

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE MATERIAIS

Douglas Marcel Gonçalves Leite

***Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de
Mn em Filmes Nanocristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xN$
Preparados por Sputtering Reativo***

Bauru
2007

DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE

**EFEITOS ESTRUTURAIS E ÓPTICOS DA INCORPORAÇÃO DE Mn
EM FILMES NANOCRISTALINOS DE $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ PREPARADOS
POR SPUTTERING REATIVO**

Dissertação de Mestrado apresentada
como parte de requisitos para a
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador:

José Humberto Dias da Silva

**Bauru
2007**

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – BAURU**

Leite, Douglas Marcel Gonçalves.

Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por sputtering reativo / Douglas Marcel Gonçalves Leite, 2007.

93 f.

Orientador: José Humberto Dias da Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2007.

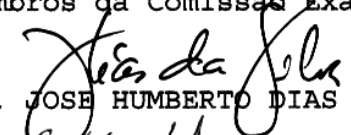
1. GaMnN. 2. Sputtering. 3. Nanocristalino. 4. Semicondutor magnético diluído. – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II - Título.

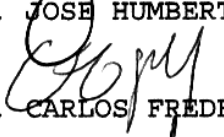


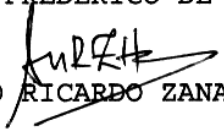
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE BAURU
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 02 dias do mês de fevereiro do ano de 2007, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Prédio da Pós-Graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA do(a) Departamento de Física e Informática / Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE, intitulado "EFEITOS ESTRUTURAIS E ÓPTICOS DA INCORPORAÇÃO DE Mn EM FILMES NANOCRISTALINOS DE Ga_{1-x}Mn_xN PREPARADOS SPUTTERING REATIVO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. CARLOS FREDERICO DE OLIVEIRA GRAEFF


Prof. Dr. ANTONIO RICARDO ZANATTA

***Dedico este trabalho ao meu pai Diogenes, à minha
mãe Teresinha, ao meu irmão Júnior, e aos
meus amigos da turma 8-80.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor, orientador e amigo José Humberto Dias da Silva pela oportunidade e orientação deste trabalho e pela dedicação em minha formação acadêmica.

Agradeço aos professores Ligia de Oliveira Ruggiero pela disponibilidade do espectrofotômetro, Gustavo Medeiros de Azevedo pelas medidas de EXAFS, Alberto Adriano Cavalheiro pela análise de Rietveld, e Momotaro Imaizumi, Paulo Noronha Lisboa Filho e Alexys Bruno Alfonso pelas frutíferas discussões em torno dos resultados deste trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório e grandes amigos André Luis de Jesus Pereira, Luis Fernando da Silva, Wangner Barbosa da Costa, Adriano Carvalho, Marcel Henrique Arraya Aviles e Márcio Righetti pelas colaborações e pela prazerosa companhia dentro e fora do laboratório.

Agradeço a Fapesp pelo suporte financeiro deste trabalho (processos: 2004/12120-1, 1997/06278-6 e 2005/02249-0).

Bauru, 02 de Fevereiro de 2007

LEITE, D. M. G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ Preparados por Sputtering Reativo**. 2007. 93f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

RESUMO

A recente descoberta de propriedades ferromagnéticas em alguns semicondutores magnéticos diluídos (DMS) trouxe a esta classe de materiais um grande potencial para aplicações em dispositivos de controle de spin. Um DMS é basicamente formado por um semicondutor dopado por íons magnéticos, os quais têm o papel de criar um momento magnético local e também, em algumas situações, de introduzir portadores livres no material. Entre os DMSs conhecidos, o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ surge como o mais forte candidato a aplicações práticas por apresentar até o momento a mais alta temperatura de transição ferromagnética ($T_C \sim 400$ K). Até o presente, os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com propriedades ferromagnéticas relatados na literatura foram preparados por epitaxia por feixe molecular (MBE). Neste trabalho, descrevemos a preparação de filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com diferentes conteúdos de Mn ($0,00 < x < 0,18$) pela técnica de *RF-magnetron sputtering* reativo. Analisamos os efeitos da incorporação de Mn na estrutura e nas propriedades ópticas destes filmes através de medidas de difração de raios-X e de absorção óptica entre o ultravioleta (6,5 eV) e infravermelho próximo (1,4 eV). Os resultados apontam um aumento do parâmetro de rede e do índice de refração, uma diminuição do *gap* óptico e um aumento da densidade de estados de defeitos no interior do *gap* conforme se aumenta o conteúdo de Mn nos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*. Estes resultados são semelhantes aos reportados para a incorporação de Mn em filmes monocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com propriedades ferromagnéticas preparados por MBE.

Palavras chave: GaMnN, sputtering, nanocristalino, semicondutor magnético diluído

Bauru, February 02, 2007

LEITE, D. M. G. **Structural and Optical Effects of the Mn Incorporation in Nanocrystalline $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ Films Grown by Reactive Sputtering.** 2007. 93f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2007.

ABSTRACT

The recent discoveries related to the ferromagnetic properties in some diluted magnetic semiconductors (DMS) have attracted considerable attention on this class of material due to their potential application on spin control devices. A DMS is basically formed by a semiconductor doped with magnetic ions with the purpose of creating local magnetic moments and, in some situations, to introduce free carriers in the material. Among the known DMSs, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ is the one with the highest ferromagnetic transition temperature ($T_C \sim 400$ K), and it is consequently one of the stronger candidates for practical applications. Until now, the $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ films with ferromagnetic properties described in the literature were prepared by molecular beam epitaxy (MBE). In this work, we report the preparation of nanocrystalline $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ films ($0.00 < x < 0.18$) by reactive RF-magnetron sputtering technique. We analyzed the Mn incorporation effects on structure and optical properties of the films by X-ray diffraction measurements and optical absorption between UV (6.5 eV) and near infrared (1.4 eV). The results show the increase of the lattice parameters and of the refractive index, a decrease of the optical gap and an increase of defect states in the gap when Mn concentration is increased. These results are similar to those reported for Mn incorporation in monocrystalline $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ films prepared by MBE with ferromagnetic properties.

Key words: GaMnN, sputtering, nanocrystalline, diluted magnetic semiconductor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução do número de transistores em um processador comercial [1.2].	12
Figura 2: Ilustração de diferentes tipos de desordens que podem ocorrer em uma rede cristalina: (a) rede perfeitamente ordenada; (b) desordem substitucional; (c) desordem por distorção nos ângulos de ligações; (d) desordem por vacâncias ou interstícios.	18
Figura 3: Ilustração da densidade de estados (a) e da borda de absorção (b) de um semiconductor desordenado [2.3].	20
Figura 4: Representação da estrutura hexagonal do GaN com um átomo de Mn em um sítio substitucional ao Ga.	22
Figura 5: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante.	32
Figura 6: Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_0 e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente durante as medidas é normal à superfície do filme, porém utilizamos aqui a representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na ilustração a espessura do filme (da ordem de 1 μm) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de 1 mm).	35
Figura 7: Espectro de transmitância do filme nanocristalino de GaN preparado por <i>sputtering</i> .	36
Figura 8: Borda de absorção do filme nanocristalino de GaN preparado por <i>sputtering</i> cujo espectro de transmitância foi apresentado na Figura 7.	39
Figura 9: Determinação do <i>gap</i> óptico (E_{04}) do filmes de GaN puro.	40
Figura 10: Determinação do <i>gap</i> de Mott e Davis (E_{gMD}) para o mesmo filme nanocristalino de GaN preparado por <i>sputtering</i> da Figura 8.	41
Figura 11: Determinação da Energia de Urbach do filme nanocristalino de GaN preparado por <i>sputtering</i> cuja borda de absorção está exibida na Figura 8.	42
Figura 12: (a) Foto do sistema de <i>sputtering</i> utilizado nas deposições; (b) Desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1-circuito de água gelada; 2-resistências de aquecimento; 3-substratos; 4-alvo; 5-ímãs permanentes; 6-shield; 7-isolante elétrico; 8-cabo de RF; 9-termopar; 10-admissão de gases; 11-sistema de vácuo.	44
Figura 13: Ilustração da disposição dos pedaços de Mn na região de maior taxa de <i>sputtering</i> do alvo de Ga.	47

Figura 14: Conteúdo de Mn (x) incorporado nos filmes em função da fração de área de Mn no alvo utilizada nas deposições.	55
Figura 15: Difrátogramas de raios-X da série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ sobre substratos de sílica fundida ($\alpha\text{-SiO}_2$) obtidos pelo método de incidência rasante: (a) Observa-se a preponderância do pico (0002) para todos os valores de x examinados; (b) Detalhe do deslocamento do pico (0002) conforme o aumento de x . (c) Detalhes dos picos secundários em quatro filmes representativos. Não há vestígios de picos referentes ao surgimento de fase secundária ou de segregação de Mn nos filmes. O pico observado em $2\theta \sim 31^\circ$ é referente a difração da radiação Cu K β nos planos (0002) do GaN.	57
Figura 16: Difrátograma de nosso filme de GaN puro comparado com o padrão de intensidades do pó de GaN de estrutura hexagonal de Schultz et al [5.1].	59
Figura 17: Variação da largura à meia altura do pico (0002) com o conteúdo de Mn nos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	60
Figura 18: Parâmetros de rede (a e c) dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre $\alpha\text{-SiO}_2$: c_1 (quadrado preenchido) calculado utilizando somente a posição do pico (0002); c_2 (quadrado vazado) calculado utilizando a posição dos picos (1011) e (1013), a_1 (círculo preenchido) calculado utilizando os valores de c_1 e a posição do pico (1013), a_2 (círculo vazado) calculado utilizando a posição dos picos (1011) e (1013). As barras de erro estão apresentadas no quadro.	61
Figura 19: Espectros de transmitância dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados por <i>sputtering</i> sobre $\alpha\text{-SiO}_2$. O espectro do substrato de $\alpha\text{-SiO}_2$ foi adicionado.	62
Figura 20: Índice de refração da série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre $\alpha\text{-SiO}_2$	64
Figura 21: Bordas de absorção dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre $\alpha\text{-SiO}_2$	65
Figura 22: Gap óptico (E_{04}) e gap de Mott e Davis (E_{gMD}) dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x entre 0,00 e 0,08) preparados por <i>sputtering</i>	66
Figura 23: Variação da Energia de Urbach (E_0) com o conteúdo de Mn nos filmes (x entre 0,00 e 0,08).	67
Figura 24: Ilustração dos planos (0002) e dos eixos cristalográficos a e c de uma cela hexagonal.	72
Figura 25: Ilustração da disposição dos cristalitos nos filmes de forma totalmente desorientada (a), e de forma orientada preferencialmente com o eixo c perpendicular a superfície do substrato (b).	73
Figura 26: Intensidades dos picos de XRD dos planos (0002) e (1011) para os diferentes conteúdos de Mn nos filmes.	74

Figura 27: Comparação entre as bordas de absorção de nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* (colorido) e as de filmes monocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE por Pearton et al [6.16] (preto).77

Figura 28: Relação entre o *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) e a Energia de Urbach (E_0) para os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*. A reta tracejada é uma regressão linear que levou em consideração somente os pontos dos filmes com x entre 0,00 e 0,08.82

Figura 29: Absorção óptica no infravermelho de filmes de GaN:H preparados com diferentes fluxos de H_2 . Na figura pode-se observar os modos vibracionais das ligações Ga-N, NH_2 , Ga-H e N-H.90

Figura 30: Difratoograma de duas amostras representativas de GaN preparadas por *sputtering*, uma preparada com fluxo de 5,0 sccm de H_2 (GaN:H) e outra sem fluxo de H_2 (GaN).....90

Figura 31: Bordas de absorção de dois filmes representativos de GaN , um preparado com fluxo de 5,0 sccm de H_2 (GaN:H) e outro sem fluxo de H_2 (GaN). A borda de absorção de um filme monocristalino de GaN preparado por MBE por Pearton et al [A.2] foi adicionado para comparação.91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por <i>RF-magnetron sputtering</i> reativo.	45
Tabela 2: Porcentagem geométrica de área ocupada pelos pedaços de Mn sobre o alvo de Ga, valores medidos por EDX do conteúdo (x) de Mn incorporado nos filmes, espessura e taxa de deposição dos filmes.	54
Tabela 3: FWHM do pico de difração (0002), tamanho médio dos cristalitos, e parâmetros de rede (a e c) calculados utilizando diferentes conjuntos de picos de difração para cada filme.	60
Tabela 4: Índice de refração (n_0), <i>gap</i> óptico (E_{04}), <i>gap</i> de Mott e Davis (E_{gMD}) e Energia de Urbach (E_0) para cada filme da série $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	63

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Fundamentação do Trabalho	17
2.1. Desordem em Semicondutores	18
2.2. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$	22
2.2.1. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por Sputtering	24
3. Métodos e Técnicas Utilizados	28
3.1. Sputtering	28
3.2. Difração de Raios-X	31
3.3. Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR	33
3.4. Cálculo dos Parâmetros Ópticos	36
3.4.1. Índice de Refração e Espessura	37
3.4.2. Borda de Absorção, Gap e Parâmetro de Desordem	38
4. Procedimentos Experimentais	44
4.1. Preparação das Amostras	44
4.2. Caracterização das Amostras	48
4.2.1 Medidas de EDX	48
4.2.2 Medidas de Difração de Raios-X	49
4.2.3 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR	50
5. Resultados	54
5.1. Propriedades Estruturais	54
5.2. Propriedades Ópticas	62
6. Discussão	69
6.1. Propriedades Estruturais	69
6.2. Propriedades Ópticas	76
7. Conclusões e Perspectivas	86
Apêndice A: GaN Preparado por Sputtering	89

1. Introdução

Por cerca de 40 anos, a indústria de semicondutores foi capaz de encolher continuamente os componentes eletrônicos no interior dos chips de silício, dando cada vez mais desempenho aos computadores (Figura 1). Em números, podemos citar que no início dos anos 90, o menor transistor já construído possuía dimensões mínimas em torno de 1 μm , já nos dias atuais os menores transistores chegam a medir somente 45 nm [1.1,1.2].

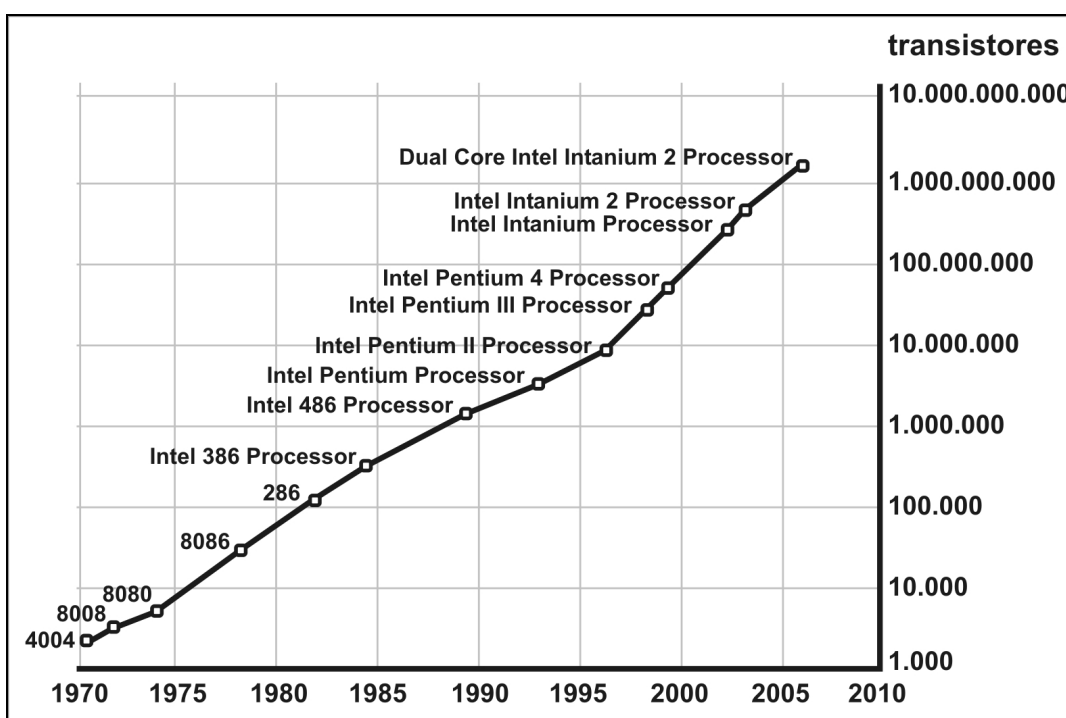


Figura 1: Evolução do número de transistores em um processador comercial [1.2].

Atualmente, a miniaturização dos componentes eletrônicos se aproxima do limite em que alguns aspectos puramente quânticos da matéria impossibilitariam o funcionamento destes, estagnando assim o avanço da informática [1.1]. Neste sentido, novas tecnologias assim como novos materiais e dispositivos, estão sendo

alvo de investigações para uma possível substituição da tecnologia convencional de processamento.

Recentemente, a busca por uma alternativa aos semicondutores convencionais resultou na descoberta de uma nova tecnologia chamada "spintrônica", que utiliza a propriedade do "spin" dos elétrons para produzir novas características na corrente elétrica que os circuitos integrados podem processar como informação. A spintrônica, desta forma, lida ao mesmo tempo com a carga e com o spin dos elétrons possibilitando utilizar um dispositivo spintrônico tanto para armazenar dados como para processar informações. Estas possibilidades abrem caminho para um salto de eficiência dos computadores atuais [1.3-1.5].

No campo da spintrônica, um dos esforços para unir os benefícios da carga e do spin dos elétrons em um único dispositivo resultou na busca por propriedades ferromagnéticas em semicondutores magnéticos diluídos (DMSs). Os DMSs são basicamente semicondutores dopados com íons magnéticos, nos quais o dopante magnético tem o papel de criar um momento magnético associado ao spin de seus elétrons. Várias aplicações estão sendo propostas para os DMSs com propriedades ferromagnéticas, incluindo memória magnética de acesso randômico, spin-diodo, spin-transistor e sensores magnéticos. Além disso, os DMSs podem promover a integração entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo. Outro benefício da utilização de dispositivos baseados em DMSs reside na economia de energia oferecida por estes quando comparada aos dispositivos tradicionais [1.3-1.6].

Para se fazer uso tanto da carga quanto do spin dos elétrons, uma alta densidade de um determinado elemento magnético pode ser incorporada em um semicondutor com a finalidade de se obter interações ferromagnéticas entre estes

íons diluídos. O grande desafio nesta realização está em se conseguir tal interação ferromagnética a temperaturas próximas da temperatura ambiente e ao mesmo tempo assegurar as propriedades semicondutoras da matriz neste material. Neste sentido, além de uma boa escolha do semicondutor matriz e do dopante magnético, uma otimização do conteúdo deste dopante no material também é necessária para se obter as melhores propriedades em um DMS [1.4-1.6].

Interessantes propriedades ferromagnéticas foram reportadas recentemente para os materiais formados pela incorporação de uma quantidade considerável de Mn (da ordem de 5%) em sítios substitucionais ao In ou Ga nos semicondutores InAs, GaAs e GaN [1.3-1.10]. Predições teóricas sugerem que estes materiais devem ter estrutura eletrônica compatível com o transporte de spin, um dos principais critérios para um DMS de uso prático [1.7,1.8]. Em contrapartida, as interações ferromagnéticas para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e o $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ só ocorrem a temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente (temperatura de Curie (T_C) ~ 100 K para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e ~ 50 K para o $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$), o que dificulta sua aplicação [1.4,1.6]. Por outro lado, a teoria [1.6] e experimentos [1.9,1.10] mostram que o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ apresenta temperatura de Curie acima da temperatura ambiente ($T_C \sim 400$ K), o que o torna um dos principais candidatos para um DMS de uso prático.

Até o presente, a produção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com propriedades ferromagnéticas foi publicada apenas por grupos que se utilizam da técnica de epitaxia por feixe molecular MBE [1.9,1.10]. Por outro lado, avanços recentes na preparação de filmes de nitretos utilizando a técnica de *sputtering* [1.11-1.14] apontam para a possibilidade de obtenção de filmes com excelentes propriedades estruturais e ópticas, utilizando esta técnica. Não há até o momento outros relatos na literatura sobre a obtenção de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pela técnica de *sputtering*.

Neste trabalho descrevemos a preparação de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ usando a técnica de *RF-magnetron sputtering* reativo, que é mais simples e apresenta custo significativamente menor que as técnicas empregadas até o momento. Analisamos as propriedades estruturais e ópticas destes filmes e a partir desta análise estudamos os efeitos da incorporação de Mn nestes filmes. A caracterização magnética dos filmes está em andamento, e será deixada para um trabalho futuro.

No Capítulo 2 apresentamos os fundamentos do trabalho. No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas experimentais e teóricas empregadas e no Capítulo 4 apresentamos os procedimentos utilizados. No Capítulo 5 apresentamos os resultados e os discutimos no Capítulo 6. No Capítulo 7 apresentamos nossas conclusões e perspectivas para os próximos trabalhos.

Referências - Capítulo 1

- 1.1 CAMPBELL, S. A. **The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication**, New York: Oxford University Press, 1996.
- 1.2 MOORE'S LAW, THE FUTURE - **Technology & Research at Intel**. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>>. Acesso em: 05 fevereiro 2007.
- 1.3 WOLF, S.A. et al. **Science**, v. 294, p. 1488, 2001.
- 1.4 OHNO, H. **Science**, v. 281, p. 951, 1998.
- 1.5 OHNO, Y. et al. **Nature**, v. 402, p. 790, 1999.
- 1.6 DIETL, T. et al. **Science**, v. 287, p. 1019, 2000.
- 1.7 JAIN, M.; KRONIK, L.; CHELIKOWSKY, J.R. **Physical Review B**, v. 64, p. 245205, 2001.
- 1.8 KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J.R. **Physical Review B**, v. 66, p. 041203, 2002.
- 1.9 PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1, 1999.
- 1.10 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 1314, 2004.
- 1.11 JAIN, S.C. et al **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 965, 2003.
- 1.12 STREET, S.; MORKOÇ, H. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 10, n. 4, p. 1237, 1992.
- 1.13 GUO, Q.X. et al. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 1079, 2002.
- 1.14 GUO, Q.X. et al. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1290, 2004.

