Neste capítulo serão apresentados os avanços relativos à produção, desenvolvimentos e aplicações de GaN de acordo com as informações obtidas em publicações referentes a este material.

3.1 LASER azul: histórico do desenvolvimento



Figura 3.1 – representação artistica da aplicação de um LASER azul.

A chave para alcançar uma maior capacidade de armazenamento de informações em CDs e DVDs está em um pequeno, mas potente LASER. O LASER azul permite obter informações armazenadas a partir de CDs e DVDs através da leitura de trilhas mais estreitas do que as atuais, padronizadas para os LASERs vermelho e infravermelho. O comprimento de onda do LASER incidente limita o

número de trilhas, e consequentemente a quantidade de informações armazenadas. Pequenos comprimentos de onda significam menores trilhas e maior quantidade de informação.

Atualmente, o LASER utilizado em aparelhos de CD é gerado a partir de arseneto de gálio (GaAs) ou outros semicondutores. Estes materiais, uma vez energizados eletricamente, emitem luz com um comprimento de onda em torno de 860 nm. Esta luz, no comprimento de onda do infravermelho pode ler trilhas não menores que 1 micron de espessura. Em contrapartida, o LASER azul emite luz com o comprimento de onda de 460 nm, podendo, desta maneira, ler trilhas bem mais estreitas.

Apesar de todo este potencial, tem sido difícil a obtenção do LASER azul. Para entender esta dificuldade, deve-se considerar como funcionam estes materiais semicondutores. O LASER deve ser gerado a partir de um cristal altamente perfeito e atomicamente ordenado, dividido em duas regiões principais: a região "tipo-*p*" e a região "tipo-*n*". Cada lado deste diodo tem uma característica elétrica diferente. No lado denominado de "tipo-*n*" (ou negativo), um excesso de elétrons conduz a corrente elétrica. No lado denominado "tipo-*p*" (ou positivo), vacâncias na rede cristalina – regiões positivamente carregadas -, devido a ausência de elétrons, desempenham um papel equivalente, carregando cargas positivas. Quando um potencial elétrico positivo é aplicado ao lado-*p* e um potencial negativo é aplicado ao lado-*n*, os elétrons e vacâncias migram uns em direção às outras.⁴⁶ A Figura 3.2 mostra um desenho esquemático do processo de geração de LASER.



Figura 3.2 - Desenho esquemático do processo de geração de LASER

As cargas se encontram em uma camada ultrafina, chamada de *quantum well*. Neste local, elas se recombinam, aniquilando-se simultaneamente, e, sob condições favoráveis, emitindo fótons. Quando o mecanismo de emissão é acompanhado de um mecanismo de *reflexão* – pares de espelhos incorporados na camada ultrafina -, que "recicla" os fótons, o resultado é o LASER. Todos os fótons são emitidos de maneira coerente e emergem a partir de uma extremidade do aparato gerador.

Para diodos de LASER feitos de GaAs, a energia do *band-gap* é de 1,45 eV. Para produzir o comprimento de onda da luz azul, a energia do *band-gap* deve ser aproximadamente duplicada. Assim, pesquisadores estão buscando uma nova classe de compostos chamada de materiais de amplo *band-gap* (faixa proibida), exemplo dos quais estão o seleneto de zinco (ZnSe), um material II-VI, devido a localização dos elementos na tabela periódica e o nitreto de gálio (GaN), um material III-V. Estes materiais são melhores descritos como semi-isolantes.

No início dos anos 80, pesquisadores iniciaram a busca pela produção de cristais semicondutores do grupo II-VI, usando a técnica chamada de *molecular beam epitaxy* – MBE⁴⁶. Por esta técnica, há a deposição ordenada dos elementos constituintes do filme sobre um substrato, no interior de uma câmara de ultra-vácuo, criando uma estrutura átomo a átomo. Usando este método, pôde-se compreender melhor como os *quantun-well* funcionam e como podem gerar fótons verdes e/ou azuis a partir de materiais desenvolvidos pelo homem. Apesar disto, o desafio para a produção de um LASER azul viável não estava finalizado. Os primeiros dispositivos emitiam luz somente se fossem energizados a partir de um outro LASER propagador⁴⁶.

No final da década de 80, pesquisadores finalmente conseguiram encontrar uma maneira de energizar os LASERs azuis eletricamente de maneira direta. Embora nesta época fosse possível dopar cristais de ZnSe com excesso de elétrons, criando-se as junções-*n*, ainda não era possível, neste material, obter-se um excesso de vacâncias, ou áreas deficientes de elétrons (junções tipo-*p*)⁴⁶.

Em 1990, pesquisadores desenvolveram um método de incorporar átomos de nitrogênio no processo, dopando o ZnSe com vacâncias extras⁴⁶. Em 1991, diferentes grupos de pesquisa começaram a apresentar, independentemente, os primeiros LASERs azuis e verdes. Estes LASERs precisavam ser continuamente

resfriados em nitrogênio líquido. Pouco depois, os laboratórios da 3M conseguiram obter um LASER azul operando em temperatura ambiente⁴⁶.

No final de 1993, pesquisadores dos laboratórios da Sony e do grupo Brown-Purdue conseguiram operar continuamente um LASER energizado com apenas 5 volts. Mais recentemente, a Sony apresentou um LASER verde que emitia luz no comprimento de onda de 520 nm operando continuamente durante 100 horas na temperatura ambiente. O grupo de pesquisa da Brown-Purdue obteve um LASER azul emitindo luz na faixa de 460 nm⁴⁶.

Paralelamente aos esforços de desenvolvimento do LASER azul, baseados em ZnSe, a Nichia Co. do Japão orientou seu programa de desenvolvimento do LASER azul a partir do nitreto de gálio (GaN). A escolha para este material levou em conta o fato de que o ZnSe sofre acentuada degradação com o uso para a geração de LASER.

Em 1995, a Nichia colocou em operação um LASER azul de GaN, operando continuamente durante 24 horas. Não observou-se acentuada degradação do material após o teste. O maior problema para o desenvolvimento de LASER baseado em GaN está na acentuada diferença entre os parâmetros da rede cristalina do GaN e a do seu substrato (geralmente Al₂O₃). Estas diferenças na estrutura cristalina, que chegam a 13,5%, não permitem a formação de um cristal perfeito, impedindo assim a obtenção de um LASER operacionalmente viável⁴⁶. Pouco depois, a Nichia começou a pesquisar estruturas *multi-quantum-well* (MQW) para a geração de laser⁴⁷. Estas estruturas eram baseadas em múltiplas camadas de junções *tipo-p* e *tipo-n* compostas de GaN, InGaN e AlGaN. Finalmente, em 1997, as estruturas MQW mostraram-se adequadas para a geração de laser variando do verde para o azul⁴⁸.

