

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

André Luis de Jesus Pereira

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

BAURU
2008

André Luis de Jesus Pereira

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

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

Bauru
2008

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - BAURU

Pereira, André Luis de Jesus.

Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparados por Sputtering, 2008.

75 f. : il.

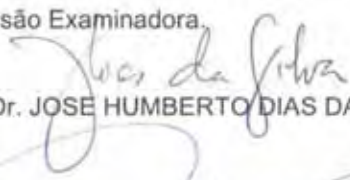
Orientador: José Humberto Dias da Silva.

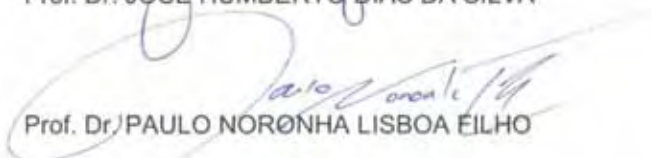
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

1. Ciência dos materiais. 2. $Ga_{1-x}Mn_xAs$. 3. Sputtering. 4. Nanocristalino. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 14 dias do mês de julho do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. JOSÉ VARALDA do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de ANDRÉ LUIS DE JESUS PEREIRA, intitulado "EFEITOS ESTRUTURAIS E ÓPTICOS DA INCORPORAÇÃO DE MN EM FILMES NANOCRISTALINOS DE Ga_{1-x}Mn_xAs PREPARADOS POR SPUTTERING". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. JOSÉ VARALDA

Dedico este trabalho aos meus pais
Lourival e Dinorah, e aos meus irmãos
Rita, Hellen, Ana Lucia e Junior.

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente de agradecer ao Prof. José Humberto Dias da Silva, meu orientador, pelas idéias inspiradoras, sabias sugestões, e constante orientação que sempre me ajudaram durante todo o período da pesquisa, experimentos e escrita da dissertação.

Agradeço aos professores Margarida Juri Saeki do Departamento de Química e Bioquímica da UNESP de Botucatu pela disponibilidade do FTIR, Luis Carlos Barbosa do Departamento de Eletrônica Química do Instituto de Física da UNICAMP e Celso Santilli do Instituto de Química de Araraquara pela disponibilidade do espectrômetro, Mauro Garcia Monteiro de Carvalho e Antônio Von Zuben do laboratório de pesquisa em dispositivos da UNIAMP pela disponibilidade do perfilômetro, e Pascoal Pagliuso e Wellington Iwamoto do Instituto de Física da UNICAMP pelas medidas de ESR. Da mesma maneira gostaria de agradecer ao professor Alexys Bruno-Alfonso do departamento de matemática da UNESP de Bauru pelas importantes discussões em torno dos resultados deste trabalho.

Agradeço aos meus familiares, principalmente meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional e incentivo durante todo o período da graduação e do mestrado. Aos meus amigos e companheiros de laboratório Douglas Maciel Gonçalves Leite, Adriano Carvalho, Wangner Barbosa da Costa, Allan Victor Ribeiro, e Rodrigo Garcia Toniato pelas construtivas colaborações e pelos agradáveis momentos de descontração. Gostaria também de agradecer a tantos outros amigos e colegas pela convivência prazerosa durante todo este tempo.

Agradeço a FAPESP pelo suporte financeiro deste trabalho (processos: 2005/03463-5, 1997/06278-6).

Pereira, A. L. J. **Efeitos Estruturais e Ópticos da Incorporação de Mn em Filmes Nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ Preparados por Sputtering**. 2008. 75f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

Resumo

Atualmente a incorporação de Mn ao GaAs apresenta interesse destacado pela demonstrada capacidade do Mn em produzir buracos livres e ferromagnetismo nos compostos $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($0,00 < x \leq 0,05$). Acredita-se que nestes materiais os buracos associados à presença de sítios Mn^{+2} são também intermediários da interação ferromagnética entre os íons de Mn da rede, tornando o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ um candidato interessante para a produção de dispositivos com efetivo controle de spin (spintrônica). Atualmente, a produção de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnético é em sua maioria feita através da técnica de MBE. Neste trabalho foram produzidos e analisados filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ com diferentes concentrações de Mn ($0,000 \leq x \leq 0,081$) obtidos através da técnica de RF magnetron *sputtering*. O Mn foi incorporado aos filmes através de *co-sputtering* de um alvo de GaAs monocristalino recoberto por pequenas lâminas de Mn, em atmosfera de Ar ou $\text{Ar}+\text{H}_2$. Foram investigados em detalhe os efeitos de diferentes concentrações de Mn sobre as propriedades estruturais e ópticas dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparados por *sputtering*. A caracterização estrutural foi realizada basicamente através de medidas de difração de raios-X e a caracterização óptica através de medidas de transmitância na região compreendida entre o ultravioleta (2,0 eV) e o infravermelho próximo (0,5 eV). Também foram realizadas medidas de transmitância no infravermelho (0,05 a 0,50 eV) com o intuito de analisar a influencia do Mn e do H nas propriedades vibracionais dos filmes.

Os resultados revelam que os filmes analisados são paramagnéticos e que suas propriedades são fortemente influenciadas pela hidrogenação. Os filmes hidrogenados

apresentam uma expansão aproximadamente linear do parâmetro de rede à medida que aumenta a concentração de Mn incorporado de maneira similar ao observado em filmes ferromagnéticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparados por MBE. Também observou-se que os filmes hidrogenados apresentam uma densidade menor de defeitos no interior do gap e menores valores do parâmetro de desordem (Urbach), indicando que o hidrogênio é responsável por uma diminuição dos defeitos eletrônicos presentes nos filmes. Desta maneira a hidrogenação possibilitou uma observação mais direta da influência da incorporação progressiva de Mn na estrutura dos filmes.

Palavras chave: $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$; *sputtering*; nanocristalino; semicondutor magnético diluído.

Pereira, A. L. J. **Structural and Optical Effects of the Mn Incorporation in Ga_{1-x}Mn_xAs Nanocrystalline Films Prepared by Sputtering**. 2008. 75f. Dissertation (Program of Masters Degree in Science and Technology of Materials)- UNESP, Bauru, 2008.

Abstract

The Mn incorporation in GaAs presents nowadays bold interest due to the demonstrated capability of Mn to produce free holes and ferromagnetism in Ga_{1-x}Mn_xAs compounds ($0.00 < x \leq 0.05$). It is believed that in these materials the holes associated to Mn⁺² sites mediate of the ferromagnetic interaction between the net Mn ions, making the Ga_{1-x}Mn_xAs an interesting candidate to the production of devices with effective spin control. The growth of ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs films is generally achieved using molecular beam epitaxy. In this work nanocrystalline Ga_{1-x}Mn_xAs films ($0.000 \leq x \leq 0.081$) were produced alternatively by RF magnetron sputtering. The films were deposited using a monocrystalline GaAs target and Ar or Ar+H₂ atmospheres. The Mn was incorporated in the films by co-sputtering of small Mn slabs placed onto the GaAs target. The effect of the different Mn concentrations in the structural and optical properties of Ga_{1-x}Mn_xAs films have been investigated in detail. X-ray diffraction and transmittance in the 0.5-2.5 eV range were used in the structural and optical analysis respectively. Infrared transmittance in the 0.05 to 0.50 eV range was used to analyze the Mn and H influence in vibrational properties of the films.

The results show that the analyzed nanocrystalline films are paramagnetic and their properties are strongly influenced by the hydrogenation. A lattice parameter linear expansion with the incorporated Mn concentration was observed in hydrogenated films similarly to the reported results for ferromagnetic films. The hydrogenated films also display a lower defect density in the gap and lower Urbach disorder parameter, allowing the more direct observation of the influence of Mn progressive incorporation in the films.

Key words: Ga_{1-x}Mn_xAs, sputtering, nanocrystalline, diluted magnetic semiconductor

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura de bandas do GaAs calculada à temperatura de 10K [2.4] . A banda de valência (BV) esta separada da banda de condução (BC) por uma região de energias proibidas chamada de gap (E_g).	18
Figura 2.2: Desenho esquemático de um semiconductor (a) cristalino e um (b) amorfo em duas dimensões.	19
Figura 2.3: Representação esquemática da densidade de estados em função da energia para semicondutores amorfos. Observam-se os estados de cauda devido à ausência de LRO. Os estados localizados no interior do gap podem estar relacionados tanto a ausência de LRO quanto com os níveis de energia fornecidos por impurezas ou dopantes.....	20
Figura 2.4: Desenho esquemático de uma cela zinc-blend do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ com o Mn incorporando substitucional ao Ga. a_0 é o parâmetro de rede da cela.	24
Figura 2.5: Desenho esquemático de bandas para o GaAs dopado com Mn. E_g é a energia do gap do GaAs e E_{Mn} é o estado fornecido pelo Mn.	24
Figura 3.1: Estrutura esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo a superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura), pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do alvo resultando na ejeção destes átomos que posteriormente formara o filme [3.1] e elétrons que posteriormente serão utilizados na ionização dos átomos neutros presentes no plasma.	30
Figura 3.2: Desenho esquemático de um alvo com um sistema magnetron. $\vec{B}$ é o campo magnético e $\vec{v}$ é a velocidade adquirida pelo elétron na superfície do alvo [3.3].	31
Figura 3.3: Desenho esquemático da excitação de um elétron que ocorre durante as medidas de EDX [3.5].	33
Figura 3.4: Desenho esquemático do processo de difração de raios-X, respeitando a lei de Bragg [3.6].	34
Figura 3.5: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante [3.6].....	35
Figura 3.6: Esquema ilustrativo do efeito de esforços uniformes (compressivo e distensivo) da estrutura cristalina sobre os difratogramas de raios-X. [3.7].....	36
Figura 3.7: Variação do parâmetro de rede do $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparado por MBE em função da concentração x de Mn [3.8]. O gráfico inserido corresponde a variação das baixas concentrações de Mn.	37
Figura 3.8: Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_0 e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente durante as medidas é normal à superfície do filme, porém utilizamos aqui representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na representação a espessura do filme (da ordem de 1 μm) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de 1 mm) [3.9]......	39
Figura 3.9: Espectro de transmitância de um filmes de GaAs:H depositado sobre SiO_2 amorfo. O espectro pode ser dividido em duas regiões. Na primeira ($E < \sim 1,4$ eV), onde o filme é quase totalmente transparente, ela apresenta uma modulação causada pelas interferências dos feixes de luz emergentes, que antes de sair do material sofrem várias reflexões internas dentro do filme e saem, dependendo do valor de λ , em fase, fora de fase ou em uma composição intermediária. Na segunda região, para valores altos de energia ($E > \sim 1,4$ eV), a transmitância diminui exponencialmente por causa do efeito de absorção das amostras [3.9].	40
Figura 3.10: Coeficiente de absorção obtido através dos cálculos baseados no método de Cisneros [3.9,3.10] para uma amostra de $Ga_{1-x}Mn_xAs:H$ preparada através da técnica de sputtering.	41
Figura 3.11: Determinação do gap E_{04} de um filme de $Ga_{1-x}Mn_xAs$	43
Figura 3.12: Determinação do gap de Tauc (E_{Tauc}) de um filme de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ [3.12].	43

Figura 3.13: Determinação do parâmetro de Urbach	44
Figura 3.14: Modos vibracionais do tipo estiramento.	45
Figura 4.1: (a) foto do sistema de <i>sputtering</i> utilizado nas deposições; (b) desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1- circuito de água gelada; 2- resistências de aquecimento; 3- substratos; 4- alvo; 5- ímãs permanentes; 6- <i>Shield</i> ; 7- isolante elétrico; 8- cabo de RF; 9- termopar; 10- admissão de gases; 11- sistema de vácuo.	48
Figura 4.2: Região do alvo (cinza escuro) onde foram dispostos os pedaços de Mn. Esta região é diretamente influenciada pelas linhas de campo magnético do sistema magnetron, fazendo com que haja uma maior eficiência do bombardeamento iônico nesta região.	49
Figura 5.1: Variação do conteúdo de Mn efetivamente incorporado aos filmes em função da concentração de Mn sobre o alvo.	55
Figura 5.2: Difrátograma dos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ com diferentes concentrações de Mn (a) com hidrogênio e (b) não hidrogenada. As linhas tracejadas são referentes à posição e intensidade dos picos referentes ao GaAs cristalino.	57
Figura 5.3: Tamanho médio de cristalitos de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ hidrogenados (curva azul) e não hidrogenados (curva vermelha).	58
Figura 5.4: Parâmetro de rede da cela cúbica do $Ga_{1-x}Mn_xAs:H$ (pontos azuis) e $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (pontos vermelhos) em função da concentração de Mn incorporado nos filmes. Também são apresentados os parâmetro de rede de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparados por MBE (pontos verde) [5.8].	60
Figura 5.5: Espectro de transmitância na região do visível-infravermelho próximo, de filmes hidrogenados e não hidrogenados de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparados sobre $a-SiO_2$ através da técnica de <i>sputtering</i> . Os diferentes valores de x correspondente a cada curva estão indicados na figura.	61
Figura 5.6: Bandas de absorção de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ hidrogenados e não hidrogenados com diferentes concentrações de Mn, x. A banda de absorção do GaAs cristalino foi incluída para comparação. Os parâmetros de deposição correspondentes estão apresentados na Tabela 4.1.	62
Figura 5.7: Gap ópticos (E_{04}) para filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ hidrogenados e não hidrogenados, em função do conteúdo de Mn incorporado.	63
Figura 5.8: Energias de Urbach para filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ hidrogenados e não hidrogenados, em função do conteúdo de Mn incorporado.	64
Figura 5.9: Esquema ilustrativo das previsões obtidas através do modelo de O'Leary. σ_v e σ_c são as amplitudes das oscilações do potencial da BV (V_{BV}) e da BC (V_{BC}) respectivamente. E_g representa o gap óptico, E_{gm} representa o gap óptico médio e ρ a correlação entre o V_{BV} e V_{BC} , variando de 1 (em fase) a -1 (fora de fase) [5.18].	65
Figura 5.10: Relação entre o gap de Tauc e a energia de Urbach de filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparados por <i>sputtering</i> . Os símbolos fechados representam os filmes hidrogenados e os abertos os filmes não hidrogenados. A linha contínua corresponde à regressão linear para as amostras hidrogenadas na faixa de $0,000 < x < 0,011$. A linha pontilhada é uma extrapolação da regressão linear para altos valores de E0 e x. Para os filmes não hidrogenados utilizamos uma reta extrapolada correspondente aos dados da literatura [5.20].	67
Figura 5.11: Coeficiente de absorção obtido através de medidas de FTIR. (a) modos vibracionais relacionados ao Ga ligado ao H. (b) Modos vibracionais relacionados ao As e o Mn ligado ao H. Todos os modos vibracionais são do tipo <i>streeching</i>	68
Figura 5.12: Espectro de EPR na temperatura $T = 295$ K, banda – X ($\nu \sim 9,5$ GHz) para a amostra SP58 (hidrogenada). O mesmo padrão de comportamento é observado nas medidas das outras amostras independente de ser hidrogenada ou não, indicando que os filmes são paramagnéticos.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ com e sem hidrogênio depositados por RF Magnetron *Sputtering*. Parâmetros constantes: 50

Tabela 5.1: FWHM do pico de difração (111), tamanho médio dos cristalitos, e parâmetros de rede (a) calculados utilizando o conjunto de picos de difração do plano (111) para cada filme..... 58

LISTA DE ABREVIATURAS

RF	Radio Frequência
DMS	Semicondutor Magnético Diluído (<i>Diluted Magnetic Semiconductor</i>)
MBE	Epitaxia de Feixe Molecular (<i>Molecular Beam Epitaxy</i>)
LT-MBE	Epitaxia de Feixe Molecular à Baixa Temperatura (<i>Low Temperature - Molecular Beam Epitaxy</i>)
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
SCCM	Centímetro cúbico por minuto (<i>Standard Cubic Centimeters/Minute</i>)
EDX	Dispersão de Raios-X (<i>Energy Dispersive X-ray</i>)
DRX	Difração de Raios-X
FWHM	Largura à Meia Altura (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
LRO	Ordem de Longo Alcance (<i>Long Range Order</i>)
SRO	Ordem de Curto Alcance (<i>Short Range Order</i>)
UV	Ultra-Violeta
NIR	Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared</i>)

Lista de Símbolos

T_C	Temperatura de Curie
T_S	Temperatura do Substrato
E_0	Energia de Urbach
E_{04}	Gap Óptico obtido onde a absorção vale 10^4 cm^{-1}
E_g	Gap Óptico
α	Coeficiente de Absorção

Sumário

1. Introdução	13
2. Fundamentação do Trabalho.....	17
2.1 Semicondutores	17
2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos	21
2.3 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$	23
3. Métodos e Técnicas Utilizados	28
3.1 RF Magnetron <i>Sputtering</i>	28
3.2 Caracterização Estrutural.....	32
3.2.1 Dispersão de Raios-X	32
3.2.2 Difração de Raios-X	33
3.3 Caracterização Óptica.....	37
3.3.1 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR.....	38
3.3.2 Medidas de Transmitância no Infravermelho (FTIR).....	44
4. Procedimento Experimental	48
4.1 Preparação de Filmes.....	48
4.2 Caracterização Estrutural.....	51
4.2.1 Medidas de EDX	51
4.2.2 Medidas de DRX	51
4.2.3 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	52
4.3 Caracterização Óptica.....	52
4.3.1 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR.....	52
4.3.2 Medidas de FTIR	53
5. Resultados e Discussão	55
5.1 Propriedades Estruturais	55
5.2 Propriedades Ópticas	61
6. Conclusões	74

1. Introdução

A produção de filmes semicondutores com propriedades ferromagnéticas é crucial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos baseados no grau de liberdade do spin eletrônico (spintrônica). Essa variedade de semicondutores chamados de Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS) combina as propriedades semicondutoras com propriedades magnéticas. Desta forma é possível utilizar não só a carga dos elétrons, mas também o seu spin, adicionando mais um grau de liberdade para os dispositivos eletrônicos [1.1-1.4]. Já foi demonstrado que DMS's são mais eficientes quando são utilizados na injeção de uma corrente de elétrons spin-polarizados [1.5,1.6]. A injeção e detecção de uma corrente spin-polarizada em um DMS pode combinar o armazenamento magnético com a leitura eletrônica de informações em um único dispositivo semicondutor, o que conseqüentemente propiciara um significativo aumento a eficiência dos computadores [1.7].