2. Fundamentação do Trabalho

Neste trabalho estamos interessados em preparar e caracterizar filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados pela técnica de *sputtering*. Neste capítulo abordaremos alguns aspectos básicos relacionados à estrutura, propriedades ópticas e magnéticas e à composição dos materiais estudados.

Os filmes analisados aqui são policristalinos com grãos de dimensões nanométricas. Podemos descrever os materiais policristalinos como sendo compostos por uma fase cristalina, presente no interior dos cristalitos, e uma fase desordenada existente no interstício entre as regiões cristalizadas. As regiões intersticiais estão sujeitas a grandes distorções nas posições atômicas e a ligações homopolares (Ga-Ga, Mn-Mn, N-N), de maneira que a desordem existente no material é prioritariamente localizada nestas regiões. Além disso, a própria natureza aleatória da incorporação de Mn nestes filmes também representa um fator de desordem química e estrutural.

A borda de absorção óptica é extremamente sensível aos vários tipos de desordem presentes no material. Por este motivo centraremos nossa atenção ao estudo desta região espectral, usando-a para investigar os efeitos da incorporação de Mn no material. Portanto na Seção 2.1 faremos uma breve discussão sobre os mecanismos básicos usado para descrever a influência da desordem sobre a borda de absorção óptica.

Na Seção 2.2 apresentamos alguns resultados teóricos e experimentais reportados para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ na literatura, e também faremos uma breve discussão sobre a utilização da técnica de *sputtering* para preparar filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

2.1. Desordem em Semicondutores

Um semiconductor cristalino, considerado como um sólido infinito, é basicamente caracterizado pelo arranjo periódico de seus átomos da rede, o que leva a uma ordem tanto de curto quanto de longo alcance. A ordem de curto alcance – SRO (*Short Range Order*) significa que qualquer átomo da rede cristalina possui o mesmo número de ligações, sendo que estas apresentam sempre os mesmos ângulos e comprimentos. Ordem de longo alcance – LRO (*Long Range Order*) significa que existe invariância translacional, ou seja, dada uma célula unitária, esta se repete periodicamente no espaço [2.1]. A Figura 2a ilustra a projeção de uma estrutura cristalina ideal no plano.

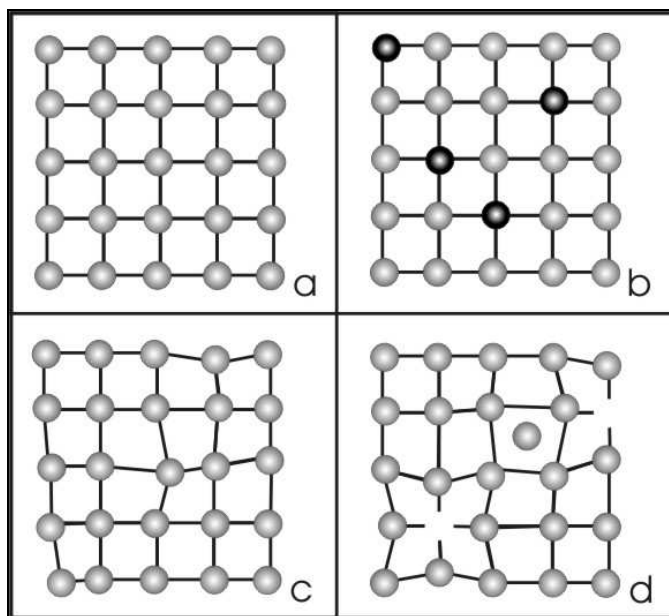


Figura 2: Ilustração de diferentes tipos de desordens que podem ocorrer em uma rede cristalina: (a) rede perfeitamente ordenada; (b) desordem substitucional; (c) desordem por distorção nos ângulos de ligações; (d) desordem por vacâncias ou interstícios.

Uma rede periódica infinita é apenas um conceito teórico, sendo que na natureza os cristais possuem tamanhos limitados. Entretanto, de modo geral (para dimensões maiores que $1\mu\text{m}$) as propriedades físicas são bem explicáveis e

compreendidas ao se aproximar a estrutura por um cristal infinito. Embora a forma cristalina seja a mais favorável energeticamente, diversas outras estruturas podem existir na natureza dependendo da forma de obtenção do material. A presença de um grande número de defeitos estruturais pode levar à perda da ordem de longo alcance, ocasionando mudanças drásticas no material e em suas propriedades. Para essa desordem contribuem: o efeito composicional (Figura 2b); problemas de variação posicional, levando à torção de ângulos das ligações (Figura 2c); vacâncias e/ou interstícios o que levam à mudança de coordenação dos átomos da rede e ao surgimento de ligações incompletas ou não satisfeitas (*dangling bonds*) (Figura 2d) [2.1,2.2].

Em um semicondutor cristalino, a existência das ordens de curto e longo alcance leva a uma separação energética bem definida entre os estados ocupados da banda de valência (BV) e os estados vazios da banda de condução (BC), o que dá origem ao *gap* do material. Além disso, a ordem de longo alcance também é responsável pela regra de seleção para conservação do momento cristalino, a qual permite somente transições eletrônicas entre a BV e a BC que conservem o vetor de onda $\mathbf{K}$ dos elétrons. Em um semicondutor com alto grau de desordem ou totalmente amorfo a ainda presente ordem de curto alcance também assegura a formação de uma região com baixa densidade de estados eletrônicos entre a banda de valência e a de condução. Esta região, por motivos práticos, também é definida como um *gap*. Porém, a perda da ordem de longo alcance nestes materiais, ocasionada por pequenos desvios nas distâncias e nos ângulos de ligação, acarreta um alargamento na BV e na BC representado principalmente pelo surgimento do que se chama de estados de cauda (Figura 3a). Além disso, a presença de defeitos como *dangling*

bonds ou ligações químicas distorcidas nestes semicondutores geralmente criam estados de defeito no interior do *gap* [2.2,2.3].

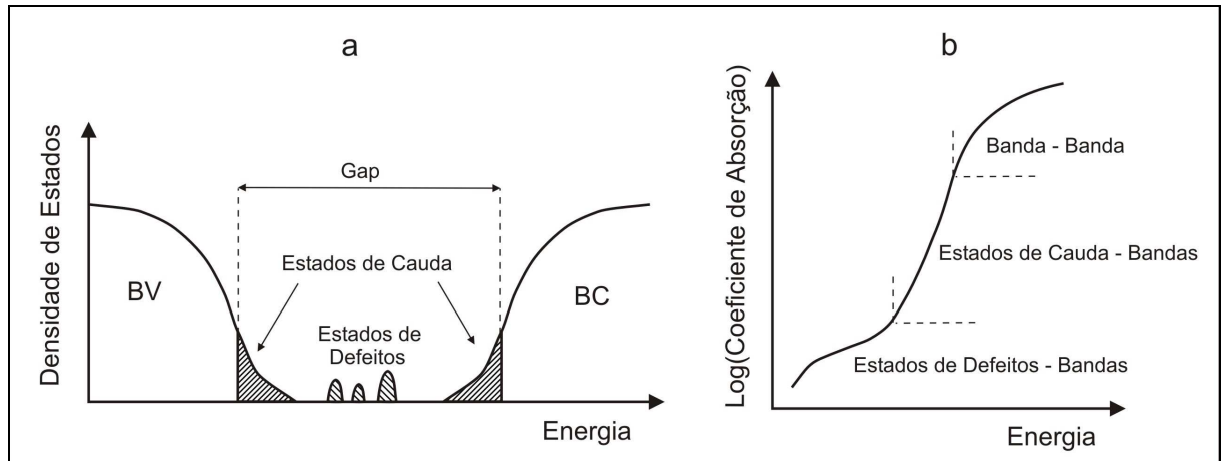


Figura 3: Ilustração da densidade de estados (a) e da borda de absorção (b) de um semiconductor desordenado [2.3].

O alargamento das bandas e a presença dos estados de defeitos no interior do *gap* fazem com que nos semicondutores com alto grau de desordem os processos eletrônicos e ópticos não sejam tão bem definidos. Especialmente, quando se trata do espectro de absorção óptica destes materiais, a definição do *gap* óptico não é uma tarefa trivial [2.2,2.3]. As formas de determinação dos parâmetros ópticos a partir das bordas de absorção, tais como *gap* e parâmetro de desordem eletrônico, serão discutidas mais adiante.

De forma genérica, a borda de absorção óptica de um semiconductor amorfo pode ser representada como na Figura 3b. Nesta representação podemos observar três diferentes regiões de absorção, cada uma regida por transições de elétrons pertencentes a diferentes regiões da estrutura de bandas deste material.

Para energias logo acima da energia do *gap* obtém-se um alto valor do coeficiente de absorção (α) devido principalmente às transições interbandas (BV-

BC). Nesta região, a absorção óptica de um semiconductor desordenado cresce com a energia do fóton ($\hbar\omega$) seguindo aproximadamente a Equação 1:

Equação 1

$$(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} = C^* (\hbar\omega - E_{gMD})$$

onde E_{gMD} é conhecido como *gap* de Mott e Davis [2.4], e C^* é uma constante de proporcionalidade que depende da carga efetiva, das massas efetivas dos elétrons e dos buracos, e do índice de refração do semiconductor [2.3,2.4].

Logo abaixo da energia do *gap*, a absorção óptica toma valores que crescem de forma aproximadamente exponencial com a energia (Equação 2). Nesta região há majoritariamente transições eletrônicas entre os estados de cauda e as bandas de valência e de condução [2.3].

Equação 2

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção para energia zero, e E_0 é um parâmetro de desordem eletrônico conhecido como Energia de Urbach [2.5].

Em materiais amorfos e policristalinos a Energia de Urbach é fortemente influenciada pela desordem posicional e pela desordem química presentes, de maneira que a componente térmica é geralmente menos significativa. Uma diferença importante observada nos materiais desordenados é a quebra da regra de seleção para conservação do momento cristalino, decorrente da ausência de simetria translacional. Desta maneira a absorção nas bordas das bandas é geralmente maior que a observada nos cristais. Ocorre também um aumento significativo na largura (da ordem de 10 vezes a observada nos cristais) da região de Urbach, causadas pelas desordens estruturais e químicas presentes [2.3,2.5].

Na região de baixas energias, os valores de absorção relativamente pequenos observados são principalmente devidos a transições eletrônicas entre os estados de defeito no interior do *gap* e as bandas de valência e de condução [2.3].

2.2. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

O $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ é apontado como um dos principais candidatos ao desenvolvimento de dispositivos de injeção de spin [2.6-2.9]. A vantagem deste material em relação aos demais candidatos é apresentar até o momento a maior temperatura de Curie ($T_C \sim 400$ K) entre os DMSs conhecidos. É importante ressaltar que a origem do ferromagnetismo neste material é atribuída à presença do Mn em sítios substitucionais ao Ga na rede do GaN [2.6-2.9], como representado na Figura 4:

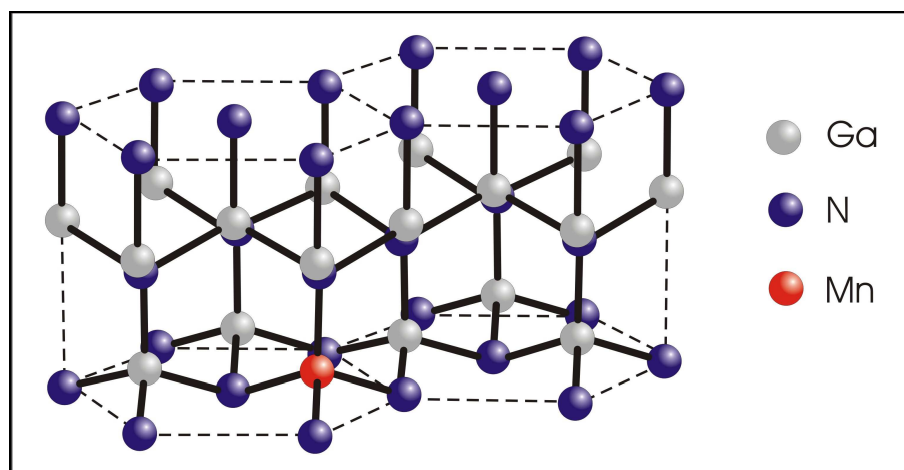


Figura 4: Representação da estrutura hexagonal do GaN com um átomo de Mn em um sítio substitucional ao Ga.

Predições teóricas [2.10] sugerem que o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ possui estrutura de bandas compatível com o transporte de spin, uns dos principais critérios para um DMS de uso prático. Além disso, cálculos da estrutura eletrônica do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ predizem que uma banda de impureza em 1,5 eV é formada devido à hibridização

dos orbitais Mn 3d e N 2p [2.10]. Esta característica da estrutura eletrônica aliada à alta temperatura de Curie ($T_C \sim 400$ K) apresentada pelo $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, o torna um candidato ideal para aplicações em dispositivos de injeção de spin [2.10].

Na área experimental, filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com propriedades ferromagnéticas são geralmente produzidos por Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) sobre camadas *buffers* de GaN ou diretamente sobre substratos cristalinos de Safira [2.8,2.9,2.11,2.12]. A técnica de MBE tem como principal característica o controle do crescimento dos filmes a nível de camadas atômicas, podendo produzir filmes com baixa densidade de defeitos e com alto interesse para aplicações opto-eletrônicas. No entanto, para conseguir concentrações de Mn de interesse (de 3 a 9%) sem que haja a segregação deste elemento, os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ obtidos por MBE na literatura são produzidos a temperaturas relativamente baixas (em torno de 700° C), ou seja, longe do equilíbrio termodinâmico. Isto leva ao $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparado por MBE, apesar de ainda ser monocristalino, a apresentar uma densidade de defeitos relativamente alta em comparação a outros materiais produzidos por MBE. Acredita-se que estes defeitos sejam devidos principalmente à desordem ocasionada pela presença de interstícios de Mn na rede [2.9,2.11].

Pearton et al [2.8,2.9,2.11,2.12] estudaram as propriedades magnéticas, ópticas e estruturais de filmes monocristalinos de GaMnN preparados por MBE com diferentes conteúdos de Mn. O ferromagnetismo neste material apresenta-se fortemente dependente da concentração de Mn no composto, sendo o ponto de saturação ótimo de Mn nestes filmes em torno de 3% (o que corresponde a $x \sim 0,06$ no sistema $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$), no qual o material apresenta melhores propriedades ferromagnéticas. Este material possui estrutura hexagonal wurtzita do GaN (α -GaN), e o aumento do conteúdo de Mn em concentrações entre 3 e 9% foi responsável

pelo aumento do seu parâmetro de rede. O surgimento do ferromagnetismo está associado à presença de Mn em sítios substitucionais ao Ga (o que foi confirmado por EXAFS), porém acredita-se [2.9] que uma significativa quantidade de Mn intersticial também esteja presente. Para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ crescido por MBE, é relatado que ocorre segregação de Mn em concentrações maiores que 9% ($x \sim 0,18$) [2.9,2.11].

A origem do ferromagnetismo no $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, assim como em outros DMSs, ainda é alvo de vários estudos [2.6-2.8]. Nestes estudos duas vertentes se destacam: a da interação íon-íon, na qual a interação ferromagnética se daria diretamente entre os íons de Mn através da rede do GaN; e a da interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida), na qual a interação entre os íons de Mn seria intermediada por portadores livres, os quais seriam criados pelo efeito de dopagem no material pelo próprio Mn [2.6-2.8].

2.2.1. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por Sputtering

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada atualmente para deposição de filmes com várias composições e estruturas. Sua larga aplicação deve-se à sua simplicidade, versatilidade e baixo custo. Os filmes preparados pela técnica de *sputtering* são geralmente policristalinos ou amorfos. Estes materiais apresentam interesse pela possibilidade de serem produzidos por técnicas mais simples e versáteis e por utilizarem menores temperaturas de deposição. Pelo fato de serem policristalinos ou amorfos, os filmes preparados por esta técnica comportam melhor a incorporação de dopantes em altas concentrações em comparação aos seus análogos monocristalinos crescidos por técnicas mais elaboradas.

O $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ policristalino, da mesma forma que outros semicondutores compostos por agrupamentos cristalinos microscópicos, está sujeito à desordem estrutural, representada pelos deslocamentos atômicos em relação a sua posição de equilíbrio na rede, e à desordem química, relacionada principalmente à existência de ligações homopolares (Ga-Ga, Mn-Mn, N-N) e à natureza aleatória da incorporação de Mn. Apesar dos efeitos de desordem presentes, há casos reportados [2.13] de interessantes propriedades magnéticas em $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ policristalino preparado pelo método de nitretação de gálio e manganês metálicos por amônia altamente reativa. Além disso, estudos teóricos [2.14] sobre DMSs nanocristalinos como o $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ predizem que a interação ferromagnética nestes materiais se dá de forma similar ao que ocorre nos respectivos similares monocristalinos.

A produção de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ policristalino pela técnica de *sputtering* apresenta interesse para o estudo da influência da desordem estrutural em suas propriedades magnéticas. Através deste estudo se pode ter uma melhor idéia sobre os possíveis meios de interação ferromagnética entre os íons de Mn neste material. A não ser por nossa recente publicação [2.15], não há até o momento na literatura relatos sobre filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados pela técnica de *sputtering* o que torna maior a motivação deste trabalho. Por outro lado, Guo et al [2.16,2.17] mostraram recentemente que é possível preparar filmes monocristalinos hetero-epitaxiais de GaN pela técnica de *RF-magnetron sputtering* utilizando temperaturas de substratos relativamente baixas ($\sim 700^\circ\text{C}$), o que aumenta o interesse na produção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ por esta técnica pela possibilidade de obtenção deste material na forma monocristalina.

Neste trabalho verificamos que é possível produzir filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pela técnica de *RF-magnetron sputtering* reativo com diferentes

conteúdos de Mn ($0,00 \leq x \leq 0,18$) sem que haja segregação de Mn. A caracterização estrutural destes filmes se deu através de espectroscopia de raios-X de dispersão de feixe eletrônico (EDX), e por difração de raios-X (XRD). A análise óptica baseou-se em medidas de transmitância no UV-Vis-NIR, a partir das quais pudemos determinar os principais parâmetros ópticos (índice de refração, espessura, coeficiente de absorção, *gap* óptico e parâmetro de desordem eletrônica). Através destas caracterizações analisamos os efeitos estruturais e ópticos da incorporação de diferentes conteúdos de Mn em filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*.

Referências - Capítulo 2

- 2.1 MADELUNG, O. **Introduction to Solid-State Theory**, Study Edition. Berlin: Springer Verlag, 1996. cap. 9, p. 377-430.
- 2.2 CONNEL, G.A.N. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. In: BRODSKY, M.H. (Ed.) **Topics in Applied Physics**, v. 36 - Amorphous Semiconductor, 2. ed. Berlin: Springer Verlag, 1985. p. 73-111.
- 2.3 FRITZSCHE, H. Density of States in Noncrystalline Solids. In: ADLER, D.; SCHWARTZ, B.B.; STEELE, M.C. **Physical Properties of Amorphous Materials**. New York: Plenum Press, 1985. p. 313-341.
- 2.4 MOTT, N.F.; DAVIS, E.A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 2.5 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A - Review Articles**, v. 8, p. 9, 1971.
- 2.6 OHNO, H. **Science**, v. 281, p. 951, 1998.
- 2.7 DIETL, T. et al. **Science**, v. 287, p. 1019, 2000.
- 2.8 PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1, 2003.
- 2.9 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p.1314, 2004.
- 2.10 KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J.R. **Physical Review B**, v. 66, p. 041203, 2002.
- 2.11 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 80, n.21, p. 3964, 2002.
- 2.12 OVERBERG, M.E.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 79, n. 9, p. 1312, 2001.
- 2.13 ZAJAC, M. **Applied Physics Letter**, v. 78, n. 9, p. 1276, 2001.
- 2.14 XIANGYANG, H. et al. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 236801, 2005.
- 2.15 LEITE, D.M.G. et al. **Journal of Crystal Growth**, v. 294, p. 309, 2006.
- 2.16 GUO, Q.X. et al. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 1079, 2002.
- 2.17 GUO, Q.X. et al. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1290, 2004.

3. Métodos e Técnicas Utilizados

3.1. Sputtering

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada para deposição de filmes com várias composições e estruturas. As vantagens desta técnica residem na sua simplicidade, versatilidade e baixo custo quando comparada com a técnica de MBE. Os filmes obtidos por esta técnica são geralmente amorfos ou policristalinos. Porém, como já mencionado, observou-se recentemente que sob condições especiais é possível superar alguns problemas tradicionais sobre este tipo de crescimento e produzir filmes monocristalinos hetero-epitaxiais de GaN utilizando esta técnica [3.1,3.2].

O processo de *sputtering* consiste na ejeção de átomos de um alvo, através de bombardeamento iônico [3.3,3.4]. Os íons utilizados no processo são produzidos por excitação elétrica de um gás, através da introdução de eletrodos, produzindo um plasma, no qual estão presentes elétrons, íons, e espécies neutras. A aceleração de elétrons livres, causada pelo campo elétrico, e a posterior colisão destes elétrons com os átomos e moléculas do gás produzem íons positivos e elétrons secundários. Os íons positivos do plasma são acelerados para o catodo, e produzem a ejeção dos átomos da superfície do material que constitui este eletrodo (alvo). Os átomos ejetados do alvo podem atravessar o plasma e posteriormente atingir um substrato sobre o anodo, criando condições para a formação de um filme sobre ele. Em geral o anodo compreende o porta-substratos e as paredes da câmara de deposições, os quais estão geralmente aterrados.