Atualmente, a deposição de filmes tem sido efetuada sobre substratos mais semelhantes à rede cristalina do GaN. Estes substratos, no entanto, ainda não conseguiram se adequar perfeitamente às camadas depositadas de GaN.

De maneira geral, até meados da década de 90, as pesquisas em torno de dispositivos baseados em GaN estavam voltadas para os métodos que permitissem a deposição de filmes em um substrato que mantivesse íntegra a rede cristalina do GaN depositado. Em virtude dos problemas operacionais relativos a estes métodos, atualmente desenvolvem-se também rotas para a síntese de pós e de nanofilamentos de GaN para a aplicação em microeletrônica⁴⁹.

Os pós de GaN não podem ser empregados diretamente na geração de LASER. Este material, no entanto, tem se mostrado vantajoso como precursor e fonte de gálio para os métodos de deposição de filmes. De uma maneira simplificada, os métodos que utilizam pós de GaN como precursores para a deposição de camadas, são chamados de métodos de sublimação. Nestes, uma fonte de GaN em pó é aquecida, gerando espécies precursoras contendo gálio na fase gasosa. Estas espécies são conduzidas pelo aparato reacional até o substrato, onde sofrem nitretação a partir de uma fonte reativa do elemento nitrogênio.

Mais recentemente, Chalker *et al.* produziram dispositivos baseados em uma combinação de camadas de AIN / diamante e GaN / diamante para a geração de laser⁵⁰, através da utilização de um método de sublimação de pós de GaN.

3.2 Aplicações do GaN

O GaN é um material utilizado como fonte geradora em dispositivos que emitem luz azul (LEDs e LASERs). Além dos grupos de tecnologia ligados às universidades, os principais implementadores de pesquisas em síntese e propriedades do GaN são as indústrias de equipamentos eletrônicos como Xerox, Sony, Siemens, Bosch, Hewlett-Packard, Samsung, Nichia, Hitachi e Fujiatsu⁵¹. Algumas aplicações atuais dos LEDs de GaN vão desde sinais de trânsito a displays comerciais^{52,53}. Na Figura 3.3 são mostrados alguns dispositivos de emissão de luz que já utilizam GaN e outros compostos baseados em gálio.



Figura 3.3 - Aplicações do GaN e compostos baseados em gálio⁵²:

- (1) LED azul (GaN);
- (2) Sinal de trânsito (InGaN);
- (3) Displays extraluminosos Azul (InGaN), Verde (InGaN) e Vermelho (GaAlAs)

Outros compostos de gálio e a dopagem do GaN com outros elementos permitem a obtenção de fotoluminescência diferente da azul. Assim, a faixa de aplicação do gálio metálico se amplia na mesma proporção em que são pesquisados e obtidos novos materiais baseados neste metal. O principal objetivo destas pesquisas é a obtenção de fotoluminescência em vários comprimentos de onda. Como exemplos, tem-se o AlGaAs que permite a obtenção de luz vermelha; GaN, luz azul; InGaN, luz azul e luz verde, etc. A Figura 3.4 mostra os comprimentos de onda obtidos atualmente com alguns compostos baseados no gálio.



Figura 3.4 - LEDs de compostos baseados em GaN 52

Além de LEDs, os LASERs baseados em GaN já apresentam viabilidade técnica. Este tipo de aplicação, no entanto, ainda não é viável comercialmente, devido a baixa vida útil e ao alto custo dos LASERs azuis até agora obtidos. A principal aplicação do LASER azul, como mencionado anteriormente, é a substituição dos LASERs vermelhos e infravermelhos. O comprimento de onda da luz azul é menor que o comprimento de onda do vermelho e do infravermelho que são normalmente utilizados para a leitura e gravação em CDs e DVDs. Isto significa que uma maior quantidade de informações pode ser lida ou armazenada em trilhas de leitura e gravação com a utilização de um LASER baseado em GaN. A Figura 3.5 mostra o funcionamento de um LASER de GaN (Nichia Co.).



Figura 3.5 - LASER azul baseado em GaN (Nichia Co.)⁵²

Os LEDs e LASERs são produzidos a partir de GaN depositado como filme. Em relação ao LASER, a maior dificuldade está em se obter, através da deposição, cristais perfeitos para a emissão de fótons. Esta dificuldade em relação à qualidade dos filmes depositados, levou a uma intensificação das pesquisas associadas com a produção de pós ultrafinos de GaN. A Figura 3.6 mostra o pó de GaN obtido a partir da reação entre o gálio fundido e a amônia³¹.



Figura 3.6 - GaN em pó³¹

As principais potencialidades dos pós de GaN são a formação de camadas de substrato para a formação de filmes de GaN³¹, a aplicação em equipamentos eletrônicos de tamanho reduzido³², a produção de nano-semicondutores baseados no pó inserido em matrizes transparentes³³, a produção de transistores e de detectores de ultravioleta³⁸. Atualmente, o pó de GaN tem sido utilizado como insumo para métodos de deposição de filmes de GaN⁵⁴⁻⁶⁰. De uma maneira geral, as aplicações para os pós de GaN aumentam com o crescente desenvolvimento da nanotecnologia. A pesquisa atual se preocupa, além da síntese, com o estudo dos efeitos eletrônicos confinados em cristais de GaN com reduzido tamanho de partícula³⁵. O melhor entendimento destes efeitos poderá permitir em um futuro próximo o desenvolvimento de nano-LEDs e/ou nano-LASERs.

Recentemente, Schalwig *et al.* desenvolveram sensores para monitoramento de emissões gasosas a partir de motores de combustão interna³⁹. Estes sensores são baseados em diodos de GaN ou em heteroestruturas de AlGaN/GaN conectadas a sítios de platina cataliticamente ativa. Observou-se que estes dispositivos eram bastante sensíveis a emissões de H₂ e de hidrocarbonetos insaturados, apresentando menor sensibilidade para CO e NO₂. O desempenho destes sensores de GaN mostrou-se comparável aos dos sensores de SiC atualmente utilizados, com a vantagem de uma arquitetura menos complexa para o primeiro.

3.3 Métodos de síntese

Os métodos de síntese do GaN podem ser divididos de acordo com o tipo de material que se deseja obter. O GaN possui, desta forma, três grupos principais de métodos de síntese: (1) métodos de síntese de filmes de GaN; (2) métodos de síntese de pós de GaN ; (3) métodos de síntese de nanofilamentos de GaN. Os diferentes aspectos físicos do GaN se devem ao tipo de aplicação desejada para o material. A seguir serão discutidos os diferentes tipos de métodos de síntese para o GaN.

