambiente



Figura 21: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura de 150°C



Figura 22: Difratograma de Raio-X para amostra de InN depositada à temperatura de 300°C

Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre a cristalização dos filmes finos surgindo picos referentes ao indio cristalino, somente na amostra depositada à temperatura de 300°C aparece um pico intenso e estreito na posição de 31° referente ao nitreto de índio na forma de wurtizita (002).

Todas as amostras apresentam pico na região de 33°, que corresponde ao In metálico. As amostras depositadas com temperaturas maiores apresentam duas outras estruturações do In metálico, o In (002) e In (110).

4.1.2. Análise do Band Gap óptico

4.1.2.1. *Band Gap* obtido por transmitância das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes parâmetros de processo

Foi obtido o espectro de transmitância (T%) em função de comprimento de onda (intervalo 200 – 3300 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN depositados sobre vidro. A transmitância foi convertida em $(\alpha E)^{1/2}$ e o comprimento de onda em energia para possibilitar o cálculo do *band gap* (Figura 23) através do método de Tauc.



Figura 23: Exemplo de *Band gap* obtido para amostra depositada por IBAD sobre substrato de safira, à temperatura ambiente e com energia de 70 eV

O *band gap* foi obtido a partir da Figura 23. Para o cálculo, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva, até o eixo de energia. O ponto onde a reta cruza foi convertido em energia que resultou no valor do *band gap* (Tabela 8) [72,73].

	Amostra	•	Substrato	Estrutura	Band
Temperatura	Temperatura Energia Proporção				Gap (eV)
de processo	deposição	N: In			
ambiente	70 eV	1:1	safira	amorfo	1,15
300 °C	70 eV	1:1	safira	cristalino	1,26
250°C+400°C	100 eV	1:1	safira	cristalino	1,17
250 °C	100 eV	1:1	safira	cristalino	0,97
ambiente	70 eV	1:1	vidro	amorfo	1,26
ambiente	100 eV	1:1	vidro	amorfo	1,30
300 °C	70 eV	1:1	vidro	cristalino	1,81
300 °C	70 eV	1:1	vidro	cristalino	1,51
ambiente	70 eV	1:1	GaN	amorfo	0,84
250°C+400°C	100 eV	1:1	GaN	cristalino	0,82

Tabela 8: Band gap das amostras depositadas por IBAD.

Ao longo dos últimos anos têm ocorrido divergências quanto à questão do valor do *band gap* do InN; os valores na literatura variam entre 0,6 e 2 eV. Atualmente os valores entre 0,7 e 0,9 eV são os mais aceitos para as amostras depositadas por MBE.

Band gaps entre 1,9 e 2 eV são teoricamente mais aceitos por estarem de acordo com a regra de common-cation (Figura 24) [74]. No entanto, é preciso se levar em consideração que tais valores se referem a condições ideais.



Figura 24: Quebra da regra de common-cation para o InN [74]

Vários fatores como tipo de substrato, contaminantes, defeitos e condições do processo podem influenciar no valor do *band gap*. Muitos autores apontam que o In metálico presente no filme fino de InN pode aproximar o *band gap* dos valores mais recentes 0,7 eV - 0,9 eV [75].

4.1.2.2. *Band Gap* obtido por Reflectância das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

Foi obtido o espectro de Refletância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 250 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN depositado sobre substrato de silício tipo-n com diferentes temperaturas (Figura 25).



Figura 25: Espectro de reflectância para as amostras de InN depositadas à diferentes temperaturas

O *band gap* (Figura 26) foi obtido pelo método de Tauc [91] através do espectro de reflectância em função de energia para amostras depositadas sobre substrato de silício (tipo-n). Para os gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva obtida, até o eixo de energia e o eixo y de reflectância foi convertido através da seguinte equação (1):

$$(\alpha E)^{1/2} = \{E Ln[(R_{max}-R_{min})/(R-R_{min})]\}^{1/2}$$
(1)

O ponto onde a reta cruza o eixo de energia resultou no valor do band gap [91].



Figura 26: Exemplo de obtenção de band gap para amostra depositada à temperatura ambiente

Na Figura 26 é mostrado um exemplo de como se obtém o *band gap* para a amostra depositada à temperatura ambiente (Tabela 9).

Amostra - Temperatura de deposição	Band Gap
ambiente	1,50 eV
300°C	1,22 eV

Tabela 9: Band Gap obtido

No caso de filmes finos de InN depositados à temperatura ambiente e a 300°C, fica evidente que quanto maior a temperatura, menor *band gap*. Isto acontece pelo fato de que a cristalinidade da estrutura interfere no *band gap* do material. Filmes amorfos (no caso, o InN depositado à temperatura ambiente) apresentam um *band gap* maior.

4.1.3. Análises por Perfilometria e Elipsometria

4.1.3.1. Amostras depositadas na primeira etapa com diferentes parâmetros de processo

A taxa de deposição foi calculada indiretamente em função da espessura do filme fino (Tabela 10) e são menores para as amostras depositadas à temperatura ambiente.

Amostra (sobre Silício)			Elipso	ometria	Perfilometria			
Temp. de processo	Energia deposição	Proporção N: In	Índice de Refração	Espessura (nm)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min.)		
ambiente	70 eV	1:1	2,09	50,20	48,60	2,2		
300 °C	70 eV	1:1	1,90	81,00	110,70	5,8		
ambiente	100 eV	1:1	2,07	46,20	67,40	3,1		
ambiente	100 eV	4:1	2,06	38,60	52,30	2,4		
250°C+400°C	100 eV	1:1	2,49	189,00	194,60	4,1		
250°C+400°C	100 eV	1:1	2,47	400,60	388,50	4,4		
250 °C	100 eV	1:1	2,19	310,00	302,10	4,1		

Tabela 10. Medidas de Elipsometria e Perfilometria

4.1.3.2. Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

Através da medida por perfilometria, pôde-se obter a espessura das amostras de filme fino de InN depositadas por IBAD (Tabela 11).

Tabela 11: Resultados de perfilometria						
Amostra – Temperatura de deposição	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)				
ambiente	152,40	3,31				
150°C	87,10	1,69				
300°C	194,60	4,14				

Na Tabela 11 é mostrado que a maior taxa de deposição ocorre para a amostra cristalina (obtida em 300°C).

4.1.4. FTIR

Foram feitas análises de espectroscopia no infravermelho com a finalidade de se caracterizar as ligações estabelecidas nos filmes finos de InN.

4.1.4.1. Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

Foram obtidos espectros pela técnica FTIR das amostras depositadas à temperatura ambiente, 150°C e 300°C (Figura 27).



Figura 27: Análise FTIR da amostra de InN depositada à temperatura ambiente

Na Figura 27 são mostradas as ligações químicas existentes no filme depositado à temperatura ambiente.

Pode ser observado que o espectro de transmitância para o filme depositado à temperatura ambiente apresenta 3 picos nas regiões 684 cm⁻¹, 898 cm⁻¹ e 1107 cm⁻¹ onde as 2 primeiras corresponde às ligações In-N e a última se refere à ligação In=N.

Para o filme depositado a 300°C também foram observados 3 picos em 682 cm⁻¹, 1111 cm⁻¹ e 1189 cm⁻¹ onde o primeiro é uma ligação In-N e os últimos ligações In=N [78].

4.1.5. Medidas elétricas: Efeito Hall e 4 pontas

4.1.5.1. Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

Foram feitas medidas através de dois métodos com a finalidade de se obter uma comparação (Tabela 12) entre as resistências de folha obtidas.

Amostra-		4 pontas					
Temp. de deposição	Resistividade (mΩ.cm)	Mobilidade (cm²/V.s)	Densidade (1/cm ³)	Resistência de Folha	Тіро	Resistência de Folha	Tipo
				(Ω/sqr)		(Ω/sqr)	
ambiente	2,87	89,93	$2,25 \times 10^{19}$	164,91	Ν	161,70	Ν
150°C	-	-	-	-	-	33,20	Ν
300°C	1,77	1164,00	$3,03 \times 10^{18}$	93,95	Ν	97,80	Ν

Tabela 12: Comparação dos valores obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Como esperado, todas as amostras de filme fino de InN produzidas por IBAD apresentaram características de semicondutores tipo-n. É perceptível que existem diferenças entre a amostra de estrutura amorfa depositada a temperatura ambiente e a amostra cristalina depositada a 300°C: a mobilidade é bem maior na amostra cristalina, mas a densidade de portadores e resistência de folha são menores.
4.1.6. Medida elétrica IxV

Foi feita uma análise de corrente em função de tensão, com o objetivo de se verificar o comportamento da corrente elétrica no filme ao se aplicar tensões que variaram entre –4 V e 4 V.

4.1.6.1. Amostras depositadas na segunda etapa com diferentes temperaturas

O efeito fotoelétrico também foi estudado ao se analisar se haveria mudança na corrente elétrica com a incidência de luz emitida por uma lâmpada halógena (Figura 28 e Figura 29).



Figura 28: Curva IxV obtida para filme fino de InN depositado à temperatura ambiente sobre silício



Figura 29: Curva IxV obtida para filme fino de InN depositado à 300°C sobre silício

Pode ser observado que a curva da amostra de InN depositado à temperatura ambiente é simétrica quando comparada à curva do InN depositado a 300°C.

Em ambas as figuras é possível verificar que não existe efeito fotoelétrico para nenhuma das amostras quando existe incidência de luz. Pode ser suposto que a contaminação com índio metálico é excessivamente alta, o que impediria que o efeito fotoelétrico pudesse acontecer, pois o filme apresenta resistividade muito baixa (resultado visto na medida por efeito hall).

4.2. Filmes finos de InN produzidos por deposição por sputtering

Neste tópico são apresentados os resultados das 4 etapas de deposição por *sputtering* realizadas. Na primeira etapa foi feito um estudo inicial onde priorizou-se o estudo de materiais depositados pelo processo de *sputtering* com diferentes potências (25, 50, 100, 150 e 200W). Neste estágio, somente um parâmetro de processo de deposição foi alterado com a finalidade de se verificar qual amostra de filme fino de InN apresentaria melhores características elétricas e ópticas.

Com base nos resultados da primeira etapa, todas as amostras da segunda etapa foram depositadas com potência de 200W. Nesta etapa, procurou-se estudar amostras depositadas com diferentes concentrações de gases (nitrogênio, hidrogênio e argônio) e foram obtidos resultados significativos nas medidas elétricas dos filmes depositados com hidrogênio, mas o resultado ainda não foi satisfatório. Portanto, na terceira etapa, priorizou-se a deposição de apenas InN com diversas concentrações de H₂ e diferentes potências de processo com a finalidade de se otimizar as características elétricas, como o efeito fotoelétrico.

A quarta etapa se fez necessária para a confirmação dos resultados da etapa anterior.

4.2.1. Análise pela técnica de Perfilometria

Através do perfilômetro, foi possível realizar a medição da espessura do filme fino de nitreto de índio depositado sobre diversas amostras com diferentes potências.

4.2.1.1. Análises das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes potências de processo

Após o cálculo da espessura (Tabela 13), foi possível obter indiretamente a taxa de deposição.

Amostra		Espessura	Taxa de deposição	
Potência	Substrato	(nm)	(nm/min)	
25	Sílicio p	91,3	0,51	
50	Silício p	137,8	1,53	
100	Silício p	239,0	3,98	
150	Silício p	282,4	9,41	
200	Silício p	306,1	10,20	
250	Silício p	98,0	3,27	
25	Vidro	67,0	0,38	
50	Vidro	241,0	2,66	
100	Vidro	189,5	-	
150	Vidro	159,0	5,30	
200	Vidro	126,9	4,23	
250	Vidro	301,8	10,06	

Tabela 13: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering

Na figura 30 é mostrado o comportamento da taxa de deposição em função da potência para filmes finos depositados sobre silício.



Figura 30: Gráfico de taxa de deposição em função de potência de processo para amostras depositadas por *sputtering* sobre silício.

Filmes depositados sobre substrato de silício apresentam taxa de deposição que cresce de acordo com o aumento da potência. Existe uma exceção claramente visível para a potência mais alta de 250 W onde a taxa de deposição decresce abruptamente.

Também foram feitas análises para amostras depositadas sobre vidro (Figura 31). No gráfico a seguir é mostrado o comportamento da taxa de deposição em função da potência para filmes finos depositados sobre vidro.



Figura 31: Gráfico de taxa de deposição em função de potência de processo para amostras depositadas por *sputtering* sobre vidro.

O comportamento da curva de taxa de deposição em função da potência para filmes finos de InN depositados sobre substrato de vidro aparenta ter uma tendência mais linear do que o apresentado para as amostras depositadas sobre silício.

4.2.1.2. Análises das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar, N₂ e H₂

Amostra/ Composição		Espessura	Taxa de deposição	
Concentração N ₂	Concentração Ar	(1111)	(1111/11111)	
20%	80%	339,70	11,30	
40%	60%	243,30	8,10	
60%	40%	150,20	5,00	
80%	20%	160,35	5,30	
100%	0%	197,10	6,60	

Tabela 14: Resultados obtidos por perfilometria

Após a medida da espessura (Tabela 14), foi possível obter indiretamente a taxa de deposição. Na Figura 32 é mostrado o comportamento da taxa de deposição em função da potência para filmes finos depositados sobre silício para as amostras com diferentes concentrações de nitrogênio e argônio.



Figura 32: Taxa de deposição em função de concentração de nitrogênio para amostras depositadas com $$\rm Ar+N_2$$

Amostra/	Espessura	Taxa de
Composição		deposição
N ₂ 100%	197,1 nm	6,6 nm/min
$N_2 95\% + H_2 5\%$	329,9 nm	11,0 nm/min
$N_2 \ 90\% \ + \ H_2 \ 10\%$	267,8 nm	8,9 nm/min
$N_2 \ 80\% \ + \ H_2 \ 20\%$	50,4 nm	1,7 nm/min

Tabela 15: Resultados obtidos por perfilometria

Uma alta quantidade de hidrogênio reduz drasticamente a taxa de deposição (Figura 33 e Tabela 15), como pode ser visto para a amostra depositada com 80% de nitrogênio e 20% de hidrogênio, cujo valor de material depositado por minuto é de 1,7 nm.



Figura 33: Taxa de deposição em função de concentração de nitrogênio para amostras depositadas com $\rm H_2+N_2$

Na Tabela 16 são mostrados os resultados para as amostras depositadas com hidrogênio, nitrogênio e argônio.

Amostra/	Espessura	Taxa de deposição
Composição	(nm)	(nm/min.)
$H_2 \ 20\% + N_2$	298,90	7,50
48%+Ar 32%		
$H_2 \ 10\% + N_2$	242,75	8,02
54%+Ar 36%	,	
N ₂ 100%	197,10	6,60

Tabela 16: Resultados obtidos por perfilometria

4.2.1.3. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Amos	Espessura	
Concentração H ₂	Potência (W)	(nm)
0%	200 (silício p)	938
0%	250 (silício p)	980,45
0%	300 (silício p)	1005,5
0%	200 (vidro)	526,5
0%	250 (vidro)	417,9
0%	300 (vidro)	437,15

Tabela 17: Resultados obtidos pela técnica de perfilometria

Tabela 18: Resultados obtidos pela técnica de perfilometria

Amos	Espessura	
Concentração H ₂	Potência (W)	(nm)
2%	200 (silício p)	690,7
2%	250 (silício p)	937
2%	300 (silício p)	583,25
2%	200 (vidro)	476,15
2%	250 (vidro)	666
2%	300 (vidro)	731

	1	
Amos	Espessura	
Concentração H ₂	Potência (W)	(nm)
4%	200 (silício p)	688,1
4%	250 (silício p)	1009,15
4%	300 (silício p)	1430,5
4%	200 (vidro)	436
4%	250 (vidro)	593,5
4%	300 (vidro)	753
4%	200 (silício p II)	871,25
4%	200 (vidro II)	454,5
4%	250 (vidro II)	636
4%	300 (vidro II)	777

Tabela 19: Resultados obtidos pela técnica de perfilometria

Amos	Espessura	
Concentração H ₂	Potência (W)	(nm)
8%	200 (silício p)	877,2
8%	250 (silício p)	825,75
8%	300 (silício p)	663,5
8%	200 (vidro)	494,65
8%	250 (vidro)	465,05
8%	300 (vidro)	439

Tabela 20: Resultados obtidos pela técnica de perfilometria

Tabela 21: Resultados obtidos pela técnica de perfilometria

Amost	Espessura	
Concentração H ₂	(nm)	
2%	200 (silício n)	814,45
4%	200 (silício n)	845
8%	200 (silício n)	891,3

Nas Tabela 17 a Tabela 21 são mostrados os resultados obtidos por perfilometria para espessura dos filmes finos de InN depositados com hidrogênio.

A	Amostra	Taxa de		Amostra	Taxa de		Amostra	Taxa de
Conc.	Potência (W)	deposição	Conc.	Potência (W)	deposição	Conc.	Potência (W)	deposição
H_2		(nm/min)	H_2		(nm/min)	H_2		(nm/min)
0%	200 (silício p)	15,63	2%	300 (vidro)	25,1	8%	200 (silício p)	14,62
0%	250 (silício p)	16,34	4%	200 (silício p)	14,62	8%	250 (silício p)	18,35
0%	300 (silício p)	16,76	4%	250 (silício p)	18,35	8%	300 (silício p)	25,52
0%	200 (vidro)	15,95	4%	300 (silício p)	25,52	8%	200 (vidro)	16,48
0%	250 (vidro)	18,17	4%	200 (vidro)	14,53	8%	250 (vidro)	15,5
0%	300 (vidro)	29,14	4%	250 (vidro)	19,78	8%	300 (vidro)	31,35
2%	200 (silício p)	11,51	4%	300 (vidro)	25,1	2%	200 (silício n)	13,57
2%	250 (silício p)	15,61	4%	200 (silício p II)	13,61	4%	200 (silício n)	14,08
2%	300 (silício p)	18,22	4%	200 (vidro II)	15,15	8%	200 (silício n)	14,86
2%	200 (vidro)	14,53	4%	250 (vidro II)	21,2			
2%	250 (vidro)	19,78	4%	300 (vidro II)	25,9			

Tabela 22: Taxa de deposição calculada para todas as amostras

Os valores de taxa de deposição (Tabela 22) se mostraram similares tanto nos filmes produzidos sobre Si tipo-p quanto para filmes produzidos sobre Si tipo-n. Mas as maiores taxas de deposição ocorrem para as amostras sobre vidro.



