

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Mara Rúbia Endres

**Trabalho de Diplomação
em Engenharia Física**

**Caracterização estrutural
de filmes de Ga_2O_3 fabricados por sputtering
e modificados por irradiação iônica**

Porto Alegre

Maio de 2021

Mara Rúbia Endres

**Trabalho de Diplomação
em Engenharia Física**

**Caracterização estrutural
de filmes de Ga_2O_3 fabricados por sputtering
e modificados por irradiação iônica**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física entregue à Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Física.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

Instituto de Física

Graduação em Engenharia Física

Orientador: Prof.^a Dr.^a Raquel Giulian

Porto Alegre

Maio de 2021

Resumo

O óxido de gálio (Ga_2O_3) possui propriedades que o destacam frente a outros semicondutores de bandgap largo, entre elas, seu bandgap mais amplo, elevado campo elétrico de ruptura, alta fotossensibilidade ultra-violeta (UV), transparência solar/visível e compatibilidade tecnológica. As características citadas permitem minimização no tamanho dos dispositivos, detecção natural de radiação UV, sensoriamento de gases e aplicação em eletrônica de alta potência. E a substituição de semicondutores usuais por este, possibilita alto ganho tecnológico. O presente projeto buscou estabelecer um protocolo de fabricação de filmes de Ga_2O_3 por *magnetron sputtering*, definindo quais parâmetros são ideais para a fabricação de filmes com características que permitam, posteriormente, desenvolver sensores e outros dispositivos eletrônicos utilizando esse material, assim como, determinar como estes filmes respondem em contato à irradiação iônica com íons pesados de alta energia, visando possíveis aplicações militares e espaciais. Com tal finalidade, foi efetuada a análise de filmes finos de Ga_2O_3 para determinar sua estrutura e composição iniciais (como depositados), e também, após irradiação iônica. Os filmes foram depositados em substratos de Si e Si/SiO₂ mediante utilização de alvos de Ga_2O_3 e variação de diversos parâmetros, como pressão, temperatura, potência, tempo e taxa de deposição, natureza do gás ionizante e annealing. As amostras foram irradiadas por feixe de íons Au⁺³ de energia 8 MeV e fluência total de 3×10^{14} íons por cm². Para a análise foram utilizadas as técnicas *grazing incidence X-ray diffraction* (GIXRD) e *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS). Através de deposição à temperatura ambiente seguida por tratamento térmico a 1100 °C, foi possível a obtenção de um filme policristalino de óxido de gálio na sua fase mais estável (monoclínica), composto por 3 camadas com concentrações relativas diferentes mas de composição total estequiométrica. A irradiação provocou redução na parcela cristalina e mudanças na concentração dos elementos de cada camada, mas manteve a estequiometria na composição total do filme.

Palavras-chave: Ga_2O_3 , RF *magnetron sputtering*, irradiação iônica, GIXRD, RBS.

Abstract

Gallium oxide (Ga_2O_3) has properties that set it apart from other wide bandgap semiconductors, among them, its broadest bandgap, high breakdown electric field, high ultra-violet (UV) photosensitivity, solar/visible transparency and technological compatibility. The aforementioned characteristics allow minimization of the size of the devices, natural detection of UV radiation, gas sensing and application in high power electronics. And the replacement of usual semiconductors with this one, enables high technological gain. The present project aimed to establish a protocol for the manufacture of Ga_2O_3 films by magnetron sputtering, defining which parameters are ideal for the manufacture of films with characteristics that allow, later development of sensors and other electronic devices using this material, as well as to determine how these films respond to ion irradiation with high energy heavy ions, aiming at possible military and space applications. To do so, the analysis of Ga_2O_3 thin films was carried out to determine their initial structure and composition (as deposited), and also, after ion irradiation. The films were deposited on Si and Si/SiO₂ substrates using Ga_2O_3 compound target and by variation of several parameters, such as pressure, temperature, power, deposition time and rate, nature of the ionizing gas and annealing temperature. The samples were irradiated with a 8 MeV Au⁺³ ions to a total fluence of 3×10^{14} ions per cm². For the analysis, the grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS) techniques were used. Through deposition at room temperature followed by thermal annealing at 1100 °C, it was possible to obtain a polycrystalline film of gallium oxide in its most stable phase (monoclinic), composed of 3 layers with different relative concentrations but total composition stoichiometric. The irradiation caused a reduction in the crystallinity portion and changes in the elements concentration of each layer, but kept the stoichiometry of the film total composition.

Keywords: Ga_2O_3 , RF magnetron sputtering, ion irradiation, GIXRD, RBS.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Número de publicações sobre o óxido de gálio a partir de 1952. Adaptado de: (PEARTON et al., 2018)	12
Figura 2 – Célula unitária do β -Ga ₂ O ₃ . Adaptado de: (PEARTON et al., 2018) . .	16
Figura 3 – Imagens de alta resolução, feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando a variação na morfologia da superfície de um filme fino de Ga ₂ O ₃ quando alterada a temperatura do substrato. (SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)	18
Figura 4 – Demonstração gráfica da recuperação da concentração dos portadores de carga com o tempo e em função da profundidade sob certas condições experimentais. Adaptado de: (INGEBRIGTSEN et al., 2019)	19
Figura 5 – Representação geral do processo de <i>sputtering</i> . Adaptado de: (MOURA, 2010))	21
Figura 6 – Esquemático mostrando os elétrons aprisionados no <i>magnetron sputtering</i> . Adaptado de: (MOURA, 2010)	21
Figura 7 – Demonstração gráfica do surgimento de uma corrente líquida para voltagem de auto polarização do alvo igual a zero (em cima) e de uma corrente líquida igual a zero pra voltagem de auto polarização do alvo diferente de zero (em baixo). Adaptado de: (OHRING, 2002)	22
Figura 8 – Esquemática do equipamento para implantação iônica. Adaptado de: (LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)	23
Figura 9 – Componentes nuclear e eletrônica da perda de energia de uma partícula carregada atravessando o alvo, em função da energia ou velocidade do íon. Adaptado de: (LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)	24
Figura 10 – . Representação de defeitos típicos induzidos por irradiação. Adaptado de: (TIMM, 2019)	25
Figura 11 – Esquemático da formação da trilha iônica por feixe de íons pesados velozes. (a) feixe produzindo ionização ao atravessar a amostra, (b) movimento atômico ao redor da trajetória do íon. (SCHIWIETZ et al., 2004)	27
Figura 12 – Representação geométrica da Lei de Bragg. Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009)	28
Figura 13 – Relação cristalito com o grão (partícula). (BOLZAN, 2018)	29
Figura 14 – Vetores de onda e de espalhamento para as geometrias: a) simétrica Bragg-Brentano e b) não simétrica de ângulo rasante. Adaptado de: (BIRKHOLZ, 2005)	30

Figura 15 – Representação da colisão elástica de uma partícula de massa M_1 e energia E_0 com uma partícula de massa M_2 , resultando em mudança de energia e direção (E_1, θ). (FELDMAN; MAYER, 1986)	31
Figura 16 – Esquemático de um espectro de RBS após incidência de íons de He^+ sob filme de Ni em Si . Com escalas de profundidade indicadas abaixo do eixo de energia. Adaptado de: (FELDMAN; MAYER, 1986)	33
Figura 17 – Tabela contendo os parâmetros de fabricação de cada filme.	34
Figura 18 – Esquemático do acelerador <i>TANDETRON</i> . (BOLZAN, 2018)	35
Figura 19 – Estrutura analítica do projeto.	36
Figura 20 – Diagrama de Gantt do projeto.	37
Figura 21 – Padrão de difração das amostras que foram depositadas nas temperaturas 500 °C, 650 °C e 23 °C e das que passaram por annealing a 800 °C e 1100 °C após deposição à temperatura ambiente.	39
Figura 22 – Espectro de RBS do filme como depositado (em cima); e após tratamento térmico à 1100 °C, com flecha indicando formação de cauda. (em baixo).	40
Figura 23 – Esquema representando um filme rugoso sob substrato liso (esquerda), e um filme liso sob substrato rugoso (direita). Adaptado de (MAYER, 1997).	41
Figura 24 – Padrão de difração do filme submetido ao tratamento térmico a 1100 °C, antes e depois de irradiado por íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluências 1×10^{14} e 3×10^{14} íons por cm^2	42
Figura 25 – Padrão de difração do filme submetido ao tratamento térmico a 1100 °C e irradiação por íons de diferentes fluências, evidenciando o deslocamento não uniforme entre os picos do difratograma para cada fluência.	43
Figura 26 – Espectro de RBS da amostra depositada à temperatura ambiente após tratamento térmico a 1100 °C e irradiação por feixe de íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluência de 3×10^{14} íons por cm^2	44
Figura 27 – Comparação dos espectros obtidos para o filme de óxido de gálio depositado à temperatura ambiente, após annealing e após annealing e irradiação, evidenciando o aparecimento de uma cauda na borda de menor energia para os últimos dois casos.	44

Lista de abreviaturas e siglas

RF	Rádio frequência
GIXRD	Difração de raios X de incidência rasante (do inglês <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>)
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (do inglês <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
AES	Espectroscopia de elétrons Auger (do inglês <i>Auger Electron Sepctroscopy</i>)
BFOM	Figura de mérito Baliga (do inglês <i>Baliga's Figure-Of-Merits</i>)
CVD	Deposição química a vapor (do inglês <i>Chemical Vapour Deposition</i>)
DC	Corrente direta (do inglês <i>Direct Current</i>)
DUV	Ultra violeta profundo (do inglês <i>Deep Ultra-Violet</i>)
FET	Transistores de efeito de campo (do inglês <i>Field Effect Transistor</i>)
FHWM	Largura à meia altura (do inglês, <i>Full Widthat Half Maximum</i>)
FOM	Figura de mérito (do inglês <i>Figure-Of-Merits</i>)
MEB	Epitaxia por feixe molecular (do inglês <i>Molecular-Beam Epitaxy</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOCVD	Deposição química metalorgânica a vapor (do inglês <i>Metal Organic Chemical Vapor Deposition</i>)
PLD	Deposição por laser pulsado (do inglês <i>Pulsed Laser Deposition</i>)
PVD	Deposição física a vapor (do inglês <i>Physical Vapor Deposition</i>)
SIMS	Espectrometria de massa de íons (do inglês <i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
SBD	Diodos de barreira Schottky (do inglês <i>Schottky Barrier Diode</i>)
SHII	Irradiação com íons pesados velozes (do inglês <i>Swift Heavy Ion Irradiation</i>)

UV	Ultra violeta
DCV	Voltagem de corrente direta (do inglês <i>Direct Current Voltage</i>)
ICSD	Base de dados cristalográficos inorgânicos (do inglês <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>)
CIF	Arquivo de informação cristalográfica (do inglês <i>Cystallographic Information File</i>)
WBS	Estrutura analítica de projeto (do inglês <i>Work Breakdown Structure</i>)

Lista de símbolos

Ga_2O_3	Composto químico óxido de gálio
III	Número romano três
α	Letra grega alpha
β	Letra grega beta
γ	Letra grega gamma
ϵ	Letra grega epsilon
δ	Letra grega delta
$C2/m$	Representação do grupo espacial
a,b,c e β	Representação dos parâmetros de rede de comprimento (a,b,c) e angular (β)
Å	Unidade de medida de comprimento Angstroms equivalente a 10^{-10} metros
eV	Unidade de medida de energia elétron-volt
Ebr	Grandeza física denominada campo elétrico de ruptura
GaN	Composto químico nitreto de gálio
SiC	Compostoo químico carbeto de silício
Si	Elemento químico silício
H_2	Moléculas do gás hidrogênio
CH_4	Molécula do gás metano
CO	Molécula do gás monóxido de carbono
O_2	Molécula do gás oxigênio
Pa	Unidade de medida Pascal
°C	Unidade de medida graus celsius
nm	Unidade de medida de comprimento nanometros equivalente a 10^{-9} metros

Eg	Grandeza física denominada energia de bandgap
μ	Grandeza física denominada mobilidade eletrônica
cm	Unidade de medida de comprimento centímetros equivalente a 10^{-2} metros
V	Unidade de medida volt
s	Unidade de medida segundos
ε	Grandeza física denominada constante dielétrica
M	Prefixo de unidade de medida indicando 10^6
W	Unidade de medida watt
K	Unidade de medida kelvin
GaAs	Composto químico arseneto de gálio
GaN	Composto químico nitreto de gálio
H	Elemento químico hidrogênio
IV	Número romano quatro
Ge	Elemento químico germânio
Sn	Elemento químico estanho
Ga	Elemento químico gálio
F	Elemento químico ferro
Cl	Elemento químico cloro
k	Prefixo de unidade de medida indicando 10^3
S	Representação de polo magnético negativo
N	Representação de polo magnético positivo
Ar	Elemento químico argônio
m	Prefixo de unidade de medida indicando 10^{-3}
A	Unidade de medida ampère
Δ	Letra grega Delta

f	Símbolo de integral
dx	Termo diferencial
\approx	Símbolo de aproximadamente
Θ	Letra grega Theta
μm	Unidade de medida de comprimento micrometros equivalente a 10^{-6} metros
hkl	Representação dos índices de Miller
θ	Letra grega theta
λ	Letra grega lambda
π	Letra grega pi
s_3	Representação de vetor normal à superfície
s_1	Representação de vetor paralelo à superfície
He^+	Representação do íon positivo de hélio
σ	Letra grega sigma
Ω	Letra grega Ômega
E	Grandeza física de energia
Z_n	Representação do número atômico
Ni	Elemento químico níquel
SiO_2	Composto químico óxido de silício
Torr	Unidade de pressão Torr
sccm	Unidade de medida centímetros cúbicos por minuto
rpm	Unidade de velocidade rotações por minuto
P	Grandeza física denominada potência
Au^{+3}	Íons de ouro
LII	Numeração da sala
N_2	Elemento químico nitrogênio
K_α	Linha que se refere a transição entre níveis
Cu	Elemento químico cobre

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Motivação	12
1.2	Objetivo	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Óxido de gálio	15
2.2	Técnicas de síntese e modificação	20
2.2.1	Magnetron sputtering	20
2.2.2	Implantação e irradiação iônica	23
2.3	Técnicas de análise	28
2.3.1	Difração de raios X de incidência rasante (GIXRD)	28
2.3.2	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)	30
3	PROJETO	34
3.1	Metodologia	34
3.1.1	Revisão bibliográfica	34
3.1.2	Deposição dos filmes	34
3.1.3	Irradiação dos filmes	35
3.1.4	Caracterização estrutural	35
3.1.5	Caracterização composicional	36
3.2	Plano de trabalho	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Parâmetros ideais para fabricação dos filmes	38
4.1.1	Caracterização estrutural	38
4.1.2	Caracterização composicional	40
4.2	Efeitos da irradiação iônica	42
4.2.1	Efeitos na estrutura	42
4.2.2	Efeitos na composição	43
5	CONCLUSÃO	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O óxido de gálio (Ga_2O_3) é um semicondutor de bandgap ultra-largo emergente, com propriedades que o favorecem perante os semicondutores usuais, como por exemplo, seu bandgap mais amplo e elevado campo elétrico de ruptura. Os primeiros registros de estudo deste material datam de 1952 e, até 2018, foram contabilizadas 2.492 publicações, no entanto, só houve um aumento expressivo de publicações em meados dos anos 90, como é possível de verificar no gráfico presente na figura 1, que traz a curva de publicações por ano no período de 1952 a 2016. A tecnologia de crescimento de filmes finos do Ga_2O_3 ainda não foi convencionalizada, apesar destes filmes já serem utilizados há décadas, e um dos obstáculos na ampla utilização em dispositivos é que seu comportamento elétrico ainda não foi completamente caracterizado. (PEARTON et al., 2018) (ZHANG, 2020) (INGEBRIGTSEN et al., 2019)