Entre os principais semicondutores a apresentarem propriedades ferromagnéticas está o GaAs dopado com Mn [1.8,1.9]. O ferromagnetismo nos compostos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ só é observado quando a concentração de Mn está muito acima ($x \sim 0,03-0,05$) [1.9] do limite de solubilidade do Mn em GaAs ($x \sim 0,002$). Assim, a incorporação de Mn em quantidades adequadas não é uma tarefa fácil e requer a utilização de técnicas especiais de preparação, nas quais o filme é geralmente crescido longe das condições de equilíbrio termodinâmico [1.10]. No crescimento do composto $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pela técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE), atualmente a técnica mais utilizada no crescimento destes materiais, são necessárias temperaturas de substrato relativamente baixas ($\sim 250^\circ\text{C}$) e taxas de crescimento relativamente altas justamente para se tentar evitar a segregação do Mn, o que resulta em filmes com alto grau de desordem e alta densidade de defeitos [1.9,1.10], em comparação ao GaAs crescido pela mesma técnica. A busca de soluções para estes problemas, e a utilização de técnicas de

preparação mais simples, incentivam o emprego de novos métodos de produção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

A técnica de *sputtering*, além de ser altamente versátil para preparação de filmes semicondutores com alto grau de homogeneidade e excelentes propriedades mecânicas e ópticas [1.11-1.13] ainda apresenta um custo muito abaixo do MBE. Recentemente alguns relatos demonstraram a possibilidade de preparar filmes monocristalinos usando *sputtering* [1.11,1.12] aumentando ainda o interesse pela técnica. Embora os filmes monocristalinos produzidos por *sputtering* geralmente apresentem maior densidade de defeitos eletrônicos comparado aos filmes produzidos por MBE [1.11,1.12], quando se trata da deposição de materiais policristalinos ou nanoestruturados, o *sputtering* é uma alternativa simples e muito menos dispendiosa, e por isso interessante.

Atualmente há uma intensa discussão na literatura sobre quais os mecanismos de interação responsável pelo ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos [1.6,1.8,1.14,1.14], tornando relevante e atual o estudo das propriedades físicas de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

O propósito deste trabalho foi preparar filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ utilizando a técnica de RF magnetron *sputtering*, e analisar a influência da incorporação do Mn nas propriedades estruturais e ópticas destes filmes. As propriedades estruturais e a incorporação de Mn nos filmes foram caracterizadas basicamente através de medidas de difração de raios-X e espectroscopia de dispersão de elétrons. Estas medidas permitiram estimar os valores do parâmetro de rede e dos tamanhos médios dos cristalitos dos filmes enquanto a caracterização óptica se concentrou basicamente em estimar os valores do gap óptico e do parâmetro de desordem de Urbach. Também foram realizadas medidas de transmitância na região do infravermelho (2500 – 25000 nm), para a identificação dos modos vibracionais dos átomos de Ga, As e Mn ligados ao H_2 e também estimar a concentração de H_2 incorporado nos filmes.

No Capítulo 2 serão apresentados algumas propriedades dos semicondutores, dos semicondutores magnéticos diluídos, e do GaAs dopado com Mn.

Serão explicadas no Capítulo 3 as fundamentações teóricas de cada uma das técnicas experimentais utilizadas no trabalho bem como os cálculos realizados para a análise dos resultados. As técnicas experimentais e equipamentos utilizados tanto na preparação dos filmes como na caracterização são apresentados no Capítulo 4.

Os resultados das medidas e análises realizadas sobre os filmes e a discussão destes resultados estão listados no Capítulo 5.

Por fim, no Capítulo 6, estão as principais conclusões obtidas neste trabalho e perspectivas para a sua continuação.

Referências – Capítulo 1

- 1.1 CAMPBELL, S. A. **The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication**. New York: Oxford University Press, 1996.
- 1.2 MOORE'S LAW, THE FUTURE - **Technology & Research at Intel**. Disponível em: <<http://www.intel.com/technology/mooreslaw/index.htm>>. Acesso em: 10 de maio de 2007.
- 1.3 WOLF, S.A.; AWSCHALOM, D.D.; BUHRMAN, R.A.; DAUGHTON, J.M.; VON MOLNÁR, S.; ROUKES, M.L.; CHTCHELKANOVA, A.Y.; TREGER D.M. **Science**. v. 294, p. 1488, 2001.
- 1.4 AWSCHALOM, D.D.; FLATTÉ, M.E.; SAMARTH, N. **Scientific American**. Disponível em: <<http://www.sciam.com/article.cfm?articleID=0007A735-759A-1CDD-B4A8809EC588EEDF>> Acessado em: 26 de setembro de 2007.
- 1.5 FIEDERLING, R.; KEIM, M.; REUSCHER, G.; OSSAU, W.; SCHMIDT, G.; WAAG, A.; MOLENKAMP, L.W. **Nature (London)**. v. 402, p. 787, 1999.
- 1.6 OHNO, Y.; YOUNG, D.K.; BESCHOTEN, B.; MATSUKURA, F.; OHNO, H.; AWSCHALOM, D.D. **Nature (London)**. v. 402, p. 790, 1999.
- 1.7 SCHMIDT, G.; FERRAND, D.; MOLENKAMP, L.W.; FILIP, A.T.; VAN WEES, B.J. **Physical Review B**. v. 62, p. R4790, 2000.
- 1.8 DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. **Science**. v. 287, p. 1019, 2000.
- 1.9 OHNO, H. **Science**. v. 281, p. 951, 1998.
- 1.10 CAMPION, R.P.; EDMONDS, K.W.; ZHAO, L.X.; WANG, K.Y.; FOXON, C.T.; GALLAGHER, B.L.; STADDON, C.R. **Journal of Crystal Growth**. v. 251 p. 311, 2003.
- 1.11 OUYANG, L.H.; RODE, D.L.; ZULKIFLI, T.; ABRAHAM-SHRAUNER, B.; LEWIS, N.; FREEMAN, M.R. **Journal of Applied Physics**. v.91, p. 3459, 2002.
- 1.12 GUO, Q.X.; OKADA, A.; KIDERA, H.; TANAKA, T.; NISHIO, M.; OGAWA, H. **Journal of Crystal Growth**. v.237, p. 1079, 2002.
- 1.13 GUO, Q.X.; LU, W.J.; ZHANG, D.; TANAKA, T.; NISHIO, M.; OGAWA, H. **Journal of Vacuum Science Technology A**. v. 22, p. 1290, 2004.
- 1.14 AKAI, H. **Physical Review Letters**. v. 81, p. 3002, 1998.
- 1.15 KÖNIG, J.; LIN, H.; MACDONALD, A.H. **Physical Review Letters**. v. 84, p. 5628, 2000.

2. Fundamentação do Trabalho

Neste capítulo será feito primeiramente uma revisão das propriedades básicas dos semicondutores. Serão apresentados conceitos como banda de valência, banda de condução, gap, semicondutores cristalinos e amorfos. Também será feita uma explanação sobre os semicondutores magnéticos diluídos e mais especificamente sobre o GaAs dopado com impurezas magnéticas de Mn, material alvo deste trabalho.

2.1 Semicondutores

Os semicondutores provocaram uma verdadeira revolução na tecnologia da eletrônica. Nenhum aparelho eletrônico atual, desde um simples relógio digital ao mais avançado dos computadores, seria possível sem os mesmos. Semicondutores são materiais geralmente sólidos elementares ou compostos, cuja condutividade se encontra entre a dos metais e dos isolantes. A possibilidade de controlar a condutividade, tanto permanentemente como dinamicamente [2.1], é uma das principais características deste tipo de material e que o torna fundamental na produção de dispositivos eletrônicos. Entre as principais aplicações dos semicondutores estão os transistores, retificadores, moduladores, detectores, termistores, fotocélulas, entre outros [2.2,2.3]. Inicialmente os semicondutores silício (Si) e o germânio (Ge) foram os mais utilizados na produção destes dispositivos. Entretanto a baixa eficiência destes materiais fez com que fossem pesquisados novos materiais que, além de apresentar as características semicondutoras, fossem mais eficientes. Desta forma foram estudados os semicondutores compostos do tipo III-V (InSb, GaAs) e do tipo II-VI (ZnS, CdS) [2.2].

As propriedades apresentadas pelos semicondutores é o resultado da formação de bandas de energia, como esquematizado na Figura 2.1. A figura ilustra o comportamento de um semicondutor cristalino ideal. No zero absoluto, a faixa de energia denominada banda de valência (BV) esta completamente preenchida de elétrons, enquanto que a banda de condução

(BC) esta completamente vazia [2.3]. Assim como nos isolantes, os semicondutores possuem uma faixa de energias proibidas que separa a BV da BC, chamada de *gap* (E_g). Entretanto, nos semicondutores esta faixa de energia é muito mais estreita que a dos isolantes. Em baixas temperaturas, os semicondutores se comportam como isolantes, pois seus elétrons não possuem energia suficiente para passarem para a BC [2.3].

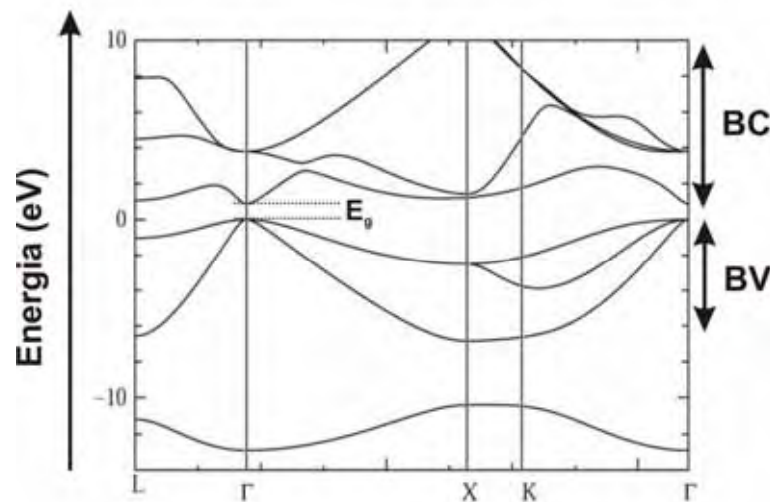


Figura 2.1: Estrutura de bandas do GaAs calculada à temperatura de 10K [2.4]. A banda de valência (BV) está separada da banda de condução (BC) por uma região de energias proibidas chamada de gap (E_g).

Fornecendo energia suficiente ($>E_g$) para os elétrons da BV como, por exemplo, aumentando a temperatura, alguns elétrons adquirem energia suficiente para transporem a faixa proibida e passarem para a BC, deixando “buracos” na faixa de valência.

Os semicondutores podem ser divididos em relação a sua estrutura em: (a) semicondutores cristalinos e (b) semicondutores amorfos [2.5]. A estrutura de um semicondutor amorfo é caracterizada por um arranjo irregular dos átomos ao contrário dos semicondutores cristalinos que possuem um arranjo periódico de átomos, como esquematizado na Figura 2.2 [2.5]. Semicondutores cristalinos apresentam a chamada ordem de longo alcance (*long-range order* - LRO) [2.5], isto é, se a posição de um determinado átomo e dos átomos em seu entorno em um ponto do cristal é conhecida, a posição de cada átomo do cristal é precisamente conhecida. Este tipo de ordem dificilmente é observada em

semicondutores amorfos devido aos desvios nos comprimentos e nos ângulos de ligação entre os átomos.

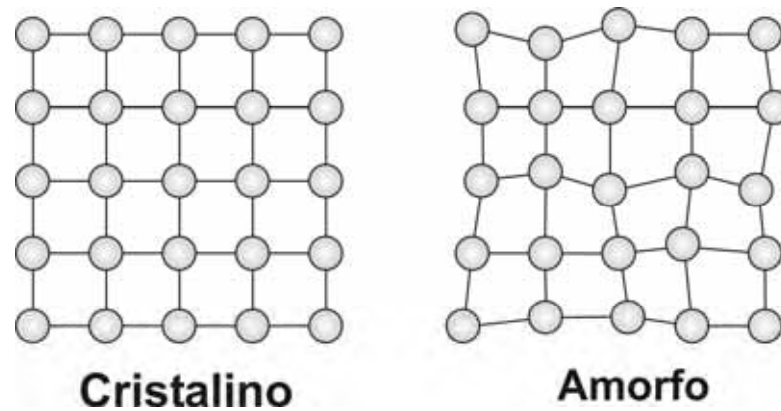


Figura 2.2: Desenho esquemático de um semicondutor (a) cristalino e um (b) amorfo em duas dimensões.

Em semicondutores amorfos, normalmente apenas os primeiros átomos vizinhos permanecem os mesmos que no material cristalino. Isto significa que materiais amorfos perdem a LRO, mas mantêm a ordem de curto alcance (*short-range order* - SRO). Além das distorções nos comprimentos de ligação, é comum os semicondutores amorfos apresentarem uma grande quantidade de outros defeitos como ligações pendentes, erradas ou homopolares. Esta desordem apresentada pelos materiais amorfos reflete diretamente nas propriedades optoeletrônicas do material [2.5].

É conhecido que para semicondutores cristalinos a LRO é responsável pela separação energética (E_g) entre os estados ocupados da banda de valência e dos estados vazios da banda de condução [2.1]. Entretanto, também é conhecido que os semicondutores amorfos também possuem um *gap*, mas quanto maior o grau de desordem do material, mais estreito é este *gap*. Isto porque o aumento na desordem induz um alargamento das bandas de valência e de condução. Este alargamento é chamado de estados de cauda, e esta esquematizado na Figura 2.3.

A ausência de LRO também é responsável pelo aparecimento de níveis de energia no interior do gap chamados de estados de defeito, quando estão localizados próximos as BV ou BC, ou níveis profundos quando estão na região mais interna do gap (Figura 2.3).

Em alguns casos, é necessário dopar os semicondutores a fim de aperfeiçoar suas propriedades eletrônicas para uma determinada aplicação. Neste caso, a otimização também esta relacionada à presença de estados localizados fornecidos pelo dopante. Estes estados podem ser aceitadores (mais próximos à banda de valência) ou doadores (mais próximos à banda de condução).

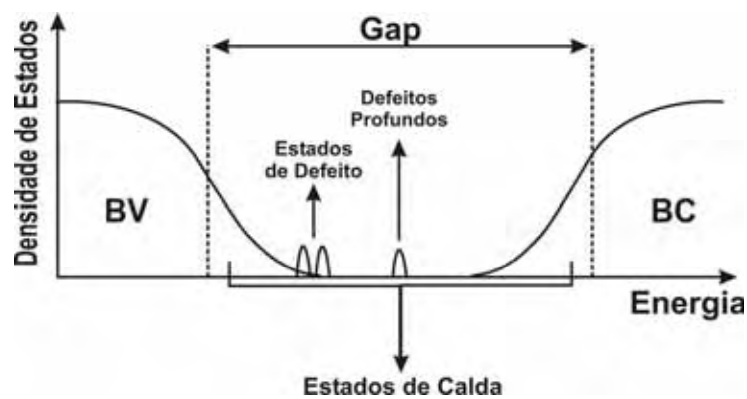


Figura 2.3: Representação esquemática da densidade de estados em função da energia para semicondutores amorfos. Observam-se os estados de cauda devido à ausência de LRO. Os estados localizados no interior do gap podem estar relacionados tanto a ausência de LRO quanto com os níveis de energia fornecidos por impurezas ou dopantes.

É importante saber que a desordem estrutural presente em um semicondutor amorfo determina muitas de suas propriedades ópticas e eletrônicas [2.5]. Esta desordem estrutural quase sempre esta relacionada a propriedades extrínsecas. Semicondutores com alto grau de desordem perdem sua aplicabilidade em dispositivos devido ao elevado número de estados localizados e a sobreposição dos estados de cauda. Neste tipo de semicondutor, a existência de ligações pendentes no material é um dos principais responsáveis pelo elevado grau de desordem eletrônica. No caso do GaAs, há uma tendência destas ligações pendentes não permanecerem no material, fazendo com que átomos adjacentes se rearranjem e forcem uma ligação. Este rearranjo aumenta a flutuação dos ângulos de ligação, o que consequentemente

aumenta os defeitos eletrônicos do material. Entretanto, é possível diminuir significativamente o grau de desordem apresentada por semicondutores amorfos se houver a passivação das ligações pendentes. É conhecido que em semicondutores amorfos como o GaAs, a presença do hidrogênio (H_2) durante a preparação do material diminui significativamente a densidade de defeitos no interior do gap e a desordem eletrônica [2.6-2.10]. No caso do GaAs preparado por *sputtering* [2.6,2.7] foi observado que a hidrogenação diminuiu a tensão residual da rede. Isto porque o hidrogênio diminui a flutuação dos ângulos de ligação entre o Ga e o As e passiva as ligações erradas e distorcidas, reduzindo os estados de cauda e a densidade de estados no interior do gap [2.11].

Existe grande interesse em acrescentar impurezas magnéticas em semicondutores a fim de associar as propriedades magnéticas e semicondutoras em um mesmo material. Na próxima seção será feito um enfoque nas propriedades deste tipo de material e suas possíveis aplicações.

2.2 Semicondutores Magnéticos Diluídos

O controle da condução eletrônica foi o principal conceito envolvido na produção de dispositivos baseados em semicondutores eletrônicos [2.12-2.14]. Os fenômenos relacionados ao spin dos elétrons foram por muito tempo negligenciado em semicondutores devido às energias degeneradas de dois estados de spin de elétrons. Entretanto, em função dos avanços na ciência e na tecnologia dos semicondutores, o controle e a manipulação destes fenômenos se tornaram cada vez mais possíveis. Além disso, a tecnologia dos semicondutores sempre busca diminuir a dimensão dos dispositivos para atender a necessidade de circuitos integrados cada vez mais rápidos e mais densos, chegando a escalas nanométricas. Nesta escala, a redução do tamanho acentua as características quânticas, de maneira que a interação de troca entre os elétrons, deve ser considerada em maior detalhe. Isto torna inevitável projetar e

construir dispositivos baseados não apenas na carga, mas também na interação entre os spins dos elétrons. Estes novos componentes eletrônicos poderão ser aplicados, por exemplo, no processamento de informações e na realização de tecnologias de informação quântica que utilizam o spin como um *quantum bit* ou *qubit* [2.12], aumentando significativamente a eficiência dos componentes atuais. A área que estuda este tipo de semicondutor é conhecida como spintrônica e busca associar o grau de liberdade relacionados a carga e o spin dos elétrons em um mesmo dispositivo.

