

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

*Douglas Marcel Gonçalves Leite*

**Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de  
Filmes de GaMnN**

**Bauru**

**2011**

**DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS  
DE FILMES DE GaMnN**

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva

**Bauru**

**2011**

Leite, Douglas Marcel Gonçalves.  
Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de  
Filmes de GaMnN / Douglas Marcel Gonçalves Leite,  
2011.

126 f.

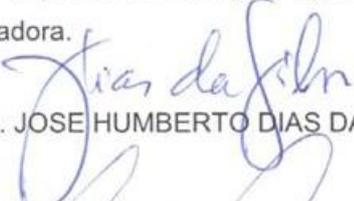
Orientador: José Humberto Dias da Silva

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual  
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011

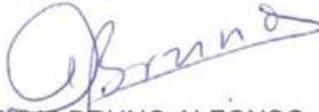
1. GaMnN. 2. Sputtering. 3. MOVPE. 4. Semicondutor  
Magnético Diluído. I. Universidade Estadual Paulista.  
Faculdade de Ciências. II. Título.

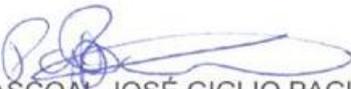
**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 17 dias do mês de fevereiro do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, 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. JAIR SCARMINIO do(a) Departamento de Física / Universidade Estadual de Londrina, Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PASCOAL JOSÉ GIGLIO PAGLIUSO do(a) Instituto de Física / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DOUGLAS MARCEL GONÇALVES LEITE, intitulado "PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS DE FILMES DE Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N". Após a exposição, o discente foi argüido 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. JAIR SCARMINIO

  
Prof. Dr. ALEXYS BRUNO ALFONSO

  
Prof. Dr. PASCOAL JOSÉ GIGLIO PAGLIUSO

  
Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

***Dedico este trabalho à minha Família, à minha  
Amada, e aos meus Amigos que me  
acompanham nesta Jornada***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao orientador e amigo Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva pela oportunidade e orientação deste trabalho e pela dedicação em minha formação acadêmica. Agradeço-o também pelas aulas de vida e pela agradável convivência por todos estes anos.

À Profa. Dra. Alberta Bonanni e todos os integrantes do grupo MagicSipn do Instituto de Semicondutores e Física do Estado Sólido na Universidade Johannes Kepler em Linz – Áustria pela orientação e prazerosa convivência durante minha estada em suas dependências.

Agradeço também as contribuições dos pesquisadores: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, Prof. Dr. Alexys Bruno Alfonso, Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso, Dr. Wellington Iwamoto, Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz, Prof. Dr. Fernando de Paula, Prof. Dr. José Varalda, Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata, Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, Prof. Dr. Marcelo Nalin, Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff, Prof. Dr. Júlio Sambrano, Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza, Doutoranda Marcilene Cristina Gomes e Mestranda Melania Cristina Mazini.

Agradecimento especial aos colegas de laboratório e grandes amigos André Luis de Jesus Pereira, Wangner Barbosa da Costa, Adriano Vieira de Carvalho, Marcel Henrique Araya Aviles, Rodrigo Toniato, Allan Victor Ribeiro, Ziani Souza Schiaber e João Carlos Angélico pelas colaborações e pela prazerosa companhia dentro e fora do laboratório.

Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da UNESP de Bauru pela formação proporcionada e à Fapesp pelo suporte financeiro (processo: 2006/0652-8).

## RESUMO

A recente busca por semicondutores magnéticos diluídos com propriedades magnéticas de interesse motivou este trabalho de crescimento de filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  pelas técnicas de sputtering e epitaxia da fase de vapor de organometálicos (MOVPE). Os filmes são caracterizados estruturalmente por medidas de difração de raio X e microscopia eletrônica de transmissão, opticamente por transmitância óptica e espalhamento Raman, e magneticamente por medidas magnetização versus campo aplicado e versus temperatura. As principais diferenças entre os filmes de GaMnN preparados por sputtering e MOVPE referem-se à microestrutura e ao conteúdo de Mn: os primeiros são policristalinos e apresentam conteúdo de Mn até 9%, enquanto os últimos são monocristalinos com concentração de Mn até 1%. A alta concentração de Mn nos filmes crescidos por sputtering é possivelmente responsável pelo surgimento de um comportamento coletivo destes íons de Mn nas medidas magnéticas. Esse comportamento coletivo se identifica a partir de contribuição paramagnética de domínios isolados com alto valor de momento magnético, o que se mostra consistente com a microestrutura apresentada por estes filmes. A alta concentração de Mn nos filmes preparados por sputtering também se mostra responsável por intensa absorção óptica abaixo da energia do gap, sendo esta relacionada a transições eletrônicas entre os estados localizados do Mn e as bandas de valência e condução do GaN. O contraste entre as propriedades dos filmes de GaMnN produzidos por sputtering e por MOVPE possibilita então um entendimento mais abrangente dos aspectos da incorporação de Mn no GaN e suas respectivas características estruturais, ópticas e magnéticas. Esse entendimento é importante para delinear a otimização deste material visando propriedades magnéticas de interesse.

**Palavras chave:** GaMnN, sputtering, MOVPE, semicondutor magnético diluído

## **ABSTRACT**

The current search for diluted magnetic semiconductors with interesting magnetic properties has motivated the present work on growing GaMnN films by sputtering and metalorganic vapor phase epitaxy (MOVPE) techniques. The films are characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, optical transmission, Raman scattering, and by magnetization measurements. The main difference between the GaMnN grown by sputtering and those grown by MOVPE relates to their microstructure (polycrystalline / monocrystalline) and Mn content (up to 9% / 1% respectively). The high Mn content in GaMnN samples grown by sputtering is probably responsible for a collective response on the magnetic measurements. This collective Mn response is identified as a high magnetic moment contribution which is consistent with sample microstructure. In the sputtered samples, the high Mn content is also responsible for strong subbandgap optical absorption related to electronic transitions involving Mn states and the valence and conduction bands of GaN. The comparison between the properties of GaMnN films grown by different techniques is important in order to get a better understanding about the Mn incorporation in GaN. This understanding been important to define the next steps regarding the optimization of this material.

**Key words:** GaMnN, sputtering, MOVPE, diluted magnetic semiconductor

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Ilustração de diferentes tipos de desordem que podem ocorrer em uma rede cristalina: (a) rede perfeitamente ordenada; (b) desordem substitucional; (c) desordem por distorção nos ângulos de ligação; (d) desordem por vacâncias ou interstícios.....	17
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração da densidade de estados (a) e da borda de absorção (b) de um semicondutor desordenado (FRITZSCHE, 1985).....	19
<b>Figura 2.3:</b> Predição teórica das Temperaturas de Curie de vários semicondutores dopados com 5% de Mn. Reproduzido da referência (DIETL, 2000).....	22
<b>Figura 2.4:</b> Representação da simetria dos orbitais <i>d</i> . ....	24
<b>Figura 2.5:</b> Representação dos desdobramentos dos estados <i>d</i> devidos ao efeito do campo cristalino.....	24
<b>Figura 2.6:</b> Diagramas de energia (à esquerda) e respectiva representação da densidade de estados (à direita) para um DMS com impureza de ocupação <i>d<sup>7</sup></i> em sítio com simetria tetraédrica. ....	25
<b>Figura 2.7:</b> Diagrama de repulsão de estados eletrônicos para o GaMnN para o estado FM e AFM. Reproduzido do trabalho de Dalpian e colaboradores (LIU, 2005). ....	26
<b>Figura 2.8:</b> Representação da densidade de estados no alinhamento FM para um DMS cuja impureza apresenta ocupação (a) <i>d<sup>4</sup></i> e (b) <i>d<sup>6</sup></i> .....	28
<b>Figura 2.9:</b> Representação esquemática do processo de super troca.....	28
<b>Figura 2.10:</b> Configuração eletrônica de várias impurezas magnéticas nos DMS e os respectivos acoplamentos devido à dupla troca e à super troca (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007). (WFM = weak FM = ferromagnetismo fraco) .....	29
<b>Figura 2.11:</b> Gráfico gerado pela função de Friedel. ....	30
<b>Figura 2.12:</b> Representação do conceito de BMP. ....	32
<b>Figura 2.13:</b> Representação da estrutura hexagonal do GaN com um átomo de Mn em um sítio substitucional ao Ga. ....	33
<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo à superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura) pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do alvo, resultando na ejeção destes átomos que posteriormente formarão o filme e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma (SMITH, 1995).....	36
<b>Figura 3.2:</b> Esquema do sistema de MOVPE utilizado para crescer os filmes de GaN e GaMnN .....	39
<b>Figura 3.3:</b> Ilustração dos tipos de medidas de difração de raio X: (a) método de Bragg-Bretano; (b) método de incidência rasante.....	41
<b>Figura 3.4:</b> Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: a representação oblíqua dos raios é somente para facilitar a visualização; a espessura do filme (da ordem de 1 $\mu\text{m}$ ) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de 0,5 mm). ....	45
<b>Figura 3.5:</b> Aproximação parabólica da BV e da BC.....	47
<b>Figura 3.6:</b> Representação da flutuação dos potenciais da BV e da BC (parte superior) e do valor do gap (parte inferior) devido ao efeito de desordem ao percorrer o cristal. ....	48

<b>Figura 3.7:</b> Comparação do comportamento da JDOS obtida pelo modelo desenvolvido (Equação 3.5) e pelo modelo de O'Leary e colaboradores (Equação 3.6). .....	50
<b>Figura 3.8:</b> Ajuste do modelo de JDOS (Equação 3.7) sobre a borda de absorção óptica do filme nanocristalino de GaN preparado por sputtering.....	51
<b>Figura 3.9:</b> Esquema representativo dos processos de espalhamento anti-Stokes (a) e Stokes (b). .....	53
<b>Figura 3.10:</b> Esquema de energias para os processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes no caso ressonante e não-ressonante. ....	54
<b>Figura 3.11:</b> Esquema representativo dos diferentes modos de vibração na rede do GaN (HARIMA, 2002). .....	55
<b>Figura 3.12:</b> (a) Conjunto de bobinas dispostas em uma configuração de segunda ordem. Uma amostra magnetizada que passa por esse sistema a uma velocidade constante gera uma corrente (b) na bobina como função de sua posição vertical z. ....	57
<b>Figura 4.1:</b> (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. ....	61
<b>Figura 4.2:</b> Conteúdo de Mn (x) incorporado nos filmes medido por EDS em função da fração de área de Mn no alvo utilizada nas deposições. ....	62
<b>Figura 4.3:</b> Imagens de AFM da amostra de GaN pura (esquerda) e GaMnN com maior quantidade de Mn (direita) preparadas por sputtering com as respectivas rugosidades. ....	63
<b>Figura 4.4:</b> Gráficos da evolução em tempo real dos parâmetros temperatura e pressão no reator (painel III), dos fluxos independentes das fontes (painel II) e do sinal real do elipsômetro (painel I) durante o crescimento de uma amostra de GaMnN. ....	65
<b>Figura 4.5:</b> Esquema representativo da estrutura final de um filme de GaMnN.....	65
<b>Figura 4.6:</b> Imagens de AFM da amostra de GaN puro (esquerda) e de uma amostra de GaMnN com aproximadamente 0,4% atômico de Mn (direita) crescidas por MOVPE.....	67
<b>Figura 5.1:</b> (a) Difratomogramas pelo método Bragg-Bretano e (b) pelo método de incidência rasante ( $3^{\circ}$ ) das amostras de GaMnN preparadas por sputtering sobre substratos de $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> . ....	72
<b>Figura 5.2:</b> Comparação dos difratogramas do filme de GaN puro com um padrão esférico do GaN hexagonal, calculado a partir de dados de (SCHULZ, 1977). ....	73
<b>Figura 5.3:</b> Representação da cela unitária do GaN hexagonal com destaque para os planos (0002).....	73
<b>Figura 5.4:</b> Largura à meia altura do pico principal de difração (0002) dos filmes de Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> N crescidos por sputtering. ....	74
<b>Figura 5.5:</b> Parâmetros de rede a e c, volume e razão c/a da cela unitária dos filmes de GaMnN obtidos pelo refinamento Rietveld. As barras de erros foram omitidas pois a precisão dos valores apresentados consta na quarta casa decimal para c e a e na terceira casa decimal para o volume. ....	75
<b>Figura 5.6:</b> Imagens de TEM em diferentes escalas e padrões de difração de elétrons dos filmes com x = 0,00 (a,d,g); x = 0,08 (b,e,h); e x = 0,18 (c,f,i).....	76

<b>Figura 5.7:</b> (a) Imagem de HRTEM da região entre duas colunas do filme com $x = 0,08$ e suas respectivas imagens (b e c) filtradas por Transformada de Fourier.....	77
<b>Figura 5.8:</b> (a) Imagem de TEM da interface filme/substrato da amostra com $x = 0,08$ . (b) Imagem de HRTEM da região destacada na imagem (a); (c) Difração de elétrons na região destacada na imagem (a). .....	78
<b>Figura 5.9:</b> (a) Imagem da região colunar do filme $x = 0,18$ na qual foi realizado o mapeamento dos íons de Mn mostrado em (b).....	78
<b>Figura 6.1:</b> Espectros de transmitância dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ . A linha tracejada horizontal representa o espectro do substrato de $\alpha$ - $SiO_2$ . A linha pontilhada vertical indica o centro da banda de absorção em 1,3 eV. ....	81
<b>Figura 6.2:</b> (a) Bordas de absorção dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ . A linha pontilhada indica o centro da banda de absorção em 1,3 eV. (b) curvas teóricas ajustadas nas bordas de absorção. ....	83
<b>Figura 6.3:</b> (a) Variação dos parâmetros $E_{gm}$ e $\sigma$ com o conteúdo de Mn nos filmes; (b) comparação dos valores de gap ópticos obtidos pelo pela diferença $E_{gm} - \sigma$ e pelo método de Mott e Davis ( $E_{gMD}$ ).....	85
<b>Figura 6.4:</b> Parâmetro relativo de absorção obtido pela subtração da absorção do filme de GaN puro das bordas de absorção dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ . ....	87
<b>Figura 7.1:</b> Difrátogramas da série de filmes de GaMnN não tratada (azul), e após passarem pelo tratamento a 300°C (verde), e a 600°C (vermelho). ....	91
<b>Figura 7.2:</b> Difrátograma detalhado dos picos (0002) dos filmes não tratados (a) e após passarem pelo tratamento a 300°C (b), e a 600°C (c).....	91
<b>Figura 7.3:</b> Variação do parâmetro de rede $c$ e da FWHM do pico (0002) com o conteúdo de Mn nos filmes para as amostras não tratadas, e tratadas a 300°C e a 600°C. ....	92
<b>Figura 7.4:</b> Efeito de tratamentos térmicos sobre espectros de transmitância dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ . As curvas azuis são referentes às amostras não tratadas; as curvas verdes são referentes às amostras tratadas a 300°C; e as curvas vermelhas são referentes às amostras tratadas a 600°C.....	94
<b>Figura 7.5:</b> Bordas de absorção dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ não tratados (CC) e tratados a 300 e 600°C.....	95
<b>Figura 7.6:</b> Variação do gap dos parâmetros $E_{gm}$ e $\sigma$ com o conteúdo de Mn nos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ não tratados e tratados a 300 e 600°C. ....	96
<b>Figura 8.1:</b> Curvas MxH das amostras $x = 0,08$ (a) e $x = 0,18$ (b) para diferentes temperaturas. (c) comparação da magnetização das duas amostras a $T = 2$ e 300 K (no detalhe a região de baixo campo da curvas MxH obtidas a $T = 2$ K).....	99
<b>Figura 8.2:</b> Tentativas de ajuste da curva MxH do filme $x = 0,08$ a $T = 2$ K com (a) uma, (b) duas, (c) três funções de Brillouin. Nos detalhes são apresentadas a região de baixo campo das respectivas curvas MxH.....	101
<b>Figura 8.3:</b> Variação do erro residual por ponto (eixo à esquerda) e do valor ajustado de $T_2^0$ (eixo à direita) para cada valor inteiro de $J_3$ entre 5 e 35. Em (a) tomou-se $J_2 = 5/2$ e em (b) tomou-se $J_2 = 2$ . Em cada gráfico são mostradas as curvas referentes a $J_1 = 2$ (círculos) e $J_1 = 5/2$ (quadrados).....	103
<b>Figura 8.4:</b> Ajustes nas curvas MxH experimentais do filme com $x = 0,08$ a (a) $T = 2$ K e (b) $T = 5$ K e do filme com $x = 0,18$ a (c) $T = 2$ K e (d) $T = 10$ K. As curvas contínuas (vermelhas) representam a soma das componentes $M_1$ (linha ponto-traço azul), $M_2$ (linha traço curto laranja) e $M_3$ (linha traço longo verde). ....	105

<b>Figura 8.5:</b> Curvas MxT (ZFC e FC) dos filmes (a) $x = 0,08$ e (b) $x = 0,18$ obtidas para campo aplicado de 10 kOe. As curvas contínuas (vermelhas) representam a soma das componentes $M_1$ (linha ponto-traço azul), $M_2$ (linha traço curto laranja) e $M_3$ (linha traço longo verde). .....	105
<b>Figura 9.1:</b> Imagens de TEM e HRTEM de amostras de GaMnN preparada por MOVPE: (a) visão geral da seção transversal de um filme de GaMnN típico, mostrando o substrato de safira logo abaixo, a camada de nucleação (NL), a camada buffer de GaN, e a camada de GaMnN ao final da estrutura; (b) HRTEM da camada de GaMnN de um filme produzido com fluxo de $Cp_2Mn$ de 50 sccm; (c) HRTEM da camada de GaMnN de um filme produzido com fluxo de $Cp_2Mn$ de 200 sccm. ....	111
<b>Figura 9.2:</b> (a) Espectros Raman das amostras de GaMnN preparadas por MOVPE com diferentes fluxos de $Cp_2Mn$ (0, 50, 400, 490 sccm); Em (b) e (c) são mostrados em detalhes as regiões do ramo acústico e óptico respectivamente. Em (d) é mostrada a deconvolução do espectro da amostra M889 em Lorentzianas. Para melhor visualização os espectros foram normalizados pela intensidade do pico GaN $E_2^H$ . ....	113
<b>Figura 9.3:</b> Intensidade integrada dos picos C e L em função do conteúdo de Mn nos filmes de GaMnN preparados por MOVPE. Os dados referentes ao pico L foram multiplicados por três para melhor visualização. Os valores da intensidade integrada do pico C também são mostrados após normalização pela intensidade do pico Raman principal $E_2^H$ . ....	116
<b>Figura 9.4:</b> Espectro Raman da amostra M889 sob excitação de diferentes linhas (532, 633 e 785 nm). ....	117

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 3.1:</b> Modos vibracionais no GaN hexagonal (wurtzita) e cúbico (zinco-blenda).....	55
<b>Tabela 4.1:</b> Parâmetros de deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ preparados por RF-magnetron sputtering reativo. Foram utilizados substratos de sílica fundida ( $\text{a-SiO}_2$ ), c-Si (100) e c-GaAs (100).....	63
<b>Tabela 4.2:</b> Principais parâmetros de deposição da série de filmes de GaMnN por MOVPE*.....	66
<b>Tabela 8.1:</b> Parâmetros ajustados das funções de Brillouin de cada componente para as duas amostras ( $x = 0,08$ e $x = 0,18$ ). Os valores em parênteses se referem aos valores fixos (não ajustados).....	103
<b>Tabela 9.1:</b> Frequência ( $\omega$ ), largura ( $\Delta\omega$ ) e atribuição dos picos resultantes da deconvolução em Lorentzianas do espectro da amostra M889 mostrada na Figura 9.2d. ....	114

# Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	14
<b>2. Fundamentação Teórica</b> .....	17
2.1. Desordem em Semicondutores.....	17
2.2. Semicondutores Magnéticos Diluídos .....	20
2.3. Interações Magnéticas.....	23
2.3.1. Esquema de Desdobramento de Níveis:.....	25
2.3.2. Dupla Troca.....	27
2.3.3. Super Troca.....	28
2.3.4. RKKY.....	29
2.3.5. BMP.....	31
2.4. $Ga_{1-x}Mn_xN$ como DMS .....	32
2.4.1. $Ga_{1-x}Mn_xN$ por Sputtering.....	34
<b>3. Técnicas e Modelos</b> .....	36
3.1. Técnica de Sputtering.....	36
3.2. Técnica de MOVPE .....	38
3.3. Técnica de XRD.....	40
3.4. Técnica de TEM.....	42
3.5. Técnica de Transmitância no UV-Vis-NIR.....	44
3.6. Modelagem da Borda de Absorção Óptica.....	46
3.6.1. Desenvolvimento do Modelo.....	47
3.6.2. Ajustes às Curvas Experimentais .....	50
3.7. Técnica de Espectroscopia Raman.....	52
3.7.1. Raman no GaN.....	54
3.7.2. Modos Locais de Vibração.....	55
3.8. Técnica de Magnetometria por SQUID .....	57
3.9. Modelagem das Curvas de Magnetização por Funções de Brillouin .....	59
<b>4. Preparação e Caracterização dos Filmes</b> .....	61
4.1. Preparação dos Filmes de GaMnN por Sputtering.....	61
4.1.1. Tratamentos Térmicos.....	63
4.2. Preparação dos Filmes de GaMnN por MOVPE .....	64
4.3. Medidas de XRD.....	67
4.4. Medidas de TEM.....	68
4.5. Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR.....	69
4.6. Medidas de Espalhamento Raman .....	69
4.7. Medidas de Magnetização por SQUID.....	70
<b>5. Propriedades Estruturais dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering</b> .....	71
5.1. Difração de Raio X.....	71
5.2. TEM.....	75
5.3. Conclusões.....	80
<b>6. Efeitos da Incorporação de Mn nas Bordas de Absorção Óptica dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering</b> .....	81
6.1. Resultados e Discussão .....	81
6.2. Conclusões.....	88

<b>7. Efeitos Estruturais e Ópticos dos Tratamentos Térmicos nos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering</b> .....	90
7.1. Efeitos Estruturais.....	90
7.2. Efeitos Ópticos.....	93
7.3. Conclusões.....	97
<b>8. Propriedades Magnéticas dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering</b> .....	98
8.1. Resultados.....	98
8.2. Discussão .....	106
8.3. Conclusões.....	109
<b>9. Propriedades Vibracionais dos Filmes de GaMnN Crescidos por MOVPE</b> .....	111
9.1. Aspectos Gerais das Amostras.....	111
9.2. Caracterização por Raman .....	112
9.3. Conclusões.....	119
<b>10. Conclusão Geral</b> .....	120
<b>Referências</b> .....	122

# 1. Introdução

A carga e o spin do elétron constituem a base conceitual para a tecnologia de informação dos tempos modernos. O transporte de carga de elétrons através de um semicondutor possibilitou o grande sucesso de circuitos integrados e dispositivos de alta frequência no processamento de dados. Enquanto que a propriedade de spin dos elétrons em materiais ferromagnéticos é indispensável na tecnologia de armazenamento de dados, a qual possibilitou o avanço da informática. Contudo, a tecnologia atual de processamento e armazenamento de dados, cujo avanço é conseguido à custa da miniaturização de seus componentes, está prestes a se deparar com o limite no qual alguns aspectos puramente quânticos da matéria impossibilitariam a evolução destes dispositivos (DUBASH, 2005). 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, uma nova tecnologia chamada spintrônica (eletrônica de transporte de spins) tenta aliar os benefícios da carga e do spin dos elétrons em uma única ferramenta: o dispositivo spintrônico. Entre as principais vantagens deste dispositivo, pode-se destacar a não volatilidade da informação, o aumento da velocidade de processamento, a diminuição do consumo de energia e a integração das funções de processamento e armazenamento de dados.

Neste contexto, uma nova classe de materiais chamada de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS do Inglês: Diluted Magnetic Semiconductor) se apresenta com grande potencial para aplicações em vários tipos de dispositivos spintrônicos (OHNO, 1998; OHNO, Y., 1999; DIETL, 2000). Um DMS é basicamente formado por um semicondutor dopado com íons magnéticos, os quais têm o papel de produzir momentos magnéticos no material. Entre as principais aplicações destacam-se a memória magnética de acesso randômico, o spin-diodo, o spin-transistor e sensores magnéticos. Além disso, os DMSs podem promover a integração entre comunicação, memória e processamento digital em um único dispositivo.

Até o final dos anos 90, já era bem conhecido (OHNO, H., 1999) que o DMS  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  com  $x \sim 0,05$  apresenta quase todas as características desejáveis

a um DMS de uso prático, ou seja, apresenta propriedades ferromagnéticas e semicondutoras sem apresentar segregação de Mn ou de fase secundária (OHNO, H., 1999). Porém, para o GaMnAs, a ordem ferromagnética só ocorre abaixo de 140 K, o que dificulta sua aplicação em dispositivos spintrônicos de uso prático.

Por outro lado, previsões teóricas mais recentes (DIETL, 2000; DIETL, 2003; LIU, 2005) indicam que semicondutores de gap largo como o GaN, ZnO e TiO<sub>2</sub>, dopados com íons magnéticos como Mn, Fe e Co em concentrações adequadas, podem apresentar ferromagnetismo a temperaturas acima da ambiente. No caso especial do Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N, a simulação com  $x = 0,10$  e densidade de buracos na banda de valência igual a  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  prevê  $T_C = 400 \text{ K}$  ( $T_C$  = Temperatura de Curie) (DIETL, 2003). Estas previsões despertaram um grande interesse nesses materiais, o que desencadeou não só uma corrida experimental na busca de propriedades ferromagnéticas no GaMnN, mas também uma série de estudos para o entendimento e controle destas propriedades.

Atualmente, o grande desafio na realização experimental de DMS, em especial do Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N, é conseguir a concentração adequada de Mn (em torno de 5% atômico, o que equivale a  $x = 0,10$ ) no regime diluído, ou seja, onde o Mn se incorpora de forma uniforme nos sítios do Ga sem que haja segregação do Mn ou fase secundária. Dada a baixa solubilidade sólida do Mn no GaN (em torno de 2% atômico (SOFER, 2008)), o regime diluído para altas concentrações de Mn só pode ser obtido utilizando processos de crescimento longe do equilíbrio termodinâmico. Técnicas como epitaxia de feixe molecular (MBE do Inglês: Molecular Beam Epitaxy) e epitaxia da fase de vapor de organometálicos (MOVPE do Inglês: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) são as mais utilizadas para a obtenção do GaMnN de alta qualidade. Porém, por se tratarem de técnicas que se utilizam de energia térmica, ambas enfrentam problemas relacionados a baixas concentrações de Mn e à formação de fases secundárias.

Apesar destas dificuldades, muitos dos trabalhos experimentais vinham relatando a presença de fase ferromagnética (principalmente a altas temperaturas) no GaMnN (KRONIK, 2002; POLYAKOV, 2002; THALER, 2002; PEARTON, 2003; THALER, 2004), o que posteriormente foi relacionado à formação de fases secundárias ou regiões ricas em Mn, assim como mostrado para o caso de filmes de GaFeN crescidos por MOVPE (BONANNI, 2007; BONANNI, 2008). Entretanto, até o momento, os resultados mais recentes tendem a mostrar que o GaMnN preparado

por MOVPE com baixa concentração de Mn (~1%) é puramente paramagnético (XIU, 2006; STEFANOWICZ, 2010).

Dada a complexidade de obtenção do GaMnN com propriedades magnéticas de interesse, a utilização de técnicas alternativas ganha grande potencial para a produção deste material e entendimento de suas propriedades. Propôs-se, portanto, preparar filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  pela técnica de sputtering reativo (LEITE, 2006a; LEITE, 2007), sendo estes trabalhos os primeiros a relatar a produção de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  por esta técnica. As caracterizações básicas preliminares destas amostras mostraram que a incorporação de Mn se dá de forma similar ao reportado para o GaMnN monocristalino crescido por MBE e MOVPE. Porém, nas amostras crescidas por sputtering conseguiu-se concentrações de Mn 10 vezes superior (até  $x = 0,18$  ou 9%) sem apresentar sinais de segregação de Mn ou fases secundárias (LEITE, 2006a; LEITE, 2007).

Neste presente trabalho, filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidos por sputtering reativo foram caracterizadas estrutural- óptica- e magneticamente. Os resultados das caracterizações ópticas foram analisados quantitativamente através da modelagem das bordas de absorção dos filmes. Uma série de tratamentos térmicos também foi realizada nestas amostras com o intuito de otimizar suas propriedades estruturais e ópticas. A caracterização magnética foi realizada a partir de medidas de magnetização versus campo aplicado a diferentes temperaturas e também por medidas de magnetização versus temperatura. A análise foi baseada na aplicação de funções do tipo Brillouin. Em adição, foram crescidos filmes heteroepitaxiais de GaMnN pela técnica de MOVPE. As principais características estruturais e a caracterização por espectroscopia Raman destes filmes crescidos por MOVPE constituem um importante capítulo deste trabalho.

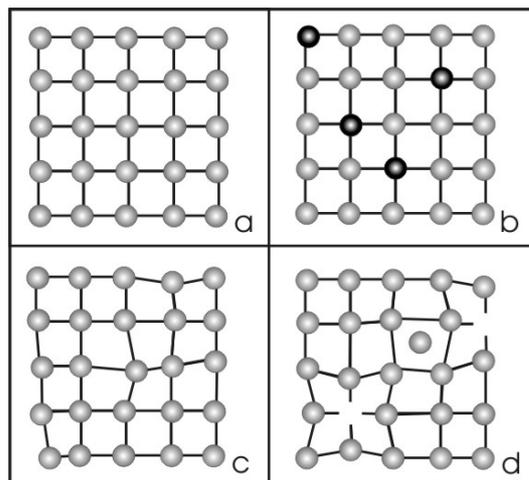
No Capítulo 2 serão expostos os principais aspectos teóricos e experimentais sobre materiais semicondutores e semicondutores magnéticos diluídos com foco no GaN dopado com Mn. No Capítulo 3 serão apresentadas as técnicas experimentais e modelos teóricos utilizados neste trabalho. Os procedimentos experimentais adotados durante o crescimento e a caracterização dos filmes serão o foco do Capítulo 4. Nos Capítulos 5, 6, 7, 8 e 9 serão apresentados os resultados, discussões e conclusões parciais sobre as diferentes frentes deste trabalho. Uma conclusão geral é apresentada no Capítulo 10 seguido das referências bibliográficas no Capítulo 11.

## 2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo, alguns aspectos fundamentais para o entendimento de materiais semicondutores e semicondutores magnéticos diluídos são apresentados. Atenção especial é dada aos possíveis mecanismos de interação magnética à distância. Ao final, uma revisão bibliográfica sobre GaMnN é também apresentada.

### 2.1. Desordem em Semicondutores

Um semicondutor cristalino, considerado como um sólido infinito, é basicamente caracterizado pelo arranjo periódico de seus átomos, o que leva a uma ordem tanto de curto quanto de longo alcance. Quando há ordem de curto alcance, os átomos da rede cristalina possuem sempre o mesmo número de ligações, sendo que estas apresentam sempre os mesmos ângulos e comprimentos. A ordem de longo alcance consiste na invariância translacional. Nesse caso, uma célula unitária se repete periodicamente no espaço. A Figura 2.1a ilustra uma estrutura cristalina ideal no plano.



**Figura 2.1:** Ilustração de diferentes tipos de desordem que podem ocorrer em uma rede cristalina: (a) rede perfeitamente ordenada; (b) desordem substitucional; (c) desordem por distorção nos ângulos de ligação; (d) desordem por vacâncias ou interstícios.

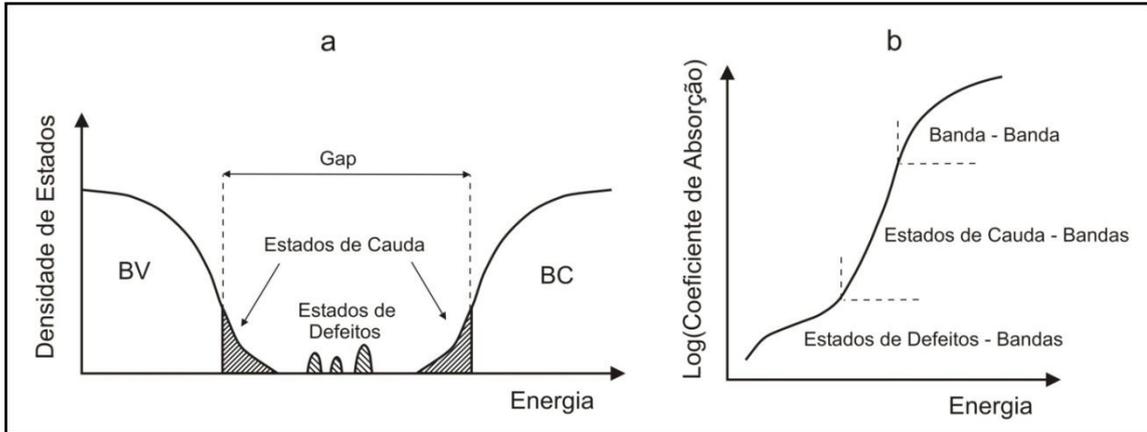
Uma rede periódica infinita é apenas um conceito teórico, sendo que na natureza os cristais possuem tamanhos limitados. Entretanto, de modo geral, muitas propriedades físicas são bem explicáveis e compreendidas ao se aproximar a

estrutura por um cristal infinito. Embora a forma cristalina seja energeticamente favorável, 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 2.1b); problemas de variação posicional, levando à torção de ângulos das ligações (Figura 2.1c); vacâncias e/ou interstícios que levam à mudança de coordenação dos átomos da rede e ao surgimento de ligações incompletas ou não satisfeitas (*dangling bonds* no Inglês) (Figura 2.1d) (CONNEL, 1979).

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 dos elétrons ( $k$ ).

Em um semicondutor com alto grau de desordem ou 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 2.2a). Além disso, a presença de defeitos como *dangling bonds*, substituições ou ligações químicas distorcidas nestes semicondutores geralmente criam estados de defeito no interior do gap (CONNEL, 1979; FRITZSCHE, 1985).

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 determinação do gap óptico não é uma tarefa trivial (CONNEL, 1979; FRITZSCHE, 1985). 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.



**Figura 2.2:** Ilustração da densidade de estados (a) e da borda de absorção (b) de um semicondutor desordenado (FRITZSCHE, 1985).

De forma genérica, a borda de absorção óptica de um semicondutor desordenado pode ser representada como na Figura 2.2b. Nesta representação podem ser observadas três diferentes regiões de absorção, cada uma regida por transições eletrônicas entre as 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 ( $\alpha$ ) devido principalmente às transições interbandas (BV-BC). Nesta região, a absorção óptica de um semicondutor desordenado cresce com a energia do fóton ( $\hbar\omega$ ) seguindo aproximadamente a Equação 2.1:

$$(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{2}} = C^*(\hbar\omega - E_{gMD}) \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $E_{gMD}$  é conhecido como gap de Mott e Davis (MOTT, 1971), e  $C^*$  é uma constante de proporcionalidade que depende das cargas e massas efetivas dos elétrons e dos buracos e do índice de refração do semicondutor (MOTT, 1971; FRITZSCHE, 1985).

Logo abaixo da energia do gap, a absorção óptica toma valores que crescem de forma aproximadamente exponencial com a energia (Equação 2.2). Nesta região há majoritariamente transições eletrônicas entre os estados de cauda e as bandas de valência e de condução (FRITZSCHE, 1985).

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_0}\right) \quad \text{Equação 2.2}$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção para energia zero, e  $E_0$  é um parâmetro de desordem eletrônico conhecido como Energia de Urbach (KURIK, 1971).

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. Como decorrente da ausência de simetria translacional, os estados eletrônicos de materiais amorfos não são indexados pelo vetor de onda  $k$ , o que configura a quebra da regra de seleção para conservação do momento eletrônico durante as transições. 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 (KURIK, 1971; FRITZSCHE, 1985).

Na região de baixas energias, os valores de absorção relativamente pequenos (Figura 2.2b) são principalmente devidos a transições eletrônicas entre os estados de defeito no interior do gap e as bandas de valência e de condução (FRITZSCHE, 1985). Nesta mesma faixa de energia, o coeficiente de absorção também é fortemente influenciado pela dopagem intencional do material semiconductor.

## 2.2. Semicondutores Magnéticos Diluídos

Semicondutores magnéticos diluídos são formados basicamente pela dopagem de um semiconductor por impurezas magnéticas, ou seja, íons de metais de transição que contém orbitais  $d$  parcialmente preenchidos, ou ainda elementos terra rara que contém os orbitais  $f$  parcialmente preenchidos. Os orbitais  $d$  ou  $f$  parcialmente preenchidos são caracterizados por apresentar elétrons com spins não emparelhados e altos valores de momento angular orbital, o que é responsável por eles apresentarem momento magnético não nulo. A diluição desses metais de transição ou terras raras na rede de um semiconductor é essencial para a formação de momentos magnéticos em um DMS.

Contudo, a simples presença de momentos magnéticos isolados não é suficiente para assegurar as propriedades ferromagnéticas necessárias para a utilização prática de um DMS. Para que isso ocorra, esses momentos magnéticos devem interagir entre si, respondendo de forma coletiva a uma determinada situação ou a determinado processo. Dada a grande distância entre estes íons magnéticos

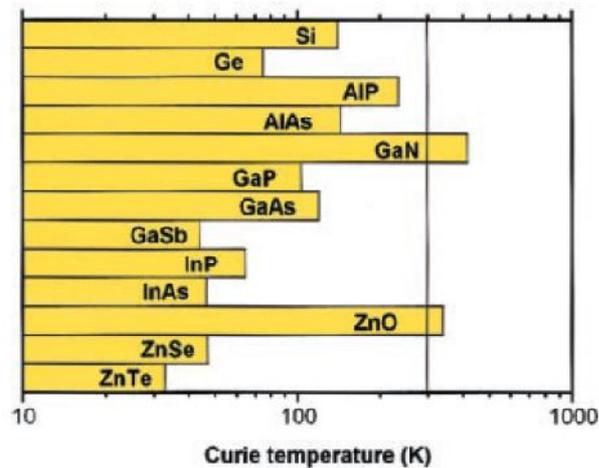
diluídos na rede do semicondutor (às vezes maior que uma dezena de parâmetros de redes), os processos envolvidos nas possíveis interações magnéticas nos DMSs ainda é algo não muito bem entendido e fruto de várias discussões na literatura (WOLFF, 1996; DIETL, 2000; KACMAN, 2001; DALPIAN, 2005; LIU, 2005; CALDERON, 2007; KATAYAMA-YOSHIDA, 2007).

No caso de um DMS idealmente homogêneo, em que os íons magnéticos estão diluídos em sítios substitucionais do material hospedeiro, as respostas magnéticas coletivas devem então ser relacionadas às: i) interações diretas à distância entre os íons magnéticos ou; ii) interações entre os íons magnéticos intermediadas pela rede do semicondutor hospedeiro. Em ambos os casos, a maioria dos modelos teóricos tentam explicar as respostas magnéticas dos variados DMSs com base na teoria de campo médio (WOLFF, 1996; DIETL, 2000; KACMAN, 2001; DALPIAN, 2005; LIU, 2005; CALDERON, 2007; KATAYAMA-YOSHIDA, 2007). Esses modelos levam em consideração diversos fatores como o efeito de desordem posicional, interações de troca direta e indireta, e polarização de spin de portadores livres.

Dentre os principais modelos, se destaca o de H. Katayama-Yoshida e colaboradores (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007), que leva em consideração as interações magnéticas de Zener do tipo dupla troca e super troca para explicar o magnetismo e calcular a  $T_C$  de vários DMSs. Nestes mecanismos de interação direta, os elétrons dos estados  $d$  dos próprios íons magnéticos seriam os responsáveis pela troca de informação de spin entre estes mesmos íons, assegurando, desta forma, acoplamento magnético entre eles. Os grupos que utilizam estes modelos estudam a estrutura eletrônica do DMS em questão para inferir qual das interações é dominante e qual tipo de acoplamento é mais favorável energeticamente.

