

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências – Bauru/SP
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais

Guilherme Ferreira

Estudo das propriedades ópticas e vibracionais de filmes de GaN
dopados com Mn elaborados por RF Magnetron Sputtering Reativo

Bauru

2014

Guilherme Ferreira

Estudo das propriedades ópticas e vibracionais de filmes de GaN dopados com Mn elaborados por RF Magnetron Sputtering Reativo

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP/Bauru, sob orientação do Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata.

Bauru

2014

Ferreira, Guilherme.

Estudo das propriedades ópticas e vibracionais de filmes de GaN dopados com Mn elaborados por RF Magnetron Sputtering Reativo / Guilherme Ferreira, 2014

104 f.

Orientador: Américo Sheitiro Tabata

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

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

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GUILHERME FERREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 27 dias do mês de maio do ano de 2014, 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. AMERICO SHEITIRO TABATA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. VIRGILIO DE CARVALHO DOS ANJOS do(a) Departamento de Física / Universidade Federal de Juiz de Fora, Prof. Dr. ALEXANDRE LEVINE do(a) Instituto de Física de São Paulo / Universidade de São Paulo, Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS 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 GUILHERME FERREIRA, intitulado "ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E VIBRACIONAIS DE FILMES DE GaN DOPADOS COM Mn ELABORADOS POR RF MAGNETRON SPUTTERING REATIVO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado do _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA

Americo S. Tabata

Prof. Dr. VIRGILIO DE CARVALHO DOS ANJOS

Virgilio

Prof. Dr. ALEXANDRE LEVINE

A. Levine

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Luis Scalvi

Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS

Dayse Iara dos Santos

Dedico este trabalho à minha amada, Amanda, que me apoiou nos momentos difíceis, e principalmente pelo seu amor, que foi sem dúvida o suporte para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus, pela saúde e disposição para enfrentar os obstáculos que encontrei no caminho.

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para esta importante etapa da minha vida, em especial:

- Ao orientador Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata pela oportunidade e orientação deste trabalho. Agradeço-o também pela agradável convivência por todos estes anos;
- Ao Prof. Dr. José Brás Barreto de Oliveira pelo apoio e discussões que ajudaram no desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, Douglas Marcel Gonçalves Leite e Ziani de Souza Schiaber pelas amostras cedidas para a realização deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pela disponibilidade do equipamento de espectrometria no infravermelho;
- Ao Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela disponibilidade do laser utilizado nas medidas de fotoluminescência;
- Aos amigos do laboratório de Caracterização Óptica, Katielly, Jonatas, Caio e Jhonattan pelas discussões científicas e ajuda com as medidas e interpretação de dados. E acima de tudo, por todos os momentos de descontração vividos;
- Aos amigos do POSMAT, que dividiram momentos inesquecíveis;
- Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) pela formação e à Capes pelo suporte financeiro.

RESUMO

O nitreto de Gálio (GaN) têm recebido grande atenção nos últimos anos devido a sua possível aplicação em semicondutor magnético diluído (DMS) pela incorporação de íons como o Manganês (Mn). No entanto, a preparação destes tipos de amostras tem sido conseguida nos últimos anos usando Epitaxia por Feixe Molecular (“*Molecular Beam Epitaxy*”, MBE) e Deposição de Vapor Químico com precursores Metalorgânicos (“*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*”, MOCVD), que são técnicas de crescimento muito caras e necessitam de condições especiais de substrato, tal como alta temperatura de crescimento. Uma alternativa é a utilização de técnicas de crescimento como o “*Sputtering*”. A vantagem desta técnica de “*sputtering*” é o baixo custo e a possibilidade de crescimento de filme em temperatura relativamente baixa. Neste trabalho, foram realizadas medidas de fotoluminescência, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho nos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ e GaN obtidos por RF Magnetron Sputtering Reativo. Os espectros de fotoluminescência proporcionaram o entendimento da concentração máxima de Mn incorporado nos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$. Ainda, os dados revelaram a presença de emissões de fotoluminescência em aproximadamente 3,31 eV atribuída à incorporação de Mn, em aproximadamente 3,35 eV atribuída à contaminação por Hidrogênio e em 3,36 eV atribuída a éxciton ligado a falha de empilhamento. Os dados de fotoluminescência são consistentes com os dados de espectroscopia Raman que mostram o efeito da tensão sobre os modos vibracionais com o aumento da concentração de Mn. Isto ocorre devido à diferença de raio iônico do Mn em relação ao Ga que gera tensão na estrutura do cristal. Estes resultados proporcionam um melhor entendimento do processo de crescimento de filmes de GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$ por RF Magnetron Sputtering Reativo.

Palavras chave: GaN, $Ga_{1-x}Mn_xN$, sputtering, semicondutor magnético diluído.

ABSTRACT

Gallium nitride (GaN) has gained an unprecedented attention in the last years due to their possible application in dilute magnetic semiconductor (DMS) by incorporation of ions like Mn. However, the preparation of these samples is very complicated and has been achieved only in the past few years by using Molecular Beam Epitaxy and Metal Organic Chemical Vapor Deposition, which are very expensive techniques and require special conditions like high temperature of growth. One alternative route is to use growth techniques like reactive magnetron sputtering. The advantage of sputtering technique is the low cost and the possibility to grow film at relatively low temperature. In this work, we perform measurements of photoluminescence, Raman spectroscopy and infrared spectroscopy in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ and GaN films obtained by RF Reactive Magnetron Sputtering. The photoluminescence spectra have provided the understanding of the maximum Mn concentration in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ films. In addition, the data revealed the presence of photoluminescence emission, around 3.31 eV assigned by incorporation of Mn, around 3.35 eV assigned by hydrogen and 3.36 eV assigned by exciton bound to stacking faults. The photoluminescence data is consistent with Raman spectroscopy data that show the tension effect at the vibrational modes with increasing Mn concentration. This is due to the difference in ionic radius of Mn relative to Ga that generates tensions in the crystal lattice. These results allow understanding the growth process of GaN and $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ films by RF Reactive Magnetron Sputtering.

Key words: GaN, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, Sputtering, diluted magnetic semiconductor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Representação da estrutura de bandas eletrônicas em sólidos a 0K: (a) Condutor, (b) Isolantes e (c) Semicondutores [10].....	19
Figura 2-2: Representação esquemática da densidade de estados para um semicondutor com alto grau de desordem. Adaptado de FRITZSCHE (1985) [11].....	20
Figura 2-3: Representação das estruturas cristalina hexagonal – wurtzita (a) e cúbica – “zinc-blend” (b). Adaptado de FENG SHI et al. (2011) [12].....	21
Figura 2-4: Representação da estrutura hexagonal do GaN dopado com Mn. Adaptado de FENG SHI et al. (2011) [12].	21
Figura 2-5: Calculo teórico da temperatura de Curie para alguns semicondutores dopados com 5% de Mn. Reproduzido de DIETL et al. (2000) [5].	22
Figura 3-1: Esquema do processo “ <i>Sputtering</i> ”.	25
Figura 3-2: (a) Espalhamento elástico - Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stoke e (c) espalhamento Raman anti-Stoke [29].....	27
Figura 3-3: Modos vibracionais ópticos da estrutura wurtzita do GaN. Reproduzido de HARIMA, H. (2002) [28].....	28
Figura 3-4: Comparação dos espectros Raman de GaN nanobastões (nanorod) parte superior da figura e GaN filme compacto parte inferior. Reproduzido de CHING-LIEN et al. (2007) [37].	31
Figura 3-5: Processo de excitação e decaimento na fotoluminescência para um material hipotético; (a) processo de excitação, (b) decaimento não radiativo e (c) decaimento radiativo.	32
Figura 3-6: Representação dos níveis de energia formados por impurezas em semicondutores.	33
Figura 3-7: Níveis de energia de alguns íons aceitadores no GaN. Reproduzido de S. STRITE (1992) [41].....	34

Figura 4-1: Representação esquemática dos componentes do sistema de RF Magnetron Sputtering. 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. Adaptado de D. M. G. Leite (2006) [14].	36
Figura 4-2: Difratoogramas de raio-X na geometria de ângulo rasante do conjunto de filmes de GaN crescido sobre substrato de sílica com Ar no processo “Sputtering”	40
Figura 5-1: Espectro Raman do filme de GaN de alta qualidade cristalina crescido por MBE.	44
Figura 5-2: Comparação dos espectros Raman dos filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000°C.	45
Figura 5-3: Deconvolução do espectro Raman do filme de GaN crescido com substrato a temperatura entre 100 e 1000 °C. Linhas cinza, modos $A_1(LO)$, QLO, $E_1(LO)$, $A_1(TO)$, QTO e $E_1(LO)$. Linhas tracejadas, modos de superfície SM(TO) e SM(LO). Linha vermelha, soma dos modos deconvoluídos.	48
Figura 5-4: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	49
Figura 5-5: Intensidade dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	50
Figura 5-6: Frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	51
Figura 5-7: Intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	52
Figura 5-8: Comparação dos espectros Raman dos filmes de GaN crescidos sem Ar no processo “Sputtering” para temperaturas de substrato entre 100 e 1000 °C.	55
Figura 5-9: Deconvolução do espectro Raman para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C. Linhas cinza, modos $A_1(LO)$, QLO, $E_1(LO)$, $A_1(TO)$, QTO e $E_1(LO)$. Linhas tracejadas, modos de superfície SM(TO) e SM(LO). Linha vermelha, soma dos modos deconvoluídos.	57

Figura 5-10: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	58
Figura 5-11: Intensidade dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	59
Figura 5-12: Frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	60
Figura 5-13: Intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.	61
Figura 5-14: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN do conjunto 1 e 2 com temperaturas de substrato entre 100 e 1000 °C.	65
Figura 5-15: Evolução dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN do conjunto 1 e 2 com o aumento da temperatura.	66
Figura 5-16: Espectros Raman para os filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do conjunto 3. Reproduzido de DIAS DA SILVA (2007) [23].	67
Figura 5-17: Espectros de FTIR para os filmes de GaN crescido com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C – conjunto 1.	70
Figura 5-18: Espectros de FTIR para os filmes de GaN crescido com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C – conjunto 2.	71
Figura 5-19: Espectros de fotoluminescência normalizados das amostras de $Ga_{1-x}Mn_xN$ para $0 < x < 0,18$ e potência de excitação de 0,2 mJ.	72
Figura 5-20: Espectros de fotoluminescência normalizados das amostras de $Ga_{1-x}Mn_xN$ para $0 < x < 0,18$ e potência de excitação de 2 mJ.	74
Figura 5-21: Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra de $Ga_{1-x}Mn_xN$ com potência de excitação de 0,2 mJ.	75
Figura 5-22: Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra de $Ga_{1-x}Mn_xN$ com $x = 0,00$ e potência de excitação de 2 mJ.	77

- Figura 5-23: Evolução das intensidades relativas das emissões referentes a incorporação do Mn em aproximadamente 3,31 eV, ao Hidrogênio ligado ao GaN em aproximadamente 3,35 eV e a éxcitons ligado a falha no empilhamento em aproximadamente 3,36 eV em função da concentração de Mn (x) no $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. Em destaque (círculo) concentração em que houve a maior incorporação de Mn.....77
- Figura 5-24: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.....79
- Figura 5-25: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K.....80
- Figura 5-26: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,02$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.....81
- Figura 5-27: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,02$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.....82
- Figura 5-28: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.....83
- Figura 5-29: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.....84
- Figura 5-30: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.....85
- Figura 5-31: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K.....86
- Figura 5-32: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.....87
- Figura 5-33: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1: Propriedades do GaN hexagonal e cúbico a 300 K [3].	21
Tabela 3-1: Configuração de espalhamento Raman para o GaN hexagonal [28].	29
Tabela 3-2: Modos vibracionais de filmes de GaN hexagonal.....	30
Tabela 4-1: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN em substrato de sílica por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 1.....	37
Tabela 4-2: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN em substrato de sílica por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 2.....	38
Tabela 4-3: Parâmetros de deposição dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ em substrato de silício por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 3.	39
Tabela 4-4: Dados estruturais dos filmes de GaN do conjunto 1.....	40
Tabela 4-5: Dados estruturais dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do conjunto 3.....	41
Tabela 5-1: Frequência e intensidade dos modos QTO e QLO obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 1.	50
Tabela 5-2: Frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 1.	52
Tabela 5-3: Frequência e intensidade dos modos QTO e QLO obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 2.	60
Tabela 5-4: Frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 2.	62
Tabela 5-5: Frequências dos modos vibracionais de caráter dominante TO e LO dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do conjunto 3.	68

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
1. Introdução	17
2. Fundamentação Teórica.....	18
2.1. Semicondutores e desordem estrutural	18
2.2. Nitreto de Gálio - GaN.....	20
2.3. Semicondutores Magnéticos Diluídos e $Ga_{1-x}Mn_xN$	22
3. Técnicas	24
3.1. Técnica de RF Magnetron Sputtering Reativo	24
3.2. Técnica de Caracterização dos filmes de GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$	26
3.2.1. <i>Espectroscopia Raman</i>	26
3.2.2. <i>Espectroscopia Raman em GaN hexagonal</i>	28
3.2.3. <i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	31
3.2.4. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	34
4. Procedimento experimental e caracterização dos filmes.....	36
4.1. Características do sistema “Sputtering”	36
4.2. Parâmetros de deposição.....	37

4.2.1.	<i>Parâmetros de deposição dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” – conjunto 1</i>	37
4.2.2.	<i>Parâmetros de deposição dos filmes de GaN sem Ar no processo “Sputtering” – conjunto 2</i>	38
4.2.3.	<i>Parâmetros de deposição dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN – conjunto 3</i>	38
4.3.	<i>Características estruturais dos filmes de GaN e Ga_{1-x}Mn_xN</i>	39
4.3.1.	<i>Características dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1</i>	39
4.3.2.	<i>Características dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN - conjunto 3</i>	41
4.4.	<i>Medidas de espectroscopia Raman</i>	42
4.5.	<i>Medidas de espectroscopia no infravermelho</i>	42
4.6.	<i>Medidas de fotoluminescência</i>	42
5.	<i>Resultados e discussão</i>	43
5.1.	<i>Caracterização por espectroscopia Raman</i>	43
5.1.1.	<i>Espectros Raman dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1</i>	44
5.1.2.	<i>Deconvoluções dos espectros Raman dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1</i>	47
5.1.3.	<i>Propriedades vibracionais dos filmes de GaN do Conjunto 1</i>	53
5.1.4.	<i>Espectros Raman dos filmes de GaN sem Ar no processo “Sputtering” - conjunto 2</i>	54
5.1.5.	<i>Deconvoluções dos espectros Raman dos filmes de GaN do conjunto 2</i>	56
5.1.6.	<i>Propriedades vibracionais dos filmes de GaN do Conjunto 2</i>	62
5.2.	<i>Efeito da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN</i>	63

5.2.1.	Efeito do Argônio no processo “Sputtering”	64
5.3.	Espectros Raman dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ – conjunto 3	67
5.3.1.	<i>Propriedades vibracionais dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do Conjunto 3</i>	69
5.4.	Medidas de espectroscopia no Infravermelho.....	70
5.5.	Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência.....	72
5.5.1.	<i>Deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das amostras de $Ga_{1-x}Mn_xN$ com potência de excitação de 0,2 e 2 mJ.</i>	74
5.5.2.	<i>Influência da temperatura na emissão de fotoluminescência</i>	78
5.6.	Propriedades ópticas dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$	89
6.	Conclusão	90
Apêndice A	91
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	92
7.	Referências	99

1. Introdução

Nas últimas décadas, compostos semicondutores do tipo III-V têm recebido grande atenção devido à aplicação em dispositivos eletro-ópticos como detectores de UV (ultravioleta) e em LEDs (diodos emissores de luz) na faixa do comprimento de onda do verde, azul e UV. Neste contexto, o GaN tem se destacado devido a sua alta estabilidade térmica, alta condutividade e ao seu “*gap*” largo que permite a sua aplicação na detecção e emissão na faixa compreendida entre o comprimento de onda do azul ao UV [1, 2, 3, 4].

O desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) tem recebido muita atenção pelo fato de que materiais como GaAs, InAs e GaN apresentam propriedade magnética pela incorporação de íons de alguns metais de transição. Dentre esses DMS's, o GaN tem sido o foco de muitos estudos devido ao fato de apresentar ferromagnetismo com predição teórica que sugere a temperatura de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente quando dopado com 5% de Manganês (Mn) [5, 6].

A preparação destes tipos de amostras tem sido conseguida nos últimos anos usando Epitaxia por Feixe Molecular (“*Molecular Beam Epitaxy*”, *MBE*) e Deposição de Vapor Químico com precursores Metalorgânicos (“*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*”, *MOCVD*) [7, 8, 9]. No entanto, estas técnicas de crescimento são muito caras e necessitam de condições especiais de substrato, tal como alta temperatura de crescimento. Uma alternativa é a utilização de técnicas de crescimento como o RF Magnetron Sputtering Reativo [7, 8]. A vantagem dessa técnica é o baixo custo e a possibilidade de crescimento de filmes em temperatura relativamente baixa.

Tendo em vista o controle da incorporação de Mn, no presente trabalho foi realizada a investigação das propriedades estruturais e ópticas do DMS ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$) e da matriz (GaN) pelas técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia no infravermelho, o que possibilitou estabelecer as melhores condições de deposição para que as propriedades sejam adequadas para a aplicação desses filmes.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão abordados alguns conceitos básicos sobre semicondutores, como a estrutura de bandas, níveis de defeitos e desordem estrutural. Ainda neste capítulo, será realizada uma revisão bibliográfica sobre o GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ como semicondutor magnético diluído, também serão abordados conceitos teóricos sobre o regime de crescimento de filmes.

2.1. Semicondutores e desordem estrutural

Os semicondutores são classificados assim por apresentarem propriedades elétricas intermediárias à dos condutores e isolantes. A Figura 2-1 mostra esse comportamento com a representação de estrutura de bandas. Na Figura 2-1 (a) está representada a estrutura de bandas para condutores, onde não existe “*band gap*” entre as bandas, possibilitando a transição espontânea dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Na Figura 2-1 (b) temos a estrutura de bandas para um material isolante, onde as bandas de valência e condução estão separadas por um “*band gap*” muito grande. Nesta estrutura de bandas, a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução não ocorre pela excitação térmica, tornando esse tipo de material um isolante elétrico. Na Figura 2-1 (c) está representada a estrutura de banda para um semicondutor, onde as bandas de valência e condução encontra-se em uma configuração intermediária a dos condutores e dos isolantes. Isso quer dizer que o “*band gap*” dos materiais semicondutores é relativamente pequeno, o que possibilita a condução elétrica em condições de temperatura apropriada.

Quando puros, os semicondutores apresentam uma dependência da temperatura em seu comportamento elétrico comportando-se como isolante em temperaturas muito baixas e, como condutores em temperaturas muito altas. Ainda, os semicondutores são extremamente sensíveis à concentração de impurezas, as quais interferem em suas características elétricas, ópticas e magnéticas mesmo em concentrações muito pequenas, podendo proporcionar mudanças significativas. Um dos principais avanços tecnológico envolvendo semicondutores, está relacionado à possibilidade de incorporar impurezas para obter características desejáveis, e, assim, aplicar esses semicondutores em componentes tecnológicos como transistores,

diodos, LED (“*Light Emitting Diode*” – Diodo emissor de Luz) e etc, o que torna o semicondutor primordial na indústria eletrônica [10].

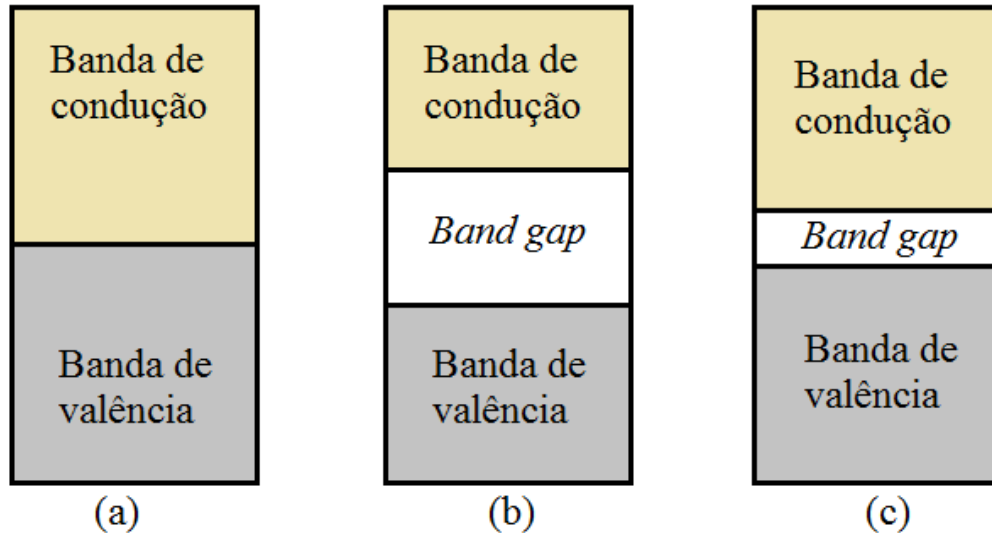


Figura 2-1: Representação da estrutura de bandas eletrônicas em sólidos a 0K: (a) Condutor, (b) Isolantes e (c) Semicondutores [10].

Idealmente, um semicondutor cristalino é caracterizado pelo arranjo periódico dos seus átomos em ordem de curto e longo alcance. A ordem de curto alcance está associada aos átomos da rede cristalina que formam um agrupamento de átomos no espaço, o qual possui a simetria do cristal, e é denominado célula unitária. Já a ordem de longo alcance, é definida pela invariância translacional, onde uma célula unitária se repete periodicamente.

Quando um semicondutor apresenta tanto a ordem de curto alcance como ordem de longo alcance, a separação de energia entre a banda de valência e de condução fica bem definida. Já em semicondutores com desordem ou amorfo, onde é perdida a ordem de longo alcance, o “*band gap*” apresenta novos estados próximos às bandas de valência e condução. Esses novos estados são chamados de estado de cauda, como representado na Figura 2-2. Ainda na Figura 2-2 são mostrados os estados de defeitos formados entre as bandas de valência e de condução, que são provenientes de contaminantes e/ou defeitos estruturais.

Como discutido anteriormente, a presença de defeitos e desordem estrutural em semicondutores, contribuem para a formação de novos estados. Esses novos estados fazem com que a separação energética entre a banda de valência e, de condução não seja bem definida, dificultando a interpretação de processos eletrônicos e ópticos envolvidos na transição eletrônica desses materiais.

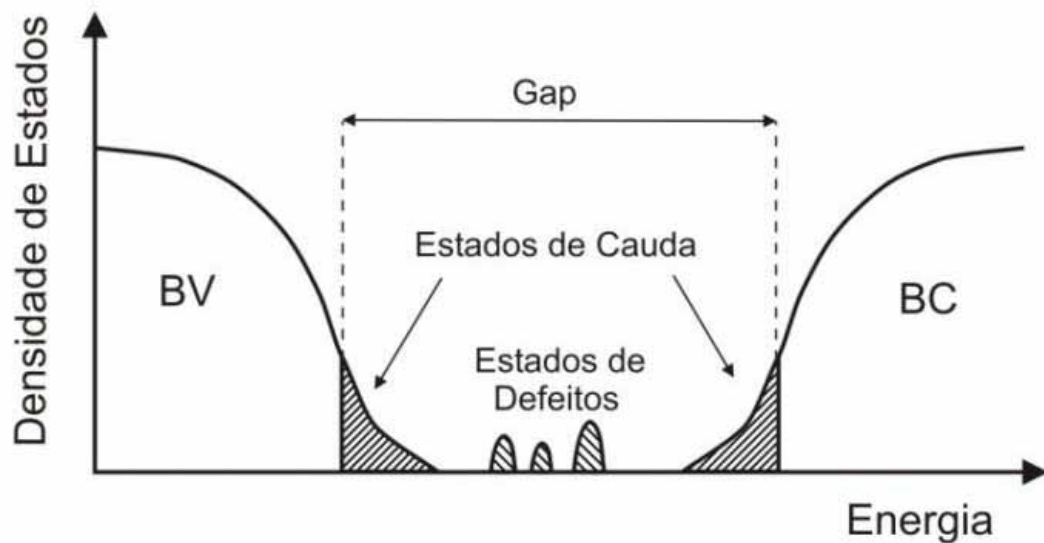


Figura 2-2: Representação esquemática da densidade de estados para um semicondutor com alto grau de desordem. Adaptado de FRITZSCHE (1985) [11].

2.2. Nitreto de Gálio - GaN

Nas últimas décadas, compostos semicondutores do tipo III-V têm recebido grande atenção devido à aplicação em dispositivos eletro-ópticos como detectores de UV (ultravioleta) e em LED's (diodos emissores de luz) na faixa do comprimento de onda verde, azul e UV. Neste contexto o GaN tem se destacado devido a sua alta estabilidade térmica, alta condutividade e ao seu gap largo que permite sua aplicação na detecção e emissão na faixa compreendida entre o comprimento de onda azul e UV [1, 2, 3, 4].

Diferente de outros semicondutores do grupo III-V, como o GaAs e InAs que apresentam a estrutura cristalina cúbica (“*zinc-blend*”) como sua fase termodinamicamente estável, o GaN apresenta a estrutura cristalina hexagonal (wurtzita) como sua estrutura termodinamicamente estável. No entanto, em condições especiais de crescimento, o GaN pode ser obtido na estrutura cristalina cúbica, que é sua fase metaestável. A Figura 2-3 ilustra a representação da estrutura cristalina hexagonal (a) e da estrutura cristalina cúbica (b).

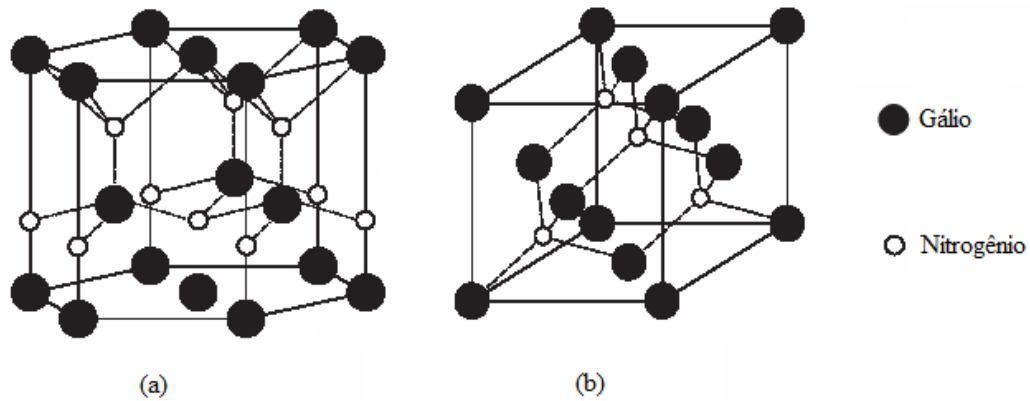


Figura 2-3: Representação das estruturas cristalina hexagonal – wurtizita (a) e cúbica – “zinc-blend” (b). Adaptado de FENG SHI et al. (2011) [12].

Recentemente, o GaN tem sido o foco de muitos estudos devido ao fato de apresentar ferromagnetismo com predição teórica que sugere a temperatura de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente para o GaN contendo até 5% de Mn [5, 6]. No entanto, para que isso ocorra, é necessário que a incorporação do Mn se faça em sítios substitucionais ao Ga na rede de GaN, como mostrado na Figura 2-4.

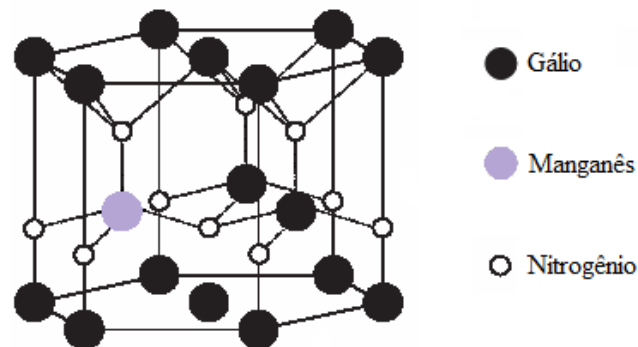


Figura 2-4: Representação da estrutura hexagonal do GaN dopado com Mn. Adaptado de FENG SHI et al. (2011) [12].

A Tabela 2-1 apresenta alguns dados do GaN hexagonal e cúbico a 300 K, como o grupo espacial, parâmetro de rede, densidade, energia do gap e ponto de fusão.

Tabela 2-1: Propriedades do GaN hexagonal e cúbico a 300 K [3].

<i>Propriedade</i>	<i>GaN (α)</i>	<i>GaN (β)</i>
Estrutura cristalina	Hexagonal	Cúbica
Grupo espacial	$P6_3mc$	$F\bar{4}3m$
Parâmetro de rede (Å)	$a=3,189, c=5,185$	$a=4,52$
Densidade ($g\ cm^{-3}$)	6,10	6,11
Energia do gap (eV)	3,34	3,2
Ponto de fusão °C	2500	2500

2.3. Semicondutores Magnéticos Diluídos e $Ga_{1-x}Mn_xN$

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS's) são semicondutores que possuem propriedade magnética, o que possibilita sua aplicação em spintrônica [13]. Nos últimos anos o desenvolvimento desses semicondutores tem recebido muita atenção pelo fato de que materiais como GaAs, InAs e GaN apresentam propriedade magnética pela incorporação de íons de alguns metais de transição.

Dentre os DMS's conhecidos o GaN tem recebido grande atenção devido ao fato de apresentar ferromagnetismo com predição teórica que sugere a temperatura de Curie (T_c) acima da temperatura ambiente quando dopado com 5% de Mn, e apresentando concentração de buracos na ordem de $3,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Para estas predições foi considerado 5% de íons Mn^{3+} (ocupação $3d^4$) diluídos em sítios substitucionais ao Ga na rede do GaN [5]. A Figura 2-5 apresenta a temperatura de Curie para alguns semicondutores dopados com 5% de Mn.

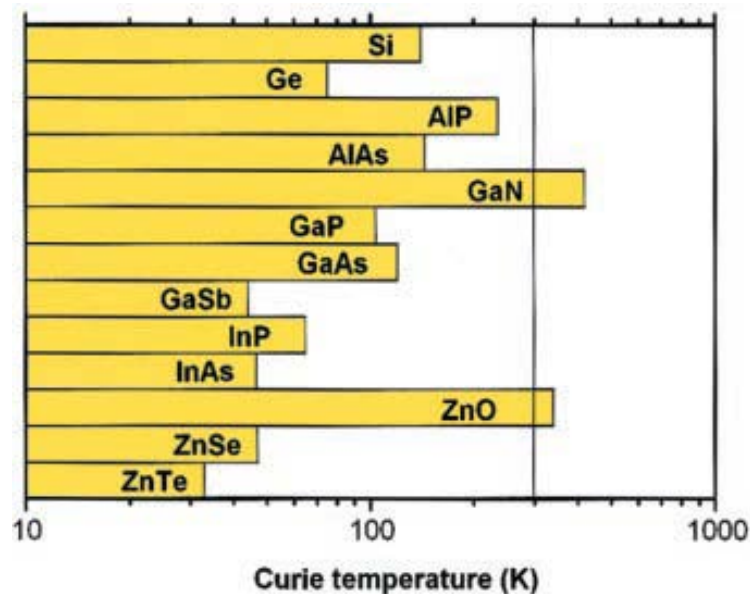


Figura 2-5: Cálculo teórico da temperatura de Curie para alguns semicondutores dopados com 5% de Mn. Reproduzido de DIETL et al. (2000) [5].

A propriedade magnética nos DMS's é adquirida pela dopagem de semicondutores com íons de metais de transição e/ou íons terra rara, que possuem respectivamente seus orbitais d e f parcialmente preenchidos. Esses orbitais parcialmente preenchidos apresentam elétrons com spins não emparelhados e alto valor de momento angular orbital responsável pelo momento magnético não nulo. Ainda, é esperado que os momentos magnéticos provenientes dos íons magnéticos em um DMS apresentem interações coletivas a respostas

externas. Assim, o DMS ideal deve ter uma distribuição homogênea dos íons magnéticos na rede hospedeira, proporcionando a interação direta entre os íons magnéticos e a interação entre os íons magnéticos intermediada pela rede do material hospedeiro. Os processos envolvidos nessas interações magnéticas são muitas vezes discutidos em modelos teóricos baseados na teoria do campo médio [5, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19].

Filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com boa qualidade cristalina têm sido crescidos nos últimos anos por técnicas convencionais de crescimento de filmes como MBE e MOCVD [7, 8, 9]. No entanto a incorporação de íons de Mn nos filmes crescidos por essas técnicas apresenta a segregação do Mn para concentrações acima de 3% [20, 21]. Porém, recentemente alguns autores descreveram o crescimento de filmes policristalinos de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ usando a técnica de RF Magnetron Sputtering Reativo visando uma maior concentração de Mn [22, 23, 24].

Tendo em vista o controle da incorporação de Mn, o presente trabalho realiza uma investigação por espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia no infravermelho em filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, afim de avaliar as suas propriedades estruturais e ópticas.

3. Técnicas

3.1. Técnica de RF Magnetron Sputtering Reativo

A técnica “*Sputtering*” tem ganhado grande atenção nos últimos anos principalmente por ser relativamente simples e permitir a obtenção de filmes em temperaturas relativamente baixas, além de ser a técnica de mais baixo custo quando comparada, por exemplo, com as técnicas de MBE (Molecular Beam Epitaxy) e MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) [7, 8, 9, 23, 25].

A técnica de “*Sputtering*” permite a deposição de filmes de ligas e materiais compostos, a utilização de uma grande variedade de alvos tanto sólidos quanto líquidos, a deposição sobre diferentes tipos de substratos simultaneamente, a incorporação de elementos que se encontram no estado gasoso como N_2 e H_2 pela utilização de plasma reativo e a facilidade de adição de elementos por “*co-sputtering*” pela mudança do alvo [14].