3.3.1 Síntese de filmes de GaN

Certos tipos de aplicações eletrônicas exigem a utilização de monocristais sem defeitos em sua estrutura. Pesquisas preliminares buscaram a produção de monocristais de GaN através de crescimento sobre substrato de Al₂O₃. Os métodos de obtenção a partir da fase vapor utilizam, geralmente, compostos precursores organometálicos como o trimetilgálio (CH₃)₃Ga e trietilgálio (C₂H₅)₃Ga. Estes métodos, no entanto, geram defeitos na superfície do cristal, causados principalmente devido as diferenças entre as redes cristalinas e de expansões térmicas do substrato (Al₂O₃) e do produto (GaN). Estes defeitos mostraram a necessidade de se utilizar substratos que não causassem tantas irregularidades no filme produzido.

A influência do substrato nas propriedades fotoemissivas do GaN foi reportada por Korona *et al.* através do estudo da deposição de GaN sobre substratos de Al_2O_3 , GaN e SiC⁴.

A análise da literatura mostra que as diferenças entre os métodos de síntese de filmes de GaN estão relacionadas, principalmente, com a natureza dos substratos e dos reagentes, com a forma de operação do processo e natureza dos precursores. A Tabela 3.1 lista algumas siglas utilizadas para a designação de diferentes processos de obtenção de filmes.

Tabela 3.1 - Métodos de obtenção de filmes de GaN

Sigla do método	Significado
MOVPE	Metalorganic Vapor Phase Epitaxy
MOCVD	Metalorganic Chemical Vapor Deposition
LPCVD	Low pressure Chemical Vapor Deposition
MBE	Molecular Beam Epitaxy
CBE	Chemical Beam Epitaxy
LEO	Laterally Epitaxy Overgrow

O método MOVPE consiste em um sistema formado por um reator vertical operado sob pressão atmosférica. No interior deste reator são injetados os precursores que se depositam sobre um substrato apropriado, fazendo com que haja o crescimento do filme de GaN.

Amano *et al*⁵ pesquisaram o crescimento de filmes de GaN sobre um substrato de AIN, a partir da injeção no reator de trimetilgálio (TMG) em atmosfera nitretante (NH₃). Os resultados mostraram que os filmes produzidos sobre este substrato apresentavam ótima qualidade e a ausência quase total de defeitos em sua superfície. Este trabalho mostrou que a qualidade do filme de GaN dependia da espessura do substrato de AIN utilizado. Observou-se que substratos com maiores espessuras tendiam a produzir filmes policristalinos, havendo um sensível aumento da qualidade do filme depositado quando a espessura do substrato era reduzida. A Figura 3.7 mostra o reator utilizado no método.



Figura 3.7 – Método MOVPE ⁵

O método MOCVD utilizado por Nakamura⁶ utilizou uma nova concepção de reator. Nakamura depositou filmes de GaN sobre substrato de GaN. Os filmes depositados por este método apresentaram excelente qualidade, principalmente, devido a natureza do substrato. Neste método, não há discordância entre a rede cristalina do depósito e do substrato, visto que os mesmos são constituídos pelo mesmo material. O reator desenvolvido por Nakamura, mostrado na Figura 3.8, apresenta como principal inovação a inserção de um fluxo secundário de gás (N₂ + H₂). Este fluxo secundário, chamado pelo autor de sub-fluxo, serviu como "prensa gasosa", propiciando a fixação do produto no substrato. O estudo mostrou que a operação do reator sem a utilização deste sub-fluxo não permitiu o crescimento

GaN, gerando, nesta condição operacional, apenas pequenos núcleos de cristalização do produto sobre o substrato.



Figura 3.8 - Reator MOCVD desenvolvido por Nakamura para a síntese de filmes de GaN⁶

O método desenvolvido por Nakamura, permitiu também a formação de filmes de GaN dopados com magnésio ⁷. Neste método, o mesmo tipo de reator utilizado para crescimento de filmes de GaN não dopados⁶ foi adaptado para a dopagem do GaN com Mg. Neste último, um organometálico contendo magnésio era injetado no reator juntamente com os precursores do filme de GaN.

Neumayer *et al*⁸. estudaram a deposição de filmes de GaN pelo método MOCVD utilizando um novo precursor, (CH₃N)₂GaN₃, para a obtenção de filmes de GaN. A temperatura de deposição utilizada (900°C) resultou em filmes com

elevadas tensões térmicas após o resfriamento e com baixa estequiometria devido a deficiência de nitrogênio.

Chtchekine *et al.*⁹ pesquisaram o crescimento de filmes de GaN a partir da reação do ácido hidrazóico (HN₃) com o trietilgálio (Et₃Ga). Neste trabalho são apresentados os resultados de crescimento e caracterização de filmes de GaN produzidos por deposição química de vapor a baixa pressão (LPCVD), sobre substratos de Al₂O₃. A temperatura de deposição utilizada foi de 600°C, propiciando a formação de filmes de GaN com estrutura cristalina hexagonal, com baixa policristalinidade e apresentando crescimento colunar. Os filmes de GaN produzidos a partir deste estudo mostraram-se bons emissores de fotoluminescência.

O método molecular beam epitaxy (MBE) para a produção de filmes de GaN tem sido investigados por inúmeros pesquisadores^{12,13}. Os resultados indicam um grande potencial para o crescimento de filmes de nitretos, mas se faz necessário uma melhor compreensão dos mecanismos fundamentais do método, de maneira a se obter filmes com a qualidade desejada para as aplicações eletro-eletrônicas. O desenvolvimento e compreensão do método tem sido dificultado por alguns fatores. Dentre estes fatores, está a impossibilidade de comparação entre alguns estudos, devido as diferenças dos substratos utilizados (Al₂O₃, GaAs e SiC), dos pré-tratamentos destes e das fontes de nitrogênio utilizadas como precursoras.

Kim *et al.*¹⁰ estudaram a nucleação e o crescimento de filmes de GaN a partir do método CBE sobre substratos de Al₂O₃, utilizando trietilgálio e amônia como precursores. No estudo, utilizando temperaturas de deposição entre 800 e 825°C, obteve-se filmes de GaN com boa cristalinidade e boas propriedades de emissão de luz.

Takahashi *et al.*¹¹ pesquisaram o crescimento de filmes de GaN sobre um substrato de GaAs. No estudo foi utilizado um reator vertical de quartzo operando a pressão atmosférica. O trimetil-gálio (TMG) e a amônia (NH₃) foram usados como fonte de Ga e nitrogênio, respectivamente. O método consistiu no crescimento de duas camadas sobrepostas de GaN e sobre estas ocorreu a deposição final do filme de GaN. A primeira camada foi obtida a uma temperatura de 550°C. Uma segunda camada foi depositada com temperatura reacional de 850°C. Após a formação destas duas camadas, ocorreu a deposição final do GaN, a partir do TMG e do NH₃. A quantidade molar de NH₃ foi 200 vezes superior à quantidade de TMG injetado. O produto final apresentou boa cristalinidade e propriedade de fotoluminescência.