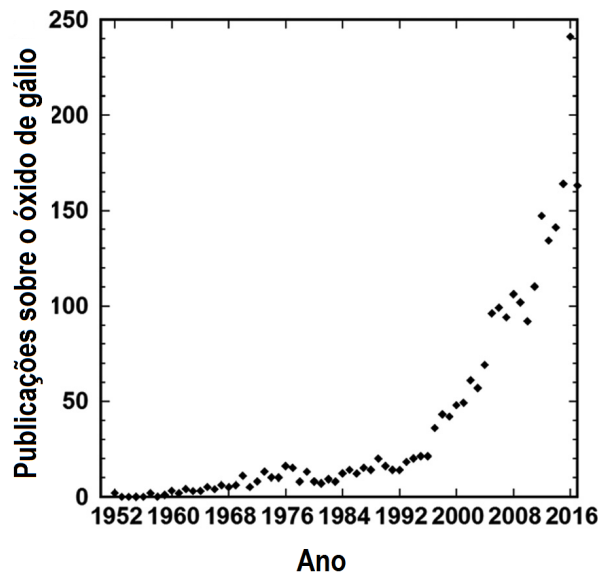


Figura 1 – Número de publicações sobre o óxido de gálio a partir de 1952. Adaptado de: (PEARTON et al., 2018)

É necessário dar atenção às adversidades citadas, porque para credibilidade e boa performance dos dispositivos que possam vir a utilizar filmes de óxido de gálio como componente, é primordial a obtenção de filmes de qualidade e que a reprodutibilidade deles seja assegurada, assim como, o reconhecimento e entendimento de defeitos eletricamente ativos. Uma boa qualidade na deposição dos filmes, que resulta na estrutura cristalográfica de interesse, também é o ponto de partida para estudos de suas propriedades estruturais,

elétricas e ópticas. Entender o comportamento dos filmes irradiados por íons de alta energia também é altamente relevante para aplicações militares e espaciais. (SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019) (INGEBRIGTSEN et al., 2019) (ZHANG, 2020)

A técnica de *magnetron sputtering* foi utilizada na deposição dos filmes porque é capaz de produzir filmes finos de estequiometria controlada, com altas taxas de deposição, boa adesão, controle de espessura, e serve para aplicação tanto de ligas quanto de materiais dielétricos quando utilizada fonte RF (radiofrequência). A deposição foi feita a partir da variação de diversos parâmetros, e por meio de uma análise por difração de raios-X, serão estabelecidos os parâmetros ideais para obtenção de filmes com estequiometria e estrutura cristalina desejadas. (ROLIN, 1996)

Por se tratar de amostras com espessura de nanômetros, a técnica de difração a ser utilizada será a de GIXRD (em inglês, *grazing incidence X-ray diffraction*), que utiliza ângulos rasantes na incidência do feixe e, por isso, limita a penetração no volume do filme. (WIDJONARKO, 2016)

A irradiação por feixe de íons foi utilizada nas amostras, e para reconhecimento dos efeitos causados pela irradiação iônica, será utilizada a técnica de RBS (do inglês *Rutherford backscattering spectrometry*), própria para a obtenção da razão entre os elementos presentes no composto, que permitirá identificar possível perda de material pós incidência de íons pesados velozes (irradiação iônica). Empregando a técnica de GIXRD nas amostras após irradiação iônica, será possível investigar as mudanças na cristalinidade dos filmes devido aos efeitos da irradiação. (BOLZAN, 2018) (CHU, 1978)

Para o desdobramento e desfecho deste projeto, é fundamental uma rigorosa compreensão da física, fundamentada nas propriedades dos materiais, e nas técnicas de síntese, modificação e análise. Todos estes conhecimentos fazem parte do [currículo da Engenharia Física na UFRGS](#)), curso focado na aplicação de conhecimentos da física na pesquisa e no desenvolvimento de materiais e tecnologias.

1.2 Objetivo

Este projeto consiste na caracterização da estrutura e composição de filmes de Ga_2O_3 , preliminarmente depositados por *magnetron sputtering* e modificados por irradiação iônica, com o objetivo de determinar os parâmetros ideais de fabricação, que resultam em filmes estequiométricos, livres de impurezas, e com a estrutura cristalina desejada.

As propriedades estruturais dos filmes depositados foram investigadas por meio de análise de difração de raios X de incidência rasante (GIXRD), e a composição de cada filme foi analisada pela técnica de espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). Para a averiguação dos efeitos induzidos pela irradiação iônica na estrutura do material

foram investigadas a composição elementar e estrutura dos filmes submetidos à irradiação com íons de Au^{+3} com energia de 8 MeV e diferentes fluências. Os resultados provenientes de amostras fabricadas sob diferentes condições e irradiadas com diferentes fluências foram comparados para determinar quais os parâmetros ideais para fabricação de filmes com estrutura e composição desejadas, bem como investigar os efeitos da irradiação iônica no material.

2 Fundamentação teórica

2.1 Óxido de gálio

O óxido de gálio pertence ao grupo III dos materiais óxidos e pode ser considerado um novo material entre os semicondutores do tipo, mas possui relatos desde 1952, ano em que, Roy et. al. identificou o composto e várias de suas diferentes estruturas cristalinas e estabilidades relativas. Entre estas estruturas, conhecidas como polimorfos, as cinco geralmente identificadas são a coríndon (do inglês, *corundum*) (α), monoclínica (β), espinélio defeituoso (γ) e ortorrômbica (ϵ), com a fase δ amplamente aceita como sendo uma forma da fase ortorrômbica. É possível preparar todas estas diferentes fases do óxido de gálio sob diferentes condições. (ROY; HILL; OSBORN, 1952)(SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)(XUE et al., 2018)(ZHANG, 2020)

A estrutura mais estável, química e termicamente, sendo a única estável para uma longa faixa de temperatura (ponto de fusão a 1800 °C), é a monoclínica (β), pertencente ao grupo espacial C2/m, com parâmetros de rede $a = 12,2140 \text{ \AA}$, $b = 3,0371 \text{ \AA}$, $c = 5,7981 \text{ \AA}$ e $\beta = 103,83 \text{ \AA}$. Todas as outras são consideradas metaestáveis e podem ser transformadas em $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ por meio de tratamento térmico. Sua célula unitária, que pode ser vista na imagem 2, possui duas posições cristalográficas diferentes para o átomo de gálio (GaO_4 tetraédrico e GaO_6 octaédrico) e três para o oxigênio (duas integradas à geometria trigonal e uma à tetraédrica), formando uma matriz cúbica distorcida, circunstância que gera anisotropia em propriedades físicas, ópticas e elétricas. Acontece também, da constante de rede ser bem maior na direção [100] do que nas direções [001] e [010], facilitando descamar filmes, para fabricação de dispositivos, nesta direção. (SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)(ZHANG, 2020)(PEARTON et al., 2018)(MARIE; PORTIER; CARDIN, 2008)

O óxido de gálio monoclínico é um semicondutor de bandgap ultra-largo e pode variar sua condutividade de condutor pra isolante dependendo das condições de crescimento. Possui bandgap fundamental igual a 4,76 eV, o que lhe garante um campo elétrico de ruptura (E_{br}) muito alto, praticamente três vezes maior que o presente em semicondutores de bandgap largo como SiC e GaN e 20 vezes maior que o do Si. Quanto maior o E_{br} do material, maior o campo elétrico que ele suporta, possibilitando que dispositivos possam ter uma redução no seu tamanho e um aperfeiçoamento na integração entre diferentes módulos eletrônicos. (PEELAERS et al., 2019)(ORITA et al., 2002)(MARIE; PORTIER; CARDIN, 2008)(LI et al., 2019)(SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)(XUE et al., 2018)

Outra consequência do alto valor de bandgap do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ é o comprimento de

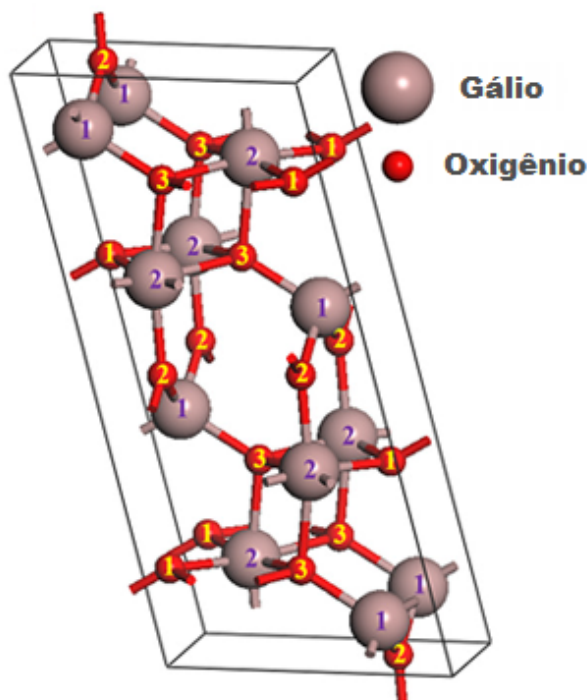


Figura 2 – Célula unitária do β -Ga₂O₃. Adaptado de: (PEARTON et al., 2018)

onda de corte na faixa de 250-280 nm, proporcionando detecção em toda a gama de ultravioleta profundo DUV (do inglês, *deep ultra-violet*), o que o diferencia de outros condutores transparentes e faz com que o material seja naturalmente apropriado para a fabricação de detectores UV. Estes detectores são de alto desempenho e podem ser usados para detecção de chamas, comunicações subaquáticas, automatização, comunicações intersatélite e detecção bioquímica por exemplo. (XUE et al., 2018)(SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)

Outra possível aplicação deste material semicondutor é na fabricação de sensores de gás, sendo possível a identificação de H₂, CH₄, CO e O₂. Isto porque existe uma abundância de vacâncias de oxigênio no material policristalino, facilitando a absorção de gases da atmosfera. À medida que, ocorre uma variação na concentração de vacâncias, ocorre também uma variação na condutividade do material, possibilitando o sensoriamento. Então, uma redução na proporção de oxigênio ou aumento na concentração de gases redutores do ambiente, pode ser responsável pelo crescimento no número de elétrons condutores. Para pressões parciais acima de 10 Pa, é mantida a linearidade entre condutividade e quantidade de oxigênio e para temperaturas por perto dos 600°C, a sensibilidade ao oxigênio diminui e é possível a detecção de gases redutores. (STEPANOV et al., 2016)(XUE et al., 2018)

A aplicação em eletrônica de alta potência, mais precisamente em transistores de efeito de campo (FET's) e diodos de barreira Schottky (SBD's), é uma possibilidade proporcionada pelos valores satisfatórios já obtidos para ambos, crescimento epitaxial e

dopagem tipo n, junto às características já citadas e também a uma excelente mobilidade de elétrons para amostras dopadas e incrível figura de mérito Baliga (BFOM), comumente usada para avaliar a adequação de um material para dispositivos de permutação de energia. (TEHERANI et al., 2018)(PEELAERS et al., 2019)(SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)

Tabela 1 – Propriedades físicas do β -Ga₂O₃ relativas a outros semicondutores de uso comum.

Material Semicondutor	Si	GaAs	GaN	4H-SiC	β -Ga ₂ O ₃
Bandgap E_g (eV)	1.1	1.43	3.4	3.3	4.76
Mobilidade Eletrônica μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1400	8400	1200	1000	300
Constante Dielétrica ϵ	11.8	12.9	9	9.7	10
Campo Elétrico de Ruptura E_{br} (MV/cm)	0.3	0.4	3.3	2.5	8
FOM Baliga	1	14.7	870	340	3444
Condutividade Térmica λ (W cm ⁻¹ K ⁻¹)	1.5	0.5	2.1	2.7	0.11

Atingir um crescimento epitaxial de alta qualidade para filmes finos de β -Ga₂O₃ é de grande importância para sua aplicação na fabricação de dispositivos, onde, por exemplo, pode ser usado como canal ou camada de deriva em dispositivos de energia ou camada de dissipação de carga em aplicações ópticas. Além disso, para a confiabilidade e bom desempenho de tais dispositivos, é necessário que a qualidade dos filmes possua reprodutibilidade garantida, através da padronização dos parâmetros envolvidos nos processos de síntese e modificação. Alguns parâmetros que afetam as propriedades do filme são pressão, temperatura, taxa de deposição e annealing. (ZHANG, 2020)(SCHURIG et al., 2020)(SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)

Apesar de filmes finos policristalinos de Ga₂O₃ já serem utilizados há décadas, a tecnologia de crescimento de filmes finos monocristalinos ainda precisa ser estabelecida. Entre as técnicas utilizadas para crescimento de filmes finos de β -Ga₂O₃ estão: deposição química a vapor (CVD), deposição química metalorgânica a vapor (MOCVD), deposição física a vapor (PVD), epitaxia por feixe molecular (MEB), deposição por laser pulsado (PLD) e síntese sol-gel. (ZHANG, 2020)(SCHURIG et al., 2020)

A técnica de deposição por *sputtering* é um tipo de deposição física a vapor e é amplamente utilizada para síntese de filmes finos de óxido de gálio monoclinico. Estudos anteriores mostram a mudança nas propriedades do filme fino exposto a variações nos parâmetros de crescimento utilizando tal técnica. Para diferentes temperaturas do substrato se observa uma mudança na razão entre gálio e oxigênio, enquanto mudanças na pressão são capazes de mudar o grau de cristalinidade do material, sendo que a cristalinidade reduz quanto maior a concentração de oxigênio no ambiente de crescimento. Outro parâmetro que afeta a cristalinidade é a potência de sputtering, que quando mais alta permite que as partículas migrem pra locais de rede mais adequados. A potência também é capaz de alterar o tamanho do grão, ao permitir uma maior quantidade de partículas ionizadas ou

ao aumentar a temperatura do substrato por causa do aumento na energia de bombardeio. (SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)

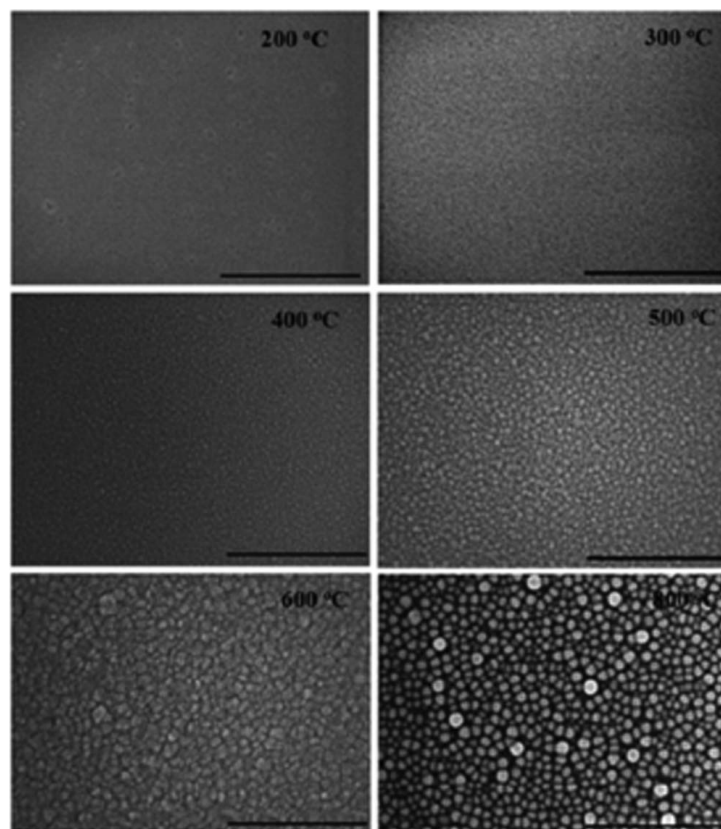


Figura 3 – Imagens de alta resolução, feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando a variação na morfologia da superfície de um filme fino de Ga₂O₃ quando alterada a temperatura do substrato. (SAIKUMAR; NEHATE; SUNDARAM, 2019)

Assim como vários outros semicondutores óxidos, o Ga₂O₃ apresenta condutividade tipo-n inerente, mas seu comportamento elétrico devido tanto a fatores intrínsecos como a fatores extrínsecos ainda não é bem compreendido, resultando em um empecilho para avanços tecnológicos do material. Além disso, para tornar viável a aplicação de filmes finos de β -Ga₂O₃ em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos é necessário o controle da concentração dos portadores de carga, que pode ser alcançado por meio de dopagem. Sendo assim, se torna indispensável à identificação e compreensão de defeitos eletricamente ativos, que podem ser alcançadas através de análises de amostras irradiadas. (INGEBRIGTSEN et al., 2019)