Um parâmetro importante no estudo do processo de *sputtering* é o rendimento de *sputtering* (*Yield*), definido como a razão entre o número de átomos

ejetados do alvo e o número de íons incidentes no alvo. O rendimento de *sputtering* depende essencialmente da energia dos íons incidentes e da relação entre a massa destes íons e a dos átomos do alvo. Outro parâmetro útil é a taxa de *sputtering*, definida como o número de átomos do alvo ejetados por unidade de área por unidade de tempo. A utilização destes parâmetros auxilia na escolha do material do alvo e das condições de deposição tais como pressão, potência e composição da atmosfera [3.3,3.4].

O processo de *sputtering* produzido por tensões contínuas aplicadas aos eletrodos, chamado de DC *sputtering*, ocorre dentro de uma câmara em pressões na faixa entre 2×10^{-2} e 2 Torr. O gás utilizado é geralmente inerte (na maioria das vezes argônio). No DC *sputtering* pode haver efeito significativo de carregamento do alvo, quando semicondutores ou isolantes são utilizados. Nestas condições o carregamento do alvo é prejudicial ao processo de deposição de filmes, pois dificulta o acesso de íons ao alvo. Este problema é superado aplicando um campo alternado, geralmente na faixa de rádio frequência (13,56 MHz). Pela assimetria dos eletrodos a descarga alternada também se torna assimétrica assumindo o alvo novamente o papel de catodo, durante a maior parte do ciclo de tensão [3.3,3.4]. A este processo se dá o nome de RF *sputtering*.

À utilização de gases não inertes no processo de *sputtering*, com a finalidade de sua incorporação no filme resultante, dá-se o nome de *reactive sputtering* (*sputtering* reativo). Neste processo os íons positivos do gás reativo também participam do bombardeamento ao alvo, podendo em muitos casos promover a formação de um filme similar ao formado nos substratos devido à reação destes íons com a superfície do alvo. O filme em formação na superfície do alvo

pode modificar a dinâmica de *sputtering* pela conseqüente mudança de sua composição e de outros aspectos físicos durante a deposição [3.3,3.5].

O sistema *magnetron* é um importante avanço tecnológico para a técnica de *sputtering* [3.3,3.4]. Ele consiste em introduzir um campo magnético na descarga através da colocação de um conjunto de ímãs permanentes internamente ao catodo de maneira a formar um campo magnético com forte componente paralela à superfície do substrato. A presença do campo magnético paralelo à superfície e próximo desta produz um aumento do livre caminho médio dos elétrons, e aumenta o grau de ionização do plasma nas proximidades do alvo. Além do aumento da taxa de *sputtering*, um dos principais benefícios do *magnetron* é a diminuição do limite mínimo de pressões que podem ser utilizadas no processo (até $\sim 7 \times 10^{-4}$ Torr), com o conseqüente aumento da energia dos átomos do alvo que chegam ao substrato (pelo aumento do livre caminho médio).

As principais vantagens do processo de *sputtering* são: (i) deposição de filmes de ligas e materiais compostos; (ii) utilização de uma grande variedade de alvos tanto sólidos quanto líquidos; (iii) deposição sobre diferentes tipos de substratos simultaneamente; (iv) incorporação de elementos de gases (N_2 e H_2 por exemplo) pela utilização de plasma reativo; (v) facilidade de adição de elementos por *co-sputtering* (mudança da composição do alvo); (vi) temperaturas relativamente baixas compatíveis com aplicações tecnológicas.

No caso de preparação de GaN usando fonte líquida de Ga e *magnetron sputtering* existe uma vantagem adicional: o material do alvo é uniformemente consumido, ao contrário dos alvos sólidos nos quais apenas uma trilha ao longo do campo magnético sofre corrosão. O consumo uniforme do alvo resulta em melhor aproveitamento do material.

3.2. Difração de Raios-X

A difratometria de raios-X (XRD) é uma importante ferramenta para a investigação dos arranjos estruturais dos átomos nos materiais. Esta técnica está intimamente relacionada com as propriedades dos raios-X e com a geometria dos cristais analisados.

Um cristal pode ser definido como um sólido composto por átomos arranjados de forma regular e periódica nas três dimensões. De uma forma representativa, um cristal pode ser considerado como um conjunto de planos paralelos separados por uma distância d_{hkl} (os índices h , k e l são os índices de Miller e são utilizados para discriminar as diferentes famílias de planos de um cristal). Esta geometria dos cristais e o fato de os comprimentos de onda (λ) dos raios-X serem da mesma ordem da distância interplanar (d_{hkl}), possibilitam a ocorrência do fenômeno de difração como resultado da interação de um feixe de raios-X com um cristal [3.6,3.7].

Um feixe de raios-X difratado é composto por um grande número de raios espalhados em diferentes planos do cristal. Estes raios, depois de refletidos pelos planos do cristal, possuem diferentes fases e podem se reforçar ou se anular mutuamente devido ao fenômeno de interferência. A condição de coincidência de fase dos raios eminentes do cristal, o que resulta em um pico de Bragg, deve ocorrer quando a diferença de caminho entre os raios espalhados por diferentes planos atômicos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda do feixe de raios-X, ou seja, quando os parâmetros λ , d_{hkl} e θ obedecem à lei da Bragg [3.7]:

Equação 3

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta)$$

onde θ corresponde à metade do ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado na amostra (Figura 5).

Um difratograma é obtido geralmente pelo método de Bragg Bretano utilizando um valor fixo de λ e variando o ângulo de incidência em θ e o de detecção em 2θ (Figura 5a). Para amostras em forma de filmes finos, porém, é mais interessante utilizar o método de incidência rasante, onde o ângulo de incidência permanece fixo em θ_i e o ângulo de detecção é variado em 2θ (Figura 5b). Este último tipo de configuração confere um melhor aproveitamento do feixe incidente por atravessar uma maior quantidade de material do filme, o que resulta em uma menor influência do substrato no difratograma obtido.

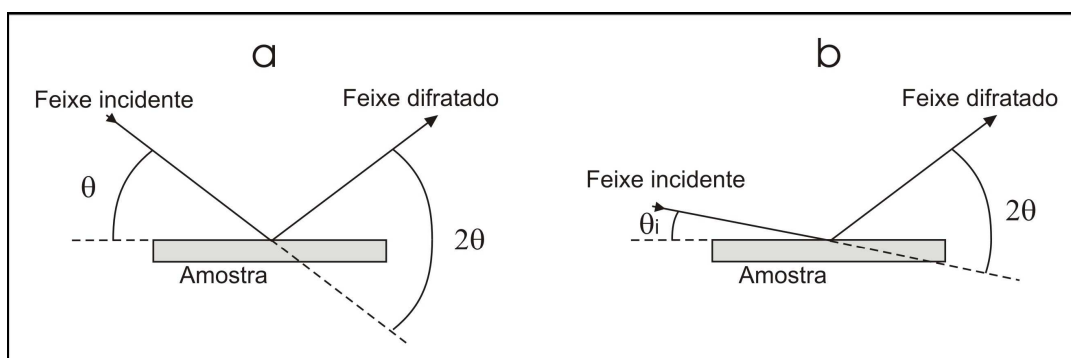


Figura 5: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante.

Os difratogramas de raios-X típicos de materiais policristalinos consiste em picos de Bragg, provenientes da componente cristalina, e uma banda larga proveniente da componente amorfa. As posições e intensidades dos picos de Bragg, obtidas através dos difratogramas, identificam a estrutura, a composição e a textura dos filmes. A largura dos picos está relacionada com a cristalinidade do material, isto é, com o tamanho médio dos cristalitos e possíveis distorções na rede.

Os parâmetros de rede (a e c) da uma cela unitária hexagonal podem ser calculados através dos difratogramas de raios-X utilizando-se as posições do pico de difração referente a cada família de planos ($h\ k\ l$) e o comprimento de onda (λ) da radiação utilizada nas medidas. Com estas informações, obtêm-se os valores de a e c através relação entre a Equação 3 e a Equação 4, a qual relaciona a distância interplanar de cada família de planos e os parâmetros de rede de uma cela unitária hexagonal:

Equação 4

$$d_{hkl} = \left[\left(\frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{l^2}{c^2} \right) \right]^{-1/2}$$

O tamanho médio dos cristalitos é geralmente estimado utilizando a Fórmula de Scherrer [3.8] (Equação 5), a qual relaciona a largura à meia altura do pico de difração (FWHM) com o tamanho médio dos grãos cristalinos:

Equação 5

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

onde t é a diâmetro médio dos cristalitos, B é a largura à meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação, e θ_B é o ângulo de Bragg referente à posição do pico.

3.3. Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

Nas medidas espectrofotométricas de transmitância e refletância na região do *gap* de materiais semicondutores a interação da radiação eletromagnética com a matéria se dá essencialmente pela excitação eletrônica [3.9]. Quando a

energia do fóton incidente é maior que a energia do *gap* deste material, é possível promover a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução através da absorção deste fóton pelo elétron. Nesta região de absorção, em uma medida de transmissão, a intensidade I_t do feixe transmitido se aproxima de zero e podemos obter então a borda de absorção deste material. Se, pelo contrário, a energia do fóton for menor que a do *gap*, então o feixe atravessa a amostra sem promover praticamente nenhuma excitação eletrônica. Nesta região o feixe transmitido geralmente apresenta intensidades relativamente altas, muitas vezes comparáveis a I_0 (nos casos de baixa refletividade).

Nos espectros de transmissão de filmes finos (com espessuras da ordem do comprimento de onda medido) o fenômeno de interferência é observado na região do espectro em que o filme é praticamente transparente [3.9]. Este fenômeno se deve às múltiplas reflexões do feixe nas interfaces filme-substrato e filme-ar, o que promove diferentes caminhos ópticos para cada raio que emerge da amostra (Figura 6). Estes raios, ao atravessarem a amostra podem se combinar de forma construtiva (com mesma fase) ou de forma destrutiva (com 180° de deslocamento entre as fases), causando no espectro de transmissão um máximo ou um mínimo respectivamente (Figura 7). A fase com que os raios que sofrem as múltiplas reflexões saem da amostra depende dos seguintes fatores: comprimento de onda (λ) do feixe incidente; índice de refração (n) do filme; espessura (h) do filme; e relação n/n_s (onde n_s é o índice de refração do substrato), que muda em 180° a fase dos raios refletidos na interface filme-substrato se $n/n_s < 1$ [3.9].

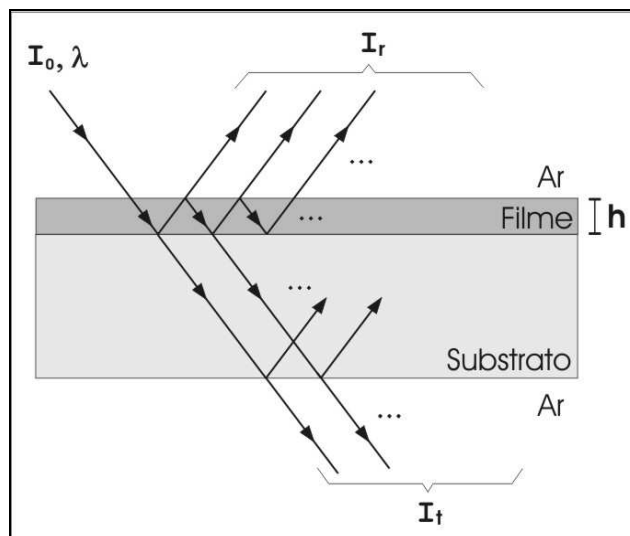


Figura 6: Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_0 e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente durante as medidas é normal à superfície do filme, porém utilizamos aqui a representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na ilustração a espessura do filme (da ordem de $1\ \mu\text{m}$) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de $1\ \text{mm}$).

Experimentalmente, um espectrofotômetro de feixe duplo é geralmente utilizado para medições no espectro do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Neste tipo de aparato o feixe emitido pelas lâmpadas é encaminhado por espelhos a um conjunto de filtros e em seguida a um monocromador. Após monocromatizado o feixe passa por um *chopper* que o divide em dois feixes, um destes é encaminhado para a amostra, e daí então para o detector (medindo a intensidade I_t), o outro é utilizado como referência de medida (medindo I_0). A relação (Equação 6) entre a intensidade transmitida (I_t) e a intensidade incidente (I_0) nos fornece a transmitância (T) para cada comprimento de onda:

Equação 6

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Os valores medidos da transmitância podem ser utilizados para determinação dos parâmetros ópticos dos filmes de interesse.

3.4. Cálculo dos Parâmetros Ópticos

Para a análise dos resultados ópticos utilizamos métodos existentes na literatura para a determinação da espessura, do índice de refração, e coeficiente de absorção [3.9-3.11]. Para o nosso material, estes parâmetros são determinados a partir de medidas de transmitância na faixa do UV-Vis-NIR dos filmes depositados sobre SiO₂ amorfo (Figura 7), as quais exibem a região de absorção na faixa de $\lambda < 350$ nm, uma região intermediária entre 350 e 500 nm, e as franjas de interferência onde o filme se mostra parcialmente transparente na faixa de $\lambda > 500$ nm.

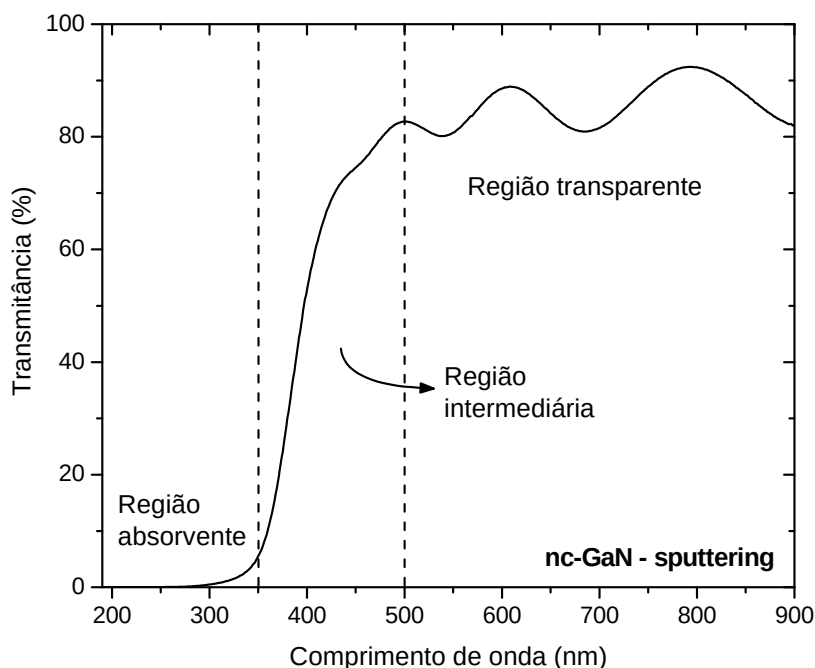


Figura 7: Espectro de transmitância do filme nanocristalino de GaN preparado por *sputtering*.

A partir dos valores de índice de refração e do coeficiente de absorção podemos determinar o *gap* óptico e a Energia de Urbach, parâmetros importantes para o entendimento das propriedades ópticas do material [3.11-3.14].

3.4.1. Índice de Refração e Espessura

Métodos para o cálculo do índice de refração (n) e espessura (h) de filmes finos transparentes através de franjas de interferências já estão bem consolidados na literatura [3.9,3.10]. Estes métodos utilizam o índice de refração do substrato (n_s) e os pontos de máximo e de mínimo das franjas de interferência dos espectros de transmitância ou refletância para determinar a espessura óptica do filme, ou seja, o produto $n \times h$. Para determinar o valor de cada parâmetro (n e h) separadamente é preciso utilizar uma rotina computacional. Nestas rotinas, o índice de refração é calculado nos mínimos de interferência e interpolados para os outros valores de energia. A partir dos valores de n e das distâncias entre os máximos e mínimos de interferência, a espessura pode então ser calculada.

Para filmes que não são totalmente transparentes na região das franjas de interferência, o cálculo da absorção nesta região é necessário para a determinação dos valores de n . Para tal utilizam-se expressões deduzidas diretamente das equações da Maxwell em uma rotina computacional iterativa. Neste trabalho utilizamos a técnica de Cisneros [3.9,3.10] e rotinas computacionais para cálculo do índice de refração, espessura e coeficiente de absorção a partir de medidas de transmitância. Nestas rotinas, o valor do coeficiente de extinção (k_e) é calculado para os pontos de máximos de interferência utilizando um valor de n arbitrário (porém próximo do esperado para tal material). Os valores de k_e são então interpolados para os pontos de mínimo de interferência, onde é calculado um novo valor para n . A partir daí, os novos valores de n dos mínimos são interpolados para os pontos de máximos, onde novos valores de k_e são agora obtidos utilizando os novos valores de n . A convergência do método é muito forte - geralmente após 2 iterações se consegue bons valores de n e k_e [3.9,3.10].

Uma vez obtidos os valores experimentais de índice de refração para cada ponto de máximo e mínimo, determinamos uma função ($n_{WD}(\hbar\omega)$) de dispersão do índice de refração com a energia do fóton ($\hbar\omega$) de acordo com o modelo de Wemple e DiDomenico [3.15]. A determinação desta função se dá através do ajuste da Equação 7 aos pontos experimentais de n (encontrando assim os valores dos parâmetros E_m e E_d). Posteriormente, através da extrapolação da Equação 7 para energia zero, obtemos o índice de refração do filme para energia zero ($n_{WD}(0)$), aqui somente denominado como n_0 .

Equação 7

$$n_{WD}(\hbar\omega) = \sqrt{1 + \frac{E_m E_d}{E_m^2 - (\hbar\omega)^2}}$$

onde E_m é um parâmetro ligado com a distância média entre as bandas de valência e de condução, e E_d é um parâmetro que está relacionado com a dispersão dos estados das bandas de valência e de condução [3.15].

3.4.2. Borda de Absorção, Gap e Parâmetro de Desordem

A borda de absorção de um semiconductor nos fornece informações sobre sua estrutura eletrônica na proximidade das bandas de valência e condução. Através da borda de absorção podemos quantificar o valor do *gap* óptico e também um parâmetro de desordem que está relacionado a perturbações nas bandas de valência e condução.

De forma aproximada, a relação entre o coeficiente de absorção (α) de um filme de espessura h e sua transmitância (T) pode ser escrita como:

Equação 8

$$\alpha \cong \frac{1}{h} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Porém, as bordas de absorção de nossos filmes foram determinadas a partir dos espectros de transmitância através de equações derivadas diretamente das equações de Maxwell sem nenhuma aproximação. Para tal cálculo utilizamos rotinas de cálculos que levam em consideração o caráter exponencial da absorção e as modulações de interferência [3.9-3.11]. Além do espectro de transmitância do filmes foram necessários para este cálculo os valores de índice de refração e de espessura do filme assim como o espectro de transmitância do substrato de a-SiO₂.

A borda de absorção de nosso filme nanocristalino de GaN está apresentada na Figura 8. A parte com pontos justapostos foram calculados diretamente do espectro de transmitância ponto a ponto. A parte com pontos separados foi calculada somente utilizando os pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência do espectro de transmitância (Figura 7).

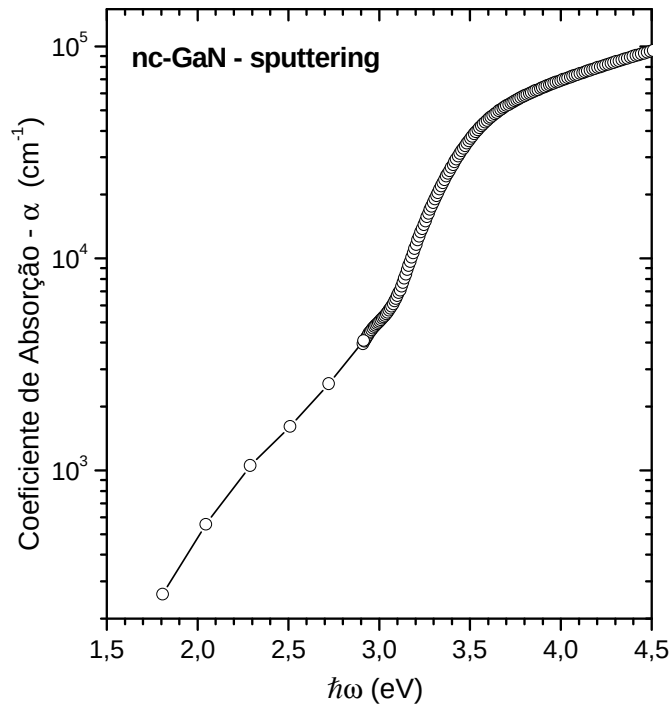


Figura 8: Borda de absorção do filme nanocristalino de GaN preparado por *sputtering* cujo espectro de transmitância foi apresentado na Figura 7.

Gap óptico

O valor do *gap* de semicondutores monocristalinos de *gap* direto é facilmente identificado pela posição em energia do aumento abrupto de sua absorção óptica. Este aumento da absorção óptica, devido ao início de transições eletrônicas entre as bandas de valência e condução, não é tão abrupto em filmes policristalinos ou amorfos. As imperfeições presentes nestes materiais causam alargamento das bandas de valência e de condução além de criarem estados internos ao *gap*, o que suaviza o degrau de absorção da região do *gap* [Seção 2.1]. Isto nos leva a recorrer a alguns métodos para a determinação do *gap* óptico de nossos materiais.