T. Dietl e colaboradores (DIETL, 2000) mostraram, no entanto, que a dupla troca de Zener não poderia ser o mecanismo de interação que leva ao acoplamento magnético entre íons magnéticos distantes, pois os elétrons de spin polarizados dos estados  $d$  tendem a permanecer localizados na vizinhança dos próprios íons magnéticos e não contribuem para o transporte de carga e spin pelo material. Dietl e colaboradores sugerem então o “modelo de Zener”, no qual os portadores de carga (buracos na BV no caso do GaMnN) em estados estendidos ou fracamente localizados seriam os intermediadores das interações magnéticas entre

os spins localizados dos íons magnéticos na rede de um DMS. Através deste modelo, é possível explicar o ferromagnetismo e a  $T_C$  para DMSs como o GaMnAs, no qual o Mn tem tanto o papel de criar spins localizados quanto o de criar buracos na banda de valência. No caso dos óxidos como ZnO e para os nitretos como o GaN dopados com 5% de Mn, este modelo prevê ordenamento ferromagnético e  $T_C$  acima da temperatura ambiente (Figura 2.3). Porém para esses cálculos foi utilizada concentração de portadores (buracos) de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , a qual é difícil de se obter em materiais como o ZnO e GaN dopados simplesmente com Mn na concentração indicada (5%).



**Figura 2.3:** Predição teórica das Temperaturas de Curie de vários semicondutores dopados com 5% de Mn. Reproduzido da referência (DIETL, 2000).

Há também grupos que atribuem o ferromagnetismo observado em DMSs à formação de pólarons magnéticos ligados (BMP do Inglês: Bound Magnetic Polaron) (WOLFF, 1996; CALDERON, 2007). Os modelos baseados neste princípio explicam as interações ferromagnéticas nos DMSs no regime em que a concentração de portadores livres é muito mais baixa do que a concentração de íons magnéticos, como é o caso do ZnO dopado com Mn. No caso de óxidos semicondutores, este modelo é intimamente dependente da presença de vacâncias de oxigênio, as quais asseguram a formação dos pólarons, ou seja, a criação de portadores eletrônicos fracamente ligados que mantêm a coerência de spin em uma determinada região do cristal.

Portanto, como pode ser visto, existem vários mecanismos candidatos a levar ao ordenamento magnético em um DMS. De fato, esses mecanismos podem

contribuir simultaneamente para uma dada resposta magnética do material. Contudo, uma discussão individual de cada mecanismo é vital para o entendimento do processo de interação como um todo. A seguir, serão apresentados os principais aspectos das principais teorias acerca de interações magnéticas em DMSs.

### 2.3. Interações Magnéticas

De acordo com o modelo de Anderson (ANDERSON, 1961), uma impureza magnética diluída em um metal causa uma perturbação em sua vizinhança, ou seja, cria uma polarização dos spins dos elétrons de condução ao seu redor. Desta forma, o momento magnético localizado se constitui não somente do momento magnético da impureza, mas sim da soma deste com o momento magnético dos elétrons polarizados.

Considerando o caso de uma impureza com estados  $d$  semipreenchidos, o modelo de Anderson propõe o seguinte Hamiltoniano para descrever o sistema:

$$H_A = H_{0f} + H_{0d} + H_{corr} + H_{sd}$$

onde:

$H_{0f}$ : representa a energia do elétron livre de condução (delocalizado);

$H_{0d}$ : representa a energia dos estados  $d$  da impureza (localizado);

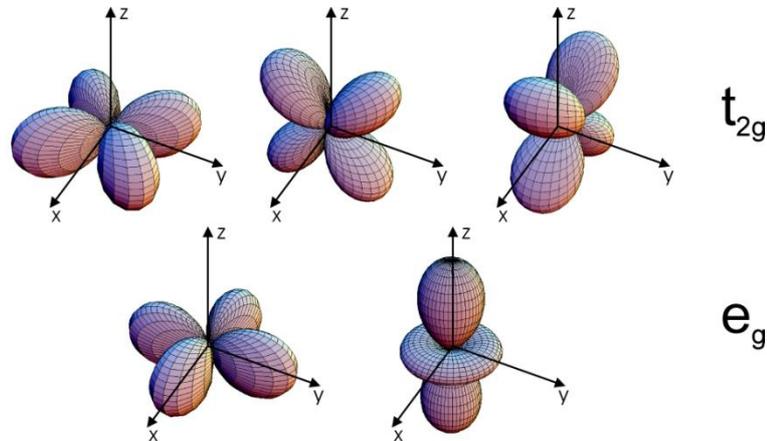
$H_{corr}$ : representa a auto-energia de troca dos estados  $d$  da impureza, mais a interação de Coulomb deste estado com um elétron de spin majoritário e outro de spin minoritário (interação de troca);

$H_{sd}$ : representa a interação entre os estados  $d$  da impureza e os estados  $s$  (ou  $p$ ) da matriz (efeito do campo cristalino).

Os efeitos práticos das interações referentes ao terceiro e quarto termos do Hamiltoniano acima são, respectivamente, o desdobramento dos estados com spin majoritários e spin minoritários, e desdobramento dos orbitais  $d$  com diferentes simetrias ( $e_g$  e  $t_{2g}$ ).

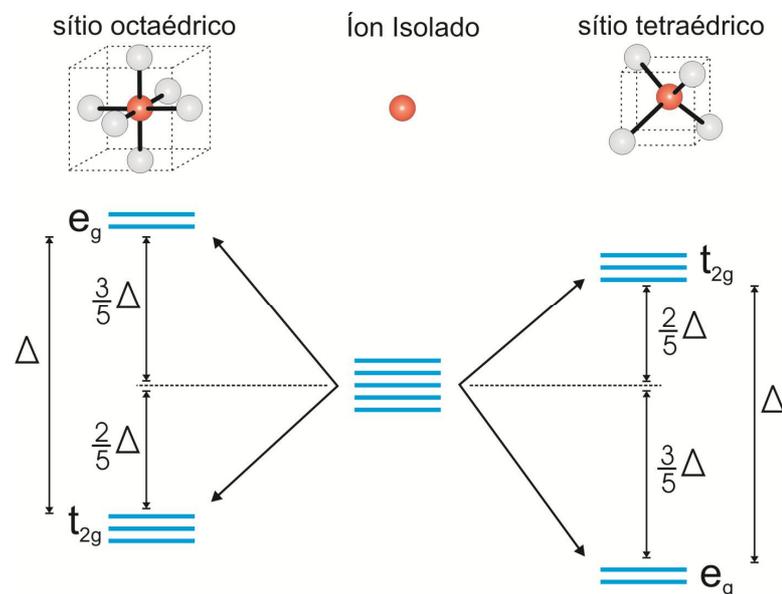
Para entender melhor o efeito do campo cristalino, na Figura 2.4 estão representadas as diferentes simetrias dos orbitais  $d$ . Os orbitais denominados  $t_{2g}$  (ou somente  $t$ ) são aqueles que possuem seus lobos nos planos coordenados mas fora dos eixos cartesianos ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) e são em número de três, já os outros dois orbitais,

denominados  $e_g$  (ou somente  $e$ ) são aqueles que apresentam seus lobos sobre os eixos cartesianos.



**Figura 2.4:** Representação da simetria dos orbitais  $d$ .

O efeito do campo cristalino pode agir de diferentes formas dependendo do tipo de sítio em que a impureza magnética é incorporada. A Figura 2.5 ilustra os casos de sítios octaédrico e tetraédrico.

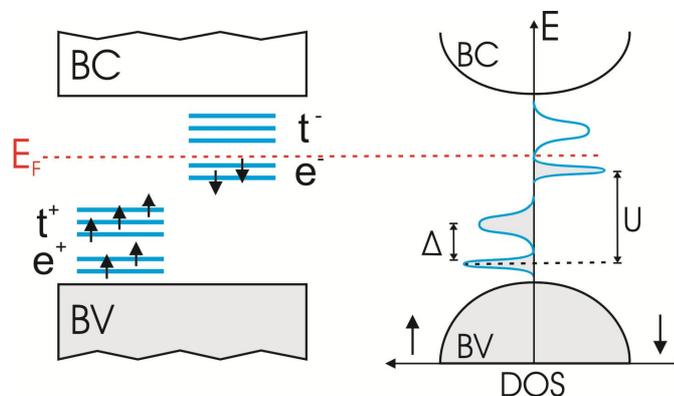


**Figura 2.5:** Representação dos desdobramentos dos estados  $d$  devidos ao efeito do campo cristalino.

No caso tetraédrico, os orbitais com simetrias  $t_{2g}$  são os que possuem maior componente nas direções das ligações químicas da rede (fora dos eixos cartesianos), por este motivo, nestes sítios, os orbitais  $t_{2g}$  apresentam maior interação com a rede, e conseqüentemente, possuem maior energia que os orbitais

$e_g$  neste caso. No caso octaédrico, a situação se inverte, e os orbitais  $e_g$  são os que mais interagem com a rede.

Como exemplo, a Figura 2.6 ilustra o diagrama de energias e a respectiva densidade de estados eletrônicos esperado para o estado ferromagnético de um DMS com impureza de ocupação  $d^7$  em um sítio tetraédrico.  $U$  indica a separação em energia dos estados com spin majoritário (+) e minoritário (-), ou seja, representa a energia da interação de troca;  $\Delta$  indica a separação em energia entre os estados  $e_g$  (e) e  $t_{2g}$  (t), ou seja, representa o efeito do campo cristalino; e  $E_F$  representa a energia de Fermi.



**Figura 2.6:** Diagramas de energia (à esquerda) e respectiva representação da densidade de estados (à direita) para um DMS com impureza de ocupação  $d^7$  em sítio com simetria tetraédrica.

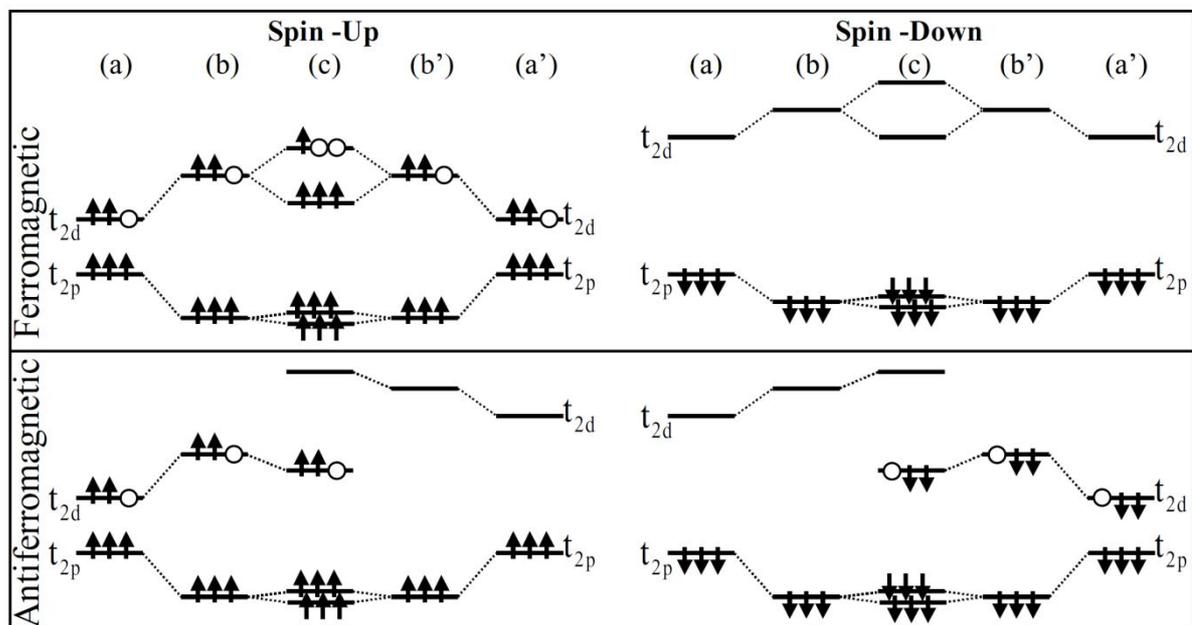
Neste caso, representaram-se todos os estados  $d$  no gap do semicondutor, porém há casos em que isso nem sempre ocorre. Esta característica dos estados  $d$ , ou pelo menos parte deles, serem localizados no interior do gap do semicondutor é o que dá condições para as interações magnéticas em um DMS de forma geral.

### 2.3.1. Esquema de Desdobramento de Níveis:

Baseados no esquema de desdobramento de níveis eletrônicos, Dalpian e colaboradores (DALPIAN, 2005) desenvolveram um método para analisar qual estado, ferromagnético (FM) ou antiferromagnético (AFM), é energeticamente mais favorável a um determinado DMS. O método consiste em desenvolver um esquema para os estados eletrônicos levando em consideração os desdobramentos advindos das interações dos estados  $d$  da impureza com os estados  $p$  do topo da BV, e das interações diretas entre os íons diluídos pela rede.

A energia resultante da combinação destes três fatores e da ocupação destes estados determina qual estado magnético (acoplamento FM ou AFM) é o mais favorável para um determinado sistema diluído.

A Figura 2.7 mostra o diagrama desenvolvido por Dalpian e colaboradores (LIU, 2005) para o caso do GaN dopado com Mn de ocupação  $3d^4$  (íon  $Mn^{3+}$ ). De (a) para (b) os estados  $d$  com simetria  $t_{2g}$  do Mn (representados por  $t_{2d}$ ) interagem com os estados  $p$  do N (representados por  $t_{2p}$ ) causando uma repulsão entre estes devido ao efeito do campo cristalino. Esses estados assumem agora um caráter misto ( $p + d$ ) e se desdobram de (b) para (c) quando levada em consideração a interação de troca entre os íons de Mn mais próximos (Mn e Mn').



**Figura 2.7:** Diagrama de repulsão de estados eletrônicos para o GaMnN para o estado FM e AFM. Reproduzido do trabalho de Dalpian e colaboradores (LIU, 2005).

Como os estados  $t_{2g}$  de spins majoritários estão parcialmente ocupados no caso de  $Mn^{3+}$  (presença de buracos: bola aberta na representação), a estabilização do estado ferromagnético se dá, neste caso, pelo aumento de energia destes buracos após a sequência de interações (parte superior da Figura 2.7). Por outro lado, a estabilização do estado antiferromagnético (parte inferior da Figura 2.7) se daria pela diminuição da energia dos estados ocupados.

Portanto, segundo este modelo, o estado de carga do Mn é de grande importância para discriminar qual dos acoplamentos (FM ou AFM) é o mais favorável energeticamente. É fácil observar pelo esquema representado na Figura 2.7 que o

estado AFM é favorecido no caso de GaN dopado com Mn de ocupação  $3d^6$  (íons  $Mn^{2+}$ ), pois, neste caso, a ausência de buracos (bolas abertas na Figura 2.7) levaria ao estado FM a apresentar sempre maior energia em comparação ao estado AFM.

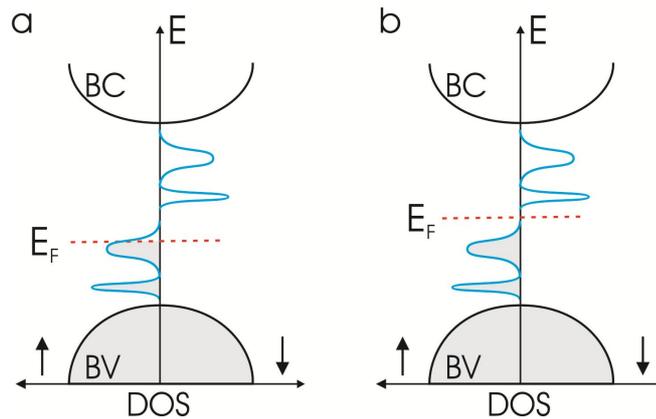
Portanto, através deste modelo é possível entender por que os DMSs como o GaMnN podem apresentar tanto o fase FM quanto a fase AFM, dependendo principalmente da concentração e do estado de carga dos íons Mn presentes. Resta ainda saber quais os mecanismos físicos que podem levar às interações entre as impurezas magnéticas através da rede de um DMS. A seguir, serão apresentados os principais aspectos das teorias de interações magnéticas mais discutidas na literatura no caso de DMS: Dupla Troca, Super Troca, RKKY e BMP.

### 2.3.2. Dupla Troca

O mecanismo de interação de dupla troca entre os spins de íons magnéticos foi proposto em 1951 por C. Zener (ZENER, 1951). A dupla troca é uma interação direta, porém cinética, que consiste no acoplamento magnético entre os íons magnéticos através de saltos virtuais (virtual hopping no Inglês) de elétrons com spin polarizados entre os estados  $d$  de diferentes íons (KACMAN, 2001).

Isso, aplicado aos DMSs, compreende os casos em que as bandas formadas pelos estados  $d$  da impureza magnética estão semipreenchidas, ou seja, com o nível de Fermi passando em seu interior, como representado na Figura 2.8a. Esta situação gera um estado semimetálico no interior da gap do DMS, através do qual os elétrons têm liberdade para saltar entre os estados  $d$  dos íons de impurezas pelo material.

Uma vez que estes estados  $d$  apresentam uma regra de spin, os saltos entre íons de impurezas magnéticas que conservam o spin do elétron saltitante é a configuração de mais baixa energia, o que leva o material como um todo a um estado de mínima energia quando os spins dos íons magnéticos estão alinhados ferromagneticamente. Portanto, a interação de dupla troca é essencialmente uma interação ferromagnética e não ocorre para DMSs com impurezas de estados  $d$  com ocupações fixas  $d^2$ ,  $d^6$  e  $d^7$  pois nestes casos o nível de Fermi se encontra nos “gaps” das “bandas”  $d$ , como representado na Figura 2.8b (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007).



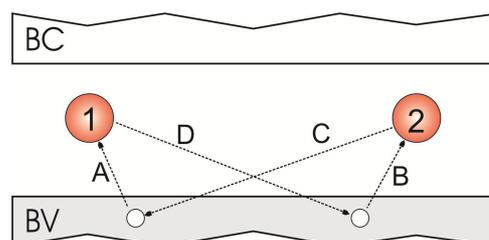
**Figura 2.8:** Representação da densidade de estados no alinhamento FM para um DMS cuja impureza apresenta ocupação (a)  $d^4$  e (b)  $d^5$ .

Há também a possibilidade de multivalência das impurezas magnéticas, caso no qual, por exemplo, um íon de Mn seria incorporado no GaN com diferentes estados de carga:  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) e  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ). Esta configuração também favorece a interação por dupla troca, pois os elétrons “extras” neste caso teriam origem exatamente dos íons  $Mn^{2+}$  (KACMAN, 2001).

### 2.3.3. Super Troca

O mecanismo de super troca também é uma interação cinética na qual dois íons magnéticos são correlacionados com a banda de valência da matriz por intermédio de transições eletrônicas virtuais entre os íons e a banda de valência da matriz. No caso de impureza com estados  $d$  semipreenchidos em sítio tetraédrico, as transições eletrônicas virtuais se dão entre os estados  $p$  da banda de valência e os orbitais  $d$  com simetria  $t_{2g}$  da impureza magnética.

Utilizando o conceito de transições virtuais entre dois íons magnéticos, o processo de super troca pode ser entendido como o resultado de quatro transições virtuais: da banda de valência para os estado  $d$  de cada íon e dos íons de volta para a banda de valência e como mostrado na Figura 2.9 (KACMAN, 2001).



**Figura 2.9:** Representação esquemática do processo de super troca.

Neste caso pode-se ter dois tipos básicos de sequências: ABCD e ACBD, o que leva a duas diferentes situações intermediárias: (i) formação de um buraco na BV (um dos íons com um elétron a mais: N+1) nas sequências do tipo ABCD; e (ii) sem formação de buraco na BV (um dos íons com um elétron a mais: N+1, e o outro com um elétron a menos: N-1) nas sequências do tipo ACBD.

Nas configurações  $d^2$  e  $d^7$ , as sequências do tipo ACBD não são possíveis pois as transições teriam que envolver elétrons de simetria  $e_g$  em um dos íons de impureza. Nestes dois casos ( $d^2$  e  $d^7$ ) as sequências de transições virtuais do tipo ABCD da super troca leva a um acoplamento ferromagnético entre os spins dos íons envolvidos pela simples conservação do spin dos elétrons envolvidos. Nas demais configurações de ocupação dos estados  $d$  ( $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  e  $d^8$ ), ambas as sequências podem ocorrer, porém, geralmente as sequências do tipo ACBD é a que configura mais baixa energia, pois levam ao estado intermediário (ii), o que favorece um acoplamento antiferromagnético entre os spins dos íons (KACMAN, 2001).

Katayama-Yoshida e colaboradores (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007) resumem as possibilidades de ocorrência dos processos da dupla troca e da super troca em semicondutores do tipo II-IV e III-V para várias impurezas magnéticas na seguinte tabela:

II-VI	Ti <sup>2+</sup> (3d <sup>2</sup> )	V <sup>2+</sup> (3d <sup>3</sup> )	Cr <sup>2+</sup> (3d <sup>4</sup> )	Mn <sup>2+</sup> (3d <sup>5</sup> )	Fe <sup>2+</sup> (3d <sup>6</sup> )	Co <sup>2+</sup> (3d <sup>7</sup> )	Ni <sup>2+</sup> (3d <sup>8</sup> )
III-V	V <sup>3+</sup> (3d <sup>2</sup> )	Cr <sup>3+</sup> (3d <sup>3</sup> )	Mn <sup>3+</sup> (3d <sup>4</sup> )	Fe <sup>3+</sup> (3d <sup>5</sup> )	Co <sup>3+</sup> (3d <sup>6</sup> )	Ni <sup>3+</sup> (3d <sup>7</sup> )	Cu <sup>3+</sup> (3d <sup>8</sup> )
Double exchange	—	FM	FM	—	WFM	—	FM
Super exchange	FM	AFM	AFM	AFM	AFM	FM	AFM

**Figura 2.10:** Configuração eletrônica de várias impurezas magnéticas nos DMS e os respectivos acoplamentos devido à dupla troca e à super troca (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007). (WFM = weak FM = ferromagnetismo fraco)

#### 2.3.4. RKKY

Trata-se de uma teoria desenvolvida por Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida para explicar o magnetismo em sistemas metálicos, na qual os momentos magnéticos estão diluídos e localizados na rede de um metal hospedeiro não magnético - exemplo: Cu dopado com íons de Fe.

De acordo com a RKKY (KACMAN, 2001), a interação magnética entre dois íons magnéticos vizinhos em um sistema diluído é intermediada por portadores de carga (no caso metálico: elétrons de condução). Pode-se pensar que o primeiro íon é responsável pela polarização do spin dos portadores em sua vizinhança e que estes portadores polarizados então levariam a informação de spin ao segundo íon magnético. No modelo RKKY, a interação  $J_{RKKY}$  entre o spin dos íons e os portadores é dado por:

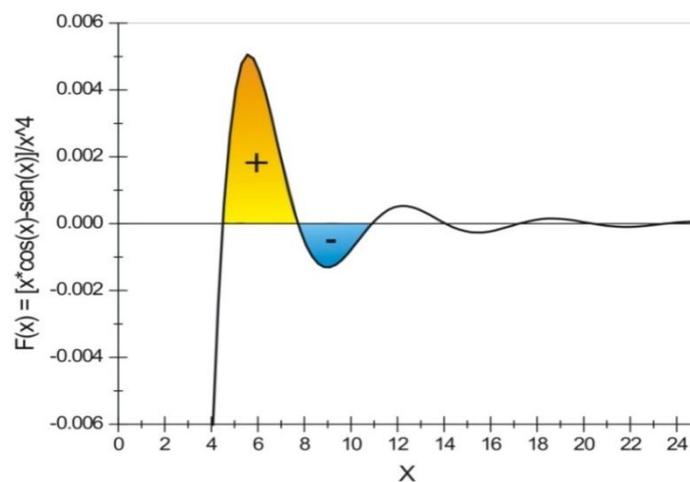
$$J_{RKKY} \propto \frac{2k_f R_{ij} \cos(2k_f R_{ij}) - \text{sen}(2k_f R_{ij})}{R_{ij}^4}$$

onde,  $R_{ij}$  é a distância entre o íon  $i$  até o íon  $j$  e  $k_f$  é o raio da superfície de Fermi no espaço recíproco.

Pode-se observar que  $J_{RKKY}$ , quando olhado somente em função da variável espacial  $R_{ij}$ , trata-se, de forma simplificada, da função oscilante de Friedel:

$$F(x) = \frac{x \cos x - \text{sen}x}{x^4}$$

Observa-se pela Figura 2.11 que para curtas distâncias entre os íons magnéticos, o sistema tende a um acoplamento ferromagnético ( $J_{RKKY}$  positivo). Porém, a partir de certo valor de  $R_{ij}$ , o sinal de  $J_{RKKY}$  oscila, o que levaria a um sistema frustrado. Portanto este tipo de interação ganha importância somente no caso de sistemas com alta concentração de íons magnéticos



**Figura 2.11:** Gráfico gerado pela função de Friedel.

Além disso, a interação do tipo RKKY é fortemente dependente da concentração de portadores livres no material. Para o caso de DMSs com baixa

concentração de portador de carga (como GaMnN), fica difícil atribuir seus comportamentos magnéticos a interações do tipo RKKY mesmo que estes possuam uma alta concentração de íons magnéticos (KACMAN, 2001).

### 2.3.5. BMP

A teoria de pólaron magnético ligado (BMP) tenta explicar o ferromagnetismo em sistemas diluídos através da percolação de pólarons magnéticos ligados. Um pólaron magnético ligado é formado pelo alinhamento dos spins de vários íons de impureza magnética diluídos com um único portador de carga que se encontra fracamente ligado à rede, assim como um éxciton (KACMAN, 2001). De forma geral, um pólaron magnético ligado pode se originar em pontos de defeitos de rede, como em uma vacância de O no caso do ZnO dopados com Mn.

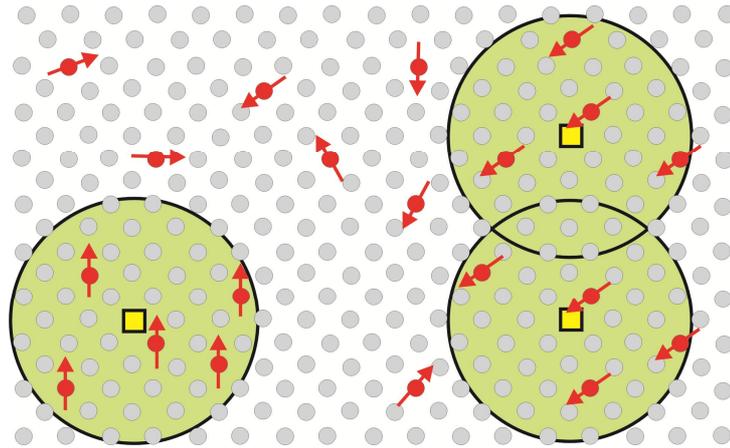
Dentro do raio de ação de cada pólaron, os íons de impureza se alinham criando um único e relativamente grande momento magnético. De acordo com Das Sarma e colaboradores (CALDERON, 2007), o raio de ação de um pólaron (raio de polarização  $R_p$ ) criado por uma vacância de oxigênio pode ser escrito da seguinte forma:

$$R_p \equiv \left( \frac{r_b}{2} \right) \ln \left( \frac{s S |J_e| (a_0 / r_b)}{k_B T} \right)$$

onde:  $r_b$  representa o raio de ação do portador de carga;  $s$  o spin deste portador;  $S$  o spin da impureza,  $J_e$  a constante de troca;  $a_0$  o parâmetro de rede;  $k_B$  a constante de Boltzmann; e  $T$  a temperatura.

Com a diminuição da temperatura, o raio de ação de cada pólaron tende a aumentar. No momento em que há a percolação destes pólarons, ou seja, há a intersecção entre os raios de ação de diferentes pólarons, estes começam a interagir entre si e então alinhar seus spins, formando um cluster de pólarons correlacionados.

A Figura 2.12 ilustra o conceito de BMP: as setas representam os íons de impurezas magnéticas (como o Mn) e seu respectivo spin; os quadrados representam os pontos de defeito (como vacâncias de O) onde o pólaron está ancorado; e a região circular representa o raio de ação de cada pólaron.



**Figura 2.12:** Representação do conceito de BMP.

Esta teoria é aplicável a vários sistemas de DMS nos quais a concentração de portadores é muito menor de que a concentração de impurezas magnéticas. E mesmo que a interação direta entre as impurezas magnéticas tenda a levar a um acoplamento antiferromagnético, a interação entre os pólarons magnéticos ligados pode fazer prevalecer o ordenamento ferromagnético no material.

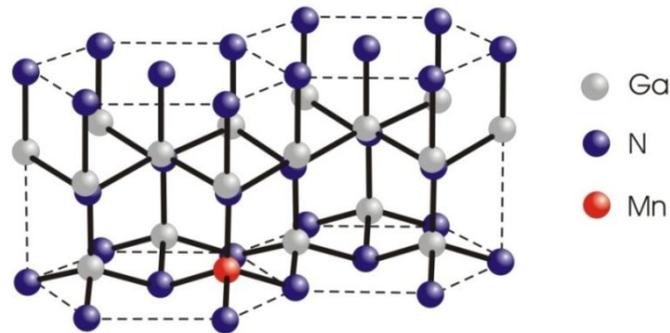
## 2.4. $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ como DMS

Nas últimas décadas, os semicondutores de gap largo, principalmente os nitretos do grupo III, têm chamado grande atenção pelo seu uso potencial em eletrônica de alta frequência e em dispositivos eletro-ópticos como detectores de UV e emissores na faixa do verde/azul/UV. Isso levou a um grande avanço no que diz respeito ao crescimento destes materiais e no entendimento de suas propriedades.

Dentre estes materiais, o nitreto de gálio (GaN) merece destaque pela natureza direta do seu gap, o que o faz ideal para detecção e emissão óptica em comprimentos de onda na faixa que vai do azul ao ultravioleta. Entre as principais aplicações do GaN pode-se citar a produção de imagem em painéis de tela plana, transistores de altas frequências, dispositivos de operação a elevadas temperaturas e detectores e emissores de luz ultravioleta (MORKOÇ, 1994).

Após previsões de T. Dietl e colaboradores (DIETL, 2000) de que o GaN, quando devidamente dopado com Mn, poderia apresentar ferromagnetismo a temperaturas superiores à ambiente ( $T_C \sim 400$  K), uma grande expectativa se

acresceu neste material devido à possibilidade de aplicação em dispositivos spintrônicos. Para estas predições considerou-se 5% de íons  $Mn^{3+}$  (ocupação  $3d^4$ ) diluídos em sítios substitucionais ao Ga na rede do GaN (OHNO, 1998; DIETL, 2000) (Figura 2.13) e densidade de portadores livre (buracos na BV) de  $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  respectivamente.



**Figura 2.13:** Representação da estrutura hexagonal do GaN com um átomo de Mn em um sítio substitucional ao Ga.

Contudo, verificou-se experimentalmente que a incorporação de Mn no regime diluído e em concentrações adequadas (em torno de 5% ou  $x = 0,10$ ) é uma tarefa difícil. Dada a baixa solubilidade sólida do Mn no GaN (em torno de 2% (SOFER, 2008)), o regime diluído para altas concentrações de Mn só pode ser obtido utilizando processos de crescimento longe do equilíbrio termodinâmico. Técnicas como epitaxia de feixe molecular (MBE) e epitaxia da fase de vapor de organometálicos (MOVPE) são as mais utilizadas para a obtenção do GaMnN de alta qualidade. Porém, por se tratarem de técnicas que se utilizam de energia térmica, ambas enfrentam problemas relacionados a baixas concentrações de Mn e à formação de fases secundárias.

Além de problemas com a concentração do Mn, outro desafio experimental é conseguir o GaMnN como um semicondutor do tipo p (com concentração de buracos da ordem de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ). As sempre presentes vacâncias de N fazem com que o GaN seja intrinsecamente um semicondutor do tipo n, o que dificulta a obtenção do GaN tipo p mesmo pela dopagem por íons Mg. Além disso, a natureza tipo n do GaN puro e a multivalência do Mn possibilitam que uma fração dos íons Mn no GaMnN seja encontrada no estado de carga  $Mn^{2+}$  (ocupação  $3d^6$ ) pela captura pelo centros  $Mn^{3+}$  dos elétrons em excesso no GaN. A fração de Mn no estado de carga  $Mn^{2+}$  pode ser intencionalmente aumentada pela co-dopagem do

GaMnN por Si (GaMnN:Si) (GRAF, 2002), o que intensifica o caráter tipo n da matriz GaN, porém a presença de  $Mn^{2+}$ , como discutido na Seção 2.3, não é desejada quando da procura por interações ferromagnéticas.

Apesar destas e outras dificuldades, muitos dos trabalhos experimentais vinham relatando a presença de fase ferromagnética (principalmente a altas temperaturas) no GaMnN (KRONIK, 2002; POLYAKOV, 2002; THALER, 2002; PEARTON, 2003; THALER, 2004), o que posteriormente, com a ajuda de técnicas de microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM) e de difração de raio X de alta energia, foi relacionado à formação de fases secundárias ou regiões ricas em Mn, assim como foi mostrado no caso do GaFeN (BONANNI, 2007; BONANNI, 2008).

Trabalhos mais recentes (XIU, 2006; STEFANOWICZ, 2010) apontam que o GaN monocristalino dopado com Mn no regime diluído que não apresenta nenhuma separação de fase física ou química é puramente paramagnético. Além disso, uma onda recentemente de trabalhos na área teórica e experimental tenta relacionar o ferromagnetismo em DMSs em geral a defeitos secundários na matriz como vacâncias de N ou Ga, ou ainda a estados de superfície no caso do GaMnN policristalino (DEV, 2008). Alguns artigos ainda vão mais longe ao propor que o GaN puro pode apresentar ferromagnetismo devido à natureza de sua microestrutura (MADHU, 2008).

Portanto, conclui-se que a obtenção do GaMnN com propriedades magnéticas de interesse não é uma tarefa trivial e que a disparidade entre os relatos da literatura dificultam o entendimento dos possíveis mecanismos responsáveis pelas propriedades magnéticas deste material. Neste contexto, a utilização de técnicas alternativas apresenta grande interesse para a produção do GaMnN e, conseqüentemente, deve ajudar no entendimento de suas propriedades.

#### **2.4.1. $Ga_{1-x}Mn_xN$ por Sputtering**

A técnica de sputtering é amplamente utilizada para deposição de filmes com várias composições e estruturas principalmente devido à sua simplicidade, versatilidade e baixo custo de operação e manutenção. Os filmes preparados por sputtering são geralmente policristalinos ou amorfos, e tendem a comportar melhor a

incorporação de dopantes em altas concentrações em comparação aos seus análogos monocristalinos crescidos por técnicas mais elaboradas.

Por outro lado, Guo e colaboradores (GUO, Q.X., 2002; GUO, Q.X., 2004) mostraram recentemente que é possível preparar filmes monocristalinos heteroepitaxiais de GaN pela técnica de sputtering utilizando temperaturas de substratos relativamente baixas (~ 700°C). Fato esse que também aumenta o interesse na produção de filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  por esta técnica pela possibilidade de obtenção deste material na forma monocristalina.

O  $Ga_{1-x}Mn_xN$  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 pendentes e homopolares (Ga-Ga, Mn-Mn, N-N) e à natureza aleatória da incorporação de Mn. Apesar dos efeitos de desordem presentes, há casos reportados (ZAJAC, 2001a; ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010) de interessantes propriedades magnéticas em  $Ga_{1-x}Mn_xN$  policristalino preparado pelo método de nitretação de gálio e manganês metálicos por amônia altamente reativa e por deposição assistida por feixe de íons (IAD do Inglês: Ion Assisted Deposition). Além disso, estudos teóricos (HUANG, 2005) sobre DMSs nanocristalinos como o  $Ge_{1-x}Mn_x$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  e  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  predizem que a interação ferromagnética nestes materiais se dá de forma similar ao que ocorre nos respectivos similares monocristalinos.

A não ser por recentes publicações (LEITE, 2006a; DA SILVA, 2007; LEITE, 2007; DA SILVA, 2008; LEITE, 2008) envolvendo os resultados deste presente trabalho, não há, até o momento, relatos na literatura sobre o crescimento do GaMnN pela técnica de sputtering. Portanto entende-se que produção de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  policristalino pela técnica de sputtering apresenta interesse para o estudo da influência da incorporação de Mn em suas propriedades estruturais, ópticas e magnéticas. Através deste estudo espera-se contribuir para um mais amplo entendimento acerca dos possíveis meios de interação magnética entre os íons de Mn neste material e de seu análogo monocristalino.

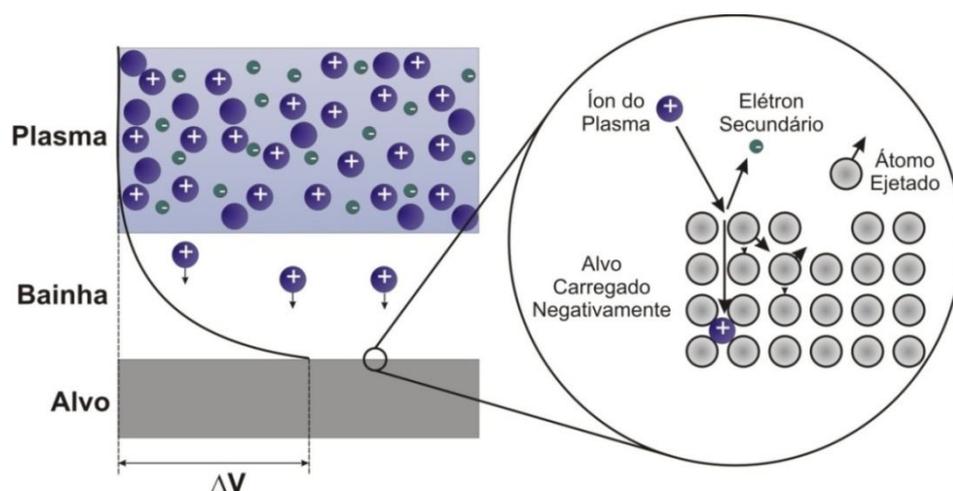
### 3. Técnicas e Modelos

Neste capítulo apresentam-se as principais características e princípios das técnicas experimentais e modelos teóricos utilizadas neste trabalho.

#### 3.1. Técnica de Sputtering

Uma das técnicas de crescimento amplamente utilizadas para se obter filmes semicondutores e metálicos é a técnica de sputtering. Sua larga aplicação deve-se ao fato de ser um método simples, versátil e de relativo baixo custo (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995). Os filmes obtidos por esta técnica são geralmente policristalinos ou amorfos, porém recentemente foi mostrado que, sob condições especiais, é possível obter filmes de GaN monocristalinos por sputtering (GUO, Q.X., 2002; GUO, Q.X., 2004).

O processo de sputtering, como representado na Figura 3.1, consiste na ejeção de átomos de um alvo, através de bombardeamento iônico (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995). 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.



**Figura 3.1:** Representação esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo à superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura) pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do alvo, resultando na ejeção destes átomos que posteriormente formarão o filme e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma (SMITH, 1995).

O potencial ao longo do plasma é praticamente constante mas sofre uma acentuada diminuição próximo à superfície do alvo, uma vez que este está carregado negativamente. Esta diferença de potencial ( $\Delta V$ ), também chamada de tensão de bias, cria uma região praticamente sem carga denominada bainha que, ao mesmo tempo em que repele os elétrons, acelera os íons positivos na direção do alvo.

Os íons acelerados colidem e transferem momento para os átomos do alvo. Nesta parte do processo, vários efeitos microscópicos podem ocorrer (detalhe da Figura 3.1) entre os íons e os átomos da superfície do alvo, dentre os quais se pode destacar a: reflexão do íon pelo alvo, cuja probabilidade é inversamente proporcional à energia com que o íon chega ao alvo; implantação da partícula no interior do alvo; e, se os íons tiverem momento suficiente, ocorre a quebra das ligações dos átomos do alvo com seus vizinhos e a posterior ejeção destes átomos.

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.

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  $2 \times 10^{-2}$  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. Esse 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 (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995). 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 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 (SMITH, 1995).