Uma forma de produzir concentração de elétrons livres controlada para o óxido de gálio β é a dopagem com elementos do grupo VI, assim como Si, Ge e Sn, que podem substituir um átomo de Ga e formar um nível doador raso (pois fica próximo a banda de condução). F e Cl também podem agir como doadores rasos substituindo o átomo de oxigênio. Muitas técnicas são capazes de aumentar a condutividade elétrica dos filmes de

β -Ga₂O₃, assim como co-sputtering, dopagem de impurezas e a incorporação de materiais condutores. E entre essas técnicas, a implantação iônica permite um controle preciso e alta reprodutibilidade. (TEHERANI et al., 2018)(PEARTON et al., 2018)(OH et al., 2015)

Para aplicações militares e espaciais, por exemplo, é importante que o material resista em zonas de radiação forte, e semicondutores de bandgap ultra-largo, em tese, possuem grande resistência à radiação devido sua alta energia de ligação. Entretanto, Ingebrigtsen et. al. demonstra em seu trabalho que ocorre uma geração de defeitos substancial devido às colisões na irradiação por prótons, e que para valores de energia do feixe relativamente baixos ocorre compensação completa dos portadores de carga, implicando em um baixo annealing dinâmico (sob alta temperatura de implantação) dos defeitos gerados. Mas assim como em diversos outros estudos, o autor também observa que annealing térmico a temperaturas relativamente baixas é capaz de recuperar a maioria dos portadores de carga. (YADAV et al., 2020)(INGEBRIGTSEN et al., 2019)

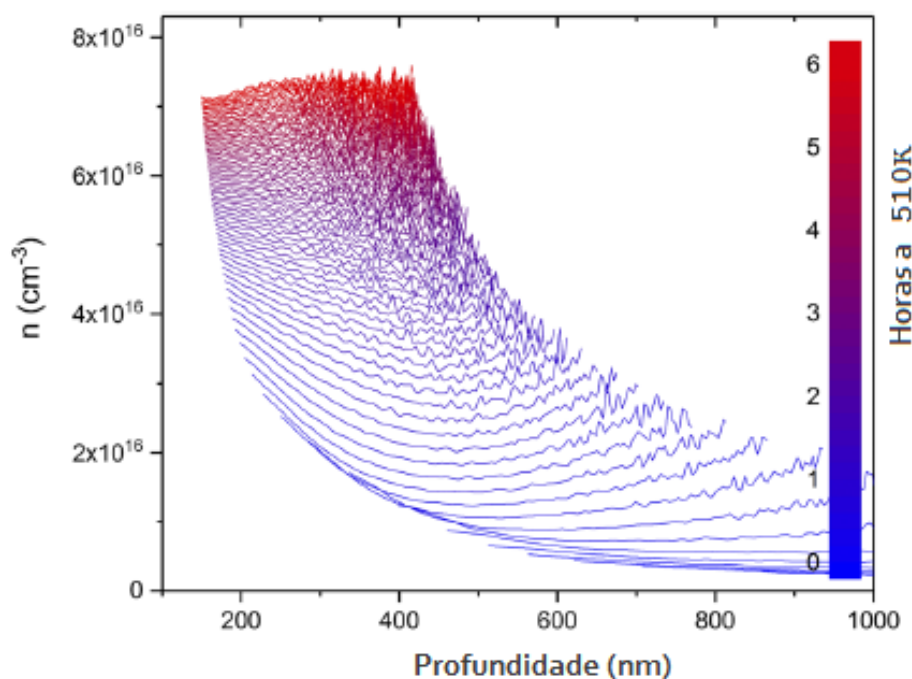


Figura 4 – Demonstração gráfica da recuperação da concentração dos portadores de carga com o tempo e em função da profundidade sob certas condições experimentais. Adaptado de: (INGEBRIGTSEN et al., 2019)

Apesar de nos últimos anos o β -Ga₂O₃ ter recebido bastante atenção da comunidade científica, poucos estudos foram realizados a fim de se obter resultados em relação à dopagem tipo-p. Foi demonstrado que dopagem com magnésio resulta em um aumento na resistividade do material, no entanto, não é capaz de produzir condutividade tipo-p. Este resultado pode ser explicado teoricamente pelos cálculos de estrutura de banda, que indicam que o alto valor da massa efetiva das lacunas favorece a formação de polarons ao

invés de lacunas livres para se deslocarem na banda de valência. Com trabalhos teóricos demonstrando que talvez não seja possível, e na falta de demonstrações efetivas da dopagem tipo-p, a gama atual de dispositivos para possível aplicação do material se torna limitada. Uma alternativa, capaz de minimizar este inconveniente, é a formação de heterojunções envolvendo Ga₂O₃ tipo-n e óxidos de condutividade tipo-p intrínseca. (PEARTON et al., 2018)(INGEBRIGTSEN et al., 2019)

Além do desafio em alcançar dopagem tipo-p, outra desvantagem do Ga₂O₃ é sua baixa condutividade térmica, relacionada à mobilidade de elétrons limitada à temperatura ambiente. Kang et. al. demonstra em seu trabalho que esta limitação para baixas densidades de portadores é resultado do espalhamento causado pelas interações elétron-phonon. A baixa mobilidade origina efeitos de auto aquecimento e impacta negativamente nas características de frequência e corrente do material. Para utilização em dispositivos de alta frequência, alta voltagem ou alta potência é necessária à combinação com dispositivos de resfriamento. (HIGASHIWAKI; JESSEN, 2018)(KANG et al., 2017)

2.2 Técnicas de síntese e modificação

2.2.1 Magnetron sputtering

De uma maneira bastante resumida, a técnica de *sputtering* pode ser descrita como um método de deposição a gás num ambiente de vácuo. Uma descarga elétrica em um gás é capaz de gerar íons positivos que, ao colidirem com o material alvo, causam a ejeção das partículas que irão revestir um substrato. É necessário que os íons criados tenham energia suficiente para conseguir ejetar átomos do material, e que a pressão seja suficientemente baixa (1 Pa ou abaixo) para aumentar o livre caminho médio e permitir que estes átomos sigam sua trajetória na direção do substrato sem sofrer colisões. (SWANN, 1988)

Perante certas condições, elétrons são emitidos do cátodo, ou alvo, e então acelerados em direção ao eletrodo positivo até o momento em que atinjam a energia suficiente para ionizar as moléculas do gás. Então acontece a formação do plasma, um brilho que aparece como consequência das transições de energia do gás ao ser ionizado. (SWANN, 1988)

O alvo bombardeado pelas partículas positivas sofre um desbastamento iônico, perdendo átomos que irão se concentrar no substrato, formando um filme fino. Mas o bombardeamento também gera elétrons secundários, que conseqüentemente realimentam o plasma. (SWANN, 1988)

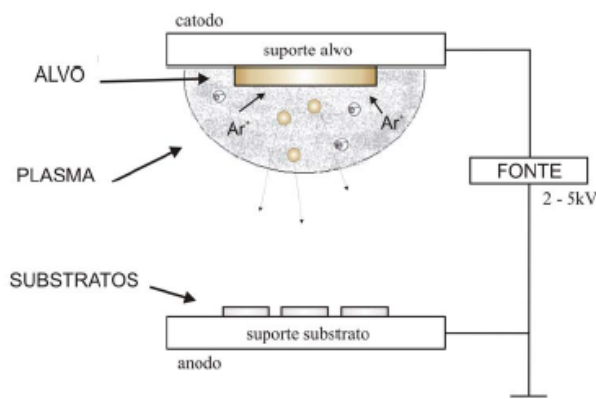


Figura 5 – Representação geral do processo de *sputtering*. Adaptado de: (MOURA, 2010)

Quando a pressão começa a baixar e o livre caminho médio se aproxima do ideal para proporcionar um bom revestimento, a geração de plasma é interrompida. Isso porque a condição também afeta os elétrons, que passam a colidir depois de percorrer um caminho maior, formando íons que se perdem antes de atingir o alvo. Além disso, os elétrons secundários acabam sendo atraídos diretamente pelo ânodo antes de sofrerem colisões e não geram íons adicionais. (KELLY; ARNELL, 2000)

A fim de superar essas limitações, se desenvolveu o *magnetron sputtering*. Capaz de atingir taxas de deposição maiores, maior eficiência na ionização do plasma, cobertura excelente de degraus, uniformidade do filme, entre outros. O sistema é formado por campos magnéticos fortes que ficam localizados perto do material alvo e compelem o plasma a se formar na vizinhança ao passo que os elétrons ficam presos em trajetórias espirais ao longo das linhas de fluxo. (MAURYA; SARDARINEJAD; ALAMEH, 2014)

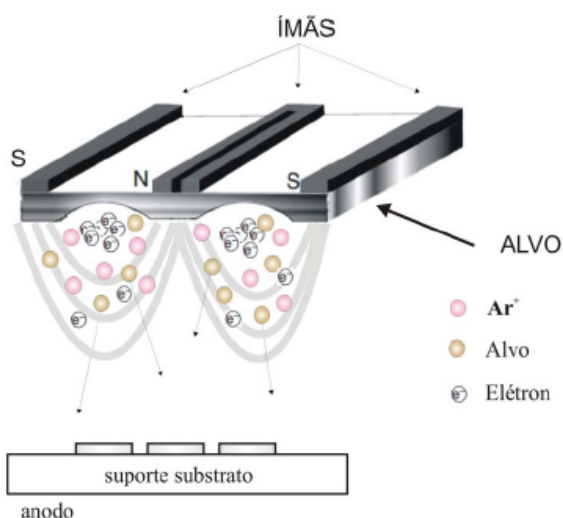


Figura 6 – Esquemático mostrando os elétrons aprisionados no *magnetron sputtering*. Adaptado de: (MOURA, 2010)

As chances de ionização aumentam quando utilizada uma fonte RF, que permite que os elétrons gerados se desloquem por distâncias maiores, em frequências em que os íons e os elétrons apresentam mobilidades bastante diferentes. A possibilidade de usar alvos não condutores é uma das vantagens do RF *magnetron sputtering*, que acaba sendo especialmente utilizado pra esses materiais, sendo que em um DC magnetron os alvos não condutores não funcionam por não permitir um fluxo de corrente por meio deles. (SWANN, 1988)

Para alvos isolantes, um campo RF é aplicado entre o ânodo e o cátodo e, ocorrem mais choques de elétrons no meio ciclo em que o alvo está positivo do que choques de íons no meio ciclo em que o alvo está negativo por causa da diferença de massa entre eles. Quando o alvo está negativamente polarizado, a medida que os íons que bombardeiam o material e acumulam como cargas positivas na superfície, o processo de *sputtering* é interrompido. Para dar continuidade, a polaridade do alvo deve ser invertida, nesse momento, os elétrons começam bombardear o alvo e descarregá-lo. Por causa da diferença de mobilidade o material alvo age como cátodo na maior parte do processo e a corrente média líquida de um ciclo completo é diferente de zero. (SWANN, 1988)

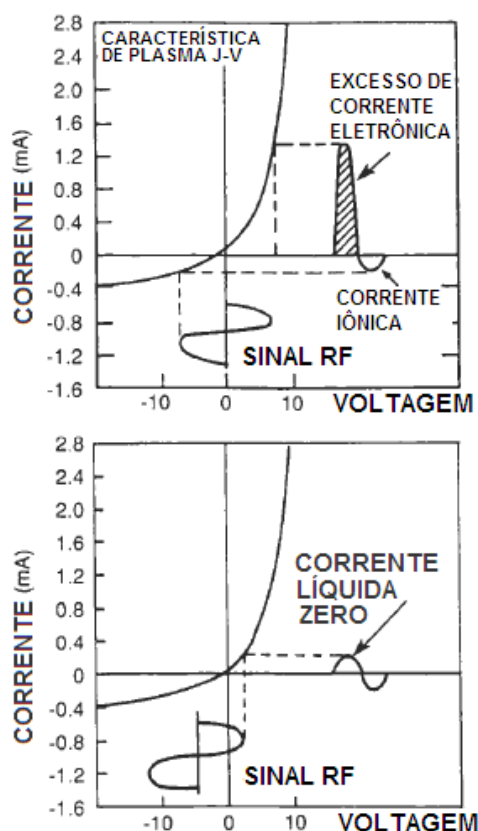


Figura 7 – Demonstração gráfica do surgimento de uma corrente líquida para voltagem de auto polarização do alvo igual a zero (em cima) e de uma corrente líquida igual a zero pra voltagem de auto polarização do alvo diferente de zero (em baixo). Adaptado de: (OHRING, 2002)

2.2.2 Implantação e irradiação iônica

As duas técnicas consistem em irradiar um material alvo com um feixe energético de átomos ionizados proveniente de um acelerador de partículas. Os processos de implantação e irradiação acontecem devido à perda de energia dos íons que penetram na amostra e interagem com a estrutura atômica do sólido, originando defeitos e trilhas iônicas. Desta forma é possível adicionar impurezas em qualquer material, controlar a profundidade da implantação e modificar diferentes propriedades dos sólidos. (AHMAD; AKRAM, 2017)

O feixe de íons pode ter energia cinética na faixa de dezenas de keV a centenas de MeV. O equipamento possui uma fonte de onde os íons positivos são extraídos e pré-acelerados por uma voltagem negativa. Um campo magnético é responsável pela separação de massa que permite selecionar o isótopo de interesse que pode ser novamente acelerado posteriormente. Além disso, são necessárias lentes magnéticas para focalizar o feixe e eletrodos que possibilitam a varredura do feixe para cobrir a superfície da amostra. (LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)(GOORSKY, 2012)

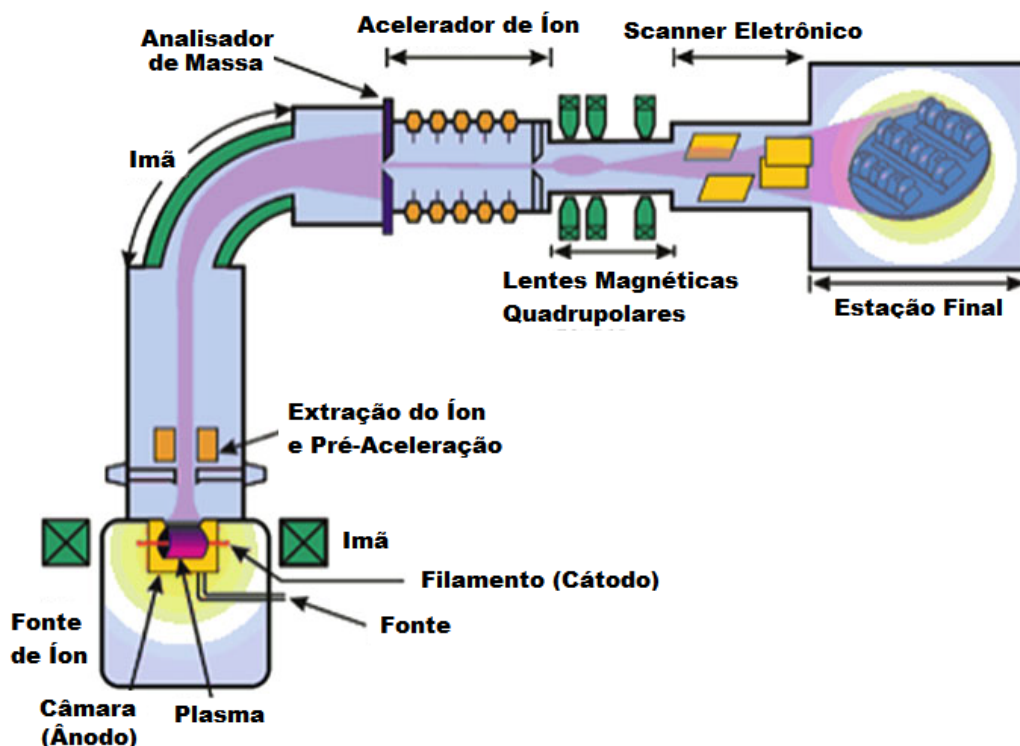


Figura 8 – Esquematização do equipamento para implantação iônica. Adaptado de: (LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)