Figura 34: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras depositadas sobre Si tipo-p



Figura 35: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras depositadas sobre vidro



Figura 36: Taxa de deposição em função da potência de processo para amostras depositadas sobre Si tipo-n

Nas Figura 34 a Figura 36 referentes a taxa de deposição é mostrado que os maiores valores para este parâmetro ocorrem quando existe maior potência e maior concentração de hidrogênio. Quanto maior a concentração de hidrogênio, maior a espessura do filme.

4.2.1.4. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempos de deposição

Através do perfilômetro, foi possível realizar a medição da espessura do degrau dos filmes finos de nitreto de índio depositados com diferentes tempos de processo e concentrações de hidrogênio (Tabela 23 – Tabela 26).

Am	Espessura	
Concentração H ₂	(nm)	
0%	15 (silício p)	278,1
0%	30 (silício p)	115,4
0%	60 (silício p)	105,3
0%	15 (vidro)	278,1
0%	30 (vidro)	115,4
0%	60 (vidro)	105,3
0%	60 (SiO ₂)	105,3

Tabela 23: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering para 0% de H₂

Tabela 24: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering para 2% de H₂

An	Espessura	
Concentração H ₂	(nm)	
2%	15 (silício p)	201
2%	16 (silício p)	214,4
2%	23 (silício p)	308,2
2%	30 (silício p)	393,4
2%	16 (vidro)	214,4
2%	30 (vidro)	393,4
2%	30 (SiO ₂)	393,4

Tabela 25: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering para 4% de H₂

Am	Espessura	
Concentração H ₂	Tempo (minutos)	(nm)
4%	8 (silício p)	228,4
4%	15 (silício p)	349,5
4%	17 (silício p)	396,7
4%	30 (silício p)	862
4%	50 (silício p)	1280
4%	60 (silício p)	1536
4%	8 (vidro)	228,4
4%	17 (vidro)	396,7
4%	30 (vidro)	862
4%	60 (vidro)	1536
4%	60 (SiO ₂)	1536

An	Espessura	
Concentração H ₂	Tempo (minutos)	(nm)
10%	15 (silício p)	345,4
10%	30 (silício p)	645
10%	60 (silício p)	751,4
10%	15 (vidro)	345,4
10%	30 (vidro)	645
10%	60 (vidro)	751,4
10%	56 (SiO ₂)	700

Tabela 26: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering para 10% de H₂

Após o cálculo da espessura, foi possível obter indiretamente a taxa de deposição (Tabela 27).

A	Amostra	Taxa de		Amostra	Taxa de		Amostra	Taxa de
Conc.	Tempo	deposição	Conc.	Tempo	deposição	Conc.	Tempo	deposição
H_2	(minutos)	(nm/min)	H_2	(minutos)	(nm/min)	H_2	(minutos)	(nm/min)
0%	60	1,8	4%	30	28,7	2%	30	13,4
0%	60	1,8	4%	8	28,6	2%	30	13,4
0%	60	1,8	4%	8	28,6	10%	60	12,5
0%	30	3,9	4%	30	28,7	10%	60	12,5
0%	30	3,9	4%	30	28,7	10%	60	12,5
0%	30	3,9	4%	15	23,3	10%	56	12,5
0%	15	18,5	4%	17	23,3	10%	30	21,5
0%	15	18,5	4%	17	23,3	10%	30	21,5
0%	15	18,5	4%	50	25,6	10%	15	23
0%	60	1,8	2%	23	13,4	10%	30	21,5
4%	60	25,6	2%	30	13,4	10%	15	23
4%	60	25,6	2%	16	13,4	10%	15	23
4%	60	25,6	2%	16	13,4			
4%	60	25.6	2%	15	13,4			

Tabela 27: Valores calculados de taxa de deposição da quarta etapa

4.2.2. Cálculo do Band Gap através de análises por UV/Visível

4.2.2.1. Obtenção do *Band Gap* através de análise de Transmitância das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes potências de processo

Foi obtido espectro de transmitância (T%) em função de comprimento de onda (intervalo 200 – 3300 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme de InN depositado sobre substrato de vidro com diferentes potências (Figura 37).



Figura 37: Espectro de transmitância em função de comprimento de onda para as diferentes amostras.

Os filmes depositados com potências menores apresentaram uma transmitância maior, conseqüência de sua maior transparência devido a uma menor espessura de filme depositado. Todas as amostras (Figura 37) apresentaram transmitância na região do visível e infravermelho próximo e se comportaram como filtro na região do infravermelho. O comportamento de filtro é mais proeminente na amostra de nitreto de índio depositada com uma potência de 250 W.

Os dados apresentados na Tabela 28 confirmam o comportamento de filtro da amostra com filmes depositados com potência de 250 W sobre vidro, uma vez que o pico mais baixo visto foi para esta amostra.

Amostra		Faixa de corte	Transmitância	
Potência (W)	Substrato	(T%=1%) (nm)	máxima (%)	
25	vidro	289	74,8	
50	vidro	297	58,7	
100	vidro	385	62,7	
150	vidro	324	70,4	
200	vidro	341	56,4	
250	vidro	526	42,6	
50 (II)	vidro	284	80,4	

Tabela 28: Resultados obtidos através de espectroscopia

O *band gap* foi obtido através do espectro de coeficiente de absorção em função de energia para amostras sobre substrato de vidro. Para os gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva, até o eixo de energia (Figura 38). O ponto onde a reta cruza o eixo de energia resultou no valor do *band gap* [72,73].



Figura 38: Gráfico com cálculo de band gap para a amostra depositada com potência de 150 W

No gráfico (Figura 38) observa-se a curva obtida para a amostra de filme fino de InN depositado com potência de 150 W pela técnica de *sputtering*. Este gráfico foi escolhido pois nele são exemplificados os baixos valores de *band gap* (Tabela 29) para nitreto de índio obtidos atualmente (entre 0,6 e 1,4 eV), o que na prática, significa que sistemas simples de ligas contendo índio e nitrogênio poderiam transformar a radiação do espectro solar - do infravermelho ao ultravioleta - para a corrente elétrica.

Tabela 29: <i>Band gap</i> obtido para as amostras					
Amostra		Band Gap			
Potência (W)	Substrato				
25	vidro	1,30 eV			
50	vidro	1,36 eV			
100	vidro	1,33 eV			
150	vidro	1,26 eV			
200	vidro	1,24 eV			
250	vidro	1,20 eV			

4.2.2.2. Obtenção do Band Gap através de análise de Reflectância das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar, N₂ e H₂

Foi obtido o espectro de Reflectância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 250 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN depositado sobre substrato de silício tipo-p com diferentes concentrações de gases (Figura 39).



Figura 39: Espectro de reflectância obtido para as amostras depositadas com diferentes concentrações de nitrogênio e hidrogênio sobre substrato de Si tipo-p

Na Figura 39, é possível verificar o comportamento das curvas de reflectância das amostras depositadas com diferentes concentrações de hidrogênio.

O *band gap* foi obtido através do espectro de reflectância em função de energia para amostras depositadas sobre substrato de silício (tipo-n e tipo-p). Para os gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva obtida, até o eixo de energia (Figura 40). O ponto onde a reta cruza o eixo de energia resultou no valor do *band gap* [91].



Figura 40: Exemplo de obtenção de band gap para amostra de InN puro

	Amostra					
Concentração	Concentração	Concentração				
N_2	\mathbf{H}_{2}	Ar				
20%	0%	80%	1,32 eV			
40%	0%	60%	1,42 eV			
60%	0%	40%	1,15 eV			
80%	0%	20%	1,23 eV			
100%	0%	0%	1,20 eV			
95%	5%	0%	1,46 eV			
90%	10%	0%	1,46 eV			
80%	20%	0%	1,09 eV			
54%	10%	36%	1,60 eV			

Tabela 30: Band gap obtido para as amostras

De forma geral, é possível observar que o hidrogênio aumenta o valor do *band gap*. Mas ao se analisar os valores da Tabela 30 para as amostras depositadas com argônio e nitrogênio, verifica-se que as amostras com maior porcentagem de Ar no processo de deposição tem maior valor de *band gap*. Provavelmente a diminuição de nitrogênio durante o processo de deposição cause também o aumento no *band gap*.

4.2.2.3. Obtenção do *Band Gap* através de análise de Reflectância das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Foi obtido espectro de reflectância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 250 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InN depositado sobre substrato de silício com diferentes concentrações de gás hidrogênio e diferentes potências (Figura 41).



Figura 41: Exemplo de espectro de reflectância para as amostras depositadas sobre substrato de Si tipon

Foi feito um cálculo do *band gap* de cada amostra a partir dos espectros de reflectância obtidos. Na Figura 42 é mostrado um exemplo de como se obter o *Band Gap*.



Figura 42: Exemplo de obtenção de *band gap* para amostra de InN depositado com 4% de hidrogênio e 200W de potência de processo sobre silício p

Am	ostra	Band	Amostra		Band
Concentração	Potência (W)	Gap	Concentração	Potência (W)	Gap
\mathbf{H}_2		(eV)	\mathbf{H}_2		(eV)
0%	200 (silício p)	1,69	4%	300 (silício p)	2,31
0%	250 (silício p)	1,34	8%	200 (silício p)	2,33
0%	300 (silício p)	1,31	8%	250 (silício p)	2,00
2%	200 (silício p)	1,49	8%	300 (silício p)	2,20
2%	250 (silício p)	2,29	2%	200 (silício n)	1,46
2%	300 (silício p)	1,59	4%	200 (silício n)	2,00
4%	200 (silício p)	2,34	8%	200 (silício n)	2,25
4%	250 (silício p)	2,00			

Labela 31: Band gap obtido para as amostr

Na Tabela 31 é possível verificar através dos resultados que o aumento da concentração de hidrogênio causa um aumento no valor do *Band Gap*.

4.2.2.4. Obtenção do Band Gap através de análise de Reflectância das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempos de deposição

Através das medidas de reflectância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 200 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de InN depositado sobre substrato de silício tipo-p com diferentes porcentagens de hidrogênio e tempos de processo foi possível se calcular o Band Gap (Figura 43).



Figura 43: Exemplo de obtenção de band gap para amostra de InN depositado com 0% de hidrogênio e 30 minutos de tempo de processo

Am	Band	
Concentração Tempo		Gap
\mathbf{H}_{2}	(minutos)	(eV)
0%	30 (silício p)	1,52
0%	15 (silício p)	1,54
2%	23 (silício p)	1,71
2%	16 (silício p)	1,77
2%	30 (silício p)	1,76
4%	15 (silício p)	1,85
4%	50 (silício p)	1,86
10%	60 (silício p)	2,07

Amostro	Dand
Tabela 32: Band gap obtido para a	s amostras



Figura 44: Band gap em função da porcentagem de hidrogênio

Na Tabela 32 é possível verificar através dos resultados que o aumento da concentração de hidrogênio causa um aumento no valor do *Band Gap* (Figura 44).

4.2.2.5. Discussão

De forma geral, é possível observar que o hidrogênio aumenta o valor do *band gap*. Mas ao se analisar mais cuidadosamente os valores para as amostras depositadas com argônio e nitrogênio, verifica-se que as amostras com maior porcentagem do argônio tem maior valor de *band gap*. Provavelmente, a incorporação de outros elementos (como o argônio e o hidrogênio no caso) nos filmes finos de InN causa também o aumento no *band gap*.

- 4.2.3. Análises por FTIR de amostras sobre substrato de silício
- 4.2.3.1. Análises das amostras depositadas na primeira etapa com diferentes potências de processo



Figura 45: Análise FTIR das amostras com destaque para os principais picos

Nos gráficos (Figura 45) são apresentados os espectros de absorção obtidos por análise FTIR para as amostras de filme fino de InN depositado sobre substrato de silício. Os picos apresentados para todas as amostras apresentam aproximadamente o mesmo valor de banda. Isto pode ser confirmado a partir da tabela 33:

Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3
Potência	Substrato			
25W	Silício p	$431,42 \text{ cm}^{-1}$	-	1106,05 cm ⁻¹
50W	Silício p	$468,29 \text{ cm}^{-1}$	$610,84 \text{ cm}^{-1}$	$1105,06 \text{ cm}^{-1}$
100W	Silício p	$467,06 \text{ cm}^{-1}$	$608,86 \text{ cm}^{-1}$	1112,98 cm ⁻¹
150W	Silício p	468,29 cm ⁻¹	$611,58 \text{ cm}^{-1}$	1112,98 cm ⁻¹
200W	Silício p	$467,06 \text{ cm}^{-1}$	$607,62 \text{ cm}^{-1}$	1111,99 cm ⁻¹
250W	Silício p	$468,29 \text{ cm}^{-1}$	-	1106,05 cm ⁻¹

Tabela 33: Posições dos principais picos vistos no gráfico FTIR

É observada a existência de um pico proeminente (In-N) na região ente 467-468,3 cm⁻¹ que ocorre para todas as amostras, com exceção da depositada com uma potência de 25 W.

O segundo pico (que ocorre em uma região entre 607 e 612 cm⁻¹) ocorrido para as amostras de InN depositadas à potências de 50W, 100 W, 150 W e 200 W se refere à ligação In-O, o que significa que houve contaminação, mesmo que mínima, por oxigênio durante o processo [76,77].

Existe também um terceiro pico pouco intenso para todas as amostras, que apresenta valores entre 1106 e 1113 cm⁻¹, que corresponde a uma ligação iônica dupla de In=N em um modo de vibração simétrico "*stretching*" [76].

4.2.3.2. Análises das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar, N₂ e H₂

Com a finalidade de se estudar as ligações estruturais existentes no material, foram obtidos espectros pela técnica de absorbância FTIR (Figura 46). Os dados obtidos foram comparados com a literatura.



Figura 46: Análise FTIR da amostra de InN com N_2 + Ar

Para as amostras depositadas com uma combinação de gases argônio e nitrogênio (Figura 46), verifica-se que nos espectros existe o surgimento de uma banda referente ao Índio metálico (~680 cm⁻¹).

Para o filme fino de InN puro (amostra 100% N_2), a figura apresenta um espectro com 2 picos, onde o primeiro (473 cm⁻¹) corresponde à uma ligação simples de In-N e o segundo (681 cm⁻¹) à uma contaminação com índio metálico.



Figura 47: Análise FTIR da amostra de InN com 95% de N $_2$ e 5% de H $_2$

No espectro pertencente ao filme fino depositado com 5% de hidrogênio (Figura 47), verifica-se a presença de apenas um pico na posição de 467 cm⁻¹. Não existe contaminação com índio metálico.

O filme com 10% de hidrogênio também não possui evidências de índio metálico. Isso indica que a adição de hidrogênio suprime a formação de tal contaminante.

Já o InN depositado com 20% de hidrogênio não apresenta pico algum, demonstrando que um acréscimo muito grande de tal gás à estrutura do filme acaba eliminando as ligações.

4.2.3.3. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Com a finalidade de se estudar as ligações estruturais existentes no material, foram obtidos espectros pela técnica de absorbância FTIR (Figura 48 a Figura 51).



Figura 48: Análise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 0% de H₂



Figura 49: Análise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 2% de H₂



Figura 50: Análise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 4% de H2



Figura 51: Análise FTIR da amostra de InN depositada sobre Si com 8% de H₂

Amostra	Pico	1	Pico 2		Pico 3		Pico 4	
	Posição	Inten.	Posição	Inten.	Posição	Inten.	Posição	Inten.
0% H2 200W	469 cm^{-1}	4,88	670 cm^{-1}	0,8	-	-	-	-
2% H2 200W	478 cm^{-1}	4,1	672 cm^{-1}	0,57	1156 cm^{-1}	0,51	1657 cm^{-1}	1,06
4% H2 200W	469 cm^{-1}	3,65	-	-	1165 cm ⁻¹	0,66	1645 cm ⁻¹	1,01
8% H2 200W	469 cm^{-1}	3,47	-	-	1154 cm^{-1}	1,08	1663 cm^{-1}	1,24

Tabela 34: Valores para os principais picos vistos no gráfico FTIR

Nas Figura 48 a Figura 51 observa-se que houve a formação de ligações In-N (~478 cm⁻¹) em todas as amostras analisadas, indicando que houve a formação de filme fino de nitreto de índio (Tabela 34). Para as amostras depositadas com hidrogênio, existe um pico mais largo que corresponde à ligação In-H (~1650 cm⁻¹), o que indica que houve a formação da ligação de hidreto de índio e que o hidrogênio foi incorporado ao filme. Isso justifica a formação de ligações duplas de In=N (~1150 cm⁻¹). A presença de índio metálico (~672 cm⁻¹), é observada em todas amostras de InN puro e também na amostra de InN depositada com 200W e 2% de hidrogênio. Os resultados são apresentados nas Tabela 35 a Tabela 38.

