
CAPÍTULO 2

OS NITRETOS

2.1 Introdução

Os nitretos são compostos químicos que possuem nitrogênio na sua composição, têm uma vasta gama de propriedades e aplicações. Entre estas podemos citar:

- refratários,
- lubrificantes - BN ,
- ferramentas de corte - Si_3N_4
- isolantes - BN , Si_3N_4 .
- semicondutores - GaN , AlN
- tratamento de metais(*metal coatings*) - TiN , Fe_2N e
- células de combustíveis, Li_3N .

Esta família possui o nitrogênio na sua composição, em particular com elementos que possuem eletronegatividade menor ou igual. Dependendo do elemento ligante os nitretos formados podem ser classificados em 05 categorias, fig. 2.1, dependendo da sua estrutura eletrônica e do tipo de ligação em,

- *intersticiais*,
- *covalentes*,
- *intermediários*,
- *iônicos (saltlike)*
- *voláteis*.

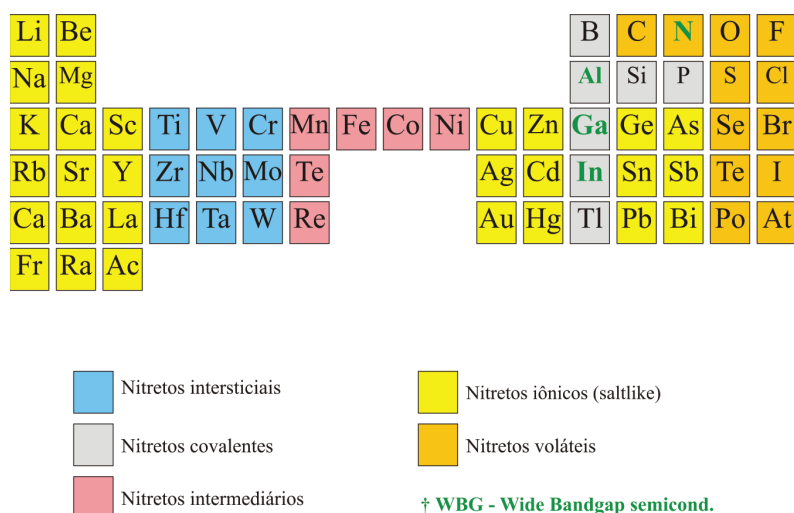


Figura 2.1: Classificação periódica dos elementos e a formação de nitretos e semicondutores WBG.(Adaptado de *Handbook of refractory carbide and nitrides*[1])

As propriedades físicas e químicas dos nitretos estão diretamente relacionadas com:

- diferença de eletronegatividade entre os elementos formadores,
- diferença de raio atômico e
- natureza da ligação química.

Quando combinamos o nitrogênio com metais, de tal forma que a diferença de eletronegatividade e raio atômico são grandes, o nitrogênio tende a acomodar-se nos *interstícios* da rede metálica. Já quando esta diferença é pequena o nitreto formado é essencialmente *covalente*, nesta incluem-se os do Grupo IIIA (B, Al, Ga, In e Tl), e são compostos não metálicos. Os metais de transição, Grupo VIIB e VIIIB, formam os *nitretos intermediários* que se decompõem rapidamente e são quimicamente instáveis (Co, Mn, Fe e Ni). Finalmente os nitretos formados a partir dos metais alcalinos têm características puramente iônicas.

De particular interesse devido às suas implicações tecnológicas, o nitreto intermediário formado pela presença do N na rede cristalina do Fe e pela própria estrutura pode levar o material formado, da condição de ferromagneto fraco para um ferromagneto muito forte. Além das implicações práticas imediatas destes efeitos, o interesse na investigação das propriedades deste nitreto (Fe-N) se deve também ao fato de ser o Fe o mais barato dos materiais magnéticos.

Outra família que tem atraído o interesse da indústria são os nitretos semicondutores que se enquadram nos chamados *semicondutores de “gap” largo* (*wide bandgap semiconductor - WBG*), juntamente com o carbeto de silício, *SiC*, por terem a energia do gap E_g variando na faixa de $0,7 - 6,2 \text{ eV}$. Além do seu alto gap os nitretos apresentam *alta ionicidade, ligações químicas muito curtas, baixa compressibilidade, boa estabilidade térmica e são inertes a ataques químicos e de radiação*. Some a isso não representam risco ao meio-ambiente.