O processo de interação, subseqüente à incidência do íon na superfície do cristal, é geralmente dividido, por aproximação, em colisões elásticas binárias do íon com o núcleo do átomo alvo (interação Coulombiana), ou colisões inelásticas do íon com a eletrosfera. No primeiro caso, ocorre a deflexão angular e freamento devido à perda de energia do íon, enquanto o átomo alvo recua e colide com outros átomos iniciando um efeito cascata. No

segundo caso, a perda de energia é resultado da excitação ou ionização dos elétrons alvo pelo íon incidente e, devido a massa do elétron o íon praticamente não sofre desvio de sua trajetória. (GOORSKY, 2012)(LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)(RANGEL, 1999)(CIMA, 2001)

A predominância de cada mecanismo de freamento depende da energia inicial e também da carga do íon incidente, além da proporção entre as massas atômicas do alvo e do íon. Para altas energias o freamento eletrônico é predominante, enquanto o freamento nuclear acontece apenas quando o íon diminui suficientemente sua velocidade, o que aumenta a seção de choque e a probabilidade da colisão ocorrer. (TIMM, 2019)(RANGEL, 1999)

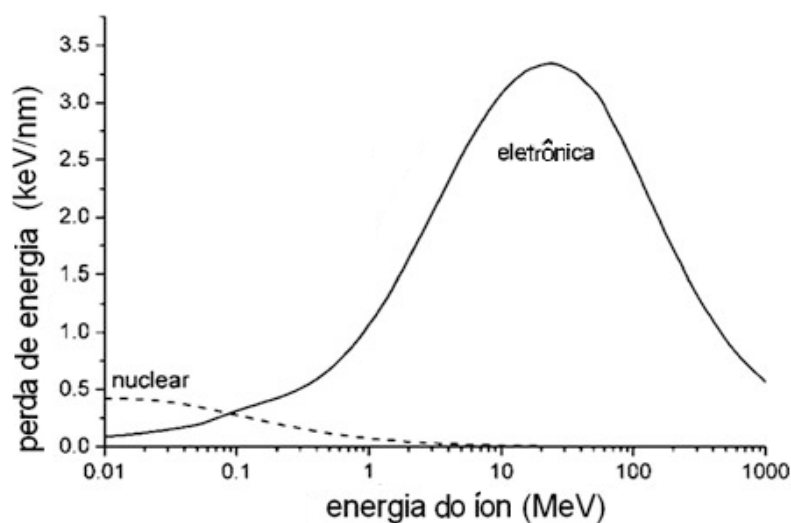


Figura 9 – Componentes nuclear e eletrônico da perda de energia de uma partícula carregada atravessando o alvo, em função da energia ou velocidade do íon. Adaptado de: (LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)

Defeitos pontuais aparecem no cristal a medida em que os átomos alvo envolvidos no freamento nuclear são deslocados de suas posições de rede. Isto ocorre porque o íon incidente penetra na amostra com energia cinética da mesma ordem da energia de ligação dos átomos no sólido (keV). Trilhas iônicas surgem após rápida solidificação da região fundida na passagem de íons pesados que causam excitação eletrônica localizada. (CIMA, 2001)(BOLZAN, 2018)

Os defeitos criados pela incidência de íons são capazes de mudar drasticamente algumas propriedades dos materiais. Para os semicondutores as propriedades elétricas e ópticas são alteradas à medida que a implantação danifica a rede causando efeitos de quenching da luminescência, preenchimento de banda ou estreitamento de gap, por exemplo. Alguns destes defeitos são: Pares de Frenkel, clusters atômicos, precipitados e loops de deslocamento. Algumas deformações induzidas por essa incidência podem ser observadas na imagem 10. (GOORSKY, 2012)(TIMM, 2019)

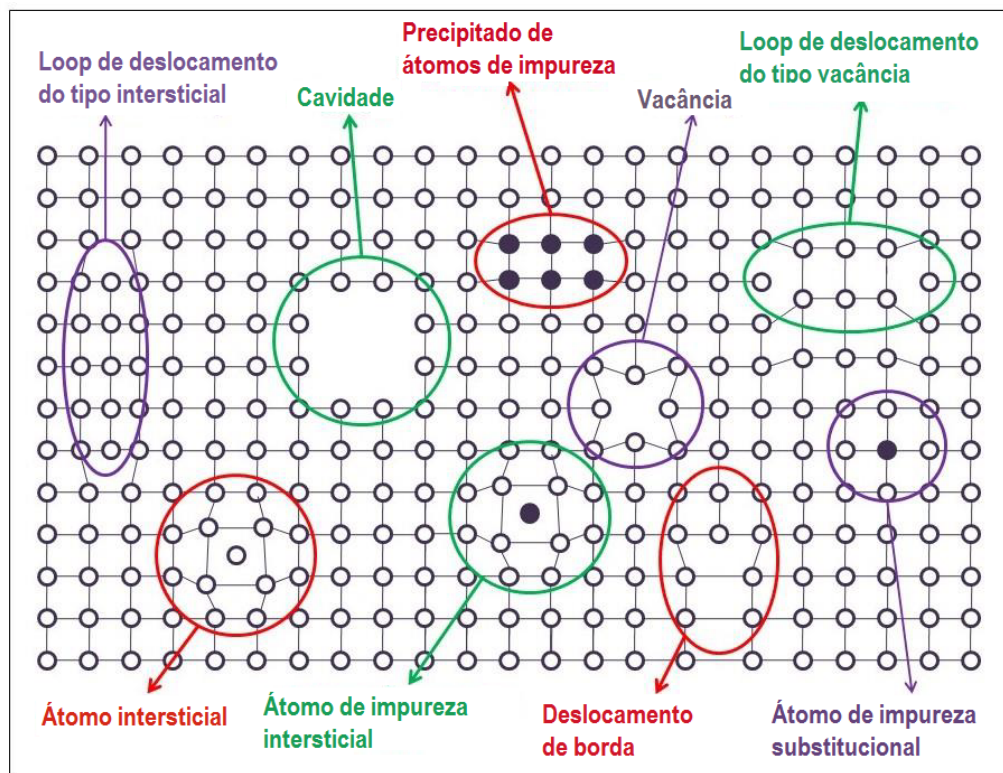


Figura 10 – . Representação de defeitos típicos induzidos por irradiação. Adaptado de: (TIMM, 2019)

Apesar de alguns átomos originarem defeitos permanentes no cristal, no final do processo, muitos dos átomos deslocados acabam em posições regulares na rede. Este processo de recuperação depende fortemente da temperatura do cristal e pode acontecer naturalmente ou através do aquecimento, chamado de annealing, capaz, até mesmo, de restaurar completamente o material. Entretanto, tal técnica pode causar a difusão da espécie implantada na amostra e resultar em certa perda na resolução. (GOORSKY, 2012)(LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)(BERNAS, 2010)

Quando o íon perde toda sua energia cinética após as colisões com átomos alvo, ele fica retido em uma profundidade específica do material. A determinação da distribuição dos íons na amostra é um processo estatístico e geralmente é representado por uma gaussiana de desvio padrão ΔR_p . (RANGEL, 1999)

A distância total percorrida pelo íon em sua trajetória é o alcance R (do inglês, *range*), que pode ser calculado através da fórmula 2.1, onde N é a densidade atômica, dE é a perda de energia do íon e $S(E)$ é a seção de choque de freamento, definida na fórmula 2.2.

$$R = \int_0^E \frac{dE}{NS(E)} \quad (2.1)$$

$$S = -\frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (2.2)$$

Mas geralmente o parâmetro de interesse é R_p , que é a profundidade média de penetração, ou seja, a distância percorrida normal à superfície da amostra, que se relaciona com R através da seguinte equação:

$$R_p \approx \frac{R}{1 + (m_2/3m_1)} \quad (2.3)$$

Onde m_1 e m_2 são a massa do átomo incidente e do átomo alvo respectivamente.

Finalmente, a concentração de íons implantados em certa profundidade pode ser descrita como

$$N(x) = \frac{\Theta}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} e^{-\frac{(x-R_p)^2}{2\Delta R_p^2}} \quad (2.4)$$

Sendo Θ a dose de íons por cm^2 . (TIMM, 2019)(GOORSKY, 2012)(RANGEL, 1999)

Na literatura é possível encontrar cálculos teóricos e tabelas com os parâmetros de implantação para determinados íons com energias bem definidas. Também existem programas de computador capazes de fornecer alcance, distribuição e análise de defeitos de forma mais precisa. Um exemplo é o TRIM (Transport of Íons in Matter), baseado no método de Monte Carlo, que utiliza mecânica quântica para simular a colisão binária íon-átomo. (GOORSKY, 2012)(RANGEL, 1999)(LANGOUCHE; YOSHIDA, 2013)

Diferente do caso da implantação, na irradiação os íons incidentes atravessam completamente a região de interesse e o que se analisa são os efeitos da energia depositada no material. Entre as modificações possíveis após irradiação de alguns materiais, é possível citar a compactação da camada implantada, causada pela mudança nas distribuições dos ângulos e comprimentos das ligações, e formação de certas configurações de defeitos, como por exemplo, centros de vacâncias de oxigênio. (BOLZAN, 2018)(GIULIAN, 2009)

Quando o feixe é composto de íons pesados velozes (SHII), com energia acima de dezenas de MeV, a interação com a matéria é dominada completamente pelas colisões inelásticas, e praticamente não há variação na energia próximo à superfície, o que faz com que a energia depositada em uma camada fina ($<2\mu m$) possa ser considerada constante. A energia é transferida para os elétrons do material e permanece concentrada ao redor da trajetória do íon. Nesta região, os átomos alvos são altamente excitados ou ionizados, utilizando certa porcentagem da energia, enquanto o restante é transferido para elétrons secundários que adquirem energia cinética e são ejetados. (GIULIAN, 2009)

Quando o tempo de recombinação das cargas é suficientemente alto, os átomos alvo se movimentam devido à repulsão entre eles, causada pela ionização, num processo chamado explosão de Coulomb. Esse modelo sozinho não é capaz de prever o raio da trajetória do íon para certos tipos de materiais, por isso, são necessários outros dois mecanismos subsequentes de transferência de energia, que culminam na formação da trilha: fusão atérmica e modelo de pico térmico. O primeiro caso considera o movimento atômico como proveniente da força que surge a partir da diferença entre o potencial interatômico dos átomos no centro da trilha e o potencial de equilíbrio. Esta diferença existe, pois, mesmo depois de ter sua neutralidade reestabelecida, os átomos do centro da trilha mantêm elétrons que não estão no seu estado fundamental. No segundo caso, é considerada a troca de energia através das interações elétron-elétron que são, posteriormente, transferidas para a rede via interações elétron-phonon, seguida de interações phonon-phonon. E de acordo com este último modelo, uma trilha de material derretido é formada ao redor do íon quando a energia envolvida no movimento atômico se torna maior que a necessária para atingir o ponto de fusão do material. (GIULIAN, 2009)(BOLZAN, 2018)(TOULEMONDE et al., 2004)

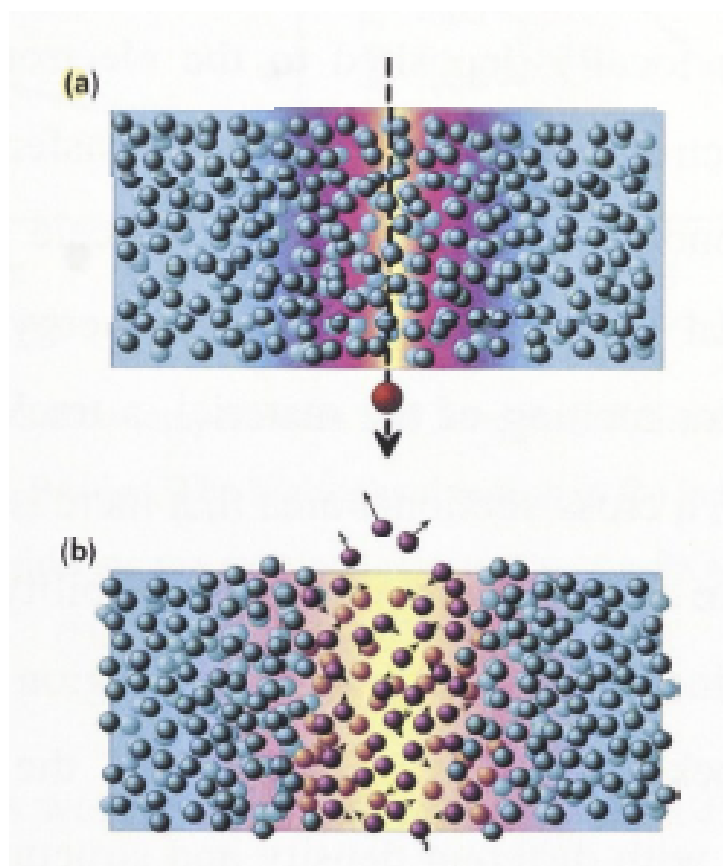


Figura 11 – Esquemático da formação da trilha iônica por feixe de íons pesados velozes. (a) feixe produzindo ionização ao atravessar a amostra, (b) movimento atômico ao redor da trajetória do íon. (SCHWIETZ et al., 2004)

2.3 Técnicas de análise

2.3.1 Difração de raios X de incidência rasante (GIXRD)

Padrões de difração são resultado da interação de radiação eletromagnética com estruturas periódicas com distâncias interatômicas da ordem do comprimento de onda da radiação.

Um conjunto de planos em um cristal é paralelo e igualmente espaçado quando apresenta os mesmos índices de Miller (hkl). Um feixe que incide a um ângulo θ sobre estes planos percorre um caminho maior até colidir com átomos dos planos mais inferiores. Analisando a imagem 12 é possível perceber que esta diferença de caminho, pra dois planos vizinhos, é igual ao cateto adjacente de um triângulo retângulo de hipotenusa d , onde d é a distância entre os planos. (WIDJONARKO, 2016)(PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009)

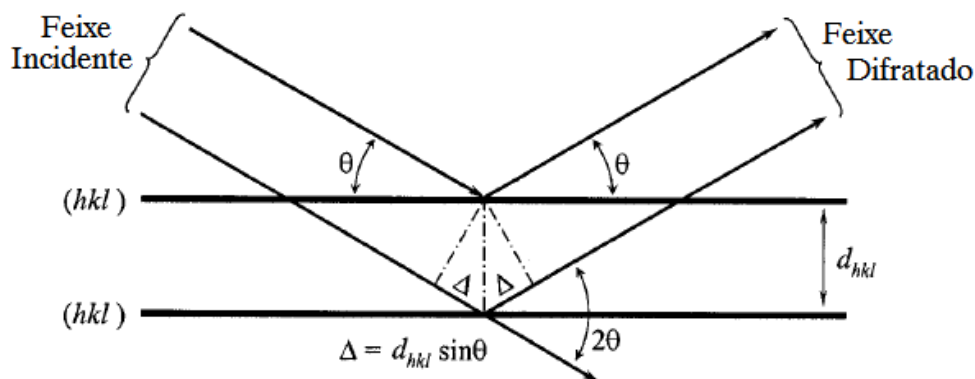


Figura 12 – Representação geométrica da Lei de Bragg. Adaptado de: (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009)

Um padrão de difração poderá ser observado quando a diferença de caminho que ambos os feixes percorrem for igual a um múltiplo (n) do comprimento de onda (λ), caso em que ocorre a interferência construtiva do feixe espalhado. E a condição pra que ocorra a difração é, portanto, representada pela equação de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.5)$$

A distância entre os planos é única para cada orientação e, para um sistema cristalino cúbico, se relaciona com os índices de Miller e o parâmetro de rede da célula unitária (a) da seguinte forma:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.6)$$

A geometria mais utilizada para medidas de difração é a Bragg-Brentano, ou $\theta/2\theta$, onde o ângulo do feixe incidente e do detector em relação a amostra varia simultaneamente a fim de manter a angulação de 2θ entre eles e facilitar a identificação das constantes de rede. E ao se obter as constantes de rede relacionadas à posição dos picos, através da análise do padrão de difração, é possível identificar a composição química e a geometria do cristal. Além disso, a intensidade dos picos pode ser relacionada com o grau de cristalinidade ou a textura da amostra, e o formato dos picos oferece informações sobre o tamanho do cristalito. (WIDJONARKO, 2016)(PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009)(THOMAS, 2010)