Tarsa *et al.*¹² estudaram o crescimento de filmes de GaN, utilizando o processo MBE assistido por plasma. Neste estudo, a formação do filme de GaN ocorreu sobre um substrato de Al₂O₃ que já possuía uma camada de GaN depositada segundo o método MOCVD. Esta camada previamente depositada serviu como base para o crescimento posterior da camada de GaN utilizando o processo MBE. Os resultados mostraram que a relação entre as quantidades dos precursores (grupos III/grupo V) afeta de maneira acentuada as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos filmes produzidos a 650°C. Segundo o estudo, a utilização de um pequeno excesso de Ga (grupo III) em relação à fonte de nitrogênio (grupo V), propicia as condições ótimas de crescimento de filme de GaN a 650°C.

Ruvimov *et al.*¹³ pesquisaram a microestrutura das camadas de GaN depositadas sobre GaAs, utilizando o método MBE assistido por plasma. O método foi executado utilizando vários fluxos de gálio para condições padronizadas do plasma de nitrogênio e a uma temperatura fixa do substrato. Segundo os autores, as camadas de GaN com melhores qualidades foram obtidas em relações perto da estequiometria entre Ga e N. Ainda assim, os filmes apresentaram falhas perto da interface substrato/filme, havendo uma diminuição gradual destas falhas em direção à superfície da camada.

Além de GaN, alguns pesquisadores estão estudando a deposição de filmes mistos como AlGaN e/ou InGaN. Nakamura¹⁵, buscando uma maneira de minimizar os defeitos ("cracks") verificados na interface entre o substrato (principalmente, Al₂O₃) e a camada depositada (GaN, AlGaN ou InGaN), desenvolveu uma nova técnica para a deposição de filmes destes materiais. Esta técnica que propicia o crescimento lateral de filmes (LEO), utiliza o método MOCVD com dois fluxos para a formação do filme. Um fluxo inicial de precursores garante a formação de uma primeira camada depositada do material de interesse sobre Al₂O₃. A seguir, sobre esta camada previamente depositada, é colocado um "molde" de SiO₂ que tem por finalidade direcionar a deposição das camadas subseqüentes. As camadas posteriores são depositadas seguindo então uma orientação imposta pelo molde. Neste método, buscou-se confinar os defeitos à primeira camada depositada. O crescimento lateral sobre esta primeira camada produz cristais com baixas concentrações de defeitos.

Deguchi *et al.*¹⁴ estudaram as propriedades de filmes de GaN depositados pelo método descrito por Nakamura¹⁵ (MOCVD com LEO) em substratos de GaN e discutiram estas propriedades em relação a trabalhos que utilizaram o método tradicional de deposição direta sobre substratos de Al₂O₃. Observou-se, como descrito previamente, a qualidade superior dos filmes produzidos pelo método LEO.

Silva *et al.* buscaram a síntese de filmes amorfos de GaN (a-GaN) através do implante de íons Ga⁺ em uma matriz amorfa de nitreto de silício (a-SiN_x), utilizando a técnica de plasma¹⁶. Esta rota mostrou-se útil para a produção de grandes áreas de a-GaN que podem ser utilizadas como substrato para a deposição de camadas de GaN cristalino ou como uma possível fonte de emissão de fotoluminescência.

Zhang *et al.* utilizaram cloreto de dietil gálio (DEGaCI) como um precursor alternativo para a deposição de filmes de GaN pelo método MOVPE¹⁷. Observou-se, pelo método, que a taxa de crescimento do filme decrescia com o aumento da temperatura e que a taxa de crescimento mais elevada foi obtida na temperatura de 1300 °C.

Attolini *et al.* desenvolveram um reator vertical para a deposição de filmes de GaN a partir do uso de GaCl(g) e de $NH_3(g)$ como precursores¹⁸. Este estudo também mostrou uma simulação matemática do fluxo de reagentes no interior do reator.

Krost e Dadgar estudaram a deposição de camadas de GaN em substrato de silício¹⁹. Neste estudo observou-se a ocorrência de falhas nos filmes de GaN depositados a partir do método MOCVD, quando as espessuras destes filmes excediam a 1 μm. Estas falhas podem ser atribuídas a tensões térmicas que ocorrem durante o processo de deposição. Ainda de acordo com o estudo, a minimização destas falhas pode ser alcançada através de diferentes soluções: deposição de camadas intermediárias de AIN depositadas a baixas temperaturas, deposição de camadas intermediárias de AIGaN/AIN e crescimento das camadas em substratos previamente tratados para reduzir o problema de desencontro entre as redes cristalinas do GaN e do substrato.

Missauio *et al.* estudaram a morfologia das camadas de GaN depositadas sobre substratos de silício poroso pelo método MOVPE²⁰. Utilizando técnicas de DR-X, de microscopia de força atômica e de microscopia eletrônica de varredura. Observou-se um aumento da cristalinidade da camada de GaN de acordo com o aumento da temperatura.

Nishimura *et al.* pesquisaram o crescimento de filmes de GaN através do método MOCVD sobre uma camada de BP (fosfeto de boro) depositada em substrato de Si²¹. Utilizou-se um molde de SiO₂ para conformação das camadas de GaN e obtenção de dispositivos geradores de laser.

Motoki *et al.* pesquisaram a produção de substratos de GaN através do método HVPE, utilizando GaAs como substrato de partida²². Neste método, utilizouse um molde de SiO₂ colocado diretamente sobre o substrato de GaAs, com o objetivo de limitar as regiões de crescimento do GaN. Após a retirada do GaAs e do SiO₂, obteve-se camadas de GaN com excelente qualidade para uso em dispositivos eletrônicos.

Observa-se pelo descrito na literatura que o grande problema dos métodos para a produção de filmes de GaN estão relacionados com os defeitos gerados nos cristais, principalmente, na interface substrato/filme.

A seguir serão descritos alguns métodos para a produção de pós de GaN.

3.3.2 Métodos de síntese de pós de GaN

Os métodos de síntese de pós de GaN surgem como uma nova proposta para a produção deste material. O potencial de aplicação do pó é vasta e recente, mas direciona-se principalmente como precursor para a deposição de filmes.

O primeiro método de síntese de pós de GaN foi relatado na década de 30. Johnson *et al.*²³ obtiveram pós de GaN a partir da reação entre NH_3 e gálio fundido no interior de um reator em temperaturas entre 1173 e 1273 K.