Estes semicondutores magnéticos normalmente são obtidos pelo processo de dopagem do material não magnético com elementos magnéticos como o manganês (Mn), por exemplo. Estas ligas entre semicondutores não magnéticos e íons magnéticos são denominadas semicondutores magnéticos diluídos (*diluted magnetic semiconductor* - DMS). DMS's são obtidos geralmente através da dopagem de um semicondutor não magnético com íons magnéticos. O estudo dos DMS e suas heteroestruturas oferecem uma vasta gama de variedades de materiais e estruturas, tornando possível explorar os efeitos da interação de troca nos semicondutores.

Atualmente há uma intensa discussão na literatura sobre quais os mecanismos de interação responsáveis pelo ferromagnetismo nos semicondutores magnéticos diluídos [2.12,2.14-2.16]. A proposta atualmente dominante é que seria uma interação de troca indireta do tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [2.12,2.14-2.16], que normalmente é utilizada para explicar a interação entre íons magnéticos em um metal. Neste caso, a interação de troca entre os elétrons *d* localizados nos íons magnéticos seria mediada pelos elétrons livres. A interação RKKY descreve que um momento magnético localizado, polariza em spin os elétrons livres de condução por uma perturbação na suscetibilidade magnética local. Estes elétrons, uma vez polarizados, interagem com outro momento magnético localizado a uma distância *r* [2.17]. Esta é uma interação de longo alcance e possui uma dependência oscilatória

com a distância entre os momentos magnéticos, podendo ocorrer o emparelhamento ferromagnético ou antiferromagnético [2.17]. Desta forma, o acoplamento toma a forma de uma interação de troca dependente de r dada por

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde $J_{RKKY}(r)$ é a constante de troca e k_F é o raio da superfície de Fermi (assumindo que esta seja esférica). A ocorrência deste tipo de interação é importante para explicar a presença de magnetismo em certos metais. Entretanto, em semicondutores do tipo III-V dopados com Mn, embora este modelo seja o mais aplicado por diferentes grupos [2.12,2.14-2.16], há certa controvérsia com relação a sua aplicação. Nestes semicondutores propõe-se que os átomos de Mn, além de contribuírem com momentos magnéticos, também agem como aceitadores [2.17, 2.18,2.19]. Como os buracos resultantes apresentam menor densidade e comportamento diferente dos elétrons livres em metais, a aplicação direta do modelo RKKY aos semicondutores III-V dopados poderia ser comprometida [2.17, 2.18,2.19].

Os semicondutores do tipo III-V são os mais utilizados em dispositivos de alta velocidade e por isso, mais interessantes no que se refere à dispositivos spintrônicos. Além disso, o processo de dopagem de semicondutores do tipo III-V é mais simples quando comparado com os II-VI, por exemplo. Entre os semicondutores do tipo III-V, o GaN, InN, AlP e o GaAs dopados com Mn são os que apresentam temperatura de Curie mais próximas a do ambiente, sendo fortes candidatos a aplicações na spintrônica [2.14]. Como o material alvo deste trabalho é o GaAs dopado com Mn, na próxima seção ele será considerado em maiores detalhes.

2.3 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$

Semicondutores podem se tornar magnéticos quando átomos de metais de transição são incorporados na matriz do semicondutor. Entre os semicondutores do tipo III-V, o GaAs

dopado com Mn ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) é um dos DMSs mais amplamente estudados. No caso do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, os átomos de Mn substituem os de Ga na coordenação tetraédrica ligado a quatro átomos de As, como exemplificado na Figura 2.4.

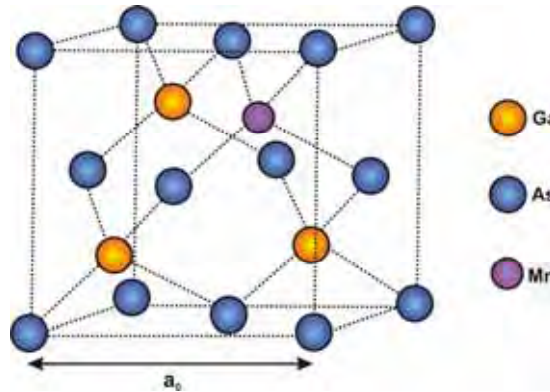


Figura 2.4: Desenho esquemático de uma célula zinc-blend do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ com o Mn incorporando substitucional ao Ga. a_0 é o parâmetro de rede da célula.

O átomo de Mn é um aceitador que fornece um momento magnético de 4 magnétons de Bohr (μ_B) por átomo de Mn. Os estados aceitadores fornecidos pelo Mn são muito próximos à banda de valência e provem buracos delocalizados, como esquematizado na Figura 2.5. Atualmente, a teoria mais aceita busca explicar a presença do ferromagnetismo no $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ através do emparelhamento dos spins dos elétrons do Mn mediado pelos estados de buraco fornecidos pelo próprio Mn [2.20,2.21]. Este modelo prevê que altas temperaturas de transição ferromagnéticas (T_C) requer altos valores de x e/ou alta concentração de buracos.

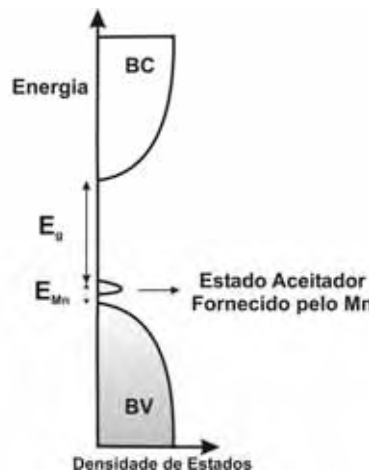


Figura 2.5: Desenho esquemático de bandas para o GaAs dopado com Mn. E_g é a energia do gap do GaAs e E_{Mn} é o estado fornecido pelo Mn.

Atualmente, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnético é obtido através do processo de LT-MBE (*Low Temperature Molecular Beam Epitaxy*). Estes são crescidos na forma de filme com temperatura de substrato relativamente baixa ($\sim 180^\circ\text{C}$) para evitar a segregação do Mn [2.21]. Entretanto, mesmo nestas condições é comum encontrar o Mn segregado ou fases secundárias como o MnAs, ainda que a concentração de Mn seja pequena [2.21]. A baixa qualidade estrutural e eletrônica destes filmes, quando comparado com os filmes de GaAs cristalinos crescidos através da mesma técnica, e o alto custo tanto do equipamento quanto da manutenção de um MBE também são obstáculos na obtenção de filmes ferromagnéticos com T_C próximas a do ambiente. Deste modo, é de grande interesse o estudo de métodos alternativos de preparação de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

Uma das alternativas, e que até o momento ainda não foi testada na preparação de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, é a técnica de sputtering, muito mais simples e versátil que o MBE. Como os filmes crescidos por sputtering normalmente possuem características policristalinas, o estudo do comportamento magnético em filmes de GaAs dopados com Mn policristalinos pode contribuir para a discussão relacionada à origem do ferromagnetismo em DMS's. Com base nessas motivações, neste trabalho foi utilizado a técnica de RF magnetron sputtering para crescer filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Na seção seguinte será feita uma explanação da técnica de sputtering e dos métodos utilizados para caracterizar os filmes.

Referências - Capítulo 2

- 2.1 NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)**. Disponível em < <http://goldbook.iupac.org/S05591.html> >. Acessado em: 12/12/2007
- 2.2 KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Guanabara Dois, cap. 8, p. 203, 1978.
- 2.3 MELLO, H. A.; BIASI, R.S. **Introdução a Física dos Semicondutores**. Edgard Blucher Ltda, cap. 6, p. 56, 1975.
- 2.4 SHIMADA, K. **Computational Materials Science Laboratory**. Disponível em < <http://home.kanto-gakuin.ac.jp/~shimada/results.htm> >. Acessado em: 12/12/2007
- 2.5 MORIGAKI, K. **Physics of Amorphous Semiconductors**. Imperial College Press, cap. 1, p. 2, 1999.
- 2.6 MURRI, R.; SCHIAVULLI, L.; PINTO, N.; LIGONZO, T. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 139, p. 60, 1992.
- 2.7 PAUL, W.; MOUSTAKAS, T.D., ANDERSON; D.A., FREEMAN, E. **Anais do 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors**. Edinburg, p. 467, 1977.
- 2.8 CALAWA, A.R. **Applied Physics Letters**. v. 33, p.1020, 1978.
- 2.9 KOPEV, P.S.; IVANOV, S.V.; YEGOROV, A.Y.; UGLOV, D.Y. **Journal of Crystal Growth**. v. 96, p 533, 1989.
- 2.10 SCHUBERT, E.F. **Doping in III-IV Semiconductors**. Cambridge University Press, Cambridge, p. 606, 1993.
- 2.11 COSCIA, U.; MURRI, R.; PINTO, N.; TROJANI, L. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 194, p. 103, 1996.
- 2.12 OHNO, H.; SHEN, A.; MATSKURA, F.; OIWA, A.; ENDO, A.; KATSUMOTO, S.; IYE, Y. **Applied Physics Letter**. v. 69, p. 363, 1996.
- 2.13 AWSCHALOM, D.D.; FLATTÉ, M.E.; SAMARTH, N. **Scientific American**. Disponível em: <<http://www.sciam.com/article.cfm?articleID=0007A735-759A-1CDD-B4A8809EC588EEDF>> Acessado em: 26 de setembro de 2007.
- 2.14 DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. **Physical Review B**. v. B 63, p.195205, 2001.
- 2.15 OHNO, H. **Science**. v. 281, p. 951, 1998.
- 2.16 PEARTON, S.J.; ABERNATHY, C.R.; OVERBERG, M.E. **Journal of Applied Physics**. v. 93, p. 1, 2003.
- 2.17 BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford University Press, cap. 4, p. 74, 2001.
- 2.18 AKAI, H. **Physical Review Letters**. v. 81, p. 3002, 1998.

- 2.19 KÖNIG, J.; LIN, H.; MACDONALD, A. H. **Physical Review Letters**. v. 84, p. 5628, 2000.
- 2.20 DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. **Science**. v. 287, p. 1019, 2000.
- 2.21 TAKAMURA, K.; MATSUKURA, F.; OHNO, Y.; OHNO, H. **Journal of Applied Physics**. v. 89, p. 7024, 2001.

3. Métodos e Técnicas Utilizados

Neste capítulo é feita a descrição do método de RF Magnetron *Sputtering* utilizado para a deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ bem como as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural e óptica desses filmes. Entre as medidas estruturais destacam-se as técnicas de EDX, que fornece a composição dos filmes, e DRX utilizada para analisar a estrutura dos filmes.

Com relação à caracterização óptica, é apresentada a teoria envolvida nas medidas de transmitância na faixa espectral do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Através destes resultados se obtém informações sobre a desordem eletrônica causada por alargamento das bandas de valência e condução e por estados internos ao gap. Os cálculos necessários para obter estes resultados também estão explicados na Seção 3.2.1. Por fim, na Seção 3.2.2 apresenta-se a teoria envolvida nas medidas de transmitância na região do infravermelho (FTIR) que ajudaram a identificar os modos vibracionais das ligações químicas presentes no material.

3.1 RF Magnetron *Sputtering*

A técnica de *sputtering* é amplamente utilizada atualmente para deposição de filmes com várias composições e estruturas. Sua ampla aplicação deve-se à sua simplicidade e versatilidade praticas, geralmente resultando em filmes amorfos ou policristalinos. O processo de *sputtering* tem início quando, através da excitação elétrica de um gás inerte (normalmente o argônio) pela introdução de um eletrodo em uma câmara previamente evacuada, tem-se a formação de um plasma. Este plasma é constituído de íons positivos, elétrons e cargas neutras. A tensão ao longo deste plasma, V_p , é mantida constante, porém sofre uma diminuição brusca próximo ao alvo, tendendo a zero [3.1,3.2]. Desta forma é criada uma diferença de potencial, ΔV_p , que ao mesmo tempo em que repele os elétrons, acelera os íons positivos na direção do

alvo. Este processo cria uma “bainha” de cargas positivas próximas a superfície do alvo [3.1,3.2], como ilustrado na Figura 3.1. O fluxo de íons j_+ na direção do alvo é dado pela equação:

$$j_+ = 5,5 \times 10^{-8} \left(\frac{\Delta V_p^{3/2}}{M_+^{1/2} b^2} \right) \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde: M_+ = Massa molecular do íon

b = Largura da bainha

A energia com que estes íons chegam ao alvo é inversamente proporcional à pressão e diretamente proporcional a tensão aplicada no sistema. Ao colidirem com o alvo, os íons do plasma transmitem momento linear para os átomos da superfície do cátodo (alvo) e, caso os íons tenham energia suficiente, átomos deste alvo serão ejetados desta superfície. O rendimento deste processo, ou seja, a quantidade de átomos ejetados do alvo por íon incidente (*sputtering yield* - Y) depende das massas tanto dos átomos do alvo quanto dos íons e também da energia com que os íons chegam à superfície. A taxa com que o material ejetado deixa o alvo é dada por:

$$Q_s (\text{átomos} / s) = \frac{Y \cdot I}{q_e} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde: I = corrente de íons na direção do alvo

q_e = carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C)

Os átomos ejetados do alvo atravessam o plasma e posteriormente atingem um substrato que faz parte do ânodo criando condições para a formação de um filme sobre ele. A taxa de crescimento deste filmes é diretamente ligada a Q_s e a pressão da câmara de deposição, mas experimentalmente é muito difícil reproduzir com alta precisão a taxa de crescimento dos filmes mesmo em condições idênticas de preparação [3.1].

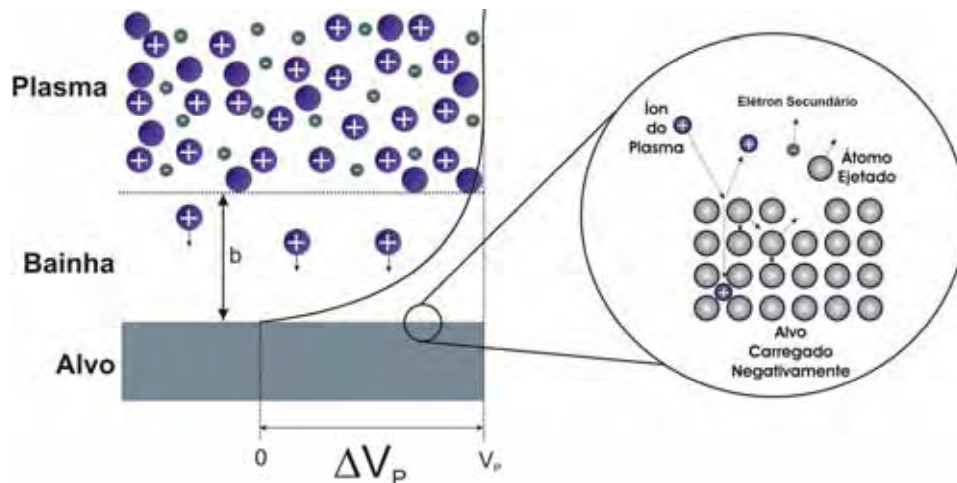


Figura 3.1: Estrutura esquemática da distribuição de carga e perfil da tensão próximo a superfície do alvo. Após a colisão do íon do plasma com os átomos do alvo (detalhe da Figura), pode ocorrer a implantação do íon no alvo, a reflexão deste íon ou a transferência de momento linear para os átomos do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

Em geral o ânodo compreende o porta-substratos e as paredes da câmara de deposições, os quais estão aterrados. O processo de *sputtering* produzido por tensões contínuas aplicadas aos eletrodos, chamado de DC *sputtering*, ocorre dentro de uma câmara em pressões na faixa entre 2×10^{-2} a 2 Torr. Normalmente o gás utilizado como fonte de íons é inerte para evitar a contaminação das partes que constituem a câmara de deposição

No DC *sputtering* pode haver efeito significativo de carregamento do alvo, quando semicondutores ou isolantes são utilizados. Nestas condições o carregamento do alvo é prejudicial ao processo de deposição de filmes, pois dificulta o acesso de íons ao alvo. Este problema é superado aplicando um campo alternado, geralmente em rádio frequência (13,6 MHz). Pela assimetria dos eletrodos a descarga alternada também se torna assimétrica assumindo o alvo novamente o papel de cátodo, durante a maior parte do ciclo de tensão [3.1,3.2].

O sistema magnetron é um importante avanço tecnológico para a técnica de *sputtering* [3.3,3.4]. Consiste em introduzir um campo magnético na descarga através da colocação de um conjunto de ímãs permanentes internamente ao catodo de maneira a formar um campo

magnético com forte componente paralela à superfície do alvo. A presença do campo magnético paralelo à superfície e próximo desta produz um aumento do grau de ionização do plasma nas proximidades do alvo (Figura 3.2). Os elétrons deixam o alvo e são acelerados pelo campo elétrico perpendicular. Sua velocidade $\vec{v} = v(z)\hat{k}$ é inicialmente perpendicular ao alvo, mas pela ação da força magnética $\vec{F}_M = q\vec{v} \times \vec{B}$, adquire componente paralela ao plano xy, aumentando sua trajetória nas proximidades da superfície do alvo.

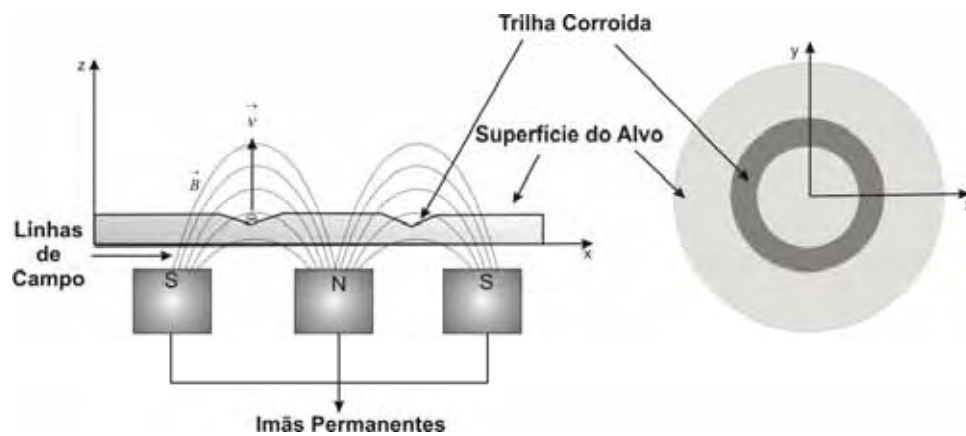


Figura 3.2: Desenho esquemático de um alvo com um sistema magnetron. $\vec{B}$ é o campo magnético e $\vec{v}$ é a velocidade adquirida pelo elétron na superfície do alvo [3.3].