Amostra		Pico 1	Pico 2
Concentração H ₂	Potência		
0%	200W	469 cm^{-1}	670 cm^{-1}
0%	250W	-	-
0%	300W	466 cm^{-1}	674 cm^{-1}

Tabela 35: Valores para os principais picos vistos no espectro FTIR para amostras com 0% de H2

Tabela 36: Valores para os principais picos vistos no espectro FTIR para amostras com 2% de H₂

Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
Concentração H ₂	Potência				
2%	200W	478 cm^{-1}	672 cm^{-1}	1156 cm^{-1}	1657 cm^{-1}
2%	250W	478 cm^{-1}	669 cm^{-1}	1142 cm^{-1}	1648 cm^{-1}
2%	300W	473 cm^{-1}	-	1165 cm^{-1}	1655 cm^{-1}

Tabela_37: Valores para os principais picos vistos no espectro FTIR para amostras com 4% de H2

Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3
Concentração H ₂	Potência			
4%	200W	469 cm^{-1}	1165 cm^{-1}	1645 cm^{-1}
4%	250W	475 cm^{-1}	-	-
4%	300W	467 cm^{-1}	1160 cm^{-1}	1670 cm^{-1}

Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3
Concentração H ₂	Potência			
8%	200W	466 cm^{-1}	1154 cm^{-1}	1663 cm^{-1}
8%	250W	-	-	-
8%	300W	464 cm^{-1}	1164 cm^{-1}	1666 cm ⁻¹

Tabela 38: Valores para os principais picos vistos no espectro FTIR para amostras com 8% de H₂

4.2.3.4. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes tempos de processo e concentrações de gás H₂

Foi feita análise FTIR das amostras da quarta etapa para confirmar os resultados obtidos na etapa anterior (Figura 52 a Figura 55).



Figura 52: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 0% de H_2



Figura 53: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 2% de H_2



Figura 54: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 4% de H_2



Figura 55: Análise FTIR da amostra de InN depositadas sobre Si com 10% de H₂

Assim como na terceira etapa, estes filmes finos de nitreto de índio, depositados com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de processo, apresentaram o pico característico deste semicondutor que ocorre em ~470 cm⁻¹. Os filmes que tiveram acréscimo de hidrogênio em seu processo apresentaram dois picos (em ~1150 cm⁻¹ e ~1650 cm⁻¹) que indicam a incorporação do elemento na estrutura. O InN puro e com pouca porcentagem de hidrogênio também apresenta um pico que indica presença de índio metálico (~670 cm⁻¹).

4.2.3.5. Discussão

Em algumas referências [102,103], é comum encontrar resultados demonstrando que o hidrogênio atua como uma fonte de elétrons para os filmes depositados por processos sem o uso do plasma. Van de Walle e sua equipe [102] deduziram uma influência diferente do hidrogênio no InN em relação aos demais nitretos; ele atua inicialmente como uma impureza intersticial. Na maioria dos semicondutores, como o GaN e o AlN, o hidrogênio intersticial é anfótero: ele age como doador em materiais tipop e como aceitador em materiais tipo-n. Entretanto, o hidrogênio intersticial atua exclusivamente como doador no InN e pode causar uma quebra na ligação de In-N. Em seu trabalho, Van de Walle mostra que, além do hidrogênio intersticial, o nitrogênio pode ser substituído por este elemento. O hidrogênio substitucional é estável e atua como duplo doador no InN [102,103].

No caso da deposição por *sputtering*, o mecanismo é diferente. Ao se introduzir hidrogênio como gás no processo de deposição, os átomos do elemento acabam sendo incorporados ao filme fino de nitreto de índio, formando ligações In-H, as quais podem ser observadas através da análise FTIR (terceira etapa e quarta etapa, Figura 48 a Figura 55). Isto promove um aumento das lacunas do material e o torna um semicondutor tipop, cuja confirmação pode ser obtida através das medidas por efeito Hall e 4 pontas.

4.2.4. Análises por Raman

4.2.4.1. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de deposição

Nestas análises foi utilizado um laser de He-Cd com comprimento de onda de 325 nm (Figura 56).



Figura 56: Análise Raman

Através dos espectros obtidos pela análise Raman, foi possível comprovar que as amostras são de filmes finos de InN. Todas elas apresentaram 2 picos que comprovam a presença deste material: um pico que corresponde ao modo de phonon E_2 (alta frequência) na posição ~488 cm⁻¹ e A₁ (LO) na posição ~590 cm⁻¹ (Tabela 39) [97].

Phonon mode	Número de onda
A ₁ - LO	586 cm^{-1}
A ₁ - TO	447 cm^{-1}
E ₁ - LO	593 cm ⁻¹
E ₁ - TO	476 cm^{-1}
E_2 (low)	87 cm ⁻¹
E ₂ (high)	488 cm ⁻¹

Tabela 39: Valores da literatura de picos para o InN obtidos por análise Raman [97]

Todas elas também apresentaram um pico em ~2300 cm⁻¹ que corresponde a ligação N-N (do ar).

4.2.5.1. Amostras de silício produzidas por *sputtering* na primeira etapa com diferentes potências

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício com diferentes valores de potência foram analisadas através da técnica de difração de Raio-X. Exemplos de resultados obtidos são apresentados na Figura 57.



Figura 57: Exemplo de difratograma de Raio-X para amostras de InN depositadas com potências de 50, 100 e 250 W

Os valores dos ângulos dos picos de difração observados nos gráficos podem ser visualizados na Tabela 40 a seguir.
Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3
Potência	Substrato			
25 W	Silício p	30,73 °	33,07 °	-
50 W	Silício p	30,78 °	33,07 °	64,31 °
100 W	Silício p	31,21 °	33,06 °	65,19 °
150 W	Silício p	31,29 °	32,97 °	65,14 °
200 W	Silício p	31,21 °	32,97 °	65,29 °
250 W	Silício p	31,13 °	32,98 °	64,79 °

Tabela 40: Valores encontrados para cada pico observado no difratograma de XRD

Na análise de Difração de Raio-X, é possível verificar que os picos de difração com valores em torno de 31 ° e 65 ° (pico 1 e pico 3) se referem à estrutura tipo hexagonal ou wurtzita do InN. O pico cujo valor é 31 ° se refere ao InN (0002) e o pico 65 ° se refere ao InN (0004). Na amostra que foi depositada com uma potência de 25 W, pode ser notado que o pico 1 apresenta uma largura maior do que as demais amostras, indicando que o filme tem maior tendência a ter uma estrutura mais amorfa. Este pico é muito mais complexo do que aparenta: foi possível verificar-se na literatura que através de um estudo mais minucioso, através de XRD, de uma faixa entre 30° e 36° e com maiores contagens para cada ponto que o pico 1 pode ser composto de vários outros picos pertencentes não só ao InN, mas também ao In metálico e In_2O_3 [90].

Já o pico 2, com um valor em torno de $2\theta = 33^{\circ}$ é responsável pela contaminação do filme fino por In (101) metálico. Todas as amostras produzidas pelo processo de *sputtering* apresentaram In metálico, mas em comparação com as amostras produzidas por IBAD, tal pico (também conhecido como "pico anômalo") para o In (101) é bem menos intenso [79-88], indicando que a contaminação é muito menor na deposição por *sputtering*.

4.2.5.2. Amostras produzidas por *sputtering* na segunda etapa com diferentes concentrações de gases N₂, H₂ e Ar

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p com diferentes concentrações de gases (nitrogênio, hidrogênio

e argônio) foram analisadas através da técnica de difração de Raio-X. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas adiante (Figura 58 e Figura 59).



Figura 58: Difratograma de Raio-X para amostras de InN depositadas com gases Ar e N2

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3
20% N ₂	28,83°		32,93°
40% N ₂	-	30,90°	32,92°
60% N ₂	-	30,79°	32,52°
80% N ₂	-	30,95°	32,88°
N ₂ puro	29,15°	31,34°	33,12°

Tabela 41: Valores encontrados para os picos observados nos espectros

Na Figura 58, pode-se observar no máximo 3 picos para as amostras e cujos valores se encontram na Tabela 41. O pico 1 na região de 29° está associado ao plano $(10\underline{1}0)$ do InN. Foi possível verificar a existência de um pico de difração com valor em torno de 31 ° (pico 2) e este se refere à estrutura tipo hexagonal ou wurtzita do InN. O pico localizado em ~31 ° se refere ao InN (0002). Todas amostras apresentam um pico na região de 33° (pico 3), que corresponde ao In metálico.



Figura 59: Difratograma de Raio-X para amostras de InN depositadas com gases H2 e N2

Amostra	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
100% N ₂	29,15°	31,34°	33,12°	-	-	-
95% N_{2+} 5% H_2	28,71°	30,67°	-	-	-	-
90% N _{2 +} 10% H ₂	-	31,59°	-	-	-	-
$80\% N_{2+} 20\% H_2$	-	31,76°	-	35,73°	39,26°	45,64°

Tabela 42: Valores encontrados para os picos observados nos espectros

As amostras depositadas com hidrogênio (Figura 59) não possuem o pico 3, referente à região de 33° no difratograma, indicando que a deposição com H₂ impede a formação de índio metálico. O pico 4 se refere à forma cúbica de InN (002) e está somente presente no filme depositado com 20% de hidrogênio como pode ser observado na Tabela 42. O pico 5 e o pico 6 se referem respectivamente às formas (222) e (400) do hidróxido de índio.

4.2.5.3. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p e tipo-n com diferentes concentrações de hidrogênio foram analisadas através da técnica de difração de Raio-X. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas abaixo (Figura 60 a Figura 63).



Figura 60: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 0% de H₂

Amostra		Pico 1	Pico 2	Pico 3
Concentração H ₂	Potência (W)			
0%	200 (silício p)	27,65°	30,74°	32,44°
0%	250 (silício p)	27,81°	30,85°	32,98°
0%	300 (silício p)	27,96°	31,00°	32,98°

Tabela 43: Valores encontrados para os picos observados nos espectros



Figura 61: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 2% de H_2

Amost	Pico I	Pico 2	
Concentração H ₂	Potência (W)		
2%	200 (silício p)	28,14°	30,71°
2%	250 (silício p)	27,76°	30,81°
2%	300 (silício p)	27,76°	30,81°
2%	200 (silício n)	27,52°	30,62°

Tabela 44: Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas



Figura 62: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 4% de H_2

Amost	Pico 1	Pico 2	Pico 3	
Concentração H ₂	Potência (W)			
4%	200 (silício p)	27,76°	30,85°	32,94°
4%	250 (silício p)	27,72°	30,76°	-
4%	300 (silício p)	27,72°	30,85°	-
4%	200 (silício n)	27,67°	30,76°	-

Tabela 45: Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas



Figura 63: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com 8% de H₂

Amost	Pico 1	Pico 2	
Concentração H ₂	Potência (W)		
8%	200 (silício p)	30,90°	-
8%	250 (silício p)	30,90°	-
8%	300 (silício p)	30,74°	32,96°
8%	200 (silício n)	31,04°	-

Tabela 46: Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas

Nas Figura 60 a Figura 63, pode-se observar no máximo 3 picos para as amostras e cujos valores se encontram nas Tabela 43 a Tabela 46. O pico 1 na região de 28° está associado ao plano (1010) do InN. Foi possível verificar a existência de um pico de difração principal com valor em torno de 31 ° (pico 2) e este se refere à estrutura tipo hexagonal ou wurtzita do InN e se refere ao InN (0002). Todas amostras com 0% de hidrogênio apresentaram um pico na região de 33° (pico 3), que corresponde ao In metálico. Este pico também foi observado em uma amostra depositada com 4% de hidrogênio e outra depositada com 8%. A presença de índio metálico influencia a intensidade do efeito fotoelétrico.

O objetivo da deposição com o gás hidrogênio é eliminar o oxigênio da estrutura do filme fino e também impedir a formação de ligações metálicas de In.

4.2.5.4. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Com o intuito de se comprovar os resultados obtidos na terceira etapa, as amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* com diferentes concentrações de hidrogênio e potência de 200 W foram analisadas através da técnica de difração de Raio-X. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas abaixo (Figura 64).



Figura 64: Análise Raio-X das amostras de InN depositadas com H₂

Amost	Pico 1	Pico 2	Pico 3	
Concentração H ₂	Potência (W)			
0%	200 (silício p)	27,67°	30,56°	32,67°
2%	200 (silício p)	27,60°	30,65°	-
4%	200 (silício p)	27,65°	30,77°	-
10%	200 (silício p)	-	30,15°	-

Tabela 47: Valores encontrados para os picos observados nos difratogramas

Na Figura 64, pode-se observar no máximo 3 picos para as amostras e cujos valores se encontram na Tabela 47. O pico 1 na região de 28° está associado ao plano (10<u>1</u>0) do InN. Foi possível verificar a existência de um pico de difração principal com valor em torno de 31 ° (pico 2) e este se refere à estrutura tipo hexagonal ou wurtzita do InN e se refere ao InN (0002). A amostra com 0% de hidrogênio apresentou um pico na região de 33° (pico 3), que corresponde ao In metálico.

4.2.6. Análise RBS das amostras produzidas na quarta etapa com diferentes concentrações de H₂ e tempos de processo

A análise de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) permite qualificar um material quanto à sua composição química e proporção dos elementos presentes. Foram obtidos resultados para as amostras depositadas na quarta etapa (Figura 65 e Tabela 48).



Figura 65: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de InN depositado com a) 0% de gás hidrogênio e 15 minutos no processo, b) 2% de gás hidrogênio e 16 minutos no processo e c) 4% de gás hidrogênio e 15 minutos no processo

	<u> </u>		<u> </u>		
	Amostra	resultados	O (%)	N (%)	In (%)
% H ₂	Tempo processo				
0	15 min.	simulados	36	40	24
2	16 min.	simulados	-	65	35
4	15 min.	simulados	-	55	45

Tabela 48: Resultados medidos e simulados por RBS para a proporção de elementos presentes nos filmes de InN depositados com diferentes concentrações de hidrogênio

Para as amostras de filme fino de InN depositadas com diferentes concentrações de gás H_2 e diferentes tempos de processo, não foi possível detectar o elemento

hidrogênio, pois ele é um elemento muito leve. O melhor método para observar a presença deste elemento de fato é o FTIR que detecta a presença de hidreto de índio.

Esta análise confirmou que as amostras depositadas com hidrogênio não contêm oxigênio, portanto o objetivo da adição deste gás foi atingido.

4.2.7. Medida de Efeito Hall

4.2.7.1. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Filmes de InN depositados sobre vidro apresentaram resultados de efeito Hall semelhantes aos resultados das amostras depositadas sobre Si (Tabela 49 a Tabela 53).

Amo	ostra	Resistividade	Mobilidade	Densidade	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	(mΩ.cm)	(cm²/V.s)	$(1/cm^3)$	de folha	
\mathbf{H}_2					(Ω/sqr)	
0%	200 (silício p)	4,70	4,16	$4,81 \times 10^{20}$	$5,00 \ge 10^1$	Ν
0%	250 (silício p)	1,29	35,33	$1,44 \times 10^{20}$	$1,33 \ge 10^1$	Ν
0%	300 (silício p)	1,21	2,14	$6,43 \times 10^{21}$	1,39 x 10 ¹	Ν
0%	200 (vidro)	18,85	0,19	$1,94 \times 10^{21}$	$3,66 \ge 10^2$	Ν
0%	250 (vidro)	8,31	1,67	$4,53 \times 10^{20}$	$2,01 \ge 10^2$	Ν
0%	300 (vidro)	38,85	0,49	$3,20 \times 10^{20}$	$8,84 \ge 10^2$	Ν

Tabela 49: Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras depositadas com 0% de hidrogênio

Tabela 50: Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras depositadas com 2% de hidrogênio

Amostra		Resistividade	Mobilidade	Densidade	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	(mΩ.cm)	(cm ² /V.s)	(1/cm ³)	de folha	
H_2					(Ω/sqr)	
2%	200 (vidro)	6,18	4,18	$4,59 \times 10^{20}$	$1,32 \ge 10^2$	Р
2%	250 (vidro)	4,98	216,17	$2,31 \times 10^{19}$	$9,62 \ge 10^1$	Р
2%	300 (vidro)	74,70	11,54	$6,50 \times 10^{19}$	$1,02 \ge 10^3$	Р
2%	200 (silício p)	4,74	1,27	$1,04 \times 10^{21}$	$6,87 \ge 10^1$	Р
2%	250 (silício p)	3,19	1,64	$1,21 \times 10^{21}$	$3,42 \times 10^{1}$	Р
2%	300 (silício p)	5,49	143,4	$1,60 \times 10^{19}$	$6,11 \ge 10^{1}$	Р

Amostra		Resistividade	Mobilidade	Densidade	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	(mΩ.cm)	(cm²/V.s)	(1/cm ³)	de folha	
H_2					(Ω/sqr)	
4%	200 (vidro)	$2,03 \times 10^3$	2,68	$1,00 \times 10^{18}$	4,66 x 10 ⁴	Р
4%	250 (vidro)	$0,80 \ge 10^3$	83133,22	$9,38 \times 10^{13}$	1,35 x 10 ⁴	Р
4%	300 (vidro)	3,04 x 10 ⁸	3329,00	1,65x10 ⁹	$2,70 \ge 10^9$	Р
4%	200 (silício p)	2,18	3,10	$3,61 \times 10^{20}$	$1,25 \ge 10^2$	Р
4%	250 (silício p)	1,98	12,02	$3,00 \times 10^{20}$	$1,98 \ge 10^1$	Р

Tabela 51: Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras depositadas com 4% de hidrogênio

Tabela 52: Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras depositadas com 8% de hidrogênio

Amostra		Resistividade	Mobilidade	Densidade	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	(mΩ.cm)	(cm²/V.s)	(1/cm ³)	de folha	
\mathbf{H}_2					(Ω/sqr)	
8%	200 (silício p)	8,87	4,47	$1,73 \times 10^{20}$	101,48	Ν
8%	250 (silício p)	1,43	2,16	$2,13 \times 10^{21}$	17,37	Р
8%	300 (silício p)	0,77	1,48	$3,44 \times 10^{21}$	11,55	Р
8%	200 (vidro)	6,11	1,96	$5,35 \times 10^{20}$	124,70	Р
8%	250 (vidro)	4,70	1,60	$8,30 \times 10^{20}$	102,08	Р

Tabela 53: Resultados obtidos através da técnica de Efeito Hall para amostras depositadas sobre Si tipo-n

Amostra		Resistividade	Mobilidade	Densidade	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	(mΩ.cm)	(cm ² /V.s)	$(1/cm^{3})$	de folha	
\mathbf{H}_{2}					(Ω/sqr)	
8%	200 (silício n)	3,61	25,05	7,21x10 ¹⁹	96,15	Р
2%	200 (silício n)	2,37	29,97	$8,26 \times 10^{18}$	28,19	Р

De forma geral, a resistividade dos filmes depositados sobre Si está muito baixa, o que provoca alta corrente de fuga na análise IxV. A mobilidade de portadores é pequena se comparada com a literatura [92,93], o que prejudica a resposta quando ocorre efeito fotoelétrico. A densidade de portadores está de acordo com os valores encontrados na literatura [94,95] com valores relativamente altos, no entanto, como os filmes produzidos apresentam muitos defeitos, tal resultado não oferece muitas vantagens.