Lorenz e Bikowski produziram pós de GaN a partir da reação entre o Ga_2O_3 e NH₃, com diferentes rendimentos. Segundo os autores, a presença da fase GaN foi observada, através de difração de raios-X (DRX) em temperaturas entre 873 e 1373 K²⁵.

Addamiano²⁶ pesquisou a obtenção de pós de GaN a partir do aquecimento de partículas ultrafinas de fosfeto de gálio (GaP) e arseneto de gálio (GaAs) sob a atmosfera de NH₃ em temperaturas entre 1273 e 1373 K.

Isherwood e Wickenden²⁷ investigaram a formação do GaN a partir do GaAs através da conversão intermediária do GaAs para Ga₂O₃. Por este método, o Ga₂O₃ formado é convertido em GaN em uma atmosfera de NH₃ na faixa de temperatura entre 973 e 1273 K, em longos tempos reacionais.

Estes métodos, no entanto, buscavam apenas uma rota para a síntese de mais um material inorgânico. Cabe ressaltar, que na época em que estes trabalhos foram publicados, pouco ou nada se sabia das potenciais aplicações do GaN no campo da eletrônica. A partir da década de 90, multiplicaram-se as pesquisas em torno dos pós de GaN. Estes trabalhos, estão relacionados com a obtenção de materiais para a indústria eletrônica. Observa-se, nos trabalhos atuais, a preocupação com a obtenção de um material de elevada qualidade a partir de rotas que possam se tornar viáveis tecnicamente. A seguir, serão discutidos os recentes trabalhos envolvendo a síntese de GaN em pó.

Wells e Fanik²⁸ estudaram a produção de GaN como pó cristalino através de reações heterogêneas entre o brometo de gálio (GaBr₃) e o nitreto de lítio (Li₃N) em refluxo dos solventes orgânicos, xileno e éter dietileno-glicol-metílico (diglime). Os autores, em uma primeira etapa do processo, adicionaram o GaBr₃ à mistura de solventes orgânicos. A essa mistura inicial foi adicionado Li₃N resultando em um produto de coloração marrom escura. A mistura permaneceu sob refluxo durante 80 horas sob atmosfera de argônio. Após o término do período de refluxo, observou-se a formação de material sólido. Este material foi então lavado várias vezes com éter etílico para remover o LiBr formado (co-produto). Após a remoção do LiBr, o produto foi aquecido em um sublimador a 450 °C sob vácuo durante 20 horas. Algumas gotas de gálio metálico foram observadas. O gálio foi então separado do sistema e o produto principal foi recuperado na forma de um pó cinza claro. O mesmo experimento foi realizado utilizando-se apenas xileno como solvente. Neste caso, o produto final obtido foi um pó cinza escuro. A análise por difração de raios-X mostrou picos largos, mas bem delineados, indicadores de GaN. Uma análise química quantitativa mostrou um baixo conteúdo de nitrogênio. Esta análise também sugeriu a presença de traços de gálio metálico e de ligações Ga-O. Buscando resolver o problema do baixo conteúdo de nitrogênio, o produto formado foi submetido a um tratamento térmico, durante 12 horas, a 500°C sob atmosfera de NH₃. A análise do produto submetido a esse tratamento mostrou um aumento significativo do conteúdo de nitrogênio. A análise por DRX também mostrou picos mais perfeitos, indicativos da formação de GaN com estrutura hexagonal. Assim, este tratamento posterior mostrou-se importante para a elevação da pureza do GaN formado em um primeiro momento, conforme mostrado na Figura 3.9. O tamanho de partícula estimado através da largura dos picos de DRX foi de 5 nm. O método estudado pelos autores não apresenta nenhuma forma de controle sobre o tamanho de partícula produzido.



Figura 3.9 - (A) Difratograma de raios-X do pó de GaN sem tratamento térmico sob atmosfera de NH₃ (B) Difratograma de raios-X do pó de GaN após tratamento térmico sob atmosfera de NH₃²⁸.

Gonsalves *et al.*²⁹ estudaram a síntese de pós de GaN nanocristalino a partir da decomposição de um dímero organometálico, o $Ga_2[N(CH_3)_2]_{6}$. Este precursor foi sintetizado a partir da reação entre o cloreto de gálio (GaCl₃) e o dimetil amida de lítio LiN(CH₃)₂. O $Ga_2[N(CH_3)_2]_{6}$ obtido por esta reação foi colocado em um cadinho

de alumina e aquecido a uma temperatura de 600°C durante 4 horas no interior de um forno sob atmosfera de NH₃. Após este período, o material foi resfriado naturalmente durante várias horas até a temperatura ambiente, sob fluxo contínuo de NH₃. Este processo originou um pó cinza claro que foi analisado por difração de raios-X, indicando picos característicos de GaN. O processo completo, no entanto, não se restringiu apenas à síntese. Os autores procuraram produzir, a partir do pó obtido, um compósito de GaN-PMMA (polimetil-meta-acrilato). Esta etapa consistiu na inserção do pó em uma quantidade apropriada de metil metacrilato sob atmosfera de argônio. Após homogeinização, utilizando ultra-som, adicionou-se à mistura um iniciador de polimerização (azo-bis-isobutil-nitrila). A mistura resultante foi submetida a um tratamento térmico a 72°C durante 50 minutos para que se completasse a polimerização. Como resultado deste processamento, obteve-se filmes de matriz poliméricas contendo GaN em pó em seu interior. Uma análise de tamanho de partícula mostrou que o pó sintetizado por este método tem tamanho médio de 50 nm.

Li *et al.*³⁰ sintetizaram o nitreto de gálio ultrafino a partir do método de arco de plasma, através da reação entre o gálio metálico e uma mistura de nitrogênio (N₂) e amônia (NH₃). Neste experimento, a reação ocorreu sobre a superfície do gálio fundido mantido a alta temperatura na coluna do arco de plasma. O contato do gálio fundido com uma atmosfera de N₂/NH₃ propiciou a imediata conversão do gálio para pó de GaN. A Figura 3.10 mostra o equipamento utilizado.



Figura 3.10 - Síntese de GaN a partir de arco de plasma³⁰

A análise do material produzido por difração de raios-X, mostrou bandas de nitreto de gálio, de gálio metálico além de uma faixa (background) de material amorfo. Os experimentos de síntese foram efetuados sob diferentes atmosferas de N_2 e NH₃. Observou-se que a utilização de uma atmosfera N_2 :NH₃ de 80:20 propiciou uma melhor conversão para GaN cristalino.

A Figura 3.11 mostra os difratogramas de raios-X de pós de GaN produzidos sob diferentes atmosferas.