O sistema magnetron é um importante avanço tecnológico para a técnica de sputtering (CHAPMAN, 1980; SMITH, 1995). Ele consiste em introduzir um campo magnético na descarga através da colocação de um conjunto de imãs 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.

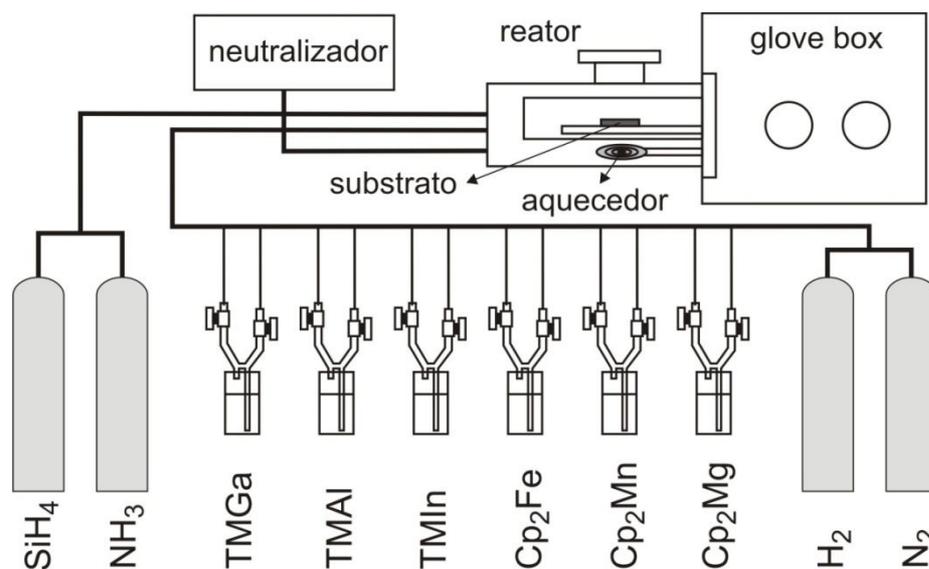
No caso de preparação de GaN usando fonte líquida de Ga e magnetron sputtering existe uma vantagem adicional: o material do alvo é uniformemente consumido, ao contrário dos alvos sólidos nos quais apenas uma trilha ao longo do campo magnético sofre corrosão. O consumo uniforme do alvo resulta em melhor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

### **3.2. Técnica de MOVPE**

Nas últimas décadas, a técnica de deposição química do vapor de organometálicos (MOCVD do Inglês: Metalorganic Chemical Vapor Deposition) ou epitaxia da fase de vapor de organometálicos (MOVPE do Inglês: Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) vem se tornando a principal técnica para o crescimento de

semicondutores, principalmente do grupo III-V, para aplicação em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Após a obtenção de diodos emissores de luz (LED do Inglês: Light Emitting Diode) na faixa do azul baseados no semicondutor GaN por Nakamura e colaboradores (NAKAMURA, 1994), a técnica de MOVPE passou a ser a principal candidata para a produção comercial de GaN.

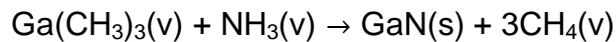
MOVPE é uma técnica de crescimento fora de equilíbrio termodinâmico baseada no transporte dos precursores na fase de vapor e na posterior reação destes em um substrato aquecido dentro de um reator. Os precursores, a princípio em fase sólida ou líquida, são vaporizados e carregados por um fluxo de  $N_2$  ou  $H_2$  até o reator. O fluxo de cada precursor dentro do reator pode ser controlado pela temperatura de sua fonte e também pelo fluxo do gás de arraste ( $N_2$  ou  $H_2$ ). O substrato é colocado em um porta-substrato de grafite o qual é mantido em rotação para evitar inhomogeneidade no processo de crescimento.



**Figura 3.2:** Esquema do sistema de MOVPE utilizado para crescer os filmes de GaN e GaMnN

O processo de crescimento ocorre em um reator em pressões da ordem de 75 a 750 Torr. O porta-substrato é aquecido a temperaturas até  $1500^{\circ}C$  por uma resistência em forma de espiral alimentada por fonte em rádio frequência (RF) (Figura 3.2). Cada precursor é transportado até o reator em linhas individuais para evitar reações entre eles e a deposição nas linhas de transporte. Dentro do reator, diferentes processos químicos e físicos levam ao crescimento do filme desejado. O material residual passa então por um neutralizador químico tornando-o inerte e passível de ser eliminado para a atmosfera.

No caso específico do GaN, o processo químico de deposição por MOVPE pode ser simplificado pela expressão:



a qual descreve a reação entre o trimetilgálio (TMGa) e a amônia na fase vapor resultando em nitreto de gálio no estado sólido e o gás metano como resíduo.

Porém, esta expressão não é completamente correta uma vez que há uma infinidade de outras reações e mecanismos intermediários como difusão, adsorção, desorção e reações de superfícies que ainda não são bem entendidos. Estas mesmas dificuldades são encontradas em outros processos de deposição como o sputtering reativo.

Dada a falta de substratos de GaN e o custo elevado de substratos de SiC, o substrato comumente utilizado para o crescimento do GaN monocristalino é a safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) orientada na direção 0001. Por ainda apresentar um significativo descasamento de rede (em torno de 16%) a deposição do GaN sobre a safira exige o uso de uma camada suavizadora de tensões, chamada buffer, entre o filme e o substrato. A camada buffer, geralmente de GaN ou AlN é responsável por um grande avanço no que tange à diminuição de defeitos estruturais no GaN preparado por esta e outras técnicas.

### 3.3. Técnica de XRD

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

Um cristal pode ser definido como um sólido composto por átomos arrançados 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  $d_{hkl}$  (h, k e l sendo os índices de Miller). Esta geometria dos cristais e o fato de o comprimento de onda ( $\lambda$ ) do raio X ser da mesma ordem da distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) possibilitam a ocorrência do fenômeno

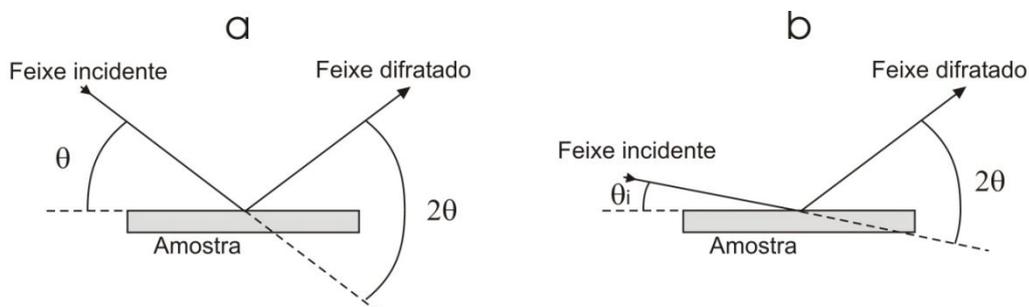
de difração como resultado da interação de um feixe de raio X com um cristal (CULLITY, 2001).

Um feixe de raio X difratado é composto por um grande número de raios espalhados em diferentes planos do cristal. Esses 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 raio X, ou seja, quando os parâmetros  $\lambda$ ,  $d_{hkl}$  e  $\theta$  obedecem à lei da Bragg (CULLITY, 2001):

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad \text{Equação 3.1}$$

onde  $\theta$  corresponde à metade do ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe difratado na amostra como mostrado na Figura 3.3.

Um difratograma é obtido geralmente pelo método de Bragg-Bretano utilizando um valor fixo de  $\lambda$  e variando o ângulo de incidência em  $\theta$  e o de detecção em  $2\theta$  (Figura 3.3a). Para amostras policristalinas em forma de filmes finos, porém, é mais interessante utilizar o método de incidência rasante, onde o ângulo de incidência permanece fixo em  $\theta_i$  e o ângulo de detecção é variado em  $2\theta$  (Figura 3.3b). Esse 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 3.3:** Ilustração dos tipos de medidas de difração de raio X: (a) método de Bragg-Bretano; (b) método de incidência rasante.

Os difratogramas de raio X típicos de materiais policristalinos consistem 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 raio X utilizando-se as posições do pico de difração referente a cada família de planos (h k l) e o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação utilizada nas medidas. Com estas informações, obtêm-se os valores dos parâmetros a e c através da relação entre a Equação 3.1 e a Equação 3.2, a qual relaciona a distância interplanar de cada família de planos e os parâmetros de rede de uma cela unitária hexagonal:

$$d_{hkl} = \left[ \left( \frac{4}{3a^2} \right) (h^2 + k^2 + hk) + \left( \frac{l^2}{c^2} \right) \right]^{-1/2} \quad \text{Equação 3.2}$$

O tamanho médio dos cristalitos é geralmente estimado utilizando a Fórmula de Scherrer (CULLITY, 2001) (Equação 3.3), a qual relaciona a largura à meia altura do pico de difração (FWHM) com o tamanho médio dos grãos cristalinos:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{Equação 3.3}$$

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

### 3.4. Técnica de TEM

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM do Inglês: Transmission Electron Microscopy) é uma técnica de microscopia baseada na interação de um feixe de elétrons ao atravessar uma amostra super fina, de forma que uma imagem é formada a partir dos elétrons transmitidos pela amostra e focados em uma tela fluorescente e então em um sensor acoplado a uma câmera CCD.

O TEM de alta resolução (HRTEM do Inglês: High Resolution TEM) é um modo de operação do TEM que permite a visualização da estrutura cristalina da amostra em escala atômica. Conseqüentemente, HRTEM é uma poderosa ferramenta para estudar propriedades de materiais nanoestruturados como é o caso dos filmes de GaMnN preparados por sputtering.

Ao contrário da microscopia convencional, HRTEM não se utiliza de amplitudes, ou seja, da absorção do feixe pela amostra. Ao invés disso utiliza o contraste formado pela interferência da função de onda do elétron com ele mesmo. Cada elétron interage de forma independente com a amostra. Ao incidir na amostra a função de onda de um elétron pode ser aproximada por uma onda plana, e ao penetrar na amostra, esta onda é atraída pelo potencial atômico positivo e tunela através dos canais atômicos da rede cristalina. Ao mesmo tempo, as interações entre os elétrons nos diferentes canais atômicos levam à difração segundo a Lei de Bragg. Certificando-se de que a espessura da amostra é homogênea, aglomerados (clusters) atômicos podem ser identificados por regiões de menor contraste (se os átomos em questão são mais leves) ou de maior contrastes (caso os átomos forem mais pesados). Isso porque a interação da onda do elétron é mais forte com átomos mais pesados do que com átomos mais leves, levando a um maior contraste no primeiro caso. No entanto, uma área mais grossa formada por átomos mais leves é capaz de apresentar mesmo contraste que uma área formada por átomos mais pesados.

A técnica de TEM geralmente está relacionada com a técnica de espectroscopia de raio X dispersiva em energia (EDS do Inglês: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) pelo fato de a maioria dos equipamentos de TEM também ser equipado com aparato EDS. EDS é uma técnica de análise química baseada na identificação de elementos pelas suas características de emissão de raio X quando submetidos a um feixe de elétrons. Esse feixe incidente excita os elétrons dos níveis mais internos dos diferentes átomos que compõem a amostra, os quais são ejetados do material formando um buraco eletrônico. Então, um elétron de um nível superior do mesmo átomo decai e ocupa o buraco deixado pelo elétron ejetado, liberando a diferença de energia entre estes estados em forma de raio X. Esse raio X é então focado no detector e analisado por um espectrômetro dispersivo em energia. O espectro de raio X é então analisado por um software o qual identifica os padrões de cada elemento químico presente na amostra.

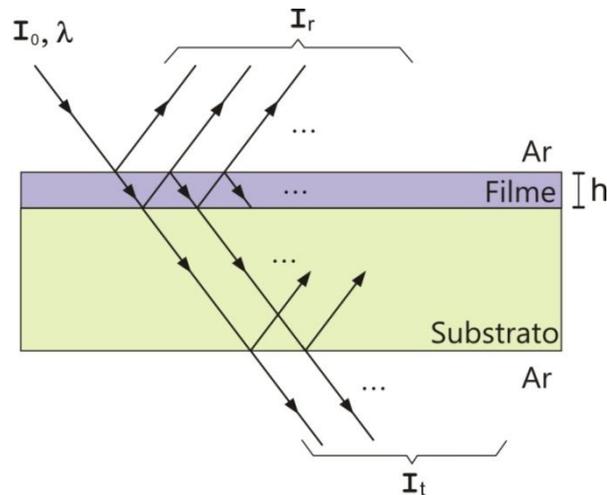
Uma variação da técnica de TEM é a microscopia eletrônica de transmissão de energia filtrada (EFTEM do Inglês: Energy Filtered TEM). Nesta técnica é possível filtrar a energia dos elétrons transmitidos pela amostra antes de chegar ao sistema de detecção. Com esta filtragem, realizada pelo uso de um “prisma” magnético, é possível selecionar os elétrons provenientes da interação com um determinado átomo presente na amostra estudada, o que dá então condições de formar uma imagem que relata a distribuição deste elemento no material, ou seja, de mapear este elemento na amostra estudada.

### **3.5. Técnica 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 (CISNEROS, 2001). 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 o que possibilita a obtenção da 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 (CISNEROS, 2001). Esse 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 como representado na Figura 3.4. Esses raios, ao atravessarem a amostra, podem se combinar de forma construtiva (mesma fase) ou de forma destrutiva ( $180^\circ$  de deslocamento entre as fases), causando no espectro de transmissão um máximo ou um mínimo respectivamente (franjas de interferência). A fase com que os raios que sofrem as múltiplas reflexões saem da amostra depende dos seguintes fatores:

comprimento de onda ( $\lambda$ ) 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  $180^\circ$  a fase dos raios refletidos na interface filme/substrato se  $n/n_s < 1$  (CISNEROS, 2001).



**Figura 3.4:** Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: a representação oblíqua dos raios é somente para facilitar a visualização; a espessura do filme (da ordem de  $1 \mu\text{m}$ ) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de  $0,5 \text{ mm}$ ).

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  $T = I_T/I_0$  entre a intensidade transmitida ( $I_T$ ) e a intensidade incidente ( $I_0$ ) nos fornece a transmitância ( $T$ ) para cada comprimento de onda, formando um espectro  $T(\lambda)$ .

Através dos pontos de máximo e mínimo das franjas de interferência dos espectros de transmitância é possível determinar os valores de  $n$ ,  $h$  e também os valores do coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) em cada um destes pontos utilizando cálculos iterativos (CISNEROS, 2001). Os valores de  $n$ , se extrapolados pela relação de dispersão de Wemple e DiDomanico (WEMPLE, 1971) para a região de média e alta absorção, podem ser utilizados para determinação das bordas de absorção óptica e conseqüentemente dos parâmetros ópticos dos filmes, como gap e parâmetros de desordem eletrônica.

### 3.6. Modelagem da Borda de Absorção Óptica

Como já discutido na Seção 2.1, através do uso dos modelos de Mott e Davis (Equação 2.1) e da lei de Urbach (Equação 2.2) é possível quantificar as informações (como gap e parâmetro de desordem) contidas nas bordas de absorção de semicondutores amorfos ou com algum grau de desordem estrutural mesmo que estas apresentem uma variação suave com a energia. No entanto, a escolha da região da borda de absorção em que cada uma das equações deve ser utilizada é ainda algo muito dependente do olhar de cada pesquisador, o que resulta na dificuldade de comparação de seus valores.

Uma nova abordagem baseado no conceito de densidade conjunta de estados e na flutuação local de potencial foi proposta por O'Leary e colaboradores (OLEARY, 1995) para a descrição mais completa das bordas de absorção de semicondutores amorfos com diferentes graus de desordem. Neste modelo, tanto a região que envolve as transições entre BV e a BC quanto a região que envolve a transição entre os estados de cauda são satisfatoriamente descritas por uma única equação (OLEARY, 1995).

No entanto, não houve sucesso nas tentativas de ajustar este modelo às bordas de absorção de filmes nanocristalinos de GaN preparados por sputtering. Esse fato motivou então o desenvolvimento de um modelo paralelo para o estudo das bordas de absorção de filmes nanocristalinos de GaN e GaMnN com diferentes conteúdos de Mn.

No modelo aqui proposto, diferentemente do que foi realizado no modelo de O'Leary e colaboradores (OLEARY, 1995), leva-se em consideração somente transições verticais entre as bandas de valência e de condução, introduzindo assim a conservação de momento cristalino ( $k$ ) nas transições eletrônicas, a qual é esperada ocorrer em semicondutores com alto grau de cristalização.

O intuito é analisar as modificações observadas nas bordas de absorção experimentais do  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  como um efeito da flutuação local do potencial da BV e da BC devido à incorporação do Mn no GaN. Além disso, o modelo permite a determinação do valor do gap óptico no caso de bordas de absorção não muito abruptas e ainda a determinação de um parâmetro de desordem relacionado com a largura média dos estados de cauda da banda de valência e de condução.

### 3.6.1. Desenvolvimento do Modelo

O número total de possíveis transições verticais entre a BV e a BC para um semiconductor cristalino pode ser escrito como:

$$\int_0^{\infty} J^0(\hbar\omega) d\hbar\omega = \int_0^{\infty} 2 \sum_{\vec{k}} \delta(E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) d\hbar\omega =$$

$$= \int_0^{\infty} 2 \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \iiint_{\vec{k}} \delta(E_C(\vec{k}) - E_V(\vec{k}) - \hbar\omega) d^3k \right) d\hbar\omega$$

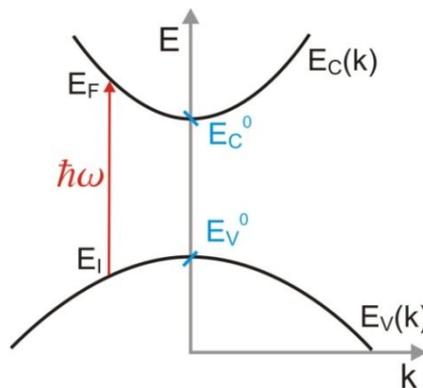
onde  $J^0(\hbar\omega)$  representa a função densidade conjunta de estados (JDOS) para um semiconductor cristalino ideal de volume  $V$  e de gap  $E_g$  bem definido;  $E_V(k)$  e  $E_C(k)$  descrevem, respectivamente, a dispersão da banda de valência e condução com o vetor de onda eletrônico  $k$ ; e  $\hbar\omega$  representa a energia envolvida na transição.

Fazendo a aproximação por bandas parabólicas e, considerando gap direto e banda isotrópica, obtêm-se:

$$E_V(\vec{k}) = E_V^0 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_V^*} \quad E_C(\vec{k}) = E_C^0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_C^*}$$

$$E_g = E_C^0 - E_V^0 \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_C^*} + \frac{1}{m_V^*}$$

onde  $E_C^0$  e  $E_V^0$  são respectivamente o mínimo da BC e o máximo da BV;  $m_C^*$  e  $m_V^*$  são respectivamente a massa efetiva da BC e da BV, o que pode ser representado como na Figura 3.5.



**Figura 3.5:** Aproximação parabólica da BV e da BC.

Desta forma, a densidade conjunta de estados pode ser escrita como:

$$J^0(\hbar\omega) = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty \delta\left(E_g - \hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}\right) k^2 dk = \beta_1 \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad \text{Equação 3.4}$$

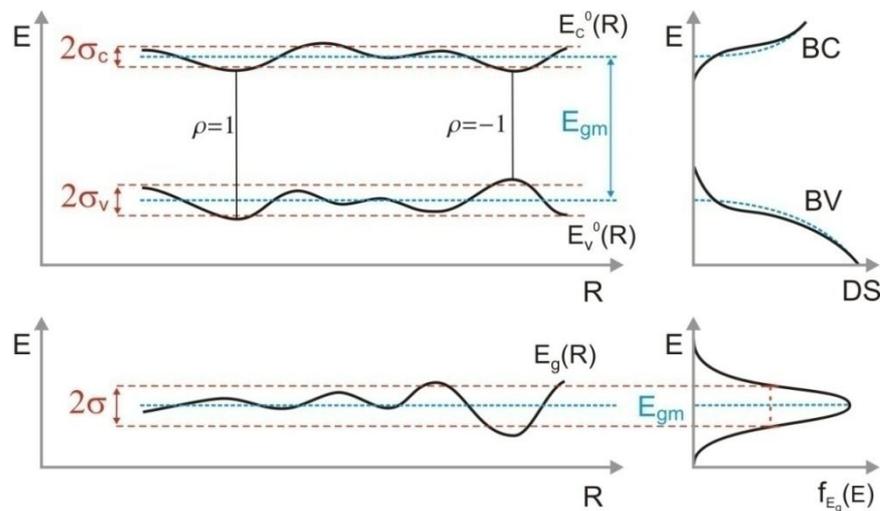
onde  $\beta_1 = \frac{\sqrt{2}V(\mu)^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}$  é constante e possui unidade de  $(\hbar\omega)^{-3/2}$ . Na Equação 3.4,  $J^0(\hbar\omega)$  possui unidade de inverso da energia  $((\hbar\omega)^{-1})$  e assume a forma já conhecida na literatura (GÜNTHER, 1972) para semicondutores monocristalinos ideais a  $T = 0$  K.

Considerando agora um cristal que possui alguma fonte de desordem, como defeitos e tensões na rede, é razoável atribuir tanto ao mínimo da BC ( $E_C^0$ ) quanto ao máximo da BV ( $E_V^0$ ) uma flutuação em torno de um valor médio, assim como representado na Figura 3.6. Esta flutuação de potencial poderia refletir um efeito semelhante ao esperado pela agitação térmica do material ideal em  $T > 0$  K.

A amplitude média de cada flutuação ( $\sigma_C$  e  $\sigma_V$ ) ao percorrer o cristal (R) estaria relacionada com a largura média dos estados de cauda da BC e da BV observada na respectiva densidade de estados (Figura 3.6). Como consequência, as flutuações de  $E_C^0$  e  $E_V^0$  acarretam uma flutuação ( $\sigma$ ) do valor do gap ( $E_g$ ) em torno de um valor médio ( $E_{gm}$ ) através da correlação:

$$\sigma^2 = \sigma_C^2 + \sigma_V^2 - \rho\sigma_C\sigma_V$$

com  $-1 \leq \rho \leq 1$  sendo o fator de fase entre a oscilação de  $E_C^0$  e  $E_V^0$  (Figura 3.6).



**Figura 3.6:** Representação da flutuação dos potenciais da BV e da BC (parte superior) e do valor do gap (parte inferior) devido ao efeito de desordem ao percorrer o cristal.

Estatisticamente é plausível aproximar esta flutuação de  $E_g$  a uma distribuição gaussiana normalizada  $f_{E_g}(E)$  de forma que a probabilidade de  $E_g$  estar entre  $E$  e  $E+dE$  pode ser escrita como:

$$f_{E_g}(E) dE = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(E - E_{gm})^2}{2\sigma^2}\right) dE$$

Com estas considerações, a JDOS fica:

$$J(\hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} J^0(\hbar\omega) f_{E_g}(E) dE = \beta_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_{-\infty}^{\hbar\omega} \exp\left(\frac{-(E - E_{gm})^2}{2\sigma^2}\right) \sqrt{\hbar\omega - E} dE$$

E, tomando por conveniência  $x = \frac{E - E_{gm}}{\sigma}$ , obtém-se:

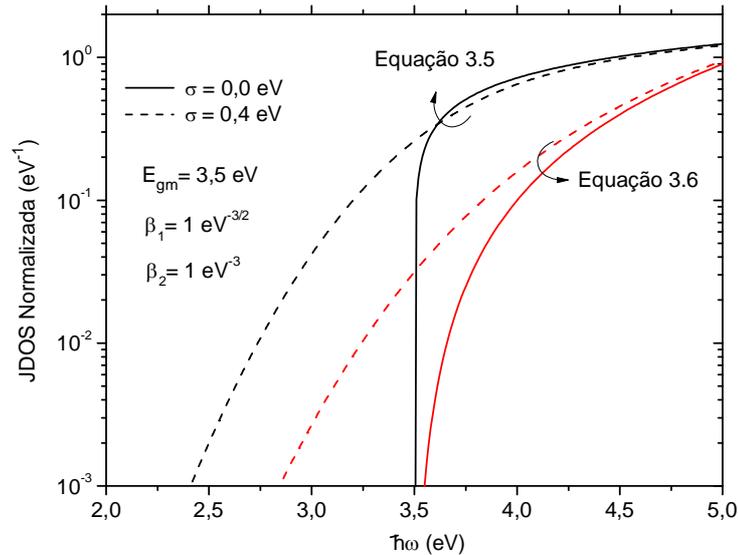
$$J(\hbar\omega) = \beta_1 \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma}} \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \sqrt{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma} - x} dx \quad \text{Equação 3.5}$$

Observa-se, que para o limite de  $\sigma = 0$  (limite de desordem zero) volta-se ao caso da Equação 3.4, a qual descreve o caso de cristal perfeito à  $T = 0$  K, o que remete ao parâmetro  $E_{gm}$  a representação do valor do gap no limite de desordem zero.

A Figura 3.7 mostra o comportamento da Equação 3.5 para o caso de  $\sigma = 0$  e  $\sigma \neq 0$  para um mesmo valor de  $E_{gm}$ . Nesta mesma figura foram adicionadas as curvas geradas pela Equação 3.6, a qual foi obtida por O'Leary e colaboradores (OLEARY, 1995):

$$J(\hbar\omega) = \beta_2 \frac{\pi}{8} \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma}} \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \left(\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma} - x\right)^2 dx \quad \text{Equação 3.6}$$

sendo  $\beta_2 = \frac{2V^2(m_c^* m_v^*)^{3/2}}{\pi^4 \hbar^6}$ . É interessante notar que  $\beta_2 \approx \beta_1^2$ .



**Figura 3.7:** Comparação do comportamento da JDOS obtida pelo modelo desenvolvido (Equação 3.5) e pelo modelo de O'Leary e colaboradores (Equação 3.6).

O comportamento mais abrupto observado pela curva gerada pela Equação 3.5 é comumente observado nas bordas de absorção de semicondutores cristalinos e reflete exatamente a restrição de transições verticais (conservação de  $k$ ). Já a curva gerada pela Equação 3.6 é mais suave e é comumente observado nas bordas de absorção óptica de semicondutores amorfos.

### 3.6.2. Ajustes às Curvas Experimentais

Para relacionar a densidade conjunta de estados com a borda de absorção óptica experimental ( $\alpha(\hbar\omega)$ ) deve-se levar em conta a probabilidade de transição óptica entre cada estado da BV para o respectivo estado excitado na BC. Isso é feito conhecendo o elemento de matriz da transição eletrônica ( $D(\hbar\omega, \vec{k})$ ), de forma que:

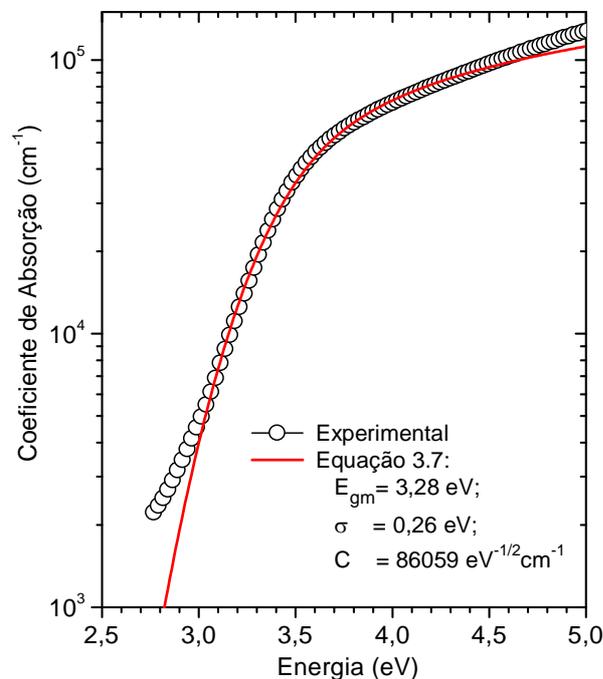
$$\alpha(\hbar\omega) \cong D^2(\hbar\omega, \vec{k}) J(\hbar\omega)$$

Próximo ao gap de certos semicondutores,  $D(\hbar\omega, \vec{k})$  apresenta variação pequena em comparação à variação de  $J$  (GÜNTHER, 1972). Desta forma que, como primeira aproximação, pode-se considerar  $D(\hbar\omega, \vec{k})$  constante nesta região ( $D(\hbar\omega, \vec{k}) = D$ ), e definir a curva teórica  $A(\hbar\omega)$  para a borda de absorção como:

$$A(\hbar\omega) = C \frac{\sqrt{\sigma}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma}} \exp\left(\frac{-x^2}{2}\right) \sqrt{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma} - x} dx \quad \text{Equação 3.7}$$

onde se define o parâmetro  $C = \beta_1 D^2$  com unidade de  $(\hbar\omega)^{-1/2} V^{-1/3}$ , que depende essencialmente da massa reduzida  $\mu$  e da probabilidade de transição eletrônica  $D$ .

Desta forma pode-se ajustar as curvas de  $A(\hbar\omega)$  à borda de absorção experimental ( $\alpha(\hbar\omega)$ ) e obter os parâmetros tais como  $E_{gm}$ ,  $\sigma$  e  $C$ , assim como mostrado na Figura 3.8.



**Figura 3.8:** Ajuste do modelo de JDOS (Equação 3.7) sobre a borda de absorção óptica do filme nanocristalino de GaN preparado por sputtering.

No caso do filme nanocristalino de GaN preparado por sputtering, a curva de  $A(\hbar\omega)$  deduzida a partir da Equação 3.5 se ajusta muito bem à sua borda de absorção experimental em um intervalo substancial de energias próximas ao valor do gap do material ( $\sim 3,3$  eV). Já os ajustes de  $A(\hbar\omega)$ , se deduzido a partir da Equação 3.6 (caso amorfo), não se mostraram satisfatórios para os mesmos filmes.

Os ajustes de  $A(\hbar\omega)$  (utilizando a Equação 3.5) realizados através do método da soma dos mínimos quadrados nas bordas de absorção de filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x \leq 0,08$ ) convergiram sempre para os mesmos resultados, mesmo partindo de diferentes valores iniciais dos parâmetros. Com isso, como será visto no Capítulo

6, pode-se estabelecer uma nova forma de determinar o gap óptico destes filmes, e ainda determinar um parâmetro de desordem ( $\sigma$ ) que mede qualitativamente a largura média correlacionada dos estados de cauda da BV e da BC do material.

As limitações do modelo proposto, representadas pelas divergências observadas acima de 4,5 eV e abaixo de 3,0 eV (Figura 3.8), podem advir principalmente de dois fatos: acima de 4,5 eV a aproximação por bandas parabólicas não é mais válida; abaixo de 3 eV os efeitos da possível presença de estados de defeitos mais profundos no interior do gap não foi levada em consideração pelo modelo de JDOS.

### 3.7. Técnica de Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste de um espalhamento inelástico de luz que ocorre quando a radiação eletromagnética interage com os modos normais de vibração de um material. Diferente do espalhamento elástico, onde a luz espalhada tem a mesma frequência da luz incidente, no espalhamento inelástico a frequência da luz espalhada é diferente, podendo ser maior ou menor do que a da luz incidente. Esta diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada está relacionada com a criação ou aniquilação de fônons no material.

Caso uma luz na faixa do visível (geralmente um feixe de laser) seja espalhado por um cristal com absorção ou emissão de fônons, a variação (shift) na energia (ou frequência) são muito pequenas comparadas à energia do feixe incidente, porém estas pequenas variações podem ser medidas geralmente utilizando técnicas interferométricas, o que torna possível isolar a contribuição de cada fônon participante no processo de espalhamento. Entretanto, pelo fato de o vetor de onda do fóton (da ordem de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) ser pequeno comparado com as dimensões da zona de Brillouin (da ordem de  $10^8 \text{ cm}^{-1}$ ), estas técnicas só trazem informações dos fônons nas proximidades de  $k = 0$  (ponto  $\Gamma$ ) (ASHCROFT, 1976).

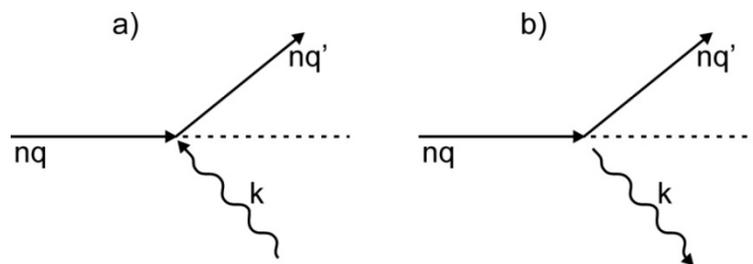
Além das leis de conservação de momento e energia envolvidos no processo de espalhamento, deve-se levar em consideração que o vetor de onda do fóton dentro de um cristal será diferente daquele no espaço vazio pelo fator de índice de refração ( $n$ ). Portanto, se o vetor de onda da luz incidente e espalhada (no

espaço vazio) são respectivamente  $q$  e  $q'$ , e as frequências correspondentes são  $\omega$  e  $\omega'$ , as leis de conservação de energia e de momento cristalino levam a:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_S(\vec{k})$$

$$\hbar n\vec{q}' = \hbar n\vec{q} \pm \hbar\vec{k} + \hbar\vec{K}$$

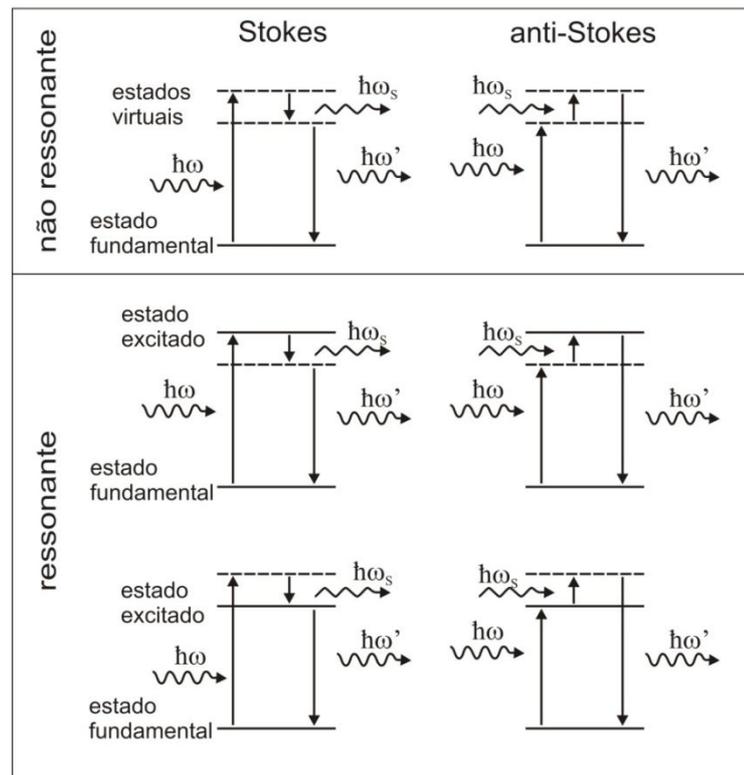
onde o sinal positivo se refere ao caso onde um fônon é emitido pela rede cristalina (processo anti-Stokes) e o negativo ao caso onde um fônon é absorvido pela rede (processo Stokes). A Figura 3.9 ilustra os dois para  $k = 0$ :



**Figura 3.9:** Esquema representativo dos processos de espalhamento anti-Stokes (a) e Stokes (b).

Do ponto de vista energético, o processo Raman de primeira ordem pode ser esquematizado como na Figura 3.10, sendo descrito em três etapas: i) o fóton incidente excita um elétron para um estado virtual; ii) em seguida o elétron é espalhado gerando (Stokes) ou absorvendo (anti-Stokes) um fônon da rede; iii) ao retornar ao seu estado de origem, o elétron emite o fóton espalhado com energia (frequência) levemente diferente do fóton incidente, o que leva ao processo Raman.

No caso de processo Raman ressonante, o fóton incidente ou o espalhado possui energia muito próxima de uma transição eletrônica (Figura 3.10). Neste processo, o tempo de vida do elétron no estado excitado é muito maior que no caso não ressonante. Além disso, o fóton espalhado tem grande possibilidade de ser reabsorvido e realimentar o processo de espalhamento. Estas características ressonantes aumentam muito a possibilidade de interação entre estes elétrons e os fônons da rede causando, conseqüentemente, a amplificação do sinal Raman dos modos vibracionais relacionados.

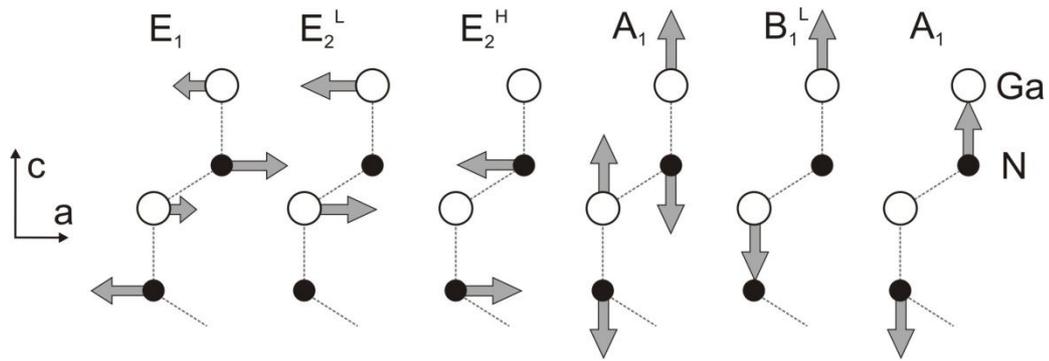


**Figura 3.10:** Esquema de energias para os processos de espalhamento Stokes e anti-Stokes no caso ressonante e não-ressonante.

### 3.7.1. Raman no GaN

Pelo fato de apresentar um alto valor de gap, a espectroscopia Raman não ressonante é facilmente realizada no GaN usando linhas de excitação na faixa do visível (ex: laser de  $Ar^+$ ). Por apresentar temperatura de Debye relativamente alta (600 K) o espalhamento do tipo Stokes é preferencialmente utilizado para o estudo do GaN.

A Figura 3.11 apresenta um esquema representativo dos diferentes modos vibracionais do GaN na estrutura wurtzita e a Tabela 3.1 apresenta suas respectivas frequências (teóricas e observadas experimentalmente) e atividades em medidas de espalhamento Raman e absorção no IR. Na parte inferior da Tabela 3.1 são mostradas as frequências experimentalmente para os modos transversais ópticos (TO) e longitudinais ópticos (LO) do GaN cúbico (zinco-blenda).



**Figura 3.11:** Esquema representativo dos diferentes modos de vibração na rede do GaN (HARIMA, 2002).

**Tabela 3.1:** Modos vibracionais no GaN hexagonal (wurtzita) e cúbico (zinco-blenda)

Modo vibracional	Atividade	Experimento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Teoria ( $\text{cm}^{-1}$ )
GaN wurtzita		(AZUHATA, 1995)	(MIWA, 1993)
$E_2^L$	Raman	144	146
$E_1$	Raman e IR	561	556
$E_2^H$	Raman	569	560
$A_1$	Raman e IR	735	
$B_1^L$	(silencioso)		335
$B_1^H$	(silencioso)		697
GaN zinco-blenda		(TABATA, 1996)	
TO	Raman e IR	552	
LO	Raman e IR	739	

É importante ressaltar, que o espalhamento Raman ocorre quando há o acoplamento da radiação com a modulação do dipolo elétrico envolvida em cada modo de vibração. De forma que os modos vibracionais como o  $B_1^L$  e  $B_1^H$ , que não apresentam momento de dipolo induzido pela radiação, não são observados nos espectros Raman (silenciosos).

### 3.7.2. Modos Locais de Vibração

A incorporação de impurezas leves em sítios substitucionais (ex: Mn no sítio do Ga no GaN) pode promover, entre outros efeitos, o surgimento de novos modos de vibrações espacialmente localizados na rede do material. Esses modos locais de vibração (LVM do Inglês: Local Vibration Modes) ocorrem basicamente devido a dois fatores: i) descontinuidade na distribuição de massa na rede; e ii) mudança nas distâncias, ângulos e forças de ligações nas proximidades do sítio onde a impureza foi incorporada.