Através das medidas de efeito Hall, foi possível se concluir que o hidrogênio realmente modifica as propriedades do filme fino de InN. Naturalmente tal filme é tipo-n, mas quando depositado com H_2 , ele passa a ter um caráter receptor e se torna tipo-p.

Nas Figura 66 a Figura 71 são apresentados os gráficos com a comparação dos resultados, bem com a incerteza obtida para cada valor.



Figura 66: Resistividade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre Si tipo-p



Figura 67: Mobilidade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre Si tipo-p



Figura 68: Densidade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre Si tipo-p



Figura 69: Resistividade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre vidro



Figura 70: Mobilidade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre vidro



Figura 71: Densidade em função de potência de processo para amostras depositadas sobre vidro

4.2.7.2. Discussão

Na terceira etapa foram feitos estudos mais detalhados das características elétricas dos filmes com técnicas como medição de Efeito Hall. O interesse foi descobrir qual seria o tipo de semicondutor (p ou n) do filme fino de InN depositado com hidrogênio foi obtido. Foi possível fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos entre os métodos de 4 Pontas e Efeito Hall. As medidas de resistência de folha apresentaram valores mensurados semelhantes em ambas as técnicas, inclusive considerando o fato do intervalo de realização entre uma técnica e outra ter sido de quase 3 meses.

Com os resultados vistos através do método de efeito Hall, de forma geral, a resistividade dos filmes depositados sobre Si está muito baixa, o que provoca uma alta corrente de fuga na análise IxV. A mobilidade de portadores é pequena se comparada com a literatura, o que prejudica a resposta quando ocorre efeito fotoelétrico. A densidade de portadores está de acordo com os valores encontrados na literatura com valores relativamente altos, no entanto, como os filmes produzidos apresentam muitos defeitos, tal resultado não oferece muitas vantagens. Através das medidas de efeito Hall, foi possível se concluir que o hidrogênio realmente modifica as propriedades do filme fino de InN. Naturalmente tal filme é tipo-n, mas quando ocorre a incorporação de hidrogênio, ele passa a ter um caráter de semicondutor tipo-p. O hidrogênio também promove um aumento do *band gap* do filme. Ele elimina parte dos defeitos estruturais e provoca um distanciamento entre a banda de Valência e a banda de Condução.

4.2.8.1. Análises das amostras depositadas na primeira etapa sobre silício tipo-p e vidro com diferentes potências de processo

Através desta técnica, a resistência de folha para os filmes finos de InN depositados por *sputtering* sobre silício e vidro com diferentes potências foi obtida (Tabela 54).

I					
Amo	ostra	Resistência de	Resistividade p		
Substrato	Potência	folha (Ω/sqr)	(mΩ.cm)		
Silício p	25W	955,0	8,7		
Silício p	50W	125,5	1,7		
Silício p	100W	51,9	1,2		
Silício p	150W	70,7	2,0		
Silício p	200W	57,3	1,8		
Silício p	250W	526,0	5,2		
Vidro	25W	914,0	6,1		
Vidro	50W	122,2	2,9		
Vidro	100W	79,5	1,5		
Vidro	150W	32,9	0,5		
Vidro	200W	180,7	2,3		
Vidro	250W	34,6	1,0		

Tabela 54: Resultados obtidos através do método das 4 pontas

Através dos resultados da Tabela 54, é possível concluir que a resistividade do material se apresenta muito baixa (~ $10^{-3} \Omega$.cm). Para aplicação em sensores, tal efeito é problemático, uma vez que a resposta ao efeito fotoelétrico será de pequena intensidade, tornando o dispositivo razoavelmente insensível.

Existe uma possível causa para tais valores serem baixos: a porcentagem de índio no filme está muito alta e possivelmente existe a formação de estruturas de índio metálico (embora isso só pode ser verificado nas amostras pela técnica de difração de Raio-X). O índio metálico acaba promovendo condutividade indesejada no material.

Foram obtidos gráficos da resistividade em função da potência para as amostras depositadas sobre silício e vidro. Nestes gráficos é mostrado que o comportamento das curvas se assemelha ao da literatura. Os valores de resistividade do nitreto de índio estão de acordo com os reportados para filmes crescidos pela técnica de *sputtering* [89] como pode ser visto na Figura 72.



Figura 72: Gráficos de Resistividade em função de Potência para amostras de InN a) depositadas sobre silício, b) depositadas sobre vidro e c) depositadas sobre silício (resultado extraído da literatura [89]).

4.2.8.2. Análises das amostras depositadas na segunda etapa sobre silício tipo-p com diferentes concentrações de gases Ar, N₂ e H₂

Através do método de 4 pontas, foi possível obter os valores de resistência de folha para as amostras e calcular a resistividade dos filmes finos de InN (Figura 73-Figura 75).



Figura 73: Resistividade em função da concentração de nitrogênio para amostras depositadas com Ar e $$\rm N_2$$

Amostra	Resistência de Folha	Resistividade (m Ω.cm)
	(Ω/sqr)	(,
20% N ₂	128,8	4,38
40% N ₂	201,3	4,9
60% N ₂	2306,8	34,65
80% N ₂	496,7	7,96
100% N ₂	765,8	15,15

Tabela 55: Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com Ar+N2

Os filmes finos de InN depositados com diferentes concentrações de nitrogênio e argônio apresentam um valor de resistividade relativamente baixos para um semicondutor, como pode ser visto na Tabela 55.



Figura 74: Resistividade em função da concentração de nitrogênio para amostras depositadas com H₂ e N₂

	Amostra	Resistência de	Resistividade
		Folha	(mΩ.cm)
		(Ω/sqr)	
	100% N ₂	765,8	15,15
	$95\% \ N_{2+}5\% \ H_2$	1367,4	45,1
($90\%\ N_{2+}10\%\ H_2$	3002,9	80,4
	$80\% \ N_{2+}20\% \ H_2$	38100	192

Tabela 56: Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com N2+H2

Os filmes de InN depositados com diferentes concentrações de nitrogênio e hidrogênio também apresentam valores de resistividade baixos para semicondutores e isto é mostrado na Tabela 56. No entanto, quando se adiciona hidrogênio ao material, há um aumento destes valores quando comparados com os valores vistos na Tabela 55.



Figura 75: Resistividade em função da concentração de hidrogênio para amostras depositadas com Ar, H_2 e N_2

Amostra	Resistência de	Resistividade
	Folha	(mΩ.cm)
	(Ω/sqr)	
$48\% N_2 + 32\% Ar + 20\% H_2$	5218,6	155,98
54% N_2 +36% Ar+10% H_2	35125	852,66
100% N ₂	765,8	15,15

Tabela 57: Medidas elétricas obtidas para amostras depositadas com N2+H2+Ar

Os valores observados na Tabela 57 para resistividade são os maiores apresentados para as amostras produzidas nesta etapa.

4.2.8.3. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Nas tabelas a seguir são apresentados os resultados comparativos da resistência de folha medida por Efeito Hall e 4 pontas (Tabela 58 a Tabela 62).

Amostra		Res. de	Tipo (4	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	Folha (4	pontas)	de folha	(Hall)
\mathbf{H}_{2}		pontas)		(Hall)	
0%	200 (silício p)	44,6 Ω/sqr	Indefinido	50,00 Ω/sqr	Ν
0%	250 (silício p)	17,3 Ω/sqr	Indefinido	13,30 Ω/sqr	Ν
0%	300 (silício p)	30,5 Ω/sqr	Indefinido	13,93 Ω/sqr	Ν
0%	200 (vidro)	233 Ω/ sqr	Indefinido	365,6 Ω/ sqr	Ν
0%	250 (vidro)	189 Ω/ sqr	Indefinido	200,1 Ω/ sqr	N
0%	300 (vidro)	671 Ω/ sqr	Indefinido	883,8 Ω/ sqr	Ν

Tabela 58: Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Tabela 59: Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Amostra		Res. de	Tipo (4	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	Folha (4	pontas)	de folha	(Hall)
H_2		pontas)	_	(Hall)	
2%	200 (vidro)	156,3 Ω/sqr	Р	131,55 Ω/sqr	Р
2%	250 (vidro)	138,7 Ω/sqr	Р	96,15 Ω/sqr	Р
2%	300 (vidro)	745 Ω/sqr	Indefinido	1023,7 Ω/sqr	Р
2%	200 (silício p)	76,1 Ω/sqr	Р	68,71 Ω/sqr	Р
2%	250 (silício p)	36,5 Ω/sqr	Р	34,18 Ω/sqr	Р
2%	300 (silício p)	52,4 Ω/sqr	Р	61,06 Ω/sqr	Р

Tabela 60: Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Amostra		Res. de	Tipo (4	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	Folha (4	pontas)	de folha	(Hall)
\mathbf{H}_2		pontas)		(Hall)	
4%	200 (vidro)	38934 Ω/sqr	Indefinido	46575 Ω/sqr	Р
4%	250 (vidro)	692,8 Ω/sqr	Indefinido	13473 Ω/sqr	Р
4%	300 (vidro)	263,6 Ω/sqr	Indefinido	27000 Ω/sqr	Р
4%	200 (silício p)	36,1 Ω/sqr	Р	124,7 Ω/sqr	Р
4%	250 (silício p)	23,6 Ω/sqr	Indefinido	19,80 Ω/sqr	Р
4%	300 (silício p)	10,8 Ω/sqr	Indefinido	-	-

Amostra		Res. De	Tipo (4	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	Folha (4	pontas)	de folha	(Hall)
\mathbf{H}_2		pontas)		(Hall)	
8%	200 (silício p)	23,8 Ω/sqr	Indefinido	101,58 Ω/sqr	Ν
8%	250 (silício p)	16,7 Ω/sqr	Indefinido	17,37 Ω/sqr	Р
8%	300 (silício p)	22,2 Ω/sqr	Indefinido	11,55 Ω/sqr	Р
8%	200 (vidro)	157,1 Ω/sqr	Р	124,7 Ω/sqr	Р
8%	250 (vidro)	118,4 Ω/sqr	Р	102,08 Ω/sqr	Р
8%	300 (vidro)	249,5 Ω/sqr	Р	-	-

Tabela 61: Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Tabela 62: Resultados comparativos obtidos pelas técnicas de Efeito Hall e 4 pontas

Amostra		Res. De	Tipo (4	Resistência	Tipo
Concentração	Potência (W)	Folha (4	pontas)	de folha	(Hall)
\mathbf{H}_2		pontas)		(Hall)	
8%	200 (silício n)	18,5 Ω/sqr	Indefinido	96,15 Ω/sqr	Р
2%	200 (silício n)	49,0 Ω/sqr	Р	28,19 Ω/sqr	Р
4%	200 (silício n)	35,6 Ω/sqr	Р	-	-

É possível verificar que, de maneira geral, as medidas de resistência de folha apresentam valores mensurados semelhantes aos obtidos através de medida de efeito Hall, apesar do intervalo entre uma técnica e outra ser de quase 3 meses. Isto significa que o material de diversas amostras não apresentou degradação e manteve as mesmas características elétricas de quando depositado, uma vez que a medição através de 4 pontas foi feita logo após o processo de deposição dos filmes finos pelo processo de s*puttering*.

Alguns filmes finos como as amostras depositadas com potência de 300W e 4% de hidrogênio no processo, com potência de 200W e 4% de hidrogênio no processo, com potência de 300W e 4% de hidrogênio no processo II, depositada com potência de 300W e 8% de hidrogênio no processo e depositada com potência de 200W e 4% de hidrogênio no processo sobre substrato de Si tipo-n não puderam ser analisados através da medida de efeito Hall devido ao fato da superfícies destes materiais terem sofrido um processo acentuado de stress, ficando demasiadamente porosas e frágeis.

4.2.8.4. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de deposição

10001							
Amo	stra	Resist.	Res. de	Tipo			
Concentração	Tempo	$(m\Omega.cm)$	Folha				
\mathbf{H}_{2}	(minutos)		(Ω/sqr)				
0%	60 (silício p)	19,9	1890	Ν			
0%	60 (vidro)	144,1	13690	Indefinido			
0%	60 (silício p)	20,1	1910	Ν			
0%	30 (silício p)	7,1	615	Ν			
0%	30 (vidro)	27,3	2370	Indefinido			
0%	30 (silício p)	10,5	912	Ν			
0%	15 (silício p)	3,8	135	Indefinido			
0%	15 (vidro)	1,7	60,8	Ν			
0%	15 (silício p)	1,5	55,6	Ν			
0%	60 (SiO ₂)	0,5	46,3	Ν			

Tabela 63: Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas

Tabela 64: Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas

Amostra		Resist.	Res. de	Tipo
Concentração	Tempo	$(m\Omega.cm)$	Folha	
\mathbf{H}_2	(minutos)		(Ω/sqr)	
4%	60 (silício p)	5,7	37,2	Р
4%	60 (vidro)	16,7	108,8	Р
4%	60 (silício p)	11,1	72,7	Р
4%	60 (SiO ₂)	9,0	59	Р
4%	30 (silício p)	3,2	37	Р
4%	8 (vidro)	3,8	168,3	Р
4%	8 (silício p)	1,5	64,3	Р
4%	30 (vidro)	7,2	84,1	Р
4%	30 (silício p)	5,1	59,3	Р
4%	15 (silício p)	20,7	207	Р
4%	17 (vidro)	2,1	51,3	Р
4%	17 (silício p)	1,3	34,9	Р
4%	50 (silício p)	4,7	37,2	Р

Amostra		Resist.	Res. de	Tipo
Concentração	Tempo	(mΩ.cm)	Folha	
\mathbf{H}_2	(minutos)		(Ω/sqr)	
2%	23 (silício p)	1,3	40,8	Р
2%	30 (SiO ₂)	9,4	238,7	Indefinido
2%	16 (silício p)	1,0	46,6	Р
2%	16 (vidro)	1,8	84,5	Р
2%	15 (silício p)	1,8	90,5	Р
2%	30 (silício p)	2,5	63,4	Р
2%	30 (vidro)	6,7	170,7	Р

Tabela 65: Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas

Tabela 66: Resultados obtidos pelas técnicas de 4 pontas

Amostra		Resist.	Res. de	Tipo
Concentração	Tempo	$(m\Omega.cm)$	Folha	
\mathbf{H}_2	(minutos)		(Ω/sqr)	
10%	60 (silício p)	2,4	32,1	Р
10%	60 (vidro)	3,8	50,9	Р
10%	60 (silício p)	2,6	35,2	Р
10%	56 (SiO ₂)	3,3	47,7	Р
10%	30 (silício p)	3,8	55,6	Р
10%	30 (vidro)	3,7	57,3	Р
10%	15 (silício p)	3,8	108,9	Р
10%	30 (silício p)	3,6	56,5	Р
10%	15 (vidro)	4,0	116,4	Indefinido
10%	15 (silício p)	2,5	71,9	Р

É possível verificar que assim como as amostras produzidas na terceira etapa, as amostras desta etapa (Tabela 63-Tabela 66) apresentaram um comportamento similar: quando adicionado hidrogênio, os filmes de InN passam de semicondutores tipo-n para materiais tipo-p.

4.2.8.5. Discussão

Na análise preliminar de resistividade (medida pelo método das 4 pontas) das amostras depositadas por *sputtering*, foram apresentados valores muito baixos, impróprios para um semicondutor que se pretende aplicar em um sensor. O material está se comportando, de fato, igualmente aos filmes de InN produzidos por *sputtering* vistos na literatura e seria interessante se fazer um estudo para uma outra possível aplicação.

4.2.9. Análise IxV

4.2.9.1. Análises das amostras depositadas na segunda etapa com diferentes concentrações de gases Ar, N₂ e H₂

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p com diferentes concentrações de gases (nitrogênio, hidrogênio e argônio) foram analisadas através da técnica IxV. Os resultados obtidos são apresentados nos gráficos abaixo (Figura 76 a Figura 78). O efeito fotoelétrico foi constatado com a incidência de luz de uma lâmpada halógena:



Figura 76: Análise IxV das amostras de InN depositadas com nitrogênio e argônio

Na Figura 76 são apresentadas as curvas IxV para as amostras depositadas com diferentes concentrações de gases (argônio e nitrogênio). È possível notar a existência de efeito fotoelétrico no material, mas este apenas pode ser visualizado quando existe uma concentração mínima de nitrogênio, onde o material apresenta 40% deste gás.

Nas amostras com uma concentração de 20%, 40% e 100%, o silício tipo-p que serve de substrato, age como um contato Ôhmico. Pelo fato das curvas das amostras com 60% e 80% serem assimétricas, o silício age como um contato Schottky.



Figura 77: Análise IxV das amostras de InN depositadas com hidrogênio

É possível observar que as amostras depositadas com hidrogênio (Figura 77) responderam melhor à presença de luz do que as demais amostras. O efeito fotoelétrico nelas é visivelmente mais intenso, em particular na amostra depositada com 5% de hidrogênio.

As amostras depositadas com 5% e 20% de hidrogênio apresentam curvas assimétricas, indicando que o substrato de silício tipo-p atua como contato Schottky.

Já a curva pertencente ao gráfico obtido para a amostra depositada com 10% de hidrogênio é relativamente simétrico, portanto o substrato de silício age como se fosse um contato ôhmico. Esta é a amostra que apresenta efeito fotoelétrico menos intenso, devido ao fato do intervalo entre a corrente de claro e escuro ser menor do que nas outras amostras que foram depositadas com hidrogênio.



Figura 78: Análise IxV da amostra de InN depositada com 10% de hidrogênio + 36% de argônio

Os filmes finos de InN depositados com argônio e hidrogênio (Figura 78) não apresentaram efeito fotoelétrico notável devido à baixa intensidade deste.