Os nitretos - AlN, GaN, InN e suas ligas ternárias e quaternárias são também conhecidos como semicondutores do grupo III-V. Como o nome sugere, o alto “gap” de energia implica em comprimentos de onda de emissão/absorção que são compatíveis com dispositivos ópticos. Semicondutores típicos desta classe, emitem/absorvem comprimentos de onda na faixa do visível, verde/azul e comprimentos ainda mais curtos como na faixa do violeta ao ultravioleta. Outra característica importante destes compostos III-V, que representa uma vantagem sobre os outros WBG é a sua *alta seletividade espectral* devido a seu gap ser do tipo *direto*, permitindo assim um controle fino da frequência de corte controlando-se apenas a composição molar de sua liga ternária (Ex.: $Al_xGa_{1-x}N$) e a facilidade para se construir dispositivos de heterojunção[2].

Estas propriedades os tornam potenciais candidatos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos e dispositivos eletrônicos para altas potências e temperaturas[3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]. Como exemplo de aplicação tecnológica dos semicondutores de alto “gap” os LEDs azuis são um bom representante e além deste temos: *dio-*

dos laser, fotodiodos, sensores fotocondutivos, dispositivos de modulação óptico-óptico, SAW (surface acoustic waves) entre outros.

Os dispositivos emissores de luz baseados em semicondutores são em geral pequenos, leves e de vida média longa quando comparados com outras fontes de luz. Em particular, os semicondutores de alto “gap” tem adquirido uma importância muito grande na indústria eletrônica como fontes de luz em displays coloridos, iluminação de luz branca, fontes de ultravioleta e lasers de diodo no azul-violeta para aplicações em DVD de alta densidade. Este interesse intenso nestes materiais só veio a acontecer depois da experiência de sucesso que criou o led azul em 1990. [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30].

Além das aplicações para emissão/absorção de luz, tem-se utilizado das suas propriedades piezoelétricas para a fabricação de dispositivos eletroacústicos para aplicações em altas frequências como filtros de rf, sensores e dispositivos *MEMS*.

2.2 O Nitreto de Ferro

O estudo dos compostos formados pelo sistema Fe-N remonta à década de 1950 com os primeiros trabalhos publicados por Jack [52, 53], entretanto suas propriedades magnéticas foram somente estudadas em 1972 com o trabalho de Kim e Takahashi[54] produzindo filmes em que a maior fase era a $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$. Recentemente, os filmes de FeN foram largamente investigados por sua variedade de estruturas e propriedades magnéticas.

Em seu estado puro o Fe apresenta-se em 03 fases distintas,

Fase	Estrutura	a(Å)	T (°C)	
αFe	BCC	2,86	$< 910^\circ\text{C}$	<i>ferrite</i>
γFe	FCC	3,65	$910 < T < 1403^\circ\text{C}$	<i>austenite</i>
δFe	BCC	2,93	$1403 < T < 1535^\circ\text{C}$	<i>ferrite</i>

Tabela 2.1: Características das fases formadas pelo Fe puro

Como uma impureza intersticial, os átomos de N tendem a dilatar a rede. Dependendo do %N, são formadas diferentes fases e estruturas, todas metálicas e metaestáveis com relação à

decomposição em Fe e N₂. Um diagrama de fases é mostrado na fig. 2.2.

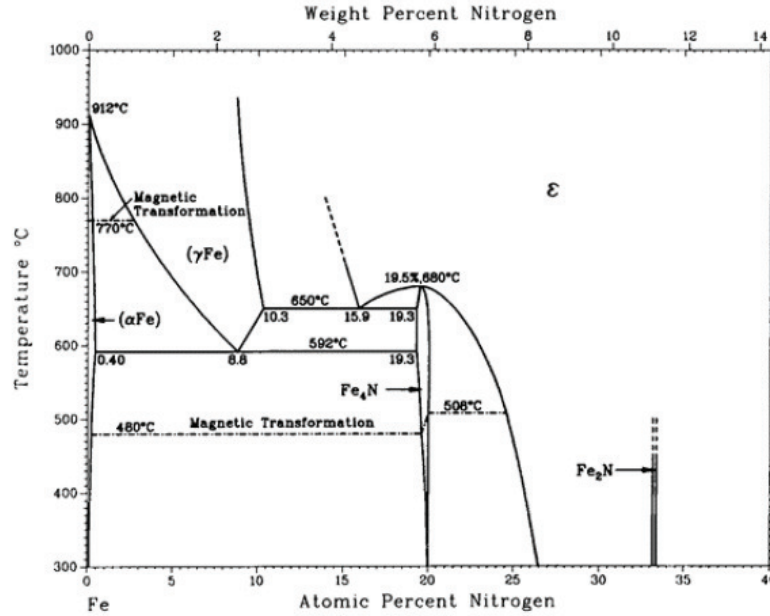


Figura 2.2: Diagrama de fases para o sistema Fe-N[55]