O pó, produzido por este método, apresentou um tamanho médio de partícula de 50 nm, avaliado através da análise das bandas de DRX. No entanto, uma análise mais apurada das amostras de pó, mostrou partículas variando entre 20 e 80 nm,

24

além de partículas entre 100 e 200 nm. Isto mostra que o método não possibilita nenhum tipo de controle de tamanho de partícula sobre o material produzido.

Balkas e David³¹ estudaram vários procedimentos para a síntese do GaN. Após o levantamento termodinâmico, os autores optaram pela reação entre a amônia (NH₃) e o gálio metálico (reação 3.7) e pela reação entre a amônia e Ga₂O₃ (reação 3.5) no interior de um reator aquecido. A Tabela 3.2 abaixo mostra valores de ΔG^0 das possíveis reações para produzir o GaN, de acordo com o levantamento dos autores, na faixa de temperatura entre 573-1273K.

Tabela 3.2 – Valores de ΔG^0 para reações de síntese de GaN em pó³¹

Reação	Temp. (K)	∆G⁰ (kJ/mol)	
$GaBr(g) + NH_3(g) = GaN(s) + HBr(g) + H_2(g)$	573 - 1273	-17 ↔ +25	(3.1)
$Gal(g) + NH_3(g) = GaN(s) + HI(g) + H_2(g)$	573 - 1273	-8 ↔ +33	(3.2)
$GaCl_3(g) + NH_3(g) = GaN(s) + 3HCl(g)$	573 - 1273	$+54 \leftrightarrow +4$	(3.3)
$GaF_3(g) + NH_3(g) = GaN(s) + 3HF(g)$	573 - 1273	+138 ↔ -25	(3.4)
$Ga_2O_3(s) + 2NH_3(g) = 2GaN(s) + 3H_2O(g)$	573 - 1273	$+205 \leftrightarrow +200$	(3.5)
$GaCl(g) + NH_3(g) = GaN(s) + HCl(g) + H_2(g)$	573 - 1273	-30 ↔ + 17	(3.6)
$Ga(I) + NH_3(g) = GaN(s) + 3/2H_2(g)$	573 - 1273	-54 ↔ - 50	(3.7)
$Ga_2O(s) + 2NH_3(g) = 2GaN(s) + H_2O(g) + 2H_2(g)$	573 - 1273	-33 ↔ 0	(3.8)
$Ga_2O(g) + 2NH_3(g) = 2GaN(s) + H_2O(g) + 2H_2(g)$	573 - 1273	- 196 ↔ - 96	(3.9)

Observa-se que as reações 3.3 e 3.5 levantadas pelo autor, não são viáveis termodinamicamente, de acordo com o estado padrão, na faixa de temperatura utilizada no estudo, pois apresentam ΔG° positivo. Assim, a síntese do GaN a partir do Ga₂O₃ foi efetuada a partir de uma reação intermediária, com a conversão do Ga₂O₃ para Ga₂O(g), através da seguinte reação:

 $4Ga(I) + Ga_2O_3(s) = 3Ga_2O(g)$ (3.10)

O Ga₂O(g) tem uma pressão de vapor de 27 Pa a uma temperatura de 1073 K e de 1333 Pa a uma temperatura de 1273 K⁽³¹⁾. O Ga₂O(g) produzido nesta reação intermediária foi então convertido em GaN, em uma segunda etapa reacional, mostrada na reação 3.9.

Embora a reação 3.9 seja a mais favorável termodinamicamente, por apresentar os valores mais negativos de ΔG^0 , esta rota de síntese apresentou uma

grande dificuldade experimental devido ao baixo recolhimento do pó ultrafino a partir do equipamento utilizado no trabalho.



O aparato experimental utilizado é mostrado na Figura 3.12.



A análise dos materiais, produzidos a partir de ambas as rotas de síntese, por DRX mostraram a presença de GaN. O tamanho de partícula do material variou entre 1-10 μ m, com a maioria das partículas na faixa de 1 μ m.

Goodwin *et al.*³² sintetizaram GaN como pó nanocristalino em matriz de sílica para a obtenção do produto. O produto foi sintetizado a partir da pirólise do dimetilgálio difenilamida $[(CH_3)_2GaN(C_6H_5)_2]$ a 473 K sob fluxo de N₂ durante 6 horas, seguido por um tratamento térmico a 873 K em fluxo de NH₃ por 12 horas. A análise por DRX mostrou a produção de GaN cristalino com estrutura hexagonal. A análise dos picos de absorção indicaram um tamanho médio estimado de 20 nm. Uma segunda análise a partir de microscopia eletrônica de transmissão mostrou que o tamanho de partícula variou entre 10 e 40 nm. Neste trabalho, os autores sugerem uma possibilidade para o controle de tamanho de partícula a partir do tamanho dos poros da matriz de sílica utilizada. Segundo o estudo, o tamanho dos poros poderia teoricamente limitar o crescimento dos cristais de GaN na matriz. Goodwin *et al.*³⁵ também sintetizaram o GaN em pó através do bombardeamento de laser sobre gálio metálico sob uma atmosfera de N₂ no interior de um reator de aço. O aparato experimental utilizado está mostrado na Figura 3.13.



Figura 3.13– Síntese de pó de GaN a partir de Laser²⁷

O pó sintetizado foi arrastado pelo fluxo de N₂ do interior do reator e recolhido em um filtro localizado na saída deste. Este material foi caracterizado por DRX, difração de elétrons, microscopia eletrônica de transmissão e análise de tamanho de partícula a partir de espectroscopia de excitação fotoluminescente de tamanho seletivo (SPLE). Os resultados mostraram a formação de GaN com estrutura cristalina hexagonal. A análise do material mostrou a existência de nano-cristais com 2 nm e com tamanho médio de partícula por volta de 12 nm. Esta análise também mostrou a presença de partículas maiores, com tamanho oscilando entre 50 e 100 nm.

Wallace *et al.*³⁶ estudaram um método de síntese a partir de reação sob pressão no estado sólido. Neste método, os precursores utilizados foram o iodeto de gálio (Gal₃) e o nitreto de lítio (Li₃N). Estes dois sais foram misturados em quantidades estequiométricas e esta mistura foi colocada entre duas placas, formando uma célula de reação ligada a um ignitor elétrico. O conjunto foi colocado em uma prensa hidráulica com capacidade para gerar pressões superiores a 10

GPa. O tempo de reação, a partir da ignição, foi de aproximadamente 1 segundo. Após a despressurização, o material obtido foi lavado com álcool e/ou água para a retirada do co-produto, iodeto de lítio (Lil). A obtenção de GaN se processa a partir da reação 3.11.

$$Gal_3 + Li_3N = GaN + 3Li \qquad (3.11)$$

O aparato utilizado pelos autores está mostrado na Figura 3.14.