O processo de “*Sputtering*” pode ser entendido como a ejeção de átomos ou moléculas de um material (alvo) pela transferência de momento da colisão de íons acelerado contra esse alvo [25]. Para formar os íons e para que eles sejam acelerados contra o alvo é necessário que o gás presente na câmara de “*Sputtering*” resulte em um plasma constituído por íons, elétrons e espécies neutras. Pela diferença de potencial mantida entre os eletrodos, alvo (catodo) e o ânodo, os íons positivos do plasma serão acelerados para o alvo, fazendo com que ocorra a ejeção de átomos do material constituinte do alvo, como mostrado na Figura 3-1. Se os átomos ejetados do alvo possuírem condições apropriadas, podem ter energia cinética suficiente para atravessar o plasma e atingir o substrato localizado logo abaixo do ânodo.

A diferença de potencial ao longo do plasma se mantém constante. No entanto ao se aproximar do alvo que está carregado negativamente, essa diferença de potencial (ΔV) diminui. Essa região onde a diferença de potencial diminui é chamada de tensão de bias.

Os átomos ejetados do alvo, se possuírem condições apropriadas, podem ter energia cinética suficiente para atravessar o plasma e atingir o substrato localizado logo abaixo do ânodo. O processo “*Sputtering*” ocorre dentro de uma câmara em pressões na faixa entre 2×10^{-2} e 2 Torr.

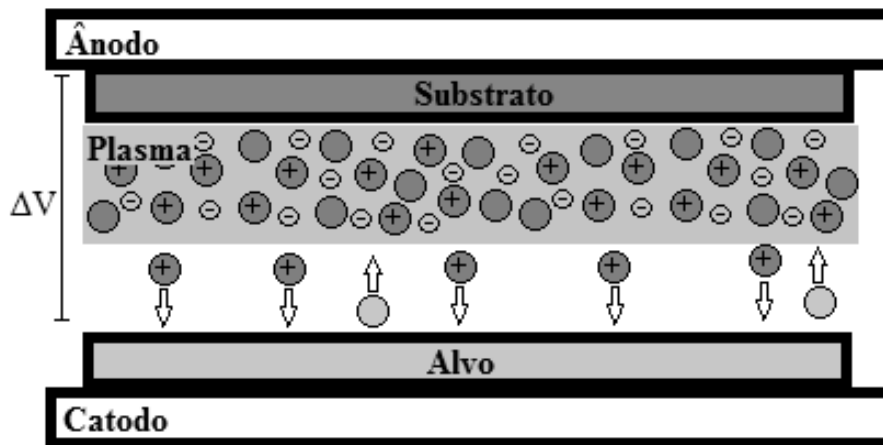


Figura 3-1: Esquema do processo “*Sputtering*”.

O processo de “*Sputtering*” convencional têm algumas variáveis como o “*DC Sputtering*” que é o processo “*Sputtering*” realizado com tensões contínuas nos eletrodos. Posterior a essa variação tem-se o processo “*RF Sputtering*” que elimina o efeito de carregamento do alvo gerado pelo “*DC Sputtering*”, por apresentar um campo alternado na faixa de rádio frequência (13,56 MHz). Ainda, o sistema “*Sputtering*” pode ser otimizado adicionando um conjunto de ímãs permanentes internos ao catodo, formando um campo magnético com componentes paralelas a superfície do alvo. O campo magnético presente próximo do alvo aumenta o livre caminho médio dos elétrons, fazendo com que mais átomos do gás sejam ionizados e, assim, se tenha uma maior eficiência no processo “*Sputtering*”. Para este sistema é dado o nome de “*Magnetron Sputtering*”.

Geralmente, no processo “*Sputtering*” o gás utilizado é um gás inerte como o Argônio (Ar). Mas, pode ser realizado utilizando um gás não inerte com a finalidade de reagir com o material do alvo para formar o material a ser depositado. Esse processo é conhecido como “*Sputtering Reativo*”. Neste processo, o gás não inerte também participa do bombardeamento ao alvo, porque, assim como o gás inerte, este também sofre o processo de ionização, só que nesse caso, o íon ejeta e reage com os átomos do alvo [25]. Ainda pode se optar pela escolha de gás não inerte para auxiliar o processo “*Sputtering*”, o que influencia diretamente na taxa de crescimento do filme, a qual está relacionada à massa dos átomos constituinte do gás.

O sistema utilizado neste trabalho é uma combinação das variações do “*Sputtering*” convencional chamado de “*RF Magnetron Sputtering Reativo*”.

No crescimento de filmes de GaN pela técnica de “*Sputtering*”, os filmes obtidos são na maioria das vezes policristalinos ou amorfos [4, 22, 23]. No entanto, é possível obter filmes de GaN monocristalino por essa técnica, desde de que em condições especiais [26, 27].

3.2. *Técnica de Caracterização dos filmes de GaN e Ga_{1-x}Mn_xN*

Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas que fornecem informações sobre as propriedades físicas e químicas, possibilitando assim um melhor entendimento do processo de crescimento, garantindo um maior controle de suas propriedades estruturais e ópticas, e possibilitando a sua utilização em semicondutores magnéticos diluídos. Todas as medidas foram realizadas na central de laboratórios de pesquisa da FC/UNESP – Campus de Bauru.

3.2.1. *Espectroscopia Raman*

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento de luz monocromática por um material. O espalhamento dessa luz pode ser elástico, onde a energia do feixe de luz ($E = h.c.\lambda^{-1}$) espalhado tem a mesma energia do feixe de luz incidente. Portanto, a interação entre o material e o fóton não provoca nenhuma mudança nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional das moléculas e é conhecido como espalhamento Rayleigh, como mostrado na Figura 3-2 (a), ou espalhamento inelástico, onde a energia do feixe de luz incidente é ligeiramente diferente do feixe de luz espalhado, podendo ter energia menor ou maior que a do feixe incidente. Essa diferença de energia é decorrente das mudanças dos níveis de energias vibracionais e/o rotacionais das moléculas (espalhamento Raman). Portanto, se a molécula absorve energia, o feixe incidente terá mais energia que o feixe espalhado. Sendo assim, a variação da energia é positiva, e as linhas desse espalhamento no espectro Raman são chamadas de linhas Stokes, Figura 3-2 (b), no entanto, se a molécula perde energia, a energia do feixe incidente é menor que a energia do feixe espalhado, sendo assim, a variação da energia é negativa, e as linhas desse espalhamento no espectro Raman são chamadas de linhas anti-Stokes, Figura 3-2 (c).

O espalhamento Raman é causado por fônons com vetor de onda $\mathbf{k} \sim 0$ no ponto Γ devido a regra de conservação de momento no espalhamento de luz [28]. Portanto, para que ocorra o espalhamento Raman é necessário que ocorra o acoplamento da radiação com a modulação do dipolo elétrico envolvida na vibração.

Na espectroscopia Raman a diferença de energia entre o feixe de luz incidente e o espalhado corresponde à energia com que átomos expostos ao feixe de luz estão vibrando, e essa energia de vibração depende do tipo de átomo formador do material e da simetria com que esses átomos se encontram, fazendo com que a espectroscopia Raman seja uma ferramenta muito importante na caracterização de materiais, pois possibilita a caracterização de tensões na estrutura do material, da flutuação de composição, de defeitos, de impurezas, etc.

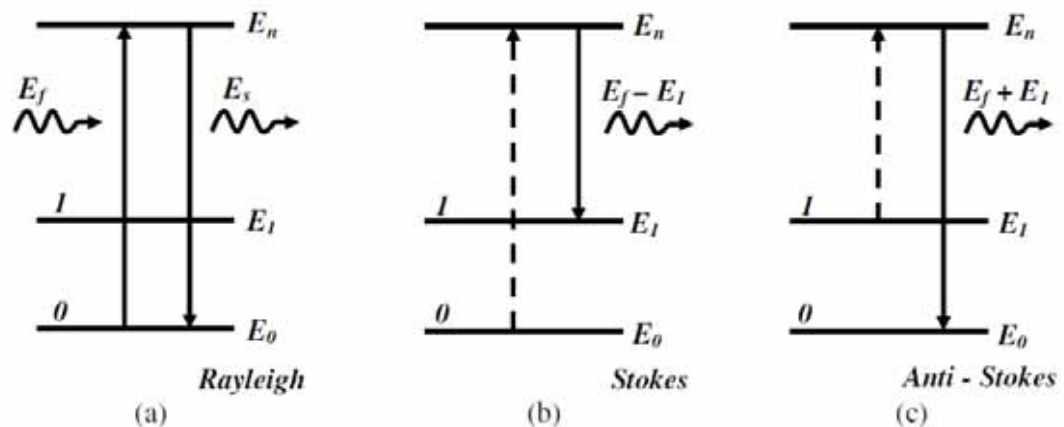


Figura 3-2: (a) Espalhamento elástico - Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stoke e (c) espalhamento Raman anti-Stoke [29].

A Figura 3-2 mostra as diferentes formas de espalhamento Raman, que do ponto de vista energético pode ser descrito como a interação da energia incidente E_f (fótons) com os elétrons do material. Para o espalhamento Rayleigh o fóton incidente excita o elétron para um estado virtual E_n , em seguida o elétron volta para o estado de fundamental E_0 emitindo um fóton de mesma energia como mostrado na Figura 3-2 (a). No espalhamento Raman, o fóton incidente excita o elétron para um estado virtual E_n , em seguida o elétron é espalhado pela geração de um fônon na rede e retorna para um estado E_1 acima de seu estado de origem gerando um fóton com energia menor que a incidente $E_f - E_1$ (espalhamento Stokes), ainda o elétron pode ser excitado pelo fóton incidente para um estado virtual E_n , e em seguida ser espalhado pela absorção de um fônon da rede para então retornar para o estado fundamental com energia maior que a incidente $E_f + E_1$ (espalhamento anti-Stokes).

3.2.2. Espectroscopia Raman em GaN hexagonal

Nas últimas décadas, o GaN cristalino tem sido estudado principalmente em duas simetrias estruturais: cúbica e hexagonal [23, 30]. Na simetria cúbica (“*zinc blend*”) é esperado um modo de fônon óptico na zona de Brillouin (Grupo de simetria T_2). A simetria hexagonal (wurtzita) pode ser entendida como uma simetria cúbica que foi, em primeiro lugar, comprimida ao longo do eixo [111], fazendo com que esse eixo passe a ser o eixo-c da simetria hexagonal, e, em segundo lugar, alterado o empilhamento das camadas ao longo deste eixo, resultando na duplicação dos átomos da célula primitiva. Isso faz o modo T_2 separar-se nos modos A_1 e E_1 , e a duplicação dos átomos da célula unitária resulta em seis graus de liberdade adicionais, dando origem a dois modos B_1 e dois E_2 .

A teoria de grupos prevê para o GaN com estrutura hexagonal oito tipos de modos normais de vibração, sendo seis modos ópticos, A_1 , E_1 , $2B_1$ e $2E_2$, e dois acústicos, E_1 e A_1 . A Figura 3-3 apresenta um esquema de como os átomos de Ga e N se comportam nos modos ópticos para a estrutura hexagonal do GaN, representada pelas setas a direção em que cada átomo realiza seu deslocamento, sendo que os modos A_1 , B_1^L e B_1^H deslocam na direção do eixo-c, enquanto que os modos E_1 , E_2^L e E_2^H se deslocam perpendicular ao eixo-c. Os modos A_1 , E_1 , E_2^L e E_2^H são modos ativos, enquanto que os modos B_1^L e B_1^H são modos silenciosos [28].

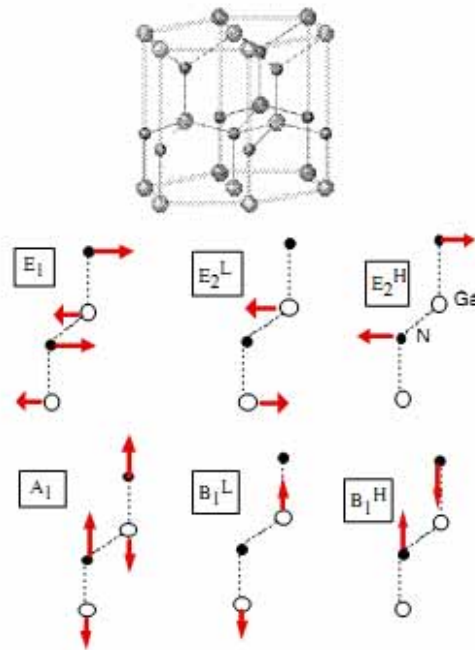


Figura 3-3: Modos vibracionais ópticos da estrutura wurtzita do GaN. Reproduzido de HARIMA, H. (2002) [28].

Segundo Harima, H. (2002) a eficiência do espalhamento Raman S com polarização de detecção é dado por:

$$S \propto |e_L R e_S|^2,$$

onde e_L e e_S são a polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente, e R é o tensor Raman do processo de espalhamento [28]. Para a estrutura wurtzita do GaN o tensor Raman tem componentes diagonal para os modos A_1 e E_2 , sendo que o modo E_2 também possui uma componente não diagonal, assim como o modo E_1 . Dessa forma os modos A_1 e E_2 podem ser observados quando a luz incidente e espalhada tem polarização paralelas, o que não acontece com o modo E_1 que necessita que a luz incidente e espalhada tenha polarização perpendicular [28]. A geometria de espalhamento é usualmente expressa como “ $\mathbf{z}(\mathbf{x}, \mathbf{x})\underline{\mathbf{z}}$ ”, onde a letra da esquerda fora do colchete é sentido do vetor de onda da luz incidente e a letra da direita fora do colchete é o sentido do vetor de onda da luz espalhada. Dentro do colchete as letras da esquerda para a direita são as direções de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente [28]. Quando os vetores de onda incidente e espalhado tem sentidos opostos, temos a geometria “*backscattering*”. A tabela 1 apresenta algumas configurações de espalhamento Raman da estrutura wurtzita do GaN.

Tabela 3-1: Configuração de espalhamento Raman para o GaN hexagonal [28].

<i>Configuração</i>	<i>Modo</i>
$x(y, y)\underline{x}$	$A_1(\text{TO}), E_2$
$x(z, z)\underline{x}$	$A_1(\text{TO})$
$x(z, y)\underline{x}$	$E_1(\text{TO})$
$x(y, z)y$	$E_1(\text{TO}), E_1(\text{LO})$
$x(y, y)z$	E_2
$z(y, x)\underline{z}$	E_2
$z(y, y)\underline{z}$	$A_1(\text{LO}), E_2$
$z(x, x)\underline{z}$	$A_1(\text{LO})$

Apesar dos modos A_1 e E_1 (TO) não serem permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal, como pode ser visto na Tabela 3-1, eles se tornam efetivos devido a perturbações de curto alcance [30]. Ainda, os modos $A_1(\text{TO})$ e $E_1(\text{TO})$ podem aparecer com caráter dominante TO se a propagação do fônon gerado pelo espalhamento da luz ocorrer em direções inclinadas ao eixo-c (0001) da estrutura hexagonal [31, 32, 33]. Análogo ao modo de caráter dominante TO, também é observado o modo LO.

Os modos com caráter dominante TO e LO, chamados de modos Quasi-TO (QTO) e Quasi-LO (QLO), são uma mistura dos modos A_1 e E_1 e têm modo de frequência intermediária a ambos os modos. A frequência do modo Quasi-LO é dado por [31, 32, 33]:

$$\omega^2_{QLO} = \omega^2_{A_1(LO)} \cdot \cos^2 \Theta + \omega^2_{E_1(LO)} \cdot \sin^2 \Theta$$

onde $\omega_{A_1(LO)}$ e $\omega_{E_1(LO)}$ são a frequência dos modos A_1 e E_1 (LO), e Θ é o ângulo da direção de propagação do fônon em relação ao eixo-c (0001). Similar ao modo Quasi-LO, a frequência do modo Quasi-TO é dada por [31, 32, 33]:

$$\omega^2_{QTO} = \omega^2_{A_1(TO)} \cdot \cos^2 \Theta + \omega^2_{E_1(TO)} \cdot \sin^2 \Theta$$

onde $\omega_{A_1(TO)}$ e $\omega_{E_1(TO)}$ são as frequências dos modos A_1 e E_1 (TO), e Θ é o ângulo da direção de propagação do fônon em relação ao eixo-c (0001) [31, 32, 33].

Os modos predominantes TO e LO são observados principalmente em filmes de GaN policristalino, onde os cristais crescem sem orientação preferencial. Essa orientação não preferencial proporciona uma distribuição de inclinações dos cristais em relação ao feixe luz que é espalhado.

A Tabela 3-2 apresenta alguns modos vibracionais para o GaN hexagonal, na configuração “backscattering”.

Tabela 3-2: Modos vibracionais de filmes de GaN hexagonal.

Modo	TO (cm^{-1})			LO (cm^{-1})	
	A_1	E_1	E_2High	A_1	E_1
Referência [34]	532	560	569
Referencia [35]	710	741
Referência [36]	534	563	572	736	745
Referência [30]	537	556	571	737	...
Referência [*]	573	741	...

* Presente trabalho – amostra de referência crescida por MBE.

Ainda, os espectros Raman para o GaN podem apresentar os modos de superfície que se localizam entre os modos TO e LO. Os modos de superfície são formados devido à tensão superficial, mas somente são observados quando a relação superfície/volume é muito grande [37, 38, 39].

A Figura 3-4 compara os espectros Raman de nanobastões (*nanorod*) de GaN e filme compacto de GaN. Para os nanobastões de GaN é observado um modo de superfície centrado em aproximadamente $708,5 \text{ cm}^{-1}$ que foi atribuído à grande relação superfície/volume do material. Já para o filme compacto de GaN não foi encontrado o modo de superfície, o que é coerente com a atribuição desse modo a grande relação superfície/volume [37].

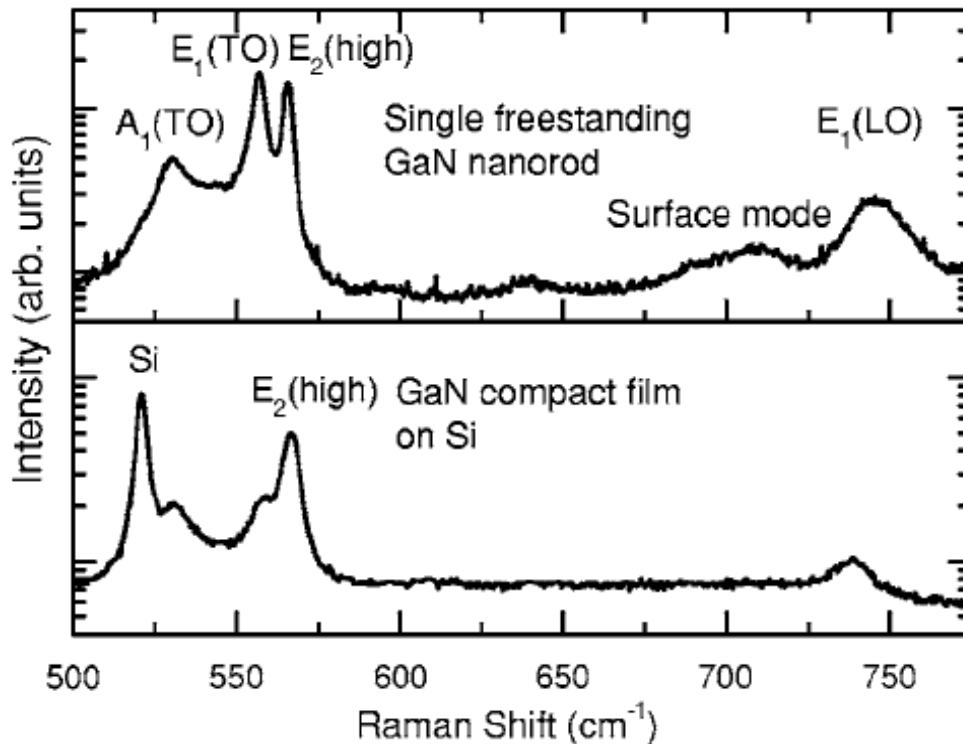


Figura 3-4: Comparação dos espectros Raman de GaN nanobastões (nanorod) parte superior da figura e GaN filme compacto parte inferior. Reproduzido de CHING-LIEN et al. (2007) [37].

3.2.3. Espectroscopia de fotoluminescência

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica baseada na análise da luz que é emitida pelo material analisado quando este é excitado por fótons. Para que a emissão de luz pelo material é necessária que a energia com que ele é excitado seja suficiente (igual ou maior que o “*band gap*” do material) para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência. Na banda de condução o elétron perde a energia extra na forma de fônons em um processo de decaimento não radiativo e vai para o nível de menor energia em um potencial onde fica momentaneamente confinado. Em seguida, o elétron e o buraco se recombinam em um processo radiativo, emitindo um fóton com energia referente ao “*band gap*” entre os dois níveis fundamentais, da banda de valência e da banda de condução [40].

A Figura 3-5 apresenta um esquema do processo de fotoluminescência descrito anteriormente, onde (a) é o processo de excitação do elétron da banda de valência para a

banda de condução, (b) é o processo de decaimento não radiativo, e (c) é o processo de decaimento radiativo onde ocorre a emissão do fóton.

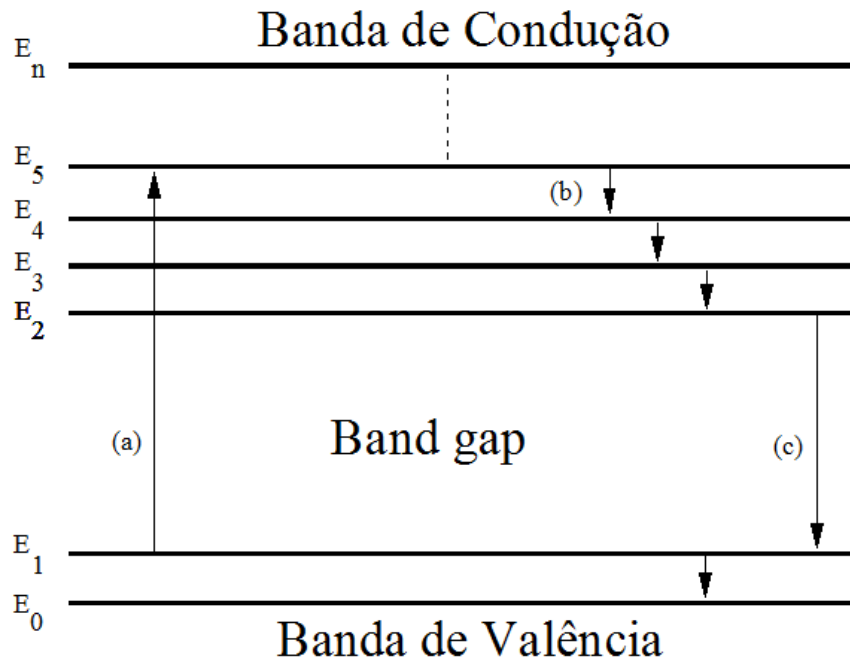


Figura 3-5: Processo de excitação e decaimento na fotoluminescência para um material hipotético; (a) processo de excitação, (b) decaimento não radiativo e (c) decaimento radiativo.

O termo luminescência é utilizado para exemplificar o fenômeno, que é diferenciado pelas formas em que os elétrons são excitados para a banda de condução. Por exemplo, o elétron pode ser promovido para a banda de condução por uma corrente elétrica no caso da eletroluminescência, ou por uma reação química na luminescência química e, ainda, esse elétron pode ser promovido pela incidência de luz no caso da fotoluminescência [40].

A técnica de espectroscopia de fotoluminescência é muito utilizada em materiais semicondutores para o estudo da incorporação de impurezas e/ou para o estudo de defeitos estruturais como vacâncias, que provocam defeitos na rede do material e formam níveis intermediários no “*band gap*”.

Os níveis criados pelas impurezas e vacâncias em semicondutores podem ser classificados como doadores, aceitadores e isoeletrônicos. Níveis doadores, por exemplo, podem ser formados ao incorporar no material semiconductor átomos de uma substância que tenha ao menos um elétron a mais que os átomos desse semiconductor, formando um nível doador de elétrons próximo à banda de condução, como mostrado na Figura 3-6. Já os níveis aceitadores podem ser formados ao se incorporar no material semiconductor átomos de uma

substância que tenha ao menos um elétron a menos que os átomos desse semicondutor, formando um nível aceitador de elétrons próximo à banda de valência, Figura 3-6. Os níveis isoeletrônicos podem ser formados por átomos de substâncias que não contribuem para o processo de condutividade elétrica em semicondutores. No entanto, ainda que esses níveis não contribuam para a condutividade elétrica, eles podem influenciar no processo de luminescência, atuando como centros de recombinação de elétrons e buracos [40].

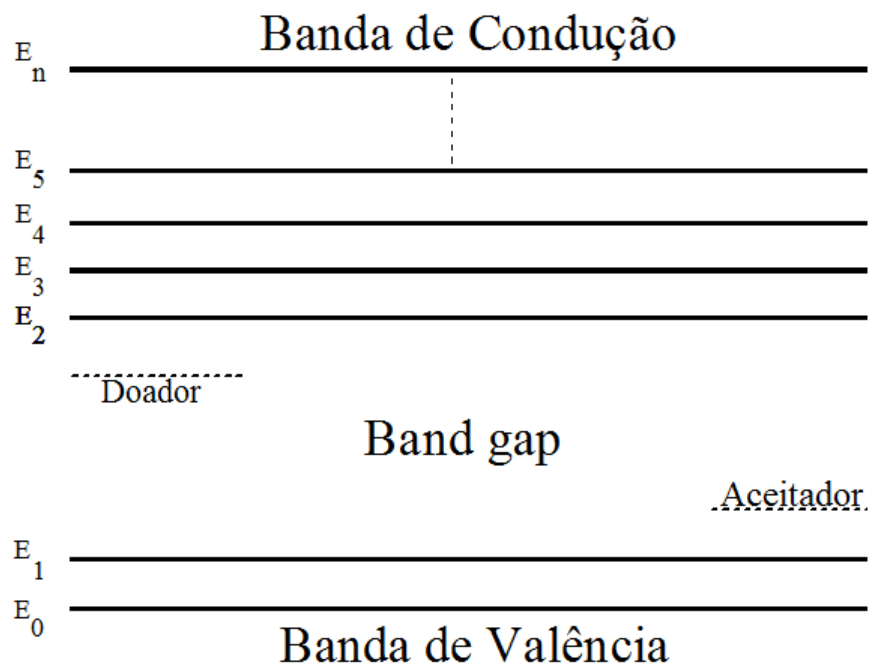


Figura 3-6: Representação dos níveis de energia formados por impurezas em semicondutores.

Nas últimas décadas, o GaN têm sido foco de muitos estudos com incorporação de vários íons em sítios substitucionais do Ga e do N. A vantagem da incorporação desses íons está no controle das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Neste contexto, as propriedades ópticas de um semicondutor podem ser alteradas com a incorporação de íons que criem níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução, fazendo o material ter uma resposta de luminescência com emissão ou absorção óptica diferente do material puro.

A Figura 3-7 mostra os níveis de defeito criado pela adição de alguns íons na rede do GaN e suas energias, do lado esquerdo da figura estão localizados os íons de Lítio (Li), Berílio (Be), Cádmio (Cd), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn) e Manganês (Mg), o quais são incorporados em sítios substitucionais ao Gálio (Ga). Do lado direito da figura estão localizados os íons Carbono (C) e Silício (Si) que são incorporados em sítios substitucionais

ao Nitrogênio (N), assim como um nível de defeito nativo da rede (vacância de Nitrogênio) [41].

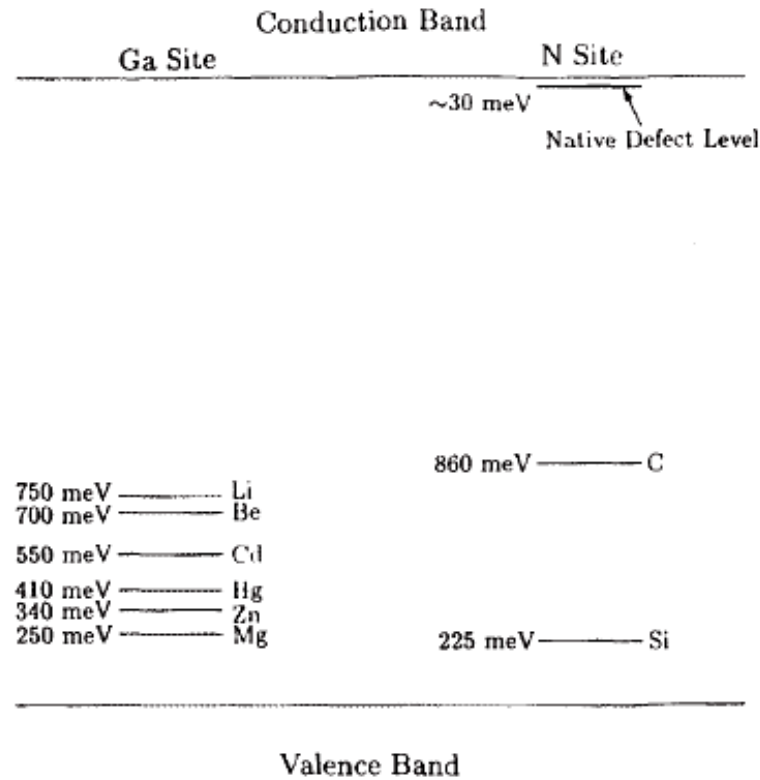


Figura 3-7: Níveis de energia de alguns íons aceitadores no GaN. Reproduzido de S. STRITE (1992) [41].

3.2.4. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro do infravermelho consiste em uma região do espectro eletromagnético que se estende aproximadamente de 12500 a 10 cm^{-1} , sendo dividido em três partes, infravermelho próximo compreendido entre 12500 a 4000 cm^{-1} , infravermelho médio compreendido entre 4000 e 200 cm^{-1} , e infravermelho distante compreendido entre 200 a 10 cm^{-1} [42, 43].

Na técnica de espectrometria na região do infravermelho, a faixa mais utilizada é a do infravermelho médio, pois é a região do espectro onde o maior número das moléculas absorve radiação [42, 43].

A técnica de espectrometria na região do infravermelho consiste na interação da matéria com a radiação nessa região do espectro eletromagnético. Para que ocorra absorção

ou emissão de um sistema no infravermelho é necessário que haja a variação periódica do momento de dipolo elétrico como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, e que na interação da radiação incidente, o vetor campo elétrico da radiação oscile na mesma frequência que o momento de dipolo elétrico do sistema. Desta maneira a radiação eletromagnética com energia equivalente a um nível vibracional da molécula pode ser absorvida. Podemos dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente é absorvida como consequência da transição entre dois níveis vibracionais [42, 43].

Com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é possível identificar átomos e grupos funcionais em uma molécula, pois tanto os tipos de vibrações quanto os átomos envolvidos, possuem absorção seletiva nessa faixa de radiação e pela atribuição das bandas no espectro de absorção uma substância, podemos identificá-las [42, 43].

4. Procedimento experimental e caracterização dos filmes

Neste capítulo são descritas as características e parâmetros experimentais do aparato utilizado para a obtenção dos filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$, assim como daqueles utilizados para sua caracterização. Ainda neste capítulo são apresentados os parâmetros utilizados na deposição dos filmes, e alguns dados das medidas realizadas em trabalhos anteriores para essas amostras por Ziani de Souza Schiaber [44], Douglas Marcel Gonçalves Leite e José Humberto Dias da Silva [14, 23, 45].

4.1. Características do sistema “Sputtering”

Os filmes foram preparados utilizando o sistema de “Sputtering” que foi projetado e construído no Laboratório de Filmes Semicondutores da UNESP – Campus de Bauru, sob a coordenação do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. A Figura 4-1 mostra uma representação esquemática desse sistema.

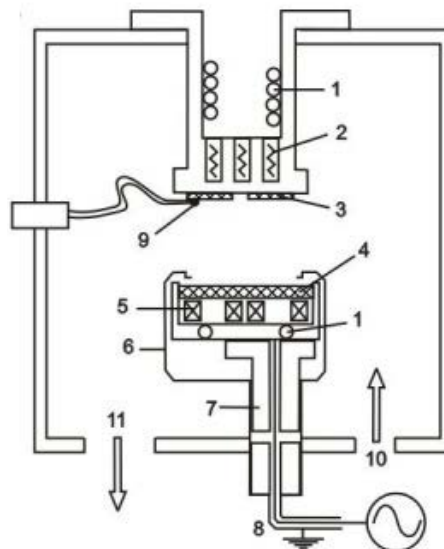


Figura 4-1: Representação esquemática dos componentes do sistema de RF Magnetron Sputtering. 1 - circuito de água gelada; 2 - resistências de aquecimento; 3 - substratos; 4 - alvo; 5 - ímãs permanentes; 6 - shield; 7 - isolante elétrico; 8 - cabo de RF; 9 - termopar; 10 - admissão de gases; 11 - sistema de vácuo. Adaptado de D. M. G. Leite (2006) [14].

O sistema “Sputtering” é formado por uma câmara de 350 mm de diâmetro construída em aço inox, com vedação do tipo “conflat”, a qual permite atingir pressões residuais da

ordem de 1×10^{-8} Torr, porta-alvo de 100 mm de diâmetro e os demais componentes do sistema indicados pelos números de 1 a 11 na Figura 4-1.

O sistema é equipado com uma 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. O alvo e porta-substratos estão dispostos com suas superfícies horizontais paralelas, separadas a uma distância de 50 mm [14].

4.2. Parâmetros de deposição

Nesta seção são apresentados os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de nossas amostras.

4.2.1. Parâmetros de deposição dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” – conjunto 1

Com o objetivo de analisar a influência da temperatura do substrato no crescimento sobre as propriedades dos filmes de GaN, os filmes foram obtidos com os parâmetros de deposição se diferenciando apenas na temperatura do substrato durante crescimento. As temperaturas estudadas foram 100, 600, 800 e 1000 °C.

A Tabela 4-1 apresenta os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN do conjunto 1. Os filmes foram depositados por SCHIABER, Z. S. (2012) [44].

Tabela 4-1: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN em substrato de sílica por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 1.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>
Tempo de deposição	180 min.
Potência RF	45 W
Fluxo de Argônio (Ar)	10 sccm*
Fluxo de gás (N ₂)	10 sccm*
Pressão de deposição (N ₂)	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Pressão residual	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr

* sccm – sigla inglesa para centímetros cúbicos por minutos em condições normais de temperatura e pressão.

4.2.2. Parâmetros de deposição dos filmes de GaN sem Ar no processo “Sputtering” – conjunto 2

Com o objetivo de analisar o efeito de uma taxa menor de crescimento nos filmes de GaN, o conjunto de filmes 2 foi obtido com os parâmetros utilizados na deposição do conjunto 1, diferenciado apenas pela ausência de Ar no processo “Sputtering”. As temperaturas estudadas foram 100, 600, 800 e 1000 °C.