A energia em que o coeficiente de absorção óptica atinge 10^4 cm^{-1} , chamada de E_{04} , é geralmente utilizada como um bom valor do *gap* óptico de materiais semicondutores, tanto cristalinos quanto amorfos. A determinação do E_{04} para nosso filme de GaN está representada na Figura 9:

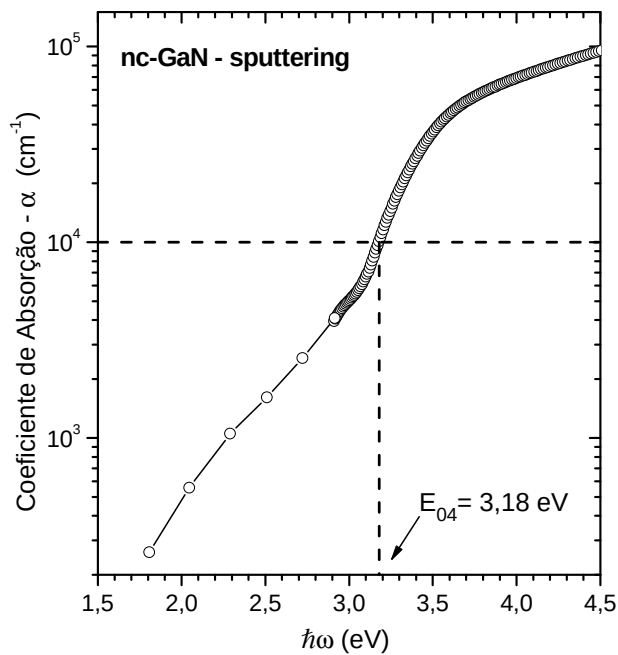


Figura 9: Determinação do *gap* óptico (E_{04}) do filmes de GaN puro.

Outra opção é a utilização do modelo de Mott e Davis [3.12], o qual é bastante usado atualmente para a determinação do *gap* óptico de semicondutores desordenados. Este modelo, segundo a Equação 1 [Seção 2.1], prevê uma linearidade no gráfico de $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ vs $\hbar\omega$, onde α é o coeficiente de absorção e $\hbar\omega$ é a energia do fóton. O valor do *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) é determinado como o coeficiente linear de uma reta extrapolada nesta região aproximadamente linear (Figura 10). O modelo de Mott e Davis é uma aproximação mais recente para o modelo de Tauc [3.13], a única diferença entre os dois modelos é que para a determinação do *gap* Tauc (E_{gTauc}) é utilizado o valor de índice de refração, ficando $(\alpha n \hbar\omega)^{1/2}$ vs $\hbar\omega$.

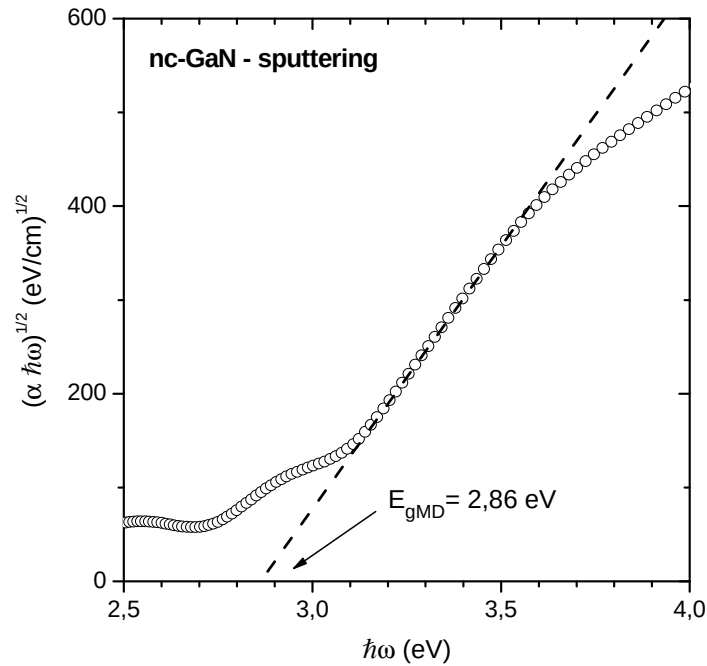


Figura 10: Determinação do *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) para o mesmo filme nanocristalino de GaN preparado por *sputtering* da Figura 8.

Parâmetro de desordem eletrônica:

Na região de energias logo abaixo do *gap* óptico de semicondutores desordenados o coeficiente de absorção cresce praticamente de forma exponencial com a energia, como previsto pela Equação 2 [Seção 2.1]. Esta região, também conhecida como região de Urbach [3.14], está relacionada a transições eletrônicas entre as perturbações das bandas de valência e condução, causadas por anomalias na condição de cristal perfeito.

Para determinar o parâmetro de desordem eletrônica, também conhecido como Energia de Urbach (E_0), calcula-se o coeficiente linear da variação de $\ln(\alpha(\hbar\omega))$ na região onde a dependência de $\alpha(\hbar\omega)$ é exponencial com a energia:

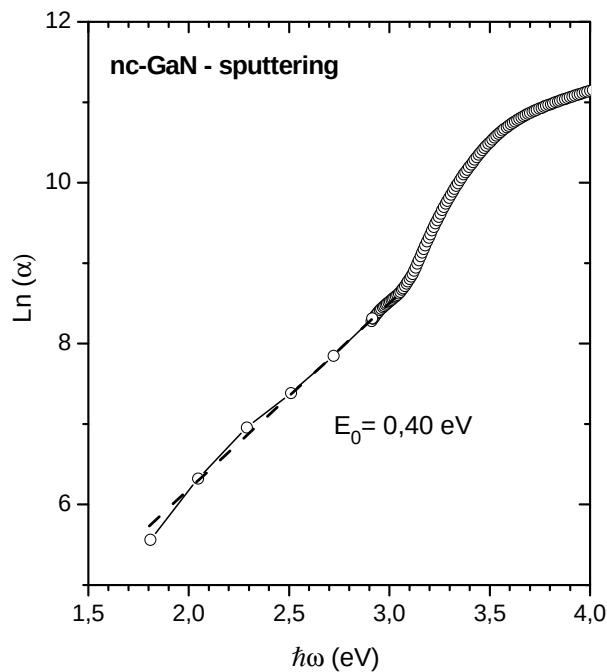


Figura 11: Determinação da Energia de Urbach do filme nanocristalino de GaN preparado por *sputtering* cuja borda de absorção está exibida na Figura 8.

Referências - Capítulo 3

- 3.1 GUO, Q.X. et al. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 1079, 2002.
- 3.2 GUO, Q.X. et al. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1290, 2004.
- 3.3 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995. cap. 9, p. 453-555.
- 3.4 CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**, New York: John Wiley & Sons, 1980. cap. 6, p. 177-284.
- 3.5 BERG, S. et al. Modeling of the Reactive Sputtering Process In: GLOCKER D.A. et al. (Ed.), **Handbook of Thin Film Process Technology**, v. 1. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1998. p. A5.3.
- 3.6 CULLITY B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 2, p. 31-85.
- 3.7 CULLITY B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 3, p. 89-122.
- 3.8 CULLITY B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 5, p. 167-183.
- 3.9 CISNEROS, J.I. **Ondas eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. cap.7, p. 199-250.
- 3.10 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1998.
- 3.11 PANKOVE, J.I. **Optical Processes in Semiconductors**. New York: Dover Publications Inc., 1981.
- 3.12 MOTT, N.F.; DAVIS, E.A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 3.13 TAUC, J.; ABELES, F. **Optical Properties of Solids**, Amsterdam: North-Holand Pub., 1972, Cap. 5, p. 277-313.
- 3.14 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A - Review Articles**, v. 8, p. 9, 1971.
- 3.15 WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO, M. **Physical Review B**, v. 3, p. 1338, 1971.

4. Procedimentos Experimentais

4.1. Preparação das Amostras

Nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ foram produzidos utilizando a técnica de *RF-magnetron sputtering* reativo. Nosso sistema de *sputtering* foi projetado e construído em nosso laboratório com auxílio da Fapesp (Proc. 97/06278-6). O sistema (Figura 12a) utiliza porta-alvo, sistema de bombas, controle eletrônico de pressão e fluxo de gases, gerador de RF, e casador de impedância comerciais. A câmara foi construída em aço inox, com vedação do tipo *conflat*, o qual permite atingir pressões residuais da ordem de 1×10^{-8} Torr.

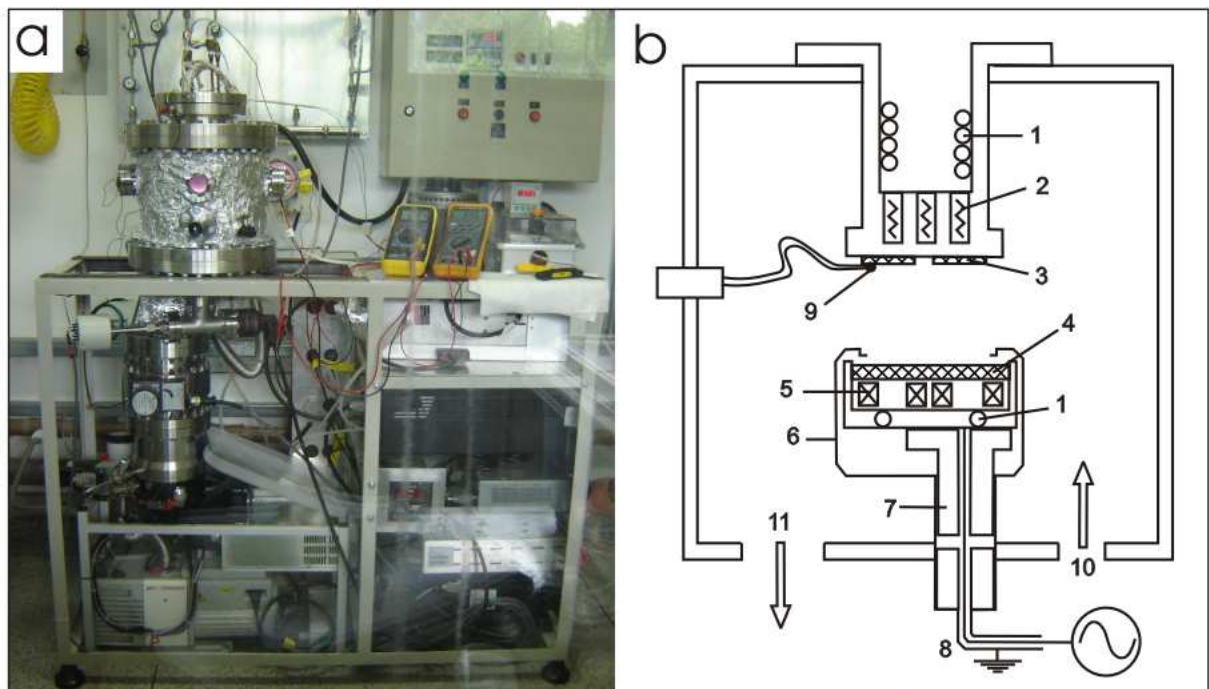


Figura 12: (a) Foto do sistema de *sputtering* utilizado nas deposições; (b) Desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1-circuito de água gelada; 2-resistências de aquecimento; 3-substratos; 4-alvo; 5-ímãs permanentes; 6-shield; 7-isolante elétrico; 8-cabo de RF; 9-termopar; 10-admissão de gases; 11-sistema de vácuo.

Especialmente projetada para a técnica, a câmara possui diâmetro de 350 mm e abriga porta-alvo de 100 mm de diâmetro. A geometria é planar: alvo e substratos têm suas superfícies horizontais paralelas; e a simetria do sistema é cilíndrica (Figura 12b). A distância entre a superfície do alvo e a do porta-substratos é de 50 mm. O sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total na câmara, e potência de rádio frequência.

Os parâmetros de deposição que foram mantidos constantes nesta série de deposições dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (Tabela 1) foram baseados nas condições otimizadas para a preparação de filmes de GaN e GaN:H obtidas em estudo anterior [4.1]. Neste estudo prévio, constatamos que as melhores propriedades estruturais e ópticas dos filmes de GaN são obtidas quando utilizamos somente N_2 como atmosfera e a temperatura de substrato mais alta permitidas pelo sistema. Alguns detalhes deste estudo prévio do GaN preparado por *sputtering* estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *RF-magnetron sputtering* reativo.

Parâmetros:	Valores:
Tempo de Deposição	90 min
Potência RF	75 W
Tensão de Auto Bias	~200 V
Fluxo de Gás (N_2)	20 sccm
Pressão de Deposição (N_2)	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Temperatura de Substrato ($\alpha\text{-SiO}_2$)	170 °C
Pressão Residual ($T_S=170^\circ\text{C}$)	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr
Fração Mn/Ga de Área do Alvo	0 - 10 %

Para as amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ do presente trabalho, utilizamos atmosfera de deposição composta somente por N_2 . Portanto, as espécies ionizadas de N no plasma participam simultaneamente do bombardeamento do alvo e da

reação para a formação do filme sobre o substrato (plasma reativo). Neste processo também ocorre uma contaminação, onde as espécies de N reagem com a superfície metálica do alvo formando uma camada de composto sobre este. Durante o processo esta camada sofre bombardeamento e fornece átomos e moléculas para a formação do filme. O processo de *sputtering* desta camada pode ser significativamente diferente daquela que ocorre no alvo metálico.

Os substratos utilizados foram: sílica fundida (α -SiO₂), quartzo (SQ1), silício cristalino (c-Si) orientado (100), arseneto de gálio cristalino (c-GaAs) orientado (100), e aço inox. Os substratos utilizados foram previamente limpos por uma rotina especial de limpeza que utiliza banhos em detergente e água deionizada, acetona fervente, e ultra-som em álcool isopropílico.

Durante as deposições, a temperatura de substrato (T_S) foi de 170°C. Essa temperatura foi medida através da colocação de um termopar diretamente na superfície de deposição de um substrato de α -SiO₂ durante deposições prévias de teste com as mesmas condições de deposição utilizadas para a preparação da série de filmes deste trabalho. Para atingir tal temperatura de substrato, a parte externa do porta-substratos foi mantida a 360°C, temperatura limite de nosso sistema.

Para preparar os filmes de Ga_{1-x}Mn_xN utilizamos um alvo de Gálio (Ga) metálico (99,99999% de pureza) e a técnica de co-*sputtering*, através da colocação de pequenos pedaços de Manganês (Mn) metálico (99,9% de pureza) sobre o alvo de Ga durante as deposições. Os pedaços de Mn, conforme mostra a Figura 13, foram colocados de forma simétrica sobre o alvo de Ga, formando um círculo com metade do raio do alvo, sobre a trilha de maior taxa de *sputtering* do alvo (região clara da Figura 13), a qual é criada pela forte componente horizontal do campo magnético do sistema *magnetron* nesta região (parte inferior da Figura 13).

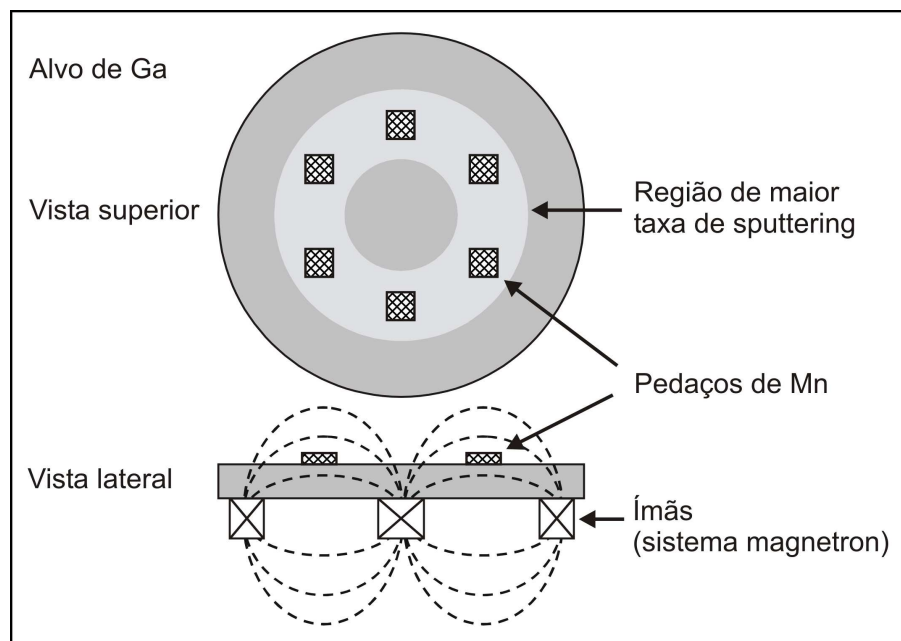


Figura 13: Ilustração da disposição dos pedaços de Mn na região de maior taxa de *sputtering* do alvo de Ga.

Utilizando diferentes áreas totais de Mn sobre o alvo de Ga conseguimos diferentes conteúdos de Mn (ou diferentes valores de x) nos filmes produzidos. O porta-alvo foi resfriado durante todas as deposições por um fluxo de água gelada ($\sim 15^{\circ}\text{C}$), porém o alvo de Ga permaneceu líquido durante todas as deposições devido ao seu aquecimento pela irradiação do porta-substrato (com temperatura próxima a 360°C) e pelo processo de *sputtering*. Apesar do Ga do alvo estar na fase líquida e do fato de que o Mn apresenta maior densidade que o Ga, os pedaços de Mn se mantiveram na superfície do alvo devido à alta tensão superficial do Ga metálico.

Para eliminação de água e outras impurezas das paredes do sistema, a câmara de deposição foi evacuada e aquecida a $\sim 120^{\circ}\text{C}$ por mais de 24 horas antes de cada deposição. Durante esta evacuação a temperatura do porta-substratos era aumentada aos poucos até chegar externamente a 360°C algumas horas antes da deposição. Neste ponto o aquecimento da câmara (salvo o aquecimento do porta-substratos) era desligado. A pressão residual logo antes de cada deposição (medida

com temperatura da câmara próxima à ambiente e temperatura externa do porta-substratos de 360°C) foi de $\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr. Este valor é relativamente alto quando comparado às melhores pressões residuais ($\sim 1 \times 10^{-8}$ Torr) obtidas quando o sistema se encontra à temperatura ambiente, e se deve essencialmente ao efeito de degasagem do sistema produzida pela temperatura do porta-substratos.

4.2. Caracterização das Amostras

A caracterização estrutural dos filmes foi baseada em medidas de difração de raios-X (XRD) e medidas de composição por espectroscopia de raios-X produzidos por dispersão de feixe eletrônico (EDX). A caracterização óptica básica de nossas amostras se baseia em medidas de transmitância no espectro do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) à temperatura ambiente sobre os filmes depositados sobre sílica fundida (α -SiO₂). A partir destas medidas pudemos obter, através de rotinas de cálculos, a espessura, o índice de refração, e a borda de absorção, da qual podemos obter o valor do *gap* óptico e do parâmetro de desordem eletrônica dos filmes.

4.2.1 Medidas de EDX

As medidas de EDX (espectroscopia de raios-X produzidos por dispersão de feixe eletrônico) foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 do Laboratório de Caracterização de Materiais e Dispositivos do Instituto de Física da USP de São Carlos com filmes depositados sobre aço inox.

Através dessas medidas determinamos a relação entre as concentrações de Ga e Mn nas amostras de Ga_{1-x}Mn_xN (valor de *x*) e analisamos, através de medidas em diferentes pontos de cada amostra, a uniformidade da incorporação de

Mn e a possível formação de clusters tanto de Ga quanto de Mn. Não foi possível determinar a relação entre o conteúdo de Ga e Mn e o conteúdo de N por motivo de limitação do equipamento: a energia das emissões do N está abaixo do limite mínimo do equipamento.

4.2.2 Medidas de Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X (XRD) foram realizadas no Difratorômetro Rigaku (Ultima 2000+) do Projeto Multi-usuários da Faculdade de Ciências da Unesp Bauru.

Em nossas amostras, que são filmes relativamente finos em relação à profundidade de penetração dos raios-X, é interessante realizar medidas de incidência quase rasante para melhor aproveitamento do feixe para minimizar efeitos indesejáveis das diferentes espessuras [Seção 3.2]. Utilizamos incidência rasante fixa a 3° em relação à superfície do filme, e intervalo de detecção máximo com 2θ entre 28° e 80° . O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (Cu K_α).

Para as medidas rápidas (utilizadas para comparação entre os difratogramas dos diferentes filmes) utilizamos intervalo de pontos de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. As medidas detalhadas (utilizadas para maior precisão da posição dos picos mais intensos) foram realizadas com passo de $0,01^\circ$ e velocidade de $0,1^\circ/\text{min}$. Também foram realizadas medidas de alto tempo de integração (2 min/ponto) utilizando passo de $0,1^\circ$ e velocidade de $0,05^\circ/\text{min}$ para uma melhor análise de picos de menor intensidade.

Também foram realizadas medidas no método Bragg Bretano [Seção 3.2] com variação de 2θ entre 20° e 100° com passo de $0,02^\circ$, e velocidade de $1^\circ/\text{min}$ para análise preliminar de Rietveld [4.2]. Utilizamos também estes difratogramas

para a obtenção da altura a meia altura (FWHM) dos picos de difração referentes aos planos (0002).

Nossas medidas de difração de raios-X (tanto a de incidência rasante quanto a pelo método de Bragg Bretano) foram realizadas de forma que a normal à superfície dos filmes pertencesse ao mesmo plano formado pelos feixes incidente e difratado (Figura 5).

Através da comparação de nossos difratogramas com os padrões da literatura determinamos a estrutura e a textura dos filmes. O tamanho médio dos cristalitos foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Equação 5) [Seção 3.2], que relaciona a largura à meia altura do pico de difração (FWHM) com o tamanho médio dos grãos cristalinos. Ressaltamos que o valor do tamanho médio dos cristalitos obtido pela fórmula de Scherrer [4.3] é apenas uma estimativa, pois assume que o alargamento do pico de difração é devido unicamente à dimensão dos cristais, desconsiderando possíveis distorções na rede.