Para modos transversais, uma boa aproximação para as frequências de LVMs pode ser alcançada utilizando o modelo de impureza leve (do Inglês: light impurity model). No caso do GaN dopado com Mn, a frequência ( $\omega_{\text{Mn-LVM}}$ ) do modo local de vibração associada aos modos TO pode ser estimada a partir da frequência do modo TO do GaN ( $\omega_{\text{GaN}}$ ) e das massas reduzidas dos pares Ga-N e Mn-N da seguinte forma:

$$\omega_{\text{Mn-LVM}} = \omega_{\text{GaN}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{GaN}}}{\mu_{\text{MnN}}}} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde  $\mu_{\text{GaN}}$  e  $\mu_{\text{MnN}}$  são, respectivamente, as massas reduzidas dos pares Ga-N e Mn-N.

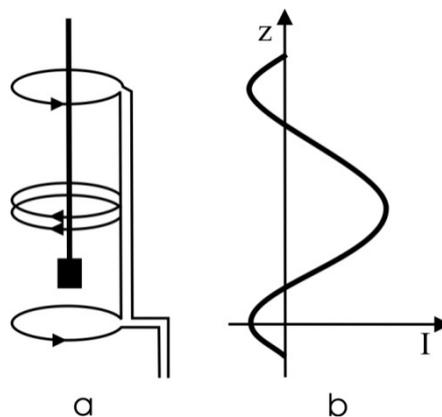
No caso de  $\omega_{\text{GaN}} = 569 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^{\text{H}}$ ) obtém-se  $\omega_{\text{Mn-LVM}} \approx 582 \text{ cm}^{-1}$ , e no caso de  $\omega_{\text{GaN}} = 561 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_1$ ) obtém-se  $\omega_{\text{Mn-LVM}} \approx 574 \text{ cm}^{-1}$ . Nota-se que a frequência do Mn-LVM é muito próximo dos valores originais dos modos GaN TO ( $E_2^{\text{H}}$  e  $E_1$ ). Isso se deve ao fato de a massa reduzida ser fortemente dependente do átomo mais leve (no caso do átomo de N), o que faz a massa reduzida do par Mn-N (11,16 g/mol) não seja muito diferente da massa reduzida do par Ga-N (11,66 g/mol). Já no caso de GaN dopado com Mg, a grande diferença de massa entre o Ga e o Mg é suficiente para afastar significativamente o Mg-LVM do modo  $E_2^{\text{H}}$  do GaN ( $\omega_{\text{Mg-LVM}} \approx 653 \text{ cm}^{-1}$ ).

Tanto o Mg-LVM quanto o Mn-LVM foram observados pela técnica de Raman em filmes de GaN:Mg (HARIMA, 2002; KUNERT, 2003) e GaMnN respectivamente e suas frequências não distam das frequências estimadas acima. No caso do GaN:Mg, a observação do pico Mg-LVM é um bom indicativo da eficiência na dopagem tipo-p do GaN (HARIMA, 2002). Quando se trata de filmes de GaMnN, outro pico de espalhamento Raman é geralmente observado em aproximadamente  $670 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, são poucos os relatos que discutem os mecanismos que dão origem a este pico (ZAJAC, 2001a; GUO, L.L., 2006; YANG, 2007).

### 3.8. Técnica de Magnetometria por SQUID

O funcionamento do magnetômetro de dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID do Inglês: Superconductor Quantum Interference Device) é baseado no conceito de junções Josephson e na quantização do fluxo magnético de um circuito fechado. Uma junção Josephson consiste em um anel supercondutor com uma pequena junção feita de material normal (não-supercondutor) através do qual fluem supercorrentes (SAMPAIO, 2000).

Uma corrente constante é mantida e a sua variação está associada à captura ou fuga de fluxo magnético da própria amostra. O sistema de medida e a aplicação de campo são compostos por diferentes componentes: bobinas supercondutoras para gerar altos campos magnéticos; bobinas supercondutoras de detecção; dispositivo supercondutor de interferência quântica conectado à bobina detectora; e blindagem magnética no dispositivo. As bobinas de detecção (Figura 3.12a) são interligadas entre si em uma configuração em que a corrente passa em um sentido nas bobinas de cima e de baixo, e no sentido oposto nas duas bobinas centrais. Essa configuração é interessante por rejeitar contribuições ao sinal devido a outras fontes magnéticas, incluindo pequenas flutuações de corrente na bobina que gera o campo magnético (SAMPAIO, 2000).



**Figura 3.12:** (a) Conjunto de bobinas dispostas em uma configuração de segunda ordem. Uma amostra magnetizada que passa por esse sistema a uma velocidade constante gera uma corrente (b) na bobina como função de sua posição vertical  $z$ .

A amostra em estudo, que possui um momento magnético  $M$ , passa por esse sistema de bobinas a uma velocidade constante, gerando uma corrente que é convertida em uma tensão de saída pelo SQUID. A curva da corrente gerada em função da posição vertical da amostra está esquematizada na Figura 3.12b. O

momento magnético da amostra estudada será então proporcional à amplitude dessa curva, sendo a constante de proporcionalidade obtida a partir de uma amostra padrão. A bobina supercondutora é mantida à temperatura de hélio líquido (4,2 K), e a amostra podendo variar sua temperatura de 2,0 a 350 K. O magnetômetro SQUID tem a precisão de até  $10^{-9}$  emu, sendo considerado o de melhor resolução da atualidade.

A magnetização ( $M$ ) da amostra é obtida somente mediante o conhecimento do volume ou massa de amostra. Pode-se fazer medidas da magnetização em função do campo magnético externo aplicado ( $M \times H$ ) ou ainda medidas de magnetização em função da temperatura da amostra ( $M \times T$ ). Para muitos materiais é interessante realizar curvas  $M \times H$  em forma de ciclo fechado, ou seja, medir a magnetização a partir de um campo positivo ( $H_{MAX}$ ) até um campo negativo de mesma intensidade ( $H_{MIN} = -H_{MAX}$ ), e daí voltando até o ponto de partida em  $H_{MAX}$ . Da mesma forma, também é interessante fazer a  $M \times T$  em ciclos em certos casos (nos que há a aplicação de campo externo). Em geral, a  $M \times T$  é iniciada com a amostra em temperatura baixa ( $T_{MIN}$ ) sem campo externo aplicado, aplica-se então o campo magnético externo constante e inicia-se o aumento da temperatura até certa temperatura máxima ( $T_{MAX}$ ), esta curva é chamada Zero Field Cooled (ZFC). Deste ponto diminui-se a temperatura até a temperatura inicial ( $T_{MIN}$ ) ainda com o campo externo aplicado, esta é a chamada Field Cooled (FC).

Esses procedimentos padrões de medidas são importantes para estudar a reversibilidade (ou a sua ausência) do processo de magnetização, de forma a separar de forma mais eficaz os vínculos magnéticos e térmicos presentes em cada material. De acordo as características das curvas  $M \times H$  e  $M \times T$  é possível identificar as fases magnéticas presentes no material medido e, além disso, determinar parâmetros importantes como temperaturas críticas, campos críticos e outros que auxiliam no estudo de materiais em geral.

### 3.9. Modelagem das Curvas de Magnetização por Funções de Brillouin

Para materiais cujo comportamento é governado por fases paramagnéticas, a função de Brillouin (Equação 3.9) é geralmente empregada para se obter detalhes das curvas de magnetização versus campo aplicado (MxH). A função de Brillouin (DARBY, 1967) descreve o comportamento da magnetização M(H,T) de um paramagneto ideal em termos dos vínculos entre os centros paramagnéticos com momento angular total J, o campo magnético externo aplicado H e a energia térmica dada por  $k_B T$ :

$$M(H, T) = x^{ef} N_0 g \mu_B J B_J(y)$$

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} y\right) \quad \text{Equação 3.9}$$

$$y = \frac{g \mu_B J H}{k_B T}$$

sendo:

$N_0$ : número total de sítios catiônicos;

$x^{ef}$ : concentração efetiva de centros paramagnéticos em relação a  $N_0$ ;

g: fator de Landé;

$\mu_B$ : Magneton de Bohr;

J: momento angular total dos centros paramagnéticos;

H: campo externo aplicado;

$k_B$ : Constante de Boltzmann;

T: temperatura de medida.

Em se tratando de metais de transição diluídos em matriz sólida, a aproximação de contribuição nula do momento angular orbital ( $L = 0$ ) é comumente adotada (HENRY, 1952), de forma que o momento angular total pode ser expresso somente em termos do momento angular de spin ( $J = S$ ), o que leva ao fator de Landé o valor de  $g = 2$ . Com esta consideração, o valor de momento angular total para os íons isolados de Mn incorporados no GaN é  $J = 2$  para o estado de carga  $Mn^{3+}$  (ocupação  $d^4$ ), o qual se espera quando de sua incorporação nos sítios substitucionais aos íons  $Ga^{3+}$ . Porém, pelo fato do Mn apresentar multivalência (desde  $Mn^{7+}$  a  $Mn^{3+}$ ) e pela presença intrínseca de vacâncias de N no GaN, a

presença de Mn no estado de carga  $Mn^{2+}$  (ocupação  $d^5$ ) também é possível (ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010), levando a mais um possível valor de momento angular total  $J = 5/2$ .

Como os resultados irão mostrar (Capítulo 8), as curvas MxH experimentais dos filmes de GaMnN preparados por sputtering não podem ser descritas por uma única função de Brillouin. Portanto uma aproximação, realizada através da soma de diferentes funções de Brillouin (Equação 3.10), foi utilizada para uma descrição mais qualitativa das curvas MxH em questão. Desta forma, a magnetização total em um caso mais geral foi descrita pela soma:

$$M = M_1 + M_2 + M_3 \quad \text{Equação 3.10}$$

$$M_i = M_i(H, T) = x_i^{ef} N_0 g J_i \mu_B B_J(y)$$

Através desta aproximação mostra-se que, além da componente paramagnética esperada pela resposta isolada dos íons Mn ( $M_1$ ), uma contribuição de baixo momento magnético ( $M_2$ ) e uma de alto momento magnético ( $M_3$ ) são necessárias para a descrição das curvas MxH dos filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparados por sputtering. Estas contribuições ( $M_2$  e  $M_3$ ) foram tentativamente associadas, respectivamente, à presença de interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas locais entre os íons de Mn na rede do GaN.

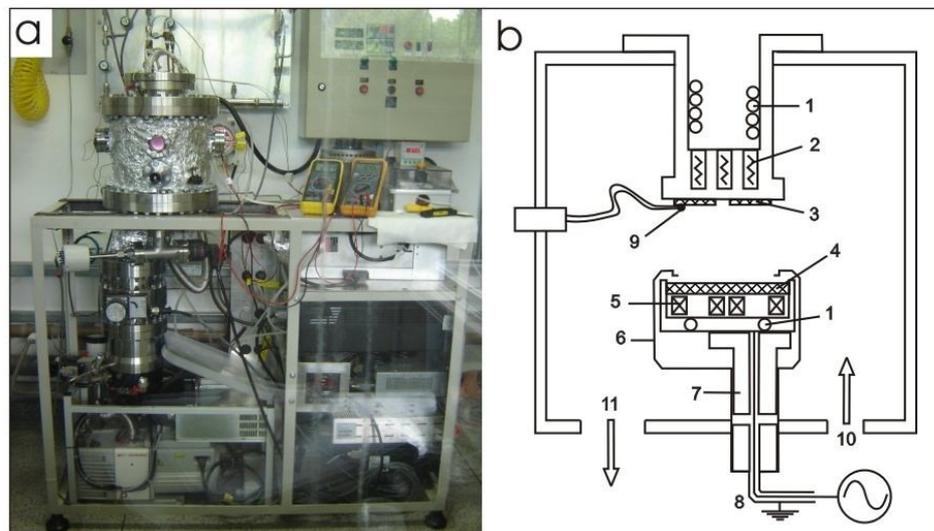
Através do ajuste das funções de Brillouin (Equação 3.10) em curvas MxH obtidas em diferentes temperaturas, foi possível gerar as curvas teóricas de magnetização versus temperatura  $M(T)$  e compará-las com as curvas experimentais ZFC e FC. A concordância entre estas últimas (Capítulo 8) mostra que as contribuições magnéticas escolhidas descrevem de maneira adequada a resposta magnética do material estudado.

## 4. Preparação e Caracterização dos Filmes

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos e características da preparação dos filmes de GaN e GaMnN pela técnica de Sputtering e MOVPE. Logo após, serão apresentados os procedimentos e detalhes das caracterizações destes filmes por técnicas de XRD, TEM, transmitância óptica, espectroscopia Raman e magnetometria por SQUID.

### 4.1. Preparação dos Filmes de GaMnN por Sputtering

Os filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $x$  entre 0,00 e 0,18) foram preparados utilizando o sistema de sputtering (Figura 4.1) que foi projetado e construído no Laboratório de Filmes Semicondutores da UNESP-Bauru, coordenado pelo Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva (LEITE, 2007).

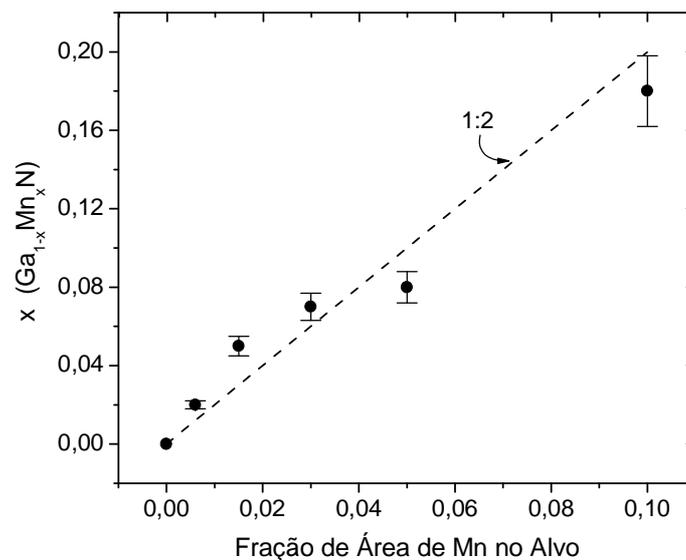


**Figura 4.1:** (a) Foto do sistema de sputtering utilizado nas deposições; (b) desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1-circuito de água gelada; 2-resistências de aquecimento; 3-substratos; 4-alvo; 5-ímãs permanentes; 6-Shield; 7-isolante elétrico; 8-cabo de RF; 9-termopar; 10-admissão de gases; 11-sistema de vácuo.

O sistema consiste de câmara de 350 mm de diâmetro que 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 4.1b). A distância entre a superfície do alvo e a do porta-substratos é de 50 mm. O sistema é

todo em aço inox com vedação tipo “conflat” e equipado com bomba turbo molecular e sistemas eletrônicos que permitem controle automático de vazão de gás, pressão total na câmara, e potência da fonte de rádio frequência aplicado ao plasma.

Para preparar os filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  utilizou-se 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. Utilizando diferentes áreas totais de Mn sobre o alvo de Ga foi possível obter diferentes conteúdos de Mn (diferentes valores de  $x$ ) nos filmes produzidos. Como mostrado na Figura 4.2, o conteúdo de Mn nos filmes ( $x$ ) ficou próximo ao dobro do valor da fração de área de Mn sobre o alvo de Ga em cada caso.



**Figura 4.2:** Conteúdo de Mn ( $x$ ) incorporado nos filmes medido por EDS em função da fração de área de Mn no alvo utilizada nas deposições.

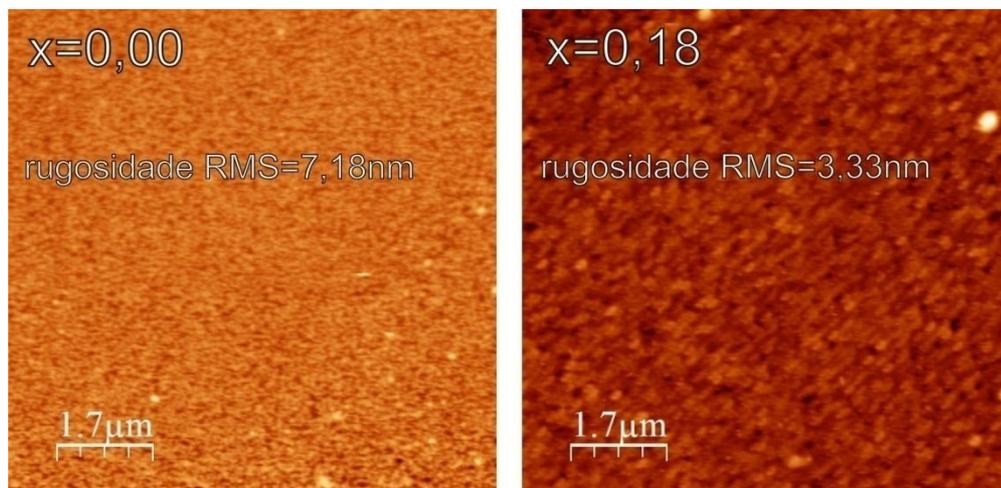
A atmosfera de preparação dos filmes foi composta somente por  $\text{N}_2$ , portanto, as espécies ionizadas de N no plasma participaram simultaneamente do bombardeamento do alvo e da reação para a formação do filme sobre o substrato (plasma reativo). A temperatura de substrato utilizada foi de  $170^\circ\text{C}$ , a qual corresponde ao máximo valor permitido pelo sistema. Essa temperatura foi medida através da colocação de um termopar diretamente na superfície de deposição de um substrato de  $\text{a-SiO}_2$ . Os valores dos demais parâmetros de deposição estão listados na Tabela 4.1:

**Tabela 4.1:** Parâmetros de deposição dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por RF-magnetron sputtering reativo. Foram utilizados substratos de sílica fundida ( $\text{a-SiO}_2$ ), c-Si (100) e c-GaAs (100).

Parâmetros:	Valores:
Tempo de deposição	90 min
Potência de RF	75 W
Tensão de auto bias	~200 V
Fluxo de gás ( $\text{N}_2$ )	20 sccm*
Pressão de deposição ( $\text{N}_2$ )	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Temperatura de substrato ( $\text{a-SiO}_2$ )	170 °C
Pressão Residual ( $T_s=170^\circ\text{C}$ )	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr
Fração Mn/Ga de Área do Alvo	0,0 - 10 %

\*\* sccm é a sigla inglesa para centímetros cúbicos por minuto nas condições normais de temperatura e pressão.

A Figura 4.3 mostra as imagens de microscopia de força atômica (AFM) das amostras com  $x = 0,00$  e  $x = 0,18$  e suas respectivas rugosidades. Nas amostras crescidas por sputtering, a incorporação de Mn tende a diminuir a rugosidade superficial, fato que será discutido mais adiante com a ajuda das imagens de TEM.



**Figura 4.3:** Imagens de AFM da amostra de GaN pura (esquerda) e GaMnN com maior quantidade de Mn (direita) preparadas por sputtering com as respectivas rugosidades.

#### 4.1.1. Tratamentos Térmicos

Uma sequência de tratamentos térmicos foi realizada nas amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidas por sputtering ( $x = 0,00; 0,05; 0,08$  e  $0,18$ ) utilizando forno resistivo de cavidade cilíndrica com capacidade de atingir temperatura máxima de  $1000^\circ\text{C}$ , acoplado a um sistema de vácuo com capacidade de atingir pressões em torno de  $10^{-6}$  Torr.

As amostras permaneceram, durante todo o processo de tratamento térmico, em um tubo de quartzo em vácuo ( $\sim 10^{-5}$  Torr) a fim de evitar a oxidação da superfície dos filmes. Durante o tratamento térmico o forno se mantinha aquecido à temperatura fixa e as amostras foram inseridas (e depois retiradas) aos poucos dentro da cavidade do forno de forma a se obter uma rampa de aquecimento (resfriamento) quase linear. A temperatura das amostras foi medida diretamente através de um termopar inserido no tubo de quartzo juntamente com as amostras. Os tratamentos térmicos realizados a 300 e 600°C tiveram duração total de 60min cada, sendo 20 min de rampa de aquecimento, 20 min de tratamento propriamente dito a temperatura fixa, e 20 min para a rampa de resfriamento.

## 4.2. Preparação dos Filmes de GaMnN por MOVPE

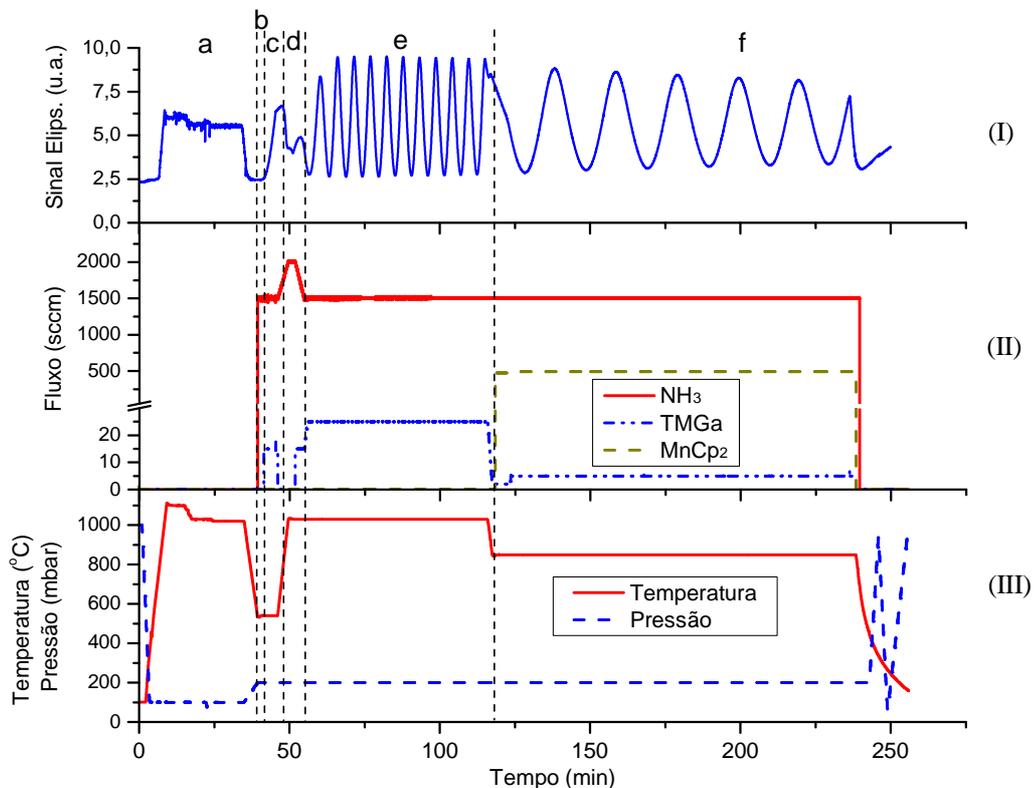
O sistema de MOVPE (AIXTRON 200RF) do laboratório MagicSpin, coordenado pela Profa. Dra. Alberta Bonanni, do Instituto de Semicondutores e Física do Estado Sólido na Universidade Johannes Kepler em Linz – Áustria é equipado com as fontes de TMGa, TMAI, TMIIn, Cp<sub>2</sub>Fe, Cp<sub>2</sub>Mn, Cp<sub>2</sub>Mg, SiH<sub>4</sub> e NH<sub>3</sub>, e utiliza os gases N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como gases de arrasto. Esta configuração permite o crescimento de filmes de GaN, AlN, InN, e diferentes ligas como Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N e In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N e sua dopagem com íons de Fe, Mn, Mg e Si. O monitoramento do crescimento é feito por elipsometria: incide-se um feixe de luz monocromática e polarizada na superfície do filme e pelas modificações na polarização do feixe refletido pode-se acompanhar a variação da espessura do filme (medida cinética). Ao final do crescimento, o mesmo elipsômetro (Jobim Yvon) é utilizado para fazer a medida espectroscópica, na qual se analisa as modificações da polarização do feixe refletido em uma faixa de comprimentos de onda da luz incidente. Esta última medida, além de confirmar a espessura final do filme, traz informações como índice de refração, coeficiente de extinção e gap óptico do filme.

Para a produção dos filmes de GaN e GaMnN, os passos de crescimento adotados foram:

- a) aquecimento do substrato a 1100°C para desorção de impurezas do substrato;
- b) nitretação do substrato para facilitar a nucleação;
- c) crescimento da camada de nucleação (NL do Inglês: Nucleation Layer) a 540°C;

- d) tratamento térmico a 1030°C da NL sob atmosfera de NH<sub>3</sub> para crescimento dos grãos cristalinos e aumento da coalescência entre os núcleos;
- e) crescimento da camada buffer de GaN a 1030°C para aliviar as tensões entre o substrato e o filme;
- f) crescimento da camada de GaMnN a 850°C.

A evolução da temperatura e pressão do reator, dos fluxos individuais dos precursores (NH<sub>3</sub>, TMGa e MnCp<sub>2</sub>) e o sinal real do elipsômetro durante a deposição de um dos filmes de GaMnN são apresentados na Figura 4.4. Ao final, a estrutura da amostra de GaMnN pode ser representada como na Figura 4.5.



**Figura 4.4:** Gráficos da evolução em tempo real dos parâmetros temperatura e pressão no reator (painel III), dos fluxos independentes das fontes (painel II) e do sinal real do elipsômetro (painel I) durante o crescimento de uma amostra de GaMnN.



**Figura 4.5:** Esquema representativo da estrutura final de um filme de GaMnN.

Para o presente estudo, foram crescidas amostras de GaMnN com diferentes fluxos de  $\text{MnCp}_2$  com o intuito de se obter diferentes conteúdos de Mn nos filmes. Todos os demais parâmetros foram mantidos constantes e encontram-se na Tabela 4.2:

**Tabela 4.2:** Principais parâmetros de deposição da série de filmes de GaMnN por MOVPE\*.

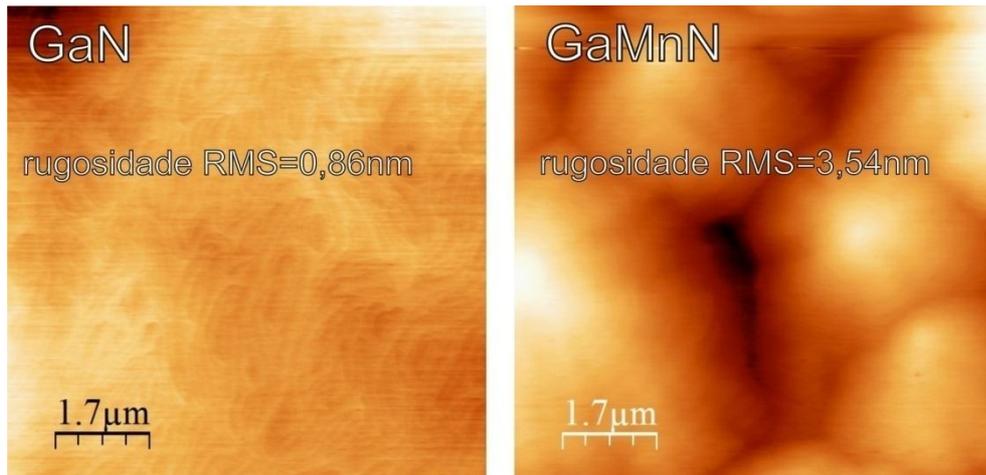
Amostra	Fluxos			Temperatura GaMnN	Espessura Buffer GaN	Espessura GaMnN
	TMGa	$\text{NH}_3$	$\text{Cp}_2\text{Mn}$			
nome	(sccm)**	(sccm)	(sccm)	(°C)	(nm)	(nm)
M841	5	1500	<b>50</b>	850	1200	400
M843	5	1500	<b>175</b>	850	1500	400
M844	5	1500	<b>100</b>	850	1500	400
M851	5	1500	<b>250</b>	850	1330	370
M853	5	1500	<b>350</b>	850	1300	370
M855	5	1500	<b>400</b>	850	1300	370
M885	5	1500	<b>0</b>	850	1300	400
M889	5	1500	<b>490</b>	850	1300	700

\* todos os parâmetros utilizados foram adotados como ótimos após vários testes nos quais se aferiam a qualidade cristalina e a homogeneidade óptica dos filmes

\*\* sccm é a sigla inglesa para centímetros cúbicos por minuto nas condições normais de temperatura e pressão.

Diferentemente da técnica de sputtering, a técnica de MOVPE apresenta dificuldades de incorporação de Mn no GaN. Para tentar obter a máxima concentração de Mn foi utilizado fluxo máximo de  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  (490 sccm) e fluxo mínimo de TMGa (5 sccm). Mesmo nesta configuração, o conteúdo de Mn, estimado através de medidas de MxH (SQUID) (STEFANOWICZ, 2010), fica em torno de 1%, o que representa  $x = 0,02$  na notação  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ , (~10 vezes menor que o valor conseguido pela técnica de sputtering).

Mesmo o baixo conteúdo de Mn (~1%) é responsável por mudanças significativas na superfície das amostras, como pode ser notado na Figura 4.6. O aumento a rugosidade superficial neste caso reflete uma diminuição da qualidade cristalina do material, o que também é sentido por medidas de XRD. Apesar de a rugosidade calculada da amostra de GaMnN preparada por MOVPE (3,54 nm) ser praticamente a mesma da amostra preparada por sputtering (3,33 nm), a escala de rugosidade da primeira difere bastante da amostra de GaMnN (Figura 4.3).



**Figura 4.6:** Imagens de AFM da amostra de GaN puro (esquerda) e de uma amostra de GaMnN com aproximadamente 0,4% atômico de Mn (direita) crescidas por MOVPE.

A dificuldade de medir o baixo conteúdo de Mn nos filmes crescidos por MOVPE motivou a caracterização e o estudo das amostras pela técnica de espectroscopia Raman. Como explicado detalhadamente na Seção 3.7 e como será mostrado no Capítulo 9, a técnica de Raman é eficiente na identificação de dopantes através dos modos locais de vibração (LVM), principalmente aqueles que envolvem processos ressonantes.

### 4.3. Medidas de XRD

As medidas de difração de raio X (XRD) das amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidas por sputtering foram realizadas no Difratorômetro Rigaku (Ultima 2000+) com linha principal de  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) do Projeto Multi-usuários da Faculdade de Ciências da Unesp Bauru.

Foram realizadas medidas no método Bragg-Bretano no modo tempo fixo (FT) com variação de  $2\theta$  entre  $20$  e  $100^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$ , e tempo de integração de 1 segundo. A partir destes difratogramas foi possível realizar o refinamento Rietveld (DA SILVA, 2007) e assim obter os parâmetros estruturais dos filmes estudados. Para obter melhor definição dos principais picos de difração foi realizada medida entre  $30$  e  $38^\circ$  com passo de  $0,004^\circ$  e tempo de integração de 1,5 segundos. Também foram realizadas medidas de ângulo rasante no modo contínuo com passo de  $0,1^\circ$  e velocidade de  $1,0^\circ/\text{min}$  entre  $28$  e  $80^\circ$ , para uma melhor análise de picos

de menor intensidade. No início de todas as sequências de medidas uma amostra padrão era medida para assegurar que as modificações observadas nas medidas eram reais e não o fruto de influência do equipamento.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.3), que relaciona a largura à meia altura do pico de difração (FWHM) com o tamanho médio dos cristalitos. É bom ressaltar que o valor do tamanho médio dos cristalitos obtido pela fórmula de Scherrer (CULLITY, 2001) é apenas uma estimativa, pois assume que o alargamento do pico de difração é devido unicamente à dimensão dos domínios cristalinos, desconsiderando possíveis tensões e distorções na rede. O parâmetro de rede  $c$  de nossos filmes foi calculado a partir da posição do pico (0002) utilizando em conjunto a Equação 3.1 e a Equação 3.2.

#### **4.4. Medidas de TEM**

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas com a ajuda do Dr. Tian Li, especialista em microscopia, no microscópio JEOL 2011 Fast TEM com resolução de 0,19 nm do Institute of Semiconductor and Solid State Physics da JKU, em Linz, na Áustria. As medidas de TEM e HRTEM foram realizadas na seção transversal dos filmes de GaN e GaMnN previamente preparadas por polimento mecânico seguido de polimento por bombardeamento iônico de  $Ar^+$  ( $Ar^+$  ion milling) a 4kV por aproximadamente uma hora. Complementarmente, medidas de difração de elétrons e de EDS foram realizadas em diferentes pontos de cada amostra para analisar a estrutura, composição e uniformidade química dos filmes. Além disso, medidas de EFTEM foram realizadas na amostra com  $x = 0,18$ , com o intuito de mapear a incorporação de Mn nesta amostra.

#### 4.5. Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

As medidas de transmitância das amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidas por sputtering foram realizadas à temperatura ambiente na faixa de comprimento de onda de 200 e 3300nm (correspondente a faixa de energia entre 0,38 a 6,2eV) no equipamento Cary 5000 do Prof. Dr. Marcelo Nalin até então instalado no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos, UNESP – Bauru.

Para realização das medidas foi confeccionado um porta-amostras específico para as dimensões de nossos filmes, o qual garantia, por sua capacidade de fixação da amostra, a reprodutibilidade do experimento ao retirar e recolocar a amostra deste. O porta-amostras apresenta abertura de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  na qual o feixe do espectrofotômetro pode passar livremente sem sofrer nenhuma influência deste. Assim como nas medidas de raio X, uma amostra padrão era sempre medida para verificar a reprodutibilidade do equipamento.

Os valores de espessura, índice de refração e do coeficiente de absorção foram determinados através de rotinas computacionais desenvolvidas em nosso laboratório e baseadas no método de Cisneros (CISNEROS, 2001), o qual leva em consideração as múltiplas reflexões dos raios no interior do filme (coerente) e no interior do substrato (incoerente) pelo uso das equações de Maxwell sem nenhuma aproximação.

#### 4.6. Medidas de Espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas no equipamento Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HTS do Institute of Semiconductor and Solid State Physics da JKU em Linz na Áustria. O equipamento, todo automatizado, conta com três linhas de lasers: 532 nm, 633 nm e 785 nm e detecção por CCD acoplada a sistema de transformada de Fourier. Esta configuração permite obtenção de espectros Raman entre  $100$  e  $5000 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Para as medidas apresentadas neste trabalho foi utilizada a grade de difração de 1800 linhas e lente objetiva de 100x (o que confere um ponto de prova de  $\sim 1 \mu\text{m}$  de diâmetro). A configuração é a backscattering, na qual o feixe incidente e o espalhado são paralelos entre si e perpendiculares à superfície da amostra. Não

foi utilizado nenhum tipo de polarização especial e todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente em amostras de GaN e GaMnN preparadas por MOVPE e por sputtering previamente limpas por rotinas especiais de limpeza, utilizando banhos em acetona e metanol em ultrassom.

#### 4.7. Medidas de Magnetização por SQUID

As medidas de magnetometria na amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparadas por sputtering foram realizadas no equipamento SQUID do Grupo Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da UFSCar em São Carlos, coordenado pelo Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz, e também no equipamento SQUID do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos da Unicamp em Campinas, coordenado pelo Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso.

Foram realizadas medidas de  $M \times H$  (de -50 a 50 kOe) nas temperaturas entre 2 e 300K nas amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  com  $x = 0,00$ ,  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$  depositadas sobre sílica amorfa ( $a\text{-SiO}_2$ ), sendo que um substrato puro de  $a\text{-SiO}_2$  também foi medido. Medida de  $M \times T$  com  $H = 10$  kOe também foi realizada nas amostras com  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ . Todas as medidas mostradas neste trabalho foram realizadas com a superfície das amostras dispostas de forma paralela ao campo  $H$  aplicado. Medidas teste com  $H$  aplicado perpendicularmente à superfície indicam que nestas amostras não há efeito de anisotropia.

Cuidado especial foi tomado para evitar problemas com contaminação das amostras medidas uma vez que, para sistemas diluídos com baixo sinal magnético, é reportado (GARCIA, 2009) que o sinal magnético de medidas SQUID pode ser alterado pelo simples manuseio das amostras com pinças metálicas. Um bom indicativo de que não há problemas de contaminação nas amostras medidas é o fato de o substrato de  $a\text{-SiO}_2$  e a amostra de GaN puro ( $x = 0,00$ ), os quais foram manuseados de forma idêntica aos filmes de GaMnN ( $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ ), mostrarem comportamento puramente diamagnético em medidas  $M \times H$  a  $T = 2$  e 300 K, de forma que sua contribuição foi facilmente subtraída do sinal das amostras contendo Mn.

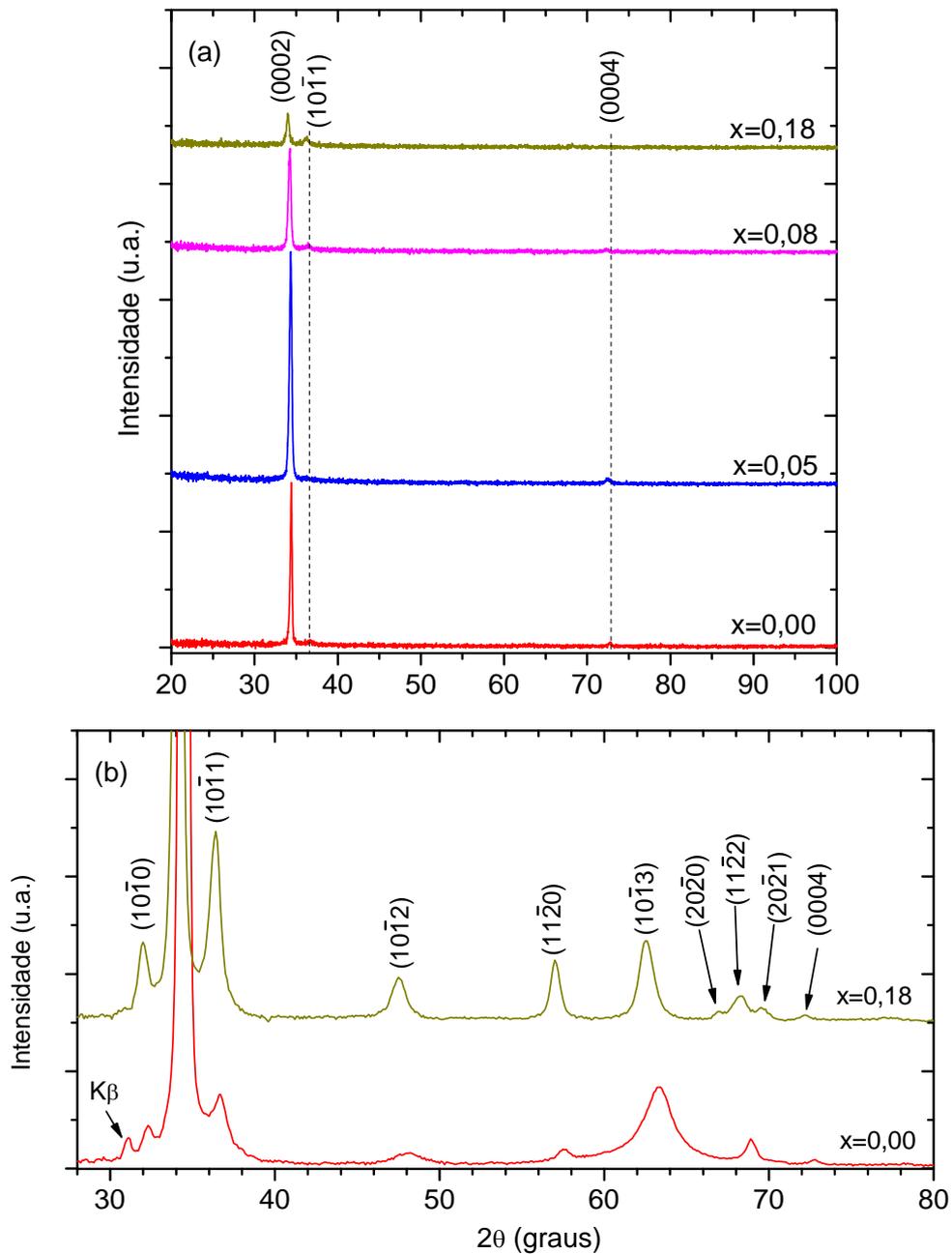
## 5. Propriedades Estruturais dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises por difração de raio X e microscopia eletrônica de transmissão nas amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidos por sputtering sobre substratos de  $\text{a-SiO}_2$ .