A Tabela 4-2 apresenta os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN do conjunto 2. Os filmes foram depositados por Ziani de Souza Schiaber.

Tabela 4-2: Parâmetros utilizados na deposição dos filmes de GaN em substrato de sílica por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 2.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>
Tempo de deposição	180 min.
Potência RF	45 W
Fluxo de Argônio (Ar)	0 sccm*
Fluxo de gás (N ₂)	10 sccm*
Pressão de deposição (N ₂)	1,5x10 ⁻² Torr
Pressão residual	~1x10 ⁻⁶ Torr

* sccm – sigla inglesa para centímetros cúbicos por minutos em condições normais de temperatura e pressão.

4.2.3. Parâmetros de deposição dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN – conjunto 3

Com o objetivo de analisar a incorporação de Mn nos filmes de GaN, assim como as propriedades do filme resultante Ga_{1-x}Mn_xN, os filmes do conjunto 3 foram obtidos com os parâmetros de deposição se diferenciando apenas na fração de área de Mn utilizada no alvo para a deposição. As frações utilizadas foram de 0,0 até 10% de Mn.

A Tabela 4-3 apresenta os parâmetros de deposição dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN. Os filmes foram depositados por Leite (2011) [14].

Tabela 4-3: Parâmetros de deposição dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ em substrato de silício por RF Magnetron Sputtering Reativo – conjunto 3.

<i>Parâmetros</i>	<i>Valores</i>
Tempo de deposição	90 min.
Potência RF	75 W
Fluxo de gás (N_2)	20 sccm *
Pressão de deposição (N_2)	$1,5 \times 10^{-2}$ Torr
Temperatura do substrato	170 °C
Pressão residual	$\sim 1 \times 10^{-6}$ Torr

* sccm – sigla inglesa para centímetros cúbicos por minutos em condições normais de temperatura e pressão.

4.3. Características estruturais dos filmes de GaN e $Ga_{1-x}Mn_xN$

Esta seção apresenta alguns dados de medidas realizadas por Ziani de Souza Schiaber [44], Douglas Marcel Gonçalves Leite e José Humberto Dias da Silva [14, 23, 45] em trabalhos anteriores para essas amostras. Esses resultados são apresentados nessa seção pois trata-se de resultados das amostras acima mencionadas. As medidas apresentadas aqui foram utilizadas para fundamentar o presente trabalho, e são baseadas essencialmente em medidas de difração de raio-X.

4.3.1. Características dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1

Os dados aqui apresentados são referentes aos filmes do conjunto 1, que foram depositados com os parâmetros descritos na seção 4.2.1. Os filmes apresentaram estrutura cristalina hexagonal referente ao grupo espacial $P6_3mc$ e são policristalinos. As medidas foram realizadas por SCHIABER, Z. S. [44].

A Tabela 4-4 apresenta os dados da espessura, largura a meia altura (*FWHM - Full Width at Half Maximum*) para o pico ($10\bar{1}1$) e do tamanho médio dos cristalitos dos filmes de GaN do conjunto 1.

Tabela 4-4: Dados estruturais dos filmes de GaN do conjunto 1.

Temperatura °C	Espessura (nm)	FWHM do Pico (10 $\bar{1}$ 1) (graus)	Tamanho médio do cristalito (nm)*
100	831	1,02	8
600	840	0,44	18
800	645	0,51	15
1000	304	0,67	12

* calculado a partir do pico de difração (10 $\bar{1}$ 1)

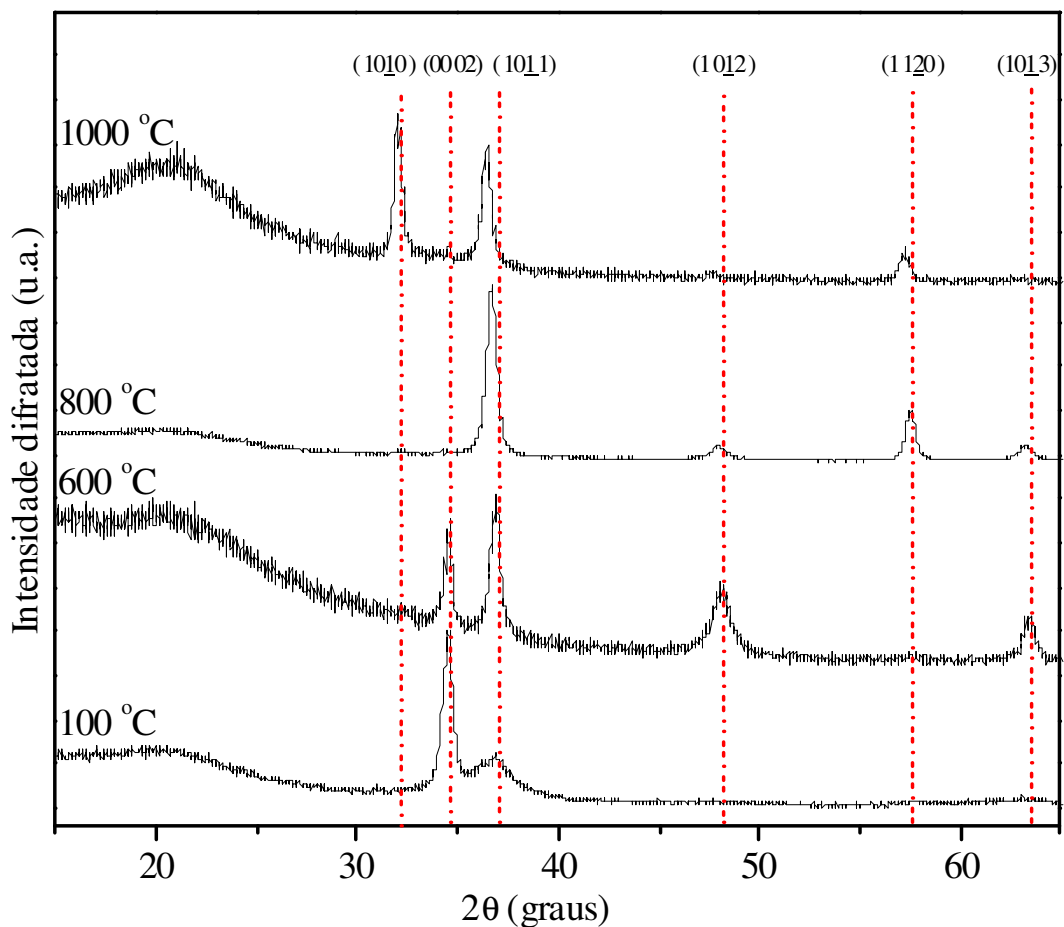


Figura 4-2: Difratomogramas de raio-X na geometria de ângulo rasante do conjunto de filmes de GaN crescidos sobre substrato de sílica com Ar no processo “*Sputtering*”.

Nos difratogramas de raio-X (Figura 4-2) podemos observar que os filmes de GaN crescidos sobre substrato de sílica com Ar no processo “*Sputtering*” apresentam indícios de uma mudança na orientação preferencial com o aumento da temperatura, uma vez que a maior intensidade para um pico de difração implica que uma maior quantidade do plano referente a essa difração está orientada em uma mesma direção de maneira que satisfaz a lei de Bragg.

Para uma melhor visualização os difratogramas foram normalizados em relação ao maior pico difratado.

A orientação preferencial está relacionada com a energia superficial do plano, no sentido de que a orientação tende a ocorrer em sítios de menor energia. Porém, se um átomo incidente na superfície do filme em formação apresentar baixa energia, o seu comprimento de difusão será menor, permitindo assim sua incorporação no filme em sítios de maiores energias [25]. Neste contexto notamos que com o aumento da temperatura do substrato, os filmes de GaN apresentam uma mudança de orientação preferencial. Esse fato está associado ao aumento da energia térmica fornecida para átomos formadores do filme, o que favorece a difusão dos átomos para sítios de menor energia.

4.3.2. Características dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ - conjunto 3

Os dados aqui apresentados são referentes aos filmes do conjunto 3, que foram depositados com os parâmetros descritos na seção 4.2.3. Os filmes apresentaram estrutura cristalina hexagonal referente ao grupo espacial $P6_3mc$ e são policristalinos. As medidas foram realizadas por Douglas Marcel Gonçalves Leite e José Humberto Dias da Silva [14, 23, 45].

A Tabela 4-5 apresenta os dados de espessura, largura a meia altura (*FWHM - Full Width at Half Maximum*) para o pico (0002) e o tamanho médio dos cristalitos para os filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$.

Tabela 4-5: Dados estruturais dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do conjunto 3.

x	<i>Espessura (nm)</i>	<i>FWHM do Pico (0002) (graus)</i>	<i>Tamanho médio dos cristalitos (nm)*</i>
0,00	680	0,253	32,8
0,02	700	0,293	28,3
0,05	720	0,363	22,9
0,08	650	0,372	22,3
0,18	680	0,407	20,4

* calculado a partir do pico de difração (0002)

Os dados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), os quais foram utilizados para determinar a concentração de Mn, estão dispostos no Apêndice A.

4.4. Medidas de espectroscopia Raman

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento de micro-Raman equipado com um monocromador Jobin Yvon modelo T 64000, um microscópio da marca Olympus e um detector CCD (charge-coupled device) resfriado a Nitrogênio líquido. As amostras foram excitadas por laser de Argônio (Ar) Spectra-Physics, com comprimento de onda de excitação de 488 nm e potência de 1 mW cm^{-2} . As medidas foram realizadas com resolução de 1 cm^{-1} na configuração “backscattering” com 1800 ciclos de 2 segundos.

4.5. Medidas de espectroscopia no infravermelho

As medidas de espectroscopia no infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bruker Vertex-70. Os espectros foram obtidos no infravermelho médio (3000 e 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} na configuração de transmitância.

4.6. Medidas de fotoluminescência

Para as medidas de fotoluminescência foi utilizado monocromador Jobin Yvon modelo T 64000, um tubo fotomultiplicador de GaAs Photocool Series acoplado a um sistema contador de fótons. As amostras foram excitadas por laser Nd:YAG Compact Minilite, com comprimento de onda de 266 nm, potência de 0,2 e 2 mJ e frequência de 15 Hz. Para as medidas de baixa temperatura foi utilizado um criostato do tipo dedo frio (Janis Research) com um sistema de circuito fechado de Hélio.

5. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os dados e os resultados da caracterização por espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia no infravermelho, onde são discutidas as propriedades estruturais, vibracionais e ópticas. Também são discutidos nesse capítulo, o efeito da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN e o efeito da incorporação de íons de Mn nas propriedades dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

5.1. Caracterização por espectroscopia Raman

A caracterização dos filmes por espectroscopia Raman possibilita o entendimento da qualidade cristalina dos filmes pelo estudo dos modos vibracionais. Neste contexto, é estudada a influência das ordens de curto alcance e longo alcance da estrutura cristalina nos modos vibracionais, visto que para satisfazer as regras de seleção é necessário que ambas sejam mantidas.

Com o intuito de comparar a qualidade cristalina dos filmes crescido por RF Magnetron Sputtering Reativo, um filme de GaN foi crescido pela técnica de MBE sob substrato de safira, onde tanto a ordem de curto quanto a de longo alcance são mantidas e os modos vibracionais são os previstos pela regra de seleção, como mostrado na Figura 5-1, onde o espectro Raman apresenta os modos vibracionais esperados pela regra de seleção, $E_2\text{High}$ e $A_1\text{LO}$. Esses modos são provenientes da alta qualidade cristalina da amostra, característica da técnica de MBE, a qual possibilita o controle do crescimento do filme em nível atômico.

O filme de GaN crescido pela técnica de MBE sob substrato de safira foi elaborado pelo pesquisador Dr. Jaime A. Freitas da Naval Research Laboratory, USA.

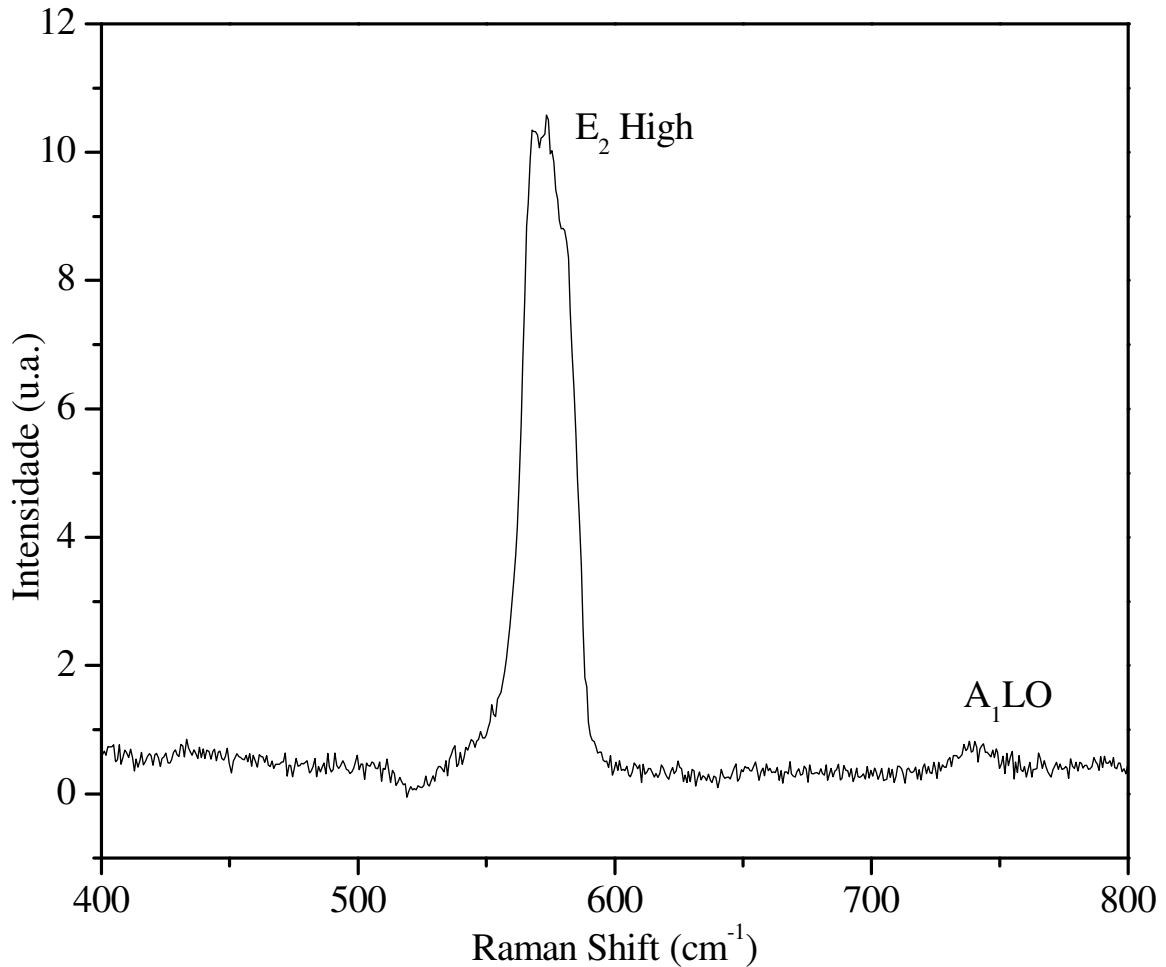


Figura 5-1: Espectro Raman do filme de GaN de alta qualidade cristalina crescido por MBE.

A Figura 5-1, apresenta o espectro Raman da amostra de GaN crescida por MBE onde pode-se observar picos bem definidos referentes aos modos vibracionais E_2 High em aproximadamente 573 cm^{-1} e $A_1(\text{LO})$ em aproximadamente 741 cm^{-1} .

5.1.1. Espectros Raman dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1

Nesta seção são apresentadas as medidas de espectroscopia Raman obtidas na configuração “backscattering” a 300 K para o conjunto 1.

Diferente da amostra crescida por MBE onde o espectro apresentou apenas dois picos bem definidos referentes aos modos vibracionais E_2 High em aproximadamente 573 cm^{-1} e $A_1(\text{LO})$ em aproximadamente 741 cm^{-1} , as amostras deste conjunto apresentaram em seus

espectros Raman dois picos largos localizados em aproximadamente 560 e 726 cm^{-1} , atribuídos aos modos de caráter dominante TO e LO, além de apresentar entre esses picos uma banda atribuída aos modos de superfície (SM). A seção 5.1.2 aborda com maiores detalhes a atribuição dos modos vibracionais encontrados para esse conjunto de amostras pela deconvolução dos espectros Raman.

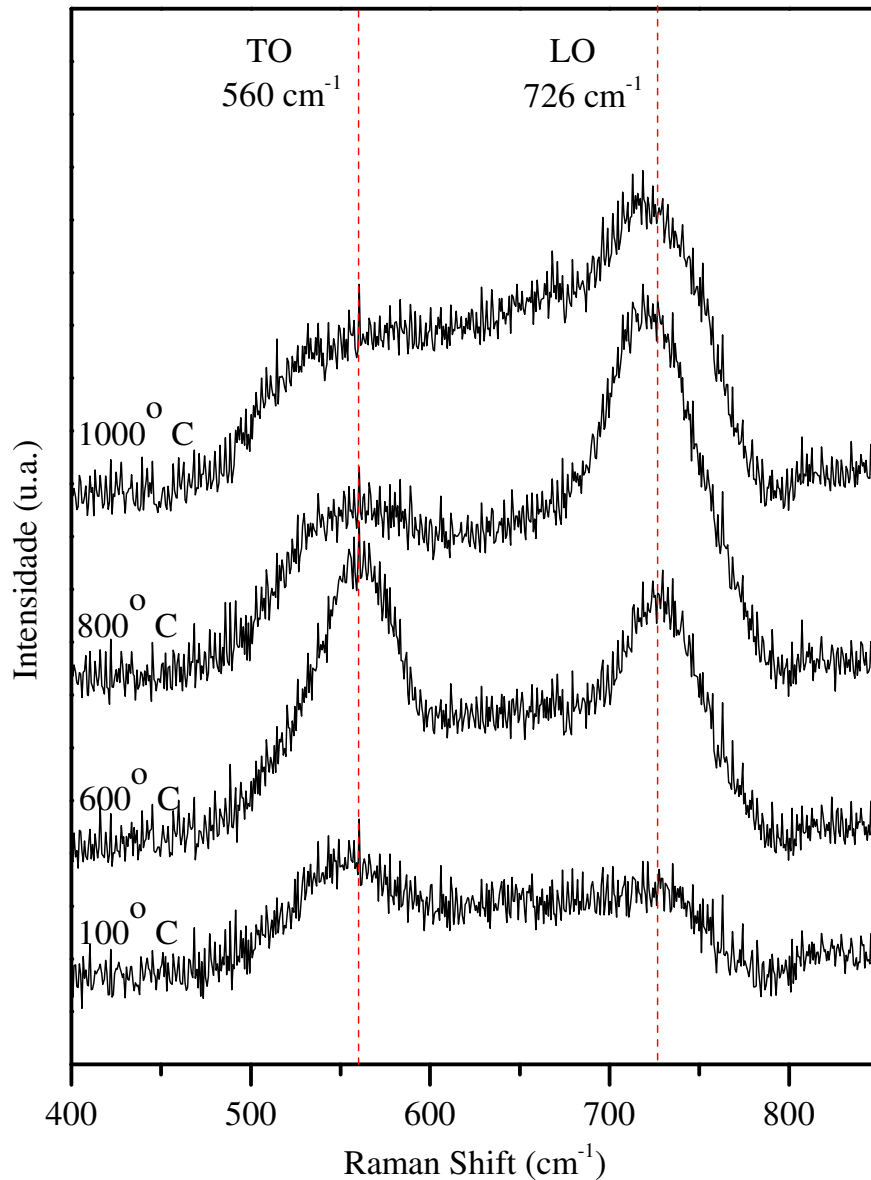


Figura 5-2: Comparação dos espectros Raman dos filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000°C .

A Figura 5-2 apresenta os espectros Raman das amostras de GaN com temperaturas entre 100 e 1000°C . A comparação permite visualizar a evolução dos modos vibracionais com o aumento da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN. Neste contexto podemos comparar as intensidades relativas entre os modos TO e LO, ficando evidente que

com o aumento da temperatura, o modo TO diminui de intensidade, enquanto que o modo LO aumenta de intensidade até a temperatura de 800 °C e posteriormente para a temperatura de 1000 °C o sinal diminuiu. No espectro Raman do filme de GaN crescido com temperatura de substrato de 100° C é observado uma baixa intensidade do sinal com modos vibracionais pouco definidos, indicando que o material não possui uma boa qualidade cristalina. Este fato está relacionado a baixa energia térmica fornecida para os átomos formadores do material, sendo que para essa amostra os átomos não tiveram energia suficiente para se difundirem para sítios de menor energia, e como consequência, propiciaram a formação de uma estrutura cristalina com maior quantidade de defeitos estruturais.

A análise dos modos TO e LO indica que para a temperatura de 800 °C é obtida uma melhor qualidade cristalina, uma vez que o modo TO que não é permitido na configuração “*backscattering*” se apresenta com menor intensidade em relação ao modo LO, que apresenta a contribuição do modo A_1 que é permitido nessa configuração.

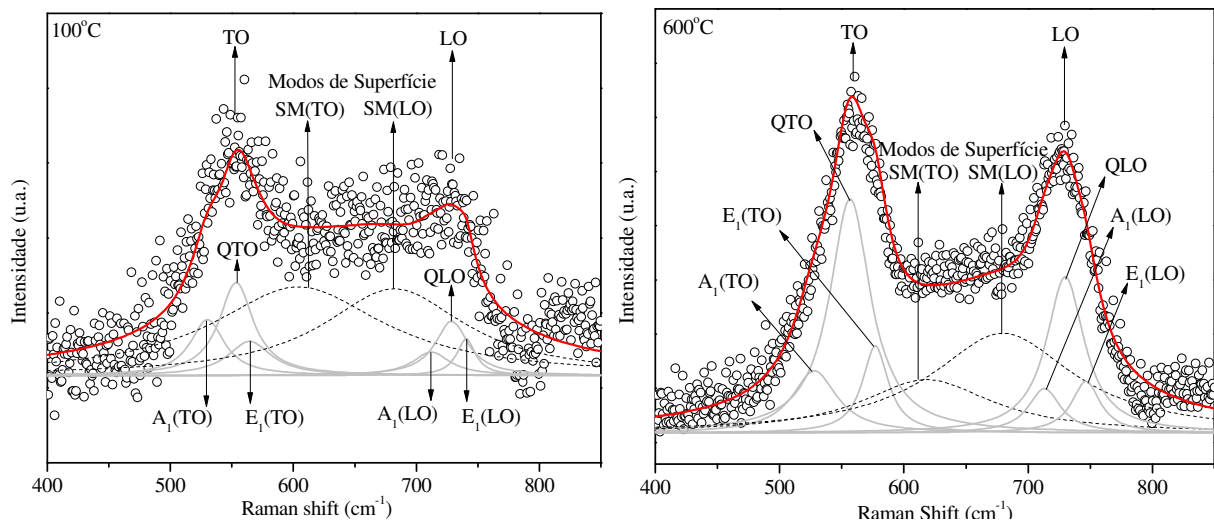
O fato dos filmes crescido por RF Magnetron Sputtering Reativo apresentarem espectros Raman com modos vibracionais diferentes do esperado pela regra de seleção está relacionado à perda da ordem da estrutura cristalina. Essa perda está associada ao fato dos filmes serem policristalinos e apresentarem defeitos estruturais, que afetam tanto a ordem de longo alcance quanto a ordem de curto alcance. Essa perda de ordem possibilita o aparecimento dos modos $A_1(\text{TO})$ e $E_1(\text{TO})$, que só se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido a presença de perturbações de curto alcance. Também não ser observado o modo $E_2\text{High}$, o qual pode ser associado a ordem de longo alcance, como discutido na seção 3.2.

Outro fato importante que deve ser levado em consideração nos espectros Raman são os modos de superfícies que podem ser associados a grande quantidade de contorno de grãos, uma vez que esses filmes são policristalinos com tamanho médio do cristalito entre 7 e 33 nm. Ainda, esses modos são mais evidentes nas amostras em que a contaminação com Hidrogênio é maior, uma vez que esse Hidrogênio forma ligações na superfície do GaN, a qual pode interromper o crescimento do cristal.

5.1.2. Deconvoluções dos espectros Raman dos filmes de GaN com Ar no processo “Sputtering” - conjunto 1

Para uma melhor interpretação dos modos vibracionais nos espectros Raman dos filmes do conjunto 1 foram realizadas as deconvoluções dos espectros, visto que esses modos não se mostraram muito bem definidos. Para isso, o software Origin 6.0 foi escolhido para proceder no tratamento matemático das deconvoluções dos modos vibracionais, utilizando da ferramenta de análise Lorentziana [32].

As deconvoluções dos modos vibracionais foram realizadas na seguinte ordem: Primeiro foi analisada a região do modo Quasi-TO (QTO) que pode ser facilmente identificado, e é formado pela mistura dos modos A_1 e E_1 (TO) e com posição intermediária a esses [31, 32, 33]. Para esta primeira análise foi fixada a frequência do modo QTO para então aplicar função da análise Lorentziana para o tratamento matemático, que resultou nos picos deconvoluídos, onde foram obtidas as frequências, largura a meia altura e intensidade dos modos A_1 e E_1 (TO). Posteriormente, o mesmo procedimento foi aplicado ao modo Quasi-LO (QLO), onde foram definidas as frequências, largura a meia altura e intensidade dos modos A_1 e E_1 (LO). Com os parâmetros dos modos TO e LO definidos foi realizada uma terceira análise onde foi investigado o espectro inteiro para determinar os modos de superfície que se apresentam como uma banda localizada entre os modos QTO e QLO como mostrado por CHING-LIEN (2007) [37]. Para esta análise foram fixados todos os parâmetros obtidos anteriormente para então aplicar função da análise Lorentziana para o tratamento matemático, que resultou nos picos deconvoluídos.



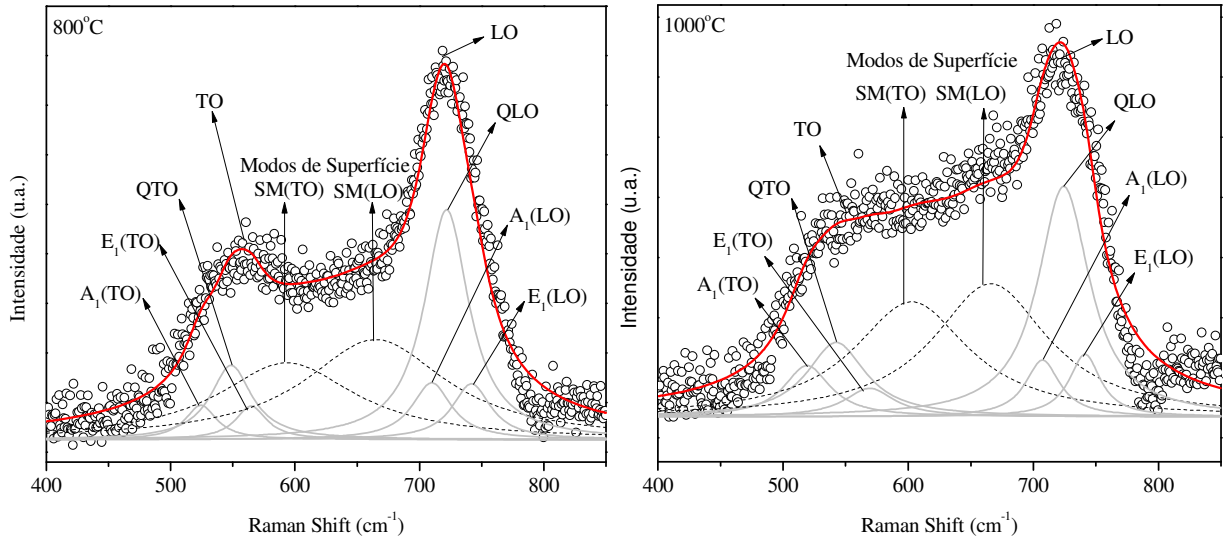


Figura 5-3: Deconvolução do espectro Raman do filme de GaN crescido com substrato a temperatura entre 100 e 1000 °C. Linhas cinza, modos $A_1(LO)$, QLO, $E_1(LO)$, $A_1(TO)$, QTO e $E_1(LO)$. Linhas tracejadas, modos de superfície SM(TO) e SM(LO). Linha vermelha, soma dos modos deconvoluídos.

A Figura 5-3 apresenta o espectro Raman do filme de GaN crescido com temperatura de substrato de 100 °C (círculos), os picos deconvoluídos para cada modo vibracional (linhas cinza e tracejadas), e a soma dos modos deconvoluídos (linha vermelha).

Podemos observar que os espectros Raman para esse conjunto de filmes são formados pelos modos TO, de superfície e LO. Com as deconvoluções desse conjunto de filmes foram atribuídos os modos $A_1(TO)$, QTO e $E_1(TO)$ para o modo de caráter dominante TO. O mesmo foi realizado para o modo de caráter dominante LO que é formado pelos modos $A_1(LO)$, QLO e $E_1(LO)$, também atribuídos aos espectros os modos de superfície, formado pelos modos SM(TO) e SM(LO), como visto nas Figura 5-3.

A análise das deconvoluções para esse conjunto de filmes nos permite ver individualmente a evolução dos modos vibracionais com o aumento da temperatura do substrato na deposição dos mesmos.

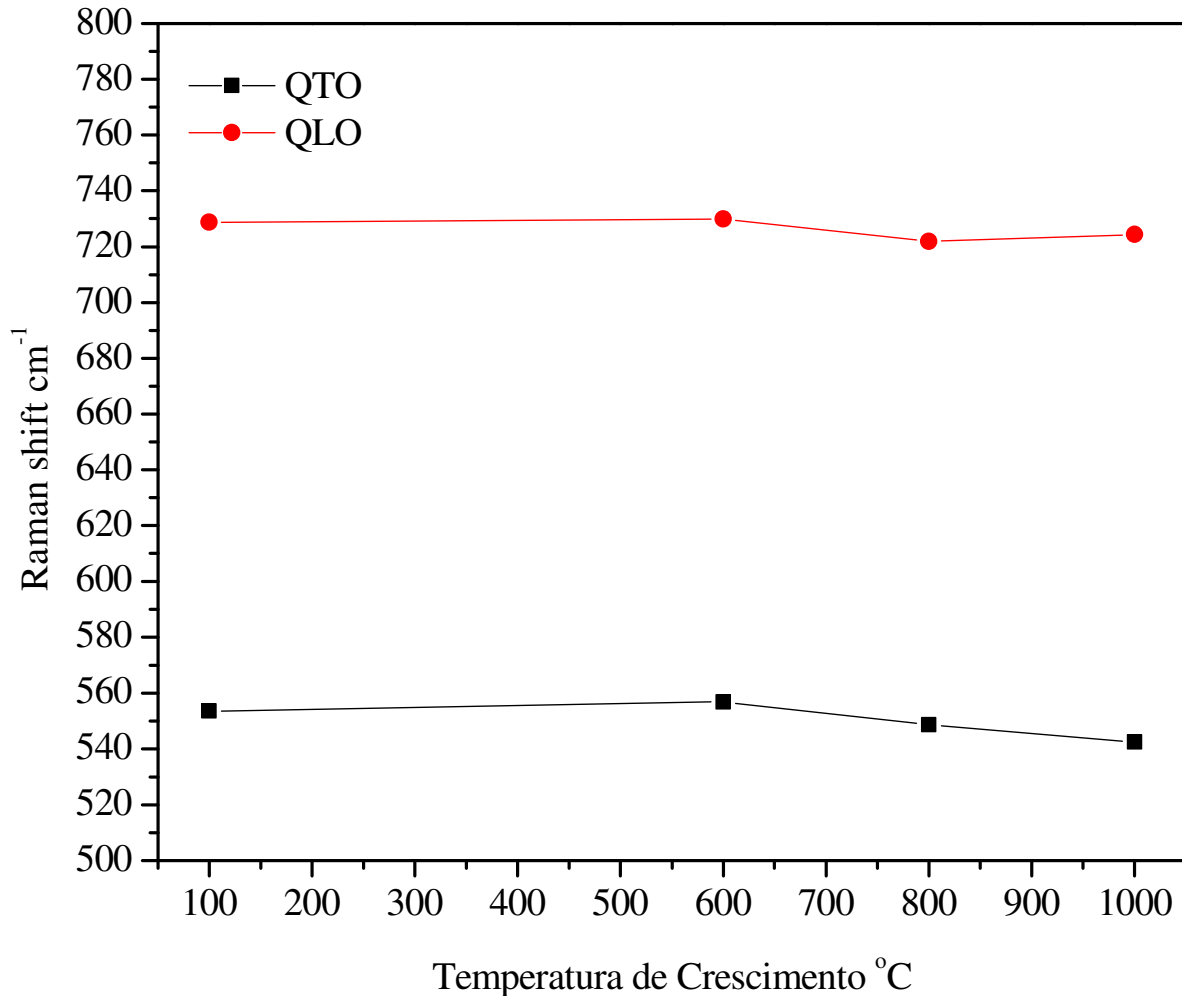


Figura 5-4: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

Na Figura 5-4 podemos observar a evolução da frequência dos modos QTO e QLO com o aumento da temperatura. Ainda para estes modos podemos observar um pequeno “*shift*” para frequências menores com o aumento da temperatura. O “*shift*” nos espectros Raman geralmente é proveniente de tensão na rede cristalina como mostrado por Alves (2004) [46]. Neste contexto, podemos concluir que ocorre uma diminuição da tensão na estrutura cristalina com o aumento da temperatura, uma vez que para esse conjunto de filmes é observado um “*shift*” para frequências menores.

Além do “*shift*” na frequência com o aumento da temperatura, as deconvoluções dos espectros Raman nos permite fazer uma avaliação das intensidades desses modos. A Figura 5-5 mostra a evolução da intensidade dos modos QTO e QLO, onde é observado que a intensidade para o modo QTO aumenta até a temperatura de 600 °C e para as temperaturas de 800 e 1000 °C a intensidade diminui. Já para o modo QLO a intensidade aumenta até a temperatura de 800 °C e tem uma queda para a temperatura de 1000 °C. Como discutido na

seção 5.1.1 os dados da intensidade dos modos com caráter TO e LO indicam que o filme crescido com temperatura de substrato de 800 °C apresenta uma melhor qualidade cristalina.