Figura 3.14 – Aparato utilizado para a síntese de pó de GaN³⁶

A Figura 3.15 mostra os difratogramas de Raios-X dos materiais produzidos sob diferentes condições de pressão. Pode-se observar pelos difratogramas a melhoria da cristalinidade do produto em pressões mais elevadas.



Figura 3.15 – Difratogramas de pós de GaN obtidos sob diferentes condições de pressão³⁶

Este método de síntese só apresenta bons resultados se os reagentes estiverem submetidos a uma pressão elevada. A reação em pressão ambiente apresentou um baixo rendimento com a formação de uma pequena quantidade de GaN de baixa cristalinidade.

Este processo também pode ser realizado a partir da utilização de outros haletos de gálio. Infelizmente a alta reatividade destes haletos (GaF₃, GaBr₃ e GaCl₃) em presença de Li₃N torna esta rota perigosa devido ao risco de explosão.

Yang *et al.* conseguiram evidências de que até mesmo o pó de GaN amorfo apresentava luminescência azul³⁷. Neste estudo, pó de GaN amorfo foi obtido pela decomposição *in situ* do ciclotrigalazano a 453 K em um polímero orgânico (poliestireno-poli[N,N-dimetil-4-vinilanilina]). Este polímero, impregnado com partículas nanométricas de GaN, foi submetido a análises que comprovaram a luminescência azul a partir das partículas presentes. Neste estudo, os autores não fazem referência ao tamanho das partículas produzidas . Em um trabalho mais recente, Micic *et al.*³⁸ sintetizaram GaN a partir da decomposição da imida de gálio (Ga[NH]_{3/2})_n por aquecimento lento em presença de trioctilamina (TOA) a 633 K durante 24 horas, em atmosfera de amônia. Este procedimento resultou na produção de nanocristais de GaN. As partículas produzidas foram separadas, purificadas e dispersas em um solvente não polar, obtendo-se soluções coloidais deste material. A análise por técnicas de medição de tamanho de partículas encontrou um tamanho médio de apenas 30 Å.

Shibata *et al.* sintetizaram GaN a partir da injeção direta de NH₃ no interior de um recipiente contendo gálio fundido a uma temperatura entre 900 e 980 °C⁴⁰. Este método, no entanto, mostrou-se pouco prático devido a dificuldade de separação do GaN e do gálio metálico não reagido.

McMurran *et al.* prepararam GaN a partir da utilização de H₂GaN₃ como fonte de reagente para o método CVD⁴¹. Esta síntese foi realizada em temperaturas acima de 500 °C.

Amine *et al.* sintetizaram GaN através da implantação de íons nitrogênio em GaAs⁴², em câmara de plasma. O produto obtido foi em seguida tratado termicamente em atmosfera de amônia.

3.3.3

Métodos de síntese de nanofilamentos de GaN

A síntese de nanofilamentos tem chamado atenção da comunidade científica, devido a possibilidade de fabricação de dispositivos nanométricos a partir deste tipo de material. As pesquisas preliminares começaram a partir do trabalho de Dai *et al.*⁶³ que buscaram a síntese de nanofilamentos de carbetos sólidos de TiC, NbC, Fe₃C, SiC e BC_x, no interior de nanotubos de carbono. Neste método de síntese, os reagentes são inseridos por capilaridade em nanotubos, propiciando-se as condições adequadas para a formação dos carbetos. Os nanofilamentos obtidos por esta técnica têm a espessura entre 2 - 20 nm.

A partir de 1997, pesquisadores começaram a utilizar métodos análogos para a produção de nanofilamentos de GaN. Utilizando uma técnica similar à descrita por Dai *et al.*⁶³, os pesquisadores Han *et al.*⁴³ sintetizaram nanofilamentos de GaN no interior de nanotubos de carbono. Neste trabalho, os pesquisadores utilizaram uma das rotas reacionais pesquisada por Balkas e Davis³¹ para a síntese de pós de GaN, (reações 3.9 e 3.10), isto é, a formação de GaN a partir do Ga_2O_3 em duas etapas reacionais.

A reação 3.10 ocorre a partir da mistura de Ga(I) com o Ga₂O₃(s) na proporção molar de 4:1 sob uma temperatura de 1173 K, gerando uma pressão de vapor de Ga₂O de 133 Pa³¹. O Ga₂O(g) formado na reação 3.10 reage com NH₃, de acordo a reação 3.9, no interior dos nanotubos de carbono, produzindo nanofilamentos de GaN com diâmetro médio de 15 nm. O aparato experimental desenvolvido neste trabalho está mostrado na Figura 3.16.



Figura 3.16 – Reator utilizado para a produção de nanofilamentos de GaN⁴³

Os nanofilamentos de GaN, produzidos pelo método de Han *et al.*⁴³ estão mostrados na Figura 3.17.



Figura 3.17 – Micrografia (MET) de nanofilamentos de GaN³¹

Zhu e Fan⁴⁴ produziram nanofilamentos de GaN e de SiC em um aparato experimental semelhante ao mostrado Figura 3.16. Neste trabalho, os pesquisadores analisaram a cristalinidade do material obtido e concluiram que este apresentava poucos defeitos em sua estrutura.

Cheng *et al.*⁴⁵ pesquisaram um método de síntese em larga escala de nanofilamentos de GaN. Neste método, os autores utilizaram basicamente os mesmos procedimentos e etapas reacionais descritas acima, no entanto, substituiram os nanotubos de carbono por uma membrana de alumina apresentando poros de 15 nm de diâmetro e 50 µm de extensão espaçados em 35 nm. Segundo os autores, o método possibilitou a produção em larga escala de nanofilamentos de GaN, porém, o material produzido apresentou uma concentração elevada de defeitos em sua estrutura quando comparado à síntese a partir de nanotubos de carbono.

3.4 Aplicações dos pós de GaN

Atualmente, novos métodos de síntese de filmes e de nanofilamentos têm empregado como insumo o pó de GaN como fonte de gálio. Estes métodos, são chamados de métodos de *sublimação* do GaN, embora o emprego do termo sublimação seja aparentemente inadequado, visto que não se detectou a presença da espécie GaN(g) a partir do aquecimento do pó de GaN⁵⁵. O termo mais adequado seria transporte químico de espécies gasosas geradas a partir do pó de GaN. Os estudos de espectrometria de massa sugerem que as espécies geradas a partir do aquecimento do sistema GaN/NH₃ podem ser: GaNH, GaN₂H, GaO⁵⁵. Apesar desta inadequação, neste trabalho será usado o termo *sublimação* para os métodos de síntese a partir do pó de GaN, em vista do corrente emprego desta expressão na literatura ⁵⁴⁻⁶⁰.