4.2.9.2. Análises das amostras depositadas na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p e tipo-n com diferentes concentrações de gases nitrogênio e

hidrogênio foram analisadas através da técnica IxV. Os resultados obtidos são apresentados nos gráficos seguintes (Figura 79 a Figura 83):



Figura 79: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 0% de hidrogênio

As amostras que foram depositadas com 0% de hidrogênio (Figura 79) possuem características de semicondutor tipo-n, portanto quando depositadas sobre um substrato tipo-p, formaram uma junção p-n. Tal junção resultou em um efeito fotoelétrico cuja diferença entre a corrente de claro e a corrente de escuro apresentou pequena amplitude.



Figura 80: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 2% de hidrogênio



Figura 81: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 4% de hidrogênio



Figura 82: Análise IxV das amostras depositadas com concentração de 8% de hidrogênio



Figura 83: Análise IxV das amostras depositadas sobre silício tipo-n

Nas medidas de corrente em função de tensão, a maior parte das amostras apresentaram curvas características de contato Schottky, cuja aparência é assimétrica, ou seja, a curva para tensões negativas é desnivelada com relação à curva para tensões positivas. Existem exceções vistas nas Figura 79 e Figura 82: os gráficos são simétricos, portanto característicos de contato ôhmico. O fato é que o Si está atuando como um contato Schottky nestas amostras e certamente poderia ser usado como parte do sensor de infravermelho proposto neste projeto.

Uma característica interessante de se notar é que a curva apresenta uma aparência diferente com relação a qual lado apresenta uma inclinação maior dependendo do substrato: amostras depositadas sobre Si tipo-p possuem uma inclinação mais acentuada em tensões positivas; já filmes finos de InN depositados sobre Si tipo-n apresentam uma curva mais inclinada em tensões negativas.

Outro fator notável é que o efeito fotoelétrico ocorre também em função do tipo de substrato. Para filmes depositados sobre Si tipo-p, existe aumento na corrente quando se incide luz para tensões negativas e para filmes depositados sobre Si tipo-n, a mudança de corrente ao se modificar as condições luminosas ocorre em tensões positivas.

Com a adição de hidrogênio, existe uma mudança do caráter do material para tipo-p, no entanto, na maioria das amostras, tal adição fragiliza a estrutura do filme e faz com que estes sofram efeito de stress. Isto gera inúmeros defeitos estruturais no filme e, portanto ocorre diminuição na intensidade do efeito fotoelétrico.

Os dados obtidos para amostra depositada com 2% de H_2 e 200W da terceira etapa são parecidos com os resultados vistos na Figura 77 para a amostra de InN depositada com 5% de H_2 e 95% de N_2 da segunda etapa. No entanto, nos processos realizados na segunda etapa, não houve tanto controle da concentração do gás de hidrogênio durante a deposição por *sputtering* quanto nos processos da terceira etapa.

4.2.9.3. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de deposição

As amostras de filme fino de InN depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de processo foram analisadas através da técnica IxV. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico abaixo (Figura 84):



Figura 84: Análise IxV dos filmes finos de InN depositados com diferentes concentrações de hidrogênio e tempos de processo

Nas medidas de corrente em função de tensão é possível se verificar que existe uma alta corrente de fuga devido aos altos valores de corrente de escuro.

4.2.9.4. Discussão

Nas medidas de corrente em função de tensão para as amostras produzidas na terceira etapa, a maioria das amostras apresentaram curvas características de contato

Schottky, cuja aparência é assimétrica, ou seja, a curva para tensões negativas é desnivelada com relação à curva para tensões positivas. O fato é que o Si está atuando como um contato Schottky nestas amostras.

Uma característica interessante de se notar é que a curva apresenta uma aparência diferente com relação a qual lado apresenta uma inclinação maior dependendo do substrato: amostras depositadas sobre Si tipo-p possuem uma inclinação mais acentuada em tensões positivas; já filmes finos de InN depositados sobre Si tipo-n apresentam uma curva mais inclinada em tensões negativas. Outro fator notável é que o efeito fotoelétrico ocorre também em função do tipo de substrato. Para filmes depositados sobre Si tipo-p, existe aumento na corrente quando se incide luz para tensões negativas e para filmes depositados sobre Si tipo-n, a mudança de corrente ao se modificar as condições luminosas ocorre em tensões positivas. Com a adição de hidrogênio o material passa a tipo-p, no entanto, na maioria das amostras, tal adição fragiliza a estrutura do filme e faz com que estes sofram efeito de stress. Isto gera inúmeros defeitos estruturais no filme e, portanto ocorre diminuição na intensidade do efeito fotoelétrico.

Os dados obtidos para amostra depositada com 2% de H_2 e 200W da terceira etapa são parecidos com os resultados vistos para a amostra de InN depositada com 5% de H_2 e 95% de N_2 da segunda etapa. No entanto, nos processos realizados na segunda etapa, não houve tanto controle da concentração do gás de hidrogênio durante a deposição por *sputtering* quanto nos processos da terceira etapa.

Os estudos realizados na quarta etapa confirmaram os resultados da terceira etapa, principalmente com relação ao efeito fotoelétrico.

4.2.10. Análise de Emissão PL na região do infravermelho

4.2.10.1. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de deposição

Para esta análise, foi utilizado um laser com comprimento de onda na faixa de 488 nm. As medidas foram realizadas a uma temperatura de 185 K.



Figura 85: Análise de emissão PL de amostras de InN depositado sobre silício tipo-p



Figura 86: Análise de emissão PL de amostra de InN depositado sobre silício tipo-p

Pôde-se notar que a intensidade do pico de emissão diminui em função do aumento da porcentagem de hidrogênio no processo de deposição por *sputtering* (Figura 85 e Figura 86). Isto indica que a formação de defeitos durante o crescimento do InN também diminuiu o que possibilitou que este filme pudesse passar a ter características de semicondutor tipo-p. O hidrogênio impediu que o filme incorporasse oxigênio, o qual é um elemento que contribui em muito na formação dos defeitos.

A amostra produzida por IBAD apresentou pico de emissão com intensidade semelhante a amostra de InN depositada por *sputtering* sem hidrogênio.



Figura 87: Análise de emissão PL

Na Figura 87 é possível se verificar que apesar das duas amostras de InN com 2% de hidrogênio terem sido depositadas sobre substratos diferentes (uma sobre silício tipo-p e a outra sobre SiO₂), o pico de emissão de ambas apresenta intensidade semelhante.
4.2.11. Análise por microscopia eletrônica de varredura (SEM)

4.2.11.1. Análises das amostras depositadas na quarta etapa com diferentes concentrações de hidrogênio e tempo de deposição

Com o objetivo de se fazer um estudo da superfície dos filmes depositados com diferentes concentrações de hidrogênio, foram feitas análises através de um microscópio eletrônico de varredura (Figura 88).



Figura 88: Análise por microscopia dos filmes finos de InNO a) 0% de H₂, b) 2% de H₂, c) 4% de H₂ e d) 10% de H₂

Através das fotografias obtidas, foi possível se calcular o tamanho dos grãos formados no material. Na Tabela 67 são observados os valores.

Amo	ostra	Tamanho médio
% H ₂ Tempo		
0%	15 min	16,4 nm
2%	16 min.	3,5 nm
4%	15 min.	8,6 nm
10%	60 min.	10,3 nm

Tabela 67: Espessura obtida para as amostras de nitreto de índio

Pouca porcentagem de H_2 permite que ele se agregue ao material sem causar danos à estrutura, ficando bem distribuído e não causando efeito de stress. O hidrogênio em excesso faz com que o filme fique menos denso, além de promover alto stress.

A superfície dos filmes depositados sem H_2 se apresentaram lisas e homogêneas, mas ao se adicionar 2%, 4% e 10% já é observada a mudança estrutural na superfície. Filmes com 4% e 10% apresentam fissuras por onde o gás excessivo escapou. Filmes depositados com 2% de H_2 apresentam pequenas estruturas redondas e são mais homogêneos.

Pôde-se observar que os grãos das amostras depositadas com hidrogênio apresentam uma espessura menor do que o filme de InN puro. O átomo de hidrogênio apresenta um raio $(25 \times 10^{-12} \text{ m})$ menor do que os demais elementos (In = $156 \times 10^{-12} \text{ m e N}$ = 65×10^{-12} m). Pelo fato dos grãos da amostra de InN depositada com 2% de hidrogênio possuírem uma espessura menor, o gás pode ter sido incorporado na estrutura.

4.3. Filmes finos de InNO produzidos por deposição por sputtering

Foram feitas deposições de filme fino de oxi-nitreto de índio com diferentes concentrações de oxigênio. Com a obtenção de uma nova liga ternária, o InNO, em função do estudo do InN, buscou-se caracterizar e empregar este material na produção de sensores com o objetivo de realizar uma comparação entre todos os dispositivos fabricados neste trabalho.

4.3.1. Análise pela técnica de Perfilometria

4.3.1.1. Análises das amostras depositadas sobre silício tipo-p com diferentes concentrações de oxigênio

Através do perfilômetro, foi possível realizar a medição da espessura do filme fino de oxi-nitreto de índio depositado sobre diversas amostras com diferentes porcentagens de oxigênio (Tabela 68).

Amo	stra	Espessura	Taxa de	
Oxigênio	Substrato	(nm)	(nm/min)	
0%	Silício p	825,2	13,75	
10%	Silício p	220,0	3,70	
20%	Silício p	222,5	3,71	
50%	Silício p	226,9	3,77	
80%	Silício p	93,7	1,56	
85%	Silício p	117,0	1,95	

Tabela 68: Resultados obtidos por perfilometria para amostras depositadas por sputtering

Após o cálculo da espessura, foi possível obter indiretamente a taxa de deposição (Tabela 68). Filmes crescidos sobre substrato de silício apresentam taxa de deposição que decresce de acordo com o aumento da concentração de oxigênio.

4.3.2. Cálculo do Band Gap através de análises por UV/Visível

4.3.2.1. Obtenção do *Band Gap* através de análise de Reflectância das amostras depositadas com diferentes porcentagens de oxigênio

Foi obtido o espectro de reflectância (R%) em função de comprimento de onda (intervalo 250 – 2500 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme fino de InNO depositado sobre substrato de silício tipo-p com diferentes porcentagens de oxigênio (Figura 89).



Figura 89: Espectro de reflectância obtido para as amostras depositadas com diferentes concentrações de oxigênio sobre substrato de Si tipo-p

Através dos gráficos, pôde-se calcular o *band gap*. As amostras depositadas com O_2 (Figura 89) possuem uma acentuada inclinação na curva de reflectância do material, indicando que o *band gap* será maior.

Enquanto que o filme de InN $(0\% O_2)$ apresentou curva mais acentuada na região do visível e infravermelho próximo, as amostras de filmes finos de InNO apresentaram as curvas na região do ultravioleta.

O *band gap* foi obtido através do espectro de reflectância em função de energia para amostras depositadas sobre substrato de Si tipo-p (Figura 90). Para estes gráficos, foi feita uma extrapolação de uma reta, traçada tangente à curva obtida, até o eixo de energia. O ponto onde a reta cruza o eixo de energia resultou no valor do *band gap* [91].



Figura 90: Obtenção do *Band Gap* através do método de Tauc para amostra de InNO depositado com 10% de oxigênio

Concentração	Band Gap
O_2	
0%	1,32 eV
10%	2,47 eV
20%	2,65 eV
50%	2,50 eV
80%	3,04 eV
85%	3,00 eV

Tabela 69: Band Gap calculado para os filmes finos de InNO

De forma geral, é possível notar que o oxigênio aumenta o valor do *band gap* (Tabela 69). O acréscimo deste elemento cria uma distância maior entre a banda de valência e a de condução, exigindo assim, uma energia maior para que o elétron consiga transpassar de uma para a outra.

Os filmes de oxi-nitreto de índio com maior concentração de oxigênio possuem *band gap* com valores próximos do valor do *band gap* do óxido de índio (entre 3,5 e 3,7 eV) [96].

Para o nitreto de índio, é muito aceito atualmente valores estreitos de *band gap* entre 0,7 e 0,9 eV, mas segundo Tansley e sua equipe, têm-se obtido evidências de valores entre 1,1 e 1,5 eV [99]. No trabalho de Limpijumnong é mencionado que ao se adicionar uma concentração de 20 % de oxigênio, o filme fino de oxi-nitreto de índio formado passa a ter um valor de 2,4 eV [100].

4.3.2.2. Obtenção do *Band Gap* através de análise de PL das amostras depositadas com diferentes porcentagens de oxigênio

Por apresentarem um largo *Band Gap* (entre 2,4 e 3,1 eV), os filmes finos depositados com diferentes taxas de oxigênio por s*puttering* e o filme de óxido de índio depositado por IBAD (Ion Bean Assisted Deposition) foram analisados pela técnica de fotoluminescência na região do UV/Visível. Para tanto, foram utilizados dois tipos diferentes de laser: um mais energético de He-Cd com comprimento de onda de 325 nm e outro, azul, com comprimento de onda de 457 nm.

Foi observado um pico largo para o laser de He-Cd e por isso um estudo mais aprofundado com a variação da temperatura durante a análise de fotoluminescência foi realizado (Figura 91 e Tabela 70). O laser azul também apresentou picos de emissão, mas muito finos para serem considerados resultados.



Figura 91: Variação do pico em função da temperatura para a amostra de InNO depositada com 50% de oxigênio

Amostra InNO 50% oxigênio						
temperatura	Intensidade (Un.Arb.)	Pico (nm)	Band gap (eV)			
14K	36322	491,7	2,52			
50K	32531	493,2	2,51			
100K	18883	498	2,49			
150K	19641	500	2,48			
200K	20855	500	2,48			
250K	10619	499	2,49			

Tabela 70: Análise PL do filme fino de InNO depositado com 50% de oxigênio

Apenas a amostra depositada com uma concentração de 50% de O_2 resultou em um pico de emissão na região do visível. Inicialmente, foi feita análise PL com uma temperatura de 14K e foi observado um pico intenso. Por este fato, foram feitas novas análises variando-se a temperatura. Ao aumentá-la, foi notado que a intensidade do pico diminuiu, mas a posição deste pouco variou, indicando que não houve significativa mudança do valor do *Band Gap*. O valor de *Band Gap*, em torno de 2,5 eV obtido nesta análise corresponde ao valor encontrado na análise por reflectância.

4.3.3. Análise por Transmitância

Foi obtido espectro de transmitância (T%) em função de comprimento de onda (intervalo 300 - 2000 nm) através do espectrofotômetro Varian UV/Vis para as amostras de filme de InN depositado sobre substrato de vidro com diferentes porcentagens de O₂ (Figura 92).



Figura 92: Análise de transmitância para os filmes finos de InNO

Os filmes depositados com oxigênio apresentam uma transmitância maior, conseqüência de sua maior transparência devido ao material e uma menor espessura de filme depositado. Filmes de InN tem a característica de serem opacos e possuírem coloração marrom avermelhada. O InNO é transparente e ligeiramente amarelado.

4.3.4. Análises por Raman de amostras sobre substrato de silício

Através da análise Raman foram obtidos espectros das amostras de filmes finos de InNO depositados por s*puttering* e do filme fino depositado por IBAD (Figura 93).



Figura 93: Espectro Raman das amostras depositadas com diferentes concentrações de oxigênio

Através dos espectros obtidos pela análise Raman, foi possível comprovar que as amostras de InNO possuem ligações referentes ao InN. Todas elas apresentaram 2 picos que comprovam a presença deste material: um pico que corresponde ao modo de phonon E_2 (alta frequência) na posição ~488 cm⁻¹ e A₁ (LO) na posição ~590 cm⁻¹ (Tabela 71) [97]. Tanto o filme fino de óxido de índio depositado por IBAD como as amostras de InNO depositadas por *sputtering* com diferentes concentrações de oxigênio apresentam ligações de InO nas posições ~366 cm⁻¹ (low) e ~630 cm⁻¹ (high).

Phonon mode	Número de onda
A ₁ – LO InN [97]	586 cm^{-1}
A ₁ – TO InN	447 cm^{-1}
$E_1 - LO InN$	593 cm ⁻¹
$E_1 - TO InN$	476 cm^{-1}
E ₂ (low) InN	87 cm^{-1}
E ₂ (high) InN	488 cm^{-1}
Low InO [98]	366 cm ⁻¹
High InO	630 cm^{-1}

Tabela 71: Valores de picos de análise Raman extraídos da literatura

4.3.5. Análises por Raio-X

As amostras de filme fino de InNO depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício com diferentes concentrações de oxigênio foram analisadas através da técnica de difração de Raio-X. Os resultados obtidos são apresentados nos difratogramas abaixo (Figura 94 e Figura 95).



Figura 94: Difratograma das amostras de InNO



Figura 95: Difratograma das amostras de InNO ampliado e detalhado

Quando observadas a Figura 94 e a Figura 95 é possível se notar que ao incorporar oxigênio nos filmes de InN é provocado um deslocamento do pico na posição de 31° referente à estrutura hexagonal do nitreto de índio. Na realidade, este pico nesta nova posição (~30,5°) indica a forma (222) do InO.

As amostras que foram depositadas com uma alta concentração de oxigênio (80% e 85%) também apresentaram um outro pico na posição de ~35° referente à estrutura cúbica (400) do óxido de índio [58].

Pôde ser verificada a presença de In metálico (posição 33°) no filme fino de InN e também no filme fino de InNO depositado com 50% de oxigênio.

4.3.6. Análise RBS das amostras de oxi-nitreto de índio

A análise de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) qualifica um material quanto à sua composição química. Foram obtidos resultados para as amostras de oxi-nitreto de índio depositadas com diferentes concentrações de oxigênio.

Primeiramente, as simulações foram feitas para se ajustar aos valores medidos e em seguida foi feita uma simulação de acordo com a composição do plasma formado na câmara do *sputtering* durante o processo de deposição (Figura 96 a Figura 100).