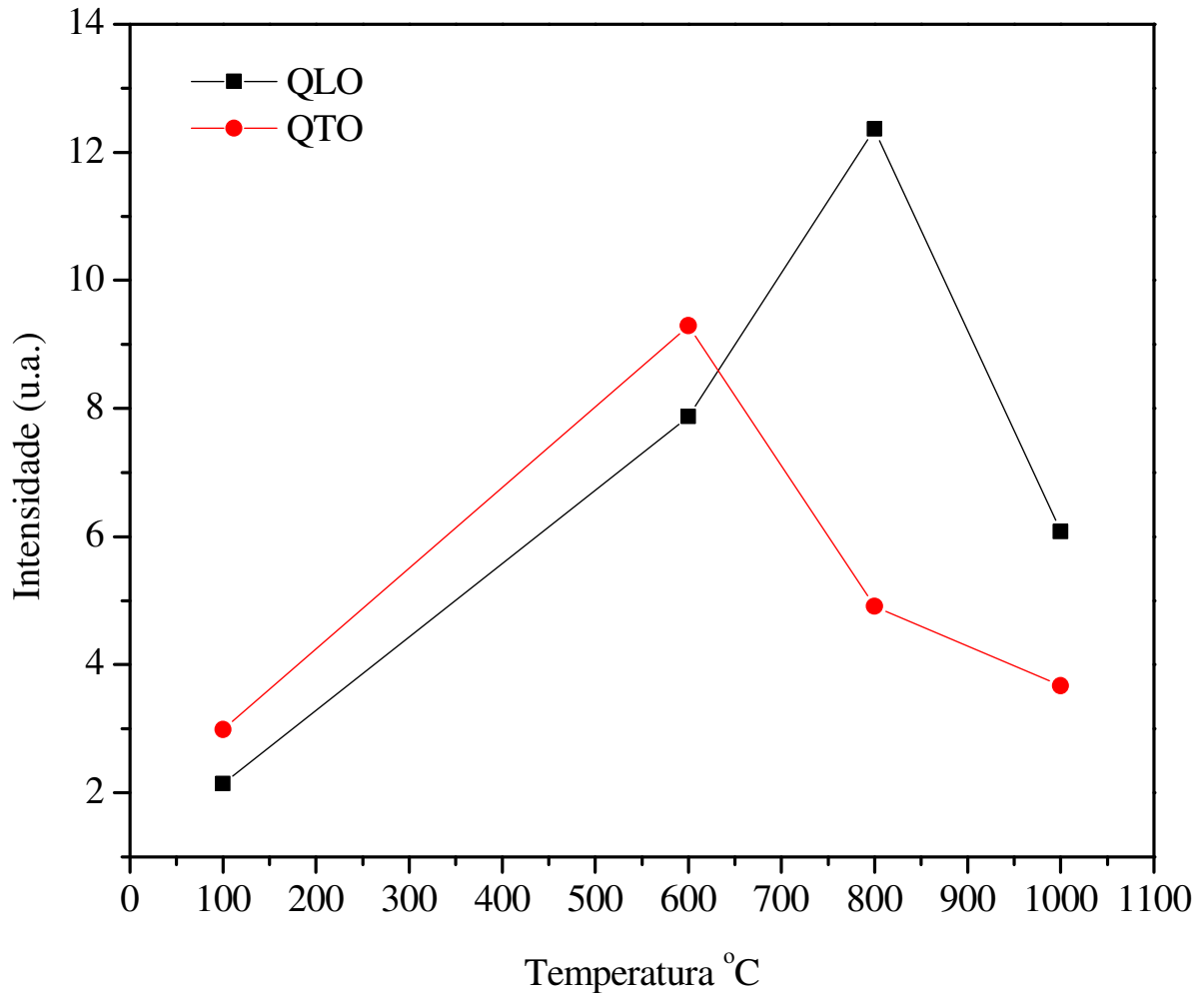


Figura 5-5: Intensidade dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

Para um melhor entendimento das Figura 5-4 e Figura 5-5, os dados de frequência e intensidade dos modos QTO e QLO são apresentados de forma resumida na Tabela 5-1.

Tabela 5-1: Frequência e intensidade dos modos QTO e QLO obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 1.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Frequência</i> <i>QTO</i> (cm ⁻¹)	<i>Intensidade</i> <i>QTO</i> (u. a.)	<i>Frequência</i> <i>QLO</i> (cm ⁻¹)	<i>Intensidade</i> <i>QLO</i> (u. a.)
100	553,57	2,98	728,68	2,14
600	556,79	9,29	729,96	7,87
800	548,59	4,90	721,89	12,33
1000	542,47	3,66	724,32	6,07

Também podemos observar a evolução dos modos de superfície com o aumento da temperatura com as deconvoluções dos espectros Raman do conjunto 1. Os modos de superfície apresentam um aumento de intensidade com o aumento da temperatura, indicando que mesmo que ocorra a melhora da estrutura cristalina com o aumento da temperatura, os filmes ainda apresentam uma grande quantidade de regiões de contorno, uma vez que os modos de superfície são oriundos da grande quantidade de área em relação ao volume.

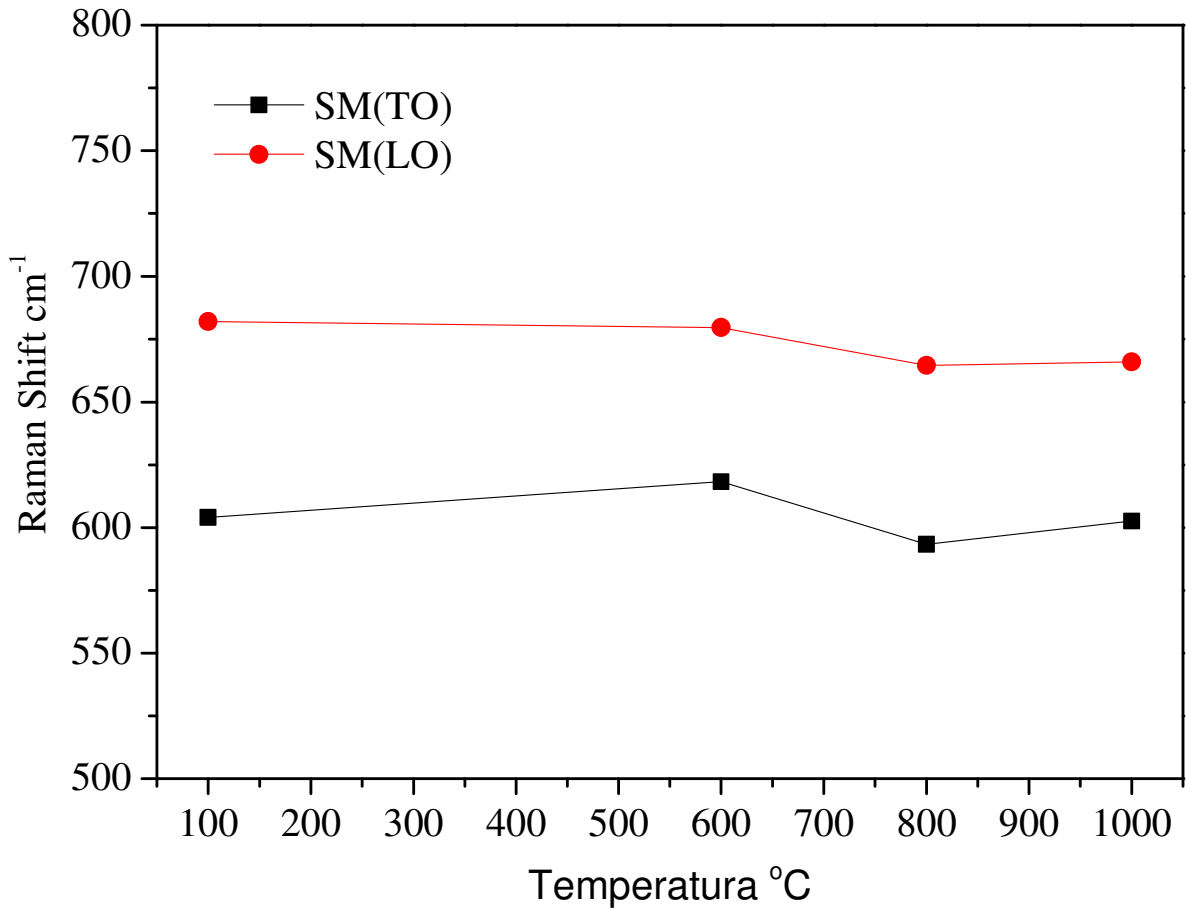


Figura 5-6: Frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Figura 5-6 mostra a evolução da frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) com o aumento da temperatura do substrato na deposição dos filmes. Para estes modos é observado um pequeno “*shift*” para frequências menores com o aumento da temperatura.

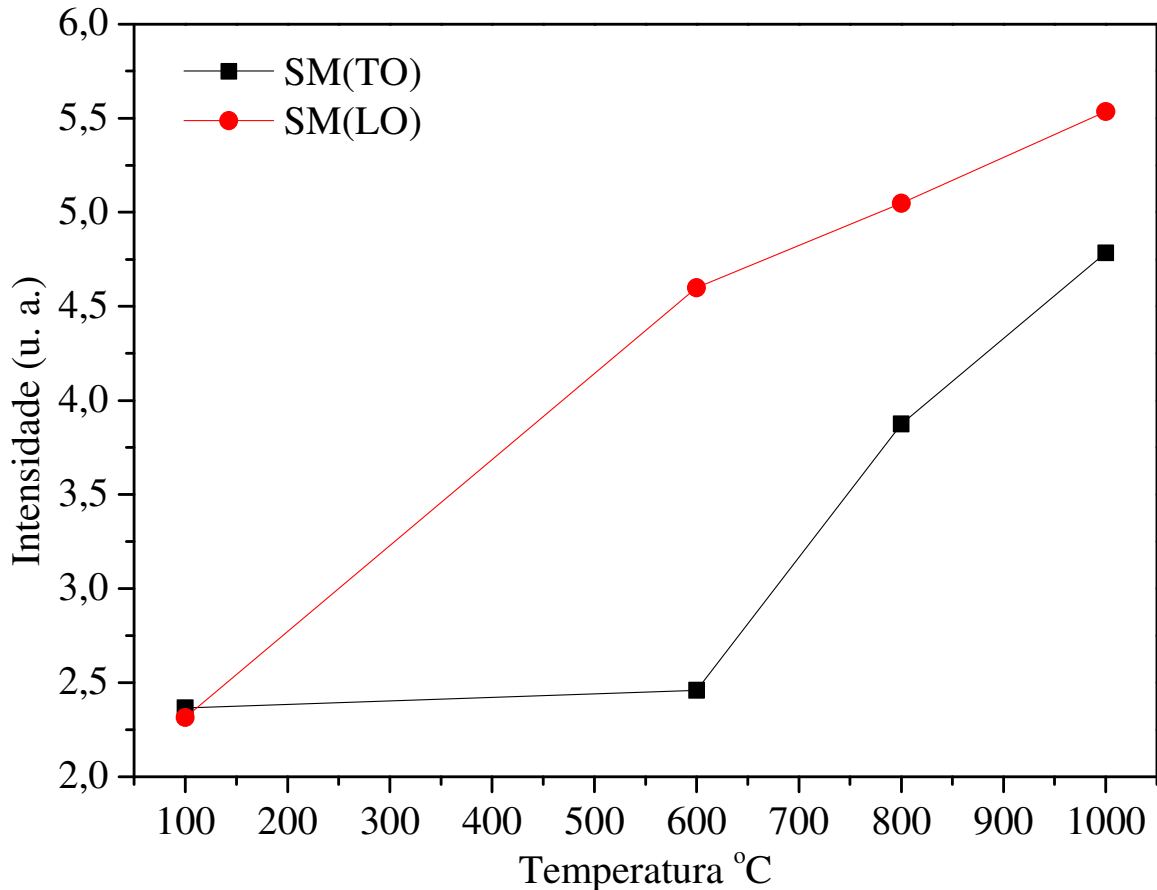


Figura 5-7: Intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Figura 5-7 mostra a evolução da intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) com o aumento da temperatura, onde é observado que as intensidades de ambos os modos aumentam com o aumento da temperatura. Ainda, pode-se notar que o modo SM(LO) tem uma maior intensidade.

A Tabela 5-2 apresenta de forma resumida os dados de frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO). Os dados foram obtidos nas deconvoluções dos espectros Raman para os filmes do conjunto 1.

Tabela 5-2: Frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 1.

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Frequência</i> <i>SM(TO)</i> (cm^{-1})	<i>Intensidade</i> <i>SM(TO)</i> (u. a.)	<i>Frequência</i> <i>SM(LO)</i> (cm^{-1})	<i>Intensidade</i> <i>SM(LO)</i> (u. a.)
100	604,02	2,36	682,02	2,31
600	618,30	2,46	679,67	4,59
800	593,35	3,87	664,62	5,04
1000	602,59	4,78	665,95	5,53

5.1.3. Propriedades vibracionais dos filmes de GaN do Conjunto 1

A espectroscopia Raman para os filmes do conjunto 1 apresentou modos vibracionais referente ao GaN com estrutura hexagonal. Porém esses espectros apresentaram algumas particularidades devido ao fato dos filmes serem policristalinos com tamanho médio de cristalito de 7 a 16 nm.

A principal diferença encontrada para esse conjunto de filmes em relação ao filme crescido por MBE que apresenta uma melhor qualidade cristalina, é a presença do modo de superfície que está associado à grande quantidade de área de superfície associada ao contorno de grão. Ainda, pode-se notar pelos espectros Raman que os filmes de GaN crescido por “*Sputtering*” apresentam a perda da ordem de longo alcance, visto que esses filmes não apresentam o modo $E_2\text{High}$, e ainda, apresentam perturbações de curto alcance na rede cristalina, uma vez que os modos A_1 e E_1 (TO) se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido a presença de perturbações de curto alcance.

A atribuição dos modos vibracionais por deconvoluções dos espectros nos permitiu avaliar a evolução desses modos com aumento da temperatura do substrato na deposição. Neste contexto, foi observado que com o aumento da temperatura até 800 °C, os modos A_1 e E_1 (TO) que se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido à presença de perturbações de curto alcance, diminui de intensidade, enquanto o modo de caráter dominante LO aumenta de intensidade. Este fato possibilitou identificar a temperatura de 800 °C como a que apresenta uma melhor qualidade cristalina.

A observação das frequências dos modos vibracionais com o aumento da temperatura permite avaliar tensões na estrutura cristalina desses filmes, visto que essa tensão faz com que a frequência dos modos apresente um “*shift*” em relação a sua posição original [46]. Neste contexto, notamos que com o aumento da temperatura os modos vibracionais apresentam um “*shift*” para frequências menores, e como as intensidades dos modos de superfície apresentam um aumento, o “*shift*” dos modos vibracionais podem ser associados da tensão superficial que está relacionada a grande quantidade de área em relação ao volume total do filme.

5.1.4. Espectros Raman dos filmes de GaN sem Ar no processo “Sputtering” - conjunto 2

Nesta seção são apresentadas as medidas de espectroscopia Raman obtidas na configuração “backscattering” a 300 K para o conjunto 2.

A presença de Argônio (Ar) no processo “Sputtering” aumenta a eficiência na ejeção de átomos do alvo de Gálio, uma vez que o Ar possui massa maior que o Nitrogênio, o que proporciona uma maior taxa de crescimento. Neste contexto, esta seção apresenta os dados de espectroscopia Raman dos filmes de GaN sem Ar no processo “Sputtering” para avaliar o efeito do Ar sobre as propriedades estruturais desses filmes.

Diferente da amostra crescida por MBE onde o espectro apresentou apenas dois picos bem definidos referentes aos modos vibracionais $E_2\text{High}$ em aproximadamente 573 cm^{-1} e $A_1(\text{LO})$ em aproximadamente 741 cm^{-1} , as amostras do conjunto 2 apresentaram em seus espectros Raman dois picos largos localizados em aproximadamente 542 e 722 cm^{-1} , atribuídos aos modos TO e LO, além de apresentar entre esses picos dois modos vibracionais atribuídos como modos de superfície (SM). A seção 5.1.5 aborda com maiores detalhes a atribuição dos modos vibracionais encontrado para esse conjunto de amostra pela deconvolução dos espectros Raman.

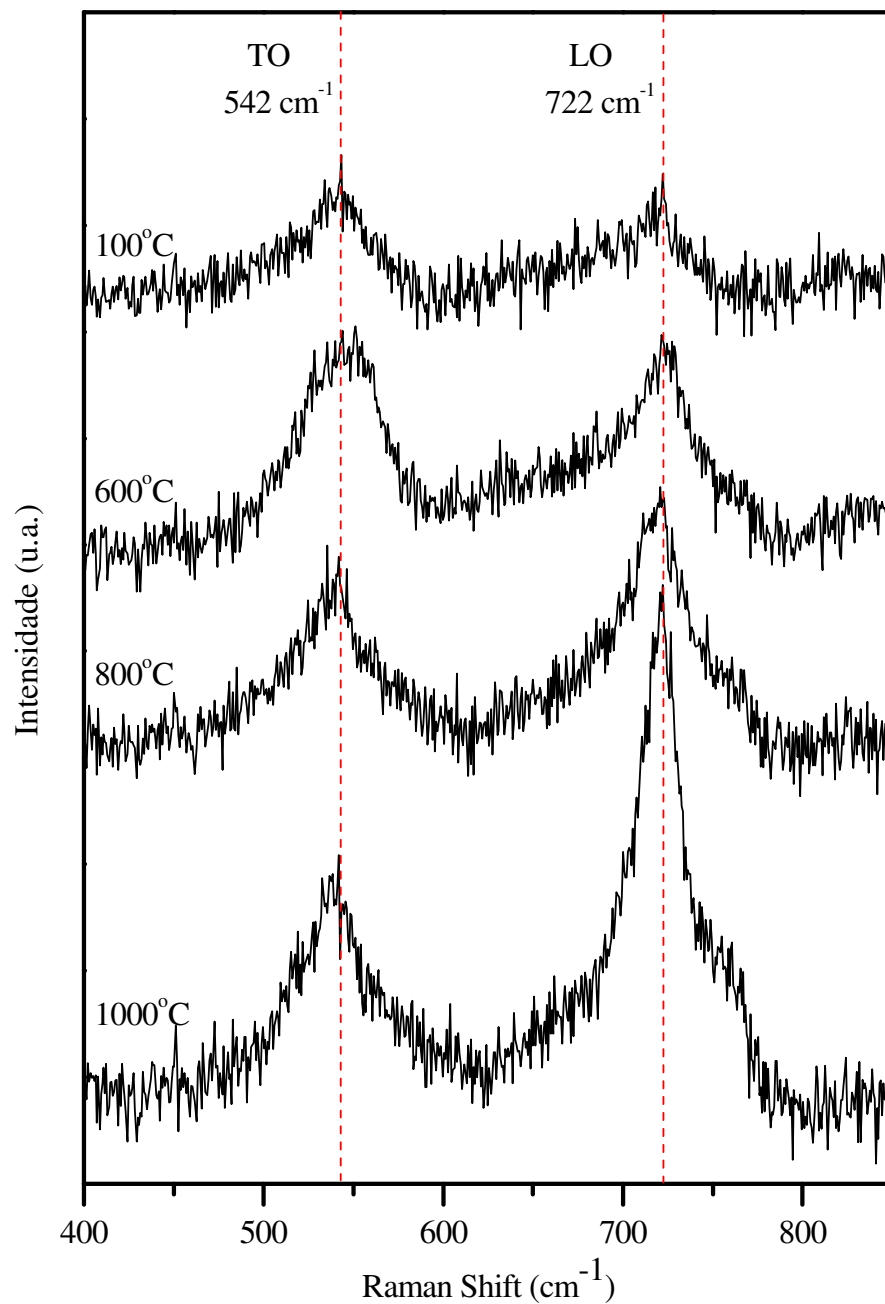


Figura 5-8: Comparação dos espectros Raman dos filmes de GaN crescidos sem Ar no processo “*Sputtering*” para temperaturas de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Figura 5-8 apresenta os espectros Raman das amostras de GaN sem Ar no processo “*Sputtering*” para temperaturas entre 100 e 1000° C. A comparação dos espectros permite visualizar a evolução dos modos vibracionais com o aumento da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN. Neste contexto, podemos comparar as intensidades relativas entre os modos TO e LO, ficando evidente que com o aumento da temperatura, o modo TO diminui de intensidade, enquanto o modo LO aumenta de intensidade. Portanto, notamos que para a temperatura de 1000 °C é obtida uma melhor qualidade cristalina, uma vez que o modo

TO só é observado na configuração “*backscattering*” devido a perturbações de curto alcance, se apresenta com menor intensidade em relação ao modo LO.

5.1.5. Deconvoluções dos espectros Raman dos filmes de GaN do conjunto 2

Para a atribuição dos modos vibracionais dos espectros Raman dos filmes do conjunto 2, foram realizadas as deconvoluções dos espectros com o auxílio do software Origin 6.0, utilizando a ferramenta de análise Lorentziana [32]. O procedimento das deconvoluções foi o mesmo utilizado para os espectros do conjunto 1, descrito na seção 5.1.2.

As deconvoluções dos modos vibracionais foram realizadas na seguinte ordem: Primeiro foi analisada a região do modo Quasi-TO (QTO) que tem sua frequência bem definida, e é formada pela mistura dos modos A_1 e E_1 (TO) com uma posição intermediária a esses dois modos [31, 32, 33]. Para esta primeira análise foi fixada a frequência do modo QTO para então aplicar função da análise Lorentziana para o tratamento matemático, que resultou nos picos deconvoluídos, onde foram obtidas as frequências, largura a meia altura e intensidade dos modos A_1 e E_1 (TO). Posteriormente, o mesmo procedimento foi aplicado ao modo Quasi-LO (QLO), onde foram definidas as frequências, largura a meia altura e intensidade dos modos A_1 e E_1 (LO). Com os parâmetros dos modos TO e LO definidos, foi realizada uma terceira análise, onde foi investigado o espectro inteiro para determinar os parâmetros dos modos de superfície que se apresentam como uma banda localizada entre os modos QTO e QLO, conforme mostrado por CHING-LIEN (2007) [37]. Para esta análise, foram fixados todos os parâmetros obtidos anteriormente para então aplicar função da análise Lorentziana para o tratamento matemático, que resultou nos picos deconvoluídos.

Podemos observar que os espectros Raman para esse conjunto de filmes são formados pelos modos TO, de superfície e LO. Com as deconvoluções desse conjunto de filmes foram atribuídos os modos A_1 (TO), QTO e E_1 (TO) para o modo de caráter dominante TO. O mesmo foi realizado para o modo de caráter dominante LO que é formado pelos modos A_1 (LO), QLO e E_1 (LO), também atribuídos aos espectros os modos de superfície, formado pelos modos SM(TO) e SM(LO), como visto nas Figura 5-9.

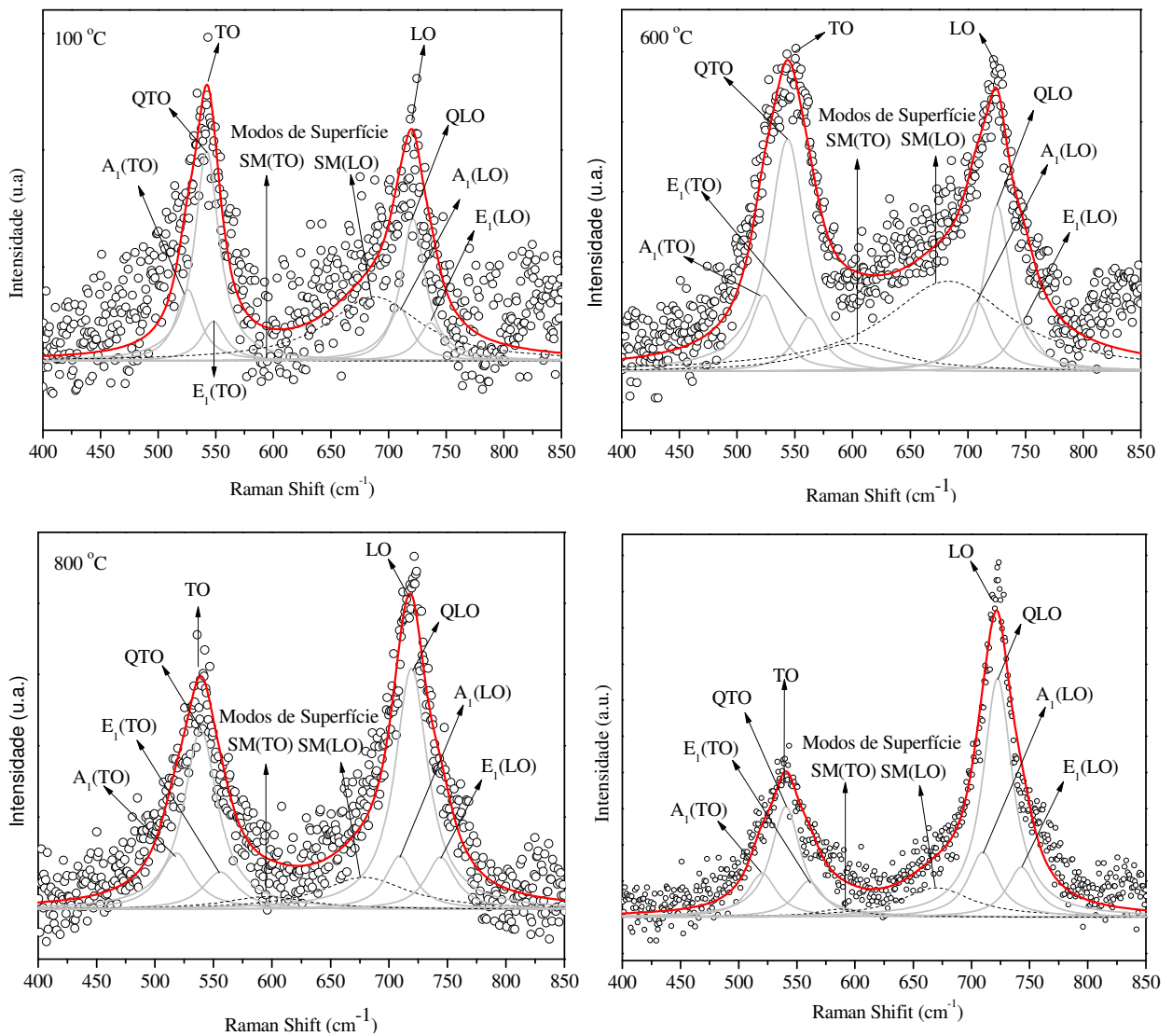


Figura 5-9: Deconvolução do espectro Raman para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “*Sputtering*” e com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C. Linhas cinza, modos $A_1(LO)$, QLO , $E_1(LO)$, $A_1(TO)$, QTO e $E_1(TO)$. Linhas tracejadas, modos de superfície $SM(TO)$ e $SM(LO)$. Linha vermelha, soma dos modos deconvoluídos.

A Figura 5-9 apresenta o espectro Raman do filme de GaN crescido com temperatura de substrato de 100 °C (círculos), os picos deconvoluídos para cada modo vibracional (linhas cinza e tracejadas), e a soma dos modos deconvoluídos (linha vermelha). Podemos observar que o espectro Raman para esse filme é formado pelos modos TO, de superfície e LO. Com a deconvolução podemos atribuir os modos que formam o modo de caráter dominante TO. Para esse filme foram atribuídos os modos $A_1(TO)$, QTO e $E_1(TO)$. O mesmo foi realizado para o modo de superfície, formado pelos modos $SM(TO)$ e $SM(LO)$, e para o modo de caráter dominante LO que é formado pelos modos $A_1(LO)$, QLO e $E_1(LO)$, como visto na Figura 5-9.

A análise das deconvoluções para esse conjunto de filmes nos permite ver individualmente a evolução dos modos vibracionais com o aumento da temperatura do substrato na deposição desses filmes.

A Figura 5-10 mostra a evolução da frequência dos modos QTO e QLO com o aumento da temperatura. Para estes modos é observado um pequeno “*shift*” para frequências menores com o aumento da temperatura. O “*shift*” nos espectros Raman geralmente é proveniente de tensão na rede cristalina [46]. Como para esse conjunto de filmes apresentaram um “*shift*” para frequências menores, podemos entender que esse fato seja proveniente da diminuição da tensão na estrutura cristalina, conforme sugerido por Alves (2004) [46].

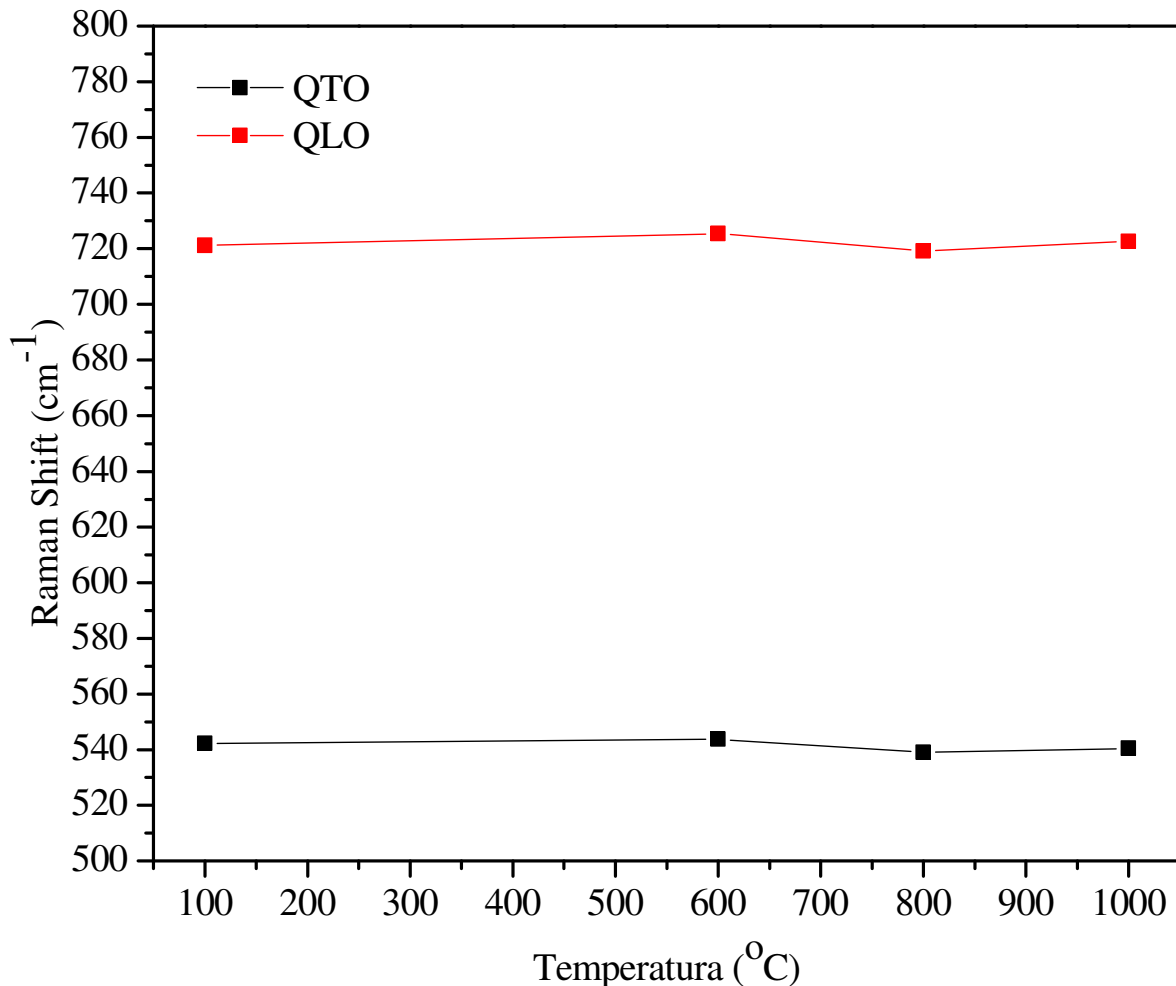


Figura 5-10: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

Além do “*shift*” na frequência com o aumento da temperatura, as deconvoluções dos espectros Raman nos permite fazer uma avaliação das intensidades desses modos. A Figura

5-11 mostra a evolução da intensidade dos modos QTO e QLO, onde é observado que a intensidade para o modo QTO é maior para a temperatura de 600 °C. Já para o modo QLO a intensidade aumenta até a temperatura de 1000 °C. Como discutido na seção 5.1.1, os dados da intensidade dos modos com caráter TO e LO indicam que o filme crescido com temperatura de substrato de 1000 °C apresenta uma melhor qualidade cristalina.