Uma consequência do sistema magnetron é a maior eficiência do bombardeamento iônico na região entre os ímãs, garantindo que apenas átomos do alvo sejam ejetados além do aumento da taxa de deposição. Outro benefício do magnetron é a diminuição do limite mínimo de pressões que podem ser utilizadas no processo (até $\sim 7 \times 10^{-4}$ Torr), com o consequente aumento da energia dos átomos do alvo que chegam ao substrato (pelo aumento do livre caminho médio).

As principais vantagens do processo de *sputtering* são: (i) proporciona a deposição de filmes de ligas e materiais compostos; (ii) possibilita a utilização de uma grande variedade de alvos tanto sólidos quanto líquidos; (iii) possibilita a deposição sobre diferentes tipos de substratos simultaneamente; (iv) possibilita a incorporação de elementos de gases (H_2 por

exemplo) pela utilização de plasma reativo; (v) apresenta facilidade de adição de impurezas por *co-sputtering*; (vi) utiliza temperaturas relativamente baixas compatíveis com aplicações tecnológicas (vii) a câmara de sputtering pode possuir um volume pequeno.

As principais desvantagens são: (i) em muitas configurações, o fluxo de deposição não é uniforme, fazendo-se necessário o movimento dos substratos para conseguir filmes com composição e espessura uniformes; (ii) em alguns casos, contaminantes gasosos estão ativos no plasma, tornando a contaminação dos filmes um problema maior que nas evaporações à vácuo; (iii) em *sputtering* reativos, a composição dos gases deve ser muito bem controlada para evitar efeito de contaminação do alvo.

3.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos filmes foi realizada utilizando basicamente duas técnicas: composição por espectroscopia de raios-X produzidos por dispersão de feixe eletrônico (EDX) e difração de raios-X (XRD). A seguir será apresentada a descrição de cada medida e as interpretações de seus respectivos resultados.

3.2.1 Dispersão de Raios-X

Durante a análise por EDX, o material a ser analisado é bombardeado por um feixe de elétrons dentro de um microscópio eletrônico. Os elétrons do feixe colidem com os elétrons dos átomos do material, excitando os elétrons dos átomos para níveis de energia maiores. A vacância gerada por um elétron de uma camada eletrônica mais interna eventualmente é ocupada por um elétron mais energético de uma camada mais externa. Para isso, este elétron mais energético deve liberar parte desta energia emitindo raios-X (Figura 3.3).

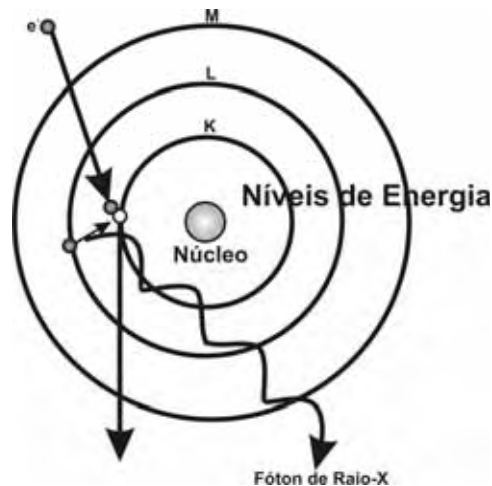


Figura 3.3: Desenho esquemático da excitação de um elétron que ocorre durante as medidas de EDX [3.5].

A quantidade de energia desprendida pela transição do elétron depende de qual camada este elétron estava, bem como para qual camada ele foi transferido. Como cada elemento conhecido desprende raios-X com energias únicas durante o processo de transição, podemos identificar os elementos do material medindo a energia dos raios-X emitidos durante a transição eletrônica. O resultado desta medida é um espectro de EDX.

O espectro de EDX é apenas um gráfico da frequência com que os raios-X são detectados em cada nível de energia. Um espectro de EDX normalmente apresenta picos correspondentes aos níveis de energia dos raios-X detectados. Cada um destes picos é único para um átomo, e correspondem somente a um material. Quanto maior um pico em um espectro, maior a concentração de um determinado elemento no material.

3.2.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma ferramenta simples e de grande alcance na análise das propriedades estruturais de um material. No estudo de semicondutores cristalinos ou nanocristalinos, DRX é uma importante técnica para o estudo do parâmetro de rede e tamanho médio dos cristalitos no caso de materiais nano-estruturados. A técnica de DRX é relativamente simples, direta e não destrutiva. Como a luz visível e as microondas, os

raios-X também são ondas eletromagnéticas transversas, mas com comprimento de onda menor. Para cristalografia, a faixa de comprimento de onda dos raios-X mais usada é por volta de 0,5 a 2,5 Å, muito próximo do espaçamento atômico. Nesta faixa de comprimento de onda, os efeitos de refração são mínimos enquanto a difração é intensa.

Um sólido cristalino pode ser caracterizado como um conjunto de planos atômicos dispostos paralelamente um ao outro separados por uma distância d , como esquematizado na Figura 3.4.

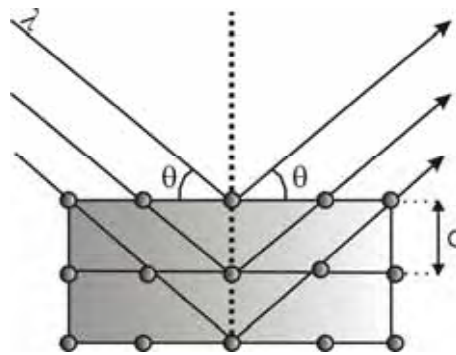


Figura 3.4: Desenho esquemático do processo de difração de raios-X, respeitando a lei de Bragg [3.6].

Dada esta geometria, observam-se determinados padrões de difração como resultado da interação de um feixe de raios-X com este sólido. Este fenômeno se deve à interferência dos feixes de raios-X emergentes causada pelas sucessivas reflexões destes nos planos paralelos do cristal, e a diferença entre os caminhos percorridos por cada raio emergente da amostra. Esta diferença de caminho pode fazer com que as ondas emergentes fiquem fora de fase, resultando em uma interferência destrutiva, o que anula a intensidade do feixe refletido. Quando há a coincidência de fase, há a interferência construtiva e ocorre um máximo de intensidade do feixe refletido. A condição de coincidência de fases só ocorrerá quando os parâmetros: λ (comprimento de onda dos raios-X incidente); d (distância interplanar); e θ (ângulo de incidência dos raios-X com relação aos planos cristalinos) obedecem à lei da Bragg [3.6]:

$$n \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad \text{(Equação 3.3)}$$

onde n é um número inteiro conhecido como ordem de difração.

Para materiais monocristalinos, um difratograma é obtido pelo método de Bragg-Bretano utilizando um valor fixo de λ e variando o ângulo de incidência e de detecção em θ (Figura 3.5a). Para amostras em forma de pó ou filmes policristalinos geralmente se usa a configuração de detecção $\theta-2\theta$ (Figura 3.5b), onde a amostra permanece fixa, o ângulo de incidência θ é quase rasante e permanece constante durante a medida e o ângulo de detecção é 2θ (medido em relação à direção do feixe incidente). Nesta última configuração é aproveitada a grande profundidade de penetração do feixe incidente.

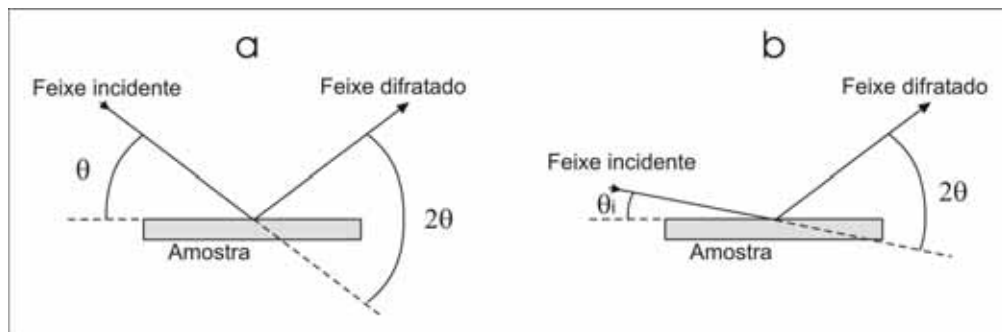


Figura 3.5: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-X: (a) método de Bragg Bretano; (b) método de incidência rasante [3.6].

Medidas de DRX realizadas sobre materiais policristalinos apresentam além dos picos referentes à porção cristalizada, uma banda larga referente à fração amorfa. Neste tipo de filme o tamanho médio dos cristalitos pode ser estimado utilizando a fórmula de Scherrer [3.6]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde: t = diâmetro médio dos cristalitos

B = largura à meia altura do pico de difração

λ = comprimento de onda da radiação

θ_B = ângulo de Bragg referente a posição do pico.

Ressaltamos que tal informação da dimensão dos cristalitos fornecida pela fórmula de Scherrer, é apenas uma aproximação, pois não estamos levando em conta o efeito do stress provocado no filme.

Em qualquer tipo de material, principalmente os desordenados, é comum haver tensão residual [3.6,3.7]. Este tipo de defeito pode causar dois efeitos distintos sobre o difratograma. Se a tensão corresponder a um esforço uniforme, compressivo ou distensivo, também chamado de macrotensão (*macrostress*), as distâncias da cela unitária dos cristais vão respectivamente, diminuir ou aumentar, ocasionando um deslocamento no ângulo dos picos difratados, como exposto na Figura 3.6.

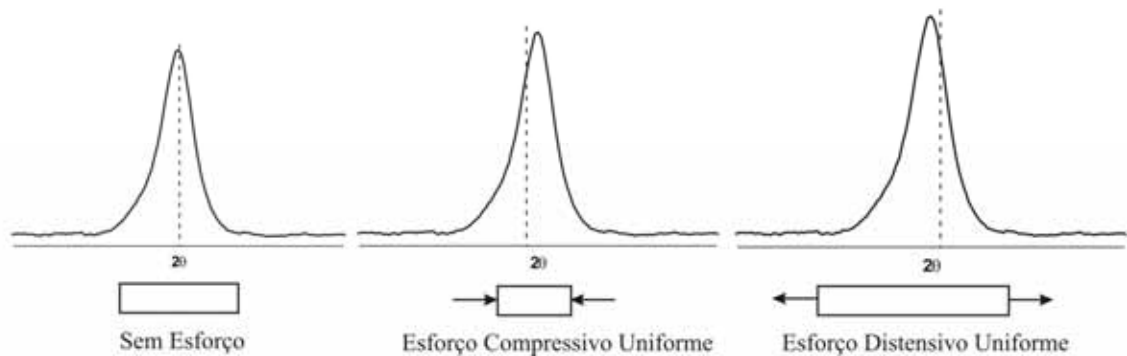


Figura 3.6: Esquema ilustrativo do efeito de esforços uniformes (compressivo e distensivo) da estrutura cristalina sobre os difratogramas de raios-X. [3.7]

Os parâmetros de rede de uma cela unitária podem ser calculados a partir dos difratogramas de raios-X, utilizando os valores das posições do pico de difração ($2\theta_B$), dos índices de Miller (h , k e l) e do comprimento de onda (λ) da radiação utilizada nas medidas de difração. No caso do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ é possível calcular o parâmetro de rede utilizando os parâmetros de uma cela cúbica uma vez que a cela *zinc-blend* nada mais é do que a junção de duas celas cúbicas de face centrada, ou seja, seus parâmetros de rede são iguais ($a = b = c$) [3.6]. Logo, o parâmetro de rede da amostra pode ser estimado utilizando a seguinte equação:

$$a = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\lambda}{\sin \theta_B} \quad (\text{Equação 3.5})$$

onde: a é o parâmetro de rede de uma cela cúbica, λ é o comprimento de onda da radiação e θ_B é o ângulo de Bragg referente a posição do pico [3.6].

Quando um material é dopado e o dopante ocupa a posição substitucional, é possível observar um aumento linear do parâmetro de rede em relação ao aumento da concentração de dopante. Esta variação linear é conhecida como lei de Vegard. A Figura 3.7 mostra a variação do parâmetro de rede do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ obtida por Ohno [3.8], em função da concentração x de Mn.

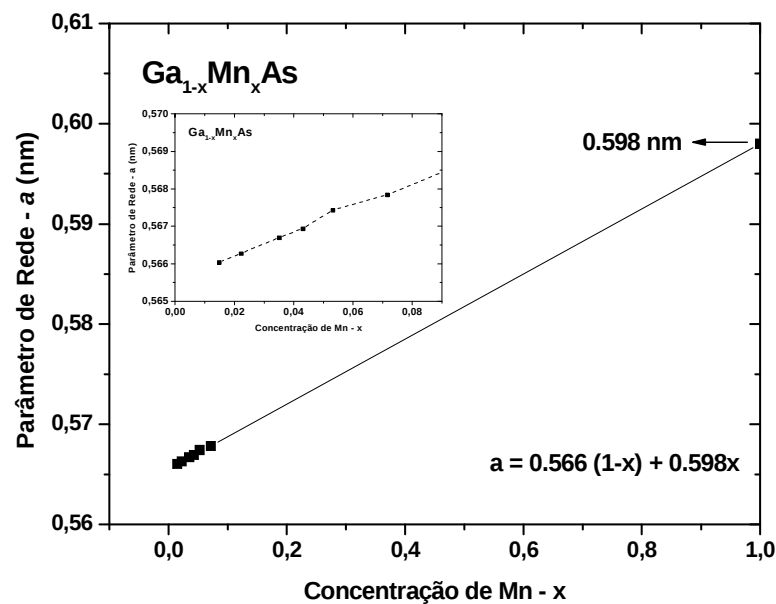


Figura 3.7: Variação do parâmetro de rede do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparado por MBE em função da concentração x de Mn [3.8]. O gráfico inserido corresponde a variação das baixas concentrações de Mn.

Como podemos observar, estes filmes seguem muito bem a lei de Vegard, indicando que virtualmente todo o Mn incorporado nas amostras ocupa posições substitucionais ao Ga.

3.3 Caracterização Óptica

A caracterização óptica dos filmes foi focada principalmente nas medidas de transmitância na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-Vis-NIR). Estas medidas possibilitam a obtenção dos valores do índice de refração, espessura, gap óptico e parâmetro de desordem dos filmes. Também foram realizadas medidas de transmitância na região do infravermelho que possibilitam a análise dos modos vibracionais das ligações

atômicas presentes no material. A seguir serão apresentados os conceitos e cálculos envolvidos nestas medidas.

3.3.1 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

Na espectrofotometria na região do gap de materiais semicondutores, a interação da radiação com a matéria se dá essencialmente pela excitação eletrônica. Quando a energia do fóton incidente é maior que a energia do gap deste material, é possível promover a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução através da absorção deste fóton pelo elétron. Em uma medida de transmissão, nesta região de absorção a intensidade I_T do feixe transmitido se aproxima de zero e obtemos então a borda de absorção deste material. Se, pelo contrário, a energia do fóton for menor que a do gap, então o feixe atravessa a amostra sem promover praticamente nenhuma excitação eletrônica (como se a amostra fosse totalmente transparente). Nesta região, o feixe transmitido geralmente apresenta intensidade I_T próxima à intensidade I_0 do feixe incidente.

Nos espectros de transmissão de filmes finos (com espessuras da ordem do comprimento de onda medido) o fenômeno de interferência é observado na região do espectro em que o filme é praticamente transparente [3.9]. Este fenômeno se deve às múltiplas reflexões do feixe nas interfaces filme-substrato e filme-ar, o que promove diferentes caminhos ópticos para cada raio que emerge da amostra (Figura 3.8). Estes raios, ao atravessarem a amostra podem se combinar de forma construtiva (com mesma fase) ou de forma destrutiva (com 180° de deslocamento entre as fases), causando no espectro de transmissão um máximo ou um mínimo respectivamente.

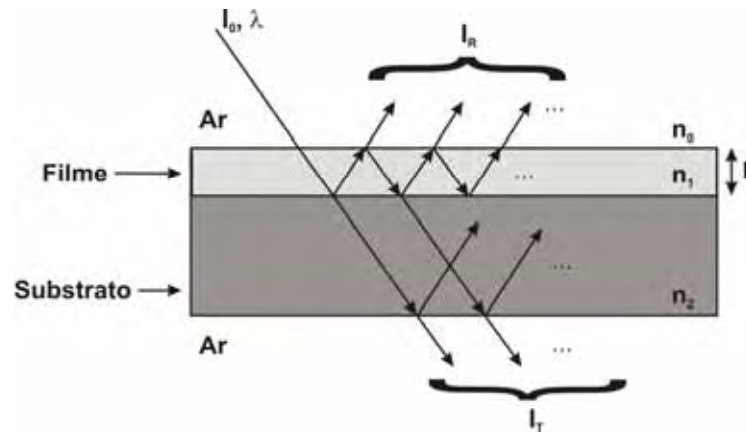


Figura 3.8: Ilustração do processo de transmissão e reflexão no conjunto filme + substrato: I_0 e λ são respectivamente a intensidade e o comprimento de onda do feixe incidente; I_r e I_t são respectivamente as intensidades do feixe refletido e transmitido; e h é a espessura do filme. O feixe incidente durante as medidas é normal à superfície do filme, porém utilizamos aqui representação oblíqua dos raios para facilitar a visualização. Na representação a espessura do filme (da ordem de $1\ \mu\text{m}$) está fora de proporção com a espessura do substrato (da ordem de $1\ \text{mm}$) [3.9].

A fase com que os raios que sofrem as múltiplas reflexões saem da amostra depende dos seguintes fatores: comprimento de onda (λ) do feixe incidente; índice de refração (n_1) do filme; espessura (h) do filme; e relação n_1/n_2 (onde n_2 é o índice de refração do substrato), que muda em 180° a fase dos raios refletidos na interface filme-substrato se $n_1/n_2 < 1$.

Os procedimentos mais utilizados na determinação dos parâmetros ópticos de filmes finos utilizam espectros de transmissão medidos em uma grande faixa de energias. A análise resulta nos valores reais e imaginários do índice de refração em função da energia (n_1), a espessura (h) e o coeficiente de extinção (k).

Existem muitos métodos conhecidos de calculo para desenvolver esta análise [3.9,3.10]. O método utilizado neste trabalho para o cálculo de n_1 e h foi baseado no método de Cisneros [3.9,3.10] e rotinas computacionais que se aplicam à espectros de transmitância de filmes que possuem uma região em que a absorção é pequena ou desprezível, e outra em que a absorção cresce rapidamente com a frequência.