Figura 96: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio depositado com 10% de gás oxigênio no processo



Figura 97: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio depositado com 20% de gás oxigênio no processo



Figura 98: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio depositado com 50% de gás oxigênio no processo



Figura 99: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio depositado com 80% de gás oxigênio no processo



Figura 100: Resultados medidos e simulados por RBS para amostra de oxi-nitreto de índio depositado com 85% de gás oxigênio no processo

Amostra	Resultados	O (%)	N (%)	In (%)			
% O ₂							
10	Simulado	44	16	40			
10	Comp. plasma	6	54	40			
20	Simulado	40	22	38			
20	Comp. plasma	12	50	38			
50	Simulado	48	12	40			
50	Comp. plasma	30	30	40			
80	Simulado	50	12	38			
80	Comp. plasma	49	13	38			
85	Simulado	52	10	38			
85	Comp. plasma	53	9	38			

Tabela 72: Resultados medidos e simulados por RBS para a proporção de elementos presentes nos filmes finos de oxi-nitreto de índio

Segundo as medidas e simulações dos espectros RBS, foi verificado que os filmes depositados são formados por índio, nitrogênio e oxigênio. A medida que se aumenta a porcentagem de oxigênio no plasma do processo de deposição, mais deste elemento é incorporado ao filme e isto pode ser comprovado pelos resultados da Tabela 72, onde a proporção de oxigênio é maior nas amostras que tiveram 80% e 85% deste elemento incorporado ao processo de deposição. É muito mais comum que se formem as ligações com oxigênio, pois a energia de entalpia da ligação In-O (320,1 Kj.mol⁻¹) é maior que a ligação In-N (282,2 Kj.mol⁻¹), sendo portanto mais estável.

A presença de oxigênio, incorporado à estrutura do filme fino de InNO, justifica as diferentes propriedades elétricas, ópticas e estruturais que este material apresenta em relação ao nitreto de índio. Na análise de *band gap* é possível verificar que há um aumento no valor deste à medida que se adiciona oxigênio ao processo de deposição. A resistividade do material também aumenta, como pode ser verificado na medida de efeito Hall. Já na análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ao se adicionar oxigênio, verifica-se que há um aumento no tamanho dos grãos observados na superfície do filme.

4.3.7. Medidas de efeito Hall

De forma geral, a resistividade dos filmes finos de oxi-nitreto de índio depositados sobre Si está mais alta do que a resistividade dos filmes de InN, demonstrando que a adição de oxigênio dá ao material características mais próximas de isolantes (Tabela 73).

Amostra	Resistividade	Mobilidade	Densidade	Coeficiente	Número	Resistência	Tipo
	(Ohm*cm)	(cm²/Vs)	(cm^{-3})	Hall	de Folha	de Folha	
				(cm ³ /Coul)	(cm^{-2})	(Ohm/cm ²)	
0% O ₂	8,78 x 10 ⁻³	1,08	$7,68 \times 10^{20}$	9,49x10 ⁻³	$6,37 \times 10^{16}$	$1,07 \ge 10^2$	Ν
20% O ₂	0,20	$1,75 \ge 10^4$	$1,95 \times 10^{15}$	$3,35 \times 10^3$	$4,32 \times 10^{10}$	8,99 x 10 ³	Ν
10% O ₂	$1,18 \ge 10^2$	$1,47 \ge 10^3$	$3,61 \times 10^{13}$	$1,73 \ge 10^6$	$7,95 \times 10^8$	5,39 x 10 ⁶	Ν
50% O ₂	0,78	$2,01 \times 10^4$	$3,89 \times 10^{14}$	$1,60 \ge 10^4$	8,84x10 ⁹	$3,51 \times 10^4$	Ν
80% O ₂	1,03x10 ⁻²	$1,03 \ge 10^4$	$5,89 \times 10^{16}$	$1,06 \ge 10^2$	$5,52 \times 10^{11}$	$1,09 \ge 10^3$	Ν
85% O ₂	0,62	$1,54 \ge 10^4$	$6,47 \times 10^{14}$	$9,65 \ge 10^3$	$7,57 \times 10^9$	$5,49 \times 10^4$	Ν

Tabela 73: Resultados obtidos na análise de efeito Hall

Na literatura são encontrados exemplos que confirmam esta comparação: no trabalho de Goldys e sua equipe são encontrados valores entre 1,6 e 4 m Ω .cm para o nitreto de índio [101], enquanto a equipe de Sungthong observou valores de 100 Ω .cm para o filme de oxi-nitreto de índio depositado com 30% de oxigênio [58].

A mobilidade de portadores é alta se comparada com o nitreto de índio, o que interfere na resposta com relação ao efeito fotoelétrico: a diferença entre corrente de claro e escuro para estes materiais é mais evidente.

Através das medidas de efeito Hall (Tabela 73), foi possível se concluir que o oxigênio realmente modifica as propriedades elétricas do filme fino de InN.

4.3.8. Análise IxV

As amostras de filme fino de InNO depositadas pela técnica de *sputtering* sobre substrato de silício tipo-p com diferentes concentrações de oxigênio foram analisadas através da técnica IxV. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico abaixo (Figura 101):



Figura 101: Verificação de efeito fotoelétrico através de análise IxV

Nas medidas de corrente em função de tensão é possível se verificar que existe uma baixa corrente de fuga devido aos baixos valores de corrente de escuro. 4.3.9. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)



Figura 102: Análise por microscopia dos filmes finos de InNO a) 0% de O₂, b) 10% de O₂, c) 20% de O₂, d) 50% de O₂, e) 80% de O₂, e f) 85% de O₂

Com o objetivo de se fazer um estudo da superfície dos filmes depositados com diferentes concentrações de O₂, foram feitas análises através de um microscópio SEM (Figura 102). Através das micrografias obtidas, foi possível se calcular o tamanho dos grãos formados no material. Na Tabela 74 são observados os valores.

Amostra	Tamanho médio
0% O ₂	15,7 nm
20% O ₂	20,1 nm
10% O ₂	18,9 nm
50% O ₂	24,2 nm
80% O ₂	23,7 nm
85% O ₂	24,1 nm

Tabela 74: Espessura obtida para as amostras de oxi-nitreto de índio

4.4. Sensores

4.4.1. Fotodiodo Schottky de InN

Foram fabricados fotodiodos Schottky sensíveis à luz utilizando-se alumínio como metal de contato ôhmico (0,5 cm de raio) e silício tipo-p como contato Schottky (Figura 103). A diferença de potencial é aplicada sobre o contato de alumínio e sob o metal (também alumínio) que reveste o substrato de silício tipo-p utilizado como contato. A luz da lâmpada halógena incide sobre o filme sob o contato de Al e se propaga através deste. Foram feitas medidas sem e com presença de luz.



Figura 103: a) Foto do dispositivo e b) Desenho esquemático

4.4.1.1. Análises dos sensores fabricados com filmes depositados na terceira etapa com diferentes potências de processo e concentrações de gás H₂

Com a finalidade de se verificar o efeito da luz sobre o sensor de InN, foi feita uma medição comparativa IxV para se obter a corrente de claro (análise com a amostra iluminada) e corrente de escuro (sem luz) para cada amostra. A intensidade do efeito fotoelétrico foi verificada a partir da diferença dos valores de correntes de claro e de escuro. Na Figura 104 é mostrado um exemplo.



Figura 104: Corrente de claro e de escuro obtidas para a amostra depositada com 2% de hidrogênio e 200 W de potência de processo

Os dados extraídos das medições de correntes de claro e escuro podem ser observados na Tabela 75.

Tubble 75. Dudos oblidos attaves da medida ix v					
Deposiçã	ĭо		Medida Ix	V	
Potência (W)	H ₂ %	Corrente de	Aumento	Posição	
		claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)
200 (Silício p)	0	$2,59 \times 10^{-4}$	9,60x10 ⁻⁵	2,69	$-0,5 \times 10^4$
250 (Silício p)	0	4,28x10 ⁻⁵	$2,68 \times 10^{-5}$	1,60	$-0,5 \times 10^4$
300 (Silício p)	0	1,76x10 ⁻⁵	$4,88 \times 10^{-6}$	3,60	$-0,5 \times 10^4$
200 (Silício p)	2	$2,00 \times 10^{-5}$	$7,44 \times 10^{-7}$	26,88	$-0,5 \times 10^4$
250 (Silício p)	2	1,87x10 ⁻⁵	7,8x10 ⁻⁶	2,40	$-0,5 \times 10^4$
300 (Silício p)	2	$2,04 \times 10^{-5}$	$2,04 \times 10^{-5}$	1	$-0,5 \times 10^4$
200 (Silício p)	4	1,16x10 ⁻⁵	9,00x10 ⁻⁶	1,29	$-0,5 \times 10^4$
250 (Silício p)	4	$1,32 \times 10^{-5}$	$6,53 \times 10^{-6}$	2,02	$-0,5 \times 10^4$
200 (Silício p)	8	$1,12 \times 10^{-5}$	7,93x10 ⁻⁶	1,41	$-0,5 \times 10^4$
250 (Silício p)	8	3,74x10 ⁻⁶	1,65x10 ⁻⁶	2,27	$-0,5 \times 10^4$
300 (Silício p)	8	$1,52 \times 10^{-5}$	9,55x10 ⁻⁶	1,59	$-0,5 \times 10^4$
200 (Silício n)	8	$1,37 \times 10^{-5}$	$6,4x10^{-6}$	2,14	$-0,5 \times 10^4$
200 (Silício n)	2	$2,25 \times 10^{-5}$	$7,86 \times 10^{-6}$	2,86	$-0,5 \times 10^4$

Tabela 75: Dados obtidos através da medida IxV

De todos os processos de deposição realizados, o que apresentou melhor resultados em termos de medição elétrica (IxV) e efeito fotoelétrico foi o filme de InN depositado com uma concentração de 2% de hidrogênio e potência de 200W sobre substrato de silício tipo-p. Através da Tabela 75 é possível observar que tal amostra foi a que apresentou a menor corrente de escuro, indicando menor corrente de fuga (7,44x10⁻⁷ A). Além deste fato, a intensidade do efeito fotoelétrico é a maior vista dentre todas as amostras (26,88 vezes de aumento).

O sensor produzido com filme de InN depositado sobre Si tipo-p com uma potência de 200 W e com 2% de hidrogênio possui densidade de portadores muito alta $(1,04x10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ como observado na análise de efeito Hall})$. O efeito fotoelétrico é proeminente, pois se trata de um diodo degenerado com junção tipo pp+.

O fato é que o alumínio atua como um contato ôhmico e o substrato de silício tipo-p está atuando como um contato Schottky nestas amostras e por isso está sendo usado como parte do sensor proposto neste projeto.

4.4.1.2. Análises dos sensores fabricados com filmes depositados na quarta etapa com diferentes tempos de processo e concentrações de gás H₂

Na quarta etapa foram depositados filmes com características similares aos depositados na terceira etapa para se verificar a reprodutibilidade dos sensores fabricados. Foi feita uma medição comparativa IxV para se obter a corrente de claro e corrente de escuro em função do campo elétrico para cada sensor fabricado. A intensidade do efeito fotoelétrico foi verificada a partir da diferença dos valores de correntes de claro e de escuro. Na Figura 105 é mostrado um exemplo.



Figura 105: Análise IxV dos filmes finos de InN depositados com diferentes tempos de processo e concentrações de hidrogênio

	rubela / 6. Resultados oblidos a partir de analise in (
Amostra		Corrente	Corrente	Aumento			
%H ₂	Tempo	de claro	de escuro	(vezes)	Posição		
0%	15 min.	3 ,4 x10 ⁻⁵	1,3 x10 ⁻⁵	2,6	-0,7 x10 ⁴		
4%	15 min.	1,1 x10 ⁻⁴	2,8 x10 ⁻⁶	39,3	-0,7 x10 ⁴		
2%	23 min.	7,3 x10 ⁻⁵	3,5 x10 ⁻⁶	20,9	-0,7 x10 ⁴		
2%	16 min.	7,9 x10 ⁻⁵	3,4 x10 ⁻⁶	23,3	-0,7 x10 ⁴		
10%	60 min.	1,4 x10 ⁻⁵	1,5 x10 ⁻⁶	9,3	$-0,7 \text{ x}10^4$		

Tabela 76: Resultados obtidos a partir de análise IxV

De todos os processos de deposição realizados, o que apresentou melhor resultados em termos de medição elétrica (IxV) e efeito fotoelétrico foi o filme de InN depositado com uma concentração de 4% de hidrogênio com tempo de processo de 15 minutos.

Pelo fato do nitreto de índio ser um material pouco resistivo, não foi possível se fabricar o fotodiodo MSM e o fotocondutor ôhmico. Foi realizada uma tentativa com um fotocondutor (ambos contatos ôhmicos de alumínio) fabricado sobre InN depositado com 2% de hidrogênio por 16 minutos, mas a corrente de fuga foi muito alta ($\sim 10^{-2}$ A) e não foi observada fotocondutividade.

4.4.2. Fotodiodo MSM de InNO

Após a evaporação do alumínio, foram obtidos eletrodos interdigitais que funcionam como um fotodiodo MSM (Figura 106).



Figura 106: a) Foto do dispositivo e b) Desenho esquemático

A medida IxV foi feita pra se verificar a intensidade do efeito fotoelétrico (Figura 107).



Figura 107: Análise IxV do filme fino de InNO depositado com 20% de oxigênio

	raceia , , , resultados contacis a partir de analise in , para o rotodrodo interaligitar							
	Corrente	Corrente	Aumento	Posição	Corrente	Corrente	Aumento	Posição
Amostra	claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)	claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)
20% O2	9,97 x10 ⁻⁵	5,19 x10 ⁻⁵	1,92	$-5,5 \times 10^5$	5,33 x10 ⁻⁵	5,33 x10 ⁻⁵	1	$5,5x10^{5}$
50% O2	1,01 x10 ⁻⁵	3,96 x10 ⁻⁶	2,55	$-5,5 \times 10^5$	2,25 x10 ⁻⁶	1,49 x10 ⁻⁶	1,51	$5,5x10^{5}$
80% O2	5,98 x10 ⁻⁵	5,98 x10 ⁻⁵	1	$-5,5 \times 10^5$	8,03 x10 ⁻⁵	5,59 x10 ⁻⁵	1,44	$5,5x10^{5}$

Tabela 77: Resultados obtidos a partir de análise IxV para o fotodiodo interdigital

Através do gráfico visto na Figura 107 e dos resultados da Tabela 77 pôde-se observar que o efeito fotoelétrico foi muito pequeno se comparado com os outros sensores de oxi-nitreto de índio. Foram inclusive inferiores aos valores vistos para os sensores fabricados com nitreto de índio.

4.4.3. Fotocondutor de InNO

Foram fabricados fotocondutores ôhmicos sensíveis à luz utilizando-se alumínio como metal de contato (Figura 108). A diferença de potencial é aplicada sobre dois contatos de alumínio (0,5 cm de diâmetro) e a luz da lâmpada halógena incide sobre o filme entre eles. Foram feitas medidas sem e com presença de luz.



Figura 108: a) Desenho esquemático de um fotocondutor e b) Comportamento ôhmico

A intensidade do efeito fotoelétrico foi verificada a partir da diferença dos valores de correntes de claro e de escuro. Os resultados são apresentados na Figura 109 a Figura 113.



Figura 109: Análise IxV do filme fino de InNO 10% de O2



Figura 110: Análise IxV do filme fino de InNO 20% de O₂



Figura 111: Análise IxV do filme fino de InNO 50% de O_2



Figura 112: Análise IxV do filme fino de InNO 80% de O₂



Figura 113: Análise IxV do filme fino de InNO 85% de O₂

	Corrente	Corrente	Aumento	Posição	Corrente	Corrente	Aumento	Posição
Amostra	claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)	claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)
10% O ₂	1,22 x10 ⁻⁵	1,20 x10 ⁻⁷	101,70	$-5,5 \times 10^{5}$	1,37 x10 ⁻⁵	1,12 x10 ⁻⁷	122,37	$5,5 \times 10^5$
20% O ₂	3,87 x10 ⁻⁶	3,86 x10 ⁻⁸	100,26	$-5,5 \times 10^{5}$	5,23 x10 ⁻⁶	3,74 x10 ⁻⁸	139,84	$5,5x10^{5}$
50% O ₂	2,45 x10 ⁻⁶	8,15 x10 ⁻⁸	30,06	$-5,5 \times 10^{5}$	3,20 x10 ⁻⁶	9,31 x10 ⁻⁸	34,37	$5,5 \times 10^5$
80% O ₂	1,02 x10 ⁻⁶	2,96 x10 ⁻⁸	34,46	$-5,5 \times 10^{5}$	7,89 x10 ⁻⁷	5,10 x10 ⁻⁸	15,47	$5,5 \times 10^5$
85% O ₂	5,00 x10 ⁻⁷	4,22 x10 ⁻⁸	11,85	$-5,5 \times 10^{5}$	3,82 x10 ⁻⁷	2,64 x10 ⁻⁸	14,47	$5,5x10^{5}$

Tabela 78: Resultados obtidos a partir de análise IxV para o fotocondutor

Os sensores fabricados com oxi-nitreto de índio depositado com diferentes concentrações de oxigênio apresentaram baixa corrente de fuga.

4.4.4. Fotodiodo Schottky de InNO

A partir dos filmes finos de oxi-nitreto de índio depositados foram fabricados fotodiodos Schottky sensíveis à luz. A intensidade do efeito fotoelétrico foi verificada a

partir da diferença dos valores de correntes de claro e de escuro. Na Figura 114 é mostrado um exemplo.