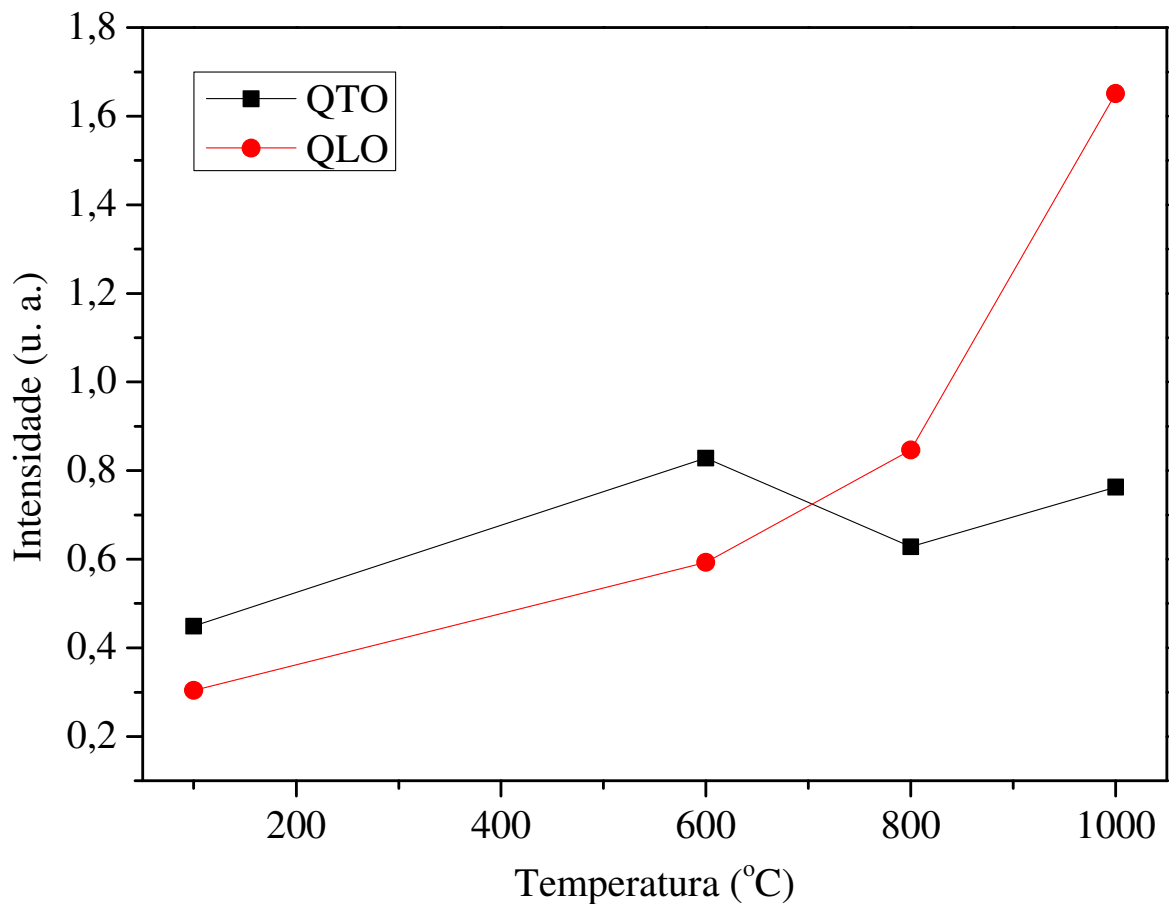


Figura 5-11: Intensidade dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Tabela 5-3 apresenta de forma resumida os dados de frequência e intensidade dos modos QTO e QLO. Os dados foram obtidos nas deconvoluções dos espectros Raman para os filmes do conjunto 2.

Tabela 5-3: Frequência e intensidade dos modos QTO e QLO obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 2.

<i>Temperatura</i>	<i>Frequência</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Frequência</i>	<i>Intensidade</i>
(°C)	QTO (cm ⁻¹)	QTO (u. a.)	QLO (cm ⁻¹)	QLO (u. a.)
100	542,22	0,4491	721,21	0,3042
600	543,67	0,8286	725,43	0,5932
800	539,07	0,6282	719,23	0,8468
1000	540,49	0,7628	722,63	1,6508

Outra informação importante que podemos observar através das deconvoluções dos espectros Raman do conjunto 1 é a evolução dos modos de superfície com o aumento da temperatura. Os modos de superfície apresentam um pequeno desvio para frequências menores com o aumento da temperatura.

A Figura 5-12 mostra a evolução da frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) com o aumento da temperatura do substrato na deposição dos filmes. Para estes modos é observado um pequeno “*shift*” para frequências menores com o aumento da temperatura.

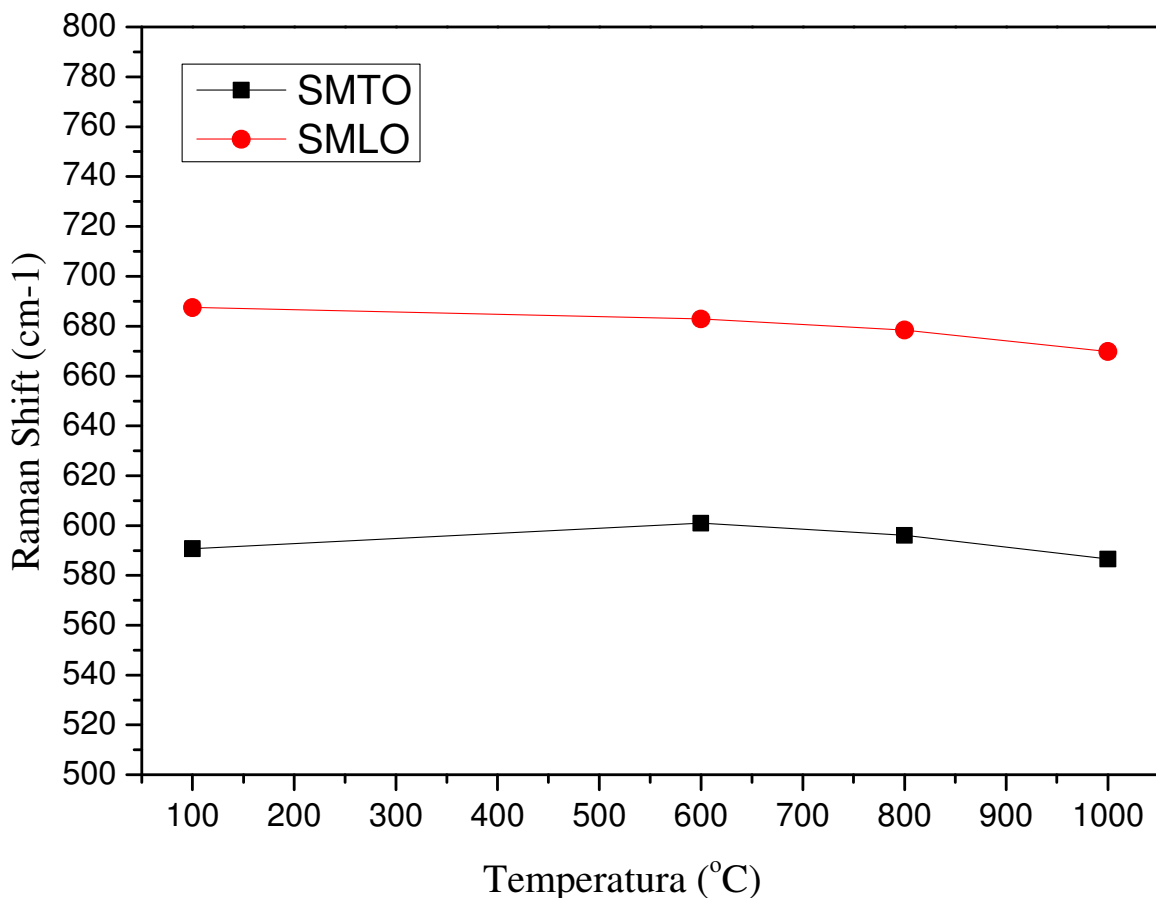


Figura 5-12: Frequência dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Figura 5-13 mostra a evolução da intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) com o aumento da temperatura, onde é observado que as intensidades de ambos os modos aumentam com o aumento da temperatura. Ainda, pode-se notar que o modo SM(LO) tem uma maior intensidade, enquanto o modo SM(LO) tem intensidade próximo de zero.

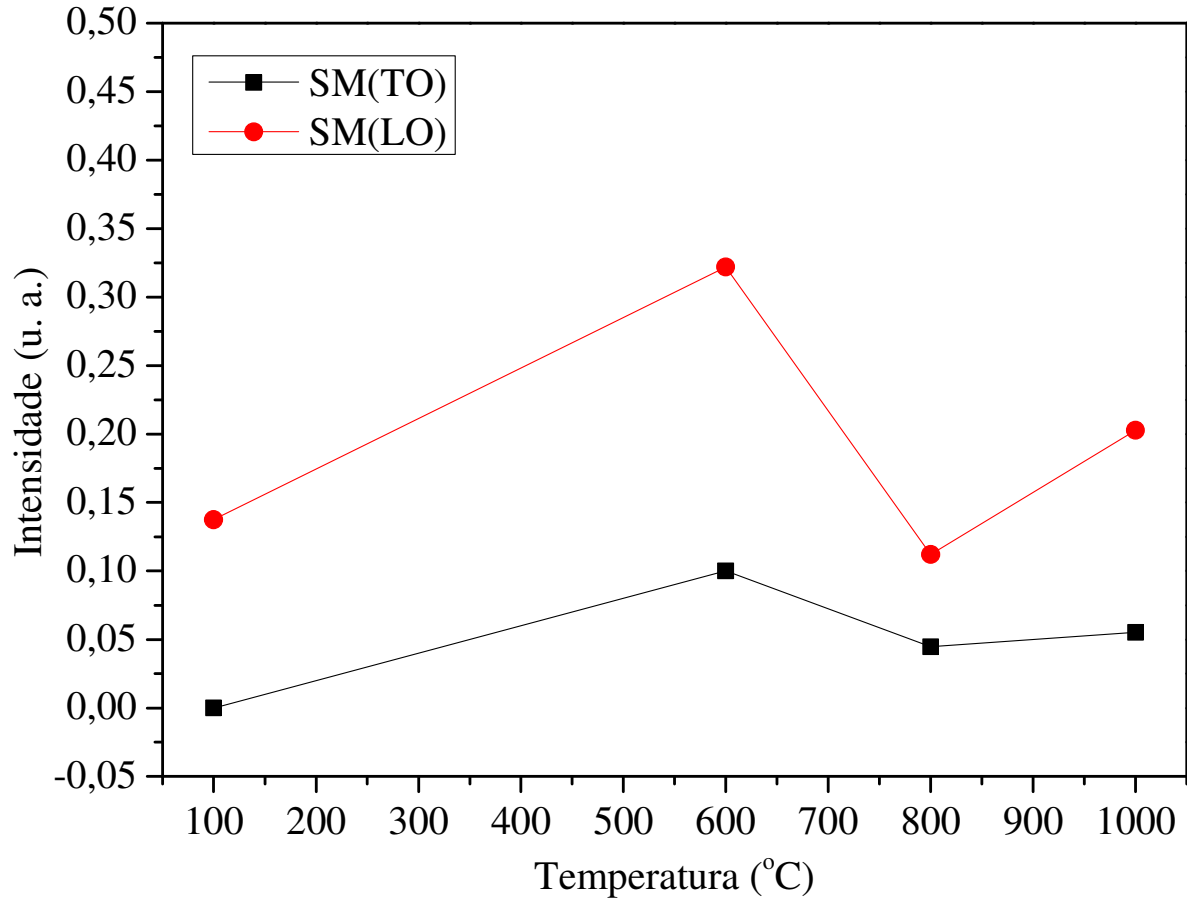


Figura 5-13: Intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) para os filmes de GaN crescido sem Ar no processo “Sputtering” e temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C.

A Tabela 5-4 apresenta de forma resumida os dados de frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO). Os dados foram obtidos nas deconvoluções dos espectros Raman para os filmes do conjunto 2.

Tabela 5-4: Frequência e intensidade dos modos SM(TO) e SM(LO) obtidas nas deconvoluções dos espectros Raman dos filmes do conjunto 2.

<i>Temperatura</i>	<i>Frequência</i>	<i>Intensidade</i>	<i>Frequência</i>	<i>Intensidade</i>
(°C)	SM(TO) (cm ⁻¹)	SM(TO) (u. a.)	SM(LO) (cm ⁻¹)	SM(LO) (u. a.)
100	590,73	0,001	687,47	0,137
600	600,89	0,100	682,90	0,322
800	596,04	0,044	678,45	0,112
1000	586,57	0,055	669,79	0,202

5.1.6. Propriedades vibracionais dos filmes de GaN do Conjunto 2

A espectroscopia Raman para os filmes do conjunto 2 apresentou modos vibracionais referente ao GaN com estrutura hexagonal. Porém esses espectros apresentaram algumas particularidades devido ao fato dos filmes serem policristalinos.

Assim como no conjunto 1, a principal diferença encontrada para o presente conjunto de filmes em relação ao filme crescido por MBE, que apresenta boa qualidade cristalina, é a presença do modo de superfície que é associado à grande quantidade de área de superfície em relação ao volume total do filme. Ainda pode-se notar pelos espectros Raman que os filmes de GaN crescido por “*Sputtering*” apresentam a perda da ordem de longo alcance, visto que nesses filmes não é observado o modo E₂High. Ainda, também é notada a presença de perturbações de curto alcance na rede cristalina, uma vez que são encontrados os modos A₁ e E₁ (TO) que só se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido à presença de perturbações de curto alcance.

A atribuição dos modos vibracionais por deconvoluções dos espectros nos permitiu avaliar a evolução desses modos com aumento da temperatura do substrato na deposição. Neste contexto, foi observado que com o aumento da temperatura até 1000 °C, os modos A₁ e E₁ (TO) que se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido à presença de perturbações de curto alcance, apresentaram uma intensidade menor em relação ao espectro de 800 °C, enquanto o modo de caráter dominante LO apresentou um aumento na intensidade. Este fato possibilitou identificar a temperatura de 1000 °C como aquela em que os modos vibracionais se encontram mais próximos ao desejado para filmes de GaN, sugerindo uma melhor qualidade cristalina para esse filme.

O efeito discutido anteriormente para os modos $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ e LO não levou em consideração o filme crescido com temperatura de substrato de 100 °C onde todos os modos aumentam de intensidade quando a temperatura passa de 100 para 600 °C, o que indica que esse filme não apresenta uma boa qualidade cristalina. Esse fato pode estar relacionado à presença de regiões de contorno com GaN amorfo e com a presença de contaminante como Hidrogênio e Oxigênio.

A comparação das frequências dos modos com o aumento da temperatura, permite avaliar tensões na estrutura cristalina desses filmes, visto que essa tensão faz com que a frequência dos modos apresente um “*shift*” em relação a sua posição original [46]. Neste contexto, notamos que com o aumento da temperatura os modos apresentaram um “*shift*” pequeno para frequências menores. E como as intensidades dos modos de superfície também apresentam um aumento pequeno com o aumento da temperatura, podemos associar o “*shift*” dos modos vibracionais com a tensão superficial.

5.2. Efeito da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN

Nesta seção são apresentadas as discussões acerca da influência da temperatura do substrato no crescimento dos filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ depositados por RF Magnetron Sputtering Reativo.

A investigação da influência da temperatura de substrato no crescimento dos filmes possibilita o entendimento da incorporação de contaminantes no crescimento dos filmes. Neste contexto, os dados de espectroscopia no infravermelho revelam que para as temperaturas de até 600 °C é encontrada a presença de Hidrogênio e Oxigênio como contaminantes.

Uma explicação para a incorporação de contaminantes está relacionada a baixa energia térmica fornecida para que o material se reorganize estruturalmente. A reorganização estrutural favorece uma melhor qualidade cristalina, uma vez que os átomos tendem a ir para posições de menor energia, favorecendo a formação da estrutura cristalina mais estável, e dificultando a incorporação de contaminantes. No entanto, para que ocorra a reorganização estrutural durante o crescimento dos filmes é necessário que haja energia térmica suficiente. Esse fato é observado nos espectros Raman obtidos para os filmes crescidos com temperatura

de substrato de 800 e 1000 °C, os quais apresentam uma melhor estrutura cristalina em relação aos filmes crescidos com temperatura de substrato inferiores.

Outro fato importante relacionado à temperatura de crescimento desses filmes é a largura a meia altura (FWHM) dos picos de difração de raio-X. Os dados de FWHM corroboram a explicação de que a energia térmica proporciona a reorganização estrutural do material. Isso fica evidente quando notamos que para as temperaturas maiores a FWHM é menor, indicando uma melhor estrutura cristalina e com menos tensões.

5.2.1. Efeito do Argônio no processo “Sputtering”

Nesta seção é discutido a influência da presença de Argônio Ar no processo “*Sputtering*”, durante o crescimento dos filmes de GaN do conjunto 1 e 2.

A presença de Argônio (Ar) no processo “*Sputtering*” aumenta a eficiência na ejeção de átomos do alvo de Gálio, visto que o Ar possui uma massa maior que o Nitrogênio, propiciando assim uma maior taxa de crescimento dos filmes, como discutido na seção 3.1. Neste contexto, esta seção apresenta a influência do Ar presente no processo “*Sputtering*” sobre a estrutura cristalina dos filmes de GaN, uma vez que a taxa de crescimento dos filmes, assim como a temperatura do substrato pode influenciar a estrutura do material obtido.

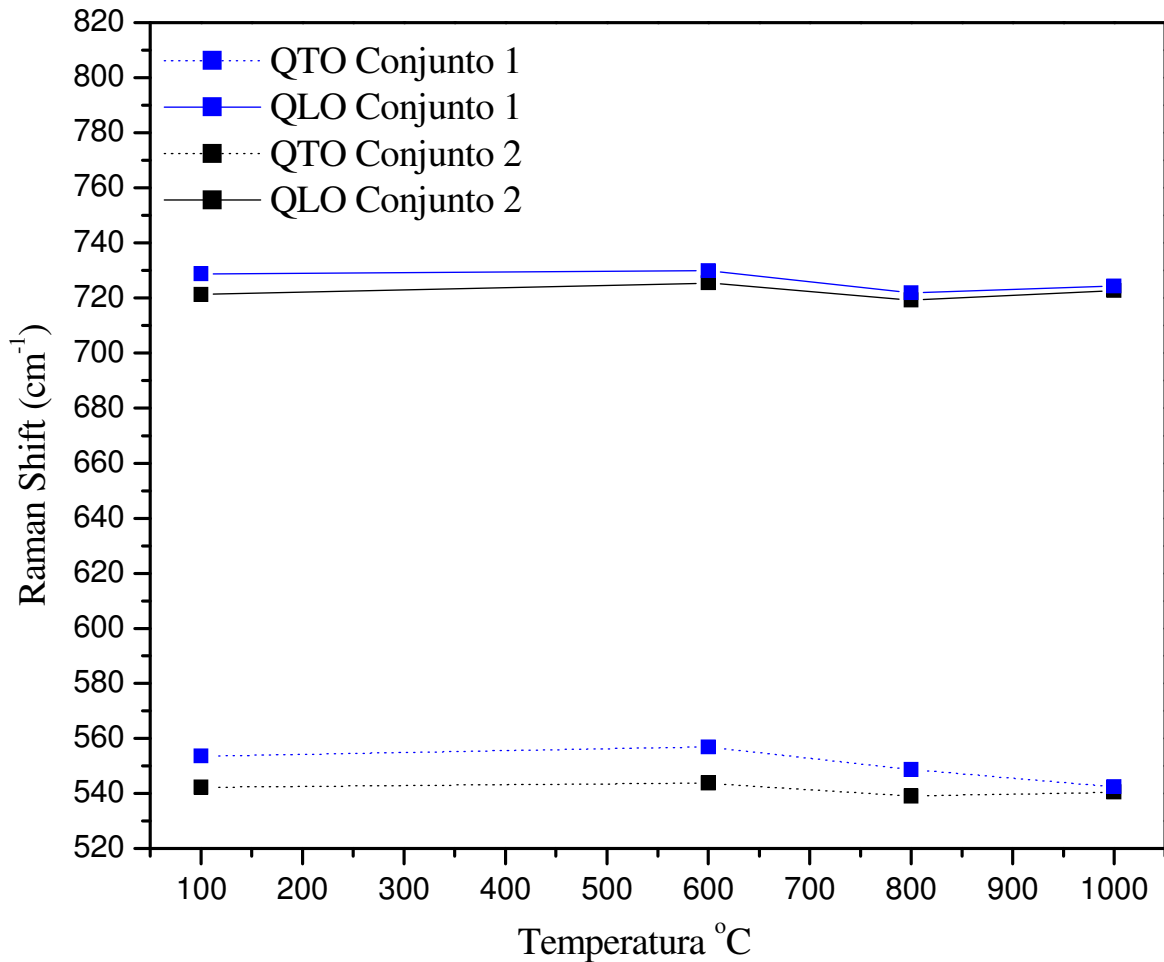


Figura 5-14: Frequência dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN do conjunto 1 e 2 com temperaturas de substrato entre 100 e 1000 °C.

Podemos observar na Figura 5-14, que o conjunto 2 em que os filmes foram crescidos sem a presença de Ar no processo “*Sputtering*”, os modos QTO e QLO apresentam um “*shift*” para frequências menores em relação ao conjunto 1. Esse fato pode ser consequência da menor taxa de crescimento para os filmes desse conjunto, que propicia para os átomos formadores do filme a difusão para sítios de menor energia mesmo em temperaturas mais baixas. Essa difusão para sítios de menor energia resulta no crescimento de filmes com menos tensão [25]. Porém, em temperatura mais altas, o “*shift*” entre as frequências dos conjuntos 1 e 2 não é tão evidente, indicando que os filmes de ambos os conjuntos cresceram com energia térmica suficiente para que seus átomos se difundissem para sítios de menor energia, uma vez que para altas temperaturas são encontradas as menores frequências.

Para uma melhor visualização do efeito da temperatura e da presença de Ar no processo “*Sputtering*” na estrutura cristalina dos filmes de GaN, os dados de intensidade dos modos de caráter dominante TO e LO foram normalizados em relação ao maior valor obtido

em cada conjunto, visto que a intensidade do sinal Raman pode sofrer influência da espessura dos filmes.

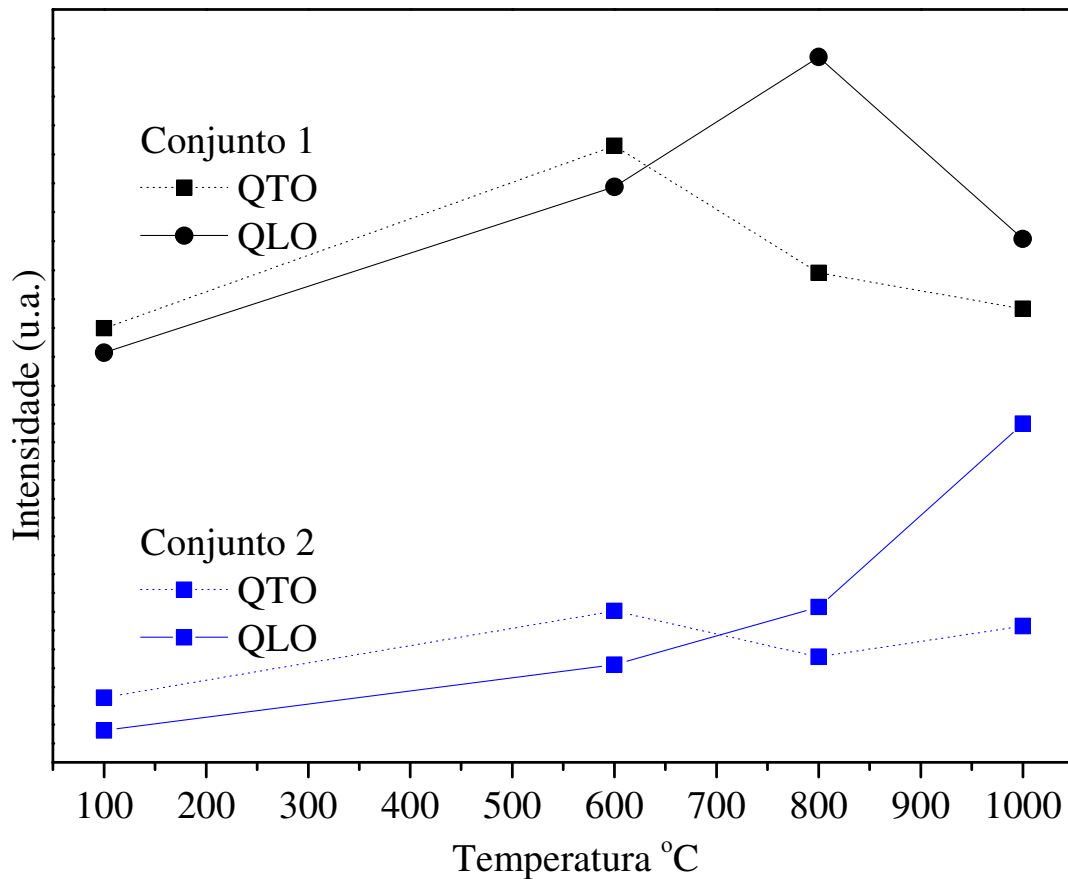


Figura 5-15: Evolução dos modos QTO e QLO para os filmes de GaN do conjunto 1 e 2 com o aumento da temperatura.

A Figura 5-15 apresenta uma comparação das intensidades normalizadas dos modos QTO e QLO com a variação da temperatura do substrato de 100 a 1000 °C para os filmes de GaN do conjunto 1 crescidos com Ar e do conjunto 2 crescidos sem Ar.

Analisando as intensidades dos modos QTO e QLO, podemos atribuir a temperatura de crescimento na qual o filme apresenta uma melhor estrutura cristalina e com menos defeitos. Essa atribuição leva em consideração o modo TO que só é permitido na configuração “backscattering” pela presença de defeitos de curto alcance, e o modo LO, que apresenta a contribuição do modo A_1 que é permitido nessa configuração. Assim, o modo LO apresenta uma maior intensidade em relação ao modo TO quando ocorre uma melhora na estrutura cristalina. Portanto, para o conjunto 1 foi atribuída a temperatura de 800 °C como a temperatura de crescimento em que foi obtido o filme com melhor qualidade cristalina, enquanto que para o conjunto 2 a temperatura foi 1000 °C.

Apesar da possibilidade de obter filmes de GaN com menos tensões em baixas temperaturas quando não se utiliza Ar no processo “*Sputtering*”, as análises de espectroscopia Raman revelaram que a utilização de Ar possibilita a obtenção desses filmes com melhor qualidade cristalina em temperatura mais baixa do que quando não utilizado o Ar no processo “*Sputtering*”. Esse fato pode ser observado na Figura 5-15, onde vemos que para o conjunto 1 com Ar no processo “*Sputtering*” o melhor filme foi obtido com temperatura de 800 °C, enquanto que para o conjunto 2 sem Ar, a melhor temperatura foi de 1000 °C.

5.3. Espectros Raman dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ – conjunto 3

Nesta seção são apresentadas as medidas de espectroscopia Raman obtidas na configuração “*backscattering*” a 300 K para o conjunto 3. Os dados aqui apresentados pertencem a um trabalho anterior para essa amostra [23].

Como os resultados de espectroscopia Raman desse conjunto já foram bem explorados na referência 23, não os discutiremos em maiores detalhes. Aqui será apresentado somente um resumo destes dados com o objetivo de corroborar os nossos resultados.

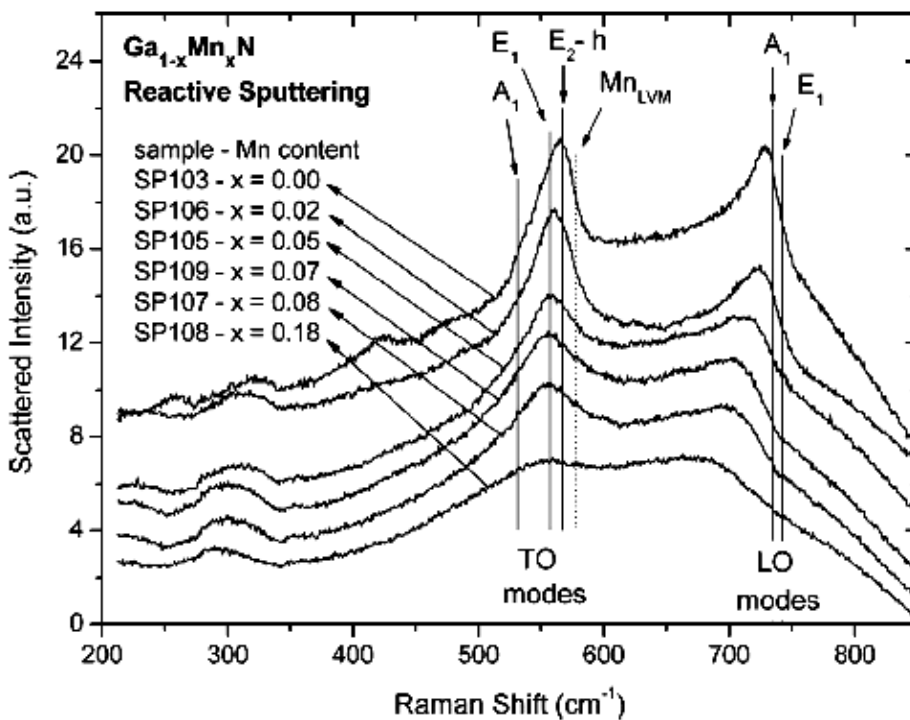


Figura 5-16: Espectros Raman para os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ do conjunto 3. Reproduzido de DIAS DA SILVA (2007) [23].

A Figura 5-16 apresenta os espectros Raman dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ do conjunto 3 para $x = 0,00$ até $x = 0,18$, onde podemos notar que com o aumento da concentração de Mn os modos de caráter dominante TO e LO sofrem um “*shift*” para menores frequências. Esse fato pode ser consequência de uma diminuição da tensão proveniente da adição do Mn [46]. Esse fato está relacionado a diferença de raio entre o Mn e o Ga. No entanto, essa redução na tensão pode ser devido à degradação da estrutura cristalina, como podemos notar na Figura 5-16, onde para a maior concentração de Mn os modos de caráter dominante TO e LO já não se apresentam muito bem definidos, indicando degradação na estrutura cristalina.

Os dados aqui apresentados são coerentes com os dados encontrados para o conjunto de filmes de GaN crescidos com Ar no processo “*Sputtering*”. Notamos que, apesar de indicado a posição de alguns modos vibracionais, a sua visualização não é evidente, como acontece para os modos $E_2\text{-h}$ e Mn_{LVM} .

Ainda que esperamos a presença de um modo vibracional (Mn_{LVM}) referente a incorporação de Mn, a sua visualização não é evidente, uma vez que esse modo venha a ficar sobreposto pelos modos vibracionais de caráter dominante TO e de superfície. Esse fato fica ainda mais evidente ao observarmos as posições de cada modo vibracional na deconvolução dos espectros Raman da seção 5.1.2.

Para uma melhor visualização do “*shift*” discutido anteriormente, a Tabela 5-5 apresenta os valores das frequências dos modos vibracionais com caráter dominante TO e LO para os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$.

Tabela 5-5: Frequências dos modos vibracionais de caráter dominante TO e LO dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ do conjunto 3.

x	<i>Raman TO</i> ω (cm^{-1})	<i>Raman LO</i> ω (cm^{-1})
0,00	565,9	728,0
0,02	560,4	723,9
0,05	558,1	715,0
0,08	556,3	698,1
0,18	556,5	674,6

5.3.1. Propriedades vibracionais dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ do Conjunto 3

A espectroscopia Raman para os filmes do conjunto 3 apresentou modos vibracionais referente ao GaN com estrutura hexagonal. Porém, esses espectros apresentaram algumas particularidades devido ao fato dos filmes serem policristalinos com tamanho médio de cristalito entre 20 e 33 nm.

Assim como nos conjuntos 1 e 2, são encontradas diferenças para esse conjunto de filmes em relação ao filme crescido por MBE que apresenta boa qualidade cristalina. Apesar de não relatado pelo autor [14], os espectros Raman apresentam o modo de superfície que está associado à grande quantidade de área de superfície em relação ao volume do filme. Ainda pode-se notar pelos espectros Raman que os filmes de $Ga_{1-x}Mn_xN$ crescido por “*Sputtering*” apresentam a perda da ordem de longo alcance, visto que nesses filmes não é observado o modo E_2 High. Os filmes também apresentam perturbações de curto alcance na rede cristalina, uma vez que são encontrados os modos A_1 e E_1 (TO) que se tornam permitidos na configuração “*backscattering*” para a estrutura hexagonal devido à presença de perturbações de curto alcance.

A comparação das frequências dos modos TO e LO com o aumento da concentração de Mn, permite avaliar tensões na estrutura cristalina, visto que essa tensão faz com que a frequência dos modos apresente um “*shift*” em relação a sua posição original [46]. Neste contexto, notamos que com o aumento da concentração de Mn os modos apresentam um “*shift*” para frequências menores. E como as intensidades dos modos de superfície não apresentam aumento com o aumento da concentração de Mn, podemos concluir que o “*shift*” dos modos vibracionais TO e LO está associado com a tensão provocada pela diferença de raio iônico entre o Mn e o Ga.

Ainda, é notado que para a maior concentração de Mn ($x=0,18$), a distinção entre os modos vibracionais é bastante difícil. Este fato pode estar relacionado à degradação da estrutura cristalina, como esperado em predições teóricas para altas concentrações de Mn no GaN [47].

5.4. Medidas de espectroscopia no Infravermelho

A aplicação da técnica de FTIR tem por objetivo elucidar o entendimento da incorporação de contaminantes no processo de síntese dos filmes de GaN. Neste contexto, a técnica se mostra eficaz por fornecer informações sobre as ligações realizadas pelos átomos de impurezas presentes nos filmes. As principais impurezas para o GaN apresentam bandas localizadas entre 3200 e 3500 cm^{-1} .

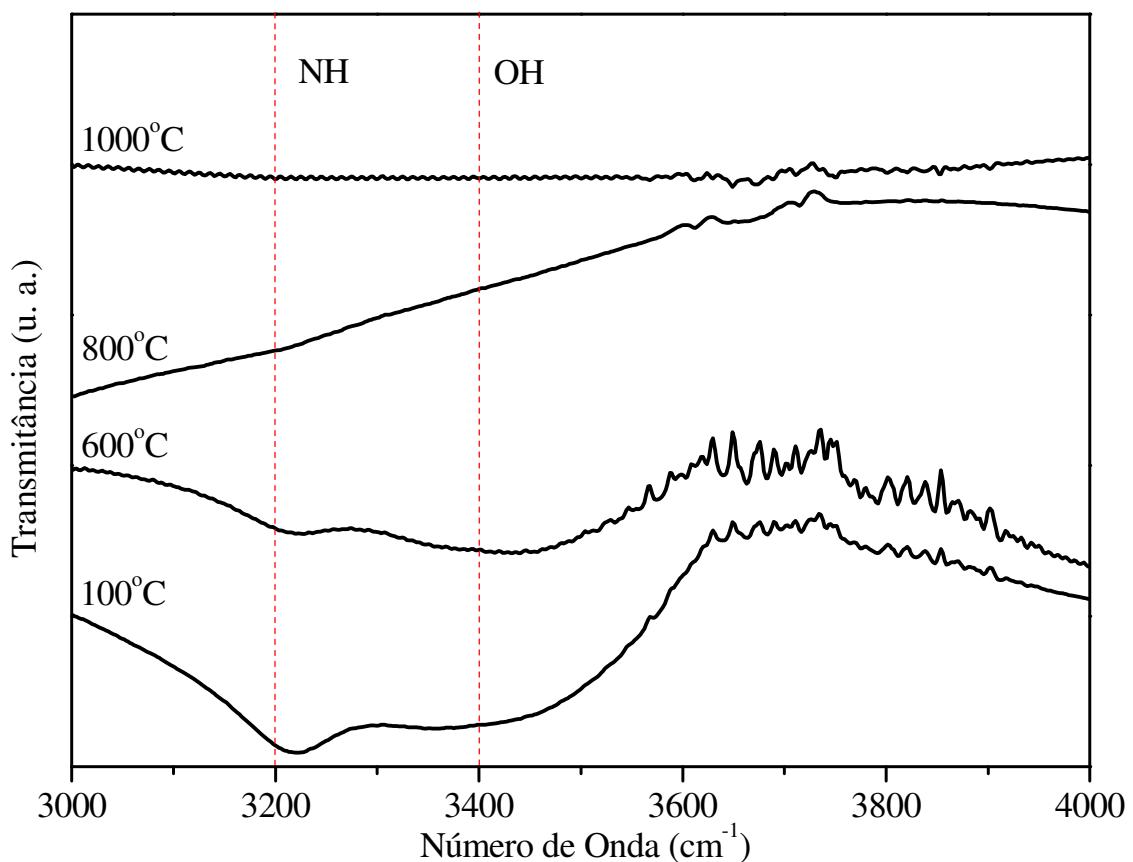


Figura 5-17: Espectros de FTIR para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C – conjunto 1.