Os parâmetros de rede (a e c) de nossos filmes foram calculados utilizando em conjunto a Equação 3 e a Equação 4 [Seção 3.2]. Para uma maior confiabilidade dos resultados obtidos utilizamos diferentes conjuntos de picos de difração para o cálculo de cada parâmetro (c_1 , c_2 , a_1 , a_2). O parâmetro c_1 foi calculado utilizando somente a posição do pico (0002). O parâmetro a_1 foi calculado utilizando os valores de c_1 e a posição do pico (10 $\bar{1}$ 3). Os parâmetros c_2 e a_2 foram obtidos simultaneamente através das posições dos picos (10 $\bar{1}$ 1) e (10 $\bar{1}$ 3).

4.2.3 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

As medidas de transmitância foram realizadas em nossos filmes depositados sobre substratos de sílica fundida (α -SiO₂) utilizando o

espectrofotômetro Varian Cary I do Laboratório de Produção e Caracterização de Filmes Dielétricos da Faculdade de Ciências da Unesp de Bauru.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando espectro do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (λ entre 190 e 900 nm) com passo de 1 nm e velocidade de 1 nm/s. O porta-amostra foi configurado de forma que o feixe incidisse normalmente à superfície do filme em uma região de formato retangular de aproximadamente 4 x 8 mm. O espectro bruto do filme era então corrigido a partir do espectro do porta-amostra vazio (*baseline*).

A partir destas medidas obtemos informações sobre os altos ($10^4 \leq \alpha \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$), médios ($10^3 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e baixos ($10^2 \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$) valores do coeficiente de absorção (α), além dos valores da espessura e índice de refração dos filmes. O cálculo do índice de refração (n_0), espessura (h) e dos baixos valores de coeficiente de extinção (k_e) foi realizado utilizando os pontos de máximos e mínimos dos espectros de transmitância de cada filme e uma rotina computacional desenvolvida por nós baseada no modelo de Cisneros [4.4,4.5] e de Wemple e DiDomenico [4.6] como detalhado na Seção 3.3.1.

O coeficiente de absorção na região de média e alta absorção (para $\lambda < 500 \text{ nm}$) também foi determinado diretamente dos espectros de transmitância dos filmes. Os baixos valores de coeficiente de absorção (para $\lambda > 500 \text{ nm}$) foram calculados a partir dos valores do coeficiente de extinção calculados para os máximos e mínimos de interferência na rotina de cálculo de n_0 e h [Seção 3.3.2].

Para calcular a espessura e o índice de refração do filme com maior conteúdo de Mn ($x = 0,18$) foi necessário realizar medida de transmitância na faixa de comprimento de onda entre 400 e 3300 nm utilizando o equipamento Cary 600 do Laboratório Multi-Usuários do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Isto

porque, como será apresentado no capítulo seguinte, o espectro de transmitância deste filme com λ entre 190 e 900 nm (realizado no Cary I) não apresentou franjas de interferência com nitidez suficiente para a determinação de sua espessura e de seu índice de refração.

Como nosso material apresentou alto grau de cristalização, adotamos como definição de *gap* óptico de nossos filmes o valor de E_{04} , ou seja, a energia em que a absorção óptica atinge 10^4 cm^{-1} [Seção 3.3.2]. Utilizamos também para algumas análises o *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) [4.7], o qual é geralmente utilizado para semicondutores amorfos e desordenados, para estudarmos a desordem devido a incorporação de Mn. Nos capítulos seguintes mostraremos que existe uma correlação interessante entre o *gap* de Mott e Davis e a Energia de Urbach (E_0) [4.8] na série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*.

Referências - Capítulo 4

- 4.1 LEITE, D.M.G.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, L.F.; DIAS DA SILVA, J.H. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3, p. 978, 2006.
- 4.2 A ANÁLISE de Rietveld dos difratogramas de raios-X foi realizada através de colaboração com o Dr. Alberto Adriano Carvalho da Unesp de Botucatu.
- 4.3 CULLITY B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 5, p. 167-183.
- 4.4 CISNEROS, J.I. **Ondas eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. cap.7, p. 199-250.
- 4.5 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1998.
- 4.6 WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO, M. **Physical Review B**, v. 3, p. 1338, 1971.
- 4.7 MOTT, N.F.; DAVIS, E.A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 4.8 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A - Review Articles**, v. 8, p. 9, 1971.

5. Resultados

5.1. Propriedades Estruturais

Os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *RF-magnetron sputtering* reativo apresentaram boas propriedades mecânicas: boa aderência ao substrato e poucos defeitos macroscópicos. As espessuras dos filmes ficaram em torno de 700 nm (Tabela 2). Estes valores foram calculados utilizando as franjas de interferência do espectro de transmitância de cada filme conforme descrito na Seção 3.3.1 e Seção 4.2.3. Através dos valores de espessura e tempo de deposição (90 min) calculamos a taxa de deposição dos filmes, para os quais foram obtidos valores próximos a 1,3 Å/s (Tabela 2).

Tabela 2: Porcentagem geométrica de área ocupada pelos pedaços de Mn sobre o alvo de Ga, valores medidos por EDX do conteúdo (x) de Mn incorporado nos filmes, espessura e taxa de deposição dos filmes.

Fração Mn/Ga da Área do Alvo (%)	x	Espessura (nm)	Taxa de Deposição (Å/s)
	(±10%)		
0,0	0,00	680 ±15	1,25 ±0,03
0,6	0,02	700 ±15	1,29 ±0,03
1,5	0,05	720 ±15	1,33 ±0,03
3,0	0,07	660 ±20	1,23 ±0,04
5,0	0,08	650 ±30	1,21 ±0,05
10,0	0,18	680 ±80	1,25 ±0,15

O conteúdo de Mn nos filmes (x) foi determinado por EDX [Seção 4.2.1] e os valores estão apresentados na Tabela 2. Obtemos valores de x entre 0,02 e 0,18 além do filme sem Mn (x = 0,00). Além disso, através de medidas de EDX em diferentes pontos de cada filme, observou-se uma boa homogeneidade da incorporação de Mn e a ausência de segregação de Mn nos filmes.

A Figura 14 apresenta a variação do conteúdo de Mn para as diferentes frações de área de Mn no alvo. Observa-se que o conteúdo de Mn nos filmes (x) apresenta um aumento monotônico com o aumento da área de Mn no alvo, como esperado. Os valores obtidos de x ficaram próximos ao dobro do valor da fração de área de Mn sobre o alvo de Ga (representado pela reta tracejada 1:2 na Figura 14). Estes resultados mostram que é possível produzir filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com diferentes conteúdos de Mn utilizando a técnica de *co-sputtering* e que a proporção de Mn nos filmes é facilmente dosado variando a fração de área de Mn sobre o alvo de Ga.

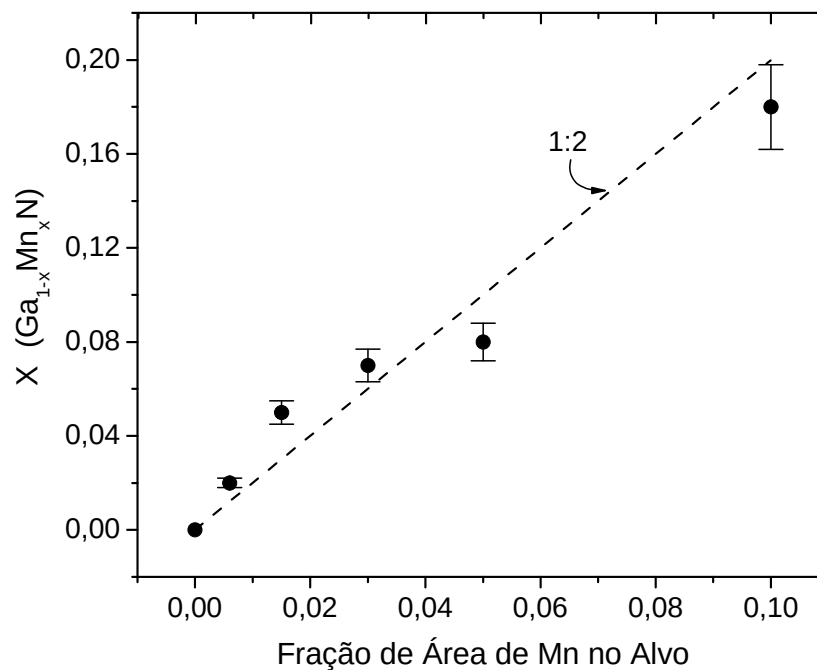


Figura 14: Conteúdo de Mn (x) incorporado nos filmes em função da fração de área de Mn no alvo utilizada nas deposições.

A Figura 15a apresenta os difratogramas de raios-X realizados pelo método de ângulo rasante [Seção 3.2] em todos os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados por *sputtering* sobre substratos de $\alpha\text{-SiO}_2$ conforme descrito na Seção 4.2.2. A Figura 15b mostra em detalhe o pico de difração de maior intensidade (referente aos

planos (0002)) observado em nossos filmes. A Figura 15c mostra em maior detalhe os picos secundários de quatro de nossas amostras. O método de incidência rasante nos conferiu melhor qualidade nos difratogramas: menor background e menor influência dos substratos. Este método também permitiu a observação mais clara dos picos secundários (Figura 15c), necessários para a determinação do parâmetro de rede a . Já o método Bragg Bretano [Seção 3.2] não permitiu a visualização clara dos picos secundários, porém conferiu melhor qualidade (menor valor de largura à meia altura – FWHM) do pico principal, ou seja, o pico referente aos planos (0002).

Os resultados de difração de raios-X indicam que nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ sobre $\alpha\text{-SiO}_2$ preparados por *sputtering* são policristalinos. A ausência de alargamento das bases dos picos de difração indica que a componente amorfa em nossos filmes é pequena. Todos os picos de difração observados foram atribuídos à estrutura hexagonal wurtzita do GaN ($\alpha\text{-GaN}$). Não há evidências da existência de picos referentes à formação de clusters de Mn, Ga ou fases ricas em Mn. A existência de picos específicos da fase cúbica do GaN ($\beta\text{-GaN}$), particularmente, o pico em $2\theta \sim 40^\circ$ referente a difração nos planos (200) desta fase não foi observada em nenhum difratograma de nenhuma de nossas amostras (Figura 15c). Na Figura 15b é possível observar o deslocamento do pico (0002) para menores ângulos com o aumento de x . Este deslocamento também é notado para outros picos (Figura 15c) e sugere um aumento dos parâmetros de rede a e c com o aumento de x .

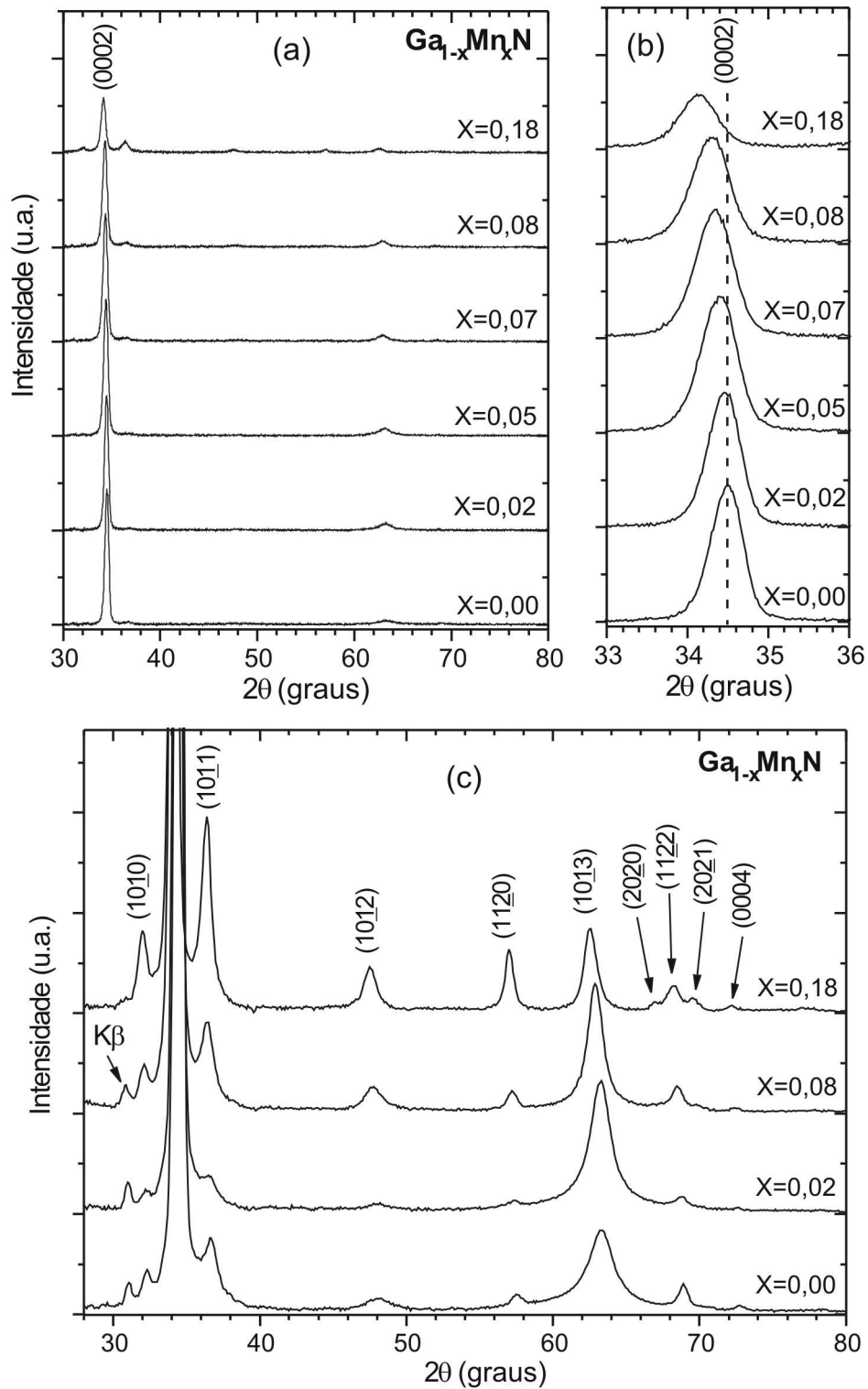


Figura 15: Difratogramas de raios-X da série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ sobre substratos de sílica fundida ($\alpha\text{-SiO}_2$) obtidos pelo método de incidência rasante: (a) Observa-se a preponderância do pico (0002) para todos os valores de x examinados; (b) Detalhe do deslocamento do pico (0002) conforme o aumento de x . (c) Detalhes dos picos secundários em quatro filmes representativos. Não há vestígios de picos referentes ao surgimento de fase secundária ou de segregação de Mn nos filmes. O pico observado em $2\theta \sim 31^\circ$ é referente a difração da radiação Cu $\text{K}\beta$ nos planos (0002) do GaN.

Os resultados da caracterização por difração de raios-X de nossos filmes apresentaram uma fraca dependência com o tipo de substrato utilizado (c-GaAs, c-Si e a-SiO₂) (não mostrado). A única influência observada foi que o filme de GaN puro ($x = 0,00$) depositado sobre substratos cristalinos (c-GaAs e c-Si) apresentou difratograma com intensidade do pico (10 $\bar{1}$ 1) um pouco maior que o do mesmo filme depositado sobre a-SiO₂ (amorfo). Esta influência não foi detectada para os filmes contendo Mn. Tendo isso em vista, utilizamos para a presente análise somente os difratogramas dos filmes depositados sobre a-SiO₂ (Figura 15), obtendo, como principal vantagem, a ausência de picos proveniente do substrato nos difratogramas de nossas amostras.

Na Figura 16 comparamos o difratograma de nosso filme de GaN puro com o padrão de intensidades de difração do pó do GaN não orientado [5.1]. De acordo com esta comparação, a preponderância do pico (0002), observada para todos os filmes (Figura 15a), sugere que estes apresentam textura de orientação na direção [0002]. Este aspecto de textura dos filmes será discutido em maior detalhe no próximo capítulo.

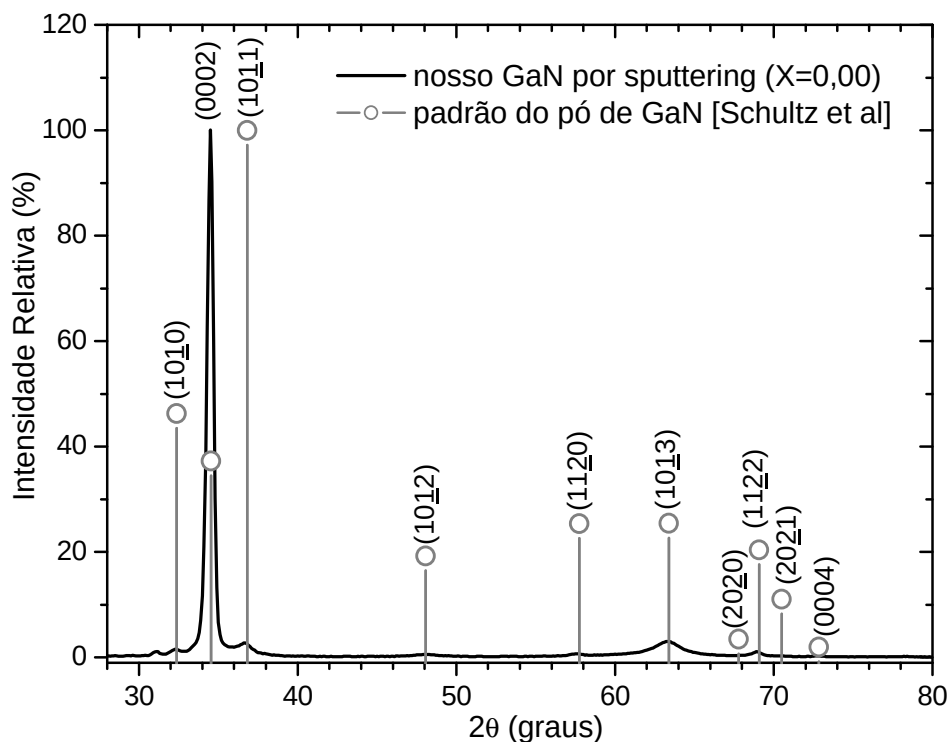


Figura 16: Difratoograma de nosso filme de GaN puro comparado com o padrão de intensidades do pó de GaN de estrutura hexagonal de Schultz et al [5.1].

A Tabela 3 apresenta os valores da largura a meia altura (FWHM) dos picos (0002) dos difratogramas obtidos pelo método de Bragg Bretano [Seção 3.2] sobre os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre $\alpha\text{-SiO}_2$ conforme descrito na Seção 4.2.2. Na Figura 17 observa-se um aumento praticamente monótono da FWHM deste pico com o aumento do conteúdo de Mn nos filmes. Através destes valores de FWHM e da fórmula de Scherrer [5.2] (Equação 5), foi estimado o tamanho médio dos cristalitos de cada filme (Tabela 3). Observa-se que o valor estimado do tamanho médio dos cristalitos ficou entre 20 e 33 nm. Porém, o tamanho médio real dos cristalitos pode diferenciar significativamente destes valores estimados pela Fórmula de Scherrer, já que esta não leva em consideração a variação dos parâmetros de rede, a textura orientacional dos filmes, e as possíveis tensões e

distorções na rede, fatos que também podem contribuir para o aumento da largura dos picos de difração [5.2].

Tabela 3: FWHM do pico de difração (0002), tamanho médio dos cristalitos, e parâmetros de rede (a e c) calculados utilizando diferentes conjuntos de picos de difração para cada filme.

X	FWHM do Pico (0002) (graus)	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)	Parâmetros de Rede* (Å)			
			a_1	c_1	a_2	c_2
	($\pm 0,005$)	($\pm 0,5$)	($\pm 0,004$)	($\pm 0,002$)	($\pm 0,008$)	($\pm 0,010$)
0,00	0,253	32,8	3,191	5,195	3,197	5,191
0,02	0,293	28,3	3,194	5,201	3,206	5,193
0,05	0,363	22,9	3,205	5,210	3,212	5,205
0,07	0,376	22,1	3,215	5,219	3,217	5,217
0,08	0,372	22,3	3,217	5,227	3,224	5,223
0,18	0,407	20,4	3,234	5,251	3,233	5,252

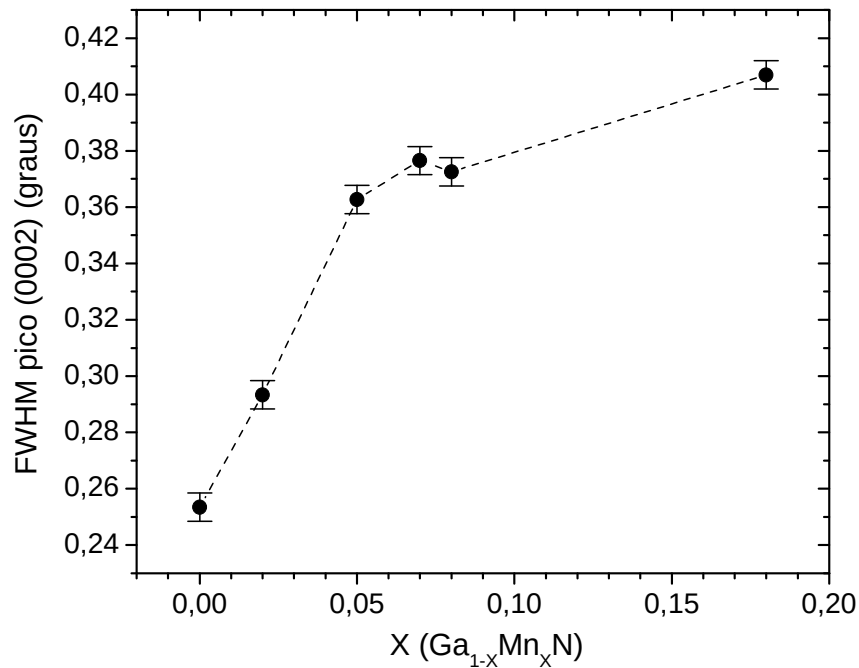


Figura 17: Variação da largura à meia altura do pico (0002) com o conteúdo de Mn nos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN.