Figura 114: Exemplo de verificação da intensidade do efeito fotoelétrico para amostra de InNO depositado com 20% de oxigênio

	Corrente de	Corrente de	Aumento	Posição
Amostra	claro (A)	escuro (A)	(vezes)	(V/cm)
20% O ₂	1,19x10 ⁻⁵	5,01x10 ⁻⁸	237,525	$-5,50 \text{ x}10^5$
10% O ₂	2,40 x10 ⁻⁵	1,47 x10 ⁻⁷	163,2653	$-5,50 \text{ x}10^5$
50% O ₂	7,72x10 ⁻⁶	7,17 x10 ⁻⁸	107,6709	$-5,50 \text{ x}10^5$
80% O ₂	3,07x10 ⁻⁶	3,29 x10 ⁻⁸	93,31307	$-5,50 ext{ x10}^{5}$
85% O ₂	1,95x10 ⁻⁶	4,69 x10 ⁻⁸	41,57783	$-5,50 ext{ x10}^{5}$

Tabela 79: Resultados obtidos para análise IxV

De todos os processos de deposição realizados, o que apresentou melhor resultados em termos de medição elétrica (IxV) e efeito fotoelétrico foi o filme de InNO depositado com uma concentração de 20% de oxigênio.

Quando estes resultados (Tabela 79) são comparados com os resultados de efeito fotoelétrico dos filmes de nitreto de índio, fica evidente que o InNO apresenta uma resposta muito melhor à luz.

Existem evidências que a incorporação do oxigênio ao filme reduz a condutividade, o que pode significar que houve uma diminuição dos defeitos do material. O InN possui uma porcentagem de índio metálico, o qual aumenta a concentração de elétrons livres na estrutura, tornando-o um semicondutor de baixa resistividade. O oxigênio, ao ser acrescentado e formando o oxi-nitreto de índio, estabelece ligações com este índio metálico, diminuindo assim a concentração de portadores e a corrente de fuga (corrente de escuro), o que promove o aumento do efeito fotoelétrico.

Como visto na literatura, este tipo de sensor fotodiodo Schottky de fato apresenta mais vantagens sobre os outros dois (MSM e fotocondutor ôhmico) pois apresenta menor corrente de fuga e maior intensidade de efeito fotoelétrico [105].

5. DISCUSSÃO

5.1. Nitreto de Índio

Foram realizados estudos e caracterizações de filmes finos de nitreto de índio produzidos pelas técnicas de *sputtering* e IBAD com o intuito de se escolher as melhores condições de deposição. O filme de InN produzido com as melhores características ópticas e elétricas foi utilizado em aplicações para dispositivos.

Os filmes produzidos por *sputtering* possuem características superiores aos filmes produzidos por IBAD. Embora o *band gap* resultante para os filmes depositados por ambas técnicas seja similar, por meio de outras análises como difração por Raio-X observou-se que os filmes depositados por IBAD apresentam resultados estruturais muito abaixo dos esperados para o nitreto de índio. O InN depositado por IBAD somente se cristaliza se durante o processo o substrato for aquecido, o que não acontece na deposição por *sputtering* que pode ser realizada à temperatura ambiente.

Portanto, a tendência é que os filmes finos de InN para a fabricação de um dispositivo optoeletrônico sejam produzidos por *sputtering* e por processos com alta potência (150, 200 ou 250 W), pois foram estas amostras que produziram bons resultados com relação à formação de estruturas, cristalização e *band gap*.

Os resultados das primeiras deposições não se apresentaram adequados: na análise preliminar de resistividade (medida pelo método das 4 pontas) das amostras depositadas por *sputtering*, apresentaram valores muito baixos, impróprios para um semicondutor que se pretende aplicar em um sensor. O material está se comportando, de fato, igualmente aos filmes de InN produzidos por *sputtering* observados na literatura e seria interessante se fazer um estudo para uma outra possível aplicação.

Os resultados obtidos para as amostras produzidas por *sputtering* com alta potência são provavelmente provenientes de elementos contaminantes presentes na estrutura do filme fino: o índio metálico e oxigênio ligado ao filme. A presença destes elementos pode ser observada na análise de FTIR e Raios-X.

Para deposições por *sputtering* e com base nos resultados anteriores, todas as amostras seguintes foram depositadas com uma potência de 200W. Nesta etapa, procurou-se estudar amostras depositadas com diferentes concentrações de gases (nitrogênio, hidrogênio e argônio).

De forma geral, é possível observar que o hidrogênio aumenta o valor do *band gap*. Mas ao se analisar mais cuidadosamente os valores para as amostras depositadas com argônio e nitrogênio, verifica-se que as amostras com maior porcentagem do argônio tem maior valor de *band gap*. Provavelmente, a incorporação de outros elementos nos filmes finos de InN causa também o aumento no *band gap*.

Nesta etapa, os resultados de Difração de Raio-X e FTIR para os filmes finos de InN depositados por *sputtering* apresentaram melhores resultados com picos definidos.

É possível observar que as amostras depositadas com hidrogênio por *sputtering* responderam melhor à presença de luz do que as demais amostras. O efeito fotoelétrico nelas é visivelmente mais intenso, em particular na amostra depositada com 5% de hidrogênio.

Os filmes de nitreto de índio depositados por IBAD não apresentaram resultados satisfatórios. Mesmo na análise IxV que é crucial, não houve resposta elétrica quando se incidiu luz sobre o material. Isto indica que o filme é muito contaminado com índio metálico e precisou ser melhor estudado para poder ser empregado em um sensor fotoelétrico.

Nesta etapa, os filmes depositados por *sputtering*, foram obtidos resultados significativos nas medidas elétricas dos filmes com hidrogênio, mas o resultado não foi satisfatório. Portanto, priorizou-se a deposição de apenas InN com diversas concentrações de H_2 e diferentes potências de processo com a finalidade de se otimizar as características elétricas, como o efeito fotoelétrico. Os filmes também foram depositados sobre substrato de vidro e substrato de silício tipo-n (além da deposição usual sobre silício tipo-p) com o objetivo de se verificar se o substrato possui alguma influencia sobre as características dos materiais.

Foram feitos estudos mais detalhados das características elétricas dos filmes com técnicas como medição de efeito Hall. O interesse foi descobrir qual seria o tipo de semicondutor (p ou n) do filme fino de InN depositado com hidrogênio foi obtido. Foi possível fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos entre os métodos de quatro Pontas e efeito Hall. As medidas de resistência de folha apresentaram valores mensurados semelhantes em ambas as técnicas.

Com os resultados obtidos através do método de Efeito Hall, de forma geral, a resistividade dos filmes depositados sobre Si está muito baixa, o que provoca uma alta corrente de fuga na análise IxV. A mobilidade de portadores é pequena se comparada com a apresentada na literatura, o que prejudica a resposta quando ocorre efeito fotoelétrico. A densidade de portadores está de acordo com os valores encontrados na literatura com valores relativamente altos, no entanto, como os filmes produzidos apresentam muitos defeitos, tal resultado não oferece muitas vantagens. Através das medidas de efeito Hall, foi possível se concluir que o hidrogênio realmente modifica as propriedades do filme fino de InN. Naturalmente este filme é tipo-n, mas quando ocorre a incorporação de hidrogênio, ele passa a ter um caráter de semicondutor tipo-p. O hidrogênio também promove um aumento do *band gap* do filme. Ele elimina parte dos defeitos estruturais e provoca um distanciamento entre a banda de Valência e a banda de Condução.

Nas medidas de corrente em função de tensão, todas as amostras apresentaram curvas características de contato Schottky, cuja aparência é assimétrica, ou seja, a curva para tensões negativas é desnivelada com relação à curva para tensões positivas. Existe uma exceção vista na amostra depositada por *sputtering* sobre substrato de Si tipo-p com potência de 200W e 8% de hidrogênio: o gráfico é simétrico, portanto característico de contato ôhmico. O fato é que o silício está atuando como um contato Schottky nestas amostras e ele certamente poderia ser usado como parte do sensor de infravermelho proposto neste projeto. Uma característica interessante de se notar é que a curva apresenta uma aparência diferente com relação a qual lado apresenta uma inclinação maior dependendo do substrato: amostras depositadas sobre Si tipo-p possuem uma inclinação mais acentuada em tensões positivas; já filmes finos de InN depositados sobre Si tipo-n apresentam uma curva mais inclinada em tensões negativas. Outro fator notável é que o efeito fotoelétrico ocorre também em função do tipo de substrato. Para filmes depositados sobre Si tipo-p, existe aumento na corrente quando se incide luz para tensões negativas e para filmes depositados sobre Si tipo-n, a mudança de corrente ao se modificar as

condições luminosas ocorre em tensões positivas. O filme de InN depositado com uma potência de 200 W e com 2% de hidrogênio possui densidade de portadores muito alta. O efeito fotoelétrico é proeminente, pois se trata de um diodo degenerado com junção tipo p-p+. Com a adição de hidrogênio o material passa a tipo-p, no entanto, na maioria das amostras, tal adição fragiliza a estrutura do filme e faz com que estes sofram efeito de stress. Isto gera inúmeros defeitos estruturais no filme e, portanto ocorre diminuição na intensidade do efeito fotoelétrico.

Em algumas referências [102,103], é comum encontrar resultados demonstrando que o hidrogênio atua como uma fonte de elétrons para os filmes depositados por processos sem o uso plasma. Van de Walle e sua equipe deduziram uma influência diferente do hidrogênio no InN em relação aos demais nitretos; ele atua primariamente como uma impureza intersticial. Na maioria dos semicondutores, como o GaN e o AlN, o hidrogênio intersticial é anfótero: ele age como doador em materiais tipo-p e como aceitador em materiais tipo-n. Entretanto, o hidrogênio intersticial atua exclusivamente como doador no InN e pode causar uma quebra na ligação de In-N. Em seu trabalho, Van de Walle mostra que, além do hidrogênio intersticial, o nitrogênio pode ser substituído por este elemento (Figura 115). O hidrogênio substitucional é estável e atua como duplo doador no InN [102,103].



Figura 115: a) hidrogênio intersticial com configuração *bond-center*, b) hidrogênio intersticial com configuração *antibonding*, c) hidrogênio substitucional e d) vacância deixada pelo nitrogênio.

No caso da deposição por *sputtering*, o mecanismo é diferente. Ao se introduzir hidrogênio como gás no processo de deposição, os átomos do elemento acabam sendo

incorporados ao filme fino de nitreto de índio, formando ligações In-H, as quais podem ser observadas através da análise FTIR. Isto promove um aumento das lacunas do material e o torna um semicondutor tipo-p, cuja confirmação pode ser obtida através das medidas por efeito Hall e 4 pontas.

Pouca porcentagem de H_2 permite que ele se agregue ao material sem causar danos à estrutura, ficando bem distribuído e não causando efeito de stress. O hidrogênio em excesso faz com que o filme fique menos denso, além de promover alto stress.

A superfície dos filmes depositados sem H_2 se apresentaram lisas e homogêneas, mas ao se adicionar 2%, 4% e 10% já é observada a mudança estrutural na superfície. Filmes com 4% e 10% apresentam fissuras por onde o gás excessivo escapou. Filmes depositados com 2% de H_2 apresentam pequenas estruturas redondas e são mais homogêneos.

5.2. Oxi-nitreto de Índio

Como o intuito deste trabalho é a fabricação de um sensor otimizado e o InN puro não possui um efeito fotoelétrico suficientemente intenso, foram feitos estudos que possibilitaram a escolha de dois caminhos para deposições de filmes que possuíssem as características ideais para o dispositivo: a primeira opção foi adicionar diferentes concentrações de hidrogênio ao processo e os filmes produzidos já foram vastamente estudados. Na segunda opção, existia a possibilidade de se adicionar oxigênio ao processo de deposição e isto também foi feito nesta última etapa de trabalho.

Os filmes produzidos com adição de diferentes concentrações de oxigênio formam o oxinitreto de índio, uma liga ternária, com características promissoras para serem aplicadas na área de microeletrônica. Estes filmes foram os que apresentaram efeitos fotoelétricos de maiores intensidades, especialmente o filme fino de InNO depositado com 20% de oxigênio.

Existem evidências que a incorporação do oxigênio ao filme reduz a condutividade, o que pode significar que houve uma diminuição dos defeitos do material.

O InN possui uma porcentagem de índio metálico, o qual aumenta a concentração de elétrons livres na estrutura, tornando-o um semicondutor de baixa resistividade. O oxigênio, ao ser acrescentado e formando o oxi-nitreto de índio, estabelece ligações com este índio metálico, diminuindo assim a concentração de portadores e a corrente de fuga (corrente de escuro), o que promove o aumento do efeito fotoelétrico.

6. CONCLUSÕES

Os filmes produzidos por *sputtering* até o momento possuem características superiores aos filmes produzidos por IBAD. Portanto, a tendência é que os filmes finos de InN para a fabricação de um dispositivo optoeletrônico sejam produzidos por *sputtering* e por processos com potência 200 W e com hidrogênio, pois foram estas amostras que produziram bons resultados com relação à formação de estruturas, cristalização e *band gap*.

O filme de InN depositado com uma potência de 200 W e com 2% de hidrogênio possui densidade de portadores muito alta. O efeito fotoelétrico é proeminente, pois se trata de um diodo degenerado com junção tipo p-p+. Portanto, os parâmetros utilizados neste filme são os mais indicados para a produção do material que será empregado no sensor.

Este trabalho possibilitou o estudo de uma nova forma de caracterização de filmes finos de InN com ligações de índio e hidrogênio. Tal semicondutor é tipo-n em sua forma nativa, no entanto, ao ser incorporado o gás hidrogênio em seu processo de deposição por *sputtering*, ele adquire características de semicondutor tipo-p. Com a capacidade de se produzir InN tanto tipo-p como tipo-n, abre-se um leque de possibilidades de se produzir dispositivos altamente eficazes como células solares, sensores extremamente sensíveis, diodos laser e LED´s.

Foi realizado também um estudo com filmes finos de oxi-nitreto de índio. Quando se adiciona oxigênio aos filmes finos de InN, suas características são alteradas. Desde a coloração do material, que passa a ser transparente e não marrom e opaco, até um aumento em seu *band gap* e efeito fotoelétrico. Filmes finos de InN possuem *band gap* com um valor aproximado de 1,3 eV e quando se adiciona oxigênio, o valor do *band gap* chega a 3 eV; por esse motivo, sensores fotoelétricos fabricados com este material operarão na faixa do visível. Em relação ao efeito fotoelétrico, é observado que a corrente de claro é duas vezes maior que a corrente de escuro para o filme de InN, enquanto que nos filmes finos de InNO observa-se um aumento máximo de 238 vezes quando há adição de 20% de oxigênio.
7. TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se continuar com a pesquisa da influência nas características ópticas e elétricas do hidrogênio em filmes finos de InN e também em outros materiais como óxidos e nitretos.

O estudo do filme fino de oxi-nitreto será aprofundado e serão pesquisadas as possibilidades de seu emprego em outros tipos de sensores (como botton gate) e também em células solares, uma vez que este tipo de aplicação é de interesse da sociedade.

REFERÊNCIAS

[1] Shinoda,H.; Mutsukura, N.: "Deposition of na InN thin film by a r.f. plasma-assisted reactive íon-beam *sputtering* deposition (R-IBSD) technique". Diamond and Related Materials, p.896-900, 2002.

[2] Westra, K.L.; Brett, M.J.. "Near IR optical properties of Sputtered InN films". Electronics and optics, p. 227-234, 1990.

[3] Morkoc, H.. Nitride semiconductors and devices, New York, 1999.

[4] Alevli, M.. "Growth and characterization of indium nitride layers grown by high-pressure chemical vapor deposition", tese doutorado, 2008.

[5] Chao, C. K.; Chang, H. S.; Hsu, T. M. et al. "Optical properties of indium nitride nanorods prepared by chemical-beam epitaxy", Nanotechnology, p. 3930–3932, 2006.

[6] Trybusa, E.; Namkoonga, G.; Hendersona, W. et al. "InN: A material with photovoltaic promise and challenges", Journal of Crystal Growth, p. 218–224, 2006.

[7] Shinoda, H.; Mutsukura, N.. "Deposition of an InN thin film by a r.f. plasma-assisted reactive ion-beam sputtering deposition (R-IBSD) technique", Diamond and Related Materials, v. 11, p. 896–900, 2002.

[8] Malakhov, V.Y. "Potential PV materials-based InN thin films: fabrication, structural and optical properties", Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 76, p. 637–646, 2003.

[9] Butcher, K. S. A.; Wintrebert-Fouquet, M.; Chen, P. P. T. et al. "INDIUM NITRIDE EMERGES", Australian Institute of Physics, 15th Biennial Congress, p. 340-342.

[10] Wu, J.; Walukiewicz, W.. "Band gaps of InN and group III nitride alloys", Review, Superlattices and Microstructures, p. 63–75, 2003.

[11] Kosaraju, S.; Marino, J. A.; Harvey, J. A. et al. "The role of argon in plasma-assisted deposition of indium nitride", Wolden Journal of Crystal Growth, v. 286, p. 400–406, 2006.

[12] Monemara,B.; Paskova, P.P.; Kasic, A.. "Review Optical properties of InN—the band gap question", Superlattices and Microstructures, v. 38, p. 38–56, 2005.

[13] Shinoda, H.; Mutsukura, N.. "Temperature dependence of InN film deposition by an RF plasma-assisted reactive ion beam sputtering deposition technique", Thin Solid Films, v. 476, p. 276–279, 2005.

[14] Patil, S.J.; Bodas, D.S.; Mandale, A.B. et al. "Deposition of Indium Nitride films by activated reactive avaporation process - a feasibility study". Applied surface science, p.73-78, 2005.

[15] Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K.M. et al. "Indium Nitride: A narrow gap semiconductor".

[16] Kuball, M.; Pomeroy, J.W.; Fouquet, W. et al. "A Raman spectroscopy study of InN. Journal of Crystal Growth", p.59-65, 2004.

[17] Inoue, S.; Namazu, T.; Suda, T. et Al. "InN films deposited by rf reactive Sputtering in pure nitrogen gas". Vacuum Surface engeenering, surface instrumentation e vacuum technology, p.443-448, 2004.

[18] Malakhov, V.Y.. "Potential PV materials-based InN thin films: fabrication, structural and properties. Solar Energy materials e solar cells", p.637-646, 2003.

[19] Kosaraju, S.; Marino, J.A.; Harvey, J.A. et al. "The role of argon in plasma-assisted deposition of indium nitride. Journal of Crystal Growth", p. 400-406, 2006.