### 5.1. Difração de Raio X

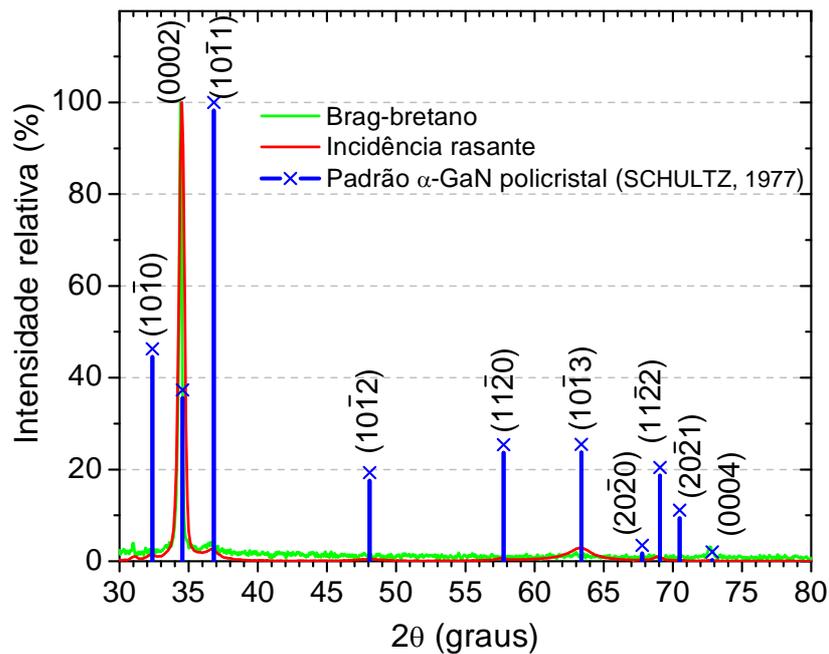
A Figura 5.1 mostra os difratogramas das principais amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  crescidas por sputtering sobre substratos de sílica ( $\text{a-SiO}_2$ ). Nos difratogramas obtidos pelo método de Bragg-Bretano (Figura 5.1a) é possível identificar somente os picos referentes aos planos (0002), (10 $\bar{1}$ 1) e (0004) da estrutura hexagonal wurtzita do GaN. Já nos difratogramas obtidos pelo método de incidência rasante (Figura 5.1b) é possível identificar picos de menor intensidade advindos de diferentes famílias de planos, porém todos pertencentes à estrutura wurtzita do GaN. Não foi possível identificar nenhum pico exclusivo da estrutura cúbica zinco-blenda do GaN ou de qualquer outra fase cristalina nos filmes investigados.

Medidas de XRD realizadas nas amostras gêmeas de GaMnN mostram que as propriedades estruturais destes filmes não sofreram influência dos diferentes substratos utilizados (c-Si, c-GaAs e  $\text{a-SiO}_2$ ). Desta forma, assim como será discutido através das medidas de TEM, acredita-se que a estrutura dos filmes desenvolvidas não sejam influenciadas pelo tipo do substrato utilizado, mas sim pelo regime e condições de deposição.



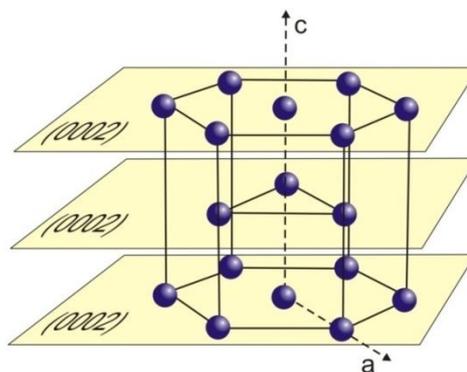
**Figura 5.1:** (a) Difratogramas pelo método Bragg-Bretano e (b) pelo método de incidência rasante (3°) das amostras de GaMnN preparadas por sputtering sobre substratos de a-SiO<sub>2</sub>.

Na Figura 5.2, os diferentes difratogramas (Bragg-Bretano e incidência rasante) do filme de GaN puro são comparados com o padrão esférico do GaN hexagonal (SCHULZ, 1977). A preponderância dos picos da família de planos (0002) é um sinal claro de orientação preferencial dos cristalitos nesta direção. O refinamento por Rietveld mostra que a orientação preferencial na direção 0002 é de aproximadamente 70% nas amostras com  $x \leq 0,08$  e de aproximadamente 50% para amostra com  $x = 0,18$ .



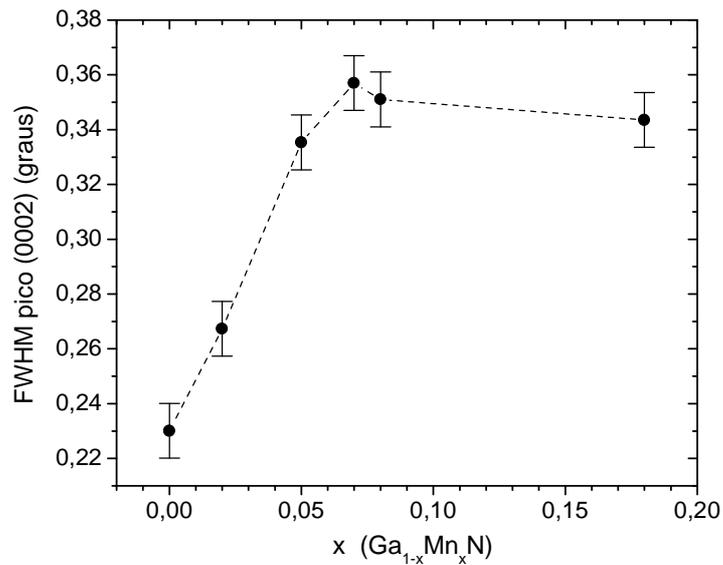
**Figura 5.2:** Comparação dos difratogramas do filme de GaN puro com um padrão esférico do GaN hexagonal, calculado a partir de dados de (SCHULTZ, 1977).

Através destas observações e da geometria de medida utilizada, é possível afirmar que os filmes de GaMnN crescidos por sputtering são formados por grãos cristalinos com orientação preferencial na direção em que seu eixo cristalográfico  $c$  (direção 0002) encontra-se preferencialmente perpendicular à superfície do substrato (Figura 5.3).



**Figura 5.3:** Representação da cela unitária do GaN hexagonal com destaque para os planos (0002).

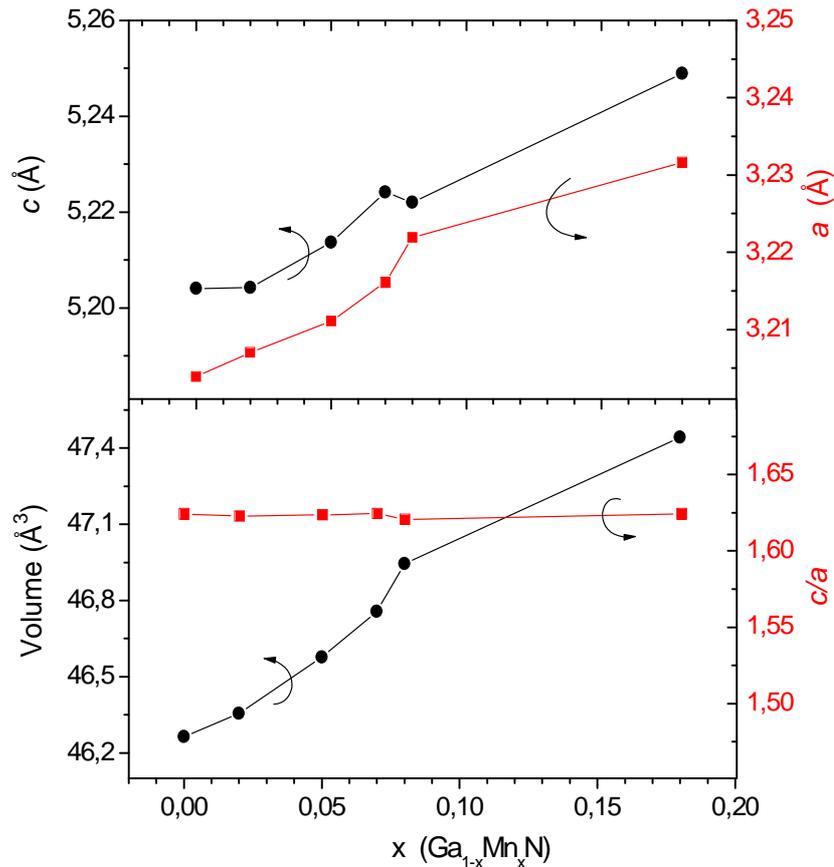
A largura à meia altura (FWHM) do pico (0002) apresentou um rápido aumento de  $x = 0,00$  para  $x = 0,05$ , se mantendo praticamente constante até  $x = 0,18$  (Figura 5.4). O tamanho médio de cristalito obtido pela Fórmula de Sherrer (Equação 3.3) ficou entre 50 nm (para  $x = 0,00$ ) e 30 nm (para  $x > 0,05$ ) o que está de acordo com o padrão observado nas imagens de TEM mostradas mais adiante.



**Figura 5.4:** Largura à meia altura do pico principal de difração (0002) dos filmes de Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N crescidos por sputtering.

Os parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , obtidos pelo refinamento Rietveld, apresentaram um aumento monótono quase linear com o conteúdo de Mn nos filmes (Figura 5.5). Esse aumento correlacionado de  $a$  e  $c$  resultou em um valor praticamente constante da razão  $c/a \approx 1,63$  e em uma expansão uniforme do volume da cela unitária. O aumento do volume de cela de  $46,264 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0,00$ ) para  $47,442 \text{ \AA}^3$  ( $x = 0,18$ ) aliado ao menor peso atômico do manganês ( $54,94 \text{ g/mol}$ ) em relação ao do gálio ( $69,72 \text{ g/mol}$ ), provoca a redução na densidade do material, indo de  $6,01 \text{ g/cm}^3$  ( $x = 0,00$ ) para  $5,68 \text{ g/cm}^3$  ( $x = 0,18$ ).

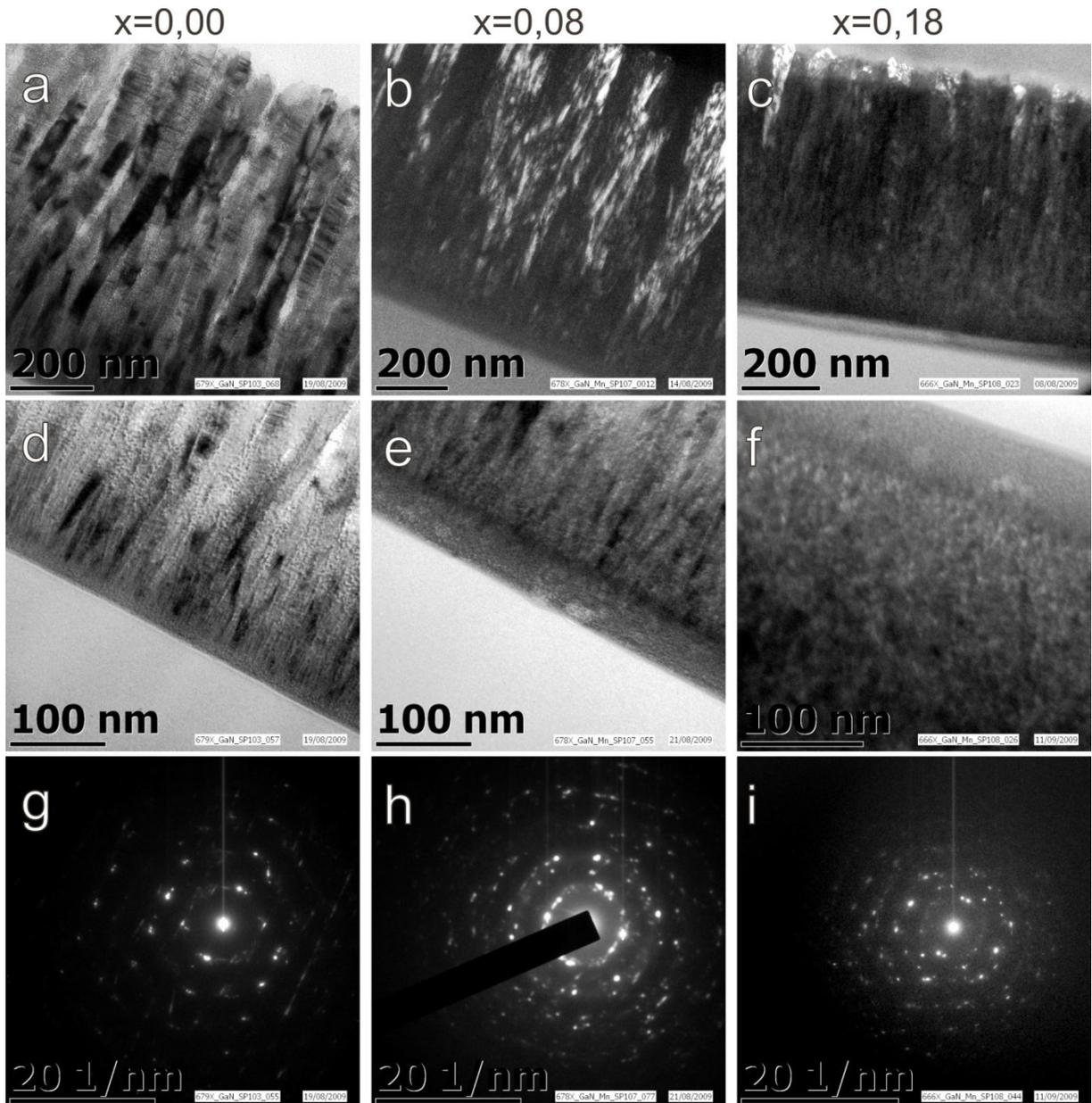
O aumento do volume da cela unitária pode estar relacionado, dentre outros fatores, principalmente ao fato de o Mn apresentar maior raio iônico (de  $0,58$  a  $0,66 \text{ \AA}$ ) em comparação ao Ga (de  $0,47$  a  $0,55 \text{ \AA}$ ). Além do aumento dos parâmetros de rede, a incorporação substitucional aleatória de íons de maior tamanho leva, inevitavelmente, ao aumento das tensões estruturais na rede do GaN. O aumento das tensões estruturais devido à incorporação de Mn pode, por sua vez, influenciar diretamente a morfologia e a estrutura eletrônica destes filmes. Estas e outras correlações serão discutidas mais adiante com base nos resultados de TEM e absorção óptica.



**Figura 5.5:** Parâmetros de rede  $a$  e  $c$ , volume e razão  $c/a$  da cela unitária dos filmes de GaMnN obtidos pelo refinamento Rietveld. As barras de erro foram omitidas pois a precisão dos valores apresentados consta na quarta casa decimal para  $c$  e  $a$  e na terceira casa decimal para o volume.

## 5.2. TEM

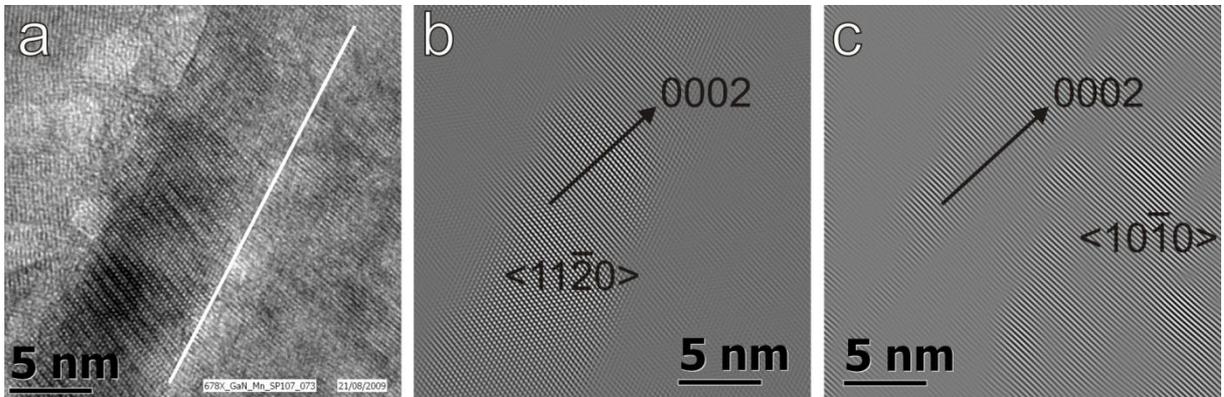
A Figura 5.6a-f apresenta as imagens de microscopia de transmissão de elétrons (TEM) da seção transversal das amostras crescidas por sputtering com  $x = 0,00$ ,  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$  (o substrato de  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> encontra-se na parte inferior das imagens a,b,c,d,e e na parte superior da imagem f). As imagens g,h,i da Figura 5.6 apresentam os padrões de difração de elétrons das mesmas amostras. Pelas imagens de TEM é possível observar que as três amostras apresentam uma estrutura colunar, com colunas apresentando diâmetros da ordem de 50 nm e alturas da ordem da espessura dos filmes. Nas amostras  $x = 0,08$  e  $0,18$ , a espessura média das colunas aparentemente diminui, e seus contornos não são tão bem definidos como na amostra  $x = 0,00$ . As espessuras dos filmes medidas por TEM são 920, 900 e 640 nm para as amostras  $x = 0,00$ ,  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$  respectivamente.



**Figura 5.6:** Imagens de TEM em diferentes escalas e padrões de difração de elétrons dos filmes com  $x = 0,00$  (a,d,g);  $x = 0,08$  (b,e,h); e  $x = 0,18$  (c,f,i).

As medidas de difração de elétrons realizadas no equipamento de TEM (Figura 5.6g-i) mostram um padrão de pontos discretos característico de sistemas policristalinos com textura. Além disso, é possível identificar o padrão hexagonal da família de planos (0002) principalmente na imagem da Figura 5.6g ( $x = 0,00$ ). Como pode ser visto na Figura 5.7, a imagem de HRTEM da região entre duas colunas do filme com  $x = 0,08$  e suas respectivas filtragens por transformada de Fourier mostram que os planos (0002) são os planos de base ao se observar a seção transversal dos filmes. Estas observações confirmam a forte textura observada por

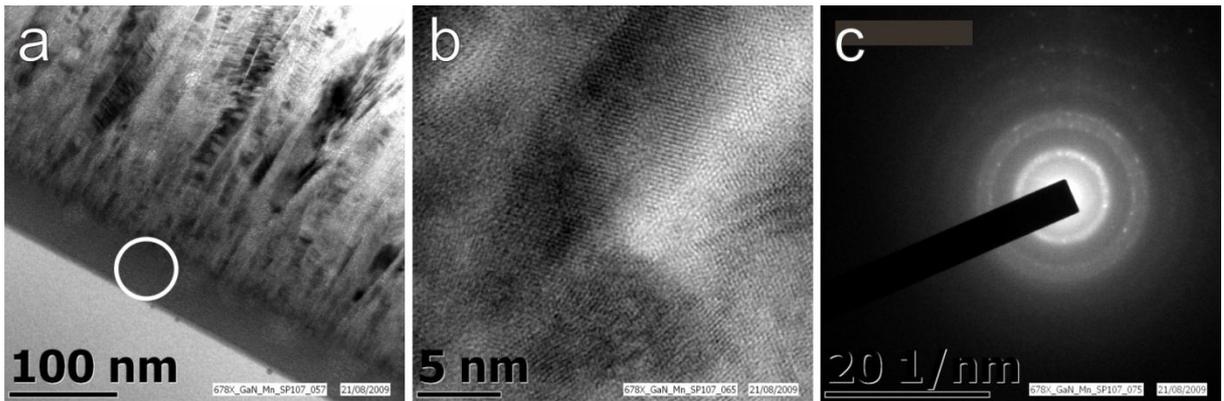
XRD, na qual a direção do eixo cristalográfico  $c$  encontra-se preferencialmente perpendicular à superfície do substrato (Figura 5.3).



**Figura 5.7:** (a) Imagem de HRTEM da região entre duas colunas do filme com  $x = 0,08$  e suas respectivas imagens (b e c) filtradas por Transformada de Fourier.

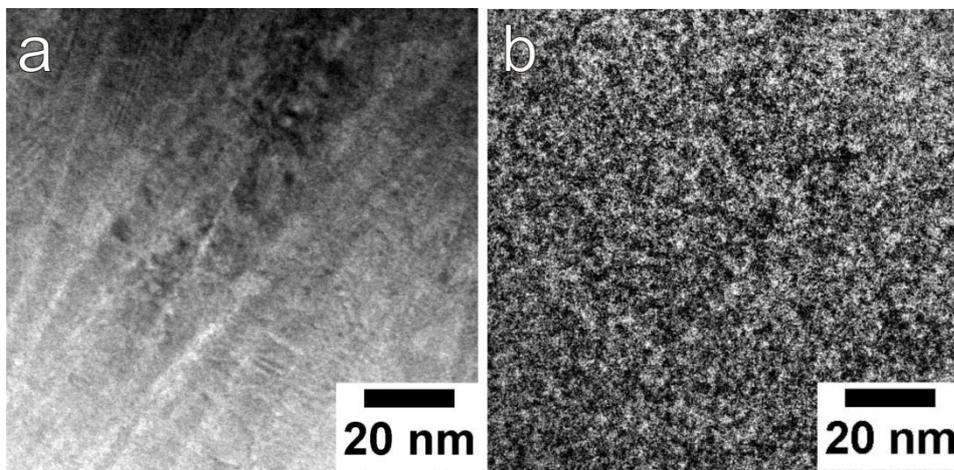
Ainda na imagem de HRTEM da Figura 5.7a e nas correspondentes imagens filtradas por transformada de Fourier (Figura 5.7b,c) é possível identificar a fronteira entre duas diferentes colunas (representada pela linha branca na Figura 5.7a). Enquanto que a direção 0002 é praticamente a mesma para as duas diferentes colunas (perpendicular à interface filme/substrato), a coluna da esquerda apresenta eixo de zona na direção  $11\bar{2}0$  ao passo que a outra coluna apresenta eixo de zona na direção  $10\bar{1}0$ , o que representa uma rotação relativa entre as colunas de  $30^\circ$ .

Analisando agora a interface entre o filme e o substrato de  $\alpha\text{-SiO}_2$  mostrada em detalhes na Figura 5.6d-f para os diferentes filmes, é possível distinguir uma região que não obedece à estrutura colunar do restante do filme. Esta camada intermediária apresenta diferente espessura para cada amostra: para  $x = 0,00$  tem-se  $\sim 15$  nm; para  $x = 0,08$  tem-se  $\sim 50$  nm; e para  $x = 0,18$  tem-se  $\sim 65$  nm. De acordo com a imagem de HRTEM e o padrão de difração de elétrons da amostra da camada intermediária da amostra com  $x = 0,08$  mostrados na Figura 5.8b,c é possível identificar que esta região intermediária apresenta um caráter mais desordenado constituído por cristalitos menores ( $\sim 5$  nm de diâmetro) e com menor grau de texturação.



**Figura 5.8:** (a) Imagem de TEM da interface filme/substrato da amostra com  $x = 0,08$ . (b) Imagem de HRTEM da região destacada na imagem (a); (c) Difração de elétrons na região destacada na imagem (a).

As medidas de EDS realizadas no equipamento de TEM não mostraram nenhuma evidência de segregação de Mn, ou de fase secundária ou de regiões de acúmulo de Mn ou Ga nos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering. Medidas em diferentes pontos da amostra com  $x = 0,08$  confirmam que o conteúdo de Mn permanece praticamente constante na região colunar e que na camada intermediária da mesma amostra o conteúdo de Mn se mostrou um pouco menor: em torno de  $x = 0,06$ . Além disso, como mostrado na Figura 5.9, o mapeamento do Mn realizado por medidas de EFTEM no filme com  $x = 0,18$  não mostrou nenhum vestígio de formação de aglomerados de Mn até o limite de resolução ( $\sim 2$  nm) obtido nesta medida.



**Figura 5.9:** (a) Imagem da região colunar do filme  $x = 0,18$  na qual foi realizado o mapeamento dos íons de Mn mostrado em (b).

Com base nos resultados de TEM e XRD é possível propor que o crescimento dos filmes de GaN e GaMnN por sputtering nestas condições é regido por um crescimento anisotrópico, no qual, a alta polaridade dos planos 0002 seria responsável por um crescimento mais rápido na direção do eixo cristalino c. No início do crescimento, a falta de uma influência do substrato ( $\text{SiO}_2$  amorfo) seria responsável pela formação de núcleos aleatoriamente orientados, o que daria então origem à camada intermediária observada nas imagens da Figura 5.6d-f e Figura 5.8. Após alguns nanômetros, os cristalitos que apresentam eixo cristalográfico c disposto perpendicularmente a superfície dominariam o crescimento, levando então a um crescimento colunar no qual os planos 0002 estariam preferencialmente dispostos paralelamente ao substrato, o que explicaria a estrutura predominante dos filmes observada nas imagens da Figura 5.6a-c e também a forte textura observada nos difratogramas de raio X (Figura 5.1).

O aumento da espessura da camada intermediária (Figura 5.6d-f) com o aumento de x pode ser um indicativo que a anisotropia de crescimento é amenizada pela incorporação de Mn. Como discutido na ocasião dos resultados de XRD, a incorporação de Mn é responsável por um aumento na tensão da rede do GaN o que provavelmente modifica a relação de energia de superfície (ou tensão superficial) entre as diferentes famílias de planos cristalográficos, o que pode levar a uma diminuição no grau de anisotropia e/ou na velocidade de crescimento na direção do eixo c. O possível efeito surfactante do Mn pode, além de diminuir a tendência de crescimento colunar reportada pelo aumento da espessura da camada intermediária, ser também o responsável pela diminuição da taxa de deposição do filme com  $x = 0,18$ , o qual apresentou espessura total de 640 nm contra os 920 nm do filme com  $x = 0,00$ . Além disso, esta provável diminuição na anisotropia de crescimento pode ter possibilitado uma maior coalescência entre as colunas dos filmes contendo Mn, como observado nas imagens da Figura 5.6b,c, e pode estar também relacionada com a diminuição da rugosidade superficial observada na Figura 4.3 quando da incorporação de Mn nos filmes preparados por sputtering.

### 5.3. Conclusões

Os filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  apresentaram microestrutura dominada por uma região colunar com alto grau de cristalinidade e texturação, na qual o eixo cristalográfico  $c$  da estrutura hexagonal wurtzita está disposto preferencialmente de forma normal à superfície do substrato, e uma camada intermediária fina entre o filme e o substrato constituída por cristalitos de menores dimensões e baixa textura. A formação desta estrutura foi discutida em termos de um provável crescimento anisotrópico do GaN.

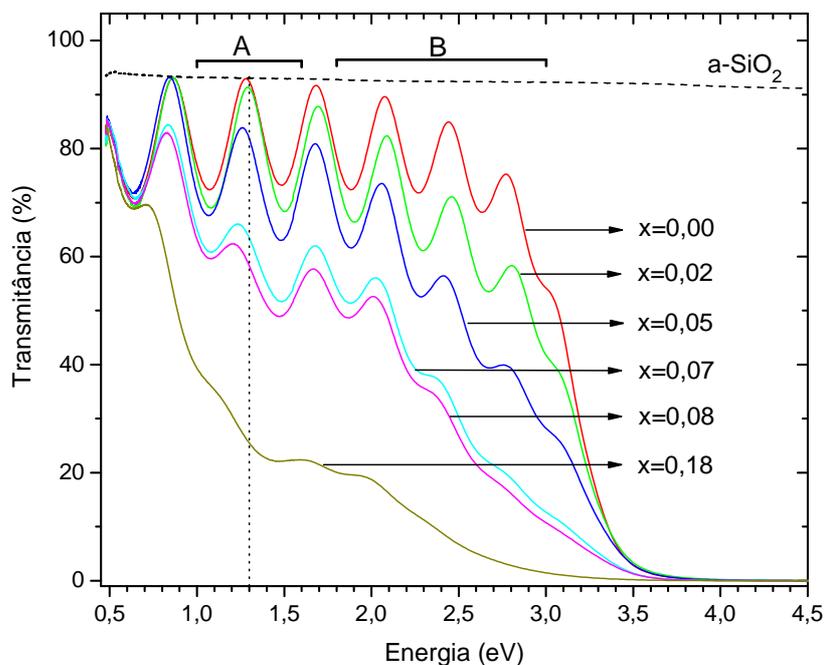
A incorporação de Mn foi responsável por um aumento uniforme do volume da cela unitária condizente com a incorporação de Mn nos sítios substitucionais do Ga. Além disso, não foi possível identificar nenhum sinal de formação de fases secundárias ou regiões de acúmulos de Mn ou Ga nos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering pelas técnicas de XRD, TEM, HRTEM e EFTEM.

## 6. Efeitos da Incorporação de Mn nas Bordas de Absorção Óptica dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering

Neste capítulo serão tratados os aspectos ópticos dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  depositados por sputtering sobre  $\text{a-SiO}_2$  através de medidas de transmitância no UV-Vis-NIR e da análise das bordas de absorção pela aplicação do modelo desenvolvido e descrito na Seção 3.6.

### 6.1. Resultados e Discussão

A Figura 6.1 mostra os espectros de transmitância da série de filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering sobre substratos de  $\text{a-SiO}_2$ . Para energias menores que 2,5 eV 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.

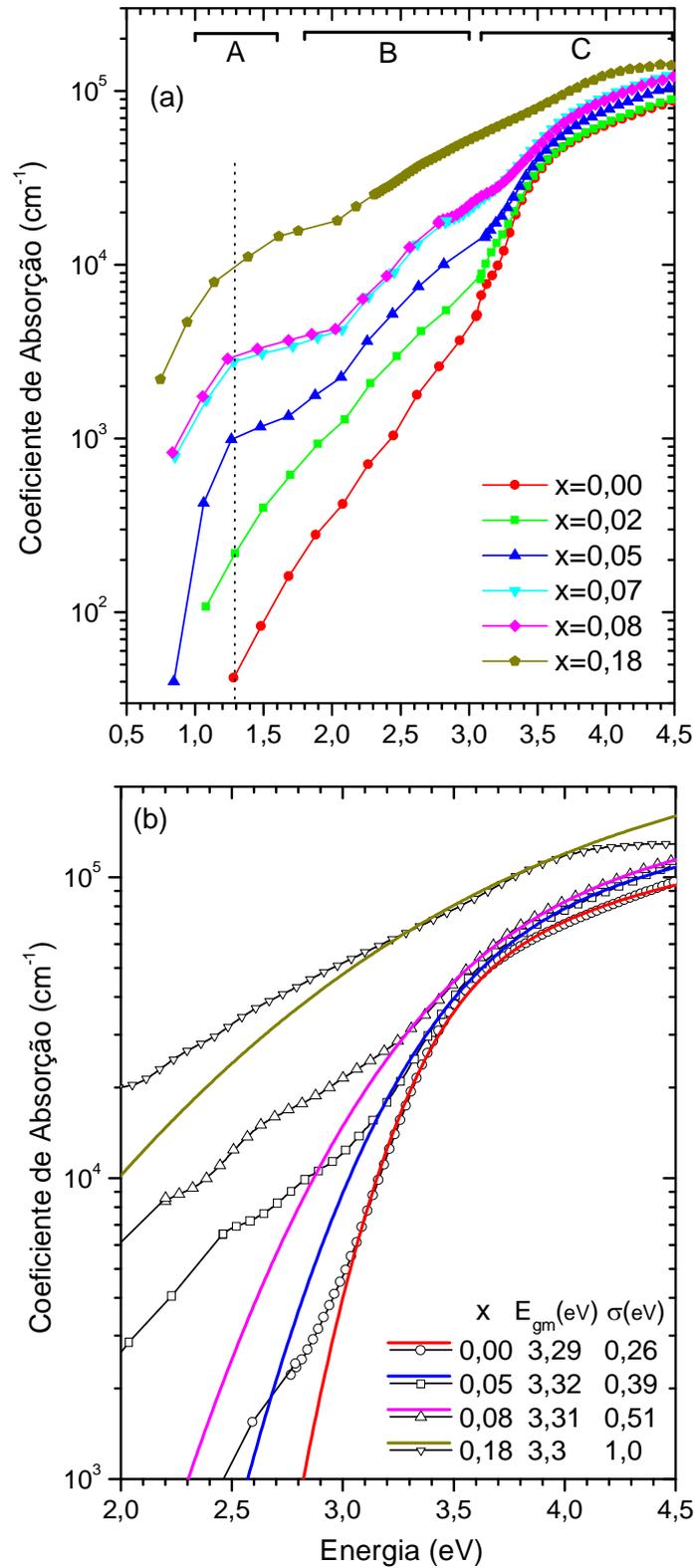


**Figura 6.1:** Espectros de transmitância dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ . A linha tracejada horizontal representa o espectro do substrato de  $\text{a-SiO}_2$ . A linha pontilhada vertical indica o centro da banda de absorção em 1,3 eV.

Através dos espectros de transmitância e de uma rotina computacional baseada no método de Cisneros (CISNEROS, 2001) foram calculados a espessura ( $h$ ) e os valores de índice de refração extrapolados para energia zero ( $n_0$ ) segundo a relação de dispersão de Wemple e DiDomenico (WEMPLE, 1971) da série de filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 0,08$ ). Os valores calculados de  $h$  ficaram próximos a 800 nm, as quais não diferem muito dos valores estimados pelas medidas de TEM (~900 nm). Os valores de  $n_0$  ficaram entre 2,0 e 2,4 mostrando uma leve tendência de aumento com o conteúdo de Mn nos filmes ( $0 \leq x \leq 0,08$ ). Os valores de  $h$  e  $n_0$  do filme com  $x = 0,18$  não foram calculados por esta rotina, uma vez que seu espectro de transmitância não apresenta franjas de interferências regulares. Neste caso, estimou-se  $n_0 \sim 2,6$  utilizando a espessura obtida por TEM (640 nm).

O valor de  $n_0$  reportado para o GaN monocristalino é de ~2,3 (EJDER, 1971). O valor mais baixo ( $n_0 \sim 2,0$ ) encontrado para o GaN nanocristalino pode estar relacionado à sua estrutura colunar e também à existência de uma camada intermediária entre na interface filme/substrato. Estas características de inomogeneidade não são levadas em consideração no método de cálculo, o que pode levar a pequenos erros nos valores dos parâmetros  $n_0$  e  $h$ .

O coeficiente de absorção da série de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  foi calculado através dos espectros de transmitância mostrados na Figura 6.1. A Figura 6.2a apresenta as novas bordas de absorção dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering sobre substratos de a-SiO<sub>2</sub>. A borda de absorção do filme de GaN nanocristalino puro ( $x = 0,00$ ) apresenta um crescimento mais abrupto com o aumento da energia do que o apresentado pelo GaN amorfo (LEITE, 2006b), porém mais suave do que o observado para filmes de GaN monocristalinos (POLYAKOV, 2002). Como já discutido nas Seções 2.1 e 3.6, este comportamento óptico intermediário do GaN nanocristalino pode estar fortemente atrelado à presença de estados de cauda nas bandas de valência e de condução (praticamente inexistente nos GaN cristalino de alta qualidade) e à ainda presente regra de seleção (inexistente no GaN totalmente amorfo).

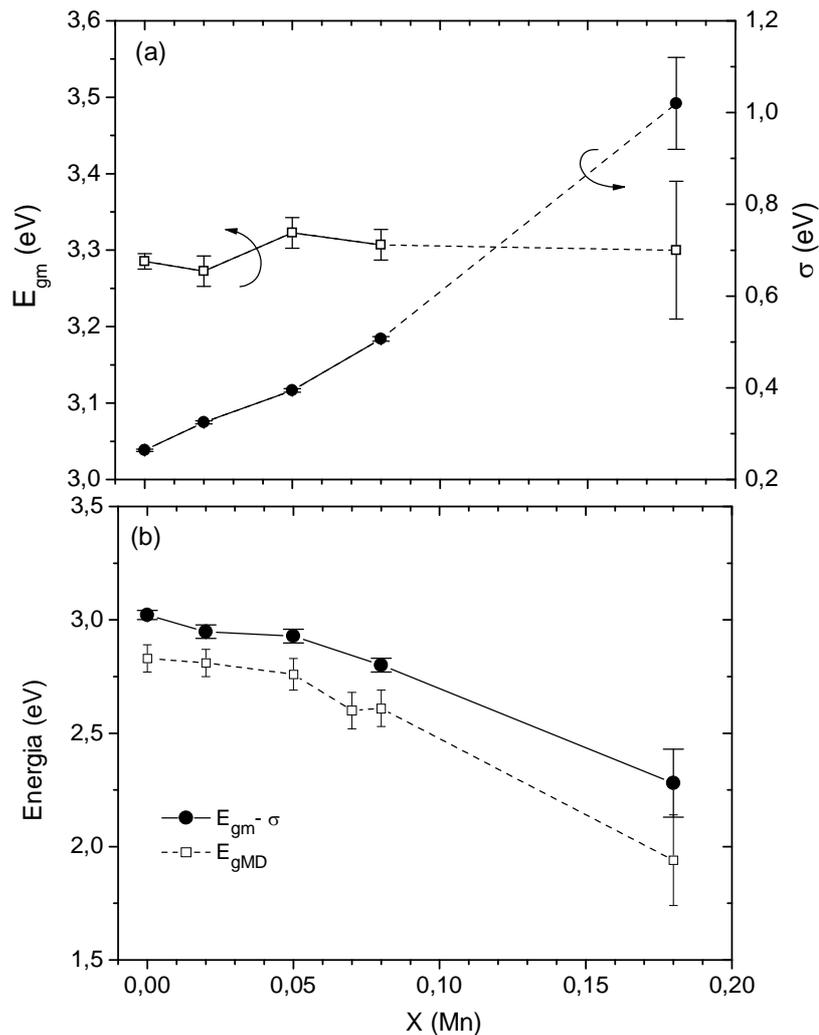


**Figura 6.2:** (a) Bordas de absorção dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ . A linha pontilhada indica o centro da banda de absorção em 1,3 eV. (b) curvas teóricas ajustadas nas bordas de absorção.

Com relação à inserção de Mn, observa-se na Figura 6.2a um gradativo aumento da absorção óptica em todo o espectro com o aumento do conteúdo de Mn nos filmes. Na região de alta absorção (região C), o comportamento do coeficiente de absorção é muito semelhante entre as amostras com  $x$  entre 0,00 e 0,08. Para que as pequenas diferenças pudessem ser quantificadas nesta região aplicou-se o modelo desenvolvido na Seção 3.6.

A Figura 6.2b mostra as bordas de absorção experimentais dos filmes com  $x = 0,00; 0,05; 0,08$  e  $0,18$  juntamente com as curvas ajustadas da Equação 3.7. Utilizou-se dados do coeficiente de absorção entre 3,1 e 4,5 eV (região C) para estes ajustes. Percebe-se que nesta região de energias, o modelo descreve satisfatoriamente bem as bordas de absorção dos filmes de GaMnN com  $x$  entre 0,00 e 0,08, o que, de acordo com o discutido na Seção 3.6, pode indicar que estas bordas de absorção são governadas principalmente por transições eletrônicas na qual o momento cristalino ( $k$ ) é conservado. Nestes casos ( $x \leq 0,08$ ) o ajuste da função  $A(\hbar\omega)$  (Equação 3.7) convergia para os mesmos valores finais utilizando diferentes valores iniciais para os parâmetros livres ( $E_{gm}$ ,  $\sigma$  e  $C$ ). Para o filme com  $x = 0,18$ , no entanto, não foi possível obter um ajuste satisfatório: foi preciso fixar o valor de  $E_{gm} = 3,3$  eV para que o ajuste convergisse.