Na técnica de difração, é considerado cristalito, uma unidade de cristal único, como pode se observar na imagem 13, que relaciona o cristalito com o grão. E a determinação do seu tamanho t pode ser feita através do método de Scherrer, que ao considerar que o mesmo provoca o alargamento dos picos, o relaciona, através da equação 2.7 com a largura à meia altura β (FWHM) do pico principal de difração, o comprimento de onda do feixe incidente λ , o ângulo de Bragg θ e uma constante de fator de forma das partículas, que equivale a 0.9 para partículas esféricas. (PEIXOTO, 2011)(BOLZAN, 2018)

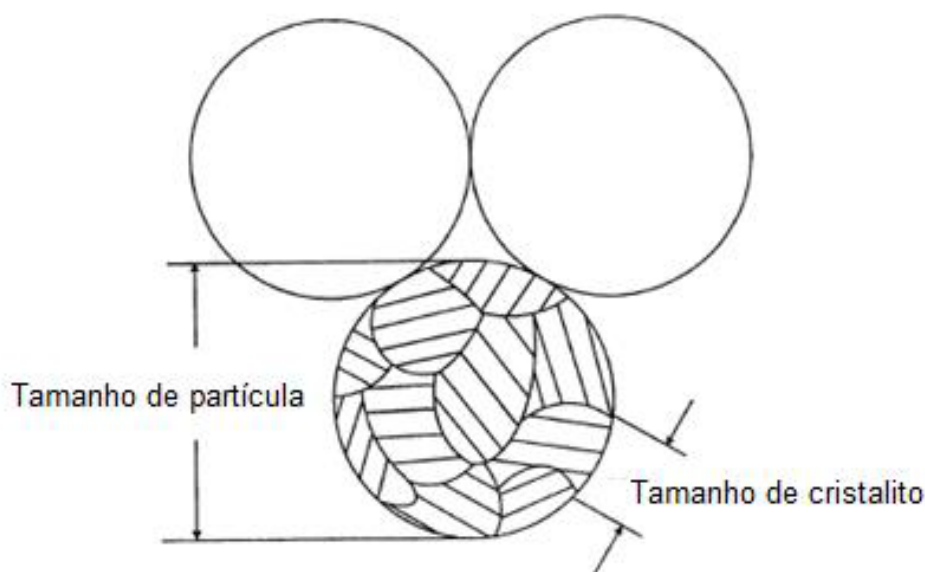


Figura 13 – Relação cristalito com o grão (partícula). (BOLZAN, 2018)

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta\theta} \quad (2.7)$$

Para realizar a análise de um filme fino é interessante uma geometria que reduza a penetração do feixe para evitar que o sinal do substrato enfraqueça o sinal de interesse. Na técnica de difração de raios X de incidência rasante, o feixe incidente fica fixo em um ângulo α muito pequeno, o que permite uma penetração mais superficial e maior volume irradiado, aumentando a intensidade do sinal. (WIDJONARKO, 2016)

Como o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado continua sendo 2θ , a posição dos picos de difração coincidem com os da geometria Bragg-Brentano. Mas a não simetria entre os ângulos faz com que ocorra a difração pra planos que não são paralelos à superfície da amostra. (BIRKHOLZ, 2005)

No espaço recíproco o feixe incidente é representado como vetor de onda \mathbf{K}_0 e o feixe espalhado como \mathbf{K} e os dois tem magnitude $2\pi/\lambda$. Enquanto, $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_0 - \mathbf{K}$ é conhecido como vetor de espalhamento e tem significado físico de transferência de momentum. Na geometria $\theta/2\theta$ (14a), o vetor \mathbf{Q} é sempre paralelo à normal da amostra e, por isso, apenas os planos cristalinos com orientação paralela à superfície contribuem pra difração. Na incidência rasante (14b), o vetor \mathbf{Q} não é paralelo à normal e nem é fixo, então, ha difração pra planos não paralelos à superfície do substrato e nem entre si. (BIRKHOLZ, 2005)

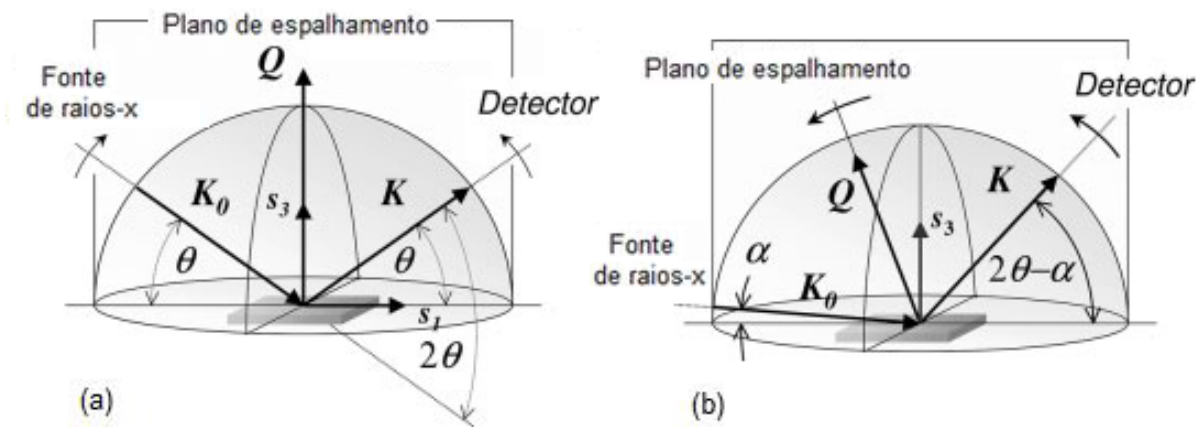


Figura 14 – Vetores de onda e de espalhamento para as geometrias: a) simétrica Bragg-Brentano e b) não simétrica de ângulo rasante. Adaptado de: (BIRKHOLZ, 2005)

2.3.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS (em inglês, *Rutherford backscattering spectrometry*) permite identificar a composição elementar e a quantidade relativa de cada elemento presente na amostra analisada, bem como suas distribuições em profundidade. (TABACNIKS, 1998)

O processo consiste na incidência perpendicular de um feixe monoenergético de partículas alfa na amostra de interesse. Este feixe de partículas é gerado por uma fonte de íons e posteriormente acelerado e colimado. A incidência ocorre em uma câmara em vácuo, onde também fica o detector, posicionado de maneira a apanhar apenas os poucos átomos que são retroespalhados após a colisão das partículas carregadas com o núcleo do elemento alvo. A detecção gera um sinal elétrico, que é amplificado, processado e transformado, para fornecer um espectro de contagens por energia. (TABACNIKS, 1998)(GIULIAN, 2009)(CHU, 1978)

Quando o íon incide na amostra, com velocidade constante, se choca com o átomo alvo estacionário, transferindo a ele parte de sua energia. Portanto a partícula é retroespalhada num ângulo θ e tem uma energia E_1 que é uma fração da energia incidente E_0 . Este processo pode ser descrito como um espalhamento elástico, com conservação de energia e momentum linear, sendo a razão de energia do projétil depois e antes da colisão, o fator cinemático K . (GIULIAN, 2009)(CHU, 1978)(FRIEDBACHER; BUBERT, 2011)

$$E_1 = K E_0 \quad (2.8)$$

A energia das partículas incidentes é limitada, pois deve ser maior que a energia de ligação dos átomos presentes na amostra, mas não pode ser tão alta a ponto de permitir reações ou ressonâncias nucleares. Em geral, se utiliza um feixe de He^+ a $0.5 - 2.5 MeV$, que propicia boa resolução em massa e profundidade. (CHU, 1978)

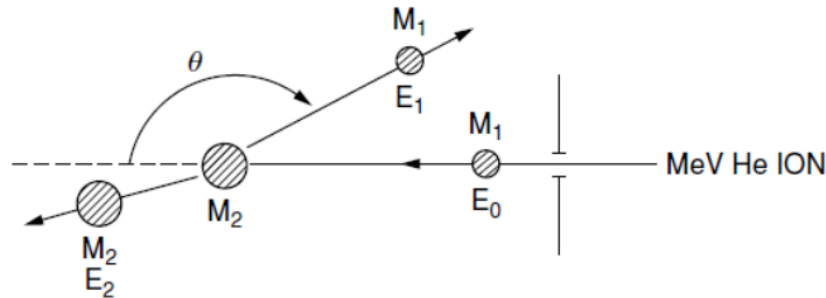


Figura 15 – Representação da colisão elástica de uma partícula de massa M_1 e energia E_0 com uma partícula de massa M_2 , resultando em mudança de energia e direção (E_1, θ). (FELDMAN; MAYER, 1986)

A fração de energia perdida pela partícula incidente após a colisão depende tanto de sua própria massa M_1 como da massa do átomo alvo M_2 , e pode ser calculada através da aplicação do princípio de conservação de energia e quantidade de movimento, que relaciona essas massas e também o ângulo de dispersão da partícula retroespalhada. (KRUG, 2000)(CHU, 1978)(FRIEDBACHER; BUBERT, 2011)

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.9)$$

Como M_1 e θ são valores conhecidos e os valores de K podem ser obtidos através da análise do espectro, M_2 se torna a variável de interesse e, após calculada, permite a identificação dos elementos presentes na amostra a ser analisada. (KRUG, 2000)(CHU, 1978)

A quantidade de átomos presente no material é proporcional à seção de choque de espalhamento σ , um número adimensional que representa a probabilidade de que uma partícula alfa colida com o núcleo de um átomo. (KRUG, 2000)(CHU, 1978)

A área de cada pico no espectro representa a quantidade A de partículas espalhadas que atinge o detector, que pode ser relacionada com a quantidade de partículas que atinge a amostra Q , a densidade volumétrica dos átomos alvo N , a espessura da amostra t e a seção de choque média de espalhamento $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, que pode ser aproximada para σ quando o ângulo sólido do detector Ω for pequeno. (TABACNIKS, 1998)(CHU, 1978)

$$A = QNt\sigma\Omega \quad (2.10)$$

Portanto, a equação 2.10 permite calcular Nt , que é o número de átomos por unidade de área na amostra. Pois Q e Ω são conhecidos, A é obtido por meio do espectro e, por ser uma colisão elástica e com interação de natureza essencialmente Coulombiana, σ pode ser calculado pela fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\text{sen}^4\theta} \left\{ \frac{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \text{sen}\theta)^2]^{\frac{1}{2}} + \text{cos}\theta}{[1 - (\frac{M_1}{M_2} \text{sen}\theta)^2]^{\frac{1}{2}}} \right\}^2 \quad (2.11)$$

onde, E é a energia do feixe incidente e Z_1 e Z_2 são os números atômicos da partícula alfa e do átomo alvo, respectivamente. (KRUG, 2000)

Dado que a seção de choque é dominada pelo termo $[Z_1 Z_2 e^2 / (4E)]^2$, é possível determinar as quantidades relativas de átomos em uma amostra de interesse, diretamente pela equação

$$\frac{Nt_A}{Nt_P} = \frac{\sigma_A \cdot A_A}{\sigma_P \cdot A_P} = \left(\frac{Z_A}{Z_P} \right)^2 \cdot \frac{A_A}{A_P} \quad (2.12)$$

Que relaciona a densidade Nt_A , o número atômico Z_A e a área dos picos A_A dos elementos da amostra de interesse com os mesmos parâmetros, já conhecidos, de uma amostra padrão, medida nas mesmas condições experimentais. (CHU, 1978)

A perda de energia média das partículas ao atravessarem a amostra, ocasionadas principalmente pela excitação e ionização dos elétrons da amostra, origina o conceito de seção de choque de freamento e a possibilidade do estudo do perfil em profundidade. (TABACNIKS, 1998)

A partir da diferença de energia entre as partículas retroespalhadas pela superfície da amostra e as partículas retroespalhadas em certa profundidade do volume da amostra é possível encontrar a espessura x correspondente. Considerando que há um ΔE relacionado para cada canal do analisador, cada qual também pode ser comparado a uma espessura δx ,

e portanto, o espectro representa a distribuição em profundidade dos diferentes elementos presentes na amostra. Mas, se existir a necessidade de se obter espectros precisos das partículas retroespalhadas no volume da amostra, é primordial que se considerem as flutuações estatísticas que estão atreladas ao eventos de perda de energia de natureza discreta. Estas flutuações, chamadas "straggling" se tornam maior a medida que o feixe penetra na amostra e perde energia e limitam a técnica em resolução de massa e profundidade. (TABACNIKS, 1998)(KRUG, 2000)

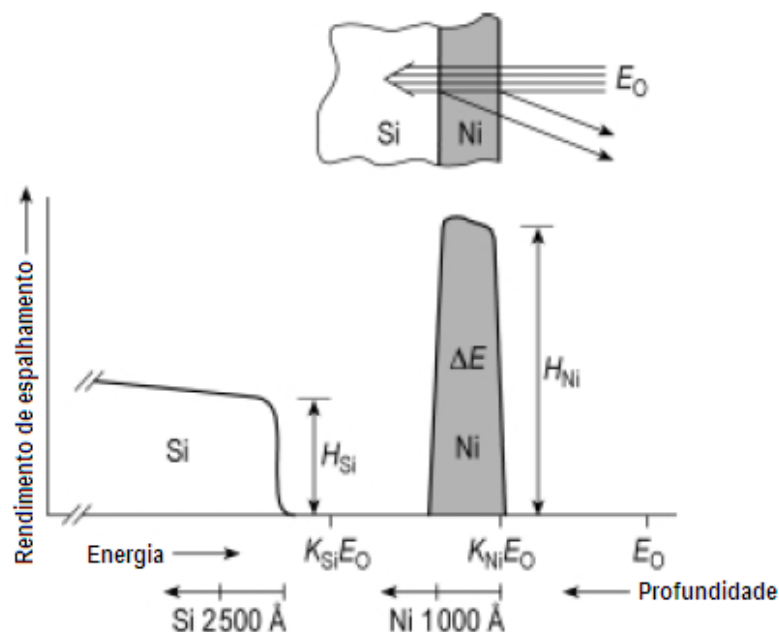


Figura 16 – Esquemático de um espectro de RBS após incidência de íons de He^+ sob filme de Ni em Si . Com escalas de profundidade indicadas abaixo do eixo de energia. Adaptado de: (FELDMAN; MAYER, 1986)

A capacidade de fornecer o perfil em profundidade e a natureza quantitativa são as grandes vantagens do RBS. Além de se tratar de uma técnica não destrutiva, diferente de AES ou SIMS, por exemplo. Entretanto, o método não fornece o estado químico da amostra pois a cinemática da colisão é independente de ligações eletrônicas. (CHU, 1978)

3 Projeto

Este capítulo contém a metodologia que foi empregada para a realização do projeto, detalhando cada atividade, e também um plano de ordenamento das tarefas e tempo estimado para execução.

3.1 Metodologia

3.1.1 Revisão bibliográfica

A primeira etapa do projeto é fundada pela procura e leitura de livros, artigos e outros materiais do tipo, para posterior esclarecimento de cada técnica utilizada, assim como, dos conhecimentos já existentes sobre o material a ser caracterizado.

3.1.2 Deposição dos filmes

Os filmes analisados foram previamente depositados pela equipe técnica do Instituto de Física responsável pelo equipamento. O sistema utilizado foi o *AJA Orion-8 Magnetron Sputtering* do Laboratório de Conformação Nanométrica na UFRGS. A imagem 17 é uma tabela apresentando os diferentes parâmetros utilizados nas deposições, todas utilizando alvo de Ga_2O_3 e fonte RF. Para as amostra 2 e 3 foram utilizados substratos de Si/SiO₂ térmicamente crescidos, a amostra 4 foi usada para calibração da taxa e para a amostra 5 foi utilizado substrato de Si com óxido nativo. A pressão de base de todas as deposições foi de até 7×10^{-8} Torr e durante a deposição foi mantida em 2 mTorr, por meio de um fluxo constante de Ar e de um controlador de pressão. Os filmes depositados a temperatura ambiente foram submetidos à tratamento térmico em temperaturas variando entre 800 °C a 1200 °C, sob fluxo de O₂.