Devido as propriedades magnéticas dos metais de transição *3d* serem muito sensíveis às distorções da rede, ao arranjo local dos átomos e ao volume [73], mostrando uma relação crítica entre *estrutura* e *magnetismo*, é que encontramos estados de elevado ($2,7\mu_B/Fe$) e baixos ($2,22\mu_B/Fe$) momentos magnéticos e até estados não-magnéticos[51].

Muitas das fases mostradas no diagrama foram confirmadas experimentalmente, sendo sintetizadas como fases únicas ou uma mistura de fases.

2.2.1 As fases do Fe-N

$\alpha Fe - N$

O nitrogênio intersticial tem seu limite de solubilidade de equilíbrio no Fe(bcc) em uma concentração de 0,4% em 860 K [51] sem que isto cause grandes distorções na rede. Quando mais do que 2,4%N é dissolvido em Fe puro, a rede sofre uma deformação tetragonal. Mais nitrogênio, até 11%N, pode ser incorporado na estrutura bcc de filmes finos preparados por

sputtering ou *implantação iônica*. Estes possuem estrutura microcristalina com possibilidade de formação de fases secundárias $\gamma'Fe_4N$ e $\alpha''Fe_{16}N_2$. Com uma diversidade de resultados, a polarização magnética varia desde valores levemente superiores[56, 57] a valores significativos[58, 59] quando comparados ao do αFe .

$\alpha'Fe - N$

A fase $\alpha'Fe - N$, rica em nitrogênio, é preparada a partir da fase $\gamma Fe - N$, é a fase conhecida como α' *nitrogênio martensítica*. Esta transformação ocorre de modo incompleto resultando em uma mistura de nitrogênio martensítico tetragonal e $\gamma Fe - N$. O nitrogênio nesta fase é desordenado, ocupando sites octaédricos, induzindo uma maior expansão da rede $\frac{d(\ln V)}{dx} = 0,006$.

Esta fase varia continuamente em composição na faixa de $1 < x < 10$, com $\alpha'Fe_{100-x}N_x$. Filmes finos desta fase foram preparados por MBE[61], *sputtering* reativo[62] ou por *implantação iônica*[63]. Para $x \approx 10$ a magnetização medida foi de $\mu_o M = 2,4 T$ [60].

$\alpha''Fe_{16}N_2$

Esta fase é obtida por *annealing*, $370 - 420 K$, da fase α' , conseguindo-se assim um ordenamento dos átomos de nitrogênio. Esta fase foi descrita pela primeira vez por Jack em 1950[52, 53]. O tratamento térmico prolongado leva a decomposição do α'' em αFe e $\gamma'Fe_4N$. A solubilidade limitada no nitrogênio no γFe , $10,4\%N$, mostra que é impossível, por este método, a obtenção da fase $16 : 2$ pura (11.1%). No material *bulk* tem sido produzido amostras com $\alpha''Fe_{16}N_2$ variando de $30 - 60\%$ [60, 64, 65] entretanto proporções maiores são conseguidas, $\geq 80\%$, em filmes finos produzidos por MBE[61, 67, 66], *sputtering* reativo[56, 62], *implantação iônica*[68, 69] ou ainda por deposição iônica[71, 70].

Um estudo sistemático em filmes crescidos por *sputtering*, levado a cabo por Takahashi *et al.*[56], chegou a conclusão de que a magnetização, em temperatura ambiente, da fase α'' não excede $2,47\mu_B/Fe$ e que não existe uma correlação forte entre o ordenamento dos átomos de nitrogênio e o momento magnético.

Os filmes preparados por implantação iônica têm um momento por íon de $2,54\mu_B$ [72], entretanto momentos maiores foram encontrados para filmes mais finos, de 28 nm , chegando a $2,9\mu_B$ [73]. Ainda para dificultar na explicação destes altos momentos magnéticos, medidas indiretas de magnetização, em temperatura ambiente, de filmes de 34 nm crescidos por MBE, chegaram a conclusão de que o momento seria da ordem de $3,3 - 3,5\mu_B$ [66].