Na Figura 3.9 é possível observar um exemplo de espectro de um filmes de GaAs:H depositado sobre SiO_2 . A primeira região citada, que possui franjas de interferência, é utilizada para determinar a parte real do índice de refração e a espessura do filmes [3.9,3.10].

Através das rotinas computacionais, o índice de refração é calculado nos mínimos de interferência e, interpolados para os outros valores de energia. O cálculo da espessura é obtido a partir dos valores de n e das distâncias entre os máximos e mínimos de interferência. O coeficiente de extinção é calculado para os pontos máximos de interferência utilizando um valor de n arbitrário (próximo do esperado para o material em questão). Os valores de k obtidos nessa etapa são interpolados para os pontos mínimos de interferência, calculando um novo valor de n . Em seguida, os novos valores de n dos mínimos são interpolados para os pontos de máximos e, agora, novos valores de k são obtidos [3.9,3.10].

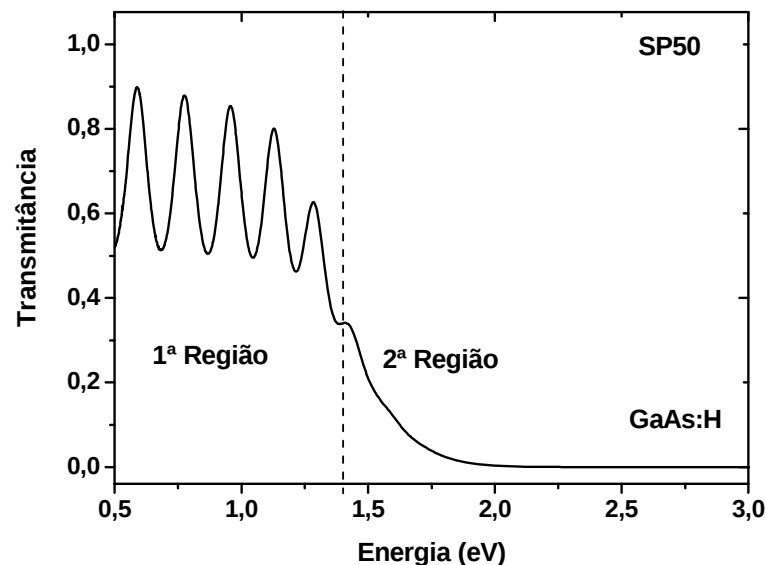


Figura 3.9: Espectro de transmitância de um filmes de GaAs:H depositado sobre SiO₂ amorfo. O espectro pode ser dividido em duas regiões. Na primeira ($E < \sim 1,4$ eV), onde o filme é quase totalmente transparente, ela apresenta uma modulação causada pelas interferências dos feixes de luz emergentes, que antes de sair do material sofrem várias reflexões internas dentro do filme e saem, dependendo do valor de λ , em fase, fora de fase ou em uma composição intermediária. Na segunda região, para valores altos de energia ($E > \sim 1,4$ eV), a transmitância diminui exponencialmente por causa do efeito de absorção das amostras [3.9].

Cálculo do coeficiente de absorção

A borda de absorção de um semiconductor nos fornece informações sobre sua estrutura eletrônica na proximidade das bandas de valência e condução. No espectro de transmitância, é representada pela região bastante estreita do espectro em que o coeficiente de absorção α aumenta rapidamente (região 2 da Figura 3.9). Nesta região, as franjas de interferência atenuam-se rapidamente e a transmitância diminui até valores desprezíveis.

O método mais comum para o cálculo do coeficiente de absorção é utilizar a transmitância experimental, medida a incidência normal, e os valores conhecidos de $n_1(\lambda)$, h , n_0 e n_2 . A espessura h pode ser obtida utilizando a parte transparente ou de baixa absorção no espectro ou ainda através de medidas independentes, como medidas de perfilômetro, por exemplo. O índice de refração do filme $n_1(\lambda)$, na borda, é obtido por extrapolação dos valores calculados também na vizinhança da região de baixa absorção. Com posse destes valores é possível calcular o coeficiente de absorção de maneira iterativa. Os valores do coeficiente de absorção obtidos nas sucessivas iterações convergem rapidamente para um valor próximo ao verdadeiro [3.9]. Os cálculos de coeficiente de absorção obtidos neste trabalho foram realizados através de uma rotina computacional baseada neste método. Foram utilizadas as medidas de transmitância dos filmes depositados sobre SiO_2 . Um resultado destes cálculos é apresentado na Figura 3.10.

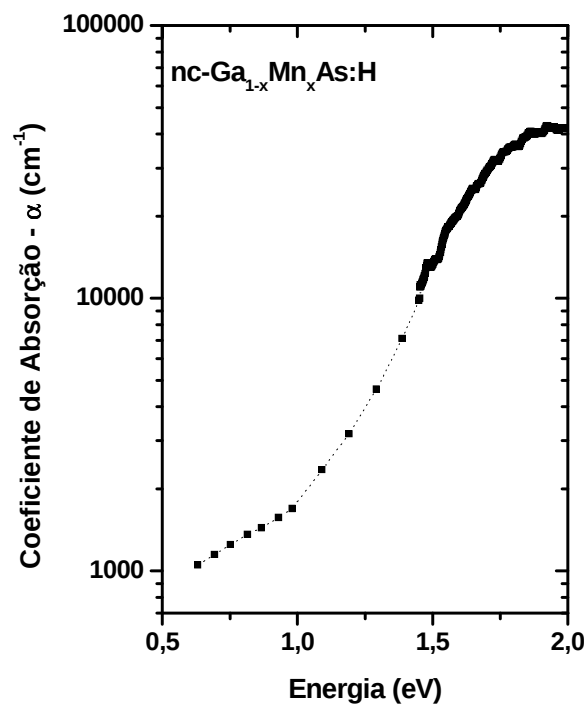


Figura 3.10: Coeficiente de absorção obtido através dos cálculos baseados no método de Cisneros [3.9,3.10] para uma amostra de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$ preparada através da técnica de sputtering..

Gap óptico e parâmetro de desordem

Existem diversas formas de estimar o valor do gap óptico. De uma maneira simples, é possível fazer esta estimativa, utilizando o cálculo de coeficiente de absorção apresentado na Figura 3.10. Por definição, o valor do gap é o valor de energia correspondente a $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ como está demonstrado na Figura 3.11. Este valor do gap é denominado de E_{04} . Outro método bastante utilizado para o cálculo do gap de filmes amorfos é conhecido como modelo de Tauc [3.11,3.12]. Ao fazer o *plot* de $\sqrt{\alpha \cdot E}$ em função da energia é possível observar uma região linear, como apresentado na Figura 3.12. A intersecção desta região com o eixo X é o valor do gap de Tauc (E_{Tauc}).

Espera-se que para materiais de gap direto, na ausência de dopantes, que não haja absorção para energias menores que o gap. Entretanto observa-se na prática que existe uma região a energias um pouco menores que o gap na qual o coeficiente de absorção cresce exponencialmente:

$$E_o = \left[\frac{d(\ln \alpha)}{d\hbar\omega} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 3.6})$$

A constante E_o é chamada de energia de Urbach [3.13]. A Equação 3.6 é conhecida como regra de Urbach, e descreve o comportamento do coeficiente de absorção nas regiões de energia correspondente às transições entre os estados de cauda e as bandas de valência ou condução. A região de absorção abaixo da região dos estados de cauda é devido a transições entre as bandas de valência ou condução e estados existentes dentro do gap, estes últimos são decorrentes de defeitos gerados por impurezas e imperfeições na rede do material.

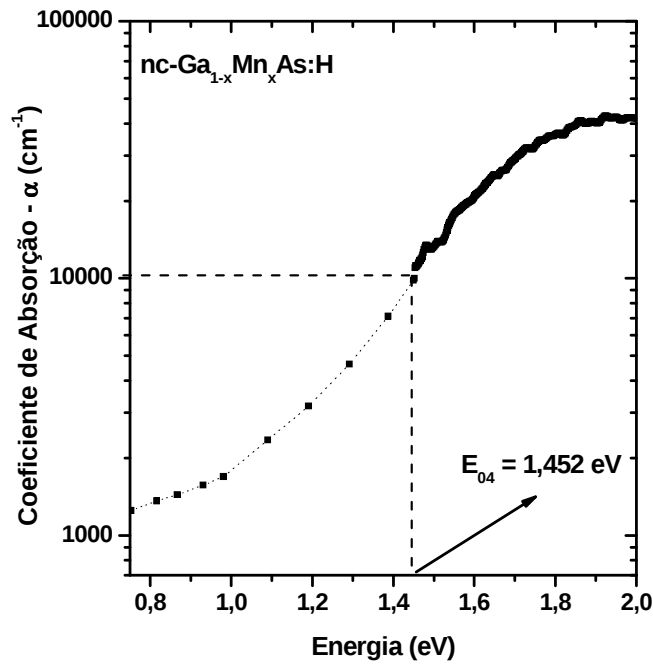


Figura 3.11: Determinação do gap E_{04} de um filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

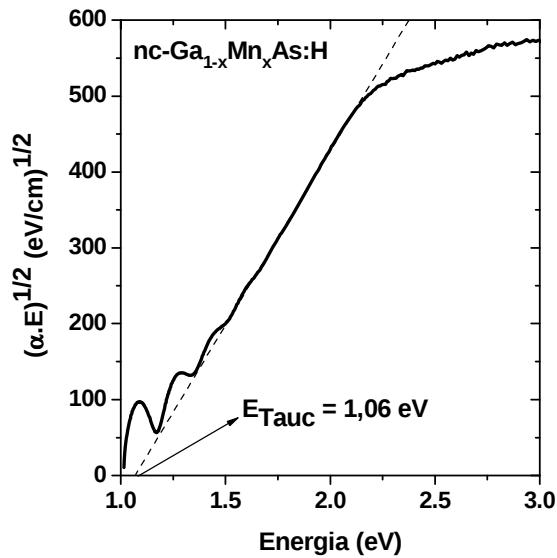


Figura 3.12: Determinação do gap de Tauc (E_{Tauc}) de um filme de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [3.12].

Os estados de cauda, responsáveis pela absorção na região de Urbach, estão relacionados a perturbações das bandas de valência e condução, causadas por anomalias na condição de cristal perfeito, e geralmente podem ser descritos por densidades de estados que variam exponencialmente. O parâmetro energia de Urbach (E_0) pode ser determinado calculando o coeficiente linear da variação de $\alpha(\hbar\omega)$ na região onde a dependência é exponencial, como exemplificado na Figura 3.13.

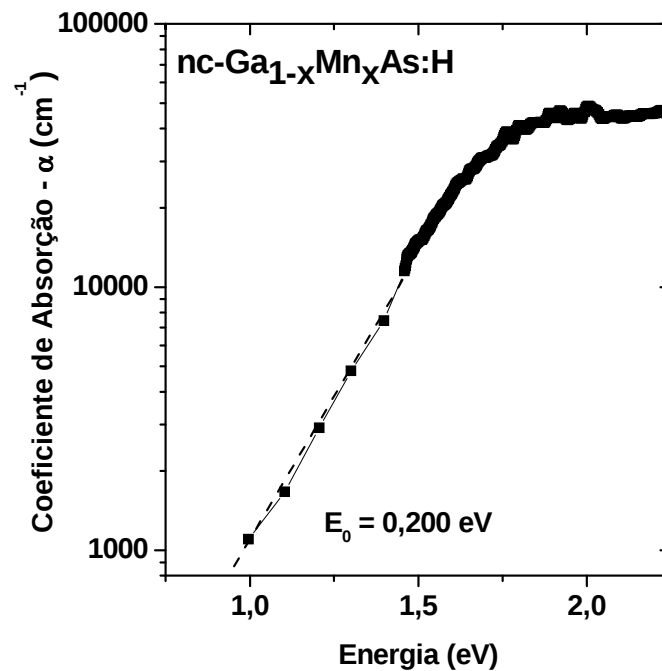


Figura 3.13: Determinação do parâmetro de Urbach .

3.3.2 Medidas de Transmitância no Infravermelho (FTIR)

A medida de transmitância no infravermelho é um método de espectroscopia amplamente utilizado na identificação de materiais, determinação da qualidade ou da consistência de uma amostra e determinação da quantidade dos componentes em um material [3.14]. Na espectroscopia no infravermelho, a radiação infravermelha incide perpendicularmente sobre a amostra. Uma parte dessa radiação é absorvida e outra parte é transmitida. A radiação no infravermelho não possui energia suficiente para induzir uma transição eletrônica como é observado no UV, visível ou NIR, mas pode induzir excitações vibracionais das ligações covalentes de átomos ou grupo de átomos [3.14]. A absorção da radiação infravermelha depende da forma da energia potencial da superfície da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. Esta absorção é restrita à compostos com pequenas diferenças de energia nos possíveis estados rotacionais ou vibracionais. Para uma molécula absorver IR, esta radiação deve entrar em ressonância com o momento de dipolo elétrico da molécula. O campo elétrico alternado da radiação interage com a flutuação do

momento de dipolo da molécula. Se a frequência da radiação coincidir com a frequência de vibração da molécula, a radiação vai ser absorvida, causando um aumento na amplitude da vibração da molécula.

As frequências de ressonância podem ser em uma primeira aproximação, relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos relacionados. No estudo realizado neste trabalho são observados apenas os modos vibracionais do tipo estiramento [3.14], que se encontram representados na Figura 3.14.



Figura 3.14: Modos vibracionais do tipo estiramento.

Além dos modos vibracionais mencionados, podem ocorrer interações entre as vibrações (emparelhamento) se as ligações vibrantes são ligadas por apenas um átomo central.

O espectro de infravermelho de uma amostra é obtido incidindo-se um feixe de radiação sobre a amostra, para o qual varia-se o comprimento de onda e mede-se a absorção da radiação pelo material. Como uma impressão digital, duas estruturas moleculares distintas não produzem o mesmo espectro de infravermelho, o que torna este tipo de espectroscopia uma ferramenta poderosa na caracterização de materiais.

O espectro de infravermelho apresenta picos de absorção que corresponde às frequências de vibração entre as ligações químicas dos átomos que constituem o material. Como cada material tem uma combinação de átomos única, dois compostos não podem apresentar exatamente o mesmo espectro de infravermelho. Portanto a espectroscopia no infravermelho pode resultar na identificação (análise qualitativa) de diferentes tipos de materiais. Além disso, a intensidade dos picos no espectro é uma indicação direta da quantidade de material presente.

Para analisar os espectros de infravermelho dos filmes foi utilizado neste trabalho a espectroscopia Transformada de Fourier – Infravermelho (*Fourier Transform Infrared – FTIR*) [3.15]. Esta técnica emprega um dispositivo óptico relativamente simples chamado interferômetro. O interferômetro produz um único tipo de sinal que possui todas as frequências do infravermelho.

O interferômetro utiliza um *beamsplitter* dividir o feixe de luz infravermelha em dois feixes ópticos. Um feixe reflete em um espelho fixo. O outro feixe reflete em um espelho acoplado a um mecanismo que permite que este espelho mova uma distância muito curta (tipicamente poucos milímetros) do *beamsplitter*. Os dois feixes refletem nos seus respectivos espelhos e se recombina quando se encontram novamente no *beamsplitter*. Devido ao trajeto dos feixes, um feixe possui comprimento de onda fixo e o outro possui o caminho óptico que varia constantemente com o movimento do espelho. O sinal que sai do interferômetro é o resultado da interferência entre os dois feixes. O sinal resultante é chamado de interferograma que tem as propriedades únicas de cada ponto (em função do movimento do espelho) que faz o sinal possuir informações sobre cada frequência infravermelha que chega da fonte. Isso significa que todas as medidas serão medidas simultaneamente.

O fato de a análise requerer um espectro de frequências (um *plot* da intensidade de cada frequência individual) para realizar a identificação, o sinal do interferograma medido geralmente não é interpretado diretamente. É necessário um meio de “decodificar” as frequências obtidas. Isto pode ser realizado utilizando a técnica de transformada de Fourier. Esta conversão matemática dos espectros em função da posição do espelho do interferômetro para frequência é realizada por um computador que apresenta a informação espectral desejada para a análise.

Referências – Capítulo 3

- 3.1 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, Cap. 8, p. 371-452, 1995.
- 3.2 CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes**. John Wiley & Sons, Nova York, Cap. 6, p. 177-284, 1980.
- 3.3 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, Cap. 9, p. 453-555, 1995.
- 3.4 PAUL, W.; et al. **Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors**. Edinburg, p.467, 1977.
- 3.5 EDX ANALYSIS AND WDX ANALYSIS, **Silicon Far East**. Disponível em: <<http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>> Acessado em: 12/12/2007.
- 3.6 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Pretince Hall, New Jersey, p. 664, 2001.
- 3.7 KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. John Wiley & Sons, p. 996, 1974.
- 3.8 OHNO, H. **Science**, v. 281, p. 951, 1998.
- 3.9 CISNEROS, J.I. **Ondas Eléctromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Editora da Unicamp, Campinas, Cap. 5, p. 213, 2001.
- 3.10 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**. v. 37, p. 5262, 1998.
- 3.11 MOTT, N.F; DAVIS, E.A. **Eletronic Processes in Non-Crystalline Material**. Oxford: Pergamon, 1971.
- 3.12 TAUC, J.; in ABELES, F. (editor) **Optical Properties of Solids**. Amsterdam: North-Holand Pub., cap. 5, p. 277-313, 1972.
- 3.13 KURIK, M.V. **Phys. Stat. Solid.(a) - Review Articles**. v. 8, p. 9, 1971.
- 3.14 SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. VCH, cap. 2, p. 7-61, 1995.
- 3.15 SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy**. VCH, cap. 6, p. 465-694, 1995.

4. Procedimento Experimental

4.1 Preparação de Filmes

O sistema de RF magnetron *sputtering* utilizado neste trabalho foi projetado e construído para preparação de filmes semicondutores III-V, utilizando porta alvo, sistema de bombas, controle de pressão, gerador de RF, e casador de impedância comerciais (Figura 4.1) [4.1]. O sistema foi todo construído em aço inox, com vedação do tipo conflat que permite ao sistema chegar a uma pressão residual da ordem de 10^{-7} Torr. O sistema permite controle automático de vazão de gás, pressão total na câmara, e potência de rádio frequência.