A Figura 6.3a mostra a variação dos valores ajustados de  $E_{gm}$  e  $\sigma$  para as diferentes amostras. Percebe-se que  $E_{gm}$  não sofre variação considerável ( $x$  entre 0,00 e 0,08) o que é reflexo direto da semelhança na curvatura das bordas de absorção destes filmes para energias acima de 3,5 eV (Figura 6.2). Entre 3,1 e 3,5 eV, no entanto, a inclinação do coeficiente de absorção começa a diminuir com o aumento do conteúdo de Mn, o que levou, no caso, o aumento monótono de  $\sigma$  com  $x$  reportado na Figura 6.3a. Além disso, um aumento monótono do parâmetro  $C$  (de  $\sim 8,6 \times 10^4$  eV<sup>-1/2</sup>cm<sup>-1</sup> para  $x = 0,00$  até  $\sim 1,6 \times 10^5$  eV<sup>-1/2</sup>cm<sup>-1</sup> para  $x = 0,18$ ) também foi observado, o que é reflexo direto do aumento da absorção óptica nesta região devido ao aumento do conteúdo de Mn (Figura 6.2). Conforme definido na ocasião da Equação 3.7, este aumento de  $C$  pode ser um efeito combinado de um aumento da massa reduzida  $\mu$  (menos provável) e um provável aumento da probabilidade de transição eletrônica, o que seria reflexo do deslocamento do nível de Fermi devido ao efeito de dopagem do Mn, o que será discutido mais adiante.



**Figura 6.3:** (a) Variação dos parâmetros  $E_{gm}$  e  $\sigma$  com o conteúdo de Mn nos filmes; (b) comparação dos valores de gap ópticos obtidos pelo pela diferença  $E_{gm} - \sigma$  e pelo método de Mott e Davis ( $E_{gMD}$ ).

De acordo com o modelo proposto na Seção 3.6, o parâmetro  $E_{gm}$  representa o valor médio do gap de semiconductor desordenado submetido a flutuações nos ângulos e distância de ligações químicas análogas ao esperado pelo efeito térmico ( $T > 0$  K). Desta forma  $E_{gm}$  representa também o gap real deste semiconductor no caso limite de desordem zero (ou  $T = 0$  K), valor que deve ser independente da temperatura de medida e/ou do grau de desordem estrutural nos termos aqui estabelecidos. Desta forma, a fraca dependência de  $E_{gm}$  com o conteúdo de Mn nos filmes estudados ( $x$  até 0,08) é condizente com o fato de o Mn atuar principalmente como um perturbador local da rede do GaN, levando a flutuações do valor do gap, representado por  $\sigma$ , em torno do valor médio  $E_{gm}$  esperado para o GaN puro ( $x = 0,00$ ). Como visto no capítulo anterior, a incorporação de Mn tende a aumentar a cela unitária da rede do GaN, o que

provavelmente ocorre com maior intensidade na região em que o íon de Mn foi incorporado. Desta forma, a flutuação dos ângulos e distâncias de ligação na proximidade dos íons de Mn pode estar diretamente relacionada à flutuação do valor do gap em torno de  $E_{gm}$ , o que leva ao aumento do valor do parâmetro  $\sigma$  com o conteúdo de Mn nos filmes. Para  $x = 0,18$ , a incerteza no valor de  $E_{gm}$  pode indicar que, para esta concentração de Mn, as propriedades ópticas do GaMnN não podem mais ser tratadas em termos de perturbação da rede do GaN.

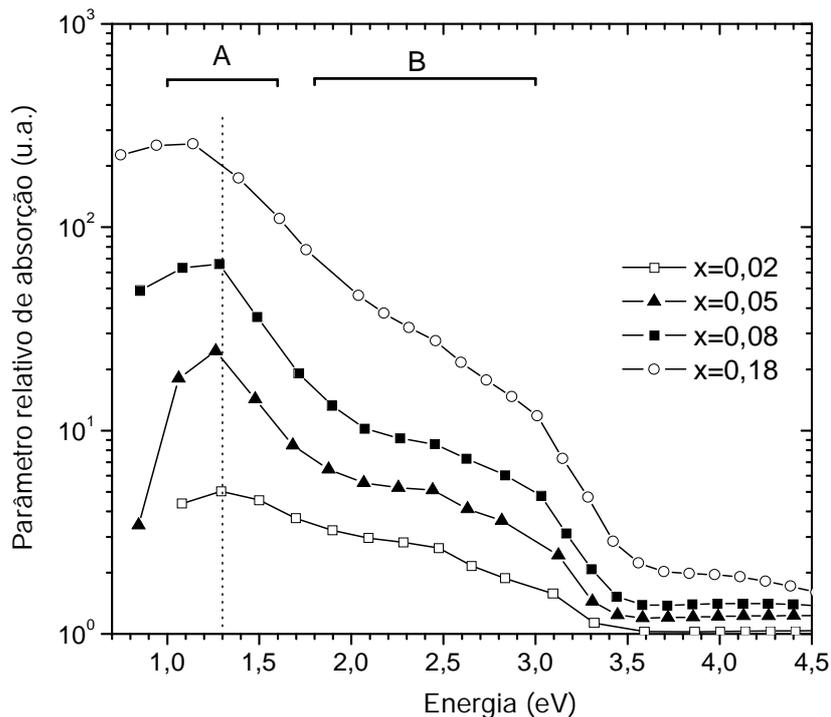
Ainda conforme o descrito na Seção 3.6, mesmo para um valor fixo de  $E_{gm}$ , a distância real entre o máximo da BV e o mínimo da BC, aqui chamada de gap óptico, é claramente dependente da largura dos estados de cauda, ou seja, de  $\sigma$ . De fato, foi mostrado e muito bem aceito na literatura (CODY, 1981) que existe uma dependência linear decrescente do gap óptico com a largura dos estados de cauda de diversos semicondutores. Neste contexto, propõe-se aqui um método simples para a determinação do gap óptico em termos dos parâmetros  $E_{gm}$  e  $\sigma$  apresentados na Figura 6.3a. Uma das tentativas mais simples foi tomar como gap óptico o valor da diferença  $E_{gm} - \sigma$ , o que foi graficado na Figura 6.3b juntamente com os valores de gap óptico obtidos pelo método de Mott e Davis (Equação 2.1) para os diferentes valores de  $x$ .

Nota-se que o comportamento de  $E_{gm} - \sigma$  aproxima-se muito do comportamento de  $E_{gMD}$ , mas apresenta valores absolutos um pouco mais altos e por isso mais coerentes com os valores de gap óptico esperado para o GaN (~3,4 eV). Além da conformidade numérica, simplicidade de determinação e menor incerteza nos valores, a utilização de  $E_{gm} - \sigma$  possibilita interpretar que a diminuição do gap óptico no caso do  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparado por sputtering é principalmente devido ao aumento da largura dos estados de cauda, neste caso representado pelo aumento de  $\sigma$ , causado pela incorporação de Mn.

Analisando agora a região de baixa absorção (regiões A e B) da Figura 6.2a, é possível observar o surgimento de uma estrutura de absorção diferenciada para os filmes com  $x > 0,05$ . Correspondentemente, na Figura 6.1 é possível notar uma diminuição da transmitância na faixa de energias entre 1,0 e 1,6 eV (região A) para estas mesmas amostras. Para obter uma melhor visualização desta estrutura de absorção, na Figura 6.4 foi graficado um parâmetro relativo de absorção obtido

pela subtração da borda do filme de GaN puro das bordas de absorção de cada filme que contém Mn.

Na Figura 6.4 pode ser identificado, para todas as amostras contendo Mn, um pico de absorção em torno de 1,3 eV (região A) convoluído com uma banda larga de absorção que termina em aproximadamente 3 eV (região B). Estruturas de absorção semelhantes já foram observadas em outros trabalhos sobre filmes monocristalinos de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  (KOROTKOV, 2001, 2002; SEO, 2003; ZENNECK, 2007), os quais descrevem um pico de absorção bem definido centrado em  $\sim 1,5$  eV e uma banda larga de absorção centrada em  $\sim 2,5$  eV. Estas estruturas de absorção foram atribuídas a diferentes processos que vão desde transições internas dos íons Mn até transições eletrônicas envolvendo os estados  $d$  semipreenchidos dos íons Mn localizados no interior do gap e os estados da BV e da BC do GaN (KOROTKOV, 2001, 2002; SEO, 2003; ZENNECK, 2007).



**Figura 6.4:** Parâmetro relativo de absorção obtido pela subtração da absorção do filme de GaN puro das bordas de absorção dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ .

De acordo com as previsões teóricas obtidas por cálculo da estrutura eletrônica do  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  (KRONIK, 2002) discutidas na Seção 2.3, a incorporação de Mn é responsável pela criação de estados  $d$  spin polarizados semipreenchidos no interior do gap do GaN, sendo que a energia de Fermi geralmente é reportada entre

~1,4 e ~1,6 eV acima do topo do topo da BV, dependendo do estado de carga que o Mn assume ( $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$ ). A Figura 2.8 da Seção 2.3.2 pode servir para ilustrar os principais aspectos da densidade de estados do GaMnN quando da incorporação do Mn no estado de carga  $Mn^{3+}$  (Figura 2.8a) e  $Mn^{2+}$  (Figura 2.8b).

Interessantemente, foi observado (GRAF, 2002) que esta estrutura de absorção subgap é suprimida no caso em que o Mn é incorporado majoritariamente no estado de carga  $Mn^{2+}$ , obtido pela co-dopagem do GaMnN por Si (GaMnN:Si). Portanto, a observação desta estrutura de absorção subgap é um forte indicativo de que uma fração considerável dos íons Mn se apresenta com estado de carga  $Mn^{3+}$  nos filmes nanocristalinos de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparados por sputtering. Como será discutido no Capítulo 8, a constatação do estado de carga  $Mn^{3+}$  é importante para defender o possível acoplamento ferromagnético entre os íons Mn nestes filmes.

Em adicional, o fato de o pico de absorção da região A (Figura 6.4) atingir seu máximo em energias próximas ou menores que 1,3 eV (~0,2 eV abaixo do reportado para o material monocristalino) é consistente com a hipótese de este pico de absorção estar relacionado a transições eletrônicas da BV para os estados  $d$  do  $Mn^{3+}$  uma vez que a presença de estados de cauda na BV do GaMnN nanocristalino ( $\sigma > 0,2$  eV como visto na Figura 6.3a) tenderia a diminuir a distância entre esta banda e a energia de Fermi situada dentro do estado de impureza do Mn. Supondo nível de Fermi situado a aproximadamente 1,3 eV do topo da BV, tem-se, conseqüentemente, uma diferença de aproximadamente 2 eV entre o nível de Fermi e BC, de forma que é plausível associar a banda larga de absorção entre 2 e 3 eV (região B) a transições eletrônicas dos estados  $Mn^{3+}$  para a BC do GaN.

## 6.2. Conclusões

De acordo com os resultados, conclui-se que o principal efeito óptico da incorporação de Mn nos filmes nanocristalinos de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  seja a criação de bandas de absorção na região de energias abaixo do gap. Esta estrutura de absorção se mostrou consistente com possíveis transições eletrônicas envolvendo as bandas de valência e condução e os estados  $d$  semipreenchidos dos íons de Mn localizados no interior do gap, como descrito na Seção 2.3.

Além disso, o modelo de descrição da borda de absorção óptica proposto na Seção 3.6 foi capaz de identificar e caracterizar os efeitos indiretos da incorporação de Mn. De acordo com os resultados, a incorporação de Mn foi responsável pelo aumento da desordem estrutural na rede do GaN, representada principalmente por flutuações dos potenciais das bandas de valência e condução dando origem então aos estados de cauda destas bandas. Estas flutuações estão provavelmente relacionadas à natureza aleatória da incorporação dos íons de Mn na rede do GaN.

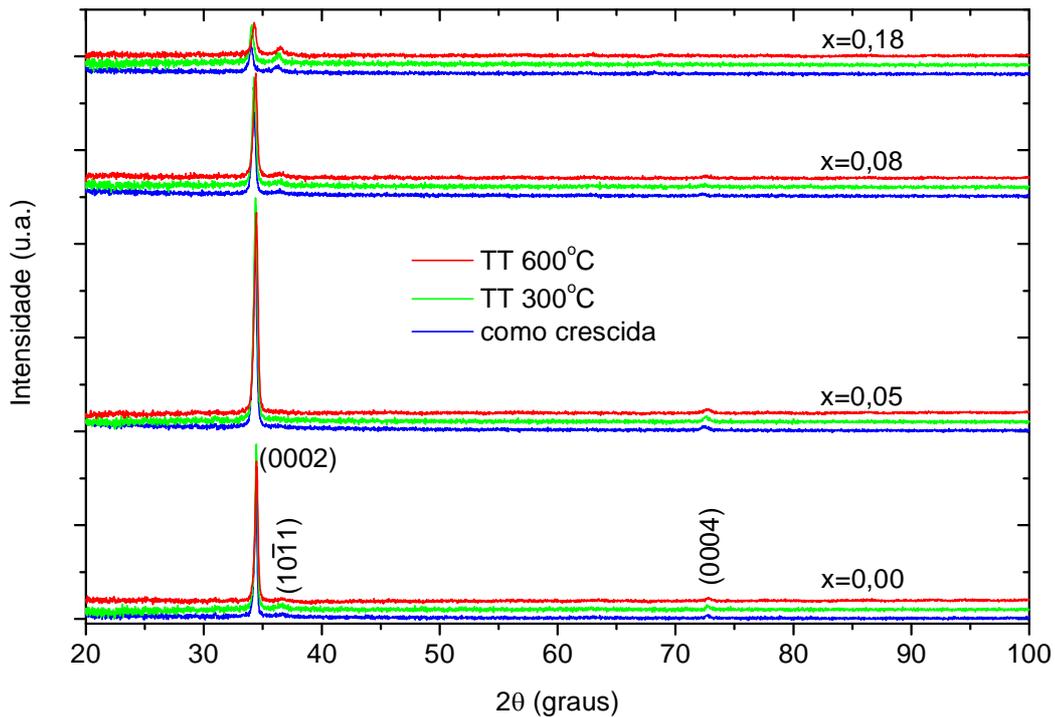
## 7. Efeitos Estruturais e Ópticos dos Tratamentos Térmicos nos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering

Apresentam-se aqui os resultados estruturais e ópticos referentes às amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  depositados por sputtering sobre substratos de  $\alpha\text{-SiO}_2$  que passaram pela sequência de tratamentos térmicos.

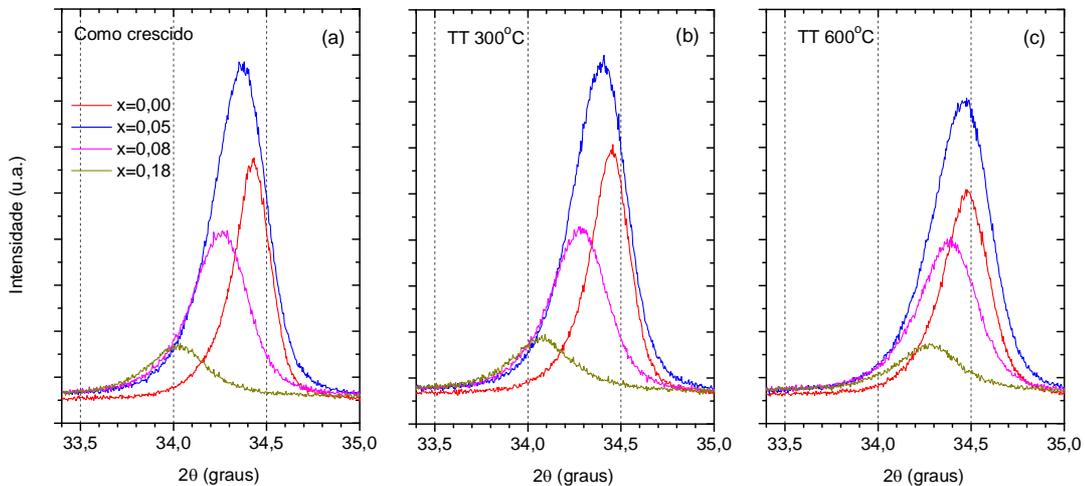
### 7.1. Efeitos Estruturais

A Figura 7.1 mostra os difratogramas de raio X obtidos pelo método de Bragg-Bretano das amostras de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  como crescidas, e tratadas a  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ . Não foram detectadas evidências de segregação de Mn ou de qualquer outra fase secundária nos filmes com  $x = 0,00$ ;  $0,05$  e  $0,08$  tratados até  $600^\circ\text{C}$ . No filme com  $x = 0,18$ , no entanto, uma análise por microscopia óptica evidenciou a formação de rachaduras e manchas escuras em sua superfície logo após o tratamento a  $600^\circ\text{C}$ .

Não houve modificações significativas no padrão de difração das amostras após o tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ . Somente uma análise mais detalhada do pico principal de difração (0002) pôde mostrar que estes apresentaram um deslocamento para maiores ângulos (Figura 7.2), principalmente após o tratamento de  $600^\circ\text{C}$ . Através dos difratogramas detalhados do pico (0002) mostrados na Figura 7.2, foi calculado o parâmetro de rede  $c$  (de acordo com a Equação 3.1 e Equação 3.2) e medida a largura à meia altura (FWHM) para cada filme nos diferentes tratamentos.



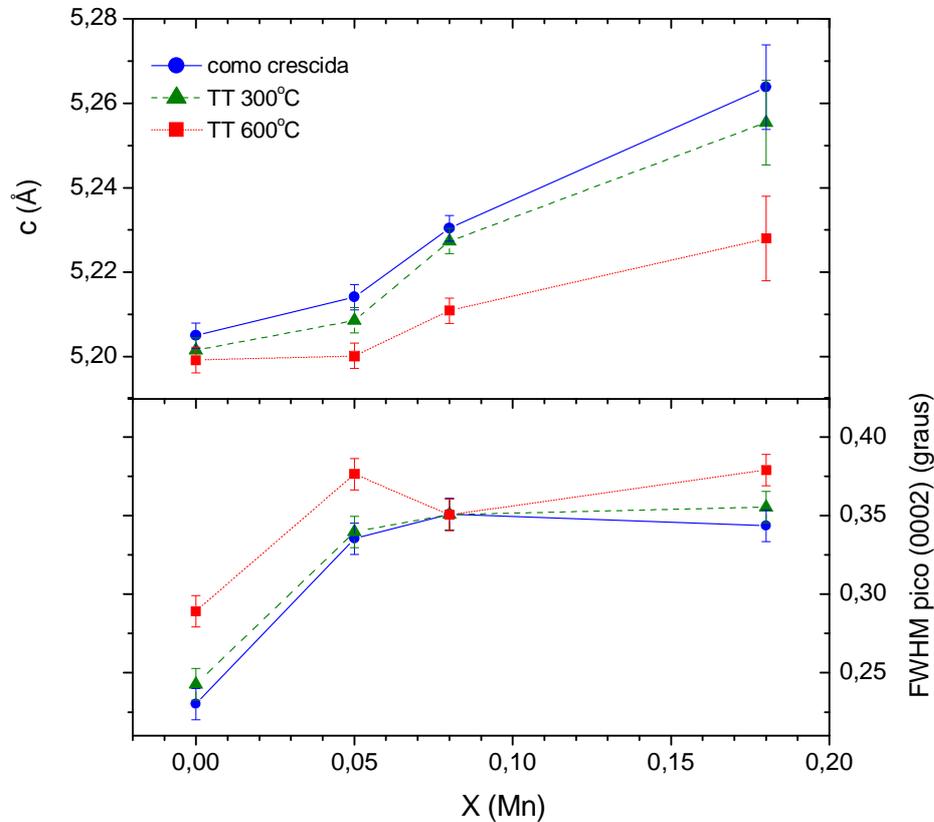
**Figura 7.1:** Difratogramas da série de filmes de GaMnN não tratada (azul), e após passarem pelo tratamento a 300°C (verde), e a 600°C (vermelho).



**Figura 7.2:** Difratograma detalhado dos picos (0002) dos filmes não tratados (a) e após passarem pelo tratamento a 300°C (b), e a 600°C (c).

A variação do parâmetro de rede  $c$  e da FWHM do pico (0002) com o conteúdo de Mn nos filmes é apresentada na Figura 7.3 para os diferentes tratamentos térmicos. Após os tratamentos térmicos o valor de  $c$  de cada filme tende a diminuir principalmente para os filmes com maiores conteúdos de Mn e após o tratamento a 600°C. Os valores de FWHM de forma geral apresentam um rápido aumento de  $x = 0,00$  para  $x = 0,05$ , seguido de estabilização até  $x = 0,18$ , sendo que

o principal efeito do tratamento térmico pode ser percebido por um leve aumento da FWHM para  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  após o tratamento a  $600^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 7.3:** Variação do parâmetro de rede  $c$  e da FWHM do pico (0002) com o conteúdo de Mn nos filmes para as amostras não tratadas, e tratadas a  $300^{\circ}\text{C}$  e a  $600^{\circ}\text{C}$ .

A fraca influência dos tratamentos térmicos no padrão de difração (Figura 7.1) e na largura (FWHM) do principal pico 0002 de difração (Figura 7.3) é um indicativo de que as principais características da microestrutura não foram alteradas, ou seja, não se espera que tenha ocorrido um crescimento significativo dos cristalitos ou uma recristalização da estrutura destes filmes. Apesar de relativamente alta em comparação com a temperatura de deposição ( $T_S = 170^{\circ}\text{C}$ ), a temperatura máxima de tratamento utilizada ( $600^{\circ}\text{C}$ ) está ainda muito longe da temperatura de fusão do GaN ( $T_m > 2500^{\circ}\text{C}$ ), o que pode explicar o baixo impacto dos tratamentos térmicos realizados na estrutura dos filmes de GaMnN preparados por sputtering.

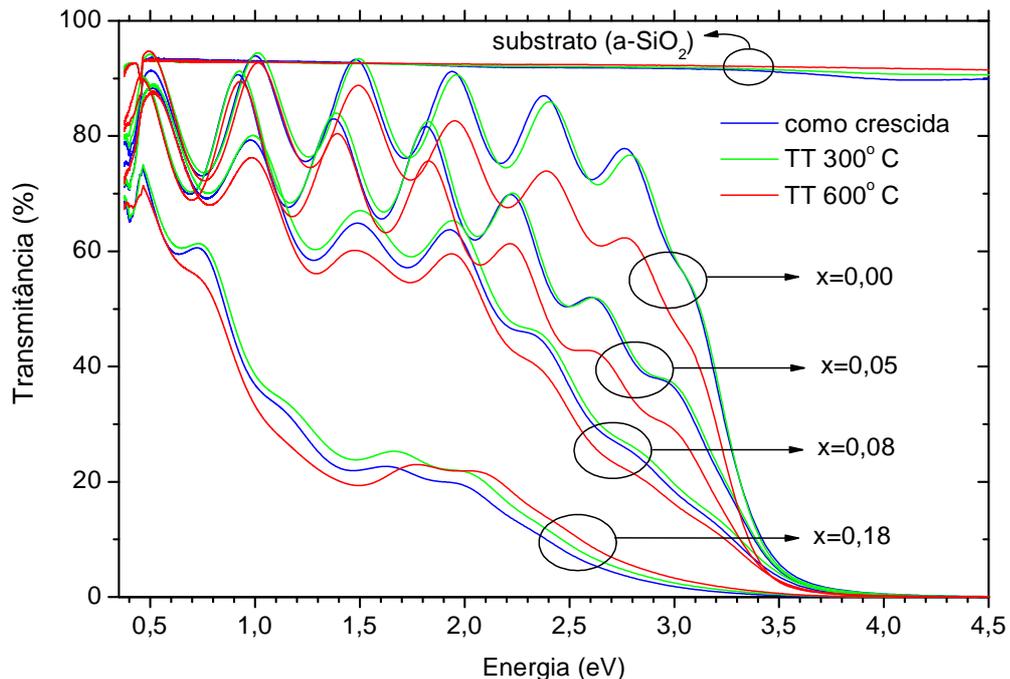
Por outro lado, o deslocamento do pico principal de difração (0002) para maiores ângulos, o que resulta na diminuição do parâmetro de rede  $c$ , é comumente associado a uma relaxação da rede do material. Corrobora com isso o fato de este deslocamento ser maior para os filmes com maior conteúdo de Mn, onde se espera

haver maior tensão. Não se descarta a hipótese de que a série de tratamento térmico, principalmente o realizado a 600°C, foi responsável por um rearranjo dos íons de Mn na rede do material, o que, em condições extremas, poderia dar início à segregação de Mn nos filmes, explicando assim as manchas escurecidas no filme com maior conteúdo de Mn após passar pelo tratamento a 600°C.

Além do possível rearranjo dos íons de Mn, a diminuição do parâmetro de rede  $c$  quanto o leve aumento da FWHM do pico (0002) após o tratamento a 600°C (mais evidente para  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ ) podem estar relacionadas com a possível formação (ou aumento da concentração) de vacâncias de nitrogênio ( $V_N$ ) no material. A formação  $V_N$ , que pode ter ocorrido principalmente pelo fato de os tratamentos térmicos terem sido realizados em alto-vácuo ( $\sim 10^{-5}$  Torr), colabora com a diminuição da cela unitária (observado pela diminuição de  $c$ ) e o aumento das tensões na rede do material (o que pode ter causado o leve aumento da FWHM do pico 0002). Além disso, como será discutido a seguir, as bordas de absorções óptica também fornecem indícios da formação de  $V_N$  nos filmes.

## 7.2. Efeitos Ópticos

A Figura 7.4 mostra os espectros de transmitância da série de filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparados por sputtering sobre substratos de  $a\text{-SiO}_2$  como crescidos (temperatura de substratos de 170°C), e tratados a 300°C e 600°C. Para energias menores que 2,5 eV é possível observar uma boa regularidade das franjas de interferência, principalmente para as amostras mais transparentes ( $x \leq 0,08$ ), o que indica uma boa homogeneidade na espessura e no índice de refração de nossos filmes. A regularidade das franjas de interferências é também um indicativo de que o tratamento térmico não causou problemas mecânicos sérios como o descolamento do filme do substrato, o que foi confirmado por observação em microscópio óptico para as amostras com  $x \leq 0,08$ . Já a amostra com  $x = 0,18$  apresentou algumas manchas escurecidas e rachaduras após o tratamento a 600°C.

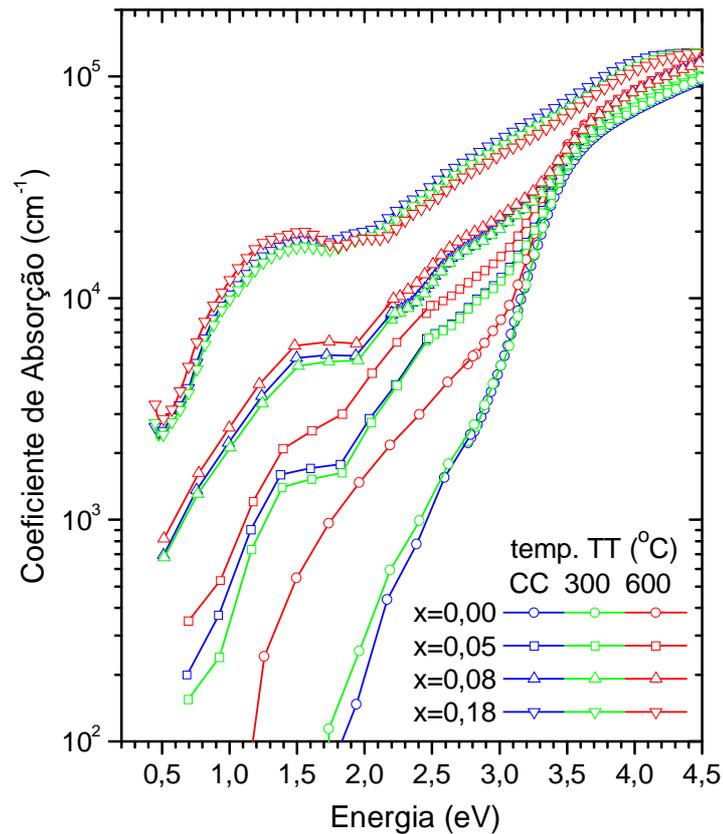


**Figura 7.4:** Efeito de tratamentos térmicos sobre espectros de transmitância dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ . As curvas azuis são referentes às amostras não tratadas; as curvas verdes são referentes às amostras tratadas a  $300^\circ\text{C}$ ; e as curvas vermelhas são referentes às amostras tratadas a  $600^\circ\text{C}$ .

Não foi observada uma dependência significativa dos valores de índice de refração ( $n_0$ ) e da espessura com a temperatura de tratamento térmico. Isso pode ser confirmado pela não modificação dos padrões de interferência de cada filme quando submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Pela Figura 7.4 observa-se uma clara diminuição da transmitância com o aumento do conteúdo de Mn nos filmes. Também é possível notar que o tratamento térmico à  $300^\circ\text{C}$  (curvas verdes) causou um leve aumento do valor da transmitância para as amostras contendo Mn ( $x \neq 0,00$ ). Já o tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  (curvas vermelhas) provocou uma maior alteração nos espectros: há uma forte diminuição da transmitância em quase todo o espectro analisado, principalmente para as amostras com baixa concentração de Mn ( $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ ).

As bordas de absorção óptica da série de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  tratada a diferentes temperaturas foram calculadas utilizando os espectros de transmitância (Figura 7.4) e estão apresentadas na Figura 7.5. As principais modificações nas bordas de absorção estão relacionadas ao tratamento a  $600^\circ\text{C}$  e às amostras com baixo conteúdo de Mn ( $x = 0,00$  e  $x = 0,05$ ). Estas modificações são claramente notadas para energias abaixo de  $3,0$  eV e dificilmente percebidas para energias acima do gap óptico.

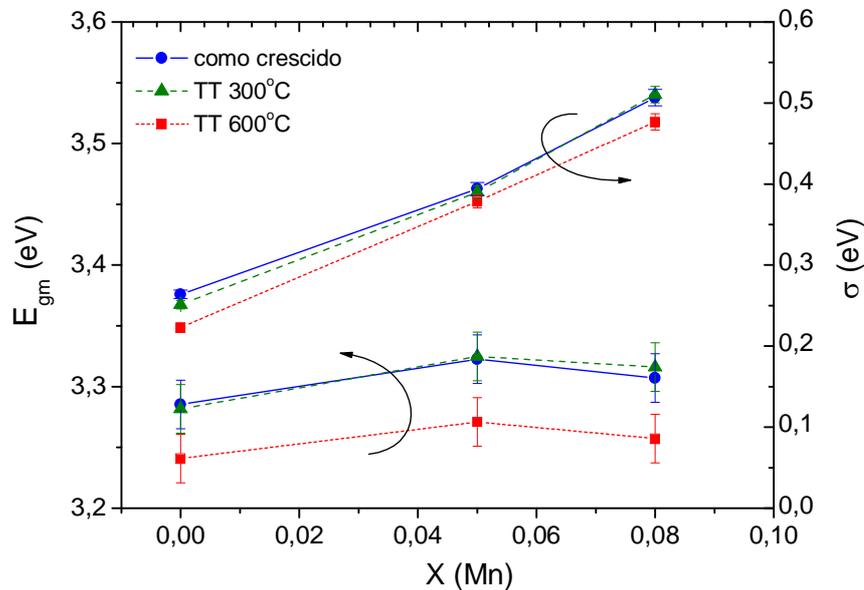


**Figura 7.5:** Bordas de absorção dos filmes de Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N não tratados (CC) e tratados a 300 e 600°C.

Para uma melhor análise do comportamento das bordas de absorção na proximidade do gap óptico com relação ao efeito dos tratamentos térmicos, aplicou-se também aqui o modelo proposto na Seção 3.6. Os valores ajustados dos parâmetros  $E_{gm}$  e  $\sigma$  estão apresentados na Figura 7.6 para os filmes de Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N ( $x \leq 0,08$ ) não tratados, e tratados termicamente a 300 e 600°C. Como já havia sido observado no capítulo anterior, os valores de  $E_{gm}$  sofreram pouca influência do conteúdo de Mn nos filmes ( $x \leq 0,08$ ) e ficaram próximos a 3,30 eV para as amostras não tratadas e tratadas a 300°C e próximo a 3,25 eV para as amostras tratadas a 600°C. Pela Figura 7.6 é possível observar que tanto os valores absolutos quanto o padrão de variação de  $\sigma$  com  $x$  não sofreram influência significativa com relação aos tratamentos térmicos realizados.

Estes resultados contrastam com a diminuição do parâmetro de rede  $c$  observada na Figura 7.3, a qual indicaria uma provável relaxação da rede dos filmes relacionada ao rearranjo dos íons de Mn. Ao contrário do observado, espera-se que a diminuição do tamanho de cela de um semiconductor leve a um aumento no valor

do seu gap (aumento de  $E_{gm} - \sigma$ ), e que uma relaxação das tensões na rede seja responsável por uma diminuição da desordem eletrônica (diminuição de  $\sigma$ ).



**Figura 7.6:** Variação do gap dos parâmetros  $E_{gm}$  e  $\sigma$  com o conteúdo de Mn nos filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  não tratados e tratados a 300 e 600°C.

Desta forma, acredita-se que a série de tratamentos térmicos (principalmente o de 600°C) é responsável por dois diferentes processos que levam ao equilíbrio em termos de desordem no material: i) rearranjo dos íons de Mn, aliviando as tensões locais na rede; e ii) aumento da concentração de vacâncias de nitrogênio ( $V_N$ ), contribuindo para a diminuição do parâmetro de rede  $c$  e aumentando o grau de desordem no material.

Além disso, é bem conhecido que vacâncias de nitrogênio são responsáveis pelo aparecimento de estados eletrônicos próximos ao mínimo da banda de condução do GaN (JENKINS, 1989; RESHCHIKOV, 2005). A possível transição entre estes estados doadores e a banda de condução seria então responsável por um aumento da absorção óptica logo abaixo da energia do gap, o que de fato é observado na Figura 7.5 para as amostras com  $x = 0,00$  e  $x = 0,05$  após o tratamento a 600°C.

O aumento da concentração de  $V_N$  provavelmente também ocorreu nos filmes com  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$  após os tratamentos, porém seus efeitos nas bordas de absorção óptica (Figura 7.5) são menos perceptíveis, o que possivelmente está relacionado à alta absorção óptica já presente nesta região de energias devido a

transições eletrônicas envolvendo os estados do Mn. Outra possibilidade é a de que, para altos conteúdos de Mn ( $x \geq 0,08$ ), as transições entre os estados doadores das  $V_N$  para a BC estarem sendo parcialmente suprimidas pela tendência do nível de Fermi se situar próximo aos estados de defeito do Mn no interior do gap.

### 7.3. Conclusões

Em suma, pode-se destacar que as principais modificações estruturais e ópticas foram observadas somente após a realização do tratamento térmico à 600°C. Acredita-se que o tratamento a 300°C não surtiu muito efeito pelo fato de esta temperatura ainda estar próxima à temperatura de crescimento dos filmes (170°C).

As principais modificações foram: diminuição do parâmetro de rede  $c$  de forma correlacionada com o conteúdo de Mn no filme; aumento sutil da largura à meia altura do pico (0002) de difração; e aumento da absorção óptica para energias logo abaixo do gap óptico principalmente para as amostras com baixo ou nenhum conteúdo de Mn.

Os resultados indicam que os tratamentos térmicos até 600°C podem ser benéficos no que tange à diminuição da desordem estrutural provocada pela inserção do Mn. No entanto, a realização destes tratamentos em vácuo pode resultar em um indesejado aumento das vacâncias de nitrogênio no material.

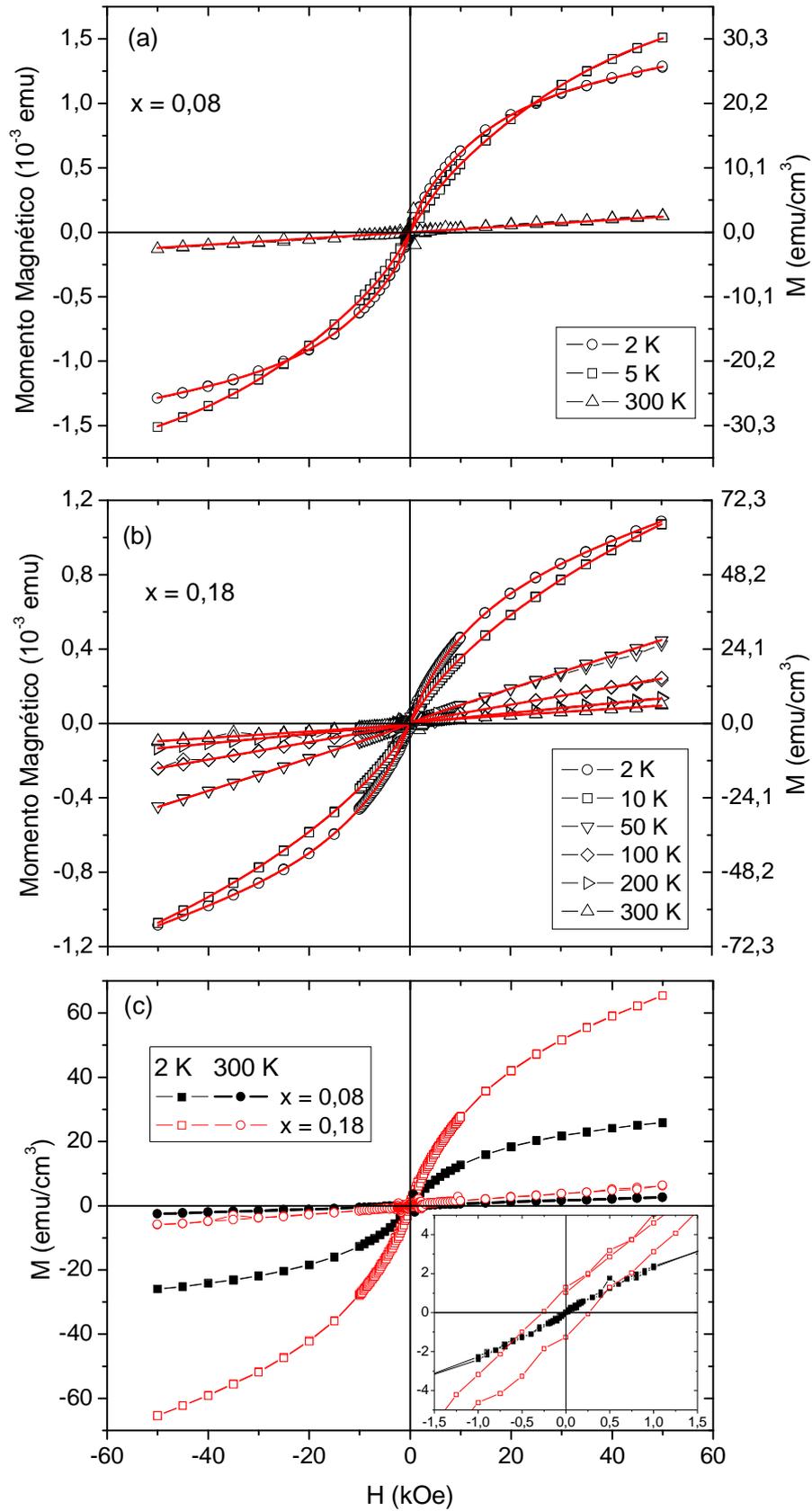
## 8. Propriedades Magnéticas dos Filmes de GaMnN Crescidos por Sputtering

Apresentam-se aqui os resultados e discussão acerca das medidas de magnetização realizadas por equipamento SQUID nos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  ( $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ ) preparados por sputtering sobre substrato de  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Para uma melhor análise foram realizados ajustes de curvas teóricas baseadas na função de Brillouin, conforme mostrado na Seção 3.9.

### 8.1. Resultados

Medidas de  $M \times H$  realizadas a 2K e 300K mostram que o filme de GaN ( $x = 0,00$ ) é puramente diamagnético, assim como o substrato de  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Assim sendo, a susceptibilidade magnética do filme de GaN puro foi utilizada para a subtração da contribuição diamagnética dos filmes com  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ . A Figura 8.1 mostra as curvas de  $M \times H$  (após a remoção da componente diamagnética) das amostras com  $x = 0,08$  e  $x = 0,18$  obtidas com o campo aplicado de forma paralela à superfície. Medidas realizadas com o campo aplicado perpendicularmente à superfície mostram que nestes filmes não há indícios de anisotropia magnética.