	Pressão de base (Torr)	Temperatura (°C)	Pressão (mTorr)	Fluxo (sccm)	P (W)	DCV (V)	Rotação (rpm)	Taxa (Å/s)	Tempos (s)
1	1,5 E-8	23	2	Ar:20	150	373	max	0,33	757
2	1,5 E-8	23	2	Ar:20; O ₂ :3,5	150	393	max	0,33	757
3	1,7 E-8	23	2	Ar:20; O ₂ :5	150	370	max	0,33	757
4	2 E-8	23	2	Ar:20; O ₂ :5	250	500	max		600
5	7 E-8	500	2	Ar:20; O ₂ :5	150	353	max	0,4	2700
6	4,8 E-7	650	2	Ar:20;O ₂ :5	250	467	max	0,4	1260
7	1,8 E-8	23	2	Ar:20	250	453	max	0,7	2700

Figura 17 – Tabela contendo os parâmetros de fabricação de cada filme.

3.1.3 Irradiação dos filmes

Após a fabricação, os filmes foram irradiados com íons de Au^{+3} de 8 MeV à temperatura ambiente, e variação na fluência de incidência na ordem de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ até $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Para a irradiação foi utilizado o acelerador *TANDETRON* (modelo TN-4130-HC), de tensão terminal 3 MV, do laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. Na figura 18 está o esquema deste acelerador, composto por duas fontes de íons, sistema de seleção e injeção de íons, sistema no qual ocorre a troca de cargas dos íons de nitrogênio gasoso e linhas de aplicação.

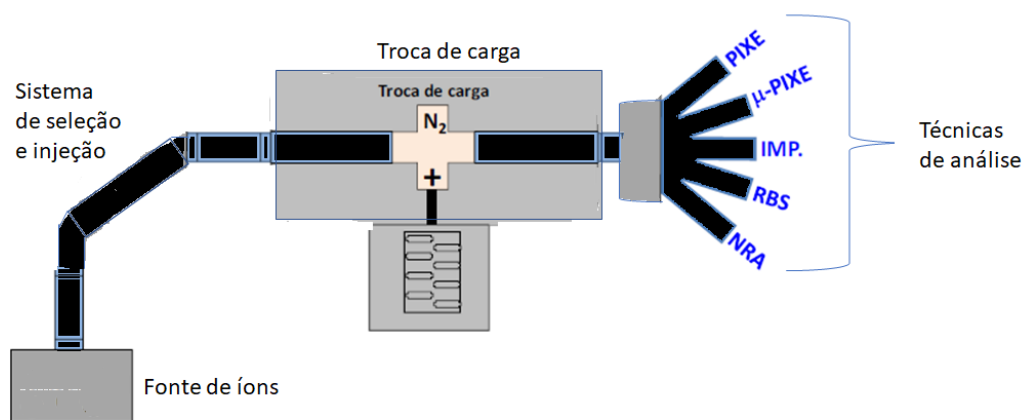


Figura 18 – Esquemático do acelerador *TANDETRON*. (BOLZAN, 2018)

3.1.4 Caracterização estrutural

As medidas de GIXRD foram realizadas no IF-UFRGS no equipamento Bruker D8 diffractometer usando a configuração 2θ e utilizando radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Para análise dos dados adquiridos foi utilizado o programa gratuito *PowderCell*, que permite a comparação dos gráficos gerados a partir dos dados experimentais com os gerados a partir da importação de dados cristalográficos da base de dados ICSD (do inglês, *inorganic crystal structure database*) no formato CIF (do inglês, *crystallographic information file*). Após a comparação foi possível identificar quais das amostras atingiram a estrutura cristalográfica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Também foi utilizado o programa de código aberto *SciDAVis*, para plotagem e edição de todas as curvas para uma melhor comparação visual e adição, em cada pico, dos índices de Miller que identificam a estrutura.

O software *Origin* foi utilizado para obtenção do tamanho do cristalito, que foi calculado pelo método de Scherrer, que o relaciona com o alargamento do pico de difração.

3.1.5 Caracterização composicional

As medidas de RBS foram realizadas na sala LII do IF-UFRGS, no acelerador *TANDETRON* utilizando feixe de He+ com energia entre 1 e 1,5 MeV com íons de He+ com correntes típicas que variam de 10 a 20 nA. As partículas retroespalhadas foram detectadas por um detector de barreira de superfície de Si colocado em 15 °C em relação à direção do feixe.

A análise foi feita por meio da importação dos dados coletados para o programa *Simnra* (MAYER, 1997), código analítico para a simulação de espectro de energia do feixe de íons retroespalhado obtido especificamente pela técnica de RBS, que permitiu a identificação de cada elemento presente nos filmes e suas concentrações relativas em função da profundidade.

3.2 Plano de trabalho

O projeto foi idealizado para ser executado num período de 4 meses. O desenvolvimento do mesmo não necessitou de orçamento, pois contou com os insumos disponíveis na UFRGS e softwares gratuitos. Na figura 19 está representada sua estrutura analítica ou WBS (do inglês, *work breakdown structure*). A metodologia proposta para o desenvolvimento do projeto era robusta e não apresentava riscos sérios que pudessem comprometer a execução do projeto.

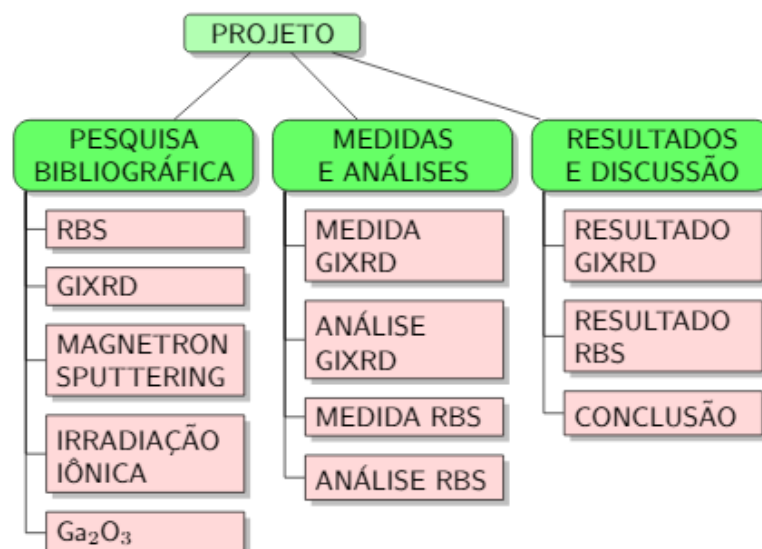


Figura 19 – Estrutura analítica do projeto.

As medidas e a análise dos dados coletados foram realizadas. Após a análise estrutural (3.1.4) e a análise composicional (3.1.5), os parâmetros ideais para a formação

do composto e a influência da irradiação iônica nos filmes foram discutidos. E, para finalizar o projeto, uma conclusão foi desenvolvida.

Para fins de registro do processo, cada etapa descrita na seção 3.1 (exceto deposição e irradiação que foram feitas antes do projeto iniciar), está representada no diagrama de Gantt a seguir, com suas estimativas de tempo e exibição de seus avanços.

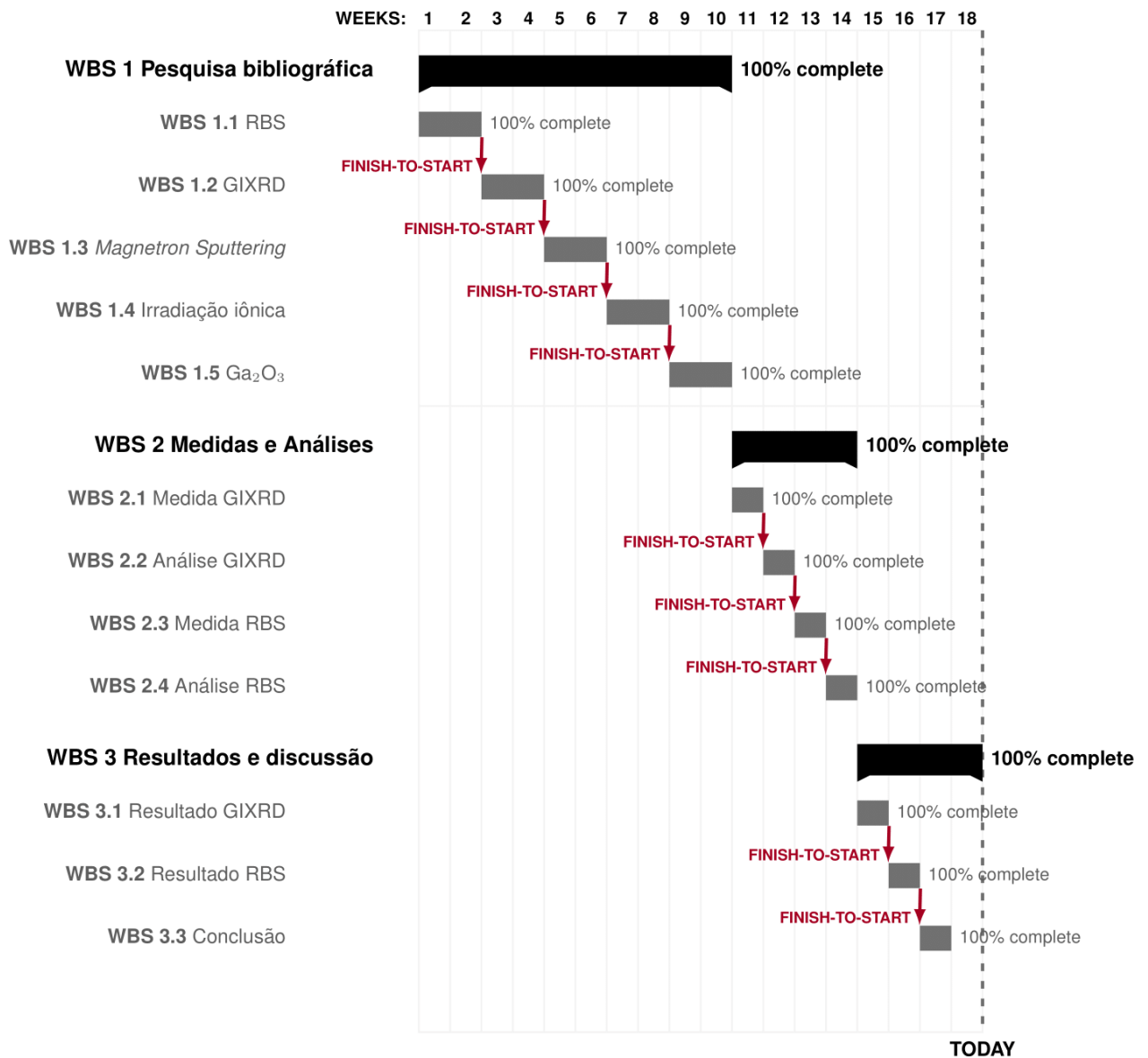


Figura 20 – Diagrama de Gantt do projeto.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos após cada análise descrita na primeira etapa para conclusão do estudo proposto. A análise dos dados obtidos pelas técnicas de GIXRD e RBS auxiliou na identificação de quais os parâmetros de fabricação que proporcionaram um filme com a estrutura cristalina desejada, qual a composição estequiométrica destes filmes obtidos por diferentes parâmetros de deposição e como a irradiação por feixe de íons pesados velozes alterou a estrutura do material.

4.1 Parâmetros ideais para fabricação dos filmes

4.1.1 Caracterização estrutural

O resultado da análise de difração pode ser observado na figura 21, que contém o difratograma dos filmes depositados por *magnetron sputtering*. A primeira amostra foi sintetizada sob fluxo de Ar e O em proporção (4:1) e temperatura 500 °C, para a segunda a temperatura passou para 650 °C, e a deposição da última amostra contou apenas com o fluxo de Ar à 23 °C. Estas amostras são respectivamente as amostras 5, 6 e 7 da tabela 17. Na imagem também pode ser observado o difratograma dos filmes que passaram por tratamento térmico à 800 °C e 1100 °C após a deposição à temperatura ambiente.

A amostra depositada a 500 °C possui estrutura amorfa e para a amostra depositada a 650 °C alguns picos podem ser observados próximos a 19°, 30°, 38°, 53°, 55°, 56° e 64°. Essas posições correspondem, aproximadamente, com os principais picos de difração para a estrutura β -Ga₂O₃, indicando certa cristalização. Para a deposição à temperatura ambiente se observou uma maior amorfização com o alargamento de alguns dos picos observados anteriormente.

Para a última amostra, para a qual foi realizado tratamento térmico a 800 °C e 1100 °C, o espectro de GIXRD mostra que para ambos os filmes aparecem picos bem definidos nas posições respectivas à estrutura monoclinica do Ga₂O₃. Intensidades maiores e melhor definição são observadas para a temperatura de 1100 °C, apontando para uma melhor formação da fase para esta amostra. Não foi observada formação de fases secundárias nos padrões de difração.

O tamanho do cristalito foi calculado a partir do difratograma pelo método de Scherrer e integra as tabelas a seguir. Pela tabela 2 é possível comparar a cristalinidade do pico em comum para as três curvas da amostra crescida em temperatura ambiente, localizado em 52,5°. O tamanho do grão diminui após o annealing para este pico, entretanto, após annealing aparecem diversos outros picos bastante intensos, aumentando a parcela

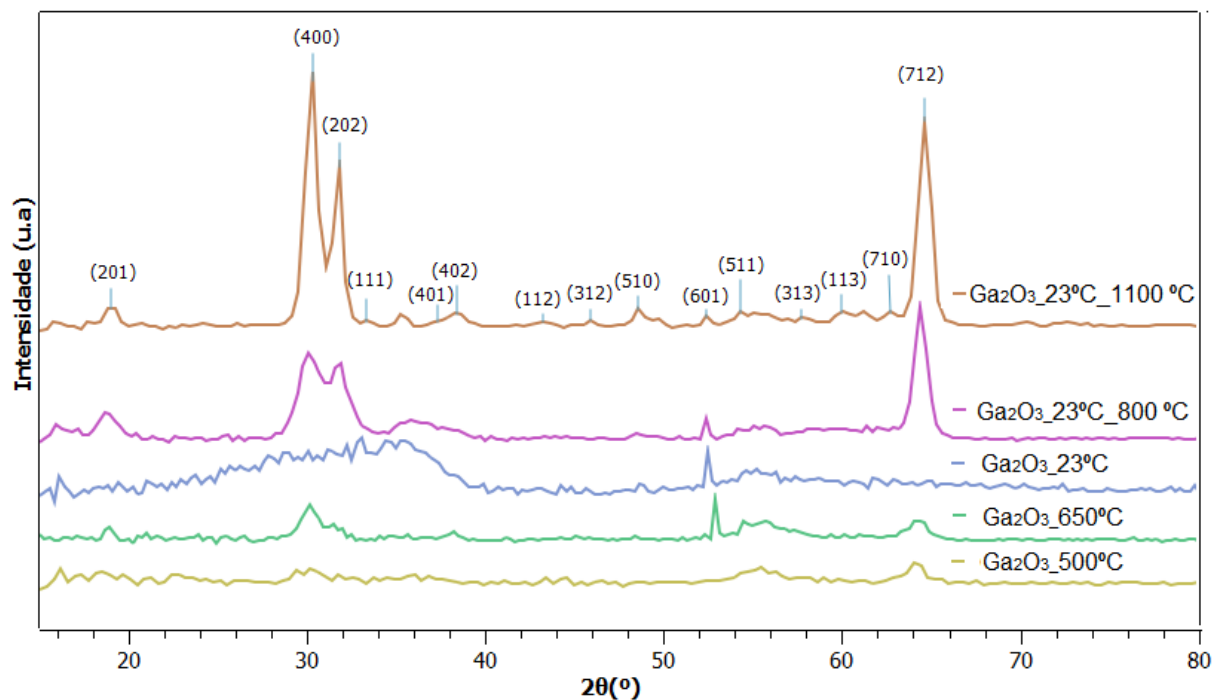


Figura 21 – Padrão de difração das amostras que foram depositadas nas temperaturas 500 °C, 650 °C e 23 °C e das que passaram por annealing a 800 °C e 1100 °C após deposição à temperatura ambiente.

crystalina dos filmes. A tabela 3 compara o tamanho do grão para os principais picos que aparecem após o annealing, e possibilita verificar que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento da temperatura, que tende causar uma melhor nucleação dos grãos.