Os parâmetros de rede (a e c) foram calculados utilizando a Equação 3 e a Equação 4 e dados (posição e índices de Miller) de diferentes conjuntos de picos dos difratogramas obtidos pelo método de incidência rasante sobre os filmes de Ga_{1-x}Mn_xN.

$x\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre a-SiO_2 conforme descrito na Seção 3.2 e Seção 4.2.2. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 18. O valor dos parâmetros de rede a e c de nosso filme de GaN puro ficou muito próximo aos valores do GaN monocristalino [5.1] (3,189 e 5,195 Å respectivamente).

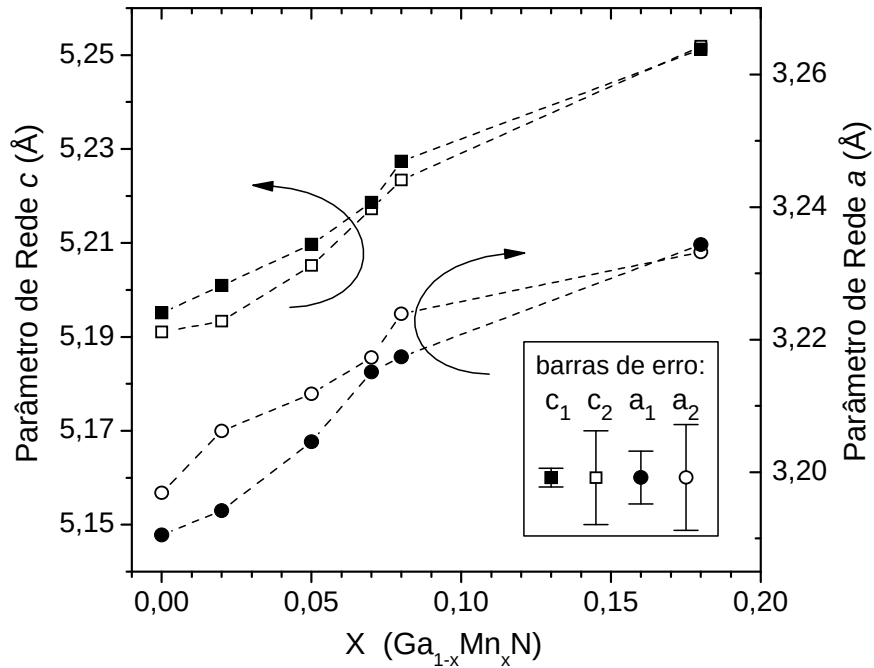


Figura 18: Parâmetros de rede (a e c) dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre a-SiO_2 : c_1 (quadrado preenchido) calculado utilizando somente a posição do pico (0002); c_2 (quadrado vazio) calculado utilizando a posição dos picos (10 $\bar{1}$ 1) e (10 $\bar{1}$ 3), a_1 (círculo preenchido) calculado utilizando os valores de c_1 e a posição do pico (10 $\bar{1}$ 3), a_2 (círculo vazio) calculado utilizando a posição dos picos (10 $\bar{1}$ 1) e (10 $\bar{1}$ 3). As barras de erro estão apresentadas no quadro.

Na Figura 18 observa-se um crescimento praticamente linear de a e c com o aumento de x . Uma boa concordância entre os parâmetros c_1 e c_2 assim como entre a_1 e a_2 também é notada. Além disso, a razão c/a é muito próxima de 1,63 para todos os valores de x . Estes fatos reforçam a hipótese de que nossos filmes são compostos de uma única fase cristalina (α -GaN) e que têm sua estrutura expandida homogeneamente em todas as direções pela incorporação de Mn. Os filmes depositados sobre substratos de c-GaAs e c-Si apresentaram praticamente os

mesmos valores de parâmetros de rede que os obtidos para os filmes correspondentes depositados sobre a-SiO₂.

5.2. Propriedades Ópticas

A Figura 19 mostra os espectros de transmitância da série de filmes de Ga_{1-x}Mn_xN preparados por *sputtering* sobre substratos de a-SiO₂. Para comprimentos de onda maiores que 450 nm, é possível observar uma boa regularidade das franjas de interferência, principalmente para as amostras mais transparentes (com menores valores de x), o que indica uma boa homogeneidade na espessura e no índice de refração de nossos filmes.

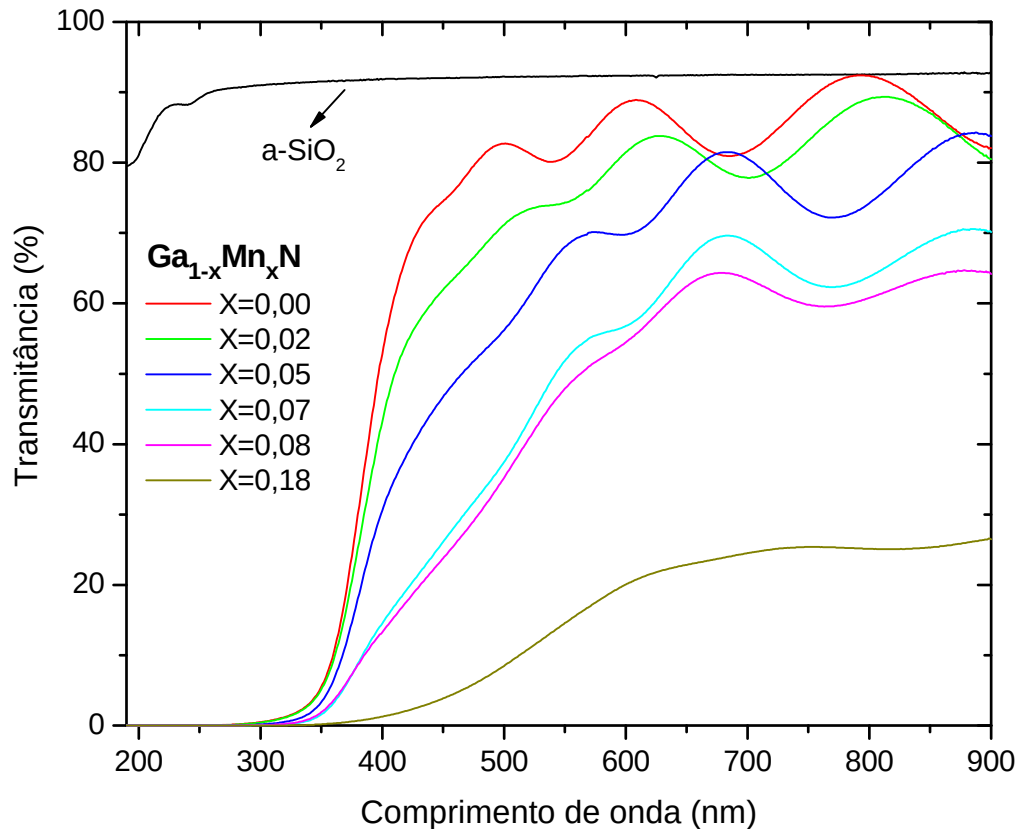


Figura 19: Espectros de transmitância dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN depositados por *sputtering* sobre a-SiO₂. O espectro do substrato de a-SiO₂ foi adicionado.

A partir dos espectros de transmitância e de uma rotina computacional baseada no método de Cisneros [5.3,5.4] calculamos a espessura (h) e o índice de refração (n) para cada máximo e mínimo de interferência dos filmes [Seção 3.3.1]. A espessura e a respectiva taxa de deposição de cada filme já foram apresentadas na Tabela 2 [Seção 5.1]. Os valores de índice de refração extrapolados para energia zero (n_0) segundo a relação de dispersão de Wemple e DiDomenico [5.5] (Equação 7) da série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ ficaram entre 1,7 e 2,3 e estão apresentados na Tabela 4. A precisão nos valores de n_0 é fortemente dependente do número e do grau de definição das franjas de interferência do espectro de transmitância (Figura 19): quanto mais finos e mais absorventes os filmes, maior a imprecisão nos valores tanto de índice de refração quanto da espessura do filme calculada.

Tabela 4: Índice de refração (n_0), *gap* óptico (E_{04}), *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) e Energia de Urbach (E_0) para cada filme da série $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

X	n_0	E_{04} (eV)	E_{gMD} (eV)	E_0 (eV)
0,00	1,73 $\pm$ 0,05	3,18 $\pm$ 0,02	2,86 $\pm$ 0,03	0,40 $\pm$ 0,03
0,02	1,72 $\pm$ 0,05	3,12 $\pm$ 0,02	2,76 $\pm$ 0,03	0,53 $\pm$ 0,03
0,05	1,81 $\pm$ 0,05	2,89 $\pm$ 0,02	2,72 $\pm$ 0,03	0,63 $\pm$ 0,06
0,07	1,97 $\pm$ 0,06	2,33 $\pm$ 0,03	2,62 $\pm$ 0,04	0,86 $\pm$ 0,08
0,08	1,98 $\pm$ 0,07	2,24 $\pm$ 0,03	2,56 $\pm$ 0,04	1,02 $\pm$ 0,08
0,18	2,30 $\pm$ 0,20	-	2,05 $\pm$ 0,15	2,16 $\pm$ 0,25

Analisando a Figura 19, pode-se observar que o espectro de transmitância do filme com $x = 0,18$ obtido na faixa entre 190 e 900 nm não apresentou franjas de interferência com nitidez suficiente para uma boa determinação de sua espessura e de seu índice de refração. Isto se deve ao fato deste filme possuir alto valor de absorção óptica nesta região espectral. Portanto, especialmente para este filme foi realizada medida de transmitância na faixa de comprimento de onda entre 400 e 3300 nm no equipamento Cary 600 (não

mostrado) [Seção 4.2.3]. A partir deste espectro foi possível determinar os valores da espessura (Tabela 2) e do índice de refração (Tabela 4) deste filme. Entretanto a imprecisão na determinação destes valores foi maior que a das outras amostras. Todos os outros parâmetros ópticos (coeficiente de absorção, *gap* óptico e Energia de Urbach) do filme em questão foram calculados utilizando o espectro de transmitância realizado no equipamento Cary I (Figura 19).

A Figura 20 mostra a variação de n_0 com o conteúdo de Mn nos filmes. Observa-se um claro aumento de n_0 com o aumento da incorporação de Mn nos filmes. Esta mudança no índice de refração, segundo o modelo de Wemple de DiDomenico [Seção 3.3.1], possivelmente está relacionada a alterações nas bandas de valência e de condução quando Mn é incorporado nos filmes.

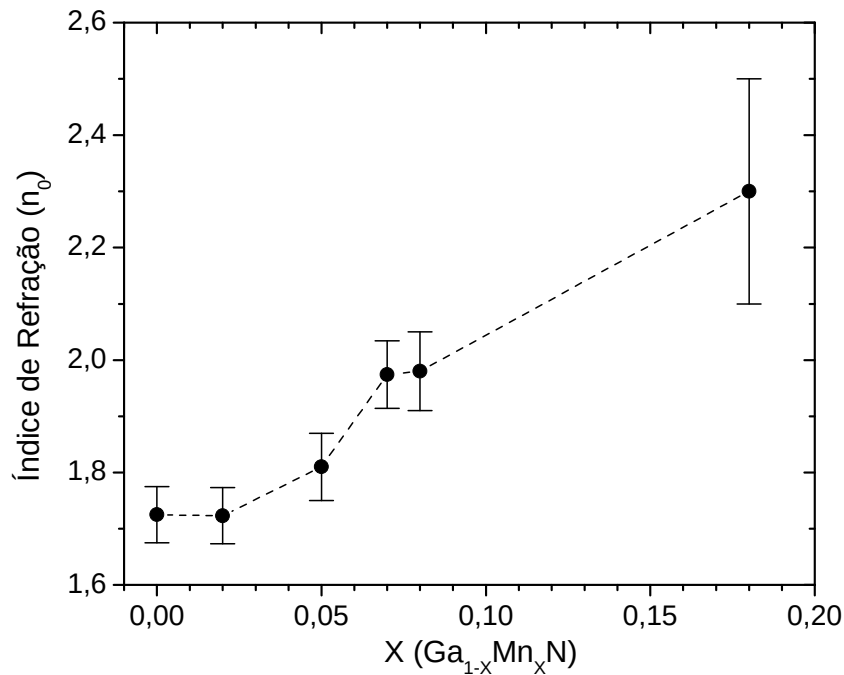


Figura 20: Índice de refração da série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre a-SiO_2 .

O coeficiente de absorção (α) de cada amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ foi calculado também a partir dos espectros de transmitância da Figura 19. A Figura 21

apresenta as bordas de absorção de nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* sobre substratos de $\alpha\text{-SiO}_2$. Observa-se claramente um aumento gradativo da absorção óptica em todo o espectro com o aumento do conteúdo de Mn nos filmes, principalmente na região de baixas energias ($\hbar\omega < 3 \text{ eV}$).

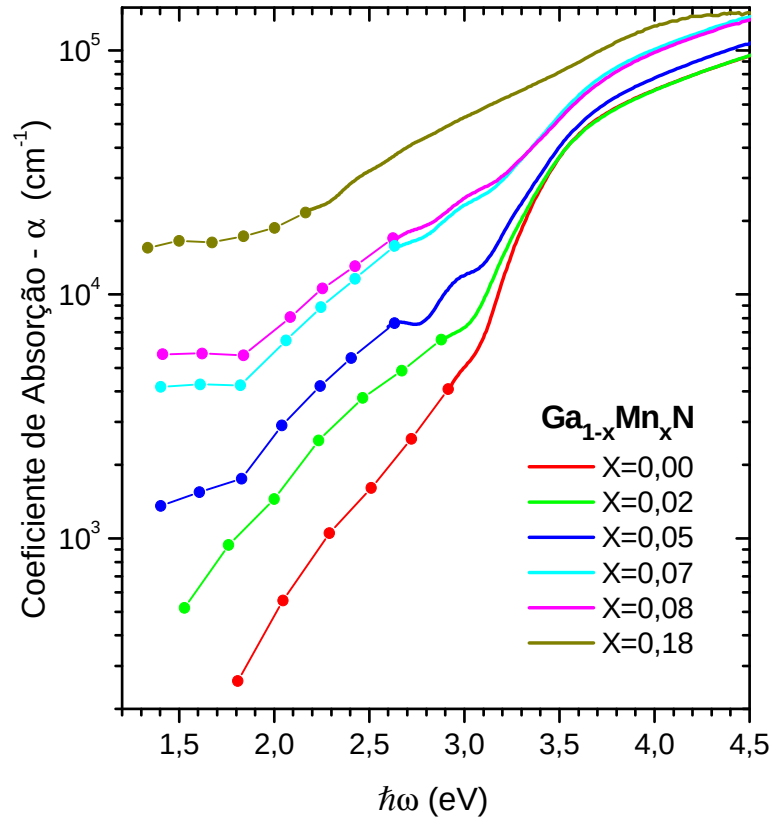


Figura 21: Bordas de absorção dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados sobre $\alpha\text{-SiO}_2$.

Para determinarmos o *gap* óptico de nossos filmes utilizamos o valor de energia no qual a absorção atinge 10^4 cm^{-1} (E_{04}). Calculamos também o *gap* de Mott e Davis (Equação 1) [5.6] para cada composição de acordo com o modelo apresentado na Seção 3.3.2. Os valores obtidos de E_{04} e E_{gMD} estão apresentados na Tabela 4. A precisão nos valores de E_{04} é essencialmente dependente da precisão nos valores calculados de n_0 e h , os quais são utilizados para o cálculo de α . A precisão de E_{gMD} , além de também depender da precisão nos valores de n_0 e h ,

também é influenciada pela dispersão dos pontos sobre as retas traçadas em cada gráfico e pelos critérios utilizados para traçar estas retas.

Não foi possível determinar o valor do *gap* óptico (E_{04}) do filme com $x = 0,18$, pois seu coeficiente de absorção é sempre maior que 10^4 cm^{-1} na faixa espectral estudada (1,4 a 6,5 eV). Entretanto, os valores do *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) e da Energia de Urbach (E_0) foram determinados para esta amostra seguindo os mesmos critérios utilizados para as demais amostras.

A variação de E_{04} e E_{gMD} com o conteúdo de Mn em nossos filmes está apresentada na Figura 22. Observamos que tanto E_{04} quanto E_{gMD} sofrem um decréscimo em seu valor devido a incorporação de Mn em nossos filmes com x entre 0,00 e 0,08, porém a amplitude de variação de E_{04} é maior (de 3,2 a 2,2 eV) do que a do E_{gMD} (de 2,9 a 2,6 eV).

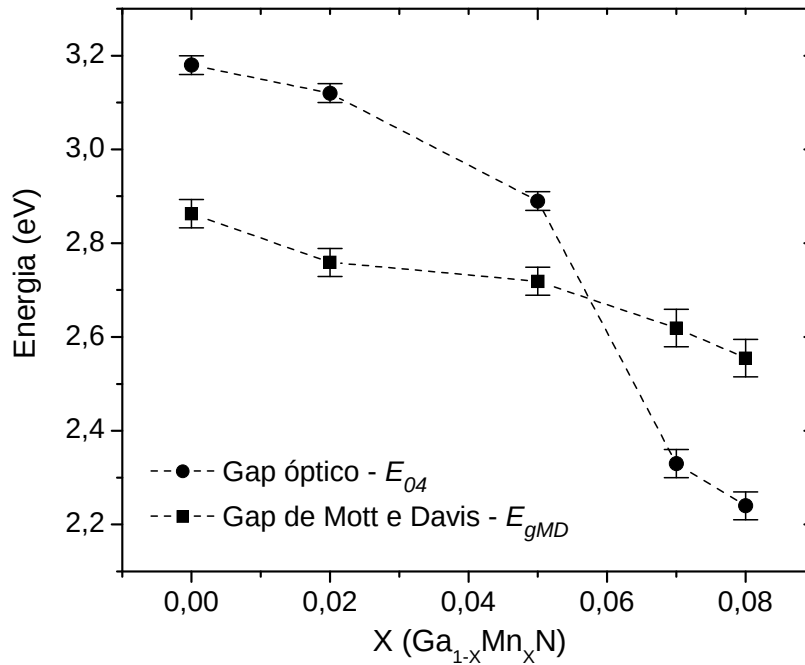


Figura 22: Gap óptico (E_{04}) e gap de Mott e Davis (E_{gMD}) dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (x entre 0,00 e 0,08) preparados por *sputtering*.

O parâmetro de desordem eletrônica de nossos filmes foi determinado como sendo a Energia de Urbach [5.7] [Seção 2.1], a qual traz informações sobre a densidade de estados na região de cauda das bandas de valência e condução. A Energia de Urbach (E_0) foi determinada conforme explicado na Seção 3.3.2 e seus valores constam na Tabela 4. A precisão obtida para os valores de E_0 , assim como o de E_{gMD} , depende essencialmente da precisão obtida para os valores calculados de h e n_0 , da dispersão dos pontos sobre as retas traçadas em cada gráfico, e dos critérios utilizados para traçar estas retas.

A variação de E_0 com o aumento da incorporação de Mn nos filmes (x entre 0,00 e 0,08) é apresentada na Figura 23. Observamos um aumento contínuo de E_0 com o incremento de Mn nos filmes.

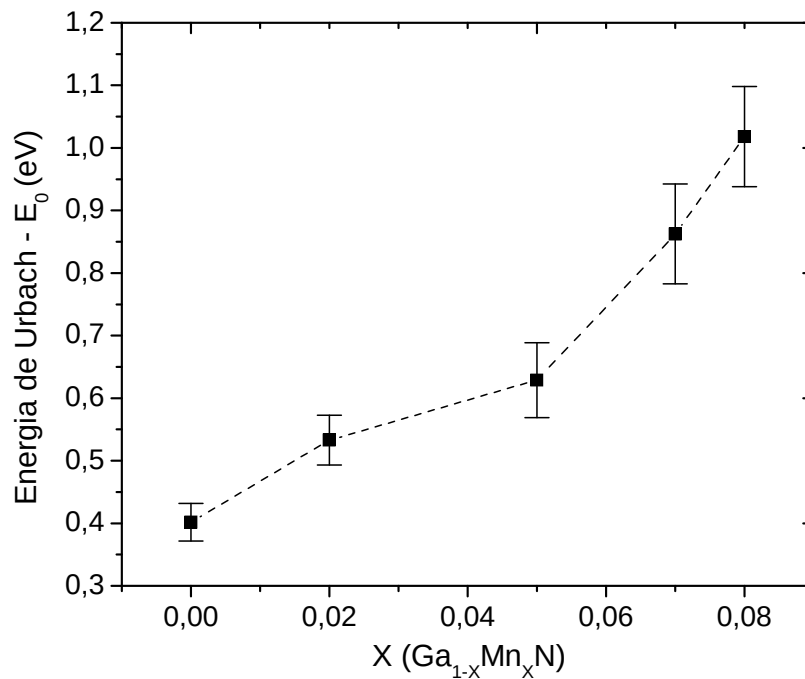


Figura 23: Variação da Energia de Urbach (E_0) com o conteúdo de Mn nos filmes (x entre 0,00 e 0,08).

Referências - Capítulo 5

- 5.1 SCHULTZ, H.; THIEMANN, K.H. **Solid State Communications**, v. 23, n. 11, p. 815, 1977.
- 5.2 CULLITY B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001. cap. 5, p. 167-183.
- 5.3 CISNEROS, J.I. **Ondas eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. cap.7, p. 199-250.
- 5.4 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**, v. 37, n. 22, p. 5262, 1998.
- 5.5 WEMPLE, S.H.; DIDOMENICO, M. **Physical Review B**, v. 3, p. 1338, 1971.
- 5.6 MOTT, N.F.; DAVIS, E.A. **Electronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 5.7 KURIK, M.V. **Physic Status Solid A - Review Articles**, v. 8, p. 9, 1971.