Para obter uma melhor comparação, o eixo da direita da Figura 8.1a,b foi convertido em magnetização ( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ), levando em consideração o volume efetivo de cada um dos filmes ( $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  para  $x = 0,08$  e  $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$  para  $x = 0,18$ ). Para facilitar esta comparação, as curvas magnetização (para 2 K e 300 K) de cada amostra foram graficadas juntas na Figura 8.1c. Detalhe para o pequeno laço de histerese somente presente na curva  $M \times H$  da amostra  $x = 0,18$  obtida a  $T = 2 \text{ K}$  com campo coercivo de  $\sim 250 \text{ Oe}$  e remanência de  $\sim 1,2 \text{ emu}/\text{cm}^3$ .

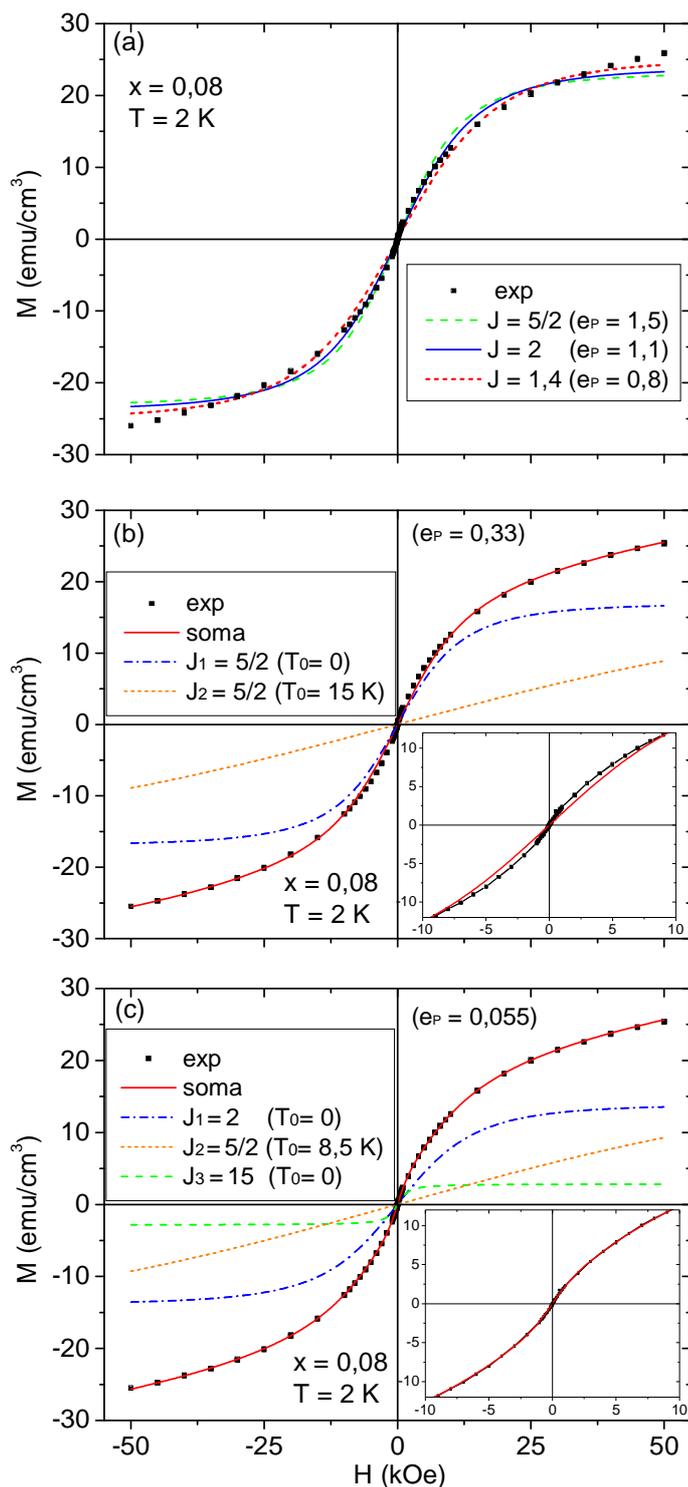


**Figura 8.1:** Curvas MxH das amostras  $x = 0,08$  (a) e  $x = 0,18$  (b) para diferentes temperaturas. (c) comparação da magnetização das duas amostras a  $T = 2$  e  $300$  K (no detalhe a região de baixo campo da curvas MxH obtidas a  $T = 2$  K).

As curvas contínuas (linhas vermelhas) sobre os pontos experimentais da Figura 8.1a,b representam o melhor ajuste de uma curva teórica baseada na função de Brillouin (Seção 3.9). Conforme relatado na Seção 3.9 e será mostrado a seguir, a curva teórica utilizada para a descrição das curvas experimentais MxH dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering é formada por uma soma de até três funções de Brillouin, a partir das quais serão discutidos os possíveis mecanismos de interações magnéticas que provavelmente levaram ao laço de histerese na curva a  $T = 2 \text{ K}$  para o filme com  $x = 0,18$ .

A Figura 8.2a mostra três tentativas de ajuste de uma única função de Brillouin à curva experimental MxH do filme com  $x = 0,08$  obtida a  $T = 2 \text{ K}$ . Dentre as tentativas, consideraram-se os momentos magnéticos  $J = 2$  e  $J = 5/2$  consistentes com a presença dos íons Mn no estado de carga  $\text{Mn}^{3+}$  (ocupação  $d^4$ ) e  $\text{Mn}^{2+}$  (ocupação  $d^5$ ) respectivamente. Nestes dois casos o único parâmetro de ajuste foi o  $x^{\text{ef}}$ , o qual mede a intensidade relativa da curva e pode ser interpretado como a concentração efetiva dos respectivos domínios magnéticos. A terceira tentativa foi realizada utilizando J também como parâmetro de ajuste. Neste caso o ajuste computacional converge para  $J = 1,4$  com erro residual médio por ponto ( $e_P$ ) de aproximadamente  $0,8 \text{ emu/cm}^3$ , o que é menor do que os erros residuais obtidos para os valores fixos de J utilizados:  $J = 2$  ( $e_P = 1,1 \text{ emu/cm}^3$ ) e  $J = 5/2$  ( $e_P = 1,5 \text{ emu/cm}^3$ ).

Mesmo com o valor otimizado de J ( $J = 1,4$ ) é possível observar que uma única função de Brillouin não descreve apropriadamente a curva MxH em questão. Além do ainda alto valor do erro residual ( $e_P \geq 0,8 \text{ emu/cm}^3$ ), é possível perceber claras discrepâncias entre as curvas teóricas obtidas pela função de Brillouin e a curva experimental. Percebe-se, por exemplo, que para  $H > 20 \text{ kOe}$ , as três funções de Brillouin tendem a uma saturação o que contrasta com o comportamento ainda crescente da magnetização experimental.



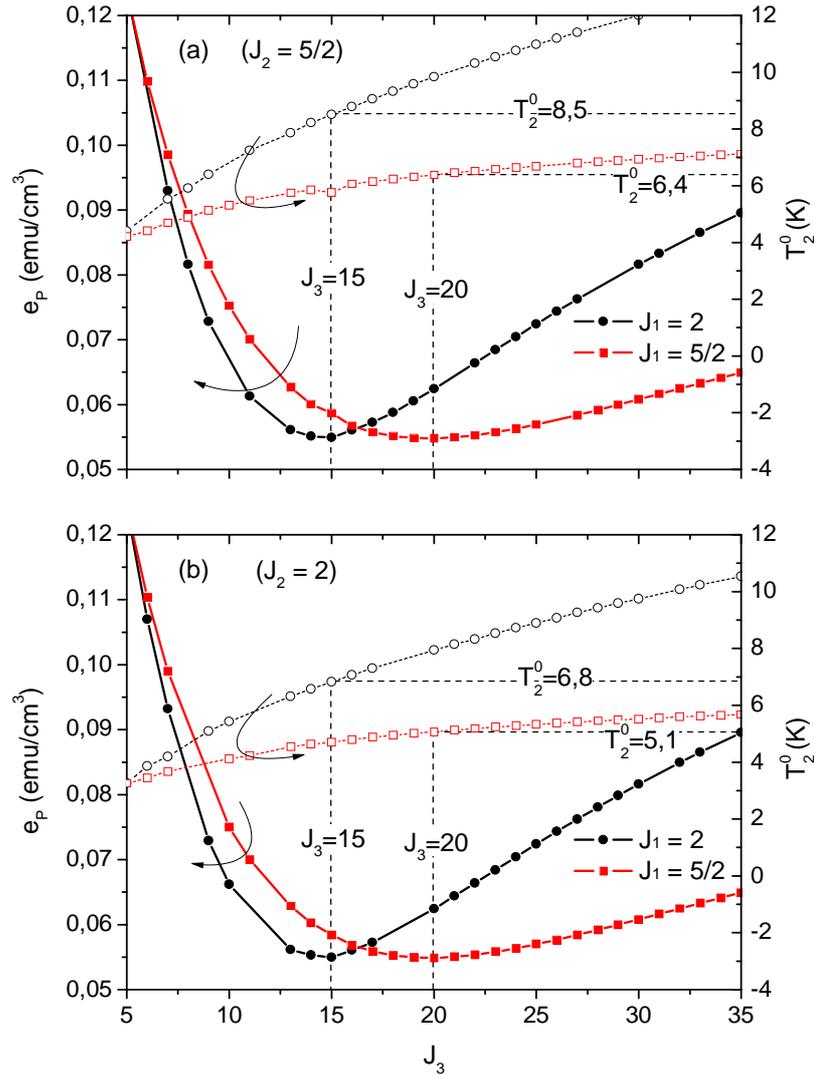
**Figura 8.2:** Tentativas de ajuste da curva  $M \times H$  do filme  $x = 0,08$  a  $T = 2$  K com (a) uma, (b) duas, (c) três funções de Brillouin. Nos detalhes são apresentadas a região de baixo campo das respectivas curvas  $M \times H$ .

Para tentar corrigir o problema de falta de saturação, uma curva não saturada foi então adicionada na Figura 8.2b. Tal curva não saturada a  $T = 2$  K pode ser obtida pelo uso da função de Brillouin com um momento magnético muito baixo

( $J_2 = 0,1$  por exemplo). Porém, de acordo com o que vem sendo realizado em outros trabalhos (DIETL, 2000; ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010), escolheu-se manter o momento magnético  $J_2 = 5/2$  e introduzir uma temperatura efetiva  $T^{ef} = T + T^0$  na respectiva função de Brillouin ( $M_2 = M_2(H, T^{ef})$ ), onde  $T$  é a temperatura de medida (no caso  $T = 2$  K) e  $T^0 > 0$  é um parâmetro geralmente utilizado para descrever a presença de interações antiferromagnéticas entre os domínios magnéticos em questão ( $J_2 = 5/2$ ) (DIETL, 2000; ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010).

Nota-se, portanto, na Figura 8.2b que uma grande melhora na descrição da curva experimental ( $e_p = 0,33$  emu/cm<sup>3</sup>) é obtida utilizando duas contribuições magnéticas baseadas na função de Brillouin:  $M_1$  descrevendo uma das possíveis respostas dos íons de Mn isolados ( $J_1 = 5/2$  com  $T^0_1 = 0$ ) e  $M_2$  descrevendo uma resposta dos íons de Mn possivelmente acoplados antiferromagneticamente ( $J_2 = 5/2$  e  $T^0_2 = 15$  K). Porém, como mostrado no detalhe da Figura 8.2b, uma discrepância significativa ainda é observada para baixos campos ( $H < 10$  kOe). O mesmo ocorre ao usar qualquer combinação de  $J_1$  e  $J_2$  entre os valores esperados para o Mn ( $J = 2$  ou  $J = 5/2$ ), de forma que esta discrepância só pode ser amenizada pela adição de uma terceira contribuição magnética ( $M_3$ ) com  $J_3 > 5/2$  (com  $T^0_3 = 0$ ).

Desta forma, na Figura 8.2c uma terceira contribuição magnética, também descrita por uma função de Brillouin (Equação 3.9), foi adicionada. Esta nova contribuição ( $M_3$ ) tenta descrever a resposta paramagnética ( $T^0_3 = 0$ ) de domínios com alto momento magnético ( $J_3 > 5/2$ ), usando o próprio  $J_3$  e também  $x^{ef}_3$  como parâmetros de ajuste. Neste caso da Figura 8.2c, a primeira contribuição ( $M_1$ ) foi adotada como a resposta paramagnética esperada dos íons Mn<sup>3+</sup> isolados ( $J_1 = 2$  com  $T^0_1 = 0$ ), usando somente  $x^{ef}_1$  como parâmetro de ajuste. Enquanto que a segunda contribuição ( $M_2$ ) foi escolhida para descrever uma possível resposta antiferromagnética dos íons Mn<sup>2+</sup> ( $J_2 = 5/2$ ), fazendo de  $T^0_2$  e  $x^{ef}_2$  os parâmetros de ajuste. Nestas referidas condições ( $J_1 = 2$  e  $J_2 = 5/2$ ) o ajuste converge, como pode ser visto na Figura 8.3a, para  $T^0_2 = 8,5$  K e  $J_3 = 15$ , com os correspondentes  $x^{ef}_i$  listados na Tabela 8.1. No caso de adotar  $J_1 = 5/2$  e mantendo  $J_2 = 5/2$ , o ajuste converge para  $T^0_2 = 6,4$  K e  $J_3 = 20$  (Figura 8.3a). Adotando  $J_2 = 2$  o ajuste converge, como mostrado na Figura 8.3b, para  $T^0_2 = 6,8$  K e  $J_3 = 15$  quando  $J_1 = 2$ , e para  $T^0_2 = 5,1$  K e  $J_3 = 20$  quando  $J_1 = 5/2$ .



**Figura 8.3:** Variação do erro residual por ponto (eixo à esquerda) e do valor ajustado de  $T_2^0$  (eixo à direita) para cada valor inteiro de  $J_3$  entre 5 e 35. Em (a) tomou-se  $J_2 = 5/2$  e em (b) tomou-se  $J_2 = 2$ . Em cada gráfico são mostradas as curvas referentes a  $J_1 = 2$  (círculos) e  $J_1 = 5/2$  (quadrados).

**Tabela 8.1:** Parâmetros ajustados das funções de Brillouin de cada componente para as duas amostras ( $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ ). Os valores em parênteses se referem aos valores fixos (não ajustados).

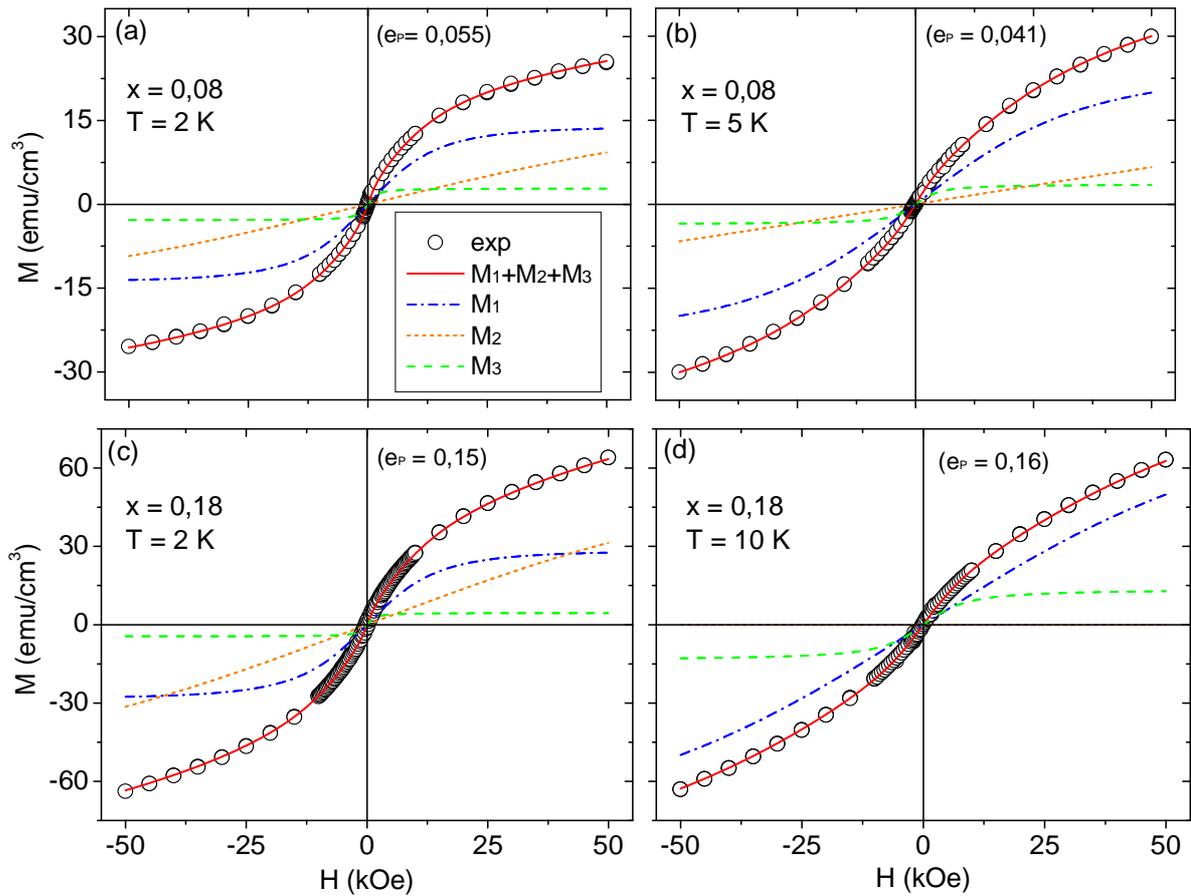
$x$	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$T$ (K)	$x_1^{ef}$	$x_2^{ef}$	$x_3^{ef}$	$e_p$ (emu/cm <sup>3</sup> )
0,08	$(J_1=2)$ $(T_1^0=0)$	$(J_2=5/2)$ $T_2^0=8,5$ K	$J_3=15$ $(T_3^0=0)$	2	0,0077	0,0087	0,00027	0,055
				5	0,012	0,0095	0,00034	0,041
				300	0,063	(0)	(0)	0,090
0,18	$(J_1=2)$ $(T_1^0=0)$	$(J_2=5/2)$ $T_2^0=14,4$ K	$J_3=21$ $(T_3^0=0)$	2	0,018	0,036	0,00026	0,15
				10	0,055	$2,3 \times 10^{-17}$	0,00080	0,16
				50	0,099	(0)	0,00036	0,11
				100	0,12	(0)	(0)	0,18
				200	0,13	(0)	(0)	0,14
				300	0,13	(0)	(0)	0,21

É interessante notar pela Figura 8.3 que, para todas as combinações de  $J_1$  e  $J_2$  entre os valores 2 e 5/2 esperados para o Mn diluído no GaN, obtêm-se praticamente o mesmo erro residual mínimo por ponto de  $e_p = 0,055 \text{ emu/cm}^3$ , o qual ocorre para  $J_3 = 15$  ou  $J_3 = 20$ . O baixo valor de erro residual, já próximo da precisão experimental obtida nesta medida ( $\sim 0,02 \text{ emu/cm}^3$ ), indica que o uso de três componentes magnéticas gera, como visto na Figura 8.2c e em seu detalhe, uma descrição mais apropriada de toda a curva MxH experimental.

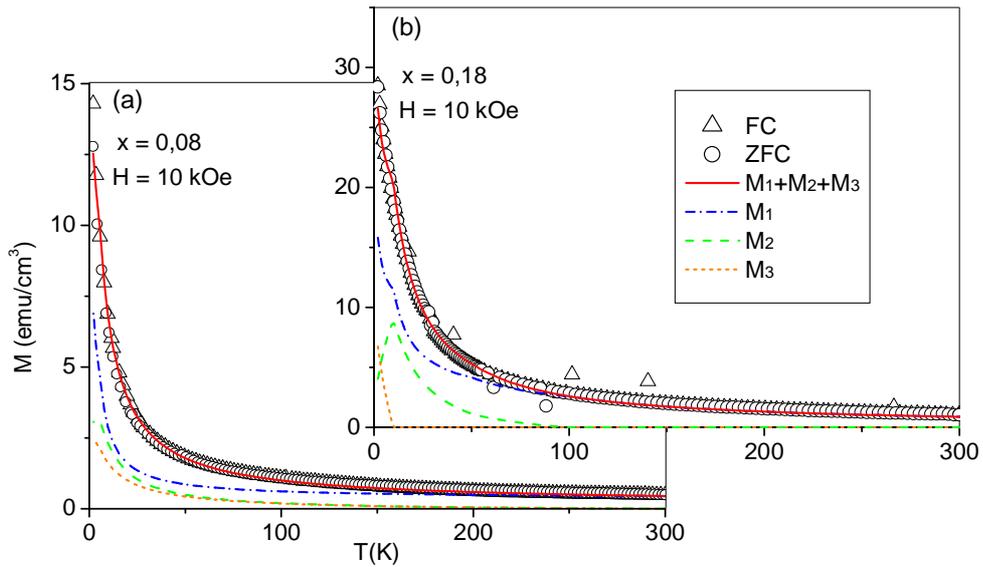
Por outro lado, baseando somente no mínimo do erro residual por ponto (Figura 8.3), não é possível escolher os valores ótimos de  $J_1$  e  $J_2$ . Portanto, escolhe-se aqui utilizar  $J_1 = 2$  e  $J_2 = 5/2$  com base no que será discutido em seguida em termos do que se espera das interações entre os íons de Mn nos seus diferentes estados de carga ( $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ). Esta escolha leva aos valores ótimos de  $J_3 = 15$  e  $T_2^0 = 8,5 \text{ K}$  no caso do filme  $x = 0,08$  medido a  $T = 2 \text{ K}$ . No caso do filme com  $x = 0,18$  medido a  $T = 2 \text{ K}$  os valores ótimos obtidos são  $J_3 = 21$  e  $T_2^0 = 14,4 \text{ K}$ , como mostrado na Tabela 8.1 e na Figura 8.4c.

Utilizando destas mesmas contribuições ( $M_1$ ,  $M_2$  e  $M_3$ ) também foi possível descrever de forma apropriada as curvas MxH destas mesmas amostras obtidas a diferentes temperaturas ( $T = 5$  e  $300 \text{ K}$  para  $x = 0,08$  e  $T = 10, 50, 100, 200$  e  $300 \text{ K}$  para  $x = 0,18$ ). Isso foi feito mantendo os valores de  $J_1$ ,  $J_2$ ,  $T_2^0$  e  $J_3$  utilizados (ou ajustados) nas curvas MxH obtidas a  $T = 2 \text{ K}$  e ajustando somente os valores de  $x_i^{\text{ef}}$  nas novas curvas (Tabela 8.1). A Figura 8.4 mostra os ajustes realizados nas curvas MxH a  $T = 2$  e  $5 \text{ K}$  da amostra com  $x = 0,08$  e a  $T = 2$  e  $10 \text{ K}$  da amostra com  $x = 0,18$ .

Pela Figura 8.4d é possível observar que a curva gerada pela contribuição  $M_1$  a  $T = 10 \text{ K}$  já se aproxima muito de uma curva linear no intervalo de H entre -50 e 50 kOe, de forma que a necessidade da contribuição  $M_2$  já é mínima e  $x_2^{\text{ef}}$  tende a zero (pelo ajuste  $x_2^{\text{ef}} = 2,3 \times 10^{-17}$ ). Porém, é importante notar que a presença da contribuição  $M_3$  é indispensável para a descrição apropriada desta curva. Para temperaturas acima de 100 K a curva gerada pela contribuição  $M_3$  também se torna praticamente linear neste intervalo de campo ( $-50 < H < 50 \text{ kOe}$ ), de forma que as curvas MxH obtidas acima desta temperatura ( $T \geq 100 \text{ K}$ ) podem então ser descritas somente pela contribuição  $M_1$ .



**Figura 8.4:** Ajustes nas curvas  $M \times H$  experimentais do filme com  $x = 0,08$  a (a)  $T = 2$  K e (b)  $T = 5$  K e do filme com  $x = 0,18$  a (c)  $T = 2$  K e (d)  $T = 10$  K. As curvas contínuas (vermelhas) representam a soma das componentes  $M_1$  (linha ponto-traço azul),  $M_2$  (linha traço curto laranja) e  $M_3$  (linha traço longo verde).



**Figura 8.5:** Curvas  $M \times T$  (ZFC e FC) dos filmes (a)  $x = 0,08$  e (b)  $x = 0,18$  obtidas para campo aplicado de 10 kOe. As curvas contínuas (vermelhas) representam a soma das componentes  $M_1$  (linha ponto-traço azul),  $M_2$  (linha traço curto laranja) e  $M_3$  (linha traço longo verde).

Pela simples interpolação linear dos valores de  $x_{i}^{ef}$  da Tabela 8.1, foi possível calcular as curvas  $M(T)$  teóricas e compará-las com as curvas experimentais  $MxT$  (ZFC e FC). Na Figura 8.5 é feita esta comparação para ambos os filmes ( $x = 0,08$  em (a) e  $x = 0,18$  em (b)) quando o campo aplicado  $H$  é de 10 kOe. O fato de utilizar uma interpolação linear ocasiona problemas de descontinuidade nas curvas teóricas, principalmente para  $x = 0,18$  (Figura 8.5b), contudo a concordância entre as curvas experimentais (ZFC e FC) e teóricas ( $M_1+M_2+M_3$ ) é evidente para ambos os filmes.

## 8.2. Discussão

Apesar da concordância observada entre as curvas teóricas e os dados experimentais das medidas de  $MxH$  e  $MxT$  das amostras de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparadas por sputtering, é importante frisar que o tratamento descrito acima se trata de uma aproximação. Esta aproximação se utiliza da soma de diferentes funções de Brillouin (Equação 3.9), a qual foi desenvolvida para a descrição da resposta magnética de um paramagneto ideal, para representar, de maneira bem qualitativa, a complexa resposta magnética dos filmes estudados. Porém, como será mostrado ao decorrer desta seção, o uso desta metodologia possibilitou um melhor entendimento das possíveis contribuições magnéticas presentes nas curvas de magnetização dos filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparados por sputtering.

Neste sentido, a primeira contribuição magnética ( $M_1$ ), descrita pela função de Brillouin com  $J_1 = 2$  e  $T_1^0 = 0$ , pode ser associada à resposta paramagnética (PM) dos íons de Mn não interagentes diluídos na rede do GaN. Contudo, como mostrado na Figura 8.3, uma boa concordância com os resultados pode também ser obtida considerando  $J_1 = 5/2$  ( $T_1^0 = 0$ ), demonstrando que não é possível afirmar, baseado somente nos ajustes, qual o principal estado de carga dos íons de Mn ( $Mn^{3+}$  para  $J = 2$  e  $Mn^{2+}$  para  $J = 5/2$ ) responsáveis por esta resposta paramagnética. De fato, como será discutido mais adiante, é provável que ambos os estados de carga estejam presentes e participando desta contribuição magnética  $M_1$ , principalmente a altas temperaturas.

Por outro lado, pela Tabela 8.1 é possível notar uma clara diminuição de  $x_1^{ef}$  com a diminuição da temperatura para ambos os filmes ( $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ ), o

que pode ser interpretada como uma diminuição na concentração dos íons Mn ( $Mn^{3+}$  ou  $Mn^{2+}$ ) não interagentes, ou seja, paramagnéticos. Isso pode ser um indicativo de que a uma fração destes íons de Mn pode estar estabelecendo interações magnéticas entre si que podem levar tanto ao acoplamento antiferromagnético (AFM) quanto ao ferromagnético (FM). Como discutido na Seção 2.3, os possíveis acoplamentos AFM e FM são fortemente dependentes do estado de carga dos íons Mn e podem resultar em respostas magnéticas diferenciadas, as quais serão aqui relacionadas às contribuições  $M_2$  e  $M_3$  respectivamente.

Neste ponto é importante lembrar que a observação de uma estrutura de absorção óptica subgap no Capítulo 6 é um forte indicativo de que uma considerável fração dos íons Mn incorporados nos filmes nanocristalinos de GaMnN preparados por sputtering se apresentam com estado de carga  $Mn^{3+}$  (ocupação  $d^4$ ), o que a princípio favoreceria o surgimento de interações ferromagnéticas nesse material (KACMAN, 2001). Por outro lado, como já relatado na Seção 2.4, a natureza tipo n do GaN ocasionada pela presença intrínseca de vacâncias de nitrogênio pode favorecer a incorporação de parte dos íons Mn no estado de carga  $Mn^{2+}$ , principalmente no caso de filmes policristalinos ou amorfos, nos quais se espera uma maior concentração de vacância N. Na literatura (DIETL, 2000; ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010), a presença de uma considerável concentração de íons  $Mn^{2+}$  no GaN policristalino comumente é colocada como a causa de respostas antiferromagnéticas. De fato, como discutido na Seção 2.3.1, em se tratando de íons  $Mn^{2+}$  ( $J = 5/2$ ) diluídos no GaN, o acoplamento antiferromagnético é aquele que resulta em uma menor energia do sistema (LIU, 2005). Mesmo quando levando em consideração mecanismos como o de super troca (Seção 2.3.3), o estado AFM é sempre o previsto para o caso de íons  $Mn^{2+}$  em DMSs em geral (KATAYAMA-YOSHIDA, 2007).

Desta forma, assim como realizado em alguns trabalhos (ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010), é factível associar a contribuição  $M_2$ , descrita pela funções de Brillouin aplicada ao  $Mn^{2+}$  ( $J_2 = 5/2$  com  $T_2^0 > 0$ ) à resposta dos íons  $Mn^{2+}$  acoplados antiferromagneticamente. Como pode ser observado na Figura 8.4, a intensidade de  $M_2$  tende a diminuir fortemente com o aumento da temperatura: para  $T = 10$  K obtém-se  $x_2^{ef} = 2,3 \times 10^{-17}$  para o filme com  $x = 0,18$ . De forma que, por mais que o acoplamento AFM possa persistir acima de  $T = 10$  K, sua contribuição para a

magnetização total de ambos os filmes pôde ser negligenciada para  $T > 10$  K, o que justifica o uso de  $x^{\text{ef}}_2 = 0$  nestes casos como reportado na Tabela 8.1.

Os valores aqui obtidos para  $T^0_2$  (8,5 K para  $x = 0,08$  e 14,4 K para  $x = 0,18$ ) estão muito acima dos valores estimados ( $T_0 < 4$  K) por outros grupos (ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010) quando tratando de GaMnN policristalino com concentrações de Mn semelhantes. Acredita-se que esta diferença se deva ao fato de nestes últimos trabalhos a descrição das curvas MxH ter sido realizada por uma única função de Brillouin (semelhante à  $M_2$ ). Esta escolha resulta, na descrição inapropriada das curvas MxH destes filmes (ZAJAC, 2001b), principalmente daquelas com maior conteúdo de Mn ( $x \geq 0,04$ ), o que conseqüentemente leva a incertezas e provavelmente inexatidão dos valores de  $T_0$  obtidos nestes trabalhos (ZAJAC, 2001b; GRANVILLE, 2010).

Além da contribuição paramagnética descrita por  $M_1$  e da contribuição AFM descrita por  $M_2$ , a contribuição de alto momento magnético ( $J \geq 15$ ), descrita por  $M_3$ , também se faz presente na descrição nas curvas MxH dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por sputtering (Figura 8.4). Como esta contribuição só foi identificada para filmes contendo Mn, é razoável atribuir esta resposta a um possível ordenamento ferromagnético entre os íons de Mn nestes filmes. Como discutido na Seção 2.3, a ocorrência de acoplamento FM é esperado entre íons Mn com estado de carga  $\text{Mn}^{3+}$ , os quais, pelas propriedades ópticas relatadas no Capítulo 6, acredita-se também existir em quantidade significativa nos filmes de GaMnN preparados por sputtering.

A baixa intensidade de  $M_3$  aliada à ausência de laço de histerese nas curvas em questão (exceção para o pequeno laço de histerese para  $x = 0,18$  a  $T = 2$  K, mostrada em detalhes na Figura 8.1c) indica que esta possível interação FM entre os íons  $\text{Mn}^{3+}$  é muito fraca e/ou de baixo alcance. Isso pode indicar que este acoplamento seja estabelecido somente entre íons  $\text{Mn}^{3+}$  muito próximos, ou ainda primeiros vizinhos na rede do GaN. Não seria de se descartar a possibilidade de esta contribuição FM localizada estar relacionada com a presença de pequenos agregados de Mn, porém, a ausência de sinais de segregação nas medidas de HRTEM e EFTEM (Seção 5.2) coloca esta última hipótese em segundo plano.

Portanto, propõe-se aqui que a resposta magnética descrita por  $M_3$  esteja relacionada ao acoplamento local de íons  $\text{Mn}^{3+}$  diluídos na rede dos filmes de GaMnN preparados por sputtering. Esse acoplamento local deve ocorrer

principalmente para íons  $Mn^{3+}$  muito próximos entre si ou até mesmo primeiros vizinhos, os quais responderiam coletivamente como domínios magnéticos isolados com relativamente alto valor de momento magnético ( $J \geq 15$ ). Esta limitação do acoplamento FM a um baixo número de Mn pode estar vinculada ao curto alcance do mecanismo de interação de troca, como é o caso do mecanismo de dupla troca descrito na Seção 2.3.2, ou ainda vinculado a natureza nanocristalina destes filmes e suas várias fontes de desordem. Há ainda de se mencionar que a provável presença de íons  $Mn^{2+}$  acoplados antiferromagneticamente, como discutido previamente, pode atenuar ou mesmo frustrar a interação FM entre os íons  $Mn^{3+}$  vizinhos.

De toda forma, é importante mencionar que a observação de um pequeno laço de histerese na curva MxH do filme  $x = 0,18$  obtido a  $T = 2$  K (Figura 8.1c) pode ser um indicativo que o possível acoplamento FM associado à contribuição  $M_3$  esteja atingindo um maior alcance. Isso pode se dever a dois principais fatores a nomear: o alto conteúdo de Mn e a maior coalescência entre os nanocristais (colunas) observada para este filme (Seção Seção 5.2).

### 8.3. Conclusões

À primeira vista e a não ser pelo pequeno laço de histerese na curva MxH do filme  $x = 0,18$  obtida a  $T = 2$  K, os filmes de  $Ga_{1-x}Mn_xN$  preparados por sputtering ( $x = 0,08$  e  $x = 0,18$ ) parecem apresentam apenas resposta paramagnética. Contudo, o uso de múltiplas funções de Brillouin foi capaz de identificar três diferentes contribuições magnéticas, as quais foram associadas de forma consistente à resposta individuais dos íons Mn e a possíveis acoplamentos antiferromagnéticos e ferromagnéticos entre estes mesmos íons.

Diferentemente do reportado para materiais com suspeita de contaminação (GARCIA, 2009) ou segregação de Mn (THALER, 2002), as contribuições identificadas aqui como respostas coletivas dos íons Mn só se apresentam a baixas temperaturas ( $T < 50$  K). Fato que pode indicar que as possíveis interações entre os íons Mn, principalmente a ferromagnética, são de baixa intensidade e provavelmente de curto alcance. Esse curto alcance do ordenamento ferromagnético pode estar intimamente relacionado à natureza

nanocristalina destes filmes a qual pode prejudicar os mecanismos de interação entre os íons de Mn diluídos na rede.

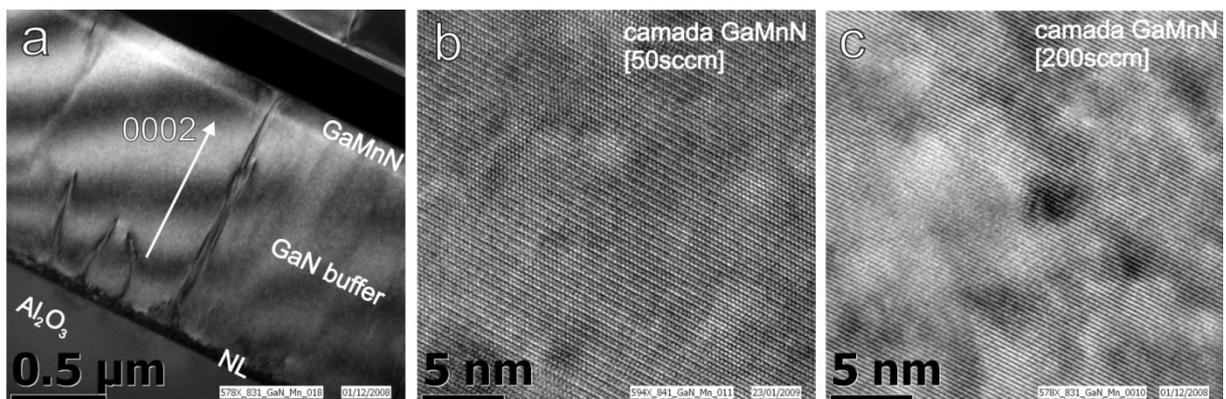
A observação dessas características coletivas do Mn no  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparado por sputtering, em contraste com as características simplesmente paramagnéticas dos filmes de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por MOVPE (STEFANOWICZ, 2010), podem servir como motivação para o desenvolvimento e otimização deste material com vista à obtenção de propriedades magnéticas de interesse.

## 9. Propriedades Vibracionais dos Filmes de GaMnN Crescidos por MOVPE

Apresentam-se aqui os resultados e discussões acerca das medidas de espalhamento Raman sobre os filmes de GaMnN depositados por MOVPE com diferentes conteúdos de Mn sobre substratos de Safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 9.1. Aspectos Gerais das Amostras

As amostras de GaN e GaMnN preparadas pela técnica de MOVPE são conhecidas por apresentar alta qualidade cristalina e eletrônica. A Figura 9.1 mostra as imagens de TEM e HRTEM de amostras típicas de GaMnN preparadas por MOVPE. Na Figura 9.1a é possível identificar o substrato de safira na parte inferior, a camada de nucleação (NL) de aproximadamente 50 nm, a camada buffer de GaN de aproximadamente 1200 nm e, enfim, a camada de GaMnN (de aproximadamente 200 nm) ao topo.



**Figura 9.1:** Imagens de TEM e HRTEM de amostras de GaMnN preparada por MOVPE: (a) visão geral da seção transversal de um filme de GaMnN típico, mostrando o substrato de safira logo abaixo, a camada de nucleação (NL), a camada buffer de GaN, e a camada de GaMnN ao final da estrutura; (b) HRTEM da camada de GaMnN de um filme produzido com fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  de 50 sccm; (c) HRTEM da camada de GaMnN de um filme produzido com fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  de 200 sccm.

A interface entre o filme de GaMnN e a camada buffer de GaN, denunciada por uma região fina mais clara na Figura 9.1a foi identificada como uma região de acúmulo de tensão devido a fatores entre os quais se pode destacar a

própria presença de Mn em uma das camadas e a diferença de temperatura utilizada no crescimento de cada camada.