Tabela 2 – Tamanho do cristalito do pico em 52,5° para a amostra depositada a 23 °C.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Ga ₂ O ₃ _23 °C	51,9
Ga ₂ O ₃ _23 °C_800 °C	41,4
Ga ₂ O ₃ _23 °C_1100 °C	47,9

Tabela 3 – Tamanho do cristalito dos principais picos para a amostra depositada a 23 °C, depois do tratamento térmico.

Pico	Tamanho do cristalito 800 °C (nm)	Tamanho do cristalito 1100 °C (nm)
18,9°	5,4	12,9
30,2°	5,9	10,1
31,7°	5,2	10,7
64,6°	10,7	11,4
52,5°	41,4	47,9

4.1.2 Caracterização composicional

Os espectros de RBS para os filmes de óxido de gálio como depositado e com tratamento térmico a 1100 °C são mostrados na figura 22 e os principais parâmetros obtidos nas simulações estão apresentados na tabela 4. As curvas simuladas são as linhas tracejadas vermelhas de cada gráfico e estão de acordo com os espectros experimentais. As simulações foram feitas através do software SIMNRA com os seguintes parâmetros fixos: ângulo de saída: 15 °, ângulo de espalhamento: 165 ° e resolução do detector 17 keV.

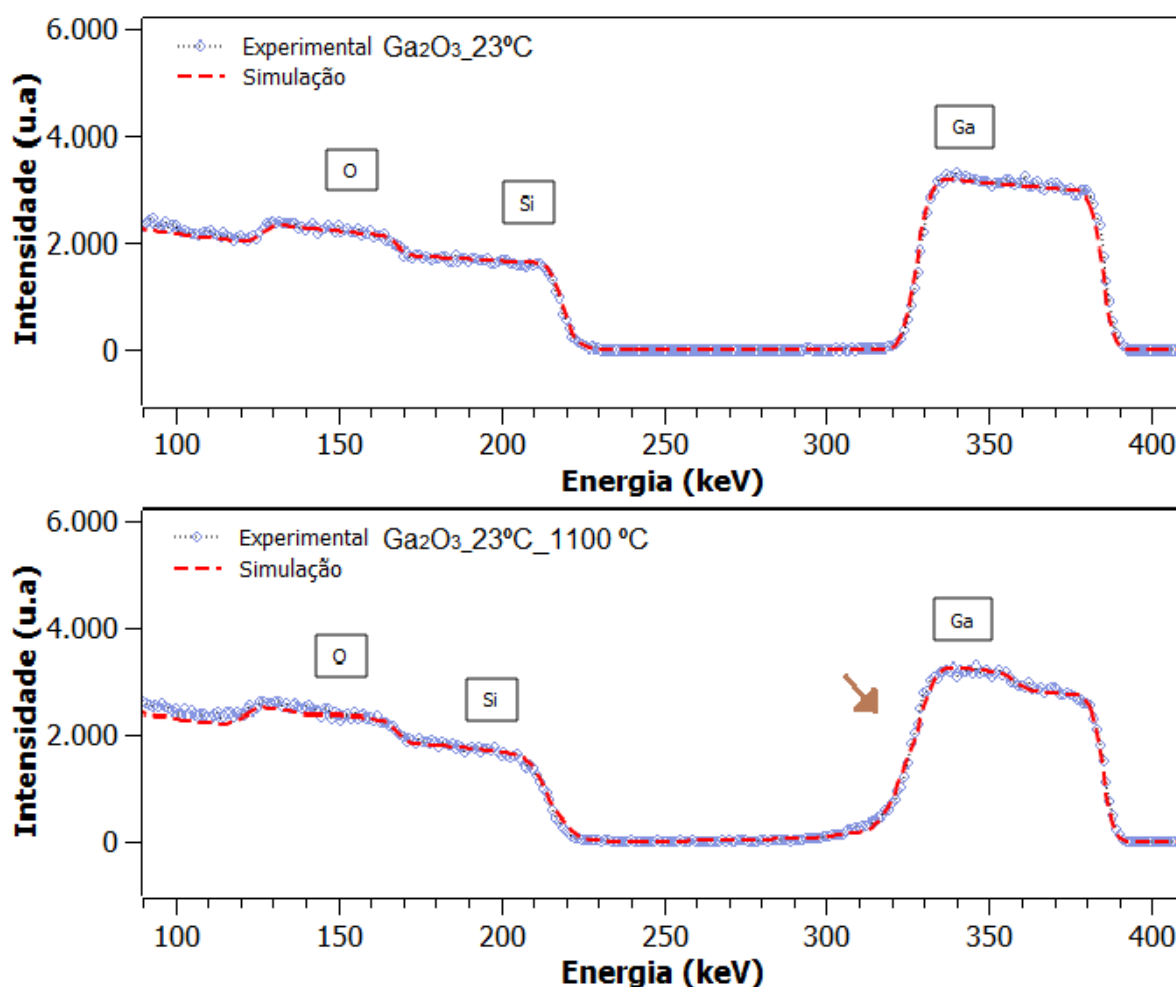


Figura 22 – Espectro de RBS do filme como depositado (em cima); e após tratamento térmico à 1100 °C, com flecha indicando formação de cauda. (em baixo).

As concentrações relativas simuladas da amostra sem tratamento térmico revela a razão O/Ga igual a 1.4, um pouco menor que a razão 1.5 do óxido de gálio estequiométrico, enquanto que, para a amostra submetida ao annealing, a razão total obtida é 1.48. Mas este filme é constituído por três camadas com composições diferentes, e a razão O/Ga encontrada para cada camada foi 1.61, 1.21 e 1.62. Além disso, uma quarta camada pré-substrato é observada, composta essencialmente por O e Si mas também contendo um

pouco de Ga, revela certa difusão de oxigênio no substrato, observação coerente pois a oxidação térmica do Si ocorre para temperaturas entre 900 °C e 1200 °C.

Tabela 4 – Concentração relativa elementar de filmes de Ga_2O_3 depositados sob Si por *magnetron sputtering* antes e depois de tratamento térmico.

Amostra	Camada	Densidade de área (10^{15} at cm^{-2})	Ga (at.%)	Si (at.%)	O (at.%)
$\text{Ga}_2\text{O}_3_{23^\circ\text{C}}$	1	1650	58	00	42
	2	800	00	100	00
$\text{Ga}_2\text{O}_3_{23^\circ\text{C}_{1100^\circ\text{C}}}$	1	851	38	00	62
	2	557	45	00	55
	3	260	38	00	62
	4	300	05	49	46
	5	45000	00	100	00

Outra circunstância constatada a partir da curva simulada para a amostra exposta ao tratamento térmico é o surgimento de rugosidade, indicada pelo aparecimento de uma cauda na borda de baixa energia do gálio (para onde aponta a flecha no espectro). Uma superfície rugosa é descrita por uma distribuição de ângulos de inclinação locais. Se a amplitude da rugosidade é maior que a espessura do filme significa que a rugosidade está no substrato, como pode ser observado na imagem 23, e neste caso, a rugosidade é expressa pela largura a meia altura da distribuição Lorentziana dos ângulos de inclinação. A rugosidade encontrada foi de 15° , indicando a inclinação com que os feixes restroespalhados chegaram no detector, e faz sentido que ela apareça devido à oxidação da camada superficial do substrato. (MAYER, 1997)

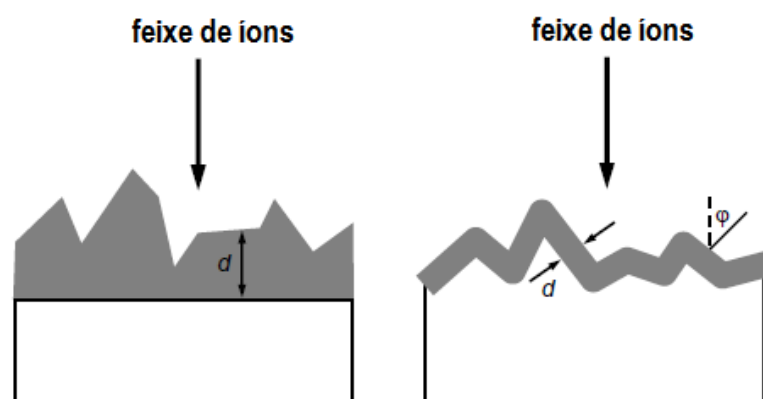


Figura 23 – Esquema representando um filme rugoso sob substrato liso (esquerda), e um filme liso sob substrato rugoso (direita). Adaptado de (MAYER, 1997).

4.2 Efeitos da irradiação iônica

4.2.1 Efeitos na estrutura

O difratograma obtido, anteriormente à irradiação, para a amostra submetida ao tratamento térmico de 1100 °C revela a fase monoclinica do óxido de gálio com boa cristalização. A imagem 24 mostra o difratograma antes e após irradiação por feixe de íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluências 1×10^{14} e 3×10^{14} íons por cm^2 . No gráfico é possível observar o desaparecimento dos picos, com dissipação completa para baixos ângulos, fusão dos picos com perda de definição para a faixa 52 °-58 ° e atenuação na intensidade dos picos para os ângulos maiores. Portanto, a análise indica uma transformação da fase monoclinica para uma fase amorfa ou desordenada. A fusão e alargamento é resultado do espalhamento difuso causado por estruturas não periódicas e a atenuação da intensidade dos picos demonstra redução da parcela cristalina, mas não uma amorfização completa.

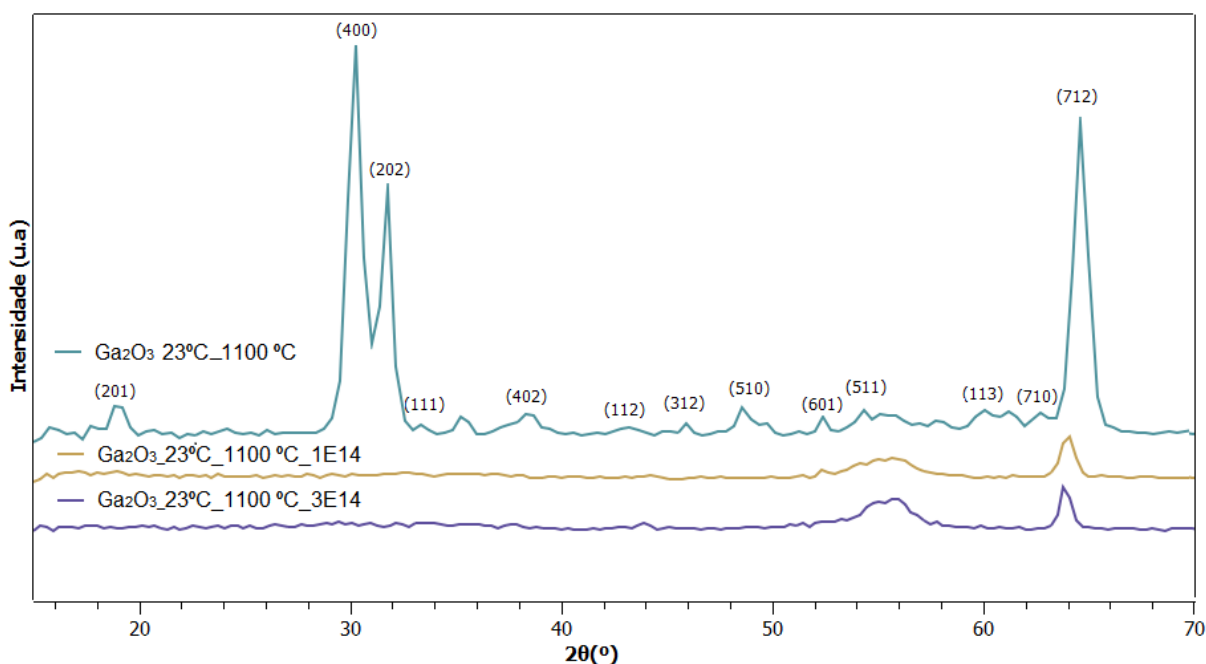


Figura 24 – Padrão de difração do filme submetido ao tratamento térmico a 1100 °C, antes e depois de irradiado por íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluências 1×10^{14} e 3×10^{14} íons por cm^2 .

Outro detalhe que a análise das medidas permite observar é o deslocamento angular dos picos para as amostras irradiadas por diferentes fluências, que pode ser visualizado na ampliação do difratograma na imagem 25, e evidencia a expansão da célula unitária. A tabela 5 traz o tamanho do cristalito para as amostras irradiadas por feixe de íons a diferentes fluências e pré irradiação, e nela é possível verificar que o tamanho do cristalito aumenta com o aumento da fluência da irradiação.

A expansão mencionada ocorre de forma anisotrópica, com taxas de aumento

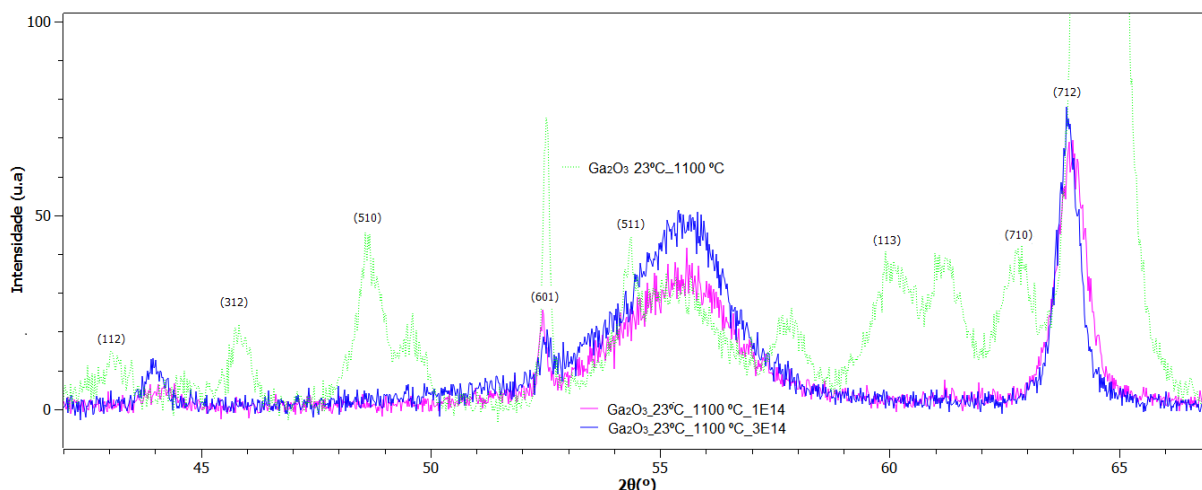


Figura 25 – Padrão de difração do filme submetido ao tratamento térmico a 1100 °C e irradiação por íons de diferentes fluências, evidenciando o deslocamento não uniforme entre os picos do difratograma para cada fluência.

Tabela 5 – Tamanho do cristalito do pico (712), para a amostra que passou por annealing a 1100 °C, antes e depois de irradiada.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
Ga_2O_3 _23 °C_1100 °C	11,7
Ga_2O_3 _23 °C_1100 °C_1E14	12,3
Ga_2O_3 _23 °C_1100 °C_3E14	16,6

diferentes para os parâmetros a , b e c durante a irradiação, e isso pode ser verificado no gráfico ao se observar como o deslocamento ocorre de maneira não uniforme, dependendo do índice de Miller correspondente a cada pico. Em trabalhos anteriores a expansão da célula unitária foi atribuída à acumulação de defeitos em uma região externa em torno dos núcleos amorfs das trilhas iônicas. Se a concentração de defeitos em uma região externa e concêntrica ao núcleo da trilha amorfa é baixa o suficiente permitindo que a estrutura cristalina se mantenha, ocorre micro-deformação, com átomos intersticiais empurrando átomos adjacentes e outros átomo migrando para as vacâncias criadas. A expansão da estrutura ocorre quando o efeito expansivo dos defeitos intersticiais é dominante à ocupação das vacâncias. Por causa da anisotropia da própria estrutura do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, os defeitos intersticiais terão mais ou menos átomos adjacentes dependendo da direção. (CAMERON et al., 2016)

4.2.2 Efeitos na composição

O espectro de RBS para a amostra depositada à temperatura ambiente após tratamento térmico a 1100 °C e irradiação por feixe de íons de fluência 3×10^{14} íons por cm^2 é exibido na imagem 26. Logo a seguir, na imagem 27, está a comparação dos espectros

para a mesma amostra, como depositada, após annealing e após annealing e irradiação. A primeira imagem convém para mostrar que o ajuste está em conformidade com os dados experimentais, e portanto, os números obtidos através da análise são boas aproximações. Na segunda imagem é possível prever que, assim como analisado anteriormente para a amostra que passou por tratamento térmico, a amostra irradiada também é composta por camadas e contém rugosidade.