Kurai *et al* prepararam cristais de GaN a partir da sublimação do pó de GaN⁵⁶. Estes cristais, depositados sobre um substrato de Al₂O₃, serviram como base para uma posterior deposição de GaN pelo método MOCVD. O processo adotado consistiu no aquecimento do pó de GaN em atmosfera de amônia e nitrogênio a uma temperatura de 1100°C. Sobre o pó foi colocada uma placa de Al₂O₃, que serviu como substrato para o crescimento dos cristais de GaN. Este

32

substrato, recoberto com pequenos cristais de GaN, foi colocado no interior de um aparato para a preparação de GaN por MOCVD. Este processo teve como finalidade diminuir as discordâncias entre a rede cristalina do depósito e do substrato (neste caso, Al₂O₃ recoberto com uma fina camada do GaN). A Figura 3.18 mostra uma micrografia de um cristal removido da camada resultante da deposição por MOCVD.



Figura 3.18 - Micrografia de cristal de GaN obtido a partir de MOCVD, sobre depósito de GaN resultante do método de sublimação⁵⁶.

Vodakov *et al* desenvolveram um método para a deposição de filmes de GaN a partir de pó de GaN, o qual denominaram SSM (sublimation sandwich method)⁵⁷. O processo consistiu no aquecimento de GaN em pó sob fluxo de amônia no interior de um reator horizontal a uma distancia entre 2 e 5 mm do substrato (SiC). A temperatura do processo variou entre 1050 -1300°C. Obteve-se, a partir deste processo, a deposição de filmes de GaN com espessuras entre 50 e 500 μ m para tempos reacionais entre 5 e 40 minutos.

Naoi *et al* sintetizaram e caracterizaram cristais de GaN a partir da sublimação do pó de GaN⁵⁸.

Li *et al* foram os primeiros pesquisadores a utilizarem o pó de GaN como fonte de gálio para a formação de nanofilamentos de GaN⁵⁹. O processo consistiu no crescimento de nanofilamentos de GaN no interior de nanotubos de carbono a partir do aquecimento do GaN em pó em presença de amônia. A Figura 3.19 mostra uma micrografia destes nanofilamentos.



Figura 3.19 - Nanofilamentos de GaN obtidos a partir da sublimação de GaN em pó⁴¹

Li *et al.* utilizaram o pó de GaN no interior de um reator horizontal sob temperatura de 930°C, em fluxo contínuo de NH₃(g) de 0,015 L/min durante 3 horas, para produzirem nano-filamentos de GaN em diferentes substratos de LaAlO₃ de sílica e de quartzo⁵⁸. Estes substratos foram colocados a uma distância entre 5 e 30 mm da fonte do pó de GaN. Este processo resultou na formação de nano-filamentos de GaN com diferentes morfologias, de acordo com as características do substrato. As Figuras 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23 mostram micrografias de diferentes tipos de nano-filamentos obtidos pelo método.



Figura 3.20 - Micrografia de nano-filamento de GaN depositado em substrato de LaAlO $_3$ especialmente tratado 59



Figura 3.21 - Micrografia de nano-filamento de GaN depositado em substrato de LaAlO $_{\rm 3}$ rugoso $^{\rm 59}$

35



Figura 3.22 - Micrografia de nano-filamento de GaN depositado em substrato rugoso de sílica $^{\rm 59}$



Figura 3.23 - Micrografia de nanofilamento de GaN depositado em substrato quartzo 59

Kamler *et al.*⁵⁵ pesquisaram a síntese de filmes de GaN a partir da sublimação do pó de GaN. Neste processo, foram aquecidos 3 gramas de GaN em pó no interior de reator horizontal sob fluxo contínuo de amônia, em períodos entre 5-35 horas, sob temperaturas entre 1200-1250°C. Observou-se a formação de materiais com diferentes morfologias, de acordo com a região do reator onde se formava o depósito de GaN e de acordo com o tempo reacional adotado. Os autores identificaram três regiões de depósito no interior do reator: 1) região de formação de agulhas; 2) região de formação de prismas; 3) região de formação de placas. A Figura 3.24 mostra um desenho esquemático do processo de síntese a partir do pó de GaN, desenvolvido por Kamler.



Figura 3.24 - Sistema para a preparação de cristais de GaN a partir da sublimação do pó de GaN.

As Figuras 3.25 e 3.26 mostram, respectivamente, micrografias de uma agulha e de uma placa de GaN formados a partir do método de síntese adotado por Kamler.

Figura 3.25 – Agulha de GaN obtida a partir da sublimação do pó de GaN.

Figura 3.26 – Placa de GaN obtida a partir da sublimação do pó de GaN.

38

Agregados maiores de GaN foram formados em maiores tempos reacionais, no entanto, isto também implicou em uma diminuição da qualidade cristalina do material.

Ketchun e Kolis desenvolveram um método para a síntese de cristais de GaN a partir do pó de GaN sob atmosfera supercrítica de $NH_3(g)^{60}$. O processo consiste no tratamento do pó de GaN e KNH₂ no interior de uma autoclave sob pressão de 2,4 kbar, temperatura de 400°C, durante 7 dias em atmosfera de $NH_3(g)$. O experimento resultou em uma conversão de aproximadamente 30% da massa do pó em cristais de GaN com várias dimensões. A Figura 3.27 mostra a morfologia dos cristais obtidos, de acordo com este processo.

Figura 3.27 - Micrografias mostrando cristais de GaN com diferentes morfologias⁶⁰.

Sudhir *et al.* obtiveram filmes de GaN a partir da utilização de laser pulsado sobre uma amostra de pó de GaN⁶¹. Neste método, a deposição ocorreu no interior

de um reator sob vácuo de 4 x 10⁻⁸ torr e a uma temperatura de 300 °C. A deposição ocorreu na superfície de um substrato de Al₂O₃ colocada no interior do reator.

Balkas *et al.* produziram e caracterizaram cristais de GaN a partir do aquecimento de pó de GaN compactado em atmosfera de $NH_3(g)$ sob temperatura de 1200 °C⁶². Os cristais produzidos apresentaram excelentes propriedades cristalinas e ópticas, apesar da presença de oxigênio como impureza (3 x 10¹⁸ átomos por cm³), de acordo com os autores.

Através da revisão da literatura observa-se a multiplicidade de métodos, características e de aplicações para o GaN. Alguns estudos, no entanto, não se preocupam apenas com a síntese do material, mas também com seus aspectos morfológicos⁶⁴⁻⁶⁶, cinéticos^{67,68}, termodinâmicos⁶⁹ além de suas propriedades físicas⁷⁰⁻⁸¹, químicas⁸²⁻⁸⁴ e estruturais⁸⁵⁻⁸⁷. O detalhamento destes estudos, no entanto, não será discutido no presente trabalho.