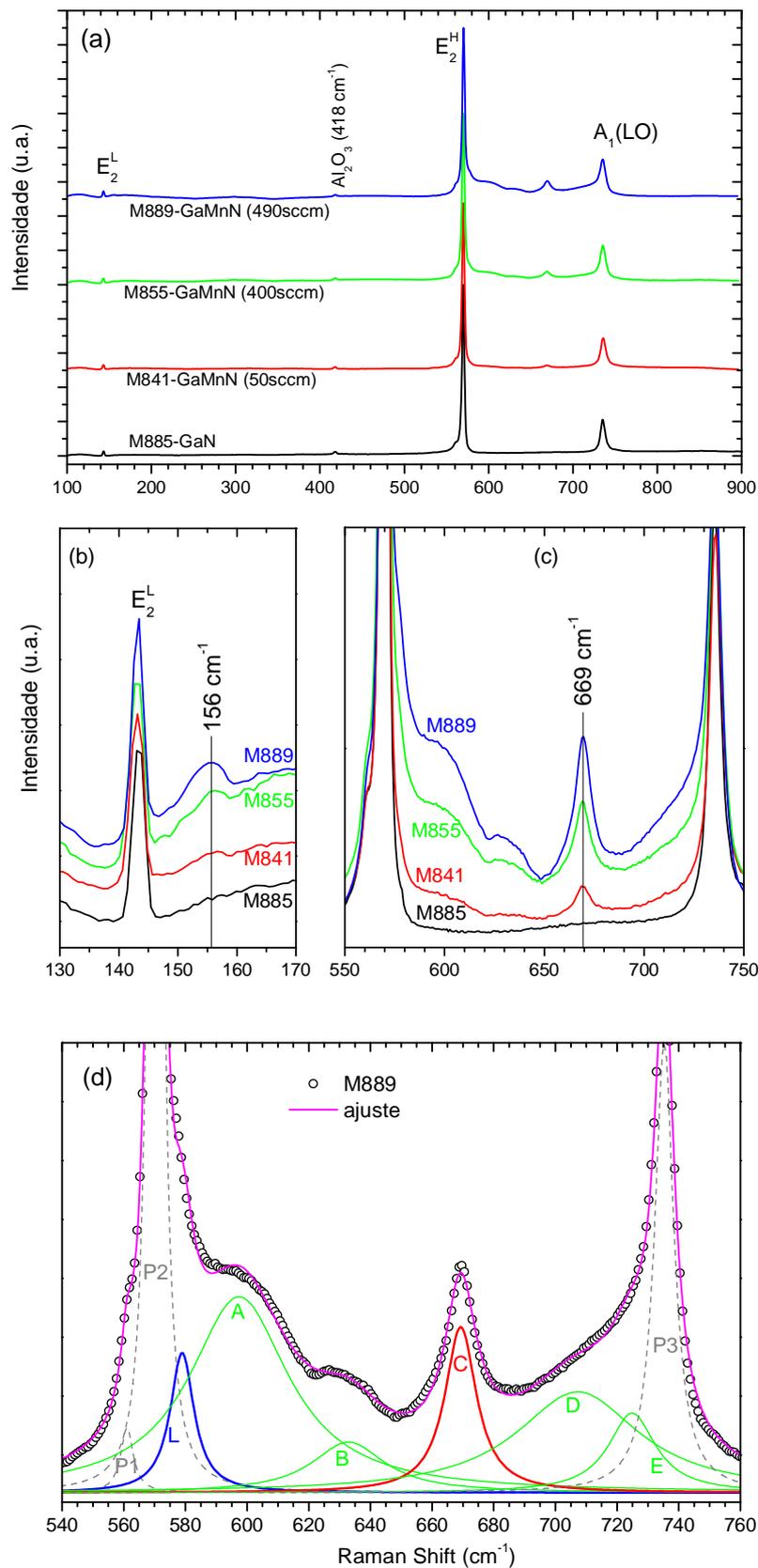
As imagens b e c da Figura 9.1 mostram as medidas de HRTEM de dois filmes de GaMnN preparados com fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  de 50 sccm e 200 sccm, respectivamente. Apesar de não apresentarem nenhum sinal de formação de fases secundárias, pode-se perceber que a qualidade cristalina do material não é mantida para altos conteúdos de Mn (fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn} \geq 200$  sccm).

O baixo conteúdo de Mn obtido nestes filmes, dificilmente quantificado por medidas de EDS, foi estimado por medidas de magnetização por SQUID e posterior análise pela função de Brillouin (Seção 3.9) e ficou entre  $\sim 0,2\%$  ( $x = 0,004$ ) para o fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn} = 50$  sccm (amostra M841) e  $\sim 0,9\%$  ( $x = 0,018$ ) para o fluxo máximo de  $\text{Cp}_2\text{Mn} = 490$  sccm (amostra M889). Além disso, foi possível observar que os íons Mn respondem de forma isolada (paramagnética) em medidas MxH e MxT obtidas até  $T = 1,85$  K (STEFANOWICZ, 2010).

Os difratogramas de raio X mostram que a largura a meia-altura do pico (0002) apresenta um leve aumento com o aumento do conteúdo de Mn, porém nenhuma evidência de segregação de fases ricas em Mn é detectável mesmo por experimentos realizados com radiação síncrotron em amostras com máximo conteúdo de Mn ( $\sim 1\%$  ou fluxo de  $\text{Cp}_2\text{Mn} = 490$  sccm) (STEFANOWICZ, 2010).

## 9.2. Caracterização por Raman

A Figura 9.2a mostra os espectros Raman obtidos com laser de excitação em 532 nm de quatro das amostras de GaMnN preparadas por MOVPE com diferentes fluxos de  $\text{Cp}_2\text{Mn}$  (Tabela 4.2). Tanto nas amostras contendo Mn quanto na amostra de GaN pura foi possível identificar três principais modos do GaN hexagonal:  $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 570 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos  $E_2^L$ ,  $E_2^H$  e  $A_1(\text{LO})$  respectivamente. O pico de baixa intensidade em  $\sim 418 \text{ cm}^{-1}$  é proveniente do substrato de safira ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 9.2:** (a) Espectros Raman das amostras de GaMnN preparadas por MOVPE com diferentes fluxos de Cp<sub>2</sub>Mn (0, 50, 400, 490 sccm); Em (b) e (c) são mostrados em detalhes as regiões do ramo acústico e óptico respectivamente. Em (d) é mostrada a deconvolução do espectro da amostra M889 em Lorentzianas. Para melhor visualização os espectros foram normalizados pela intensidade do pico GaN E<sub>2</sub><sup>H</sup>.

A incorporação de Mn não causou deslocamentos apreciáveis de nenhum dos picos Raman referente aos modos da rede do GaN ( $E_2^L$ ,  $E_2^H$  e  $A_1(\text{LO})$ ). Contudo, nas amostras contendo Mn é possível observar novas estruturas no espectro Raman, principalmente na região entre os modos  $E_2^H$  e  $A_1(\text{LO})$ , mostrada em maior detalhe na Figura 9.2c, e na Figura 9.2d com a deconvolução em Lorentzianas do espectro da amostra M889. Os dados dos picos obtidos pela deconvolução em Lorentzianas e sua respectiva atribuição constam na Tabela 9.1:

**Tabela 9.1:** Frequência ( $\omega$ ), largura ( $\Delta\omega$ ) e atribuição dos picos resultantes da deconvolução em Lorentzianas do espectro da amostra M889 mostrada na Figura 9.2d.

nome	$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição
P1	561.1	4.9	GaN $E_1(\text{TO})$
P2	570.3	3.3	GaN $E_2^H$
L	578.9	9.4	Mn-LVM (TO)
A	597.4	39.3	
B	632.9	28.9	
C	669.3	12.5	Resonant Mn-LVM ( $A_1$ )
D	707.2	48.6	
E	724.9	18.6	
P3	735.3	7.6	GaN $A_1(\text{LO})$

Além desta estrutura observada no ramo óptico, é possível observar na Figura 9.2b que a incorporação de Mn é também responsável pelo surgimento de um pico de espalhamento no ramo acústico em frequência ( $\sim 156 \text{ cm}^{-1}$ ) levemente acima do modo  $E_2^L$  ( $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ).

Como discutido na Seção 3.7.2, espera-se que a incorporação de Mn seja responsável pelo surgimento de um modo local de vibração no ramo óptico em frequências entre  $574$  e  $582 \text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, a observação do pico L em  $\sim 579 \text{ cm}^{-1}$  nas amostras contendo Mn é condizente com o espalhamento pelo modo local transversal óptico do Mn diluído na rede do GaN, aqui denominado Mn-LVM (TO). Além disso, como será mostrado na Figura 9.3, a intensidade integrada deste pico mostra uma forte dependência com o conteúdo de Mn, comprovando seu vínculo com a presença de Mn no material.

Pelos mesmos argumentos acima, seria plausível atribuir o pico observado em  $\sim 156 \text{ cm}^{-1}$  a um modo local de vibração do Mn relacionado ao modo transversal  $E_2^L$  da rede do GaN. Contudo, a frequência deste modo não pôde ser estimada utilizando-se da aproximação por massas reduzidas: a Equação 3.8 adaptada para este caso retorna o valor de  $146 \text{ cm}^{-1}$ , que é muito mais próximo do

valor do modo  $E_2^L$  do GaN ( $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ) do que do possível Mn-LVM ( $E_2^L$ ) observado em  $\sim 156 \text{ cm}^{-1}$ . De fato, analisando as simetrias de vibração, representadas na Figura 3.11, é possível perceber que o modo  $E_2^L$  é fortemente dependente da massa do Ga (ou Mn) do que da massa reduzida do par Ga-N (ou Mn-N). Desta forma, propõe-se aqui que a frequência do possível modo local do Mn relacionado a este modo (Mn-LVM ( $E_2^L$ )) pode ser estimada de forma mais condizente com o observado utilizando as massas do Ga ( $M_{Ga}$ ) e do Mn ( $M_{Mn}$ ) ao invés das massas reduzidas pela equação:

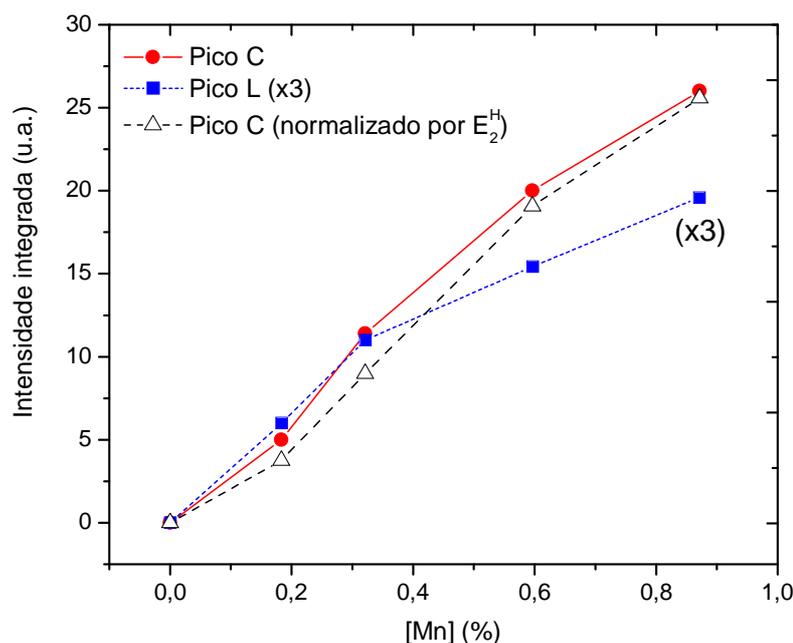
$$\omega_{Mn-LVM} = \omega_{GaN} \sqrt{\frac{M_{Ga}}{M_{Mn}}} \quad \text{Equação 9.1}$$

No caso do modo  $E_2^L$  do GaN ( $\omega_{GaN} = 144 \text{ cm}^{-1}$ ) a Equação 9.1 retorna o valor de  $\omega_{Mn-LVM} = 160 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor de  $\omega_{Mn-LVM}$  está ligeiramente acima, mas ainda próximo do valor observado de do Mn-LVM ( $E_2^L$ ) =  $156 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 9.2b). Além disso, ao aplicar a Equação 9.1 para o caso do modo local de vibração do Mg relacionado ao modo  $E_2^L$  do GaN (Mg-LVM ( $E_2^L$ )) obtém-se o valor teórico de  $\omega_{Mg-LVM} = 243 \text{ cm}^{-1}$ , o qual também se aproxima do valor observado experimentalmente de  $260 \text{ cm}^{-1}$  para este modo (HARIMA, 2002). Essas observações reforçam a aplicabilidade da Equação 9.1 na descrição dos modos locais de vibração com simetria  $E_2^L$  de impurezas leves incorporados no GaN.

Desta forma, além da identificação do pico de espalhamento Raman em  $156 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 9.2b), algo ainda não reportado na literatura, mostra-se aqui que este pico de espalhamento tem grandes chances de estar relacionado com um modo local de vibração do Mn na rede do GaN com simetria  $E_2^L$ , e que sua frequência pode ser estimada por uma simples adaptação do modelo de impureza leve, descrito pela Equação 9.1.

Voltando ao ramo óptico, melhor visualizado na Figura 9.2d, tem-se que as bandas largas de espalhamento observadas em  $\sim 600$ ,  $\sim 630$ ,  $\sim 710$ , e  $720 \text{ cm}^{-1}$  (nomeados de bandas A, B, D e E) são comumente atribuídas na literatura ao surgimento de modos relacionados à desordem estrutural do GaN causada pela incorporação de Mn (ZAJAC, 2001a; GUO, L.L., 2006; YANG, 2007). Porém, não se descarta aqui a hipótese de que estas estruturas estejam relacionadas com os mesmos mecanismos que dão origem ao pico em  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$  (aqui nomeado de pico C), os quais serão discutidos em mais detalhes a seguir.

É bem conhecido na literatura (ZAJAC, 2001a; GUO, L.L., 2006; YANG, 2007; CUI, 2008), que a incorporação de Mn em sítios substitucionais do Ga no GaMnN é responsável pelo surgimento de um pico de espalhamento bem definido e centrado em  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$ . Assim como observado nestes trabalhos da literatura (ZAJAC, 2001a; GUO, L.L., 2006; YANG, 2007; CUI, 2008), o pico C observado nos espectros Raman das amostras de GaMnN preparadas por MOVPE apresenta intensidade fortemente dependente do conteúdo de Mn (Figura 9.2c). Para uma melhor análise desta dependência, a intensidade integrada deste pico (obtida pela deconvolução em lorentzianas) foi graficada na Figura 9.3 em função do conteúdo de Mn nestes filmes estimado pelas medidas magnéticas (SQUID). É fácil observar que a intensidade integrada do pico C (normalizada ou não pela intensidade do pico  $E_2^H$ ) mostra uma variação praticamente linear com o conteúdo de Mn nestes filmes.

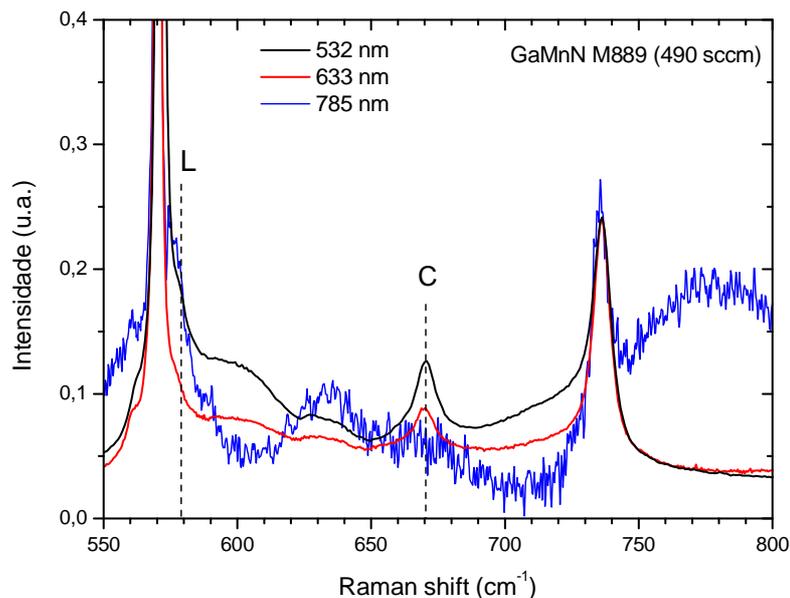


**Figura 9.3:** Intensidade integrada dos picos C e L em função do conteúdo de Mn nos filmes de GaMnN preparados por MOVPE. Os dados referentes ao pico L foram multiplicados por três para melhor visualização. Os valores da intensidade integrada do pico C também são mostrados após normalização pela intensidade do pico Raman principal  $E_2^H$ .

Alguns autores já tentaram relacionar o pico em  $\sim 670 \text{ cm}^{-1}$  e estruturas vizinhas (bandas A, B, D e E) a modos locais de vibração devido à presença de vacâncias de N ou Ga na rede do GaN (HARIMA, 2002; GUO, L.L., 2006; CUI, 2008). Por outro lado, Gebicki e colaboradores (GEBICKI, 2008) mostram que o pico

C, assim como as estruturas A, B, D e E, são previstos na densidade de fônons calculada para o GaN quando dopado com íons de Mn e sem considerar vacâncias de qualquer natureza. Além disso, é mostrado, por medidas de espalhamento com controle de polarização e diferentes energias de excitação (GEBICKI, 2008), que este pico apresenta simetria de vibração  $A_1$  (LO) e que sua intensidade apresenta uma forte dependência com a energia de excitação utilizada, obtendo-se o máximo de intensidade com lasers na faixa de 514,5 nm (2,41 eV) a 647,1 nm (1,92 eV).

Esta dependência da intensidade do pico C com a energia de excitação foi comprovada nas amostras de GaMnN crescidas por MOVPE aqui tratadas. A Figura 9.4 mostra os espectros Raman da amostra M889 obtidos para as três linhas de lasers disponíveis: 532 nm (2,33 eV), 633 nm (1,96 eV) e 785 nm (1,56 eV). Os espectros foram normalizados pela intensidade do modo  $E_2^H$  do GaN.



**Figura 9.4:** Espectro Raman da amostra M889 sob excitação de diferentes linhas (532, 633 e 785 nm).

Como pode ser observado na Figura 9.4, o pico C é mais intenso na linha 532 nm e é observado com intensidade ligeiramente menor para o laser 633 nm. Já com a linha de 785 nm, não foi possível identificar o pico C em torno de  $670\text{ cm}^{-1}$ , porém, mesmo com o auto ruído deste espectro, a contribuição do pico L referente ao modo Mn-LVM (TO) pode ser facilmente observado em  $\sim 579\text{ cm}^{-1}$ .

A dependência da intensidade do espalhamento com a energia de excitação, assim como mencionado por Gebicki e colaboradores (GEBICKI, 2008), é

um indicativo de que o pico C está provavelmente relacionado com um processo Raman ressonante. Como discutido na Seção 3.7, os espalhamentos ressonantes envolvem dois estados reais e acessíveis aos elétrons envolvidos no processo, o que leva a confrontar a energia de excitação utilizada nas medidas Raman (de 1,96 a 2,33 eV) com as energias nas quais ocorrem absorção óptica nestas amostras. Contudo, devido ao baixo conteúdo de Mn conseguido nas amostras de GaMnN crescidas por MOVPE (<1%) é difícil observar qualquer indício de absorção óptica devido à presença de Mn (pelo menos a temperatura ambiente). Por outro lado, baseando-se nos resultados ópticos das amostras de GaMnN preparadas por sputtering (Capítulo 6), é plausível relacionar o possível processo ressonante à transições eletrônicas entre os estados do  $Mn^{3+}$  e a banda de condução do GaN, as quais envolvem energias entre 2 e 3 eV.

Esse provável processo ressonante envolvendo a ionização dos centros Mn e uma vibração local de simetria  $A_1$ , no qual os átomos de Mn e N vibrariam na direção de ligação (Figura 3.11), é possivelmente o responsável pelo fato de sua intensidade ser relativamente alta em comparação com os picos Raman ordinários relacionados ao Mn (Mn-LMV ( $E_2^L$ ) em  $\sim 156\text{ cm}^{-1}$  e Mn-LVM (TO) em  $\sim 579\text{ cm}^{-1}$ ). Esta proposição se baseia no fato de o espalhamento Raman por modos de simetria  $A_1$  ser fortemente dependente da polarização induzida na ligação química envolvida pela radiação de excitação (HARIMA, 2002), de forma que, em um processo ressonante, os picos Raman envolvendo estes modos são fortemente intensificados.

Além de sua relativa alta intensidade, o pico de espalhamento C, diferentemente do pico Mn-LVM (TO), se apresenta de forma e em posição (frequência) que facilitam sua identificação e quantificação de suas características. Isso, aliado à relativa facilidade de obtenção de espectros Raman em comparação com medidas de magnetização por SQUID, demonstram seu potencial para aplicação na medida qualitativa da concentração de  $Mn^{3+}$  nos filmes de GaMnN monocristalinos como os preparados por MOVPE. Dada a importância da presença do Mn no estado de carga  $Mn^{3+}$  para as propriedades ferromagnéticas, a utilização da espectroscopia Raman aliada ao conhecimento aqui explicitado pode cooperar nas pesquisas que visam a otimização do GaMnN monocristalino para aplicações em dispositivos spintrônicos.

### 9.3. Conclusões

A caracterização pela técnica de espalhamento Raman dos filmes de GaMnN crescidos por MOVPE mostrou interessantes aspectos relacionados à incorporação de Mn. Em especial, um pico de espalhamento no ramo acústico ( $\sim 156 \text{ cm}^{-1}$ ) foi identificado pela primeira vez na literatura e atribuído a um modo local de vibração do Mn com simetria  $E_2^L$  da rede do GaN.

As evidências experimentais aqui levantadas sobre o controverso pico Raman em  $670 \text{ cm}^{-1}$  tendem a confirmar seu caráter ressonante, o qual provavelmente envolve modos locais de vibração com simetria  $A_1$  (LO) em torno dos íons de Mn e transições eletrônicas entre os estados  $d$  do Mn e a banda de condução do GaN.

Independentemente dos mecanismos físicos por trás deste interessante processo de espalhamento Raman, foi mostrado que este pico é fortemente dependente do conteúdo de Mn, o qual provavelmente se encontra no estado de carga  $\text{Mn}^{3+}$ . Essa dependência forte, aliada ao fato de este pico apresentar significativa intensidade ( $\sim 10\%$  da intensidade do modo GaN- $E_2^H$  na linha 532 nm para a amostra M889) mesmo para concentrações de Mn menores que 1%, abre a possibilidade de sua utilização como parâmetro de concentração de  $\text{Mn}^{3+}$  nesses filmes.

## 10. Conclusão Geral

Apresentaram-se neste trabalho as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de filmes nanocristalinos de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  preparados por uma técnica alternativa: a técnica de sputtering reativo. Adicionalmente, filmes heteroepitaxiais de GaMnN também foram crescidos pela técnica de MOVPE e caracterizados pela técnica de espalhamento Raman.

As análises estruturais e ópticas mostram que a incorporação de Mn nos filmes nanocristalinos de GaMnN preparados por sputtering se dá de forma semelhante ao reportado para o seu análogo monocristalino crescido por MOVPE, porém apresentando concentrações de Mn (até  $x = 0,18$  ou 9%) dez vezes maiores que a deste último. O alto conteúdo de Mn aliado à ausência de segregação deste elemento nos filmes preparados por sputtering demonstra o grande potencial deste material no que diz respeito à possibilidade de obtenção de ordem ferromagnética a altas temperaturas tão cobiçada no GaMnN.

Contudo, conforme a análise dos resultados da caracterização magnética, os filmes de GaMnN preparados por sputtering apresentam características predominantemente paramagnéticas. Somente a baixas temperaturas ( $T < 50$  K), indícios de ordenamento ferromagnético de curto alcance foram evidenciados. Esse curto alcance da ordem ferromagnética pode indicar que os mecanismos dominantes de interação entre os íons de Mn são de alguma forma prejudicados pela estrutura nanocristalina e ao grau relativamente alto de desordem deste material. Mesmo assim, a observação de indícios de ferromagnetismo, principalmente do laço de histerese a  $T = 2$  K para o filme com  $x = 0,18$ , é um forte indicativo de que o GaMnN preparado por sputtering merece atenção no que diz respeito à otimização de suas propriedades e também ao estudo e entendimento dos possíveis mecanismos de interação magnética neste material.

Finalmente, os resultados deste trabalho destacam a importância do uso de técnicas alternativas para a preparação do GaMnN. Em especial, a técnica de sputtering apresenta grande potencial para otimização do GaMnN nanocristalino e também para a obtenção do GaMnN monocristalino a partir, por exemplo, do aumento da temperatura de substrato durante a deposição. Além disso, tentativas como a co-dopagem deste material por Mg são promissoras na busca por

ferromagnetismo a altas temperaturas e, ao mesmo tempo, simples de se conseguir utilizando a técnica de co-sputteing. Estas possibilidades, se aliada às altas concentrações de Mn aqui reportadas pode gerar filmes com alto interesse para aplicações em dispositivos spintrônicos.

## Referências

- ANDERSON, P.W. Localized Magnetic States in Metals. **Physical Review**, v.124, n.1, p.41, 1961.
- ASHCROFT, N.W.; MERMIN, D.N. **Solid State Physics**. USA: Harcourt College Publishers, 1976.
- AZUHATA, T.; SOTA, T.; SUZUKI, K.; NAKAMURA, S. Polarized Raman-Spectra in GaN. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.7, n.10, p.L129, 1995.
- BONANNI, A. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths. **Semiconductor Science and Technology**, v.22, n.9, p.R41, 2007.
- BONANNI, A.; NAVARRO-QUEZADA, A.; LI, T.; WEGSCHEIDER, M.; MATEJ, Z.; HOLY, V.; LECHNER, R.T.; BAUER, G.; ROVEZZI, M.; D'ACAPITO, F.; KIECANA, M.; SAWICKI, M.; DIETL, T. Controlled aggregation of magnetic ions in a semiconductor: An experimental demonstration. **Physical Review Letters**, v.101, n.13, p.135502, 2008.
- CALDERON, M.J.; SARMA, S.D. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. **Annals of Physics**, v.322, n.11, p.2618, 2007.
- CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CISNEROS, J.I. **Ondas eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- CODY, G.D.; TIEDJE, T.; ABELES, B.; BROOKS, B.; GOLDSTEIN, Y. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous-Silicon. **Physical Review Letters**, v.47, n.20, p.1480, 1981.
- CONNEL, G.A.N. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. In: BRODSKY, M.H. (Ed.). **Topics in Applied Physics**. Berlin: Springer-Verlag, v.36, 1979.
- CUI, X.G.; TAO, Z.K.; ZHANG, R.; LI, X.; XIU, X.Q.; XIE, Z.L.; GU, S.L.; HAN, P.; SHI, Y.; ZHENG, Y.D. Structural and magnetic properties in Mn-doped GaN grown by metal organic chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v.92, n.15, p.152116, 2008.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. New Jersey: Prentice-Hall Inc, 2001.
- DA SILVA, J.H.D.; LEITE, D.M.G.; TABATA, A.; CAVALHEIRO, A.A. Structural and vibrational analysis of nanocrystalline Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N films deposited by reactive magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v.102, n.6, p.063526, 2007.
- DA SILVA, J.H.D.; LEITE, D.M.G.; ZANATTA, A.R. Resonant excitation of Mn local vibrational modes in the higher order Raman spectra of nanocrystalline Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N films. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.20, n.25, p.252201, 2008.
- DALPIAN, G.M.; WEI, S.H. Transition from ferromagnetism to antiferromagnetism in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.8, p.083905, 2005.
- DARBY, M.I. Tables of the Brillouin function and of the related function for the spontaneous magnetization. **British Journal of Applied Physics**, v.18, n.10, p.1415, 1967.

DEV, P.; XUE, Y.; ZHANG, P.H. Defect-induced intrinsic magnetism in wide-gap III nitrides. **Physical Review Letters**, v.100, n.11, p.117204, 2008.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, v.287, n.5455, p.1019, 2000.

DIETL, T. Nitrides as spintronic materials. **Physica Status Solidi B-Basic Research**, v.240, n.2, p.433, 2003.

DUBASH, M. Moore's Law is dead, says Gordon Moore. **TechWorld**, Abr 2005, Disponível em <http://news.techworld.com/operating-systems/3477/moores-law-is-dead-says-gordon-moore/>, Acessado em 16 Mar 2011.

EJDER, E. Refractive Index of GaN. **Physica Status Solidi a-Applied Research**, v.6, n.2, p.445, 1971.

FRITZSCHE, H. Density of States in Noncrystalline Solids. In: ADLER, D.; SCHWARTZ, B.B.; STEELE, M.C. (Ed.). **Physical Properties of Amorphous Materials**. New York: Plenum Press, 1985.

GARCIA, M.A.; PINEL, E.F.; DE LA VENTA, J.; QUESADA, A.; BOUZAS, V.; FERNANDEZ, J.F.; ROMERO, J.J.; MARTIN-GONZALEZ, M.S.; COSTA-KRAMER, J.L. Sources of experimental errors in the observation of nanoscale magnetism. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.1, p.13925, 2009.

GEBICKI, W.; DOMINIK, P.; PODSIADLO, S. Lattice dynamics and Raman scattering from GaN:Mn crystals. **Physical Review B**, v.77, n.24, p.245213, 2008.

GRAF, T.; GJUKIC, M.; BRANDT, M.S.; STUTZMANN, M.; AMBACHER, O. The Mn<sup>3+/2+</sup> acceptor level in group III nitrides. **Applied Physics Letters**, v.81, n.27, p.5159, 2002.

GRANVILLE, S.; RUCK, B.J.; BUDDE, F.; TRODAHL, H.J.; WILLIAMS, G.V.M. Nearest-neighbor Mn antiferromagnetic exchange in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N. **Physical Review B**, v.81, n.18, p.184425, 2010.

GÜNTHER, H. Optical Properties of Semiconductors. In: ABELÉS, F. (Ed.). **Optical Properties of Solids**. Amsterdam: North-Holland Publ Comp, 1972.

GUO, L.L.; ZHANG, Y.H.; SHEN, W.Z. Temperature dependence of Raman scattering in GaMnN. **Applied Physics Letters**, v.89, n.16, p.161920, 2006.

GUO, Q.X.; OKADA, A.; KIDERA, H.; TANAKA, T.; NISHIO, M.; OGAWA, H. Heteroepitaxial growth of gallium nitride on (111)GaAs substrates by radio frequency magnetron sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v.237, p.1079, 2002.

GUO, Q.X.; LU, W.J.; ZHANG, D.; TANAKA, T.; NISHIO, M.; OGAWA, H. Growth condition dependence of structure and surface morphology of GaN films on (111) GaAs substrates prepared by reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v.22, n.4, p.1290, 2004.

HARIMA, H. Properties of GaN and related compounds studied by means of Raman scattering. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.14, n.38, p.R967, 2002.

HENRY, W.E. Spin Paramagnetism of Cr<sup>+++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, and Gd<sup>+++</sup> at Liquid Helium Temperatures and in Strong Magnetic Fields. **Physical Review**, v.88, n.3, p.559, 1952.

HUANG, X.Y.; MAKMAL, A.; CHELIKOWSKY, J.R.; KRONIK, L. Size-dependent spintronic properties of dilute magnetic semiconductor nanocrystals. **Physical Review Letters**, v.94, n.23, p.236801, 2005.

JENKINS, D.W.; DOW, J.D. Electronic-Structures and Doping of InN,  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , and  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ . **Physical Review B**, v.39, n.5, p.3317, 1989.

KACMAN, P. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. **Semiconductor Science and Technology**, v.16, n.4, p.R25, 2001.

KATAYAMA-YOSHIDA, H.; SATO, K.; FUKUSHIMA, T.; TOYODA, M.; KIZAKI, H.; DINH, V.A.; DEDERICHS, P.H. Computational nano-materials design for high- $T_C$  ferromagnetism in wide-gap magnetic semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.310, n.2, p.2070, 2007.

KOROTKOV, R.Y.; GREGIE, J.M.; WESSELS, B.W. Mn-related absorption and PL bands in GaN grown by metal organic vapor phase epitaxy. **Physica B-Condensed Matter**, v.308, p.30, 2001.

KOROTKOV, R.Y.; GREGIE, J.M.; WESSELS, B.W. Optical properties of the deep Mn acceptor in GaN:Mn. **Applied Physics Letters**, v.80, n.10, p.1731, 2002.

KRONIK, L.; JAIN, M.; CHELIKOWSKY, J.R. Electronic structure and spin polarization of  $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ . **Physical Review B**, v.66, n.4, p.041203, 2002.

KUNERT, H.W.; BRINK, D.J.; AURET, F.D.; MAREMANE, M.; PRINSLOO, L.C.; BARNAS, J.; BEAUMONT, B.; GIBART, P. Photoluminescence and Raman spectroscopy of Mg-doped GaN; as grown, hydrogen implanted and annealed. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v.102, n.1-3, p.293, 2003.

KURIK, M.V. Urbach rule. **Physica Status Solidi (a)**, v.8, n.1, p.9, 1971.

LEITE, D.M.G.; DA SILVA, L.F.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, J.H.D. Nanocrystalline  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  films grown by reactive sputtering. **Journal of Crystal Growth**, v.294, n.2, p.309, 2006a.

LEITE, D.M.G.; PEREIRA, A.L.J.; DA SILVA, L.F.; DA SILVA, J.H.D. Nanocrystalline GaN and GaN:H films grown by RF-magnetron sputtering. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, n.3B, p.978, 2006b.

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**. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007. 93 p.

LEITE, D.M.G.; DA SILVA, J.H.D. The optical absorption edge of nanocrystalline  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$  films deposited by reactive sputtering. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v.20, n.5, p.055001, 2008.

LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v.16, n.9, p.555, 2005.

MADHU, C.; SUNDARESAN, A.; RAO, C.N.R. Room-temperature ferromagnetism in undoped GaN and CdS semiconductor nanoparticles. **Physical Review B**, v.77, n.20, p.201306(R), 2008.

MIWA, K.; FUKUMOTO, A. 1st-Principles Calculation of the Structural, Electronic, and Vibrational Properties of Gallium Nitride and Aluminum Nitride. **Physical Review B**, v.48, n.11, p.7897, 1993.

MORKOÇ, H.; STRITE, S.; GAO, G.B.; LIN, M.E.; SVERDLOV, B.; BURNS, M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. **Journal of Applied Physics**, v.76, n.3, p.1363, 1994.

MOTT, N.F.S.; DAVIS, E.A.J.A. **Electronic processes in non-crystalline materials**, by N. F. Mott and E. A. Davis. Oxford: Clarendon Press, 1971.

NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. Candela-Class High-Brightness InGaN/AlGaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. **Applied Physics Letters**, v.64, n.13, p.1687, 1994.

OHNO, H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. **Science**, v.281, n.5379, p.951, 1998.

OHNO, H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.200, n.1-3, p.110, 1999.

OHNO, Y.; YOUNG, D.K.; BESCHOTEN, B.; MATSUKURA, F.; OHNO, H.; AWSCHALOM, D.D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. **Nature**, v.402, n.6763, p.790, 1999.

OLEARY, S.K.; ZUKOTYNSKI, S.; PERZ, J.M. Optical-Absorption in Amorphous-Semiconductors. **Physical Review B**, v.52, n.11, p.7795, 1995.

PEARTON, S.J.; ABERNATHY, C.R.; OVERBERG, M.E.; THALER, G.T.; NORTON, D.P.; THEODOROPOULOU, N.; HEBARD, A.F.; PARK, Y.D.; REN, F.; KIM, J.; BOATNER, L.A. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. **Journal of Applied Physics**, v.93, n.1, p.1, 2003.

POLYAKOV, A.Y.; GOVORKOV, A.V.; SMIRNOV, N.B.; PASHKOVA, N.Y.; THALER, G.T.; OVERBERG, M.E.; FRAZIER, R.; ABERNATHY, C.R.; PEARTON, S.J.; KIM, J.; REN, F. Optical and electrical properties of GaMnN films grown by molecular-beam epitaxy. **Journal of Applied Physics**, v.92, n.9, p.4989, 2002.

RESHCHIKOV, M.A.; MORKOC, H. Luminescence properties of defects in GaN. **Journal of Applied Physics**, v.97, n.6, p.061301, 2005.

SAMPAIO, L.C.; GRACIA, F.; CERNICCHIARO, G.R.C.; TAKEUCHI, A. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.22, n.3, p.406, 2000.

SCHULZ, H.; THIEMANN, K.H. Crystal-Structure Refinement of AlN and GaN. **Solid State Communications**, v.23, n.11, p.815, 1977.

SEO, S.S.A.; KIM, M.W.; LEE, Y.S.; NOH, T.W.; PARK, Y.D.; THALER, G.T.; OVERBERG, M.E.; ABERNATHY, C.R.; PEARTON, S.J. Observation of sphere resonance peak in ferromagnetic GaN:Mn. **Applied Physics Letters**, v.82, n.26, p.4749, 2003.

SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw-Hill Inc., 1995.

SOFER, Z.; SEDMIDUBSKY, D.; STEJSKAL, J.; HEJTMANEK, J.; MARYGSKO, M.; JUREK, K.; VACLAVU, M.; HAVRANEK, V.; MACKOVA, A. Growth and characterization of GaN:Mn layers by MOVPE. **Journal of Crystal Growth**, v.310, n.23, p.5025, 2008.

STEFANOWICZ, W.; SZTENKIEL, D.; FAINA, B.; GROIS, A.; ROVEZZI, M.; DEVILLERS, T.; D'ACAPITO, F.; NAVARRO-QUEZADA, A.; LI, T.; JAKIELA, R.; SAWICKI, M.; DIETL, T.; BONANNI, A. Structural and paramagnetic properties of dilute Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N. **Physical Review B**, v.81, n.23, p.235210, 2010.

TABATA, A.; ENDERLEIN, R.; LEITE, J.R.; DASILVA, S.W.; GALZERANI, J.C.; SCHIKORA, D.; KLOIDT, M.; LISCHKA, K. Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.8, p.4137, 1996.

THALER, G.T.; OVERBERG, M.E.; GILA, B.; FRAZIER, R.; ABERNATHY, C.R.; PEARTON, S.J.; LEE, J.S.; LEE, S.Y.; PARK, Y.D.; KHIM, Z.G.; KIM, J.; REN, F. Magnetic properties of n-GaMnN thin films. **Applied Physics Letters**, v.80, n.21, p.3964, 2002.

THALER, G.T.; FRAZIER, R.; GILA, B.; STAPLETON, J.; DAVIDSON, M.; ABERNATHY, C.R.; PEARTON, S.J.; SEGRE, C. Effect of Mn concentration on the structural, optical, and magnetic properties of GaMnN. **Applied Physics Letters**, v.84, n.8, p.1314, 2004.

WEMPLE, S.H.; DIDOMENI, M. Behavior of Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. **Physical Review B**, v.3, n.4, p.1338, 1971.

WOLFF, P.A.; BHATT, R.N.; DURST, A.C. Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.8, p.5196, 1996.

XIU, X.Q.; ZHANG, R.; LI, B.B.; XIE, Z.L.; CHEN, L.; LIU, B.; HAN, P.; GU, S.L.; SHI, Y.; ZHENG, Y.D. Study of structures and magnetic properties of single crystalline HVPE-GaMnN films. **Journal of Crystal Growth**, v.292, n.2, p.212, 2006.

YANG, X.L.; WU, J.J.; CHEN, Z.T.; PAN, Y.B.; ZHANG, Y.; YANG, Z.J.; YU, T.J.; ZHANG, G.Y. Raman scattering and ferromagnetism of (Ga,Mn)N films grown by MOCVD. **Solid State Communications**, v.143, n.4-5, p.236, 2007.

ZAJAC, M.; DORADZINSKI, R.; GOSK, J.; SZCZYTKO, J.; LEFELD-SOSNOWSKA, M.; KAMINSKA, M.; TWARDOWSKI, A.; PALCZEWSKA, M.; GRZANKA, E.; GEBICKI, W. Magnetic and optical properties of GaMnN magnetic semiconductor. **Applied Physics Letters**, v.78, n.9, p.1276, 2001a.

ZAJAC, M.; GOSK, J.; KAMINSKA, M.; TWARDOWSKI, A.; SZYSZKO, T.; PODSIADLO, S. Paramagnetism and antiferromagnetic d-d coupling in GaMnN magnetic semiconductor. **Applied Physics Letters**, v.79, n.15, p.2432, 2001b.

ZENER, C. Interaction between the D-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. **Physical Review**, v.82, n.3, p.403, 1951.

ZENNECK, J.; NIERMANN, T.; MAI, D.; ROEVER, M.; KOCAN, M.; MALINDRETOS, J.; SEIBT, M.; RIZZI, A.; KALUZA, N.; HARDTDEGEN, H. Intra-atomic photoluminescence at 1.41 eV of substitutional Mn in GaMnN of high optical quality. **Journal of Applied Physics**, v.101, n.6, p.063504, 2007.