A Figura 5-17 mostra as medidas de espectroscopia no infravermelho FTIR para os filmes do conjunto 1, que revela a presença de Hidrogênio e Oxigênio para os filmes de GaN crescidos com temperatura de substrato de 100 e 600 °C em bandas de absorção das ligações NH e OH em aproximadamente 3200 e 3400 cm^{-1} . Já para os filmes crescidos com temperatura de substrato de 800 e 1000 °C não é observada nenhuma banda referente às ligações NH e OH. Ainda, pode-se observar uma maior intensidade das bandas de absorção de NH e OH para o filme com temperatura de substrato de 100 °C .

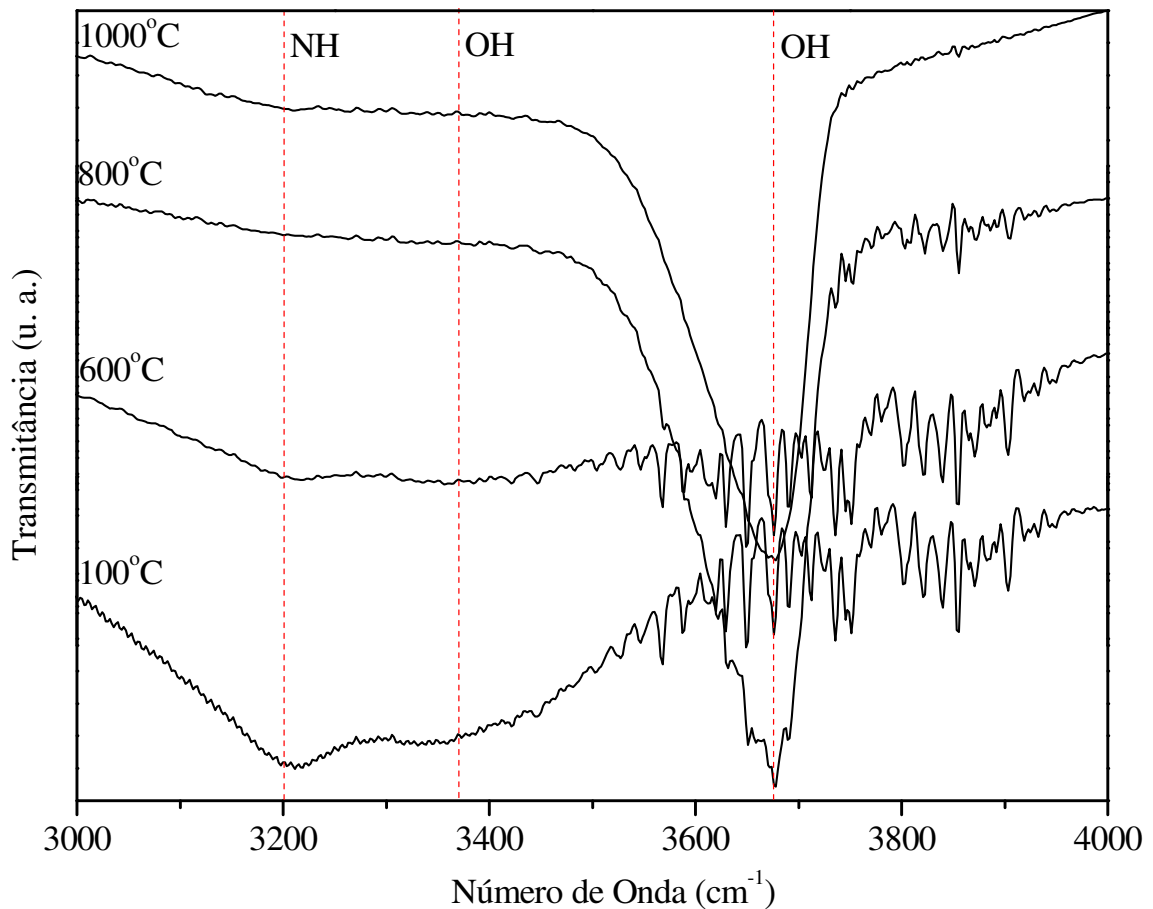


Figura 5-18: Espectros de FTIR para os filmes de GaN crescido com temperatura de substrato entre 100 e 1000 °C – conjunto 2.

A Figura 5-18 mostra as medidas de espectroscopia no infravermelho FTIR para os filmes do conjunto 2, as quais revelam a presença de Hidrogênio e Oxigênio para os filmes de GaN crescido com temperatura de substrato de 100 e 600 °C em bandas de absorção para as ligações NH e OH em aproximadamente 3200 e 3400 cm^{-1} . Ainda, pode-se observar uma maior intensidade das bandas de absorção de NH e OH para o filme com temperatura de substrato de 100 °C.

Os filmes crescidos com temperatura de substrato de 800 e 1000 °C não apresenta banda de absorção referente às ligações NH. Apesar desses filmes apresentarem uma banda de absorção de OH em 3675 cm^{-1} , não devemos atribuí-la a contaminação do GaN, visto que essa banda é referente a OH livre e pode ser proveniente da superfície do substrato de sílica na qual não foi depositado o filme, onde provavelmente se formou SiO-H.

5.5. Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência

A caracterização dos filmes por espectroscopia de fotoluminescência proporciona um entendimento da qualidade cristalina e da incorporação de íons de Mn pelo estudo das linhas de emissão óptica, uma vez que estas dependem tanto da estrutura de banda quanto dos níveis de energia dos defeitos.

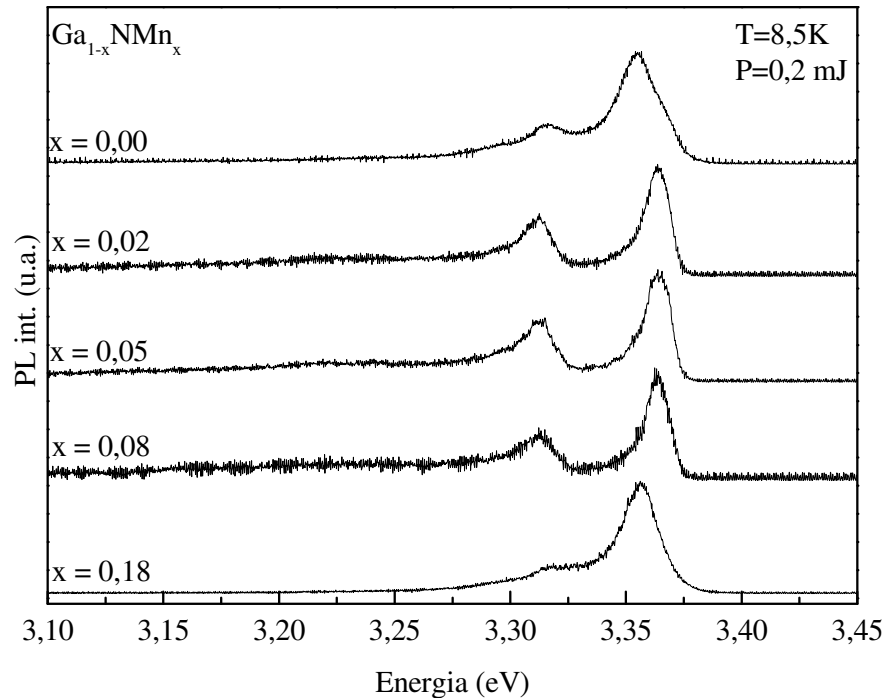


Figura 5-19: Espectros de fotoluminescência normalizados das amostras de Ga_{1-x}Mn_xN para $0 \leq x \leq 0,18$ e potência de excitação de 0,2 mJ.

A Figura 5-19 mostra os espectros de fotoluminescência normalizados para filmes de Ga_{1-x}Mn_xN obtidos a 8,5 K e potência de excitação de 0,2 mJ. As linhas de emissões foram atribuídas à incorporação de Mn em aproximadamente 3,31 eV, ao Hidrogênio incorporado no GaN em aproximadamente 3,35 eV e aos éxcitons ligado a falhas de empilhamento no GaN em aproximadamente 3,36 eV, conforme veremos a seguir.

De acordo com BRANDT (1994), a incorporação de Hidrogênio pode criar um nível doador no GaN com emissão de fotoluminescência em aproximadamente 3,35 eV [48]. Apesar da incorporação de Hidrogênio ocorrer preferencialmente na superfície do material onde forma ligações do tipo Ga-H ou N-H, não se sabe ao certo o mecanismo responsável pelo nível doador [49]. Associando esse fato às medidas de espectroscopia no infravermelho dos filmes crescidos com temperatura igual ou inferior a 600 °C que apresentarem ligações

referentes ao Hidrogênio, podemos atribuir a linha de emissão 3,35 eV à presença de Hidrogênio.

Ainda que alguns autores tenham atribuído às emissões em aproximadamente 3,31 e 3,37 eV à interface do GaN hexagonal e do GaN cúbico formado pela adição de Mn [50], não encontramos nenhuma evidência nas medidas de difração de raio-X indicando a presença da fase cúbica. E mesmo que não seja esperado éxciton ligado a falhas de empilhamento devido à grande quantidade de defeitos provenientes de impurezas e dos íons de Mn que atuam com centros de recombinação, é possível que a linha de emissão em aproximadamente 3,36 eV seja proveniente de éxciton ligado a falhas de empilhamento pelo fato do material ser policristalino contendo cristais sem a presença de íons de Mn e/ou contaminantes [2]. Devido ao fato do material apresentar um tamanho médio de cristalito em escala nanométrica e o “spot” do laser responsável pela excitação atuar em uma área de vários micrometros da amostra, é esperado que o espectro de fotoluminescência apresenta a contribuição tanto de cristais com e sem íons de Mn e/ou contaminantes. Para a atribuição da linha de emissão em 3,36 eV, também foram consideradas as medidas de espectroscopia Raman, que apresentaram dados referentes a tensões na estrutura cristalina, as quais estão relacionadas a formação de falhas no empilhamento dos planos.

Devido ao fato da linha de emissão 3,31 eV apresentar um aumento de intensidade em relação as demais linhas de emissão com o aumento da concentração de Mn, o que indica sua dependência com a concentração de Mn, como pode ser observado na Figura 5-19, essa linha foi atribuída à incorporação de Mn. Apesar de não ser esperado a presença da linha de emissão 3,31 eV no espectro do filme de $Ga_{1-x}Mn_xN$ com $x=0,00$, a sua presença está relacionada à contaminação da câmara de “Sputtering” por deposições anteriores.

Segundo RESHCHIKOV (2005), para o GaN crescido em condições rica em Nitrogênio (N), é favorecida a formação de vacância de Ga (V_{GA}) que aparece como um nível doador situado acerca de 0,25 eV acima da banda de valência [2]. Assim, ao consideramos que o GaN possui um “band gap” próximo de 3,5 eV [41], a linha de emissão em aproximadamente 3,24 eV pode ser atribuída à vacância de Gálio, uma vez que os filmes foram crescidos em condições rica em Nitrogênio.

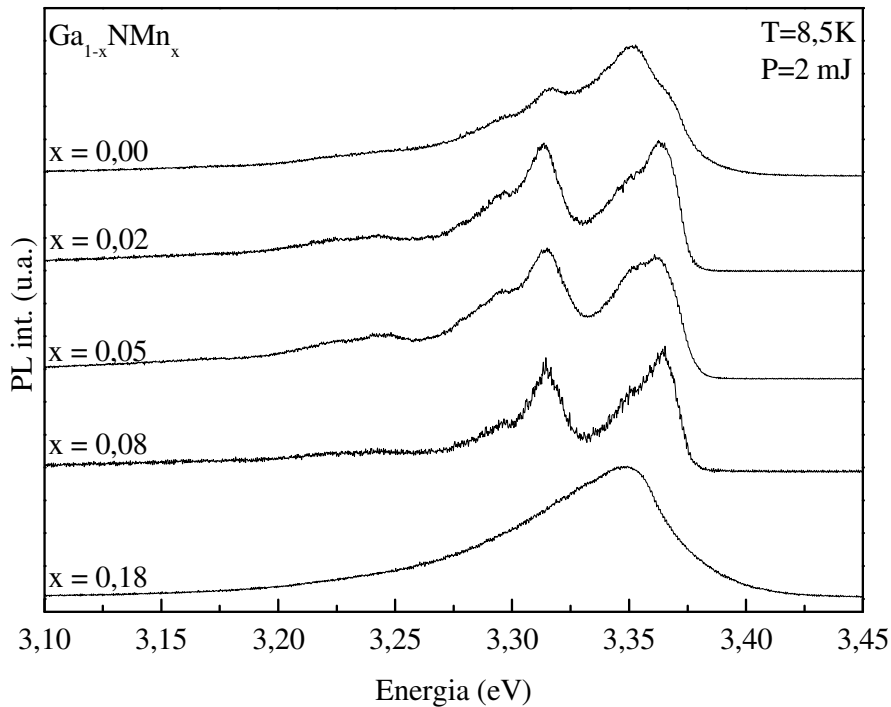


Figura 5-20: Espectros de fotoluminescência normalizados das amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ para $0 \leq x \leq 0,18$ e potência de excitação de 2 mJ.

A Figura 5-20 apresenta os espectros de fotoluminescência para os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ obtidos a 8,5 K e potência de excitação de 2mJ. As linhas de emissão presentes nos espectros são as mesmas vistas na Figura 5-19, porém com intensidade maior devido à potência de excitação também ser maior, e também é observado que para o filme crescido com $x = 0,18$ a emissão referente ao Mn é desfavorecida, sugerindo que possa ter ocorrido a degradação da estrutura cristalina pelo excesso de tensão referente a diferença do raio do Mn em relação ao Ga.

5.5.1. Deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com potência de excitação de 0,2 e 2 mJ.

As deconvoluções dos espectros possibilitaram uma interpretação mais detalhada das emissões e a comparação entre as intensidades de fotoluminescência das emissões. Essas deconvoluções foram realizadas com o auxílio do software Origin 6.0 utilizando a ferramenta de análise Gaussiana. No entanto, antes de aplicar a função da análise Gaussiana para o tratamento matemático é necessário definir a quantidade de curvas a serem deconvoluídas, e, esse processo de definição da quantidade de curvas necessita de uma análise minuciosa do

espectro. Para uma melhor visualização das intensidades relativas das emissões com o aumento da concentração de Mn todos os espectros deconvoluídos foram normalizados.

Os espectros apresentados nessa seção foram obtidos a temperatura de 8,5 K e potência de excitação de 0,2 e 2 mJ.

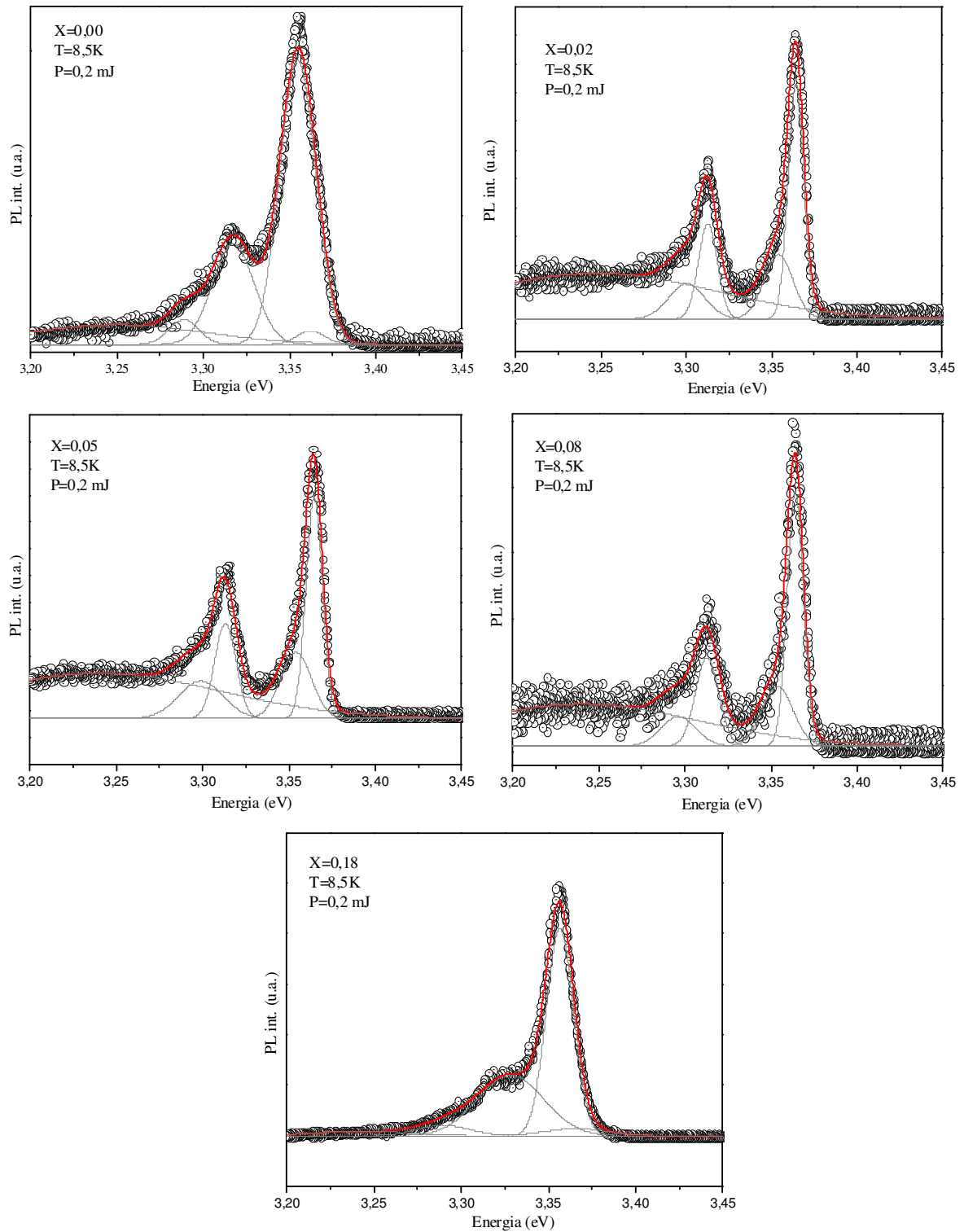


Figura 5-21: Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com potência de excitação de 0,2 mJ.

A Figura 5-21 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com potência de excitação de 0,2 mJ e concentração x de Mn entre 0,00 e 0,18. Espectro de fotoluminescência estão representados por círculos, as linhas de emissão deconvoluídas por linhas cinza e a soma das emissões deconvoluídas pela linha vermelha.

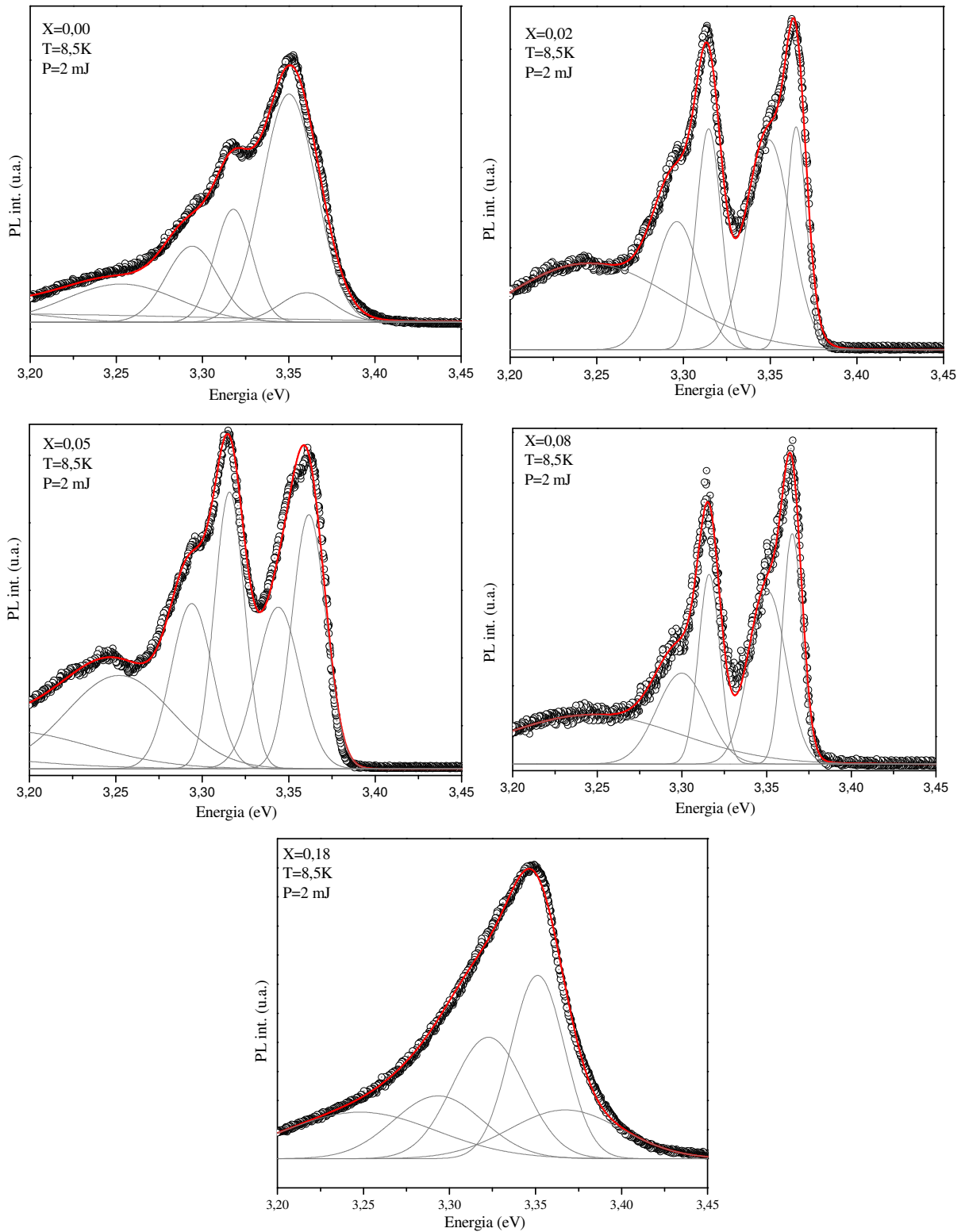


Figura 5-22: Deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ e potência de excitação de 2 mJ.

A Figura 5-22 apresenta o espectro de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com potência de excitação de 2 mJ e concentração x de Mn entre 0,00 e 0,18. Espectro de fotoluminescência estão representados por círculos, as linhas de emissão deconvoluídas por linhas cinza e a soma das emissões deconvoluídas pela linha vermelha.

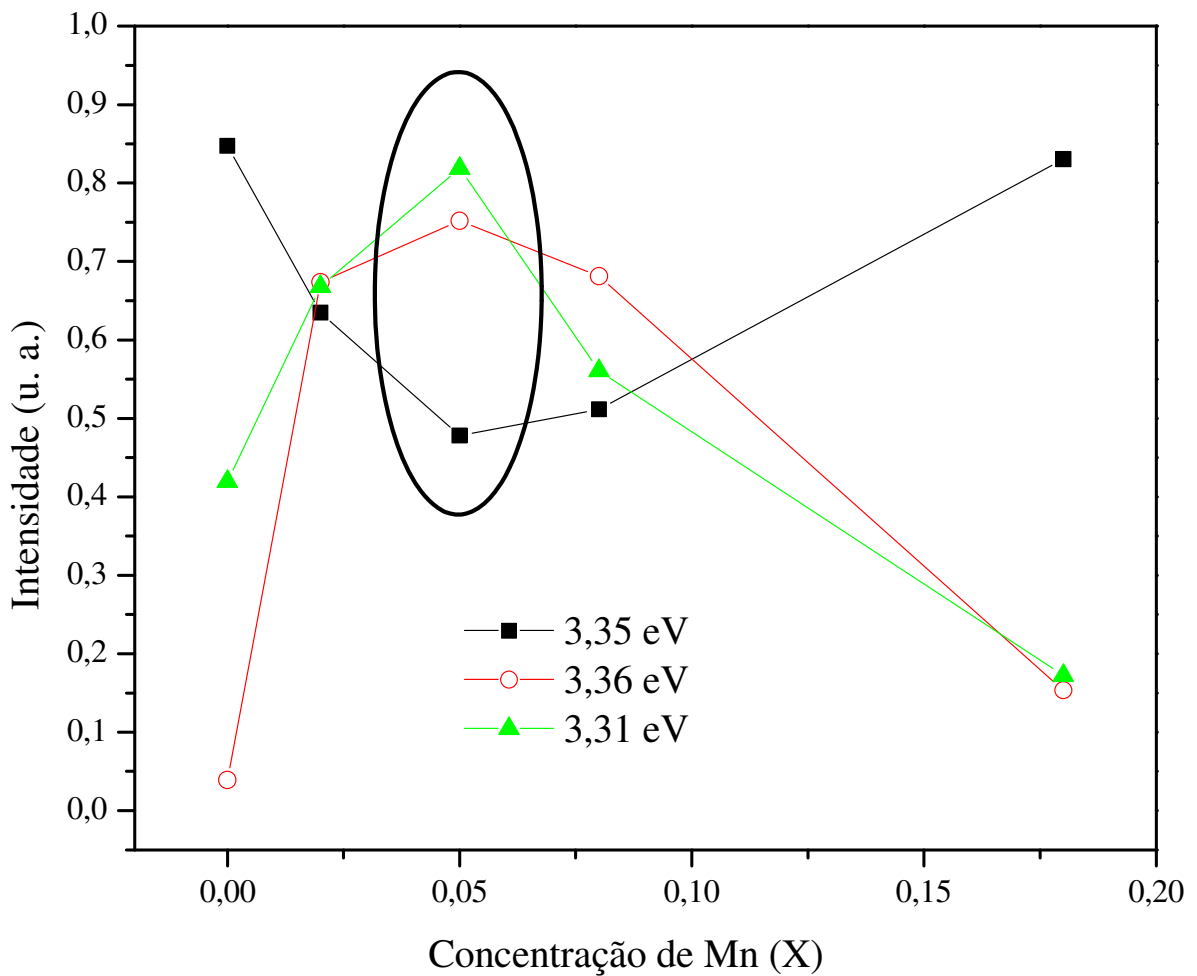


Figura 5-23: Evolução das intensidades relativas das emissões referentes a incorporação do Mn em aproximadamente 3,31 eV, ao Hidrogênio ligado ao GaN em aproximadamente 3,35 eV e a éxcitons ligado a falha no empilhamento em aproximadamente 3,36 eV em função da concentração de Mn (x) no $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. Em destaque (círculo) concentração em que houve a maior incorporação de Mn.

A Figura 5-23 apresenta os dados de intensidade relativa da fotoluminescência em função da concentração de Mn (x) para as emissões referentes a incorporação do Mn em 3,31 eV, ao Hidrogênio ligado ao GaN e a éxcitons ligado a falha no empilhamento.

Assim como discutido por BRANDT (1994) para o Mg [48] é notado que o Mn é incorporado principalmente nos sítios do GaN com Hidrogênio, visto que com o aumento da incorporação de Mn ocorre a diminuição na emissão desses sítios em 3,35 eV como resultado de uma possível formação de MnN:H. Isso pode ser observado mais facilmente para $x = 0,05$ na Figura 5-23 onde a emissão referente ao Mn (3,31 eV) é máxima enquanto a emissão referente ao Hidrogênio é mínima, indicando que a incorporação do Mn afeta preferencialmente os sítios do GaN com H.

Outro fato importante que pode ser observado na Figura 5-23 é o aumento da emissão referente a éxcitons ligados a falha no empilhamento (3,36 eV) com o aumento da incorporação de Mn. Esse fato está associado a diferença entre o raio do Mn e do Ga que gera tensões na estrutura cristalina e muito provavelmente acarretam em falhas de empilhamento. Associado a essas falhas de empilhamento existem potenciais nos quais os éxcitons ficam ligados.

5.5.2. Influência da temperatura na emissão de fotoluminescência

A fotoluminescência é influenciada pelo aumento da temperatura, fazendo com que a energia das emissões se desloque para valores menores. Este fato ocorre devido à diminuição da energia do gap do material que é decorrente do aumento dos parâmetros de rede devido ao aumento das oscilações dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio, gerando um aumento das interações elétrons-fônons. Como o fônon é uma excitação mecânica dependente da variação de temperatura que se propaga pela rede cristalina de um sólido, o aumento da temperatura proporciona um maior o número de fônons no material. Além de deslocar a energia das emissões para valores menores, o aumento da temperatura faz com que a energia de emissão da fotoluminescência diminua em resposta ao aumento do parâmetro de rede (*quenching* térmico) [51].

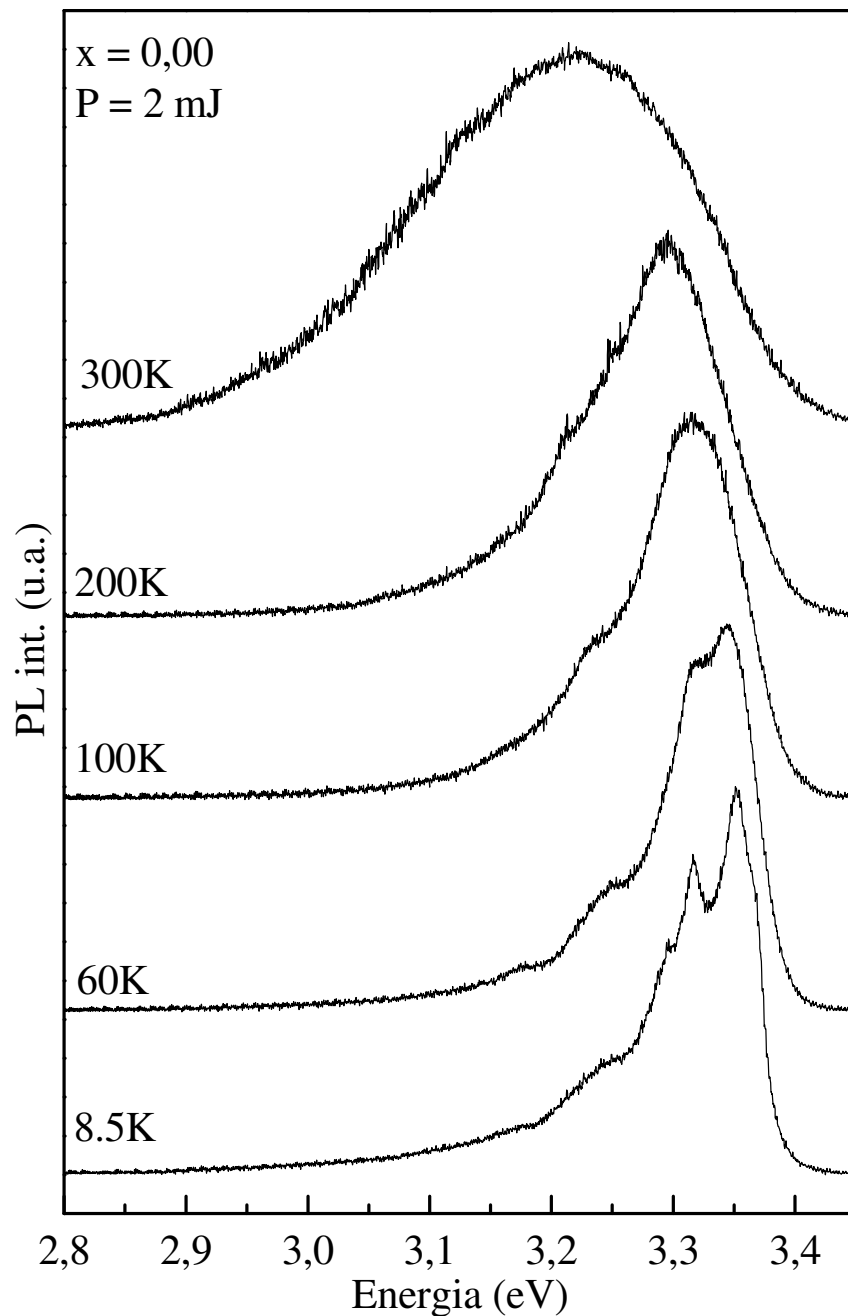


Figura 5-24: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.

A Figura 5-24 apresenta os espectros de fotoluminescência para temperaturas entre 8,5 e 300 K com potência de excitação de 2 mJ para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$. Com o aumento da temperatura para esse filme é observado o alargamento das linhas de emissão e o deslocamento para energias menores.

Com o objetivo de obter um melhor entendimento da evolução das emissões com o aumento da temperatura, foram realizadas as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência. As deconvoluções foram realizadas para os espectros obtidos em

temperaturas de até 100 K pelo fato de que para temperaturas maiores os espectros apresentam um efeito mais pronunciado do *quenching* térmico dificultando a distinção das emissões.