6. Discussão

6.1. Propriedades Estruturais

Analisaremos aqui as modificações na dinâmica de crescimento e na estrutura dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *RF-magnetron sputtering* devido à incorporação de diferentes conteúdos de Mn. A análise estrutural de nosso material é importante para avaliar o modo de incorporação do Mn nos filmes de GaN preparados por *sputtering*. É importante ressaltar que nos filmes monocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE [6.1-6.4] o surgimento do ferromagnetismo está provavelmente [6.1,6.5] associado à presença de Mn em sítios substitucionais ao Ga, porém acredita-se [6.2] que uma significativa quantidade de Mn intersticial também esteja presente.

Composição dos filmes

A incorporação efetiva de Mn em nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (valor de x) medida por EDX apresenta um crescimento contínuo com o aumento da fração de área do alvo coberto com Mn (Figura 14), porém os valores de x obtidos foram aproximadamente 2 vezes maiores que o valor da respectiva fração de área do alvo coberto com pedaços de Mn.

Esta diferença poderia ser explicada em torno da possibilidade de o Mn metálico sólido apresentar maior valor de *yield* de *sputtering* em relação ao Ga metálico líquido nas condições utilizadas. Porém não foram encontrados na literatura valores experimentais ou teóricos do *yield* de *sputtering* do Ga metálico, talvez por se tratar de um material líquido na temperatura ambiente. O que se encontra [6.6] são valores de *yield* de *sputtering* de materiais sólidos como o Mn, porém, estes

valores são correspondentes a diferentes condições de plasma (composição e energias) dos utilizados neste trabalho. Além disso, por se tratar de um *sputtering* reativo (uso de N_2 no plasma), a provável formação de um filme de GaN na superfície do alvo de Ga pode mudar consideravelmente o *yield* de *sputtering* deste, nos levando a problemas mais complexos e de difícil solução.

É mais provável que a diferença entre o valor de x e a fração de área de Mn no alvo seja devido à posição ocupada pelos pedaços de Mn no alvo. Os pedaços de Mn, como ilustrado na Figura 13 [Seção 4.1], foram colocados propositalmente na parte do alvo com maior eficiência de *sputtering*, a qual é criada pela forte componente horizontal do campo magnético do sistema *magnetron* nesta região do alvo. Por estarem na região de maior taxa de *sputtering*, a densidade de átomos ejetados dos pedaços de Mn é maior do que a média da densidade de átomos ejetados do resto do alvo de Ga, o que resulta em uma maior proporção atômica de Mn chegando ao filme em crescimento do que a proporção de área ocupada pelos cacos de Mn no alvo.

Estrutura dos filmes

Apesar de utilizarmos temperatura de substrato relativamente baixa ($T_S = 170^\circ\text{C}$) nossos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por *sputtering* apresentaram estrutura nanocristalina com alto grau de cristalinidade. Esta faixa de temperatura utilizada é relativamente baixa quando comparada com as temperaturas de substrato utilizadas por Guo et al [6.7,6.8] ($T_S \sim 700^\circ\text{C}$) para crescer filmes monocristalinos de GaN, e muito mais baixa ainda quando comparada com a temperatura de fusão do GaN ($T_{melt} \sim 1700^\circ\text{C}$).

Este nosso patamar de temperatura de substrato fornece baixo grau de mobilidade às espécies adsorvidas na superfície do filme em crescimento, o que resulta em uma pequena probabilidade destas espécies encontrarem sua posição de equilíbrio na rede e formarem uma estrutura cristalina [6.9]. Porém, os resultados da análise de Rietveld [6.10] dos difratogramas de raios-X indicam que nosso material possui alto grau de cristalinidade pela inexistência de alargamento da base dos picos. Isto indica que nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ apresentam forte tendência à formação de cristalitos, apesar da baixa mobilidade fornecida pela temperatura de substrato.

A temperatura relativamente baixa utilizada neste trabalho para preparar os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ e a própria estrutura nanocristalina destes filmes possivelmente contribuíram para a incorporação homogênea de Mn e a ausência da segregação deste elemento mesmo para altos conteúdos de Mn ($x = 0,18$).

O aumento da largura à meia altura observada quando do aumento do conteúdo de Mn nos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* (Figura 17) pode estar relacionado a um provável aumento no grau de tensão ou distorção na rede dos cristalitos proporcionado pela incorporação de Mn. Este possível aumento no grau de tensão na rede pode estar associado à expansão da rede (aumento dos parâmetros de rede (Figura 18)) e também ao efeito de desordem estrutural devido à inserção de átomos de Mn em sítios substitucionais ao Ga na rede do material. Também não descartamos a hipótese da diminuição do tamanho médio dos cristalitos (como observado na Tabela 3) quando do aumento do conteúdo de Mn nos filmes.

Textura Orientacional nos Filmes

Observamos na Figura 15a que a difração de raios-X nos planos (0002) dos cristalitos em nossos filmes é muito mais intensa do que o esperado para este pico no padrão de intensidades do pó de GaN não orientado [6.11] (Figura 16). Os planos (0002), como se observa na Figura 24, são planos cuja normal está disposta na direção do eixo cristalográfico c .

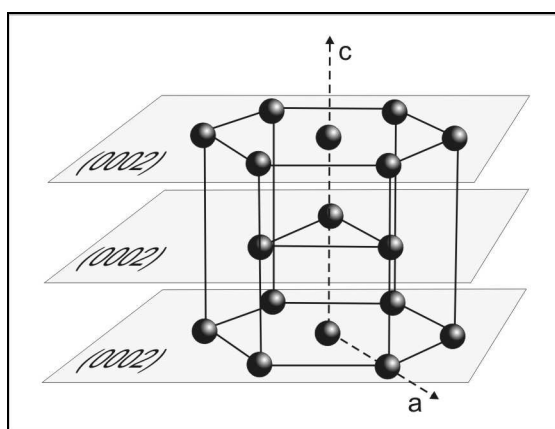


Figura 24: Ilustração dos planos (0002) e dos eixos cristalográficos a e c de uma célula hexagonal.

A observação da preponderância do pico referente aos planos (0002) em nossos experimentos de XRD, indica que há um grande número de planos desta família respeitando a Lei de Bragg [Seção 3.2]. Em contrapartida, a baixa intensidade dos picos referentes a outras famílias de planos indica que só uma pequena parcela destes planos respeita a Lei de Bragg. Dada a disposição do filme com relação aos feixes incidente e difratado durante as medidas [Seção 4.2.2], o grande número de planos (0002) respeitando a Lei de Bragg indica que estes estão preferencialmente dispostos paralelamente à superfície do filme. Isto significa que os cristalitos em nossos filmes estão orientados com o eixo cristalográfico c perpendicular à superfície do substrato (Figura 25), ou seja, que nossos filmes de

$\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ possuem uma textura de orientação na direção do eixo c (correspondente à direção $[0002]$).

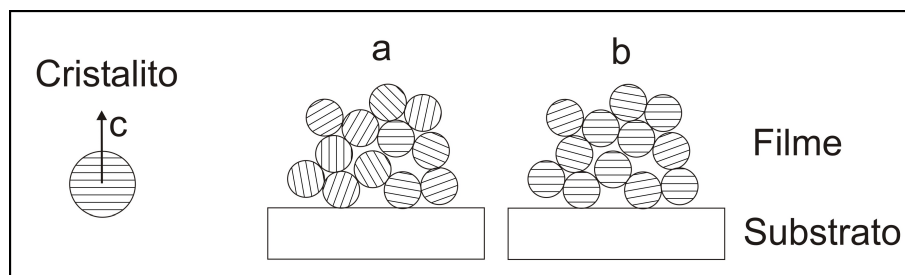


Figura 25: Ilustração da disposição dos cristalitos nos filmes de forma totalmente desorientada (a), e de forma orientada preferencialmente com o eixo c perpendicular a superfície do substrato (b).

A textura de filmes policristalinos pode ser influenciada por diferentes condições existentes no crescimento dos filmes, e uma destas condições é o tipo e orientação do substrato utilizado. Observamos, porém, que todos os nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* sobre diferentes tipos de substratos ($\alpha\text{-SiO}_2$, $c\text{-GaAs}$ (100), e $c\text{-Si}$ (100)) apresentaram textura similar na direção $[0002]$.

Uma das razões possíveis para os filmes terem apresentado esta textura específica pode estar relacionada com a energia de superfície dos diferentes planos cristalinos. É sabido [6.9] que os planos (0002) são os que apresentam maior fator de empacotamento, e que a exposição destes planos na superfície de crescimento de uma rede HCP (hexagonal compacta) confere menor densidade de ligações insatisfeitas nesta superfície (*dangling bonds*) do que qualquer outro plano desta rede. Isto significa que os planos (0002) apresentam menor energia de superfície do que as outras famílias de planos desta estrutura [6.9]. Esta menor energia da superfície dos planos (0002) pode ser a causa de os filmes apresentarem textura na direção $[0002]$, e também pode explicar a independência desta textura para diferentes tipos de substrato utilizados. Esta textura na direção $[0002]$ também é

relatada na literatura por outros autores para filmes puros de GaN produzidos por *sputtering* reativo sobre diferentes substratos [6.7,6.8,6.12,6.13].

A variação do grau de textura na direção [0002] dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ conforme a variação de x foi analisada através da variação das intensidades dos picos de difração referentes aos planos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) das diferentes amostras. Maiores intensidades dos picos (0002) e menores intensidades dos picos (10 $\bar{1}$ 1) indicam maior grau de textura na direção [0002]. Na Figura 26 observa-se que as intensidades dos picos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) permanecem praticamente constantes com a variação de x entre 0,00 e 0,05. Porém, para $x > 0,05$, observa-se uma diminuição da intensidade do pico (0002) e um aumento da intensidade do pico (10 $\bar{1}$ 1), o que pode indicar que o aumento do conteúdo de Mn (para $x > 0,05$) acarreta uma diminuição no grau de textura dos filmes.

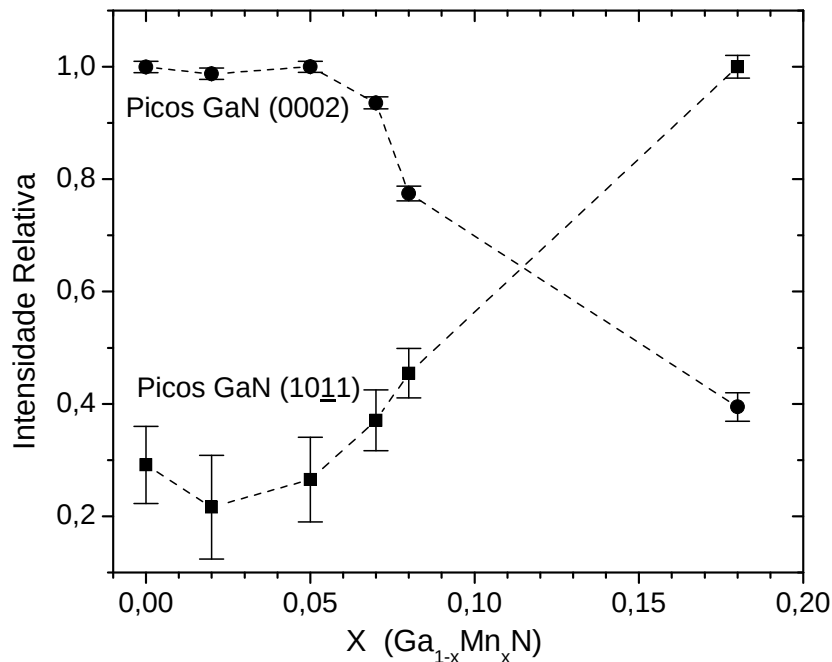


Figura 26: Intensidades dos picos de XRD dos planos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1) para os diferentes conteúdos de Mn nos filmes.

A incorporação de Mn provavelmente altera o grau de tensões e distorções na rede destes cristalitos (indicado pelo aumento da FWHM dos picos (0002)), o que pode alterar a energia de superfície dos diferentes planos cristalográficos dos cristalitos em crescimento. A desordem química introduzida pela incorporação de Mn nos filmes também pode contribuir alterar a configuração de energia dos planos cristalinos. Assim, de acordo com nossos resultados, uma pequena quantidade de Mn ($x < 0,05$) pode não estar alterando significativamente a energia de superfície dos planos cristalinos. Já para $x > 0,05$ o aumento do conteúdo de Mn nos filmes pode estar aumentando a energia de superfície dos planos (0002), e/ou diminuindo a energia de superfície dos outros planos cristalinos, o que pode acarretar uma diminuição no grau de textura dos filmes na direção [0002].

Parâmetros de rede

Uma constatação importante na análise estrutural dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* foi a observação do crescimento praticamente linear dos parâmetros de rede (a e c) com o aumento da incorporação de Mn nestes filmes (Figura 18), como esperado pela Lei de Vegard [6.14].

Este aumento simultâneo dos parâmetros a e c indica um aumento praticamente isotrópico do volume da cela unitária do GaN devido à inserção de átomos de Mn em sua estrutura. Uma análise mais refinada dos difratogramas de raios-X de nossos filmes pelo método Rietveld [6.10] indica que o aumento dos parâmetros de rede dos cristalitos é compatível com a substituição do Ga por átomos de Mn na rede do GaN, fato intimamente ligado com o surgimento do ferromagnetismo neste material [6.1,6.5]. Além disso, medidas preliminares de EXAFS [6.15] nas bordas K do Mn e do Ga em nossos filmes testes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$

preparados por *sputtering* também indicam a presença de Mn em sítios substitucionais ao Ga.

É importante salientar que o aumento do parâmetro c com x também foi observado por Pearton et al [6.2] em filmes monocristalinos com propriedades ferromagnéticas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE. As medidas correspondentes de EXAFS confirmam a presença preferencial de Mn em sítios substitucionais ao Ga [6.2]. Desta maneira, os resultados estruturais obtidos para os filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* apresentam semelhanças importantes em relação aos filmes monocristalinos com propriedades ferromagnéticas.

6.2. Propriedades Ópticas

A análise das propriedades ópticas é importante para entendermos algumas modificações que a incorporação de Mn acarreta na estrutura eletrônica dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*. Através das bordas de absorção dos filmes podemos analisar as alterações na densidade de estados nas proximidades das bandas de valência e condução e o surgimento de estados de defeito no interior do *gap* de acordo com a incorporação de diferentes conteúdos de Mn.

Bordas de absorção

Na Figura 21 observamos que o aumento do conteúdo de Mn ocasiona um aumento global da absorção óptica em nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering*. O aumento da absorção é mais evidente na região de energias abaixo da energia do *gap* óptico destas amostras, o que provavelmente indica um aumento da densidade de estados nas proximidades das bandas de valência e de

condução (estados de cauda) assim como o surgimento de estados de defeitos no interior do *gap*. Para o filme com maior quantidade de Mn ($x = 0,18$) a forte absorção óptica em todo o espectro de energia analisado (Figura 21), principalmente em energias mais baixas ($\hbar\omega < 3$ eV), é um indicativo que este filme apresenta uma quantidade significativa de portadores livres, o que remeteria a uma absorção óptica típica de um material metálico.

Na Figura 27 fazemos uma comparação entre as bordas de absorção de filmes representativos de nossa série de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* e bordas de absorção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ monocristalinos preparados por MBE [6.3,6.16]. Observa-se que há semelhanças e diferenças importantes entre as bordas de absorção dos filmes preparados por *sputtering* e a dos filmes preparados por MBE.

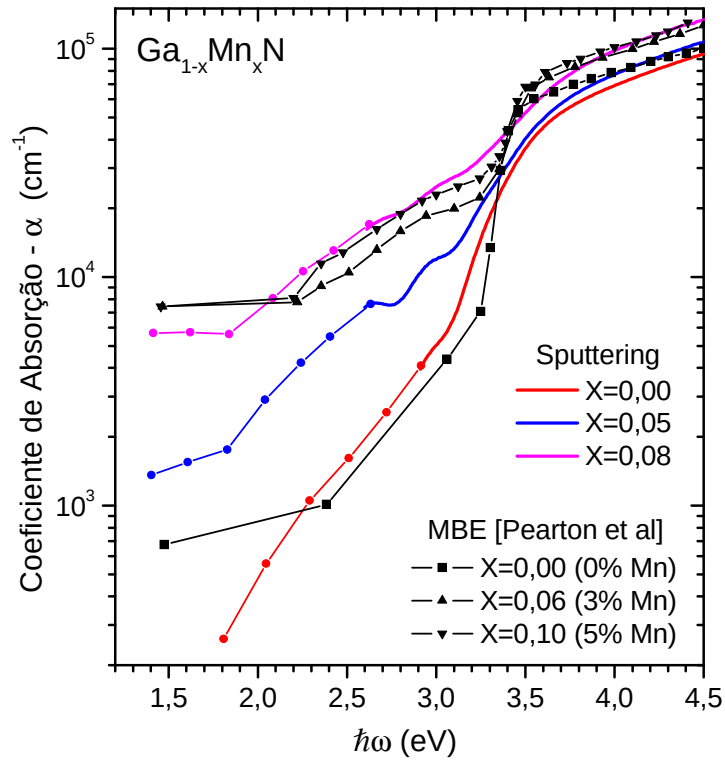


Figura 27: Comparação entre as bordas de absorção de nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* (colorido) e as de filmes monocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE por Pearton et al [6.16] (preto).

Ao compararmos a borda de absorção óptica dos filmes de GaN puro ($x = 0,00$), observamos que o filme de GaN preparado por MBE apresenta um aumento mais abrupto da absorção óptica na região do *gap*, entre 3,1 e 3,5 eV aproximadamente. Isto é o que se espera de um filme com estrutura monocristalina e com baixo grau de defeitos estruturais e eletrônicos. A forma mais suave do aumento da absorção óptica do nosso filme de GaN preparado por *sputtering* na faixa de energia mencionada indica a presença de uma maior desordem estrutural e eletrônica neste material quando comparada com o filme monocristalino de GaN. Este fator de maior desordem estrutural provavelmente está relacionado com a natureza da estrutura nanocristalina e com os efeitos da presença de contornos de grãos em nossos filmes. Há também a possibilidade da existência de uma componente amorfa intersticial, ainda que pequena, nos filmes preparados por *sputtering*. Esta componente amorfa pode ser pequena o suficiente para não ser detectada nos experimentos de XRD (como de fato não foi detectada), porém grande o suficiente para influenciar a borda de absorção óptica nesta faixa de energias estudada (a qual é mais sensível à presença de regiões desordenadas no material).

Apesar disso, observa-se que o valor do *gap* óptico de nosso filme de GaN puro ($E_{04} = 3,18$ eV) aproxima-se bem do valor do *gap* óptico do GaN monocristalino preparado por MBE ($E_{04} = 3,28$ eV) [6.16]. Além disso, há uma boa semelhança entre a inclinação da absorção óptica na região de energias abaixo do *gap* de nosso filme e a do filme preparado por MBE, resultando em um valor semelhante do parâmetro de desordem eletrônico ($E_0 \sim 0,4$ eV) para os filmes preparados pelas diferentes técnicas.

Assim como observado para os filmes preparados por *sputtering* na Figura 21, Pearton et al [6.16] também observaram um aumento da absorção óptica de filmes monocristalinos com propriedades ferromagnéticas de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE devido ao aumento do conteúdo de Mn. Este aumento da absorção óptica também é mais evidente para energias abaixo do *gap*, indicando um aumento da desordem eletrônica e o surgimento de estados de defeito no interior do *gap*. Estas importantes semelhanças entre as bordas de absorção dos filmes preparados pelas diferentes técnicas indicam que a incorporação de Mn nos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* se dá de forma bem similar ao que ocorre nos filmes monocristalinos com propriedades ferromagnéticas.

Gap óptico e parâmetro de desordem eletrônico

A diminuição do *gap* óptico (E_{04}) com o aumento do conteúdo de Mn (x entre 0,00 e 0,08) observado na Figura 22 é um indicativo do alargamento das bandas de valência e de condução, o qual pode estar relacionado ao aumento da densidade de estados na região de cauda destas bandas (Figura 3a). Este aumento dos estados de cauda está diretamente relacionado com o aumento no grau de desordem eletrônica do material [Seção 2.1]. O aumento dos estados de cauda é também o principal fator do aumento da Energia de Urbach (E_0) [Seção 2.1], que foi observado na Figura 23 quando do aumento do conteúdo de Mn nos filmes.

O aumento dos estados de cauda dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pode advir em parte da natureza aleatória da incorporação dos átomos de Mn em sítios substitucionais ao Ga na rede do GaN. Esta distribuição aleatória de Mn (sem levar em consideração os efeitos estruturais como tensão e distorção na rede) é por si só responsável por uma desordem química na rede que, por sua vez, pode ser a causa

direta do aumento dos estados de cauda e conseqüente da diminuição de E_{04} e aumento de E_0 de nossos filmes. Por outro lado, assim como discutido na Seção 6.1, a incorporação de Mn é responsável por um aumento da desordem estrutural (desordem posicional e tensões na rede) dos filmes, o qual é também um dos fatores importantes para o aumento da densidade de estados de cauda [Seção 2.1]. Desta forma, a incorporação de Mn nos filmes pode agir de forma direta (aumento da desordem química) e também de forma indireta (aumento da desordem estrutural da rede) na diminuição de E_{04} e aumento de E_0 .