A diversidade de valores encontrados para a magnetização de saturação do $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ é ainda um ponto controverso do ponto de vista teórico e experimental apesar da quantidade de pesquisa desenvolvida sobre o tema. Parece que o ponto principal na obtenção da resposta correta está na determinação precisa da quantidade desta fase no material que foi preparado.

Outros nitretos de ferro

Além das fases descritas acima, o sistema $\text{Fe} - \text{N}$ forma outras fases como:

- $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$: com grande homogeneidade e uma composição de N variando de $25\%\text{N}$ a $33\%\text{N}$, apresenta-se ferromagnético com $T_C = 567\text{ K}$, estrutura hexagonal (hcp) e um momento magnético ($1,9\mu_B$) que decresce rapidamente com o aumento da concentração do Fe.
- $\zeta\text{Fe}_2\text{N}$: estrutura ortorrômbica, ordenada abaixo de 9 K , apresentando-se como um ferromagneto fraco de origem itinerante.
- com $50\%\text{N}$: são metaestáveis, encontrando-se as estruturas cúbicas do ZnS ($\gamma''\text{FeN}$) e do NaCl ($\gamma'''\text{FeN}$); crescidos por sputtering. A estrutura ZnS tem se apresentado não magnética e a NaCl como um anti-ferromagneto.
- Fe-N amorfo: produzido com moinho de bolas, a partir do Fe_4N e αFe [56]. O material obtido é ferromagnético com uma magnetização reduzida. Este sistema recristaliza em seus constituintes com tratamento térmico a 470 K

O nitrogênio intersticial produz a dilatação da rede cristalina e conseqüentemente a mudança na estrutura eletrônica com variações significantes no momento magnético intrínseco. Eles tendem a se tornarem ferromagnetos fortes com aumento da temperatura de Curie, embora não

haja um consenso no valor médio do momento magnético por átomo de Fe. As propriedades magnéticas dos sistemas Fe-N estão resumidas nas tabela2.2.

		a(pm)	c(pm)	m (μ_B/Fe)	$T_C(K)$
		@ T=0			
αFe	-	286,6	-	2,22	1.044
$\alpha Fe_{97}N_3$	ms	287	-	-	-
$\alpha' Fe_{90}N_{10}$	ms	283	312	-	-
$\alpha'' Fe_{16}N_2$	mc	572	629	2,90*	810
$\gamma' Fe_4N$	qc	379,5	-	2,98	767
ϵFe_3N	qc	269,5	436	-	567
ζFe_2N	qc	483,0	442,5	0,05	9
$FeN(ZnS)$	mc	433	-	-	-
$FeN(NaCl)$	mc	450	-	5,0 ⁺	

Tabela 2.2: Compostos de FeN - propriedades magnéticas; *ms*= *solução sólida metaestável*, *mc*=*composto metaestável*, *qc*=*composto quasi-estável*, ***=*calculado* e *+*=*estimado* [51].

2.3 O Nitreto de Alumínio

Embora tenha sido sintetizado pela primeira vez em 1907 [31], o Nitreto de Alumínio tem recebido bastante atenção recentemente como um material promissor para a criação dispositivos optoeletrônicos emitindo do vermelho ao ultra-violeta ($\lambda \approx 210 \text{ nm}$) [32] e de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) para aplicações em spintrônica devido ao seu alto gap, o maior entre os semicondutores e a transparência óptica. Para a formação dos DMS, os metais de transição V, Cr, Mn, Fe, Co e Ni têm sido usados e foi observado ferromagnetismo a temperatura ambiente ou acima desta.