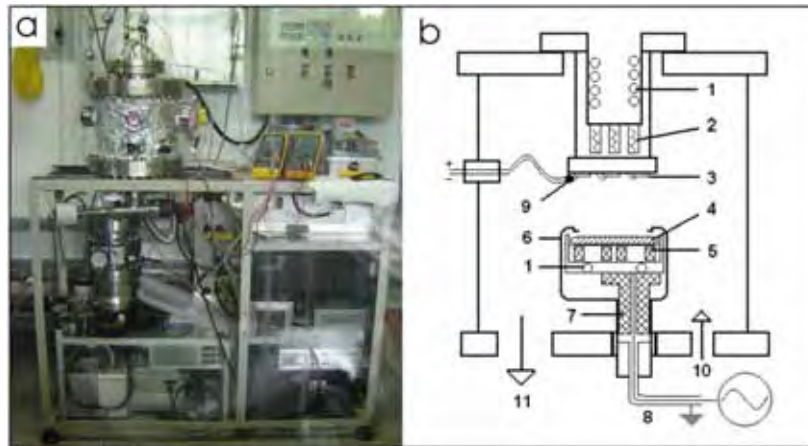


Figura 4.1: (a) foto do sistema de *sputtering* utilizado nas deposições; (b) desenho esquemático do interior da câmara de deposições: 1- circuito de água gelada; 2- resistências de aquecimento; 3- substratos; 4- alvo; 5- ímãs permanentes; 6- *Shield*; 7- isolante elétrico; 8- cabo de RF; 9- termopar;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

Os substratos utilizados foram os de sílica fundida (SiO_2), silício cristalino (c-Si) orientado (100), arseneto de gálio cristalino (c-GaAs) orientado (100) e aço-inox. Estes tipos de substratos foram escolhidos para que fosse possível a caracterização dos filmes através de diferentes técnicas. Os substratos foram previamente limpos através de uma rotina especial de limpeza com água deionizada e detergente, álcool isopropílico no ultra-som (3 vezes) intercalado com acetona no agitador térmico (3 vezes), finalizando com o álcool isopropílico no ultra-som e a secagem dos substratos com um fluxo de Ar.

A temperatura dos substratos (T_s) foi controlada através de um termopar colocado diretamente sobre um substrato de SiO_2 . Foi verificado que a T_s ficou em torno de 60°C durante as deposições e esta não sofreu variações em função dos parâmetros de deposição utilizados.

Antes de cada deposição foi feito vácuo na câmara de deposição juntamente com um aquecimento da mesma para a eliminação de moléculas de água e outros possíveis contaminantes. A temperatura externa da câmara ficava em torno de 120°C por aproximadamente 12 horas e, depois deste procedimento, foram obtidas pressões residuais da ordem de 10^{-7} Torr.

Como alvo foi utilizado uma lâmina de GaAs monocristalino não dopado, de 100 mm de diâmetro e 6 mm de espessura fornecido pela empresa Ramet (Rússia). A adição de Mn nos filmes utilizados neste trabalho foi feita de maneira simples. Sobre o alvo foram colocadas diversas concentrações de pequenos pedaços de Mn que através do processo de *co-sputtering*, foi incorporado aos filmes. Os pedaços de Mn foram dispostos uniformemente sobre a região do alvo onde o bombardeio iônico ocorre com maior intensidade (Figura 4.2) para assegurar a eficiência do processo de *co-sputtering*.

O sistema permite controle automático de vazão de gás, da pressão total na câmara, e da potência de rádio frequência. Como fonte de íons, foi utilizado gás Argônio (Ar) e em alguns filmes acrescentamos o Hidrogênio (H_2).

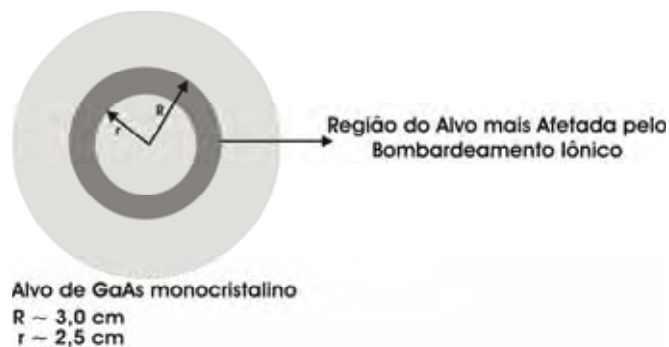


Figura 4.2: Região do alvo (cinza escuro) onde foram dispostos os pedaços de Mn. Esta região é diretamente influenciada pelas linhas de campo magnético do sistema magnetron, fazendo com que haja uma maior eficiência do bombardeamento iônico nesta região.

Em estudos anteriores, preparou-se diversos filmes de GaAs variando os parâmetros de deposição visando otimização tanto das propriedades ópticas quanto estruturais. Os parâmetros que produziram filmes com menor quantidade de defeitos eletrônicos e estruturais foram utilizados e mantidos fixos em todos os filmes dopados com Mn. Destes novos filmes, foram selecionadas 11 amostras com diferentes concentrações de Mn para ser realizado as caracterizações e análises. Os parâmetros das amostras selecionadas estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros de deposição dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ com e sem hidrogênio depositados por RF Magnetron *Sputtering*. Parâmetros constantes:

- Potência de RF: 30W
- Fluxo de Ar: 20,0 sccm
- Pressão: $1,5 \times 10^{-2}$ Torr
- Temperatura do substrato: $\sim 60^\circ\text{C}$
- Tempo de deposição: 180 min
- Distância substrato-alvo: 50 mm

Número da amostra	Composição da amostra	Fluxo de H_2 (sccm)	Tensão de Bias (eV)	% da área efetiva Mn no alvo*	x	Taxa de Deposição ($\text{\AA}/\text{s}$)
SP49	GaAs	0,0	75,0	0,0	0,000	1,050
SP50	GaAs:H	3,0	69,5	0,0	0,000	0,980
SP51	GaAs:H	3,0	67,4	0,1	0,005	1,333
SP52	GaAs:H	3,0	70,0	0,7	0,004	1,216
SP54	GaMnAs:H	3,0	66,0	6,7	0,005	1,323
SP55	GaMnAs	0,0	61,3	6,7	0,004	0,729
SP56	GaMnAs:H	3,0	68,0	10,0	0,011	1,315
SP58	GaMnAs:H	3,0	58,2	33,4	0,081	0,787
SP60	GaMnAs	0,0	79,0	33,4	0,080	0,873
SP62	GaMnAs	0,0	80,0	19,9	0,057	0,607
SP63	GaMnAs:H	3,0	74,5	19,9	0,057	1,069

*Considerando apenas a região de $\sim 800 \text{ mm}^2$ onde o bombardeamento iônico do alvo é mais eficiente.

Os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ sem hidrogênio apresentaram, através das medidas de transmitância, baixa qualidade óptica, independente da quantidade de Mn incorporado. Portanto, optou-se por adicionar hidrogênio na câmara de deposição para minimizar o grau desses defeitos, como já havia sido feito em estudos anteriores.

4.2 Caracterização Estrutural

4.2.1 Medidas de EDX

As medidas de EDX foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 do Laboratório de Caracterização de Materiais e Dispositivos do Instituto de Física da USP de São Carlos. Foram realizadas medidas em filmes depositados sobre SiO₂, Si(100) e aço-inóx e não foi observada nenhuma variação significativa da concentração de Mn incorporado com relação ao substrato. Entretanto, um problema de ordem prática que a técnica apresenta é o fato de que o feixe de elétrons carrega algumas amostras. Por este motivo e como em princípio a concentração de Mn incorporado é independente do substrato, optou-se por realizar as medidas preferencialmente em filmes depositados sobre substratos de aço-inóx. As medidas foram realizadas em diferentes pontos da amostra e foi feita uma média dos valores obtidos para estimar a concentração de Ga, As e Mn.

4.2.2 Medidas de DRX

As medidas de DRX foram realizadas em filmes depositados sobre SiO₂, Si(100) e GaAs(100). Entretanto, não foi observado nenhuma variação dos difratogramas com relação ao substrato. Desta forma, optou-se por utilizar os filmes depositados em SiO₂ para realizar a caracterização estrutural dos filmes. As medidas foram realizadas no Difrátômetro Rigaku (Ultima 2000+). Como os filmes são relativamente finos em relação à profundidade de penetração dos raios-X, foram realizadas medidas de incidência rasante. Foi utilizada a configuração de detecção θ - 2θ com incidência fixa a 3°, e intervalo de detecção entre 15° e 70°, com *scan* de 0,1°/min e passo de 0,1°. Nesta configuração, o tempo de medidas das amostras foi de aproximadamente 9 horas.

O comprimento de onda dos raios-X utilizado foi $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (CuK $_{\alpha}$). Através destas medidas foi possível obter informações sobre a estrutura e o grau de ordenamento dos

átomos [4.2]. Foram calculados o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede através dos métodos explicados na seção 3.2.2.

4.2.3 Medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

As medidas de EPR utilizadas para a caracterização magnética dos nossos filmes foram realizadas no espectrômetro comercial Bruker modelo ELEXSYS-500 pelos colaboradores Pascoal Pagliuso e Wellington Iwamoto do Instituto de Física da UNICAMP em filmes depositados sobre SiO_2 .

4.3 Caracterização Óptica

4.3.1 Medidas de Transmitância no UV-Vis-NIR

As medidas de transmitância a temperatura ambiente foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 400 e 2500 nm. Utilizamos os filmes depositados sobre SiO_2 para realizar as medidas, pois na faixa de energia em que é realizada (0,5 a 3,0 eV), o SiO_2 é transparente, minimizando a influencia do substrato nas medidas. A suspeita de que a dispersão da luz nos filmes durante as medidas de transmitida pudesse estar influenciando os resultados obtidos foi eliminada através de medidas onde foi utilizando uma esfera integradora, e praticamente toda a luz transmitida pode ser captada. As medidas foram realizadas no equipamento Lambda 9 do Instituto de Física da UNICAMP em Campinas. Os resultados foram muito semelhantes, indicando que a dispersão de luz é insignificante nestes filmes. Através dessas medidas e com o auxílio de uma rotina computacional baseada no modelo de Cisneros [4.3,4.4], foram calculados o índice de refração e espessura, coeficiente de absorção, gap óptico (E_{04} e T_{auc}) e parâmetro de Urbach dos filmes.

4.3.2 Medidas de FTIR

Para obter a absorção de infravermelho dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$, foram realizadas medidas de transmitância à temperatura ambiente utilizando o espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier Nicolet Magna 560/760. A faixa de espectro medido está no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} (0,05 a 0,50 eV) no qual é possível observar os picos de absorção referentes aos modos vibracionais do Ga, As e Mn ligado ao H_2 . As medidas realizadas sobre os filmes depositados em c-GaAs(100) foram realizadas com 256 scans e resolução de 4 cm^{-1} utilizando um *beamsplitter* de KBr. Como a região do espectro de maior interesse (~ 1000 a 2000 cm^{-1}) é diretamente afetada pelas vibrações das moléculas de água presentes na atmosfera, foi utilizada uma purga de gás argônio (Ar), a fim de minimizar os ruídos no espectro. A conversão de transmitância para a absorção óptica é feita através de cálculos sem aproximações que utilizam diretamente as equações de Maxwell e que explora o caráter exponencial da absorção. Para este cálculo são levados em conta os valores da espessura e do índice de refração do filme anteriormente calculados.

Referências - Capítulo 4

- 4.1 PEREIRA, A.L.J.; LOPEZ, J.V.; DIAS da SILVA, J.H. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. vol. 22, p. 50-53, 2003.
- 4.2 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Prentice Hall, New Jersey, p. 664, 2001.
- 4.3 CISNEROS, J.I. **Ondas Eletromagnéticas – Fundamentos e Aplicações**. Editora da Unicamp, Campinas, Cap. 5, p. 213, 2001.
- 4.4 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**. v. 37, p. 5262, 1998.

5. Resultados e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados obtidos através das medidas realizadas sobre os filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hidrogenados e não hidrogenados preparados por *sputtering*. Primeiro serão apresentados os resultados das análises estruturais (EDX e DRX) e em seguida, os resultados das análises ópticas (transmitância no visível e infravermelho).

5.1 Propriedades Estruturais

Composição dos Filmes

A composição dos filmes foi determinada através da técnica de EDX (Tabela 4.1). Medidas de composição realizadas em diferentes pontos das amostras indicam, no limite de resolução do equipamento, que a incorporação de Mn foi homogênea. Os resultados apresentados na Tabela 4.1 e na Figura 5.1 revelam que uma concentração de Mn sobre o alvo de ~7% resultou em filmes com concentrações menores que 1%. A concentração de Mn incorporado pelos filmes apresenta um aumento significativo somente quando a área recoberta por Mn é maior que 12%.

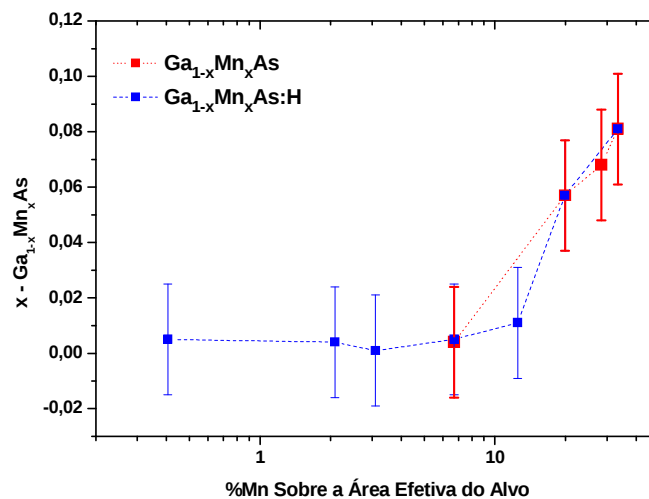


Figura 5.1: Variação do conteúdo de Mn efetivamente incorporado aos filmes em função da concentração de Mn sobre o alvo.

Este resultado evidencia que para conseguir a concentração de Mn efetivamente incorporado nos filmes dentro da faixa esperada para o $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, é necessário utilizar uma área de cobertura do alvo muito maior que o previsto pela relação geométrica. Também é possível observar que a concentração de Mn incorporado não é linearmente proporcional à área do alvo coberta por pedaços de Mn e que a presença do hidrogênio não influencia significativamente a concentração de Mn nos filmes. Considerando que o *sputtering yield* (o número de átomos ejetados do alvo por íon colidido) do Mn [5.1] é maior que do GaAs [5.2,5.3] para íons de Ar com energias da ordem de 100 eV, como foi utilizado no processo de deposição destas amostras, e considerando que o *sticking coefficient*, isto é, a razão entre a taxa de adsorção e a taxa com que o adsorvente chega à superfície [5.4], dos átomos ejetados geralmente é alto, estes resultados mostraram que a concentração efetiva de Mn incorporado nos filmes foi menor que a esperada.

Uma explicação para esta baixa eficiência do *co-sputtering* do Mn pode estar relacionada à irregularidade da superfície dos pedaços de Mn, o que acarretaria em um baixo contato elétrico entre os pedaços de Mn e o alvo de GaAs cristalino que é um isolante. Conseqüente ocorreria um carregamento elétrico dos pedaços de Mn pelo bombardeamento dos íons do plasma. Com os pedaços de Mn carregados positivamente, pode haver uma diminuição no fluxo de íons de Ar que colidem com os pedaços de Mn, diminuindo a taxa de *sputtering* destes pedaços.

Estrutura do Material

A caracterização estrutural foi basicamente realizada através de medidas de DRX. Estas medidas apresentaram picos associados aos planos (111), (220), (311) do GaAs com estrutura *zinc-blend* (Figura 5.2). Dentro do limite de resolução da técnica e das condições experimentais utilizadas, os difratogramas não apresentam indícios da presença dos picos

característicos do Mn, MnAs ou qualquer outra fase segregada o que pode vir a confirmar a versatilidade deste sistema de *sputtering* em preparar filmes de GaAs com impurezas de Mn.

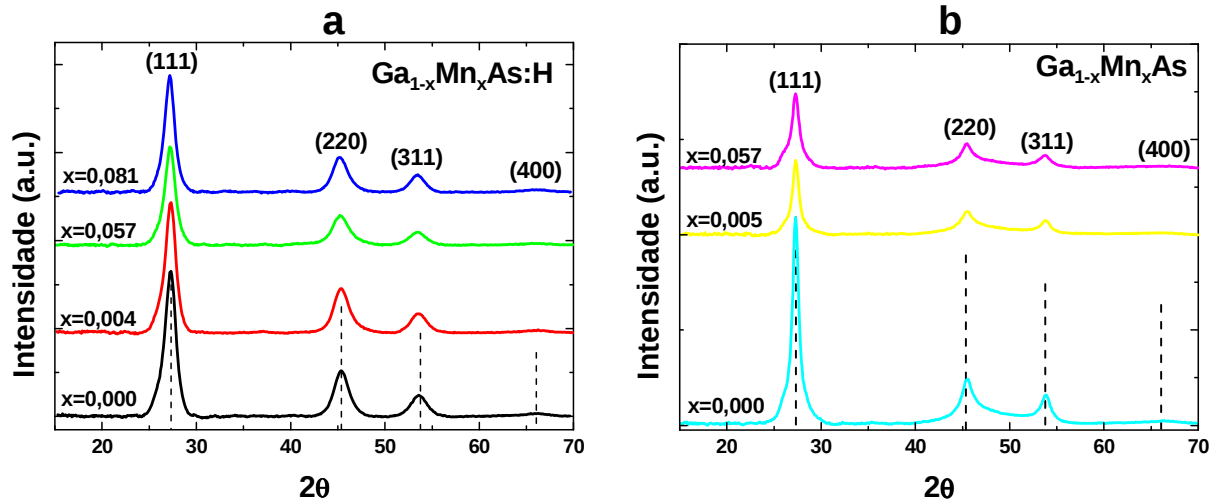


Figura 5.2: Difratoograma dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ com diferentes concentrações de Mn (a) com hidrogênio e (b) não hidrogenada. As linhas tracejadas são referentes à posição e intensidade dos picos referentes ao GaAs cristalino.