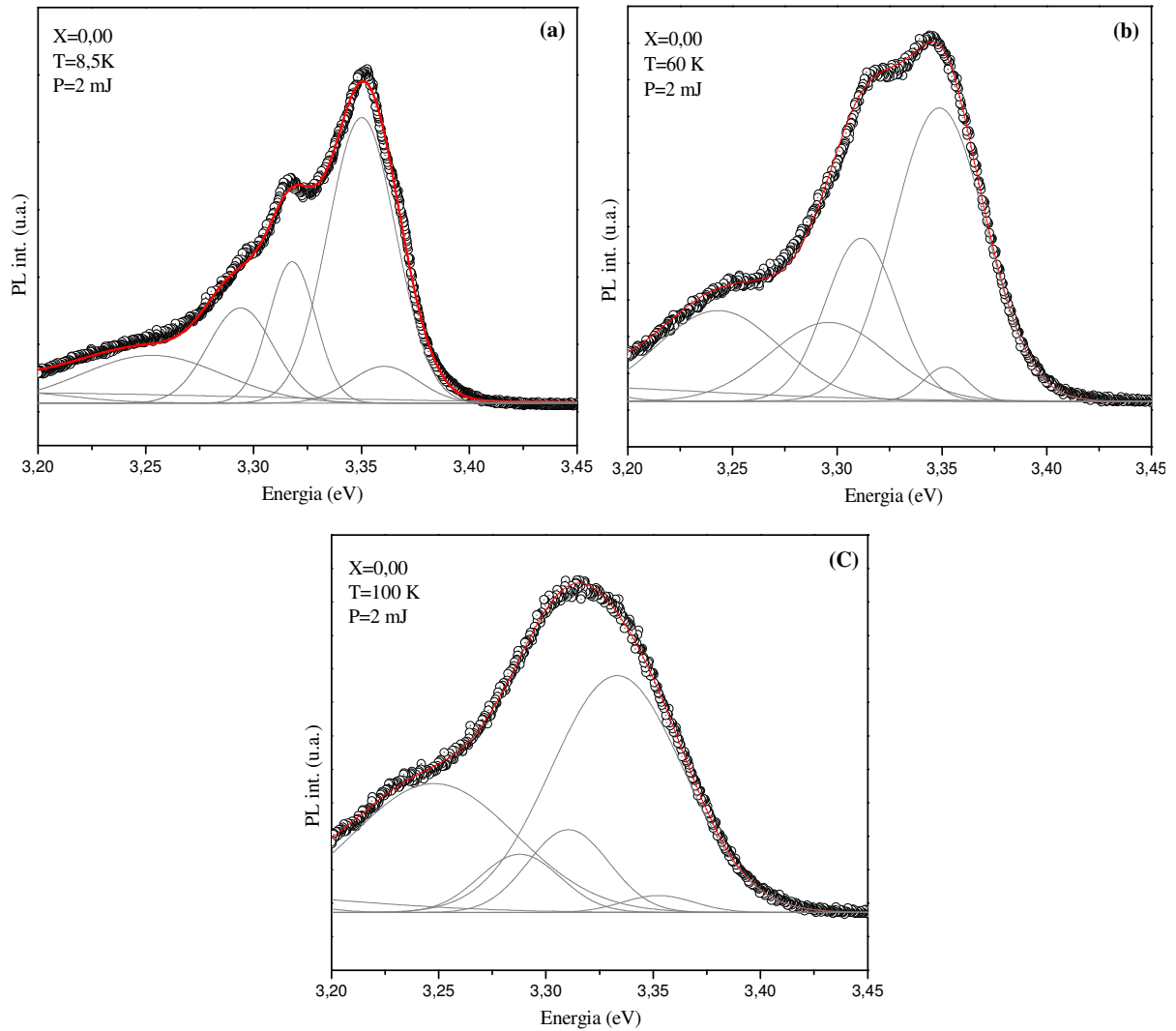


Figura 5-25: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K.

A Figura 5-25 apresenta as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,00$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K, (a), (b) e (c) respectivamente. Com as deconvoluções dos espectros podemos observar cada emissão separadamente e avaliar sua evolução com o aumento da temperatura. As principais diferenças observadas entre os espectros com o aumento da temperatura são o alargamento das linhas de emissão e seu deslocamento para energias menores devido ao *quenching* térmico.

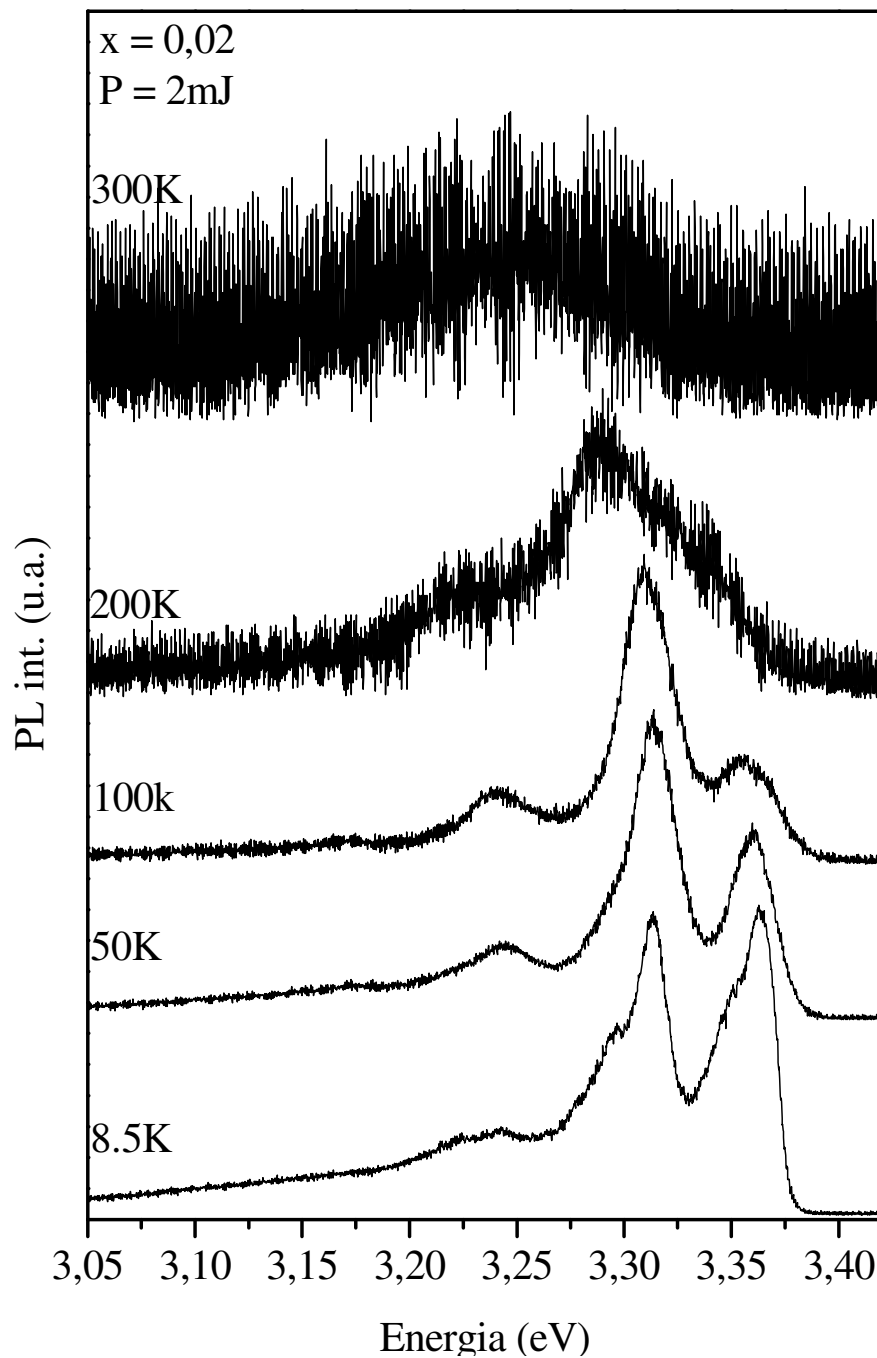


Figura 5-26: Espectros de fotoluminescência para o filme de Ga_{1-x}Mn_xN com x = 0,02 em temperaturas entre 8,5 e 300 K.

A Figura 5-26 apresenta os espectros de fotoluminescência para temperaturas entre 8,5 e 300 K com potência de excitação de 2 mJ para o filme de Ga_{1-x}Mn_xN com x = 0,02. Com o aumento da temperatura é observado que a emissão proveniente do Mn é favorecida, principalmente a 100 K, onde ela se encontra mais intensa em relação às demais. Para temperaturas mais elevadas é observada uma queda na intensidade das emissões e o alargamento das mesmas, sendo que para 300 K a emissão aparece com uma única banda.

Assim como discutido anteriormente, as deconvoluções da amostra com $x = 0,02$ foram realizada apenas nas temperaturas de até 100 K, como para a amostra com $x = 0,00$.

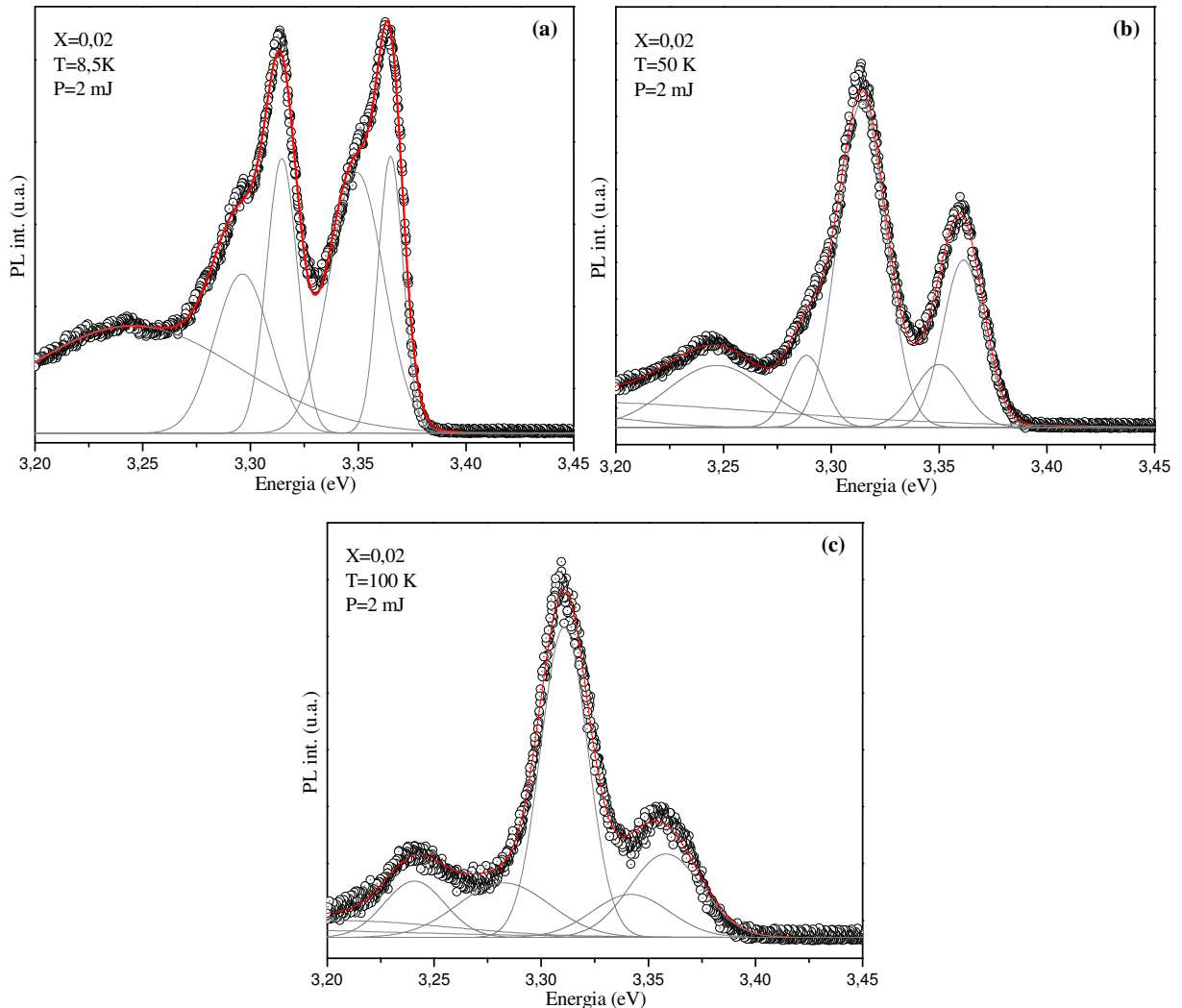


Figura 5-27: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de Ga_{1-x}Mn_xN com $x = 0,02$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.

A Figura 5-27 apresenta as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência da amostra de Ga_{1-x}Mn_xN com $x = 0,02$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K, (a), (b) e (c) respectivamente. Com as deconvoluções dos espectros podemos observar cada emissão separadamente e avaliar sua evolução com o aumento da temperatura. A principal diferença observada entre os espectros com o aumento da temperatura é o aumento da intensidade relativa da emissão referente ao Mn. O fato dessa emissão apresentar um aumento dependente da temperatura pode ser associado ao fato do nível aceitador formado pelo Mn apresentar uma maior eficiência com o aumento da temperatura, essa maior eficiência, por sua vez, se deve aos elétrons da banda de valência que passam a ter energia

térmica suficiente para serem promovido para o nível aceitador, e, assim, favorecer esse nível. Para as demais emissões podemos observar o alargamento e o deslocamento para energias menores devido ao *quenching* térmico.

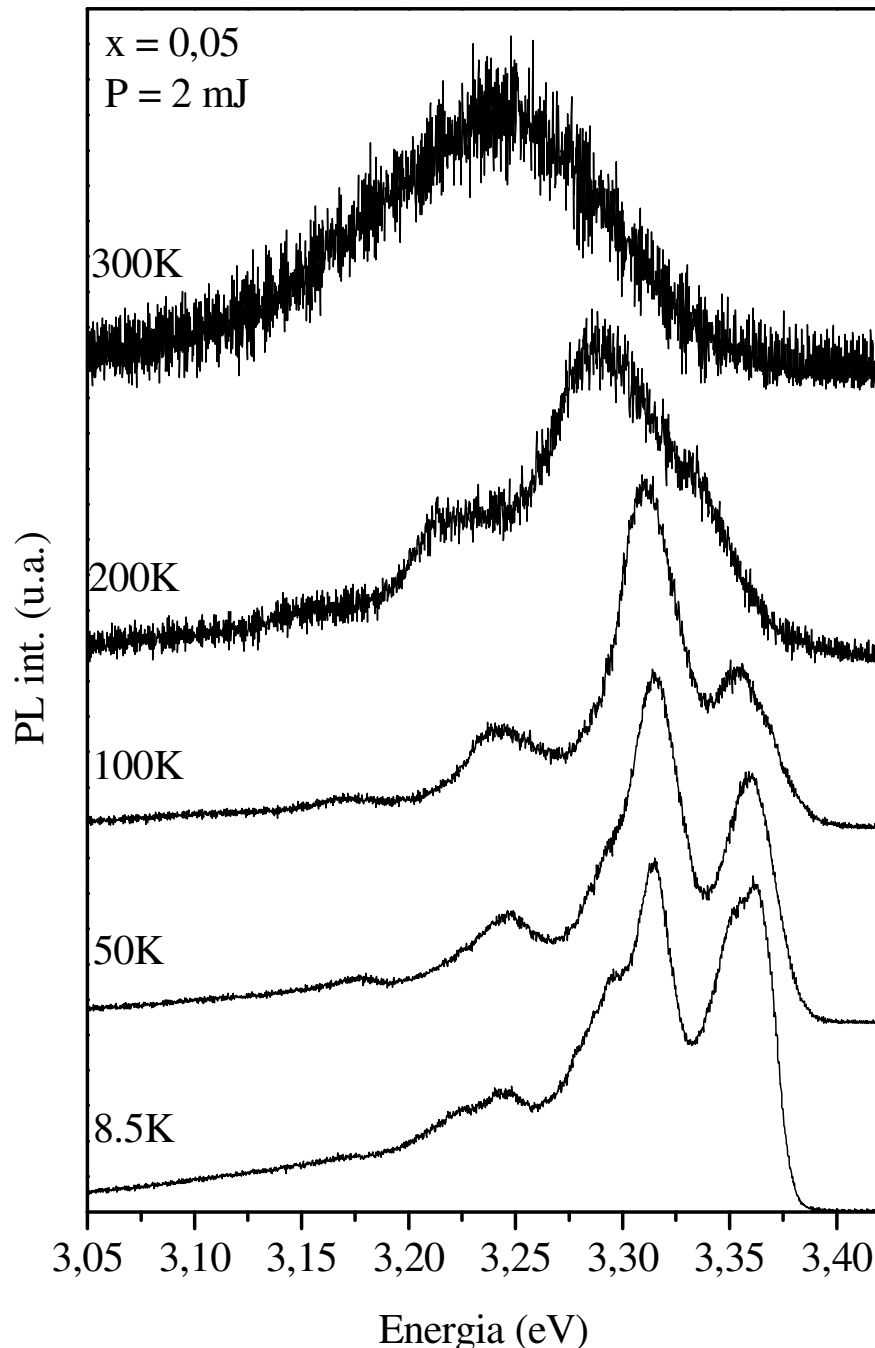


Figura 5-28: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.

A Figura 5-28 apresenta os espectros de fotoluminescência com temperatura entre 8,5 e 300 K com potência de excitação de 2 mJ para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$. Com o

aumento da temperatura é observado que a emissão proveniente do Mn é favorecida, principalmente a 100 K, onde ela se encontra mais intensa em relação às demais. Para temperaturas mais elevadas é observada uma queda na intensidade das emissões e o alargamento das mesmas, sendo que para 300 K a emissão aparece com uma única banda.

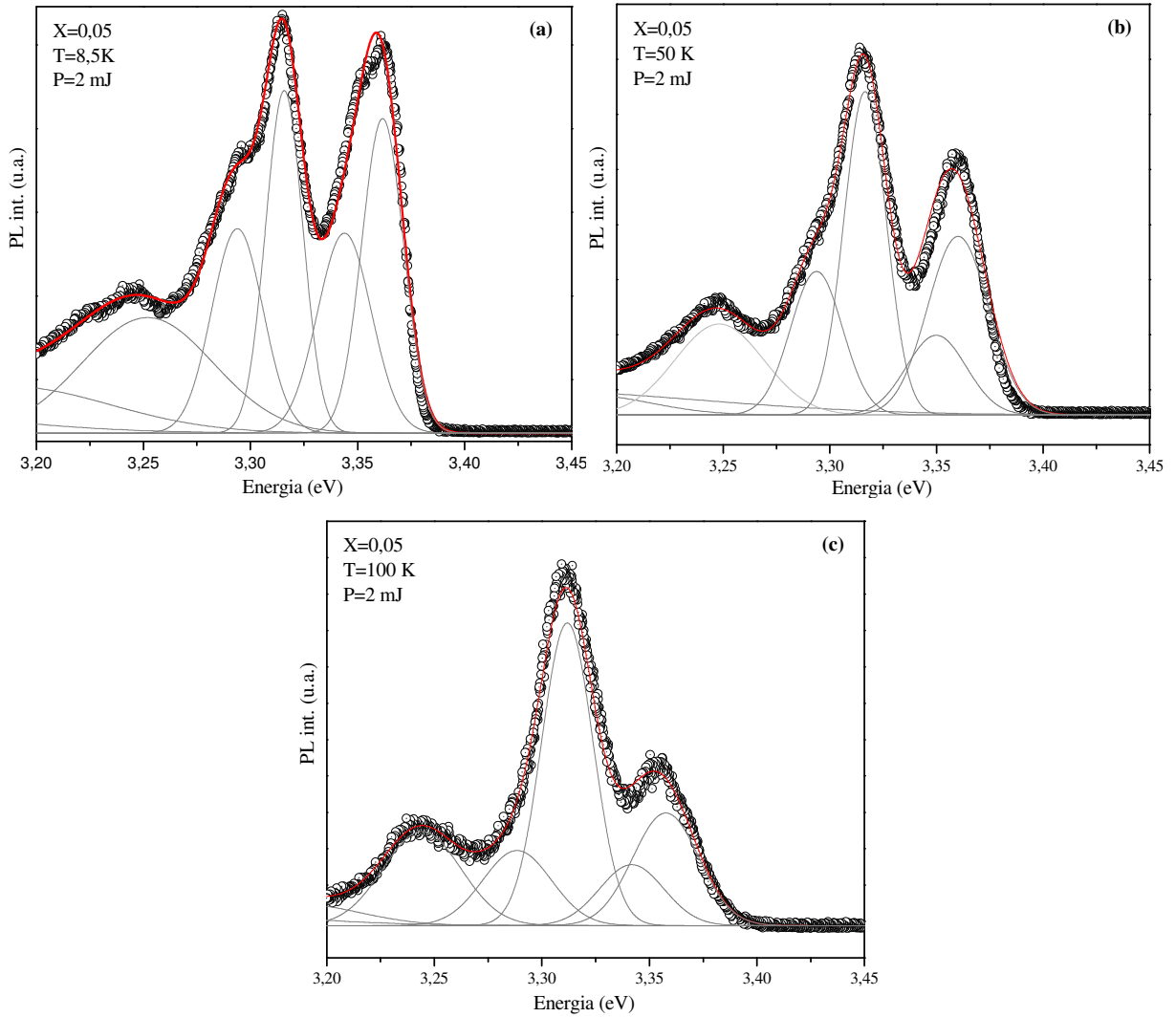


Figura 5-29: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.

A Figura 5-29 apresenta as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,05$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K, (a), (b) e (c) respectivamente. Com as deconvoluções dos espectros podemos observar cada emissão separadamente e avaliar sua evolução com o aumento da temperatura. As diferenças observadas entre os espectros com o aumento da temperatura são as mesmas observadas na Figura 5-27 para $x = 0,02$.

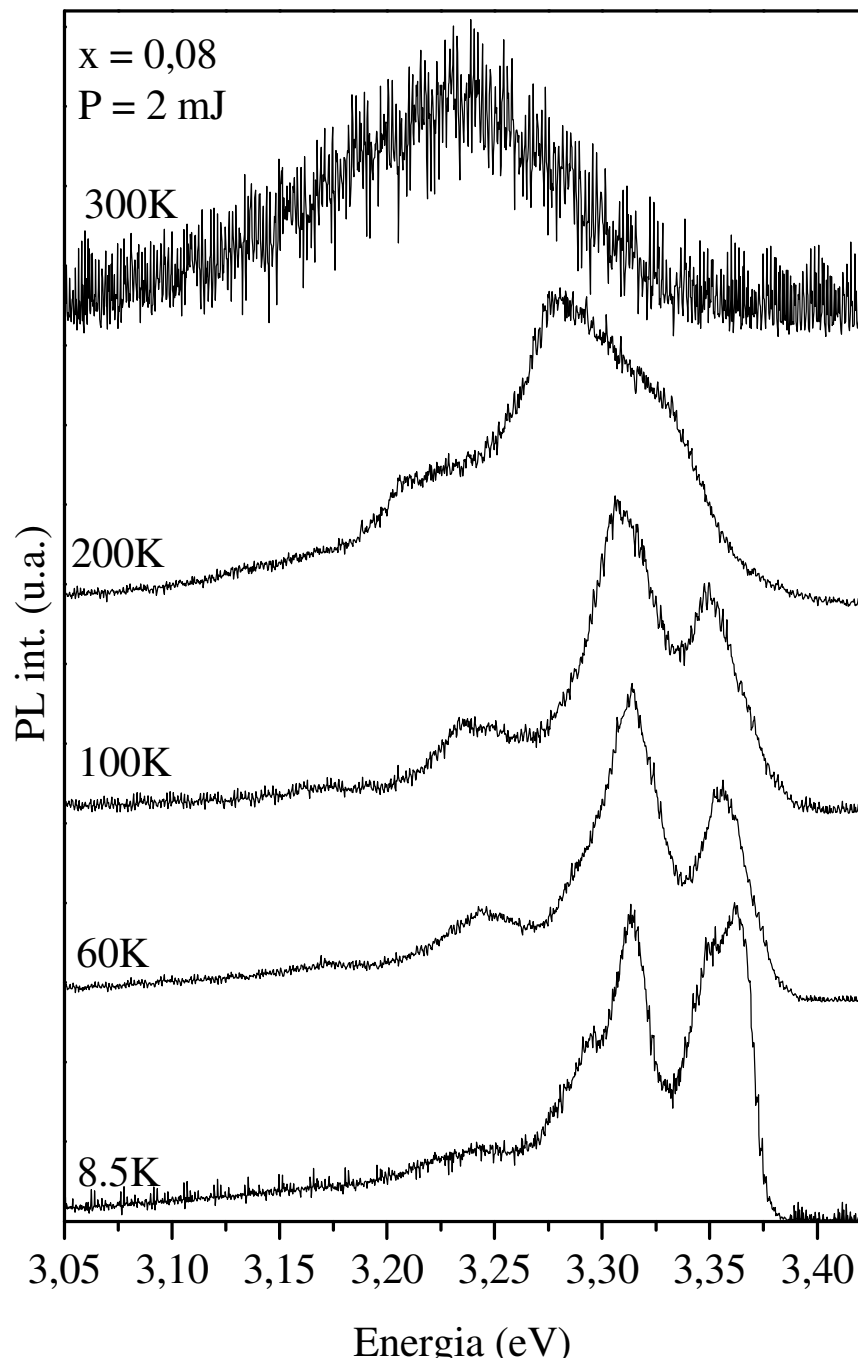


Figura 5-30: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.

A Figura 5-30 apresenta os espectros de fotoluminescência para temperaturas entre 8,5 e 300 K com potência de excitação de 2 mJ para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$. Com o aumento da temperatura é observado que a emissão proveniente do Mn é favorecida, principalmente a 100 K, onde ela se encontra mais intensa em relação às demais, para temperaturas mais elevadas é observada uma queda na intensidade das emissões e o alargamento das mesmas, sendo que para 300 K a emissão aparece como uma única banda.

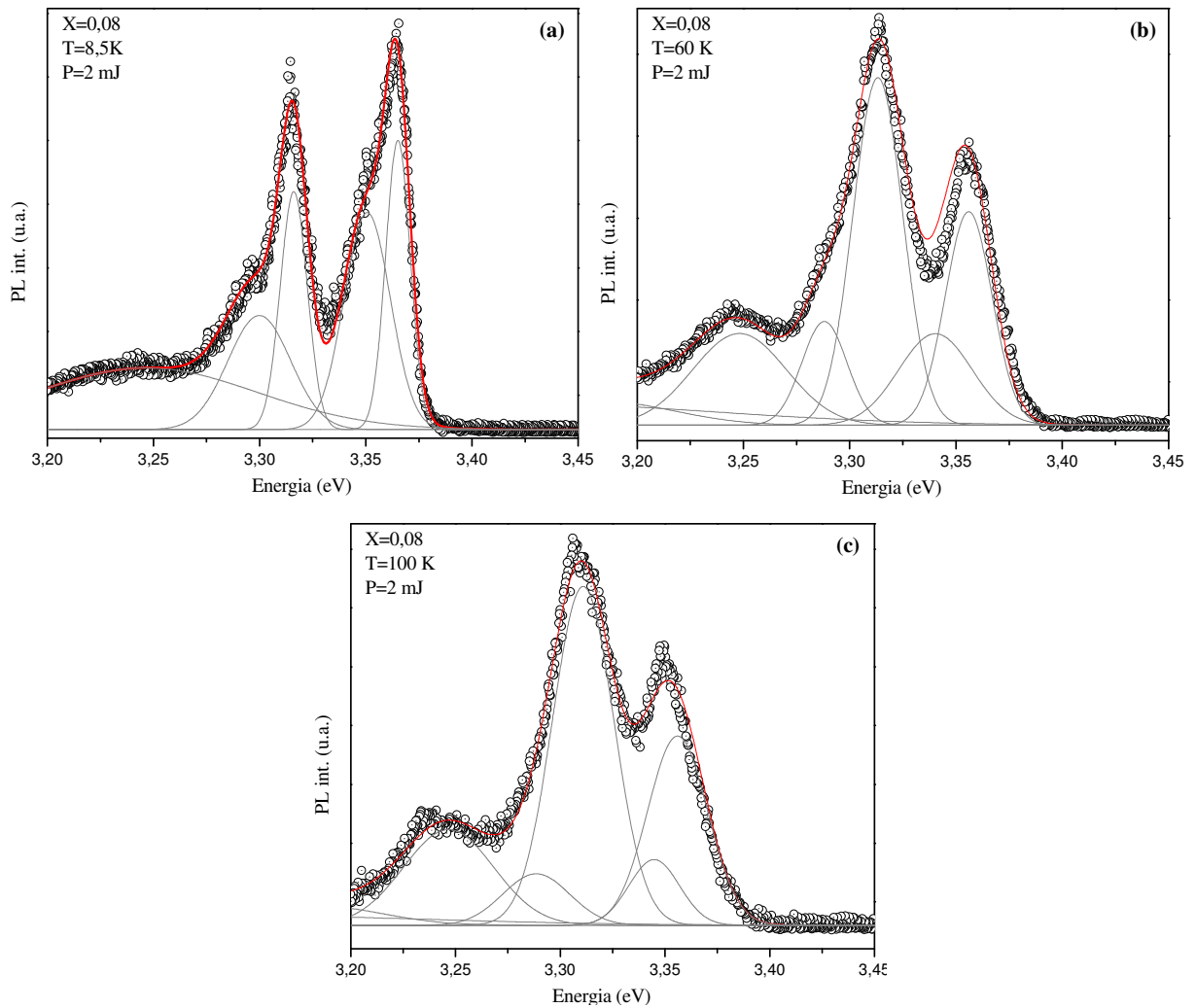


Figura 5-31: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K.

A Figura 5-31 apresenta as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,08$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 60 e 100 K, (a), (b) e (c) respectivamente. Com as deconvoluções dos espectros podemos observar cada emissão separadamente e avaliar sua evolução com o aumento da temperatura. As diferenças observadas entre os espectros com o aumento da temperatura são as mesmas observadas na Figura 5-27 para $x = 0,02$.

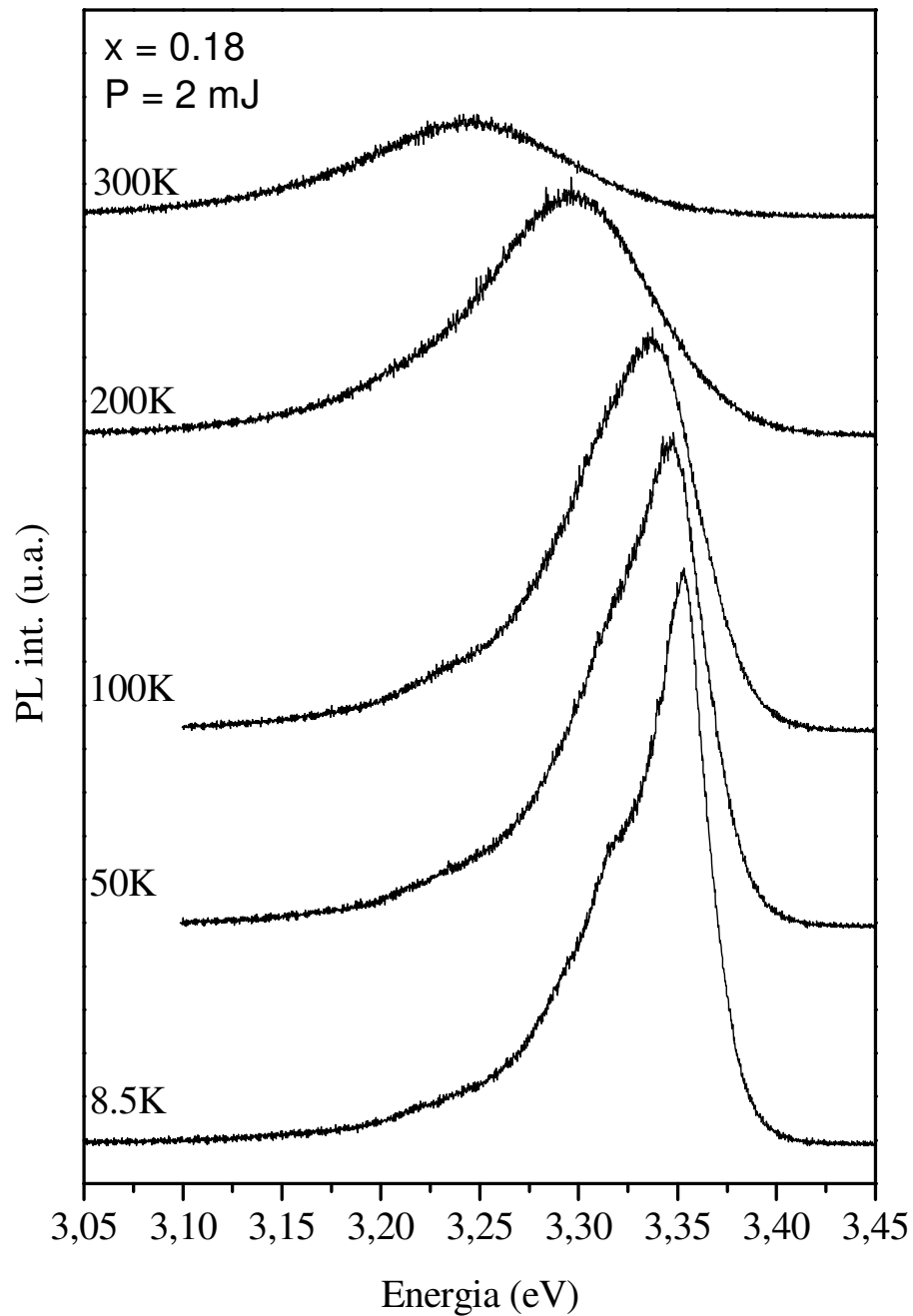


Figura 5-32: Espectros de fotoluminescência para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$ em temperaturas entre 8,5 e 300 K.

A Figura 5-32 apresenta os espectros de fotoluminescência para temperaturas entre 8,5 e 300 K com potência de excitação de 2 mJ para o filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$. Nos espectros podemos observar que a emissão proveniente do Mn é pouco evidente. Esse fato pode ser atribuído a degradação da estrutura cristalina, como discutido anteriormente. Ainda, o aumento da temperatura impossibilita uma boa distinção entre as emissões do GaN devido ao alargamento das linhas de emissão pelo *quenching* térmico.