2.3.1 Estrutura cristalina

Os semicondutores III-N podem ser encontrados sob três formas cristalinas comuns:

- Wurtzítica
- Zinblende
- cúbica (Rocksalt)

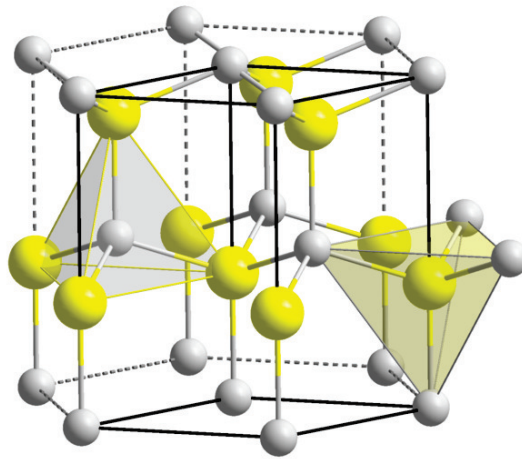


Figura 2.3: Estrutura wurtzítica hexagonal do Nitreto de Alumínio

Em temperatura ambiente o AlN é encontrado na estrutura *wurtzítica*, fig. 2.3, embora tenha sido encontrado em filmes na forma *zinblende* crescido em substratos de *Si (001)*, *GaAs (100)* e *MgO*, e também na forma *cúbica* observado apenas em altas pressões. Estas duas últimas fases são metaestáveis.

Na sua forma wurtzítica o crescimento se dá em geral ao longo do *eixo c*, fig. 2.4, embora tenha sido publicados trabalhos mostrando o crescimento no *plano m* [34, 35] resultando um material não polar.

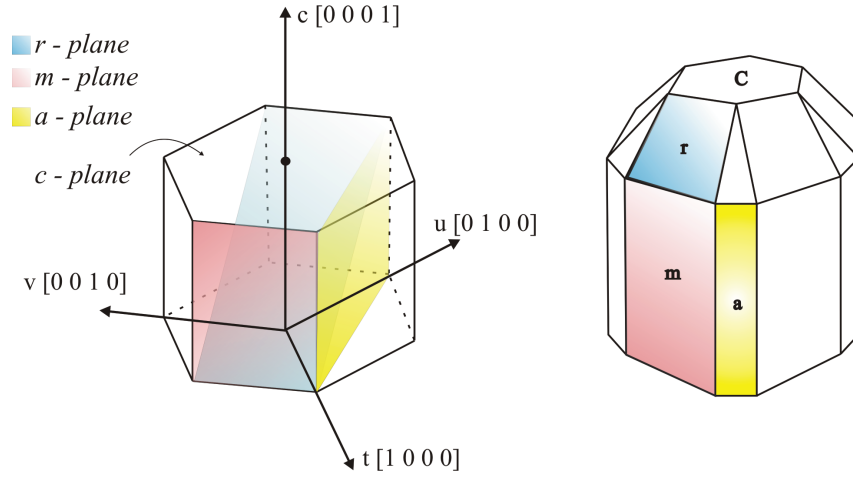


Figura 2.4: Planos para a estrutura wurtzítica hexagonal

Para o estudo da estrutura cristalina modelos simples como o da *ionidade* da ligação atômica [36] são satisfatórios. Por definição a *ionidade* mede o quanto, percentual, a ligação é iônica f_i^α ou covalente f_h^α , de tal modo que satisfazem a relação 2.1,

$$f_i^\alpha + f_h^\alpha = 1, \quad (2.1)$$

Para os nitretos semicondutores III-V temos as ionicidades na tab 2.3,

	f_i	f_i^P	f_i^H
BN	0,221	0,42	0,43
AlN	0,449	0,56	0,57
GaN	0,500	0,55	0,61
InN	0,578	-	-

Tabela 2.3: Ionicidade Phillips (f_i), Pauling (f_i^P) e Harrison (f_i^H) para os nitretos semicondutores [36].

As distâncias entre os átomos na rede e arranjo destes elementos na estrutura cristalina definem os grupos de simetrias dos materiais e dizem bastantes sobre suas propriedades *físicas* e *químicas*. *Grupos espaciais* ou *gupos de simetrias* são o conjunto de todas as transformações que deixam o cristal invariante. Nas estruturas *cúbica* e *blenda* apenas o parâmetro de rede a é suficiente. Para as estruturas *hexagonais* dois parâmetros são suficientes a e c . Estas

constantes de rede e simetrias estão mostradas na tab. 2.4 para os nitretos semicondutores III-V.

Material	Estrutura	Simetria	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
c-BN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	3,6155	-
h-BN	h	$P6_3/mmc(D_{6h})$	2,5040	6,6612
w-AlN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3,112	4,982
c-AlN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4,38	-
α -GaN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3,1896	5,1855
β -GaN	zb	$F\bar{4}3m(T_d)$	4,52	-
InN	w	$P6_3mc(C_{6v})$	3,5848	5,760

Tabela 2.4: Estrutura cristalina, grupo espacial, constantes de rede a e c ($T = 300\text{ K}$) para os nitretos semicondutores; d =diamante, zb =blenda, h =hexagonal, w =wurtizítica e rs =cúbica. [36].