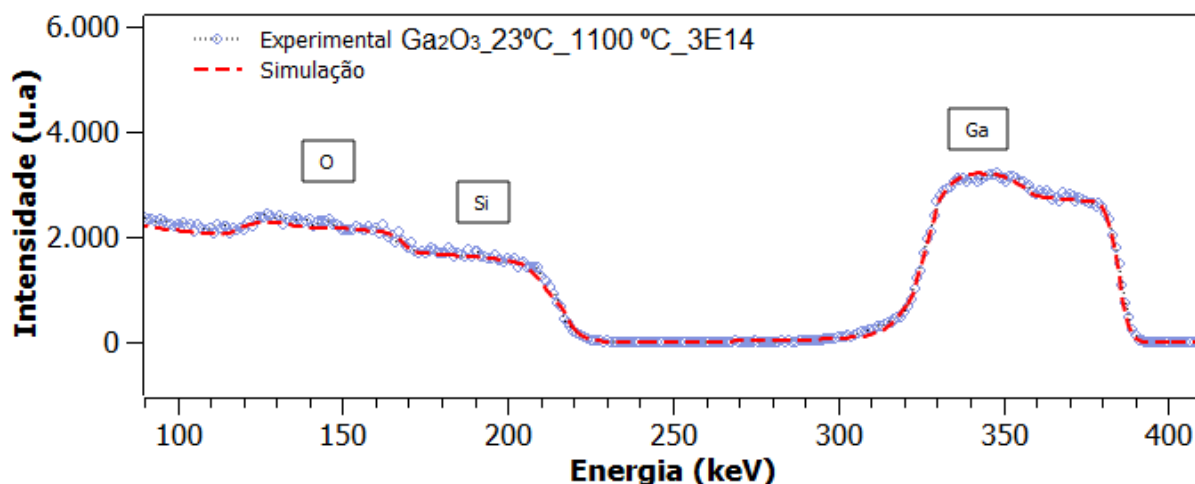


Figura 26 – Espectro de RBS da amostra depositada à temperatura ambiente após tratamento térmico a 1100 °C e irradiação por feixe de íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluência de 3×10^{14} íons por cm^2 .

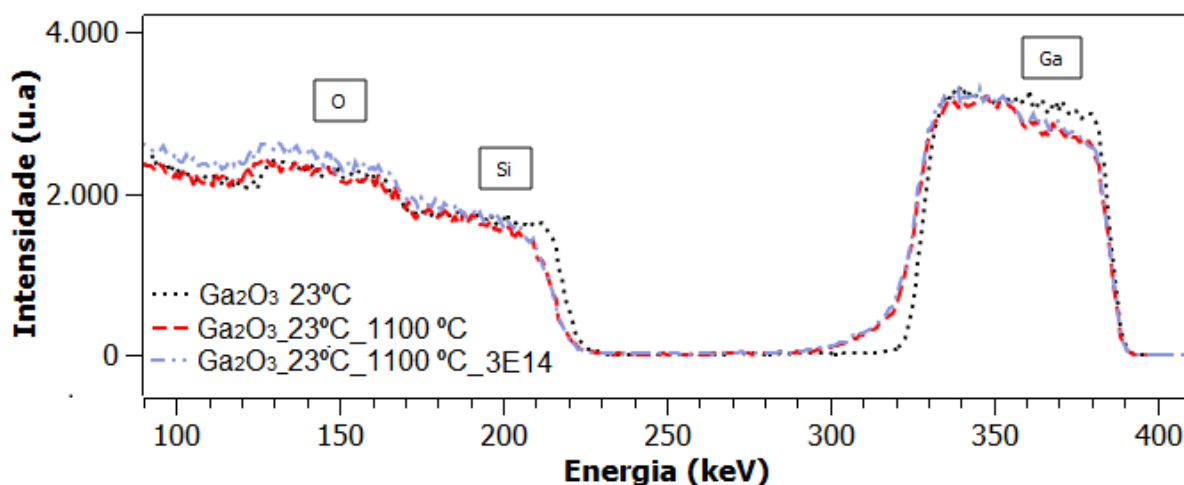


Figura 27 – Comparação dos espectros obtidos para o filme de óxido de gálio depositado à temperatura ambiente, após annealing e após annealing e irradiação, evidenciando o aparecimento de uma cauda na borda de menor energia para os últimos dois casos.

Os dados obtidos na simulação, e que compõem a tabela 6, mostram que após a irradiação, a amostra continuou sendo constituída pelo mesmo número de camadas, mas a

Tabela 6 – Concentração relativa elementar dos filmes de Ga_2O_3 que passaram por tratamento térmico após deposição por *magnetron sputtering*, antes e depois de irradiados por feixe de íons de fluência 3×10^{14} íons por cm^2 .

Amostra	Camada	Densidade de área (10^{15} at cm^{-2})	Ga (at.%)	Si (at.%)	O (at.%)
$\text{Ga}_2\text{O}_3_{23^\circ\text{C}_{1100^\circ\text{C}}}$	1	851	38	00	62
	2	557	45	00	55
	3	260	38	00	62
	4	300	05	49	46
	5	45000	00	100	00
$\text{Ga}_2\text{O}_3_{23^\circ\text{C}_{1100^\circ\text{C}}}_{3\text{E}14}$	1	792	35	00	65
	2	773	41	00	59
	3	36	44	00	56
	4	270	15	24	61
	5	1000000	00	100	00

razão O/Ga para cada uma foi alterada. A razão passou de 1.61 para 1.82 na primeira camada, 1.21 para 1.42 na segunda e 1.62 para 1.25 na terceira, porém, a razão total passou de 1.48 para 1.5, alteração que pode ser considerada nula por causa da incerteza relacionada aos arredondamentos. Após a irradiação, a densidade de área total encontrada foi menor para o gálio e maior para o oxigênio, portanto, é possível que tenha ocorrido certa perda de material, mas também pode ser devido a incertezas nas medidas. A camada mais externa do substrato, formada principalmente por silício e oxigênio que difundiu com o annealing, após irradiação passou a ser constituída majoritariamente por oxigênio e por um pouco mais de gálio que anteriormente, e presumivelmente por isso a rugosidade do substrato, calculada através da simulação, aumentou de 15° para 20° .

5 Conclusão

Os resultados mostram que é possível a obtenção de filmes policristalinos de Ga_2O_3 na fase monoclinica (β) via *magnetron sputtering* seguido de tratamento térmico a 1100°C . Sob estas condições, a amostra obtida possui a cristalinidade desejada e composição total estequiométrica, porém, o filme formado é composto por 3 camadas com razão O/Ga igual a 1.61, 1.21 e 1.62 respectivamente.

Também foi constatado que o annealing ocasionou o surgimento de rugosidade no substrato, capaz de moldar o formato do filme, pois a espessura da rugosidade é maior que a espessura da camada superior. É provável que essa rugosidade seja causada pela oxidação do substrato devido à difusão do oxigênio em direção ao substrato após o tratamento térmico a 1100°C .

A irradiação por feixe de íons de Au^{+3} de energia 8 MeV e fluências 1×10^{14} e 3×10^{14} íons por cm^2 provocou a redução da parcela cristalina do filme mas não houve amorfização completa para nem uma das fluências. O tamanho do cristalito sofreu alteração não uniforme para as diferentes orientações em razão da anisotropia da estrutura cristalina do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Houve variação na concentração relativa dos elementos de cada camada do filme, mas a concentração relativa total se manteve a mesma, mantendo a composição total do filme estequiométrica. A irradiação provocou maior difusão de gálio e oxigênio no substrato, possivelmente por isso, a rugosidade do substrato aumentou. É possível que, após irradiação, tenha ocorrido certa perda de material além da quantidade que penetrou no substrato.

Referências

- AHMAD, I.; AKRAM, W. *Introductory Chapter: Introduction to Ion Implantation*. In: _____. *Ion Implantation - Research and Application*. [S.l.]: IntechOpen, 2017. cap. 1. Citado na página 23.
- BERNAS, H. *Materials Science with Ion Beams*. Orsay, France: Springer, 2010. Citado na página 25.
- BIRKHOLZ, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. [S.l.]: Wiley, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 30.
- BOLZAN, C. A. *Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de filmes de $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ depositados por magnetron sputtering e irradiados por feixes de íons*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Citado 8 vezes nas páginas 4, 5, 13, 24, 26, 27, 29 e 35.
- CAMERON, L. T. et al. Anisotropic expansion and amorphization of Ga_2O_3 irradiated with 946 MeV Au ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 374, p. 40–44, 2016. Citado na página 43.
- CHU, W.-K. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Academic Press, 1978. Citado 5 vezes nas páginas 13, 30, 31, 32 e 33.
- CIMA, C. A. *Implantação iônica de oxigênio em silício*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Laboratório de Microeletrônica, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos materiais, Porto Alegre, 2001. Citado na página 24.
- FELDMAN, L.; MAYER, J. Fundamentals of surface and thin film analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 26, n. 4, p. 620–620, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 5, 31 e 33.
- FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. [S.l.]: Wiley, 2011. Citado na página 31.
- GIULIAN, R. *Pt Nanocrystals Formed by Ion Implantation and Modified by Swift Heavy Ion Irradiation*. Tese (Doutorado) — The Australian National University, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 26, 27, 30 e 31.
- GOORSKY, M. *Ion Implantation*. Croatia: InTech, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 25 e 26.
- HIGASHIWAKI, M.; JESSEN, G. H. Editorial: The dawn of gallium oxide microelectronics. *Appl. Phys. Lett.*, v. 112, n. 060401, 2018. Citado na página 20.
- INGEBRIGTSEN, M. E. et al. Impact of proton irradiation on conductivity and deep level defects in β - Ga_2O_3 . *APL Mater.*, v. 7, n. 022510, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 4, 12, 13, 18, 19 e 20.

- KANG, Y. et al. Fundamental limits on the electron mobility of β -Ga₂O₃. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 29, n. 234001, 2017. Citado na página 20.
- KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, v. 56, p. 159–172, 2000. Citado na página 21.
- KRUG, C. *Superfícies porosas recobertas com metalocenos : análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 33.
- LANGOUCHE, G.; YOSHIDA, Y. *Ion Implantation*. In: _____. *Mössbauer Spectroscopy*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2013. cap. 6. Citado 5 vezes nas páginas 4, 23, 24, 25 e 26.
- LI, M. et al. Highly preferred orientation of Ga₂O₃ films sputtered on SiC substrates for deep UV photodetector application. *Applied Surface Science*, v. 471, p. 694–702, 2019. Citado na página 15.
- MARIE, P.; PORTIER, X.; CARDIN, J. Growth and characterization of gallium oxide thin films by radiofrequency magnetron sputtering. *Physica Status Solidi (a)*, v. 205, n. 8, p. 1943–1946, 2008. Citado na página 15.
- MAURYA, D. K.; SARDARINEJAD, A.; ALAMEH, K. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. *Coatings*, v. 4, p. 756–771, 2014. Citado na página 21.
- MAYER, M. *SIMNRA User's Guide*. [S.l.], 1997. Citado 3 vezes nas páginas 5, 36 e 41.
- MOURA, J. A. de S. *Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Física Teórica e Experimental, Programa de Pós-Graduação em Física, Natal-RN, Brasil, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 21.
- OH, S. et al. Development of solar-blind photodetectors based on Si-implanted β -Ga₂O₃. *Optics Express*, v. 23, n. 22, p. 28300–28305, 2015. Citado na página 19.
- OHRING, M. *Materials Science of Thin Films*. Hoboken, New Jersey: Elsevier Inc. All, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 22.
- ORITA, M. et al. Preparation of highly conductive, deep ultraviolet transparent β -Ga₂O₃ thin film at low deposition temperatures. *Thin Solid Films*, v. 411, p. 134–139, 2002. Citado na página 15.
- PEARTON, S. J. et al. A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *Appl. Phys. Rev.*, v. 5, n. 011301, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 4, 12, 15, 16, 19 e 20.
- PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. [S.l.]: Springer US, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 4, 28 e 29.
- PEELAERS, H. et al. Structural and electronic properties of Ga₂O₃ – Al₂O₃ alloys. *Appl. Phys. Lett.*, v. 115, n. 159901, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 17.

- PEIXOTO, J. A. *Desenvolvimento de biomateriais micro e nanoestruturados baseados em compostos da família dos fosfatos de cálcio para aplicações em regeneração óssea e reconstrução dentária*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011. Citado na página 29.
- RANGEL, E. C. *Implantação iônica em filmes finos depositados por PECVD*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física, Curso de Doutor em Ciências, Campinas, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 24, 25 e 26.
- ROLIN, A. L. de S. *Propriedades supercondutoras de filmes finos de Nb depositados por magnetron sputtering*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996. Citado na página 13.
- ROY, R.; HILL, V. G.; OSBORN, E. F. Polymorphism of Ga_2O_3 and the system $Ga_2O_3 - H_2O$. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 74, n. 3, p. 719–722, 1952. Citado na página 15.
- SAIKUMAR, A. K.; NEHATE, S. D.; SUNDARAM, K. B. Review — RF Sputtered Films of Ga_2O_3 . *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, v. 8, n. Q3064, 2019. Citado 6 vezes nas páginas 4, 13, 15, 16, 17 e 18.
- SCHIWIETZ, G. et al. Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution. *Nucl. Instrum. Methods B*, v. 226, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 4 e 27.
- SCHURIG, P. et al. Progress in sputter growth of β - Ga_2O_3 by applying pulsed-mode operation. *Physica Status Solidi (a)*, v. 217, 2020. Citado na página 17.
- STEPANOV, S. et al. Gallium oxide: Properties and applications - a review. *Red. Adv. Mater. Sci.*, v. 44, p. 63–86, 2016. Citado na página 16.
- SWANN, S. Magnetron sputtering. *Physics in Technology*, v. 19, n. 67, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 22.
- TABACNIKS, M. H. (Ed.). *Análise de filmes finos por pixe e RBS*. [S.l.]: Ifusp, 1998. Citado 3 vezes nas páginas 30, 32 e 33.
- TEHERANI, F. H. et al. A review of the growth, doping, and applications of Beta- Ga_2O_3 thin films. 2018. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.
- THOMAS, H. E. *Structure determination of thin polymer films using GIXRD and AFM*. Tese (Doutorado) — School of Physics and Astronomy Cardiff University, 2010. Citado na página 29.
- TIMM, M. de M. *Ion implantation and ion irradiation effects on nuclear and thermoelectric materials*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 4, 24, 25 e 26.
- TOULEMONDE, M. et al. Track formation and fabrication of nanostructures with mev-ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 216, p. 1–8, 2004. ISSN 0168-583X. Citado na página 27.
- WIDJONARKO, N. E. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. *Coatings*, v. 6, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 13, 28 e 29.

XUE, H. et al. An Overview of the Ultrawide Bandgap Ga_2O_3 Semiconductor-Based Schottky Barrier Diode for Power Electronics Application. *Nanoscale Res. Lett.*, v. 13, n. 290, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 16.

YADAV, S. et al. Effects of Energetic Ion Irradiation on β - Ga_2O_3 Thin Films. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, v. 9, n. 045015, 2020. Citado na página 19.

ZHANG, H. Progress of Ultra-Wide Bandgap Ga_2O_3 Semiconductor Materials in Power MOSFETs. *IEEE Transactions on Power Electronics*, v. 35, p. 5157–5179, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 15 e 17.