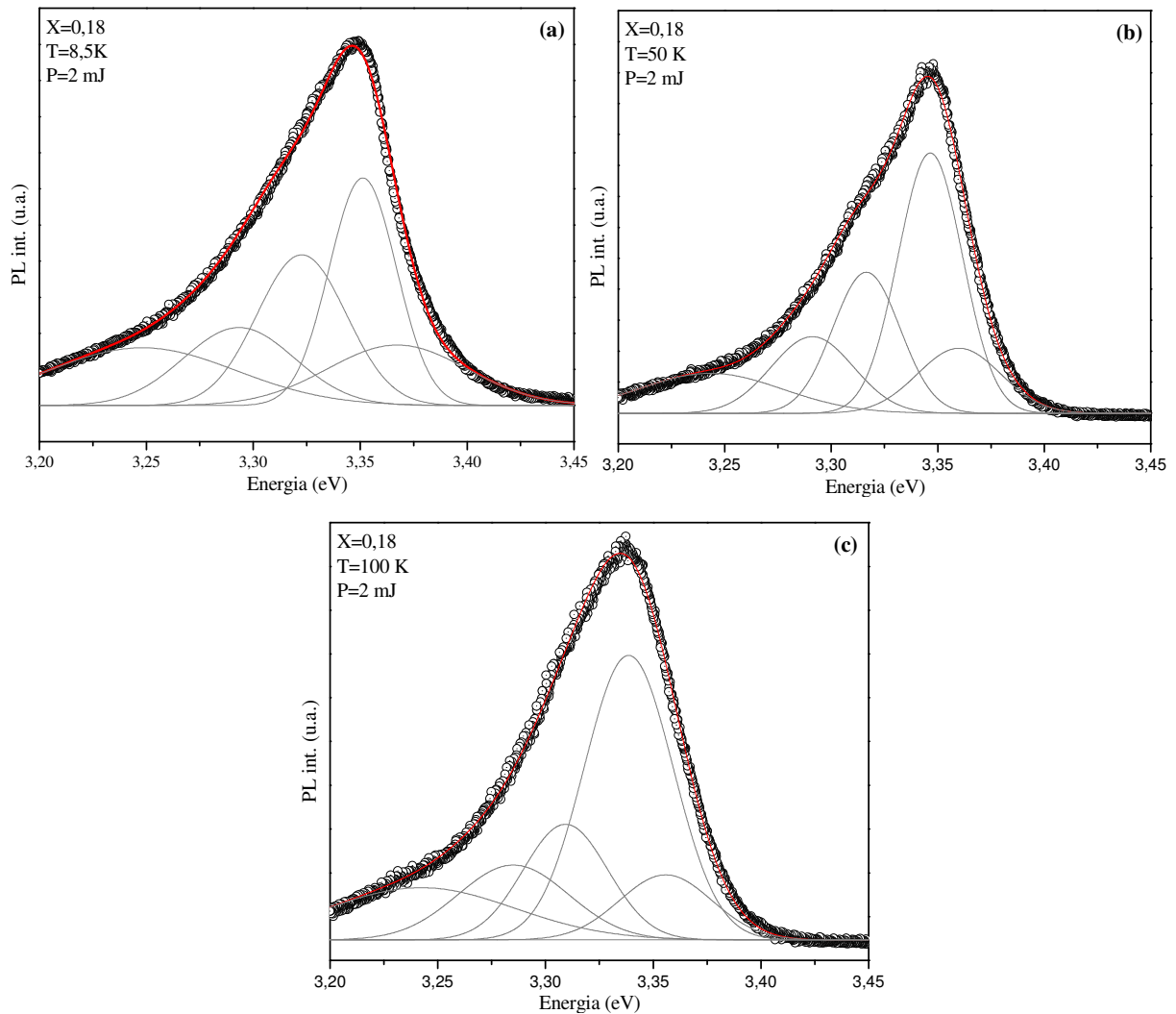


Figura 5-33: Deconvolução dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K.

A Figura 5-33 apresenta as deconvoluções dos espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ com $x = 0,18$ e potência de excitação de 2 mJ para as temperaturas de 8,5, 50 e 100 K, (a), (b) e (c) respectivamente. Com as deconvoluções dos espectros podemos observar cada emissão separadamente e avaliar sua evolução com o aumento da temperatura. Como discutido anteriormente na Figura 5-32, para $x = 0,18$ observamos um forte indicio de degradação da estrutura cristalina. Esse fato é sugerido devido ao alargamento das linhas de emissão mesmo em temperaturas baixas, e, ainda, pelo fato de que a emissão referente a incorporação de Mn apresenta uma baixa intensidade em relação as demais. Com o aumento da temperatura podemos notar apenas o efeito do *quenching* térmico.

5.6. *Propriedades ópticas dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN*

Nesta seção são apresentadas as discussões acerca das medidas de espectroscopia de fotoluminescência para os filmes de Ga_{1-x}Mn_xN depositados por RF Magnetron Sputtering Reativo com diferentes conteúdos de Mn.

As medidas de fotoluminescência para filmes de Ga_{1-x}Mn_xN apresentaram emissões atribuídas a vacância de Ga em aproximadamente 3,24 eV, a incorporação de Mn em aproximadamente 3,31 eV, a incorporação de hidrogênio no GaN em aproximadamente 3,35 eV, e aos éxcitons ligados as falhas de empilhamento no GaN em aproximadamente 3,36 eV [48].

Os espectros de fotoluminescência revelaram uma incorporação preferencial do Mn em sítios contendo hidrogênio. Isso se deve ao fato de que com o aumento da incorporação de Mn a emissão do GaN com hidrogênio diminui de intensidade, sugerindo que a incorporação de Mn ocorre preferencialmente nesses sítios com uma possível formação de MnN-H. Outro fato importante que deve ser levado em consideração é o aumento da emissão referente a éxcitons ligados as falhas no empilhamento (3,36 eV) com o aumento da incorporação de Mn. Esse fato está associado a diferença entre o raio do Mn e do Ga que gera tensões na estrutura cristalina que muito provavelmente acarretam em falhas de empilhamento. Associado a essas falhas de empilhamento existem potenciais nos quais os éxcitons ficam ligados.

Outro fato relevante que é observado nos espectros de fotoluminescência é a presença de emissões do GaN puro e dopado com Mn em um mesmo espectro. Esse fenômeno pode ser observado pelo fato do material ser policristalino e a incorporação de Mn ocorrer de forma aleatória, propiciando a formação de cristais sem a presença de dopante (Mn). Assim, o mesmo espectro pode apresentar tanto a emissão do GaN puro quanto a emissão do GaN dopado.

O fato de que para a amostra com maior concentração de Mn $x = 0,18$ são observadas emissões semelhantes às do GaN puro, está associado à degradação da estrutura cristalina do GaN devido a diferença do raio do Mn em relação ao Ga. Portanto, com o aumento das concentrações de Mn em sítios substitucionais de Ga, a diferença de raio provoca tensões na rede cristalina até um limite em que a estrutura cristalina é degradada [47], fazendo com que os átomos de Mn migrem para as regiões de interface, não interferindo nas emissões de fotoluminescência do GaN.

6. Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho para os filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ obtidos por RF Magnetron Sputtering permitem um melhor entendimento das suas propriedades ópticas e estruturais.

A análise vibracional por espectroscopia Raman dos filmes de GaN e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ apresentou resultados que possibilitou o entendimento do efeito da temperatura no crescimento desses filmes sobre as propriedades estruturais. Neste contexto, foi observado que para temperatura abaixo de 800 °C os filmes apresentaram defeitos estruturais, assim como a presença de contaminantes. O fato de que para os filmes crescidos com temperaturas iguais ou superiores a 800 °C apresentarem uma melhor estrutura cristalina está relacionado à energia térmica fornecida. Isto favorece a reorganização estrutural que minimiza os defeitos e dificulta a incorporação de contaminantes.

Apesar dos dados apresentados aqui sugerirem temperaturas entre 800 e 1000 °C para a deposição dos filmes com melhor qualidade cristalina, é possível que uma melhor qualidade cristalina seja conseguida com tratamentos térmicos posteriores, mesmo para os filmes depositados com temperatura de substrato de 100 °C.

Os dados de espectroscopia Raman não revelaram influência do Argônio no processo “*Sputtering*” sobre as propriedades estruturais dos filmes de GaN, uma vez que os espectros para os filmes sem Argônio no processo “*Sputtering*” apresentaram apenas uma menor intensidade dos modos vibracionais, que é resultado da menor espessura para esses filmes.

A caracterização óptica por espectroscopia de fotoluminescência apresentou dados referentes à presença de defeitos estruturais para os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ que concordam com os dados de espectroscopia Raman, onde foram observados modos vibracionais referentes a esses defeitos estruturais.

Além da identificação dos defeitos estruturais, as medidas de espectroscopia de fotoluminescência possibilitaram o entendimento da incorporação de Mn. Os dados apresentaram incorporação máxima para $x = 0,05$. Já para a maior concentração de Mn, $x = 0,18$, os dados sugerem a degradação da estrutura cristalina.

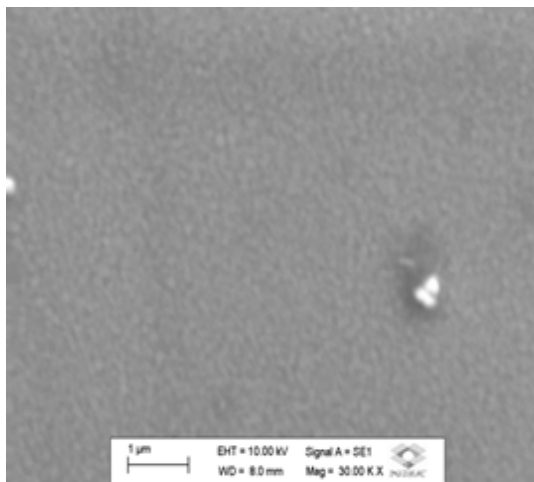
Apêndice A

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

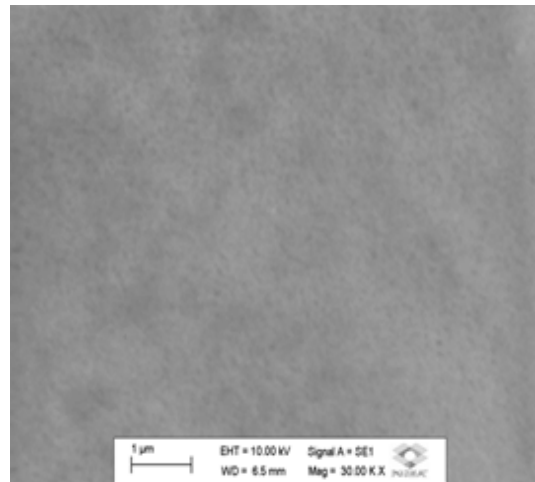
As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas na Central de laboratórios de pesquisa da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Campus de Bauru em um equipamento Zeiss, modelo EVO LS15.

A Figura A1 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ para x entre 0,00 e 0,18. Podemos notar nas imagens que a superfície das amostras apresenta uma certa rugosidade. Contudo, não há nenhuma relação evidente da rugosidade da superfície dos filmes com o aumento da concentração de Mn, visto que as imagens não apresentam nenhum padrão sistemático com o aumento da concentração de Mn.

Complementar as imagens de MEV foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar a concentração de Mn, visto que sua incorporação foi realizada pela adição de frações de Mn de 0,0 a 10,0 % da área total do alvo no processo “*Sputtering*”. Os cálculos da concentração (x) de Mn foram realizados utilizando a porcentagem atômica de Mn em relação ao Ga.



$x = 0,00$



$x = 0,02$

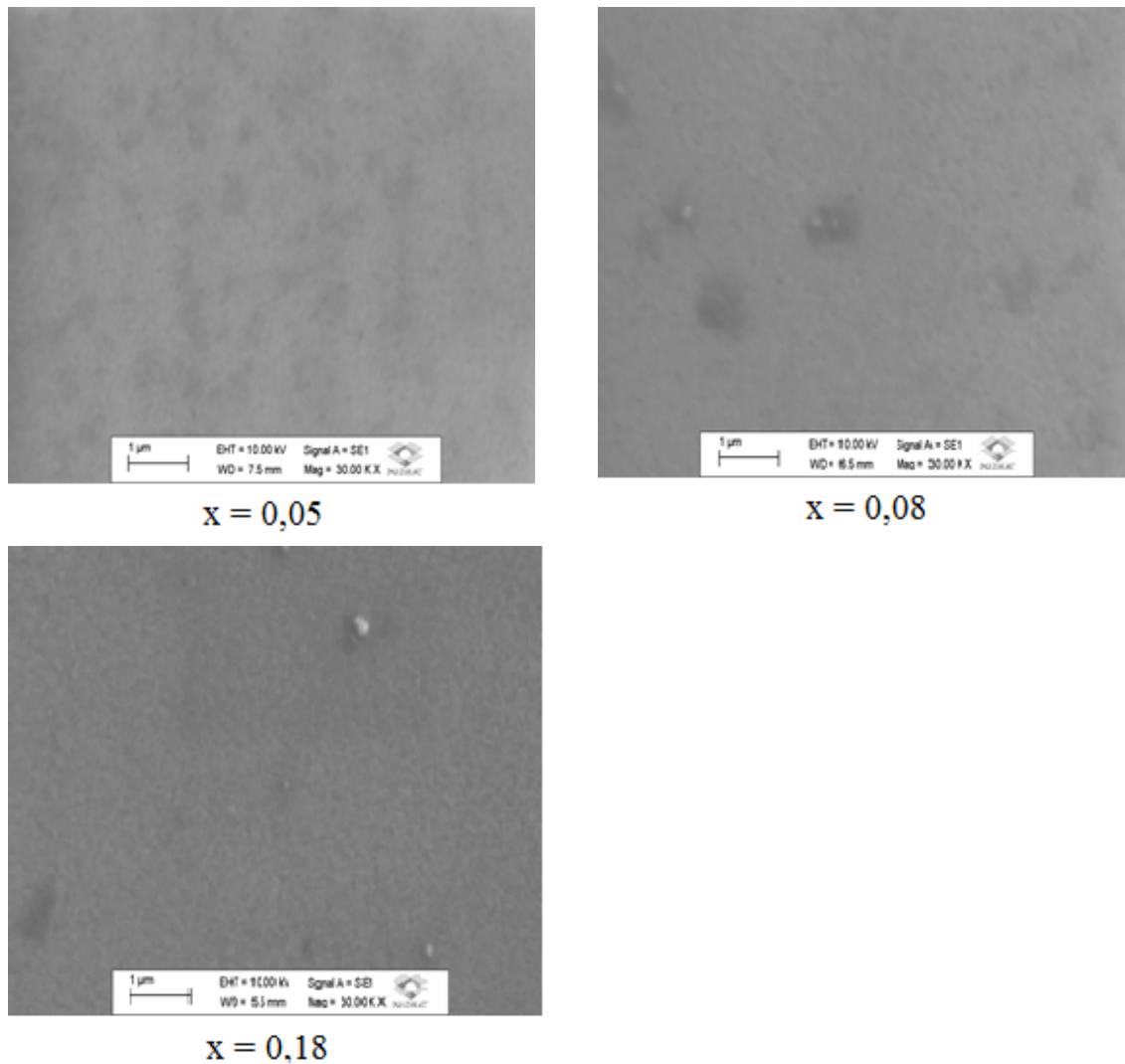


Figura A1: Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN.

Os espectros de EDS foram adquiridos com tempo de 60 segundo de aquisição e tensão de 10 e 20 kV. Podemos observar nas medidas a presença de outros átomos que não pertence ao GaN, como silício (Si), cloro (Cl) e oxigênio (O) e outros elementos. Esses elementos foram atribuídos ao substrato de Si, visto que com a diminuição da tensão de 20 para 10 kV, onde a quantidade do substrato analisado pelo feixe de elétrons é muito menor, a intensidade relativa dos elementos não pertencentes ao Ga_{1-x}Mn_xN diminui significativamente, Figura A2.

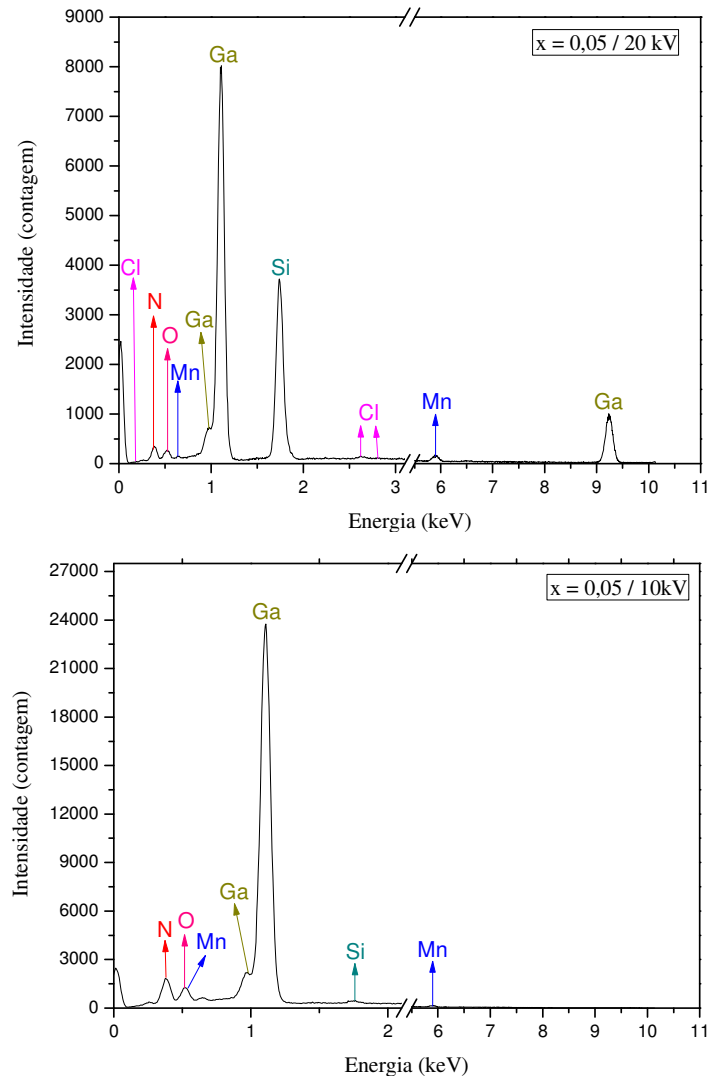


Figura A2: Comparação dos espectros de EDS com 20 e 10 kV para Ga_{1-x}Mn_xN com x = 0,05.

A Figura A3 mostra os espectros de EDS dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN obtidos com 20 kV e 60 segundos de aquisição. Os espectros obtidos nessa análise são referentes a emissão da radiação K α .

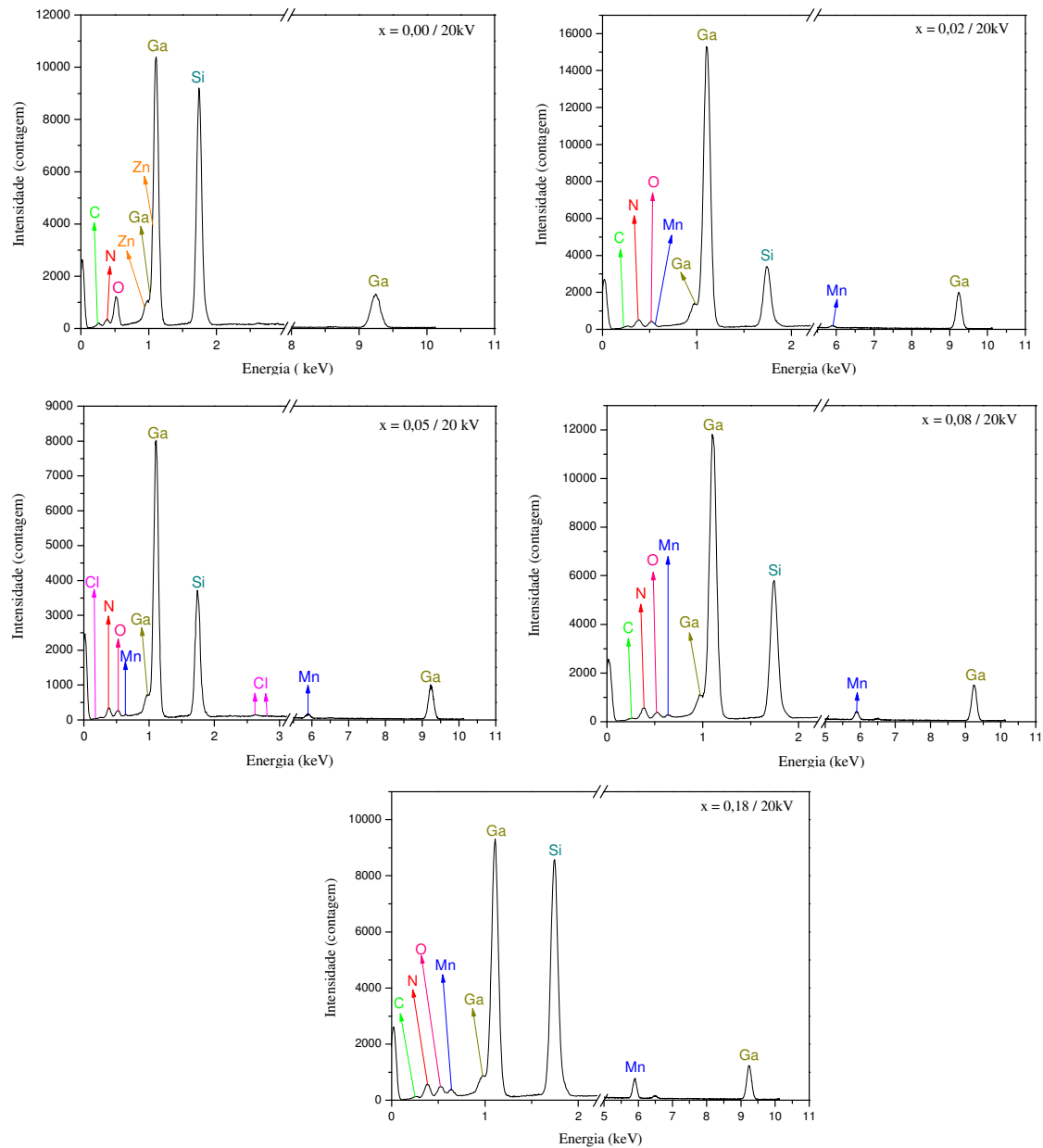


Figura A3: Espectros de EDS dos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN obtidos com 20 kV e 60 segundos de aquisição.

Os dados obtidos nas medidas de EDS sobre a composição química dos filmes, que permitiram calcular a concentração de Mn estão dispostos nas Tabela A1, A2, A3, A4 e A5, que apresenta os valores das respectivas porcentagens atômicas e porcentagem em peso dos elementos.

Tabela A1: Composição química do filme de Ga_{1-x}Mn_xN para x = 0,00 obtida por EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentagem em Peso</i>	<i>Porcentagem Atômica</i>
C	6,36	13,45
N	10,98	19,90
O	17,55	27,84
Si	27,95	25,27
Zn	0,40	0,16
Ga	36,76	13,38

Tabela A2: Composição química do filme de Ga_{1-x}Mn_xN para x = 0,02 obtida por EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentagem em Peso</i>	<i>Porcentagem Atômica</i>
C	4,85	12,21
N	17,07	36,88
O	5,84	11,04
Si	13,09	14,10
Mn	0,89	0,49
Ga	58,26	25,28

Tabela A3: Composição química do filme de Ga_{1-x}Mn_xN para x = 0,05 obtida por EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentagem em Peso</i>	<i>Porcentagem Atômica</i>
C	20,34	33,15
N	11,80	16,49
O	28,72	35,14
Si	7,14	4,97
S	0,31	0,19
Cl	0,16	0,09
Ca	4,95	2,42
Mn	1,07	0,38
Ga	25,51	7,16

Tabela A4: Composição química do filme de Ga_{1-x}Mn_xN para x = 0,08 obtida por EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentagem em Peso</i>	<i>Porcentagem Atômica</i>
C	3,70	8,74
N	19,18	38,82
O	5,75	10,19
Si	21,38	21,58
Mn	3,16	1,63
Ga	46,83	19,04

Tabela A5: Composição química do filme de Ga_{1-x}Mn_xN para x = 0,18 obtida por EDS.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentagem em Peso</i>	<i>Porcentagem Atômica</i>
C	3,60	8,05
N	19,34	37,13
O	6,58	11,07
Si	27,82	26,64
Mn	6,24	3,05
Ga	36,43	14,05

O cálculo da concentração x de Mn nos filmes de Ga_{1-x}Mn_xN foi realizado considerando apenas as porcentagens atômicas do Mn e do Ga. O cálculo representa a porcentagem de Mn em relação ao total de Mn e Ga. A Tabela A6 apresenta os dados dos cálculos da concentração x de Mn e da fração da área com Mn utilizada no processo “Sputtering” necessário para obter a concentração.

Tabela A2: Valores da concentração de Mn obtidos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

<i>Fração da área (%)</i>	<i>Concentração de Mn (%)</i>	<i>Concentração (x)</i>
0,0	0,0 ± 0,1	0,00
0,6	1,9 ± 0,1	0,02
1,5	5,0 ± 0,1	0,05
5,0	7,9 ± 0,1	0,08
10,0	17,8 ± 0,1	0,18

Além disso, medidas foram realizadas em várias regiões da amostra e os dados não indicaram possíveis formações de clusters, tais como de Mn e de Ga. Os aglomerados observados nas imagens de MEV são contaminações pós-crescimentos – sujeiras vindas da manipulação da amostra para a realização das outras caracterizações.

7. Referências

- [1] 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**, vol. 76, n. 3, p. 1363, 1994.
- [2] RESHCHIKOV, M.A.; MORKOC, H. Luminescence properties of defects in GaN. **Journal of Applied Physics**, vol. 97, n. 6, p. 061301, 2005.
- [3] PANKOVE, J. I.; MOUSTAKAS, T. D. **Gallium nitride (GaN) I: Semiconductor and Semimetals**. Vol. 50. USA: Academic Press, 1998.
- [4] YADAV, B. S.; MAJOR, S. S.; SRINIVASA, R. S. Growth and structure of sputtered gallium nitride films, **Journal of Applied Physics**, vol. 102, p. 073516, 2007.
- [5] DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science**, vol. 287, n. 5455, p. 1019, 2000.
- [6] S. J. PEARTON, C. R. ABERNATHY, M. E. OVERBERG, et.al. **Journal of Applied Physics**, vol. 93, p. 1, 2003.
- [7] KIKUMA, T.; TOMINAGA, K.; FURUTANI, K.; KUSAKA, K.; HANABUSA, T.; MUKAI, T. GaN films deposited by planar magnetron sputtering, **Vacuum Technology**, vol. 66, p. 233-237, 2002.
- [8] KNOX-DAVIES, E. C.; SHANNON, J. M.; SILVA, S.R.P. The properties and deposition process of GaN films grown by reactive sputtering at low temperatures, **Journal of Applied Physics**, vol. 99, n. 073503, 2006.
- [9] LIU, Q. L.; BANDO, Y.; XU, F. F.; TANG, C. C. Effect of growth temperature on morphology, structure and luminescence of Eu-doped GaN thin films, **Applied Physics Letters**, vol. 85, p. 4890-4892, 2004.

-
- [10] CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. 5 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [11] FRITZSCHE, H. Density of States in Noncrystalline Solids. In: ADLER, D.; CHWARTZ, B.B.; STEELE, M.C. (Ed.). **Physical Properties of Amorphous Materials**. New York: Plenum Press, 1985.
- [12] FENG SHI, **Nanowires - Fundamental Research**. Edited by Abbass Hashim, ISBN 978-953-307-327-9, Hard cover, 552 pages, Publisher: InTech, Chapters 11, DOI: 10.5772/681, 2011. <<http://www.intechopen.com/books/nanowires-fundamental-research>>, acesso em 25/07/2013.
- [13] WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNAR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGGER, D. M. **Science**, vol. 294, p. 1488, 2001.
- [14] LEITE, DOUGLAS MARCEL GONÇALVES. **Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Filmes de GaMnN**. 2011. 126 f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2011.
- [15] KACMAN, P. Spin interactions in diluted magnetic semiconductors and magnetic semiconductor structures. **Semiconductor Science and Technology**, vol. 16, n.4, p. R25, 2001.
- [16] DALPIAN, G.M.; WEI, S.H. Transition from ferromagnetism to antiferromagnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. **Journal of Applied Physics**, vol. 98, n. 8, p. 083905, 2005.
- [17] LIU, C.; YUN, F.; MORKOC, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A review. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, vol. 16, n. 9, p. 555, 2005.
- [18] CALDERON, M.J.; SARMA, S.D. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. **Annals of Physics**, vol. 322, n. 11, p. 2618, 2007.

-
- [19] KATAYAMA-YOSHIDA, H.; SATO, K.; FUKUSHIMA, T.; TOYODA, M.; KIZAKI, H.; DINH, V.A.; DEDERICHS, P.H. Computational nano-materials design for high-TC ferromagnetism in wide-gap magnetic semiconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 310, n. 2, p. 2070, 2007.
- [20] THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letters**, vol. 84, n. 8, p. 1314, 2004.
- [21] THALER, G.T.; PEARTON, S.J. et al. **Applied Physics Letter**, vol. 80, n. 21, p. 3964, 2002.
- [22] D. M. G. LEITE, A. L. J. PEREIRA, L. F. DA SILVA E J. H. DIAS DA SILVA. Nanocrystalline GaN and GaN:H Films Grown by RF-Magnetron Sputtering, **Journal of Crystal Growth**, vol. 36, n. 3B, p. 978, 2006.
- [23] J. H. DIAS DA SILVA, D. M. G. LEITE, A. TABATA, A. A. CAVALHEIRO. Structural and vibrational analysis of nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xN films deposited by reactive magnetron sputtering, **Journal of Applied Physics**, vol. 102, p. 063526, 2007.
- [24] D.M.G. LEITE, T. LI, T. DEVILLERS, Z.S. SCHIABER, P.N. LISBOA-FILHO, J.H. DIAS DA SILVA, A. BONANNI. Columnar microstructure of nanocrystalline GaMnN films deposited by reactive sputtering, **Journal of Crystal Growth**, vol. 327, p. 209-214, 2011.
- [25] SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. Boston: McGraw-Hill Inc. 1995.
- [26] 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**, vol. 237, p. 1079, 2002.

-
- [27] 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**, vol. 22, n. 4, p. 1290, 2004.
- [28] HARIMA, H. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 14, p. R967–R993, 2002.
- [29] SCHRADER, B. (Ed.). **Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications**. New York: VCH, 1995.
- [30] A. TABATA, R. ENDERLEIN, J. R. LEITE, S. W. DA SILVA, J. C. GALZERANI, D. SCHIKORA, M. KLOIDT, AND K. LISCHKA. Comparative Raman studies of cubic and hexagonal GaN epitaxial layers. **Journal of Applied Physics**, vol. 79, n.8, p. 4137-4140, 1996.
- [31] F. DEMANGEOT, J. GLEIZE, J. FRANDON AND M. A. RENUCCI. **Journal of Applied Physics**, vol. 91, n. 5, 2002.
- [32] T. L. WILLIAMSON, D. J. DÍAZ, P. L. BOHN AND R. J. MOLNAR. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, vol. 22, p. 925, 2004.
- [33] T. AZUHATA, T. SOTA, K. SUZUKI AND S. NAKAMURA. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 7, p. L129, 1995.
- [34]. G. BURNS, F. DACOL, J. C. MARINACE, AND B. A. SCOTT. **Applied Physics Letters**, vol. 22, p. 356, 1973.
- [35] A. CINGOLANI, M. FERRARA, M. LUGARA, AND G. SCAMARCIO, **Solid State Communications**, vol. 58, p. 823, 1986.
- [36] T. KOZAWA, T. KACHI, H. KANO, Y. TAGA, AND M. HASHIMOTO, **Journal of Applied Physics**, vol. 75, p. 1096, 1994.

-
- [37] CHING-LIEN HSIAO, LI-WEI TU, TUNG-WEI CHI, MIN CHEN, TAI-FA YOUNG, CHIH-TA CHIA, YU-MING CHANG. Micro-Raman spectroscopy of a single freestanding GaN nanorod grown by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, vol. 90, p 043102, 2007.
- [38] I. M. TIGINYANU, A. SARUA, G. IRMER, J. MONECKE, S. M. HUBBARD, D. PAVLIDIS, V. VALIAEV. **Physical Review B**, vol. 64, p. 233317, 2001.
- [39] A. SARUA, J. MONECKE, G. IRMER, I. M. TIGINYANU, G. GÄRTNER, H. L. HARTNAGEL, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 13, p. 6687, 2001.
- [40] LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, vol. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.
- [41] S. STRITE AND H. MORKOÇ, GaN, AlN, InN: A Review, **Journal of Vacuum Science & Technology B**, vol. 10, n. 4, p. 1237, 1992.
- [42] SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton, Florida: CRC Press LLC, 1999.
- [43] STUART, B; GEORGE, B; MCINTYRE, P. **Modern infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- [44] SCHIABER, Z. S. “**Influência da temperatura e tipo de substrato em filmes de GaN depositados por magnetron sputtering reativo**”. 2012. 95f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2012.
- [45] LEITE, D. M. G. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de Ga_{1-x}Mn_xN Preparados por Sputtering Reativo**. 2007. 93f. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2007.

[46] H. W. LEITE ALVES, J. L. A. ALVES, A. M. SANTOS, L. M. R. SCOLFARO, J. R. LEITE. Strain-Induced Shifts of the Zone-Center Phonons of III-Nitrides. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 34, n. 2B, 2004.

[47] HORACIO W. LEITE ALVES¹, LUÍSA M. R. SCOLFARO, ERONIDES F. DA SILVA Jr. Lattice dynamics of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ by first-principle calculations. **Nanoscale Research Letters**, vol. 7, p. 573, 2012.

[48] M. S. BRANDT, N. M. JOHNSON, R. J. MOLNAR, R. SINGH, T. D. MOUSTAKAS. Hydrogenation of p-type gallium nitride. **Applied Physics Letters**, vol. 64, p. 2264, 1994.

[49] V.M. BERMUDEZ. Theoretical study of hydrogen adsorption on the GaN (0001) surface. **Surface Science**, vol. 565 p. 89–102, 2004.

[50] Y. SHON, Y. H. KNOWN, T. W. KANG, X. FAN, D. FU, Y. KIM. **Journal of Crystal Growth**, vol. 245, p. 193-197, 2002.

[51] Y. P. Varshni, *Physica (Amsterdam)* **34**, 149, 1967.