O plano de clivagem é uma das propriedades que está diretamente ligada ao arranjo dos átomos na estrutura, como mostrado na tab. 2.5.

Estrutura	Plano de clivagem
diamante	(111)
blenda	(110)
wurtizítica	$(11\bar{2}0), (11\bar{1}0)$
cúbica	(100)

Tabela 2.5: Planos de clivagem para várias estruturas cristalinas do grupo III-V [36].

2.3.2 Propriedades térmicas

No semicondutores WBG, em geral, suas propriedades variam bastante com a técnica de preparação e tem sido esta a maior dificuldade para o melhor aproveitamento das suas propriedades em novos dispositivos. Medidas confiáveis das propriedades do AlN são difíceis de encontrar devido a baixa reprodutibilidade no crescimento de monocristais de alta qualidade.

Uma característica comum aos nitretos é seu alto ponto de fusão ($> 2000\text{ K}$) decorrente de átomos leves e suas ligações curtas. O ponto de fusão pode ser determinado empiricamente a partir da eq. 2.2,

$$T_m = 7159 - 957a, \quad (2.2)$$

$$\text{sendo } \begin{cases} a = \text{parâmetro de rede para estruturas blenda e cúbica} \\ a = a_{eff}, a_{eff} = (\sqrt{3}a^2c)^{\frac{1}{3}} \text{ para hexagonal} \end{cases}$$

A temperatura de fusão, calor específico (c_P) e temperatura de Debye estão mostrados na tab. 2.6

Material	$T_m(K)$	$C_P(J/gK)$	$\theta_D(K)$
c-BN	> 3.246	0,643	1.613
h-BN	-	0,805	323
w-AlN	3.487	0,728	988
α -GaN	2.791	0,42	821
InN	2.146	2,274	674

Tabela 2.6: Ponto de fusão T_m , calor específico c_P e temperatura de Debye $\theta_D(K)$ para os nitretos semicondutores;[36].

O AlN tem uma condutividade térmica que se situa entre as maiores dos semicondutores o que lhe confere a qualidade de material promissor para uso como substrato de dispositivos eletrônicos de alta potência, 2.7.

Material	$\kappa_{300}(W K^{-1} m^{-1})$
Si	148
GaAs	54
InP	68
c-BN	749
GaN	130
w-AlN	285
w-InN	38, 5; 45; 80; 176
6H-SiC	390; 490
4H-SiC	330
Safira	42
Diamante	2000; 2500

Tabela 2.7: Condutividade térmica para os nitretos semicondutores e outros materiais de interesse;[42].

2.3.3 Estrutura de bandas

As formas wurtzíticas do AlN, GaN e InN têm estrutura de *gap direto*, enquanto que suas formas cúbicas do AlN e GaN exibem estrutura de *gap indireto*, 2.5.

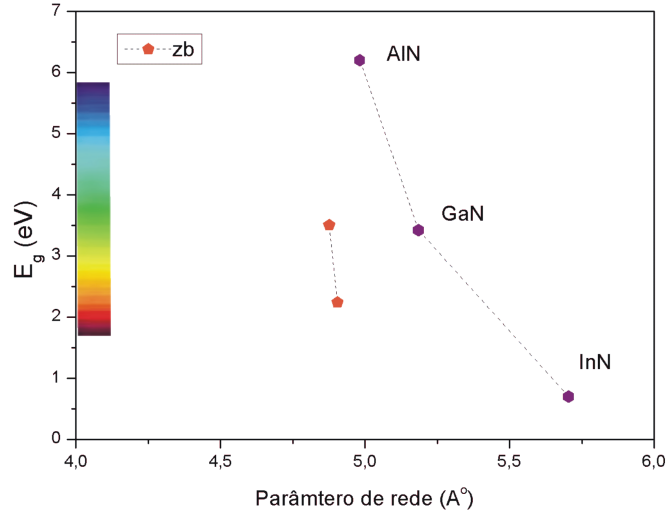


Figura 2.5: Energia do gap versus parâmetro de rede

2.3.4 Propriedades ópticas e elétricas

Do mesmo modo que as propriedades térmicas as propriedades ópticas e elétricas são bastante influenciadas pelo método de preparação do material.