A largura dos picos observados nos difratogramas revela tratar-se de filmes policristalinos. Quando as intensidades relativas dos picos dos filmes (Figuras 5.2a e 5.2b) são comparadas com as intensidades dos picos esperadas para o GaAs [5.5], representada pelas linhas tracejadas, observa-se uma preponderância do pico correspondente aos planos (111) da célula zinc-blend do GaAs cristalino em relação aos picos correspondentes aos planos (200), (311) e (400). Este resultado indica que há um maior número de planos da família {111} respeitando a lei de Bragg (Seção 3.2.1). Dada a geometria com que as amostras foram medidas, conclui-se que os planos que preferencialmente satisfazem a lei de Bragg são os que estão dispostos paralelamente ao substrato, ou seja, temos a indicação de que os planos (111) dos cristalitos crescem preferencialmente paralelos ao substrato. A origem desta texturação na direção [111] não é clara, uma vez que, para o GaAs com estrutura zinc-blend, a superfície de menor energia é a perpendicular à direção [110]. O problema relacionado à formação e orientação dos cristalitos é complexo e envolve diversos parâmetros presentes durante as deposições, como temperatura dos substratos, potencial químico, energia de superfície, e taxa com que os

átomos de Ga, As, e Mn que chegam ao substrato. Uma das possibilidades é que os cristalitos estejam crescendo na direção [110], a um ângulo de $35,3^\circ$ com a normal da superfície fazendo com que os planos [111] fiquem paralelos ao substrato. Nesta configuração pode existir uma considerável fração de superfícies (110), porém, são os planos (111) que preferencialmente satisfazem a lei de Bragg.

Utilizando a largura à meia altura (FWHM) do pico referente à direção [111] e a fórmula de Scherrer [5.6], foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos para diferentes amostras (Tabela 5.1; Figura 5.3).

Tabela 5.1: FWHM do pico de difração (111), tamanho médio dos cristalitos, e parâmetros de rede (a) calculados utilizando o conjunto de picos de difração do plano (111) para cada filme.

x	Fluxo de Hidrogênio (sccm)	FWHM do Pico (111) (Graus)	Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
	($\pm 0,2$)	($\pm 0,005$)	($\pm 0,5$)	($\pm 0,005$)
0,000	3,0	1,389	5,5	0,5654
0,005	3,0	1,455	5,6	0,5657
0,057	3,0	1,326	6,2	0,5671
0,081	3,0	1,264	6,5	0,5677
0,000	0,0	0,803	10,2	0,5652
0,005	0,0	0,831	9,8	0,5648
0,057	0,0	0,946	8,6	0,5647

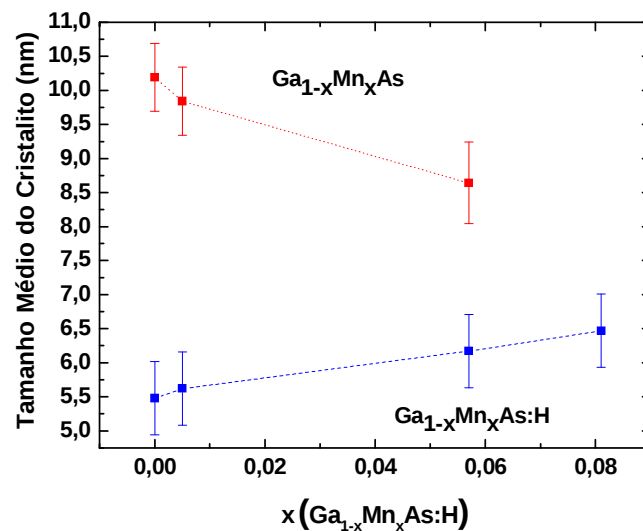


Figura 5.3: Tamanho médio de cristalitos de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hidrogenados (curva azul) e não hidrogenados (curva vermelha).

O tamanho médio dos cristalitos ficou na faixa de 5 a 10 nm. O pequeno tamanho dos cristalitos indica que os filmes possuem um volume significativo de contorno de grão e de regiões amorfas. A estrutura nanocristalina pode ser consequência principalmente das temperaturas relativamente baixas dos substratos utilizadas (~60°C) bem como da dinâmica de crescimento destes filmes.

Também é possível verificar que filmes hidrogenados apresentam tamanhos médios de cristalito significativamente menores que os filmes não hidrogenados. O fato de o hidrogênio passivar ligações pendentes [5.7] pode estar agindo de forma contrária ao crescimento do cristalito, uma vez que o hidrogênio poderia estar ocupando a posição dos átomos de Ga ou As que seriam responsáveis pela formação do cristal. Também é possível observar que há um pequeno aumento no tamanho dos cristalitos à medida que aumenta a concentração de Mn nos filmes hidrogenados e uma diminuição deste tamanho nos não hidrogenados (Figura 5.3).

Utilizando a posição do pico (111) da Figura 5.1, foi calculado o parâmetro de rede da cela *zinc-blend* dos cristalitos (Figura 5.4). Os resultados indicam que filmes não hidrogenados não apresentam uma variação significativa do parâmetro de rede com relação ao aumento da concentração de Mn nos filmes. Já os hidrogenados apresentam uma tendência de aumento do parâmetro de rede quase linear em função do aumento da concentração de Mn. Este comportamento também é observado em filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ferromagnéticos preparados através da técnica de MBE [5.8]. O aumento linear do parâmetro de rede dos filmes hidrogenados esta em concordância com o esperado pela lei de Vegard [5.9] que para estes filmes assume a seguinte forma:

$$a_0 = 0,0565 (1-x) + 0,593x \quad (\text{Equação 5.1})$$

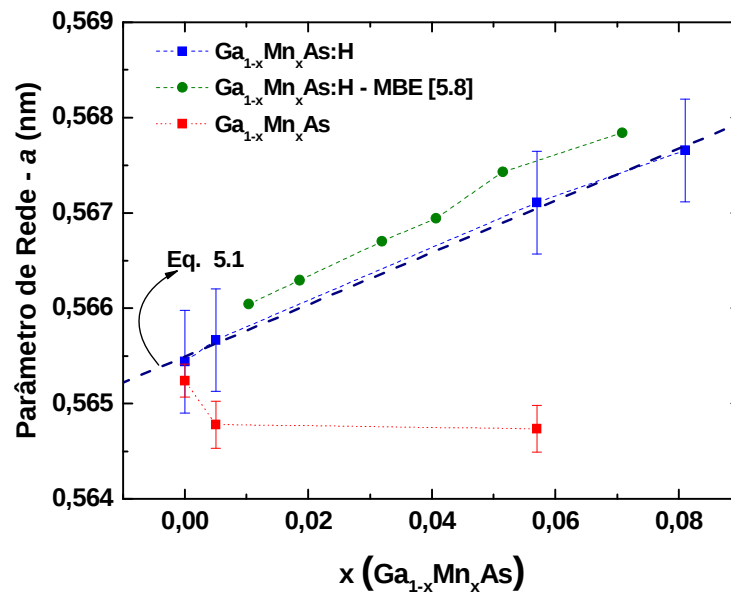


Figura 5.4: Parâmetro de rede da célula cúbica do $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$ (pontos azuis) e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (pontos vermelhos) em função da concentração de Mn incorporado nos filmes. Também são apresentados os parâmetro de rede de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparados por MBE (pontos verdes) [5.8].

Extrapolando a Equação 5.1 para $x = 1,000$, nota-se que o parâmetro de rede obtido para o MnAs ($a_0 = 0,593 \text{ nm}$) é bem próximo ao valor do parâmetro de rede de uma célula *zinc-blend* teórica de MnAs no estado ferromagnético ($a_0 = 0,590 \text{ nm}$) [5.10]. Isto indica que o aumento do parâmetro de rede em função da concentração x de Mn incorporado é aproximadamente linear e muito próximo do observado para filmes ferromagnéticos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Segundo Ohno et al. [5.8] este aumento é esperado pela lei de Vegard, que associa o aumento linear do parâmetro de rede com a incorporação do Mn em posição substitucional ao Ga. Vale lembrar que a presença do Mn substitucional ao Ga esta diretamente relacionada à presença de ferromagnetismo nos filmes, como foi observado para filmes ferromagnéticos preparados por MBE [5.8]. Nos filmes estudados neste trabalho, a hipótese de que o Mn estaria ocupando a posição substitucional do Ga é reforçada pelo fato das medidas de DRX apresentarem apenas picos referentes ao GaAs cristalino e as medidas de composição confirmarem a incorporação do Mn na estrutura dos filmes.

5.2 Propriedades Ópticas

A transmitância na região do visível-infravermelho próximo, para filmes hidrogenados com baixas concentrações de Mn depositados sobre SiO_2 , mostra boa regularidade das franjas de interferência, indicando boa homogeneidade óptica (Figura 5.5). Em filmes não hidrogenados, as franjas são atenuadas como resultado da superposição com a forte cauda de absorção das sub-bandas do gap. Uma baixa transmitância é observada nos filmes hidrogenados com alta concentração de Mn ($x \geq 0,057$).

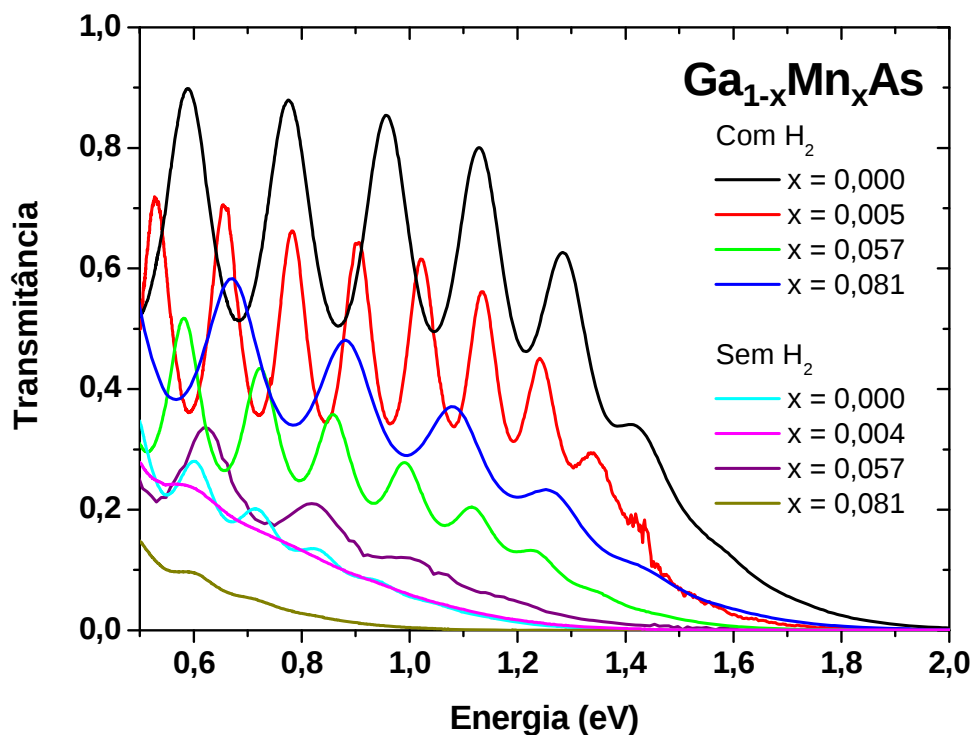


Figura 5.5: Espectro de transmitância na região do visível-infravermelho próximo, de filmes hidrogenados e não hidrogenados de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparados sobre a-SiO_2 através da técnica de *sputtering*. Os diferentes valores de x correspondente a cada curva estão indicados na figura.

Bordas de Absorção

O coeficiente de absorção calculado através das curvas de transmitância da Figura 5.5 e do método de Cisneros [5.11,5.12] é apresentado na Figura 5.6. Nos filmes hidrogenados, pode ser observado um aumento significativo na absorção óptica em função da concentração de Mn. O aumento na absorção é mais evidente nas regiões abaixo da energia do gap (Figura 5.6), indicando uma alta densidade de estados de cauda no interior do gap.

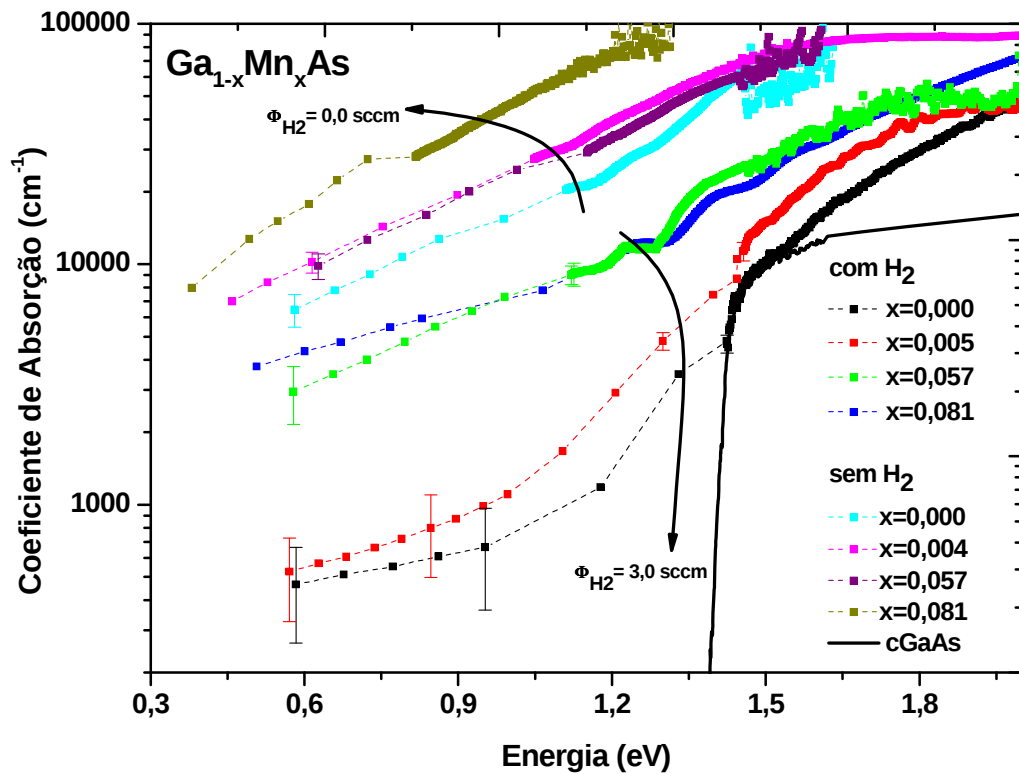


Figura 5.6: Bandas de absorção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hidrogenados e não hidrogenados com diferentes concentrações de Mn, x . A banda de absorção do GaAs cristalino foi incluída para comparação. Os parâmetros de deposição correspondentes estão apresentados na Tabela 4.1.

Através destes resultados foi possível calcular o valor do gap E_{04} tanto dos filmes hidrogenados quanto dos não hidrogenados como está apresentado na Figura 5.7. Pode ser observado que, na faixa de concentrações de Mn analisada, o gap óptico dos filmes hidrogenados é maior que dos filmes não hidrogenados. Estes resultados revelam que a hidrogenação diminui a absorção destes filmes abaixo de 1,4 eV, o que provavelmente ocorre devido a passivação das ligações pendentes pelo hidrogênio e a conseqüente diminuição na flutuação dos ângulos de ligação. Este fato provavelmente foi o responsável pelos valores de gap mais próximos do c-GaAs dos filmes hidrogenados. Porém, dentre as amostras analisadas, o aumento da concentração de Mn incorporado aos filmes provoca um aumento na absorção (Figura 5.6).

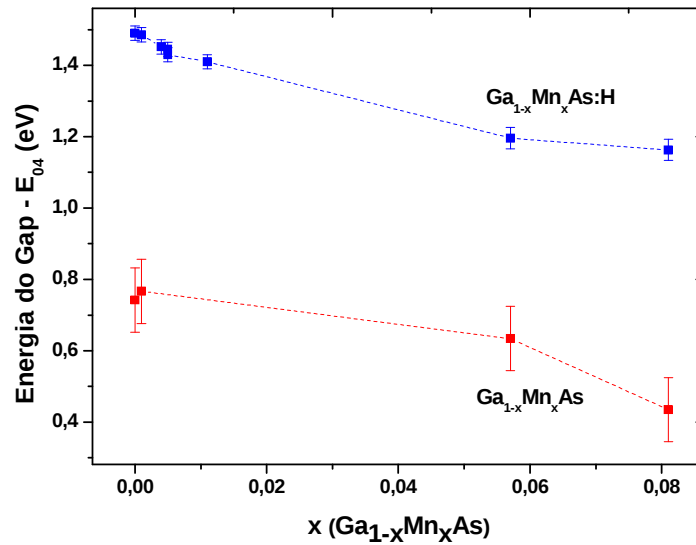


Figura 5.7: Gap ópticos (E_{04}) para filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hydrogenados e não hydrogenados, em função do conteúdo de Mn incorporado.

Na Figura 5.7 também é observada uma tendência de diminuição de E_{04} com o aumento da concentração de Mn tanto nos filmes hydrogenados quanto nos não hydrogenados. A desordem provocada pela presença do Mn pode estar ocorrendo em paralelo com outros tipos de desordem presentes no material em função de sua estrutura nanocristalina. Apesar das medidas de EDX e DRX não detectarem a presença de *clusters*, não pode ser descartada a formação destes em tamanhos sub-nanométricos, ou a formação de ligações erradas (Mn-Mn, As-As, Ga-Ga, Mn-Ga), dispersas pelo material, que também podem contribuir para o aumento na desordem eletrônica no material.

Também foram calculados os valores da energia de Urbach (E_0) para analisar o grau de desordem eletrônica presente nos filmes. Os resultados estão apresentados na Figura 5.8 e quando analisado o comportamento de E_0 em função do conteúdo de Mn, é observado um aumento nesta energia com o aumento de x nas amostras hydrogenadas. Esta tendência não foi observada nos filmes não hydrogenados, onde os valores de E_0 são intrinsecamente altos ($\sim 0,4$ eV).

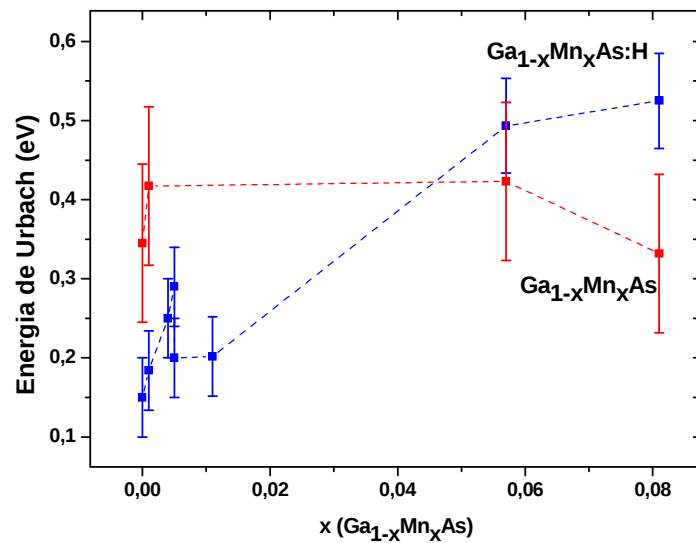


Figura 5.8: Energias de Urbach para filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hidrogenados e não hidrogenados, em função do conteúdo de Mn incorporado.