[20] Walukiewicz ,W.. "Narrow band gap group III-nitride alloys". Physica E, p. 300-3007, 2004.

[21] Vurgaftmana, I.; Meyer, J. R.. "Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys". Journal of Applied physics VOLUME 89, NUMBER 11 1 JUNE 2001

[22] Wu, J.; Walukiewicza, W.; Li, S. X. et al. "Effects of electron concentration on the optical absorption edge of InN". Applied Phy. Letters, v. 84, n. 15, 2004.

[23] Li,F.; Mo,D.; Cao, C.B. et al. "Ellipsometry Of InN thin films prepared by magnetron sputtering". Journal of material science: materials in electronic, p. 725-728, 2001.

[24] Butcher, K.S.A.; Fouquet, M.W.; Chen, P.P.T. et al. "Indium nitride emerges". Australian Institute of physics 15th Bienal Congress, p. 340, 2002.

[25] T.L. Tansley, C.P. Foley, in: D.C. Look, J.S. Blakemore (Eds.), Semi-Insulating III– V Compounds, Shiva, London, 1984, p. 497.

[26] T.L. Tansley, C.P. Foley, J. Appl. Phys. 59 (1986) 3241.

[27] Wu, J.; Walukiewicz, W.. "Band gaps of InN and group III nitride alloys". Superlattices and Microstructures, p.63–75, 2003.

[28] Shinoda, H.; Mutsukura, N.. "Temperature dependence InN film deposition by an RF plasma-assisted reactive ion etching beam sputtering deposition technique". Thin solid film, p.276-279, 2005.

[29] Chao, C.K.; Chang, H.S.; Hsu, T.M. et al. "Optical properties of indium nitride nanorods prepared by chemical-beam epitaxy". Nanotechnology, p.3930-3932, 2006.

[30] Trybus, E.; Namkoong, G.; Henderson, W. et al. "InN: A material with photovoltaic promise and challenges". Journal of Crystal Growth, p.218-224, 2006.

[31] Shubina, T.V.; Plotnikov, D.S.; Vasson, A. et al. "Surface-plasmon resonances in indium nitride with metal-enriched nano-particles". Journal of Crystal Growth, p.230-235, 2006.

[32] Monemar, B.; Paskov, P.P.; Kasic, A.. "Optical properties of InN—the band gap question". Superlatice and microstructures, p.38-56, 2005.

[33] Lopes, K.C.; Matsuoka, M.; Mittani, J.C.R. et al. "Caracterização de filmes finos de nitreto de índio formados por deposição assistida por feixe de íons". Revista brasileira de aplicações de vácuo, v.25, n.2, 2006.

[34] Jimenez, L.C.; Méndez, H.A.; Páez, B.A. et al. "Production and Characterization of Indium oxide and Indium nitride". Braziliam journal of physics, p. 1017-1020, 2006.

[35] Ashraful, G. B.; Hashimoto, A.; Yamamoto, A.: "Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties". Journal of applied physics, v. 94, n. 51, 2003.

[36] Martin, G.; Botchkarev, A.; Rockett, A. et al. "Valence-band discontinuities of wurtzite GaN, AlN, and InN heterojunctions measured by x-ray photoemission spectroscopy". Appl. Phys. Lett., N.68, p. 2541 - 2543, 1996.

[37] Walukiewicz, W.. "Narrow band gap group III-nitride alloys". Physica E, p. 300 – 307, 2004.

[38] Ivanov, S.V.; Shubina, T.V.; Jmerik, V.N. et al. "Plasma-assisted MBE growth and characterization of InN on sapphire", Journal of Crystal Growth, p. 1–9, 2004.

[39] O'Leary, S. K.; Foutz, B. E.; Michael Shur, S. et al. "Electron transport in wurtzite indium nitride", J. Appl. Phys, p. 826 – 829, 1998.

[40] Westra, K.L.; Lawson, R.P.; Brett; M.J.. "The effects of oxygen contamination on the properties of reactively sputtered InN films", Journal Vac. Scie. Technology, p. 1730-1732, 1987.

[41] Inushima, T.; Mamutin, V.V.; Vekshin, V.A. et al. "Physical properties of InN with the band gap energy of 1.1 eV", Journal of Crystal Growth, p.481–485, 2001.

[42] Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M. et al. "Unusual properties of the fundamental band gap of InN" Applied Physics Letters, p.3967-3969, 2002.

[43] Lin, J.C.; Su, Y.K.; Chang, S.J. et al. "InN grown on GaN/sapphire templates at different temperatures by MOCVD", Optical Materials, p. 517–520, 2007.

[44] Songa, B.; Jianb, J.K.; Wanga, G. et al. "Synthesis, optical and transport properties of single-crystal N-deficient InN nanowires", Physica E, p. 579–584, 2008.

[45] Anderson, P.A.; Kendrick, C.E.; Kinsey, R.J. et al "Towards quantifying the band gap energy of indium nitride", IEEE, p.373-376, 2005.

[46] Wakasugi, S.; Sugiura, H.; Shimomura, M. et al. "Structural studies in the epitaxialgrowth of indium nitride crystals with flower-like structure on a sapphire (1120) substrate", Solid State Sciences, p. 1000-1005, 2007.

[47] Liliental-Weber, Z.; Jones, R.E.; van Genuchten, H.C.M. et al. "TEM studies of asgrown, irradiated and annealed InN films", Physica B, p. 646–649, 2007.

[48] Wang, F.; Xue, C.; Zhuang, H. et al. "Growth and characterization of the InN film ammonification technique", Physica E, p. 664–667, 2008.

[49] Wu, J.; Walukiewicz, W.; Yu, K. M. et al. "Indium nitride: a narrow gap semiconductor", p. 1-8.

[50] W.Walukiewicz. "P-type Indium Nitride Achieved", Berkeley lab research highlight, 2006.

[51] http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110060707 acessado em 10 de outubro de 2007.

[52] Jones, R.E.; Yu, K.M.; Li, S.X. et al. "Evidence for p-type doping of InN", Phys. Rev. Lett., p.96, 2006.

[53] Ruffernach, S.; Moret, M.; Briot, O. et al. "Ammonia: a source of hidrogen dopant for InN layers grown by MOVPE", Applied Phy. Lett., v.95, 2009.

[54] Davis, E.A.; Cox, S.F.J.; Valle, C.G.. "Shallow donor state of hydrogen in indium nitride", Applied Phy. Lett., v.82, p. 592-594, 2003.

[55] Ruffernach, S.; Moret, M.; Briot, O. et al. "Recent advances in the MOVPE growth of indium nitride", Phys. Status Solidi A, p. 1-11, 2009.

[56] Hughes, W.M.C.; Swanson, M.L.; Austin, J.C.. "Observation Interactions of Indium-Vacancy and in $Hg_{l_x}Cd_xTe$ ", Journal of Electronic Materials, Vol. 22, N° 8, 1993.

[57] Zervos, M.; Tsokkou, D.; Pervolaraki, M. et al. "Low Temperature Growth of In2O3 and InN Nanocrystals on Si(111) via Chemical Vapour Deposition Based on the Sublimation of NH4Cl in In", Nanoscale Research Letters, p.491-497, 2008.

[58] Sungthong, A.; Porntheeraphat, S.; Poyai, A. et al. "An extreme change in structural and optical properties of indium oxynitride deposited by reactive gas-timing RF magnetron sputtering", Applied Surface Science, p. 7950-7954, 2008.

[59] Lopes, K.C.; Matsuoka, M.; Sucasaire, W. et al. "Montagem e caracterização do sistema de deposição assistida por feixe de íons", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 3, p.131-134, 2006.

[60] Curso de tecnologia do vácuo - bombas, Instituto de Física USP

[61] Matsuoka, M.; Sucasaire, W.; Lopes, K.C. et al. "Filmes finos de nitreto de carbono e nitreto de boro preparados com método de deposição assistida por feixe de íons", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 23, n. 2, 105-110, 2006.

[62] Lopes, K.C.; Matsuoka, M.; Mittani, J.C.R. et al. "Caracterização de filmes finos de nitreto de índio formados por deposição assistida por feixe de íons", Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 25, n. 2, 55-58, 2006.

[63] Grill, A.; "Electrical and optical properties of diamond-like carbon" Thin Solid Films, n. 355-356, p. 189-193, 1999.

[64] Grill, A.; "Amorphous carbon based materials as the interconnect dieletric in ULSI chips". Diamond and Related Materials, n. 10, p. 234-239, 2001.

[65] Bennett, J. M, Mattson, L. "Introduction to Surface Roughness and Scattering". Washington: Optical Society of America, 1989.

[66] Campbell, P.D.Q. "An introduction to measuration and calibration". Industrial press.

[67] Apresenta teoria sobre rugosidade e como é feito seu cálculo. Disponível em http://myspace.eng.br/eng/rugosid.asp. Acesso em Fevereiro de 2006.

[68] Verdonck, P. B. "Estudo sobre danos induzidos por plasma". 1998. 147p. Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1998.

[69] http://www.angelfire.com/ab/prvs/transfor.html acessado em 20 de setembro de 2007.

[70] www.ifi.unicamp.br/~accosta/laboespecto.html#9%20- %20Transformada%20de acessado em 20 de setembro de 2007.

[71] http://pt.wikipedia.org/wiki/Efeito_hall acessado em 30 de janeiro de 2008.

[72] Cardoso, W. S.; Longo, C.; Paoli, M. A.. "Preparação de eletrodos opticamente transparentes", Química Nova, v. 28, n. 2, p. 345-349, 2005.

[73] Khoshman, J. M.; Kordesch, M. E. "Optical absorption in amorphous InN thin films", Journal of Non-Crystaline Solids, p. 5572-5577, 2006.

[74] Wu, J.; Walukiewicz, W. "Band gaps of InN and group III nitride alloys", Supelattices and Microstructures, p. 63-75, 2003.

[75] Shubina, T. V.; Ivanov, S. V.; Jmerik, V. N. et al. "Mie resonances, infrared emission, and the band gap of InN," *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, n. 117, p.407, 2004.

[76] Fuxue, W.; Chengshan, X.; Huizhao, Z. et al. "Thermal stability of InN powders in N2", The Functional Materials Laboratory, Institute of Semiconductors, Shandong Normal University.

[77] Alt, H C.; Gomeniuk, Y. V.; Mussler, G.. "Splitting of the local mode frequency of substitutional nitrogen in (Ga, In)(As, N) alloys due to symmetry lowering", Semicond. Sci. Technol., v. 21, p. 1425–1431, 2006.

[78] Patila, S. J.; Bodasa, D. S.; Mandale, A.B. et al. "Characterization of indium nitride films deposited by activated reactive evaporation process", Thin Solid Films, v. 444, p. 52–57, 2003.

[79] Lietena, R.R; Degrootea, S.; Derluyna, M. J. et al. "Growth of InN on Ge(1 1 1) by molecular beam epitaxy using a GaN buffer", Journal of Crystal Growth, v. 310, p. 1132–1136, 2008.

[80] Cai, X.M.; Cheung, K.Y.; Djurišić, A.B. et al. "Growth of cubic and hexagonal InN nanorods", Materials Letters, v. 61, p. 1563–1566, 2007.

[81] Biju, K. P.; Jain, M. K.. "The effect of rf power on the growth of InN films by modified activated reactive evaporation", Applied Surface Science, article in press, 2008.

[82] Liua, Q.L.; Bandob, Y.; Hub, J.Q.. "Controlled growth of nanostructured III-nitride films via a reactive magnetron sputtering method", Journal of Crystal Growth, v. 306, p. 288–291, 2007.

[83] Shena, W.Z.; Jiaa, Z.W.; Chena, J. et al. "Electronic band structures and transport properties of wurtzite indium nitride grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, v. 298, p. 394–398,2007.

[84] Hartono, H.; Chen, P.; Chua, S.J. et al. "Growth of InN and its effect on InGaN epilayer by metalorganic chemical vapor deposition", Thin Solid Films, v. 515, p. 4408–4411, 2007.

[85] Kumagaia, Y.; Kikuchib, A.; Nishizawab,Y. et al. "Hydride vapor phase epitaxy of InN by the formation of InCl3 using In metal and Cl2", Journal of Crystal Growth, v. 300, p. 57–61, 2007.

[86] Bi, Z.. "Low-temperature MOCVD growth of InN buffer layers with indium predeposition technology", Journal of Crystal Growth, v. 300, p. 123–126, 2007. [87] Wang, L.L.; Wang, H.; Chen, J. et al. "MOCVD growth of InN using a GaN buffer", Superlattices and Microstructures, article in press, 2007.

[88] Sugiura, H.; Wakasugi, S.; Mizutani, H. et al. "Morphology variation in growth process of InN pillar crystal films on Si (1 0 0) substrate by halide chemical vapor deposition under atmospheric pressure", Materials Chemistry and Physics, article in press, 2007.

[89] Biju, K. P.; Jain, M. K.. "The effect of rf power on the growth of InN films by modified activated reactive evaporation", Applied Surface Science, article in press, 2008.

[90] Kadir, A.; Mukhopadhyay, S.; Ganguli, T. et al. "Non-intrinsic superconductivity in InN epilayers: role of Indium Oxide", Solid State Communications, v. 146, p. 361–364, 2008.

[91] Sirohi, S.; Kumar, V.; Sharma, T. P.. "Optical, structural and electrical properties of CdTe sintered films", Optical Materials, v. 12, p. 121-125, 1999.

[92] Shen, W.Z.; Jia, Z.W.; Chen, J. et al. "Electronic band structures and transport properties of wurtzite indium nitride grown by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of Crystal Growth, p. 394–398, 2007.

[93] Foutz, B.E.; Shur, F. S.; Bhapkar, U. V. et al. "Electron transport in wurtzite indium nitride", J. Appl. Phys., p. 826-829, 1998.

[94] Davis, R. F.. "III-V Nitrides for electronic and Optoelectronic applications", Proceedings of the IEEE, p. 702-712, 1991.

[95] Miura, N.; Ishii, H.; Yamada, A. et al. "Anomalous electrical characteristics of epitaxial InN film having a high electron concentration at very low temperature", Jpn. J. Appl. Phys, p. 256-259, 1997.

[96] Liu, D.; Lei, W. W.; Zou, B. et al. "High-pressure x-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide", Journal of Applied Physics, p. 083506-083506-5, 2008.

[97] Davydov, V. Y.; Emtsev, V. V.; Goncharuk, I. N. et al. "Experimental and theoretical studies of phonons in hexagonal InN", Appl. Phys. Lett., p. 3297, 1999.

[98] Wang, C. Y.; Dai, Y.; Pezoldt, J. et al. "Phase Stabilization and Phonon Properties of Crystalline Rhombohedral InO", Cryst. Growth Des., p. 1257–1260, 2008.

[99] Butcher, K.S.A.; Tansley, T.L.. "InN, latest development and a review of the band-gap controversy", Superlattices and Microstructures, v.38, p. 1–37, 2005.

[100] T-Thienprasert, J.; Nukeaw, J.; Sungthong, A. et al. "Local structure of indium oxynitride from x-ray absorption spectroscopy", Applied Phy. Lett., v. 93, 2008.

[101] Motlan; E.M. Goldys; T.L. Tansley. "Optical and electrical properties of InN grown by radio-frequency reactive sputtering", Journal of Crystal Growth, v.241, p. 165-170, 2002.

[102] A. Janotti; C. G. Van de Walle. "Sources of unintentional conductivity in InN", Applied Phy. Lett., v.92, 2008.

[103] V. Darakchieva; K. Lorenz; N. P. Barradas; E. Alves; B. Monemar; M. Schubert; N. Franco; C. L. Hsiao; L. C. Chen; W. J. Schaff; L. W. Tu; T. Yamaguchi; Y. Nanishi. "Hydrogen in InN: A ubiquitous phenomenon in molecular beam epitaxy grown material", Applied Phy. Lett., v.96, 2010.

[104] Ohta, R. L. Construção e caracterização de fotodetetores metal-semicondutor-metal (MSM). Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

[105] Liu, K.; Sakurai, M.; Aono, M.. "ZnO based ultraviolet photodetectors", *Sensors*, v. 10, pp. 8604-8634, 2010.

[106] Sigaud, L. M. "Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos". Dissertação de mestrado – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

APÊNDICE A PUBLICAÇÕES

Foram apresentados dois resumos em congressos, sendo eles nacionais (XXXI Encontro de Física da Matéria Condensada – 2008 e XI Escola Brasileira Estrutura Eletrônica). Todos os trabalhos foram aceitos para apresentação em forma de painel.

Foi enviado o artigo completo intitulado "DIFFRACTIVE OPTICAL ELEMENTS BASED IN BRAND GLASS" para o SBMicro – 2008 (23 symposium on microelectronics technology and devices) que foi realizado em Setembro em Gramado, Rio Grande do Sul. O artigo foi publicado nos anais do Congresso, ECS transactions.

Foram apresentados quatro resumos em congressos, sendo dois deles nacionais (XXXII Encontro de Física da Matéria Condensada e 10° Encontro brasileiro de plasmas) e dois internacionais (PBII&D 2009-International Workshop on Plasma-Based Ion Implantation and Deposition e ICAM 2009-International Conference on Advanced Materials). Todos os trabalhos foram aceitos para apresentação.

Foi enviado o artigo completo intitulado "Characterization of InN Thin Films Grown by IBAD Method" para o SBMicro – 2010 (25° symposium on microelectronics technology and devices) que foi realizado em Setembro em São Paulo, São Paulo. O artigo foi publicado nos anais do Congresso, ECS transactions.

Foram apresentados dois resumos em congressos, sendo um deles nacional (XXXIII Encontro de Física da Matéria Condensada) e um internacional (Diamond 2010). Todos os trabalhos foram aceitos para apresentação.

APÊNDICE B ESTÁGIO

Foi realizado estágio nos laboratórios de espectroscopia do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Portugal. O Trabalho foi relizado no período de 10 de setembro à 1 de Outubro de 2010. Foram desenvolvidas medidas de PL (fotoluminescência) e espectroscopia num conjunto de 20 amostras de diferentes materiais (InN, InNO, InO e AlO).