Das propriedades elétricas a resistividade varia na faixa muito grande de 10^3 a $10^{15} \Omega.cm$. Esta ampla faixa de variação é atribuída a presença de impurezas[37]. No caso da rigidez dielétrica temos valores que vão desde 1 a 6 MV/cm [38, 39, 40, 41], sendo o maior valor obtido pelo processo de *sputtering rf reativo*.

Uma propriedade bastante investigada é a constante dielétrica, ϵ_r , pois está intimamente ligada as suas propriedades ópticas. Esta relação aparece a partir das definições da *constante dielétrica complexa*, do *índice de refração complexo* e das relações de *Kramers-Krönig*, 2.3, 2.4.

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E), \quad (2.3)$$

$$n^* = n(E) + ik(E) = \sqrt{\epsilon(E)} = \sqrt{\epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)}, \quad (2.4)$$

onde $n(E)$ é o índice de refração ordinário e $k(E)$ é o índice de atenuação, e podem ser determinados experimentalmente por medidas ópticas.

No caso do AlN este valor se situa na faixa de 8 a 11,5 para baixas frequências. Na tab. 2.8 estão mostrados os valores médios para os principais nitretos semicondutores em regimes de baixa e altas frequências.

Material	ϵ_s^1	ϵ_∞^1
w-AlN	8,5	4,77
w-GaN	9,5 \perp ; 10,4 \parallel	5,5
zb-GaN	9,5	5,35
c-BN	7,1	4,5
InN	15,3	8,4
Si	11,9	-

Tabela 2.8: Constante dielétrica estática e de alta frequência para semicondutores III-N e Si;[42].

Na sua forma wurtizítica o AlN apresenta fônons, no centro da *zona de Brillouin* (Γ), fig. 2.6, no modo acústico identificados por, eq. 2.5:

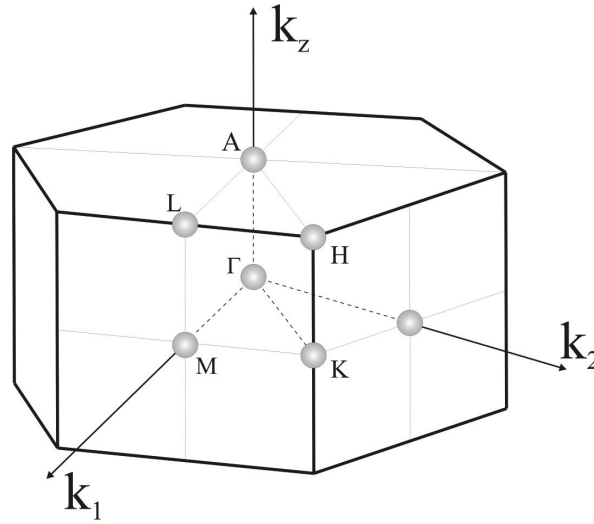


Figura 2.6: Zona de Brillouin para estrutura wurtizítica

$$\Gamma_A = 1A_1 + 1E_1, \quad (2.5)$$

e nove ramos ópticos representados por, eq. 2.6

$$\Gamma_{OP} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_1, \quad (2.6)$$

Com exceção do modo B_1 todos os modos ópticos são modos ativos Raman. Já os modos A_1 e E_1 são ativos infra-vermelho (IR) para radiação incidente com polarizações $\mathbf{E} \parallel c$ e $\mathbf{E} \perp c$ respectivamente. Onde c é o eixo do cristal hexagonal.

Na tab. 2.9 está mostrado estes modos obtidos experimentalmente por vários autores e sintetizado em *Eliseo Ruiz et al* e *Gorczyca et al* [43],[44].

Modo	<i>Carlone</i>	<i>Sanjurjo</i>	<i>Collins</i>	<i>Brafman</i>	<i>Hayashi</i>	<i>Perlin</i>	<i>McNeil</i>	Calculado
$A_1 (LO)$	663	888	916	910			893	899
$A_1 (TO)$		659	668	667	660	607	614	668
$E_1 (LO)$	821	895		910	910	924	916	989
$E_1 (TO)$	614	671		667	672		673	734
E_2	303					241	252	301
E_2	426			665		660	660	704
B_1								723
B_1								772

Tabela 2.9: Fônons ópticos calculados e obtidos experimentalmente para o AlN em (cm^{-1});[?].