A Energia de Urbach (E_0), por definição, está somente relacionada aos estados de cauda da banda de valência e de condução [Seção 2.1]. Entretanto, o possível surgimento de estados de defeito no interior do *gap* devido à incorporação de Mn (principalmente para $x > 0,05$) é responsável por um aumento do coeficiente de absorção na mesma região de energias utilizada para a determinação de E_0 , o que contribui para o aumento do valor deste parâmetro. Estes estados no interior do *gap* podem ser ocasionados pelo surgimento de defeitos localizados na rede como ligações pendentes (*dangling bonds*), ou ligações homopolares (Ga-Ga, Mn-Mn) (*wrong bonds*) devido à incorporação de Mn. O possível surgimento de portadores livres e/ou níveis de dopante no interior do *gap* devido à adição da impureza Mn também podem contribuir para o aumento de E_0 . De fato, predições teóricas sobre a estrutura eletrônica do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ indicam o surgimento de uma banda de impureza em 1,5 eV devido à hibridação dos orbitais Mn $3d$ e N $2p$ [6.20], além dos estados correspondentes às transições internas entre níveis dos íons Mn em energias na faixa entre 1,0 e 2,3 eV [6.21].

Gap de Mott Davis vs Energia de Urbach

Em semicondutores amorfos como o a-Si:H e o a-GaAs, geralmente se observa uma correlação entre o *gap* de Tauc (E_{gTauc}) [Seção 3.4.2] (semelhante ao *gap* de Mott e Davis - E_{gMD}) e a Energia de Urbach (E_0) [Seção 3.4.2] [6.16]. Trata-se de uma relação linear, onde E_{gTauc} diminui com o aumento do valor de E_0 quando é introduzida, de alguma forma, uma desordem eletrônica nestes materiais. Esta correlação entre *gap* de Tauc e Energia de Urbach foi modelada por O'Leary [6.18,6.19]. Este modelo estabelece que a diminuição do *gap* de Tauc correlacionada com um aumento da Energia de Urbach é um indicativo do aumento da flutuação local de potencial, a qual é diretamente relacionada com a desordem química e estrutural presente na rede dos semicondutores amorfos [6.18,6.19].

Os filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ estudados aqui não são predominantemente amorfos, nem apresentam alto grau de desordem estrutural (como observado por XRD), porém a natureza aleatória da distribuição de Mn na rede do GaN pode ser entendida como um sistema desordenado, no qual a relação entre E_{gTauc} e E_0 pode resultar em um modo interessante de estudar os efeitos da incorporação de Mn neste material. Para tanto, na Figura 28 graficamos E_{gMD} em função do respectivo E_0 para os diferentes filmes da série de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por *sputtering*. Observa-se uma boa relação linear entre estes dois parâmetros, principalmente para os filmes com x entre 0,00 e 0,08, através dos quais foi feita uma regressão linear (reta tracejada). É importante notar que até o filme com maior conteúdo de Mn ($x = 0,18$), que aparentemente deixou de apresentar propriedades semicondutoras, apresenta uma relação entre E_{gMD} e E_0 próxima a observada para os demais filmes.

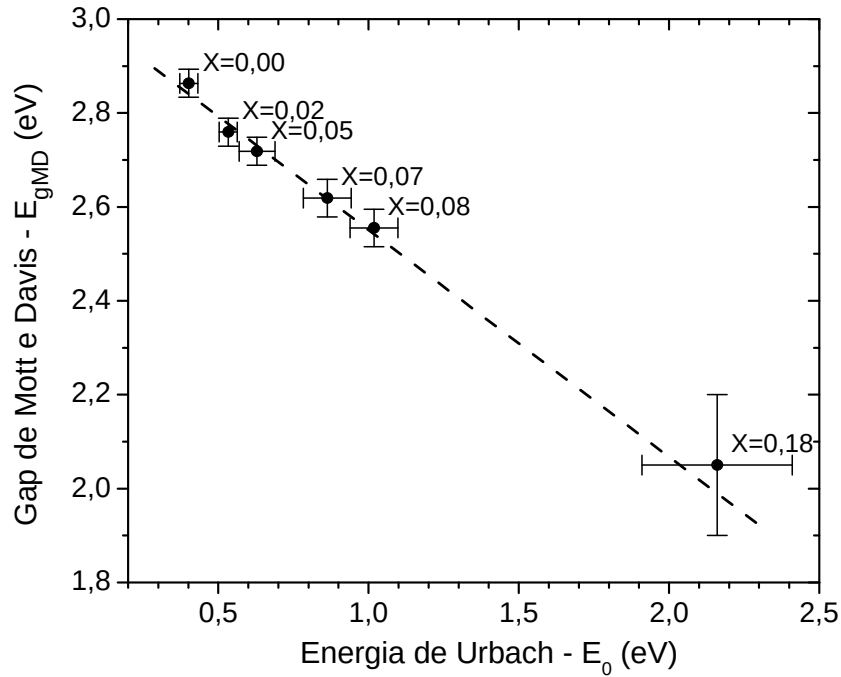


Figura 28: Relação entre o *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) e a Energia de Urbach (E_0) para os filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ preparados por *sputtering*. A reta tracejada é uma regressão linear que levou em consideração somente os pontos dos filmes com x entre 0,00 e 0,08.

A diminuição de E_{gMD} e o respectivo aumento de E_0 com o incremento de Mn em nossos filmes é um forte indicativo do aumento contínuo da desordem eletrônica em nosso material causado pela adição da impureza Mn. Segundo o modelo de O'Leary [6.18,6.19], esta correlação entre E_{gMD} e E_0 indica que o aumento da desordem eletrônica é ocasionado pelo aumento das flutuações locais de potencial, o qual está relacionado com o aumento da desordem química e estrutural da rede. Neste sentido (para x entre 0,00 e 0,08), a diminuição do *gap* óptico e o aumento da Energia de Urbach podem estar principalmente atrelados a um aumento da desordem química e estrutural da rede causados pelo aumento do conteúdo de Mn de nossos filmes.

Lembramos porém, que os efeitos da possível criação de estados de defeito no interior do *gap* devido à incorporação de Mn podem estar embutidos nos

valores de E_0 e, conseqüentemente afetando a relação entre E_{gMD} e E_0 dos diferentes filmes. Para se estudar melhor o possível surgimento de estados de defeito no interior do *gap*, seria necessário estender a análise das bordas de absorção para energias menores ($\hbar\omega < 1,5$ eV), e talvez realizar outros tipos de medidas ópticas, como fotoluminescência, espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS), entre outros.

A partir destes resultados notamos que os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* apresentam semelhanças estruturais e ópticas com os filmes monocristalinos preparados por MBE. Isto torna nosso material um potencial candidato a apresentar propriedades magnéticas de interesse. A caracterização magnética detalhada do material foi deixada para etapas futuras deste trabalho, assim como as caracterizações elétrica e da estrutura eletrônica, a serem realizadas respectivamente com medidas de condutividade elétrica e de fotoemissão.

Referências - Capítulo 6

- 6.1 PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1, 2003.
- 6.2 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p.1314, 2004.
- 6.3 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 80, n.21, p. 3964, 2002.
- 6.4 OVERBERG, M.E.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 79, n. 9, p. 1312, 2001.
- 6.5 OHNO, H. **Science**, v. 281, p. 951, 1998.
- 6.6 SIGMUND, P. **Physical Review**, v.184, n. 2, p. 383, 1969.
- 6.7 GUO, Q.X. et al. **Journal of Crystal Growth**, v. 237, p. 1079, 2002.
- 6.8 GUO, Q.X. et al. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, p. 1290, 2004.
- 6.9 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw Hill, 1995. cap. 5, p. 119-219.
- 6.10 A ANÁLISE DE RIETVELD dos difratogramas de raios-X foi realizada através de colaboração com o Dr. Alberto Adriano Carvalho da Unesp de Botucatu.
- 6.11 SCHULTZ, H.; THIEMANN, K.H. **Solid State Communications**, v. 23, n. 11, p. 815, 1977.
- 6.12 KIKUMA, T. et al. **Vacuum**, v. 66, p. 233, 2002.
- 6.13 KUSAKA, K. et al. **Journal of Vacuum Science and Technology A**. v. 22, p. 1587, 2004.
- 6.14 DENTON, A.R.; ASHCROFT, N. W. **Physical Review B**, v. 43, n. 6, p. 3161, 1991.
- 6.15 AS MEDIDAS preliminares de EXAFS foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em colaboração com o Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo.
- 6.16 POLYAKOV, A.Y.; PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 4989, 2002.
- 6.17 CODY, G.D. et al. **Physical Review Letters**, v. 47, p. 1480, 1981.
- 6.18 O'LEARY, S.K. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 1332, 1998.

- 6.19 O'LEARY, S.K.; ZUKOTYSKI, S.; PERZ, J. **Physical Review B**, v. 52, p. 7795, 1995.
- 6.20 KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J.R. **Physical Review B**, v. 66, p. 041203, 2002.
- 6.21 HAN, B.; WESSELS, B.W.; ULMER, M.P. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 042505, 2005

7. Conclusões e Perspectivas

Os resultados obtidos mostram que é possível depositar filmes homogêneos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ pela técnica de *RF-magnetron sputtering* reativo com diferentes conteúdos de Mn utilizando diferentes proporções de área de Mn sobre o alvo de Ga. Os filmes apresentaram alto grau de homogeneidade óptica e boas propriedades mecânicas: boa aderência ao substrato e superfície sem defeitos macroscópicos. Não foi evidenciado nenhum tipo de formação de cluster ou fases secundárias ou segregação de Mn nos filmes na faixa de composições analisada (x de 0,00 a 0,18).

Os filmes obtidos são nanocristalinos e apresentam estrutura hexagonal wurtzita e textura de orientação na direção do eixo cristalográfico c . O aumento da concentração de Mn provoca um aumento praticamente linear dos parâmetros de rede (a e c) e a diminuição do grau de textura de orientação dos filmes estudados. Os resultados estruturais de nossos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ são compatíveis com a incorporação substitucional do Mn nos sítios do Ga, assim como ocorre nos filmes ferromagnéticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por MBE [7.1-7.4].

Observamos também o aumento do índice de refração (n_0) de 1,7 para 2,0, a diminuição no *gap* óptico (E_{04}) de 3,2 para 2,2 eV, e o aumento da Energia de Urbach (E_0) de 0,4 para 1,0 eV, quando o conteúdo de Mn nos filmes é aumentado de $x = 0,00$ para $x = 0,08$. Uma relação linear decrescente entre o *gap* de Mott e Davis (E_{gMD}) e a Energia de Urbach (E_0) também foi observada, a qual, segundo o modelo de O'Leary [7.5,7.6], indica um aumento da desordem química e estrutural devido à incorporação de Mn nos filmes. A diminuição de E_{04} e E_{gMD} , e o respectivo aumento de E_0 com o aumento de x indicam um possível alargamento das bandas

de valência e de condução e um provável aumento no número de estados de defeito no interior do *gap* com a adição de Mn à rede do GaN.

Os resultados obtidos sobre os efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por *sputtering* apresentam características interessantes, indicando a potencialidade do material para estudo e desenvolvimento.

Perspectivas

Vários aspectos importantes não foram abordados neste trabalho. Entre estes podemos citar as medidas de fotoemissão da banda de valência para testar a estrutura eletrônica interna desta banda, medidas de resistividade elétrica no escuro e magneto-resistência para avaliar as propriedades de transporte com a temperatura e com a presença de campo magnético, e medidas de ressonância magnética eletrônica e magnetização em função do campo magnético e da temperatura, para caracterizar as propriedades magnéticas do material. Estas medidas, bem como a inter-relação entre seus resultados e as características estruturais e ópticas estudadas aqui estão além do objetivo deste trabalho e serão deixadas para etapas futuras. Nas próximas etapas do trabalho também daremos início à otimização das propriedades deste material produzido por *sputtering* e faremos a caracterização magnética para verificar o possível ordenamento ferromagnético destes filmes.

Referências - Capítulo 7

- 7.1 PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 1, p. 1, 2003.
- 7.2 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 8, p.1314, 2004.
- 7.3 THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 80, n.21, p. 3964, 2002.
- 7.4 OVERBERG, M.E.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, v. 79, n. 9, p. 1312, 2001.
- 7.5 O'LEARY, S.K. **Applied Physics Letters**, v. 72, p. 1332, 1998.
- 7.6 O'LEARY, S.K.; ZUKOTYSKI, S.; PERZ, J. **Physical Review B**, v. 52, p. 7795, 1995.

Apêndice A: GaN Preparado por Sputtering

Em estudo prévio [A.1], analisamos as propriedades estruturais e ópticas de filmes de GaN e GaN:H preparados por *RF-magnetron sputtering* reativo sob diferentes condições de deposição. Utilizamos diferentes temperaturas de substrato (60 e 150°C), diferentes composições de plasma pelo uso de diferentes fluxos dos gases N₂ (15 e 20 sccm), Ar (de 0 a 10 sccm) e H₂ (de 0 a 15 sccm), e diferentes potências de RF (de 30 a 75 W).

Através deste estudo concluímos que as propriedades estruturais e ópticas dos filmes de GaN(/:H) são fortemente dependentes da presença ou não do fluxo de H₂ na câmara de deposição. A variação dos outros parâmetros, nos respectivos limites, não teve grande influência nas propriedades estruturais e ópticas destes filmes. Somente uma análise mais refinada indicou que as melhores propriedades destes filmes são obtidas quando se utiliza as maiores temperaturas de substrato (150°C) e somente N₂ no plasma durante as deposições.

A respeito da utilização do fluxo de H₂ no plasma, observamos que há uma alta incorporação de H nos filmes de GaN:H devido principalmente às ligações N-H como pode ser observado nos espectros de absorção óptica no infravermelho (Figura 29). Além disso, observa-se que as amostras hidrogenadas (GaN:H) apresentam uma estrutura predominantemente amorfa mostrada pela banda larga de difração de raios-X (Figura 30). As amostras não hidrogenadas (GaN) apresentaram estrutura nanocristalina com grãos com estrutura hexagonal wurtzita (α -GaN) como se pode notar pela melhor definição dos picos de difração de raios-X na Figura 30.

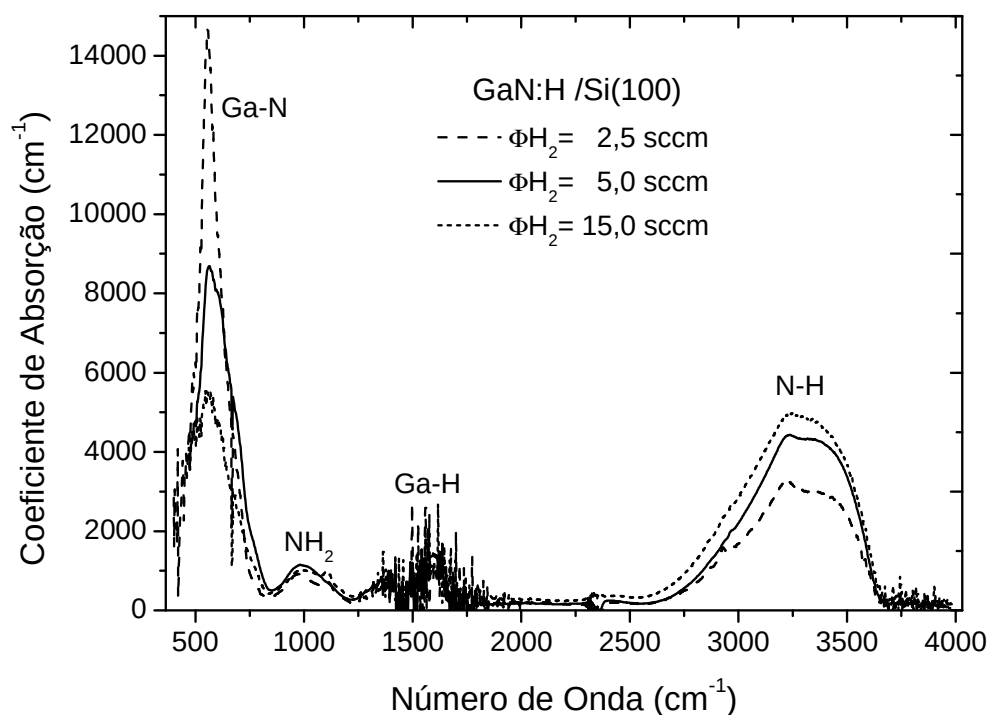


Figura 29: Absorção óptica no infravermelho de filmes de GaN:H preparados com diferentes fluxos de H₂. Na figura pode-se observar os modos vibracionais das ligações Ga-N, NH₂, Ga-H e N-H.

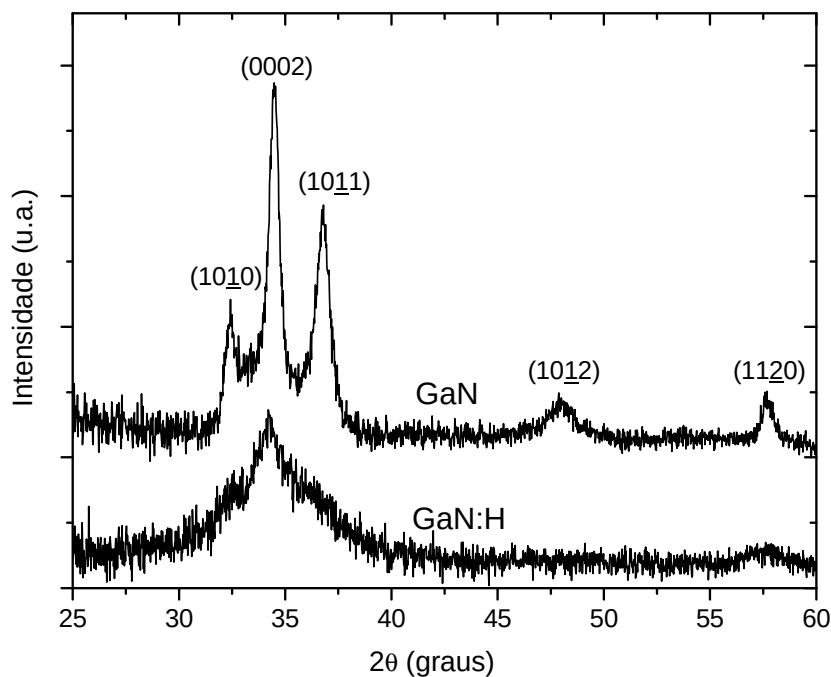


Figura 30: Difratoograma de duas amostras representativas de GaN preparadas por *sputtering*, uma preparada com fluxo de 5,0 sccm de H₂ (GaN:H) e outra sem fluxo de H₂ (GaN).

Na Figura 31 são apresentadas as bordas de absorção de dois filmes de GaN preparados por *sputtering* (um hidrogenado e outro não hidrogenado) juntamente com a borda de absorção de um filme monocristalino de GaN preparado por MBE [A.2]. A borda de absorção do filme hidrogenado (GaN:H) apresenta uma formato mais suave (típico de semiconductor amorfo) enquanto o filme de GaN sem hidrogênio apresenta uma borda de absorção mais parecida com a do filme de GaN monocristalino [A.2]. Além disso, o filme hidrogenados apresenta menor absorção óptica (em torno de 3 vezes menor) que o filme não hidrogenado em todo o espectro analisado, bem abaixo do relatado para o filme de GaN monocristal (Figura 31) [A.2]. Este baixo valor da borda de absorção dos filmes de GaN:H pode ser um indicativo de uma menor densidade deste material, a qual pode ser ocasionada pela formação de buracos na rede (*voids*) devido a incorporação do hidrogênio.

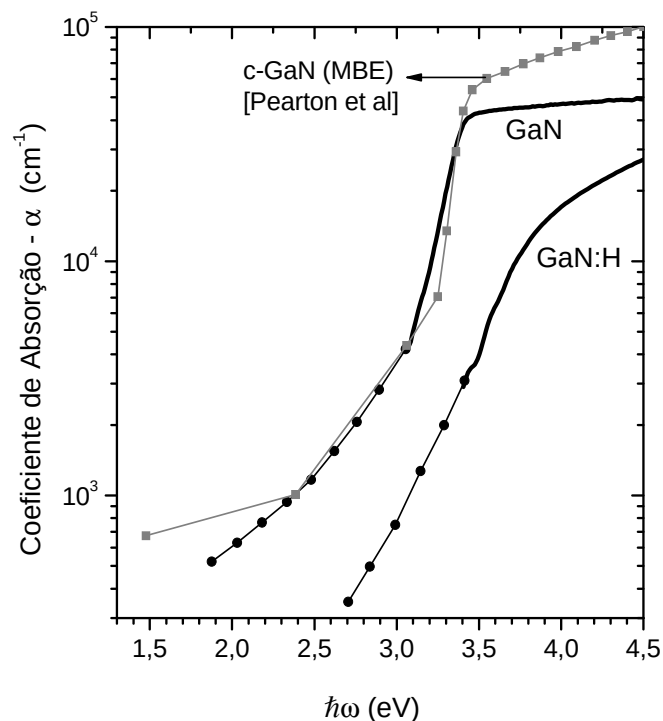


Figura 31: Bordas de absorção de dois filmes representativos de GaN, um preparado com fluxo de 5,0 sccm de H₂ (GaN:H) e outro sem fluxo de H₂ (GaN). A borda de absorção de um filme monocristalino de GaN preparado por MBE por Pearton et al [A.2] foi adicionado para comparação.

Desta forma, notamos que a incorporação de H provoca uma diminuição do grau de cristalinidade dos filmes de GaN preparados por *sputtering* nas condições de deposição utilizadas. Observamos também que a hidrogenação causa a diminuição da absorção óptica destes filmes, o que talvez esteja relacionado com uma menor densidade deste material.

Referências - Apêndice A

- A.1 LEITE, D.M.G.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, L.F.; DIAS DA SILVA, J.H. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 3, p. 978, 2006.
- A.2 POLYAKOV, A.Y.; PEARTON, S.J. et al. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 9, p. 4989, 2002.