No caso dos não hidrogenados, tem-se um indicativo de que a desordem intrínseca presente nos filmes é relativamente elevada, ao ponto de não ser possível detectar a desordem provocada pela incorporação de Mn. Já nos filmes hidrogenados, os quais possuem valores de E_0 relativamente pequenos ($\sim 0,15$ eV), a incorporação de Mn provoca um considerável aumento na desordem eletrônica dos filmes (Figura 5.8). Este aumento na sensibilidade das amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$, quando comparada com a correspondente não hidrogenada, esta em acordo com o fato da hidrogenação reduzir o grau de desordem do GaAs amorfo ou nanocristalino [5.13-5.16]. Neste caso, o aumento de E_0 observado nos filmes hidrogenados pode ser atribuído principalmente a incorporação de Mn que, por ter uma configuração eletrônica diferente da do Ga, estaria aumentando a flutuação de potencial da banda de valência e condução.

Gap óptico e parâmetro de desordem

Em semicondutores amorfos elementares tetraédricos uma diminuição correlacionada do gap óptico (E_g) com o aumento da energia de Urbach (E_0) foi experimentalmente observado por Cody [5.17] e teoricamente modelado pelo modelo semi-clássico de O'Leary et

al. [5.18,5.19] em termos da flutuação de potencial e também foi eficientemente aplicado ao GaAs amorfo [5.20]. O modelo se baseia na teoria da densidade de estados conjunta (JDOS) e assume que a flutuação do potencial da banda de valência (BV) e de condução (BC) gera uma distribuição normal gaussiana para o valor do gap em torno de um valor médio (E_{gm}) com desvio padrão σ . Outra característica do modelo é que, por tratar especialmente de semicondutores amorfos, não é levada em consideração a regra de seleção. Este modelo trata de uma relação linear, onde E_g diminui à medida que aumenta o valor de E_0 , que esta diretamente ligada ao aumento do grau de desordem eletrônica no material devido à introdução de impurezas na rede do material. Este modelo relaciona este aumento na desordem eletrônica do material com um aumento na flutuação de potencial da BV e BC [5.18,5.19], como é representado de maneira ilustrativa na Figura 5.9.

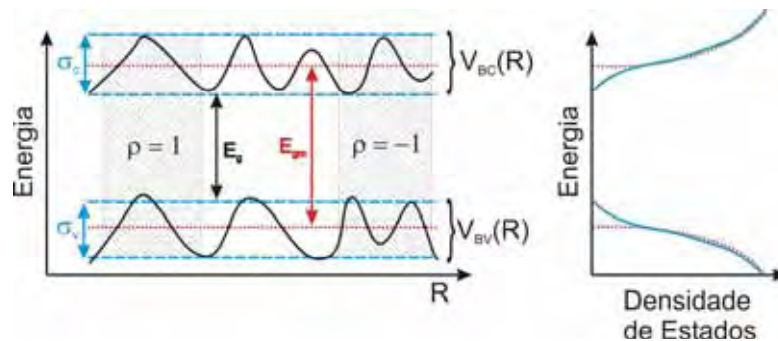


Figura 5.9: Esquema ilustrativo das previsões obtidas através do modelo de O'Leary. σ_v e σ_c são as amplitudes das oscilações do potencial da BV (V_{BV}) e da BC (V_{BC}) respectivamente. E_g representa o gap óptico, E_{gm} representa o gap óptico médio e ρ a correlação entre o V_{BV} e V_{BC} , variando de 1 (em fase) a -1 (fora de fase) [5.18].

Em um semiconductor com baixo grau de desordem, observam-se baixas amplitudes de flutuação σ_v e σ_c dos potenciais da BV (V_{BV}) e da BC (V_{BC}) respectivamente. À medida que aumenta a concentração de impurezas no material, ocorre um aumento em σ_v e σ_c e na flutuação do potencial da BV e da BC (Figura 5.9) ocasionando uma diminuição do gap óptico E_g . A densidade de estados conjunta (JDOS) que o modelo propõe, assume a seguinte forma:

$$J(\hbar\omega) = \frac{\beta\pi}{8} \frac{\sigma^2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \left(\frac{\hbar\omega - E_{gm}}{\sigma} - x\right)^2 dx \quad (\text{Equação 5.1})$$

onde β é uma constante. σ é uma grandeza diretamente ligada à flutuação de E_g e à energia de Urbach e é representada por

$$\sigma^2 \equiv \sigma_C^2 + \sigma_V^2 - 2\rho\sigma_C\sigma_V \quad (\text{Equação 5.2})$$

onde ρ representa a correlação entre os potenciais da banda de valência (V_{BV}) e condução (V_{BC}) e varia de -1 até 1 [5.18,5.19]. Se a flutuação entre V_{BV} e V_{BC} tende a ser em fase ($\rho \sim 1$), σ tende a valores pequenos [5.18], indicando pouca flutuação do gap e baixos valores de energia de Urbach (Figura 5.9). Se a flutuação tende a ser fora de fase ($\rho \sim -1$), σ tende a valores grandes [5.18], diminuindo o gap e aumentando a energia de Urbach (Figura 5.9).

Desta forma, utilizamos este modelo para ajudar a entender melhor a influencia da incorporação de Mn na estrutura eletrônica destes filmes. Foi utilizada a Figura 5.11 para verificar se havia uma correlação entre o gap óptico e o parâmetro de desordem (energia de Urbach) apesar dos filmes estudados neste trabalho serem uma mistura das fases amorfa e nanocristalina, tendo consequentemente uma estrutura razoavelmente diferente dos semicondutores completamente amorfos que o modelo propõe.

Através da Figura 5.10 observa-se que as amostras hidrogenadas apresentam uma razoável correlação linear. A linha interpolada correspondente

$$E_g = 1,29 - 0,74E_0 \quad (\text{Equação 5.3})$$

é significativamente diferente da determinada em estudos anteriores para filmes de GaAs amorfo não hidrogenado [5.20]:

$$E_g = 1,02 - 1,09E_0 \quad (\text{Equação 5.4})$$

que foi incluída na Figura 5.10 para comparação. As linhas contínuas representam as partes interpoladas destas equações enquanto que as linhas tracejadas são extrapolações para a região de altas energias de Urbach dos filmes hidrogenados e não hidrogenados respectivamente.

A análise da Figura 5.10 mostrou que a hidrogenação desempenha um importante papel em relação à desordem da estrutura eletrônica do material. A proximidade entre os pontos das amostras não hidrogenadas e a extrapolação da Equação 5.4 indicam que a desordem do GaAs amorfo “intrínseco” pode ser comparada aos efeitos produzidos pela incorporação de Mn nas amostras não hidrogenadas.

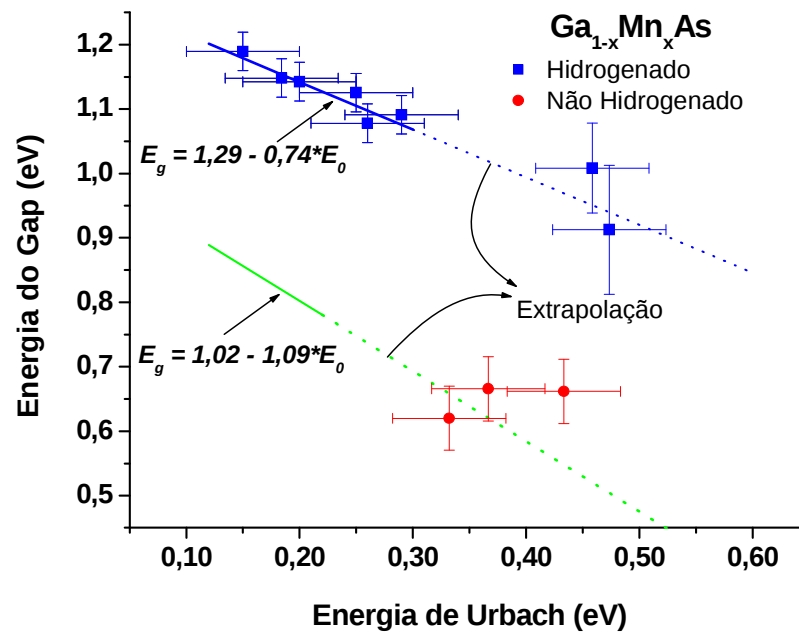


Figura 5.10: Relação entre o gap de Tauc e a energia de Urbach de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ preparados por *sputtering*. Os símbolos fechados representam os filmes hidrogenados e os abertos os filmes não hidrogenados. A linha contínua corresponde à regressão linear para as amostras hidrogenadas na faixa de $0,000 \leq x \leq 0,011$. A linha pontilhada é uma extrapolação da regressão linear para altos valores de E_0 e x . Para os filmes não hidrogenados utilizamos uma reta extrapolada correspondente aos dados da literatura [5.20].

Embora o número de amostras não hidrogenadas seja pequeno e nenhuma correlação possa ser observada entre os dados gerados neste trabalho é verificada uma clara correlação entre as amostras hidrogenadas. De acordo com o modelo semi-clássico de O’Leary [5.18,5.19] esta correlação pode ser interpretada como um aumento na flutuação do potencial eletrônico nas bandas de valência e condução. Esta flutuação pode ser atribuída principalmente à desordem química produzida pela incorporação progressiva de Mn. Como a absorção óptica corresponde a uma média das frações amorfa e cristalina do material, não é possível distinguir entre os efeitos produzidos nas fases cristalinas e amorfas.

Modos Vibracionais

Para analisar se houve incorporação efetiva de hidrogênio nos filmes e de que maneira ele seria incorporado, foi feita uma análise qualitativa dos resultados de medidas de transmitância no infravermelho realizadas sobre filmes depositados sobre substrato de GaAs cristalino. Através destas medidas calculamos o coeficiente de absorção na região onde se encontram os modos vibracionais do Ga, As e Mn ligado ao H, que estão apresentados na Figura 5.11. Como pode ser verificado nas figuras, há incorporação do hidrogênio na estrutura dos filmes, indicando que as melhoras eletrônicas provocadas pela hidrogenação podem estar ligadas a passivação das ligações pendentes, como sugerido anteriormente. A Figura 5.11a compreende a região referente principalmente aos modos vibracionais do tipo *stretching* do H ligado ao Ga.

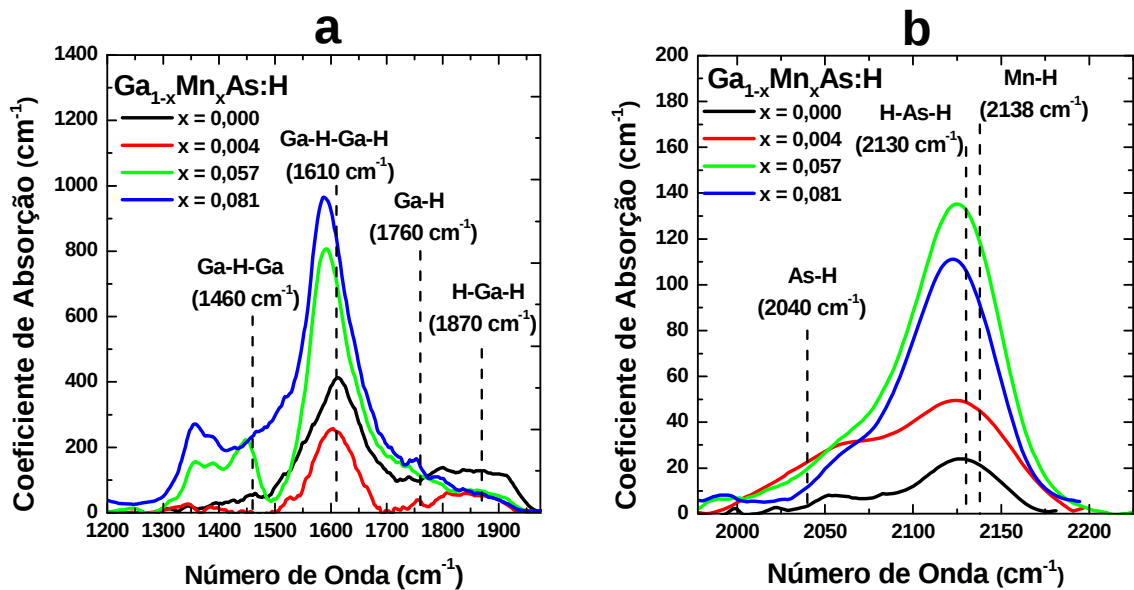


Figura 5.11: Coeficiente de absorção obtido através de medidas de FTIR. (a) modos vibracionais relacionados ao Ga ligado ao H. (b) Modos vibracionais relacionados ao As e o Mn ligado ao H. Todos os modos vibracionais são do tipo *stretching*.

É possível observar um pico de absorção preponderante em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ (200 meV) (Figura 5.11a), que na literatura possui diversas interpretações. Segundo Gee e Hicks [5.21] esta energia corresponde ao modo vibracional da ligação Ga-H-Ga-H do tipo *stretching*. Este modo vibracional ocorre preferencialmente na direção [110] da cela *zinc-blend* do GaAs

[5.21]. Outra interpretação encontrada na literatura [5.22] afirma que se trata de transições entre os estados fornecidos pelo Mn e a banda de valência. No caso dos filmes estudados neste trabalho, inclusive aquele sem Mn ($x = 0,000$), é observado o pico em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Por isso é proposto que uma parte da intensidade deste pico pode ser devida a vibrações Ga-H-Ga-H e outra pode ser uma contribuição das transições eletrônicas envolvendo o Mn e a banda de valência. Como ocorre um aumento da intensidade em relação ao aumento de x , é suposto que a vibração Ga-H-Ga-H se soma aos outros fenômenos relacionados ao nível aceitador fornecido pelo Mn. Porém, em filmes não hidrogenados não foi detectado claramente este pico, independente da concentração de Mn incorporado. Como visto em estudos anteriores, filmes não hidrogenados apresentam alto grau de desordem eletrônica e, por este motivo, os níveis do Mn e a banda de valência podem estar sobrepostos, ou com diferentes ocupações tornando a detecção destas transições praticamente impossível.

Na Figura 5.8b são destacados os picos referentes aos modos vibracionais do tipo *stretching* do As-H (2040 cm^{-1}) [5.23], H-As-H e Mn-H. O pico relacionado com o modo vibracional As-H₂ (2130 cm^{-1}) [5.23] é muito próximo do esperado para o Mn-H (2138 cm^{-1}) [5.24], sendo difícil a distinção entre eles. Porém, nas medidas realizadas em nossos filmes, observamos uma tendência de aumento da contribuição da componente do Mn-H com o aumento da concentração de Mn. Este aumento pode estar relacionado ao maior número de átomos de Mn incorporado aos filmes o que consequentemente aumentaria o número de ligações Mn-H, uma vez que o aumento do Mn é o único parâmetro intencional variável nestes filmes.

Propriedades Magnéticas

As caracterizações realizadas sobre estes filmes revelaram que as propriedades estruturais e ópticas dos filmes hidrogenados preparados por *sputtering* são semelhantes aos filmes ferromagnéticos preparados por MBE. Medidas de ESR (*Electron Spin Resonance*)

realizadas nas amostras hidrogenadas e não hidrogenadas [5.25] mostram que os sítios do Mn possuem valência 2+ e que a concentração destes íons são semelhantes às concentrações de Mn determinadas por EDX. A forma das linhas de ESR observadas próximo a $g \sim 2$ são praticamente independentes da temperatura e da composição e não é observado nenhum emparelhamento entre os momentos magnéticos tanto nas amostras hidrogenadas quanto nas não hidrogenadas, indicando que as amostras utilizadas neste estudo apresentam comportamento paramagnético [5.25], a despeito do fato de que a concentração de Mn nos filmes está na mesma faixa dos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ferromagnéticos [5.8,5.26,5.27]. A Figura 5.12 mostra os resultados para a amostra SP58 (hidrogenada), medida a diversas temperaturas.

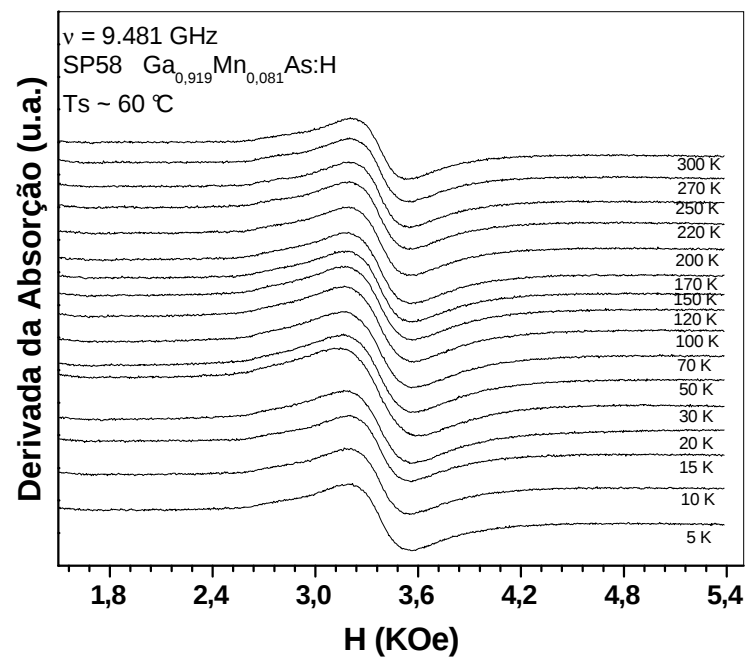


Figura 5.12: Espectro de EPR na temperatura $T = 295$ K, banda – X ($\nu \sim 9,5$ GHz) para a amostra SP58 (hidrogenada). O mesmo padrão de comportamento é observado nas medidas das outras amostras independente de ser hidrogenada ou não, indicando que os filmes são paramagnéticos.

No caso dos filmes não hidrogenados, a ausência do ferromagnetismo pode ser resultado da alta densidade de defeitos eletrônicos que estariam impossibilitando a interação de longo alcance intermediada por portadores livres entre os spins dos elétrons do Mn. No

caso dos filmes hidrogenados, cujas propriedades estruturais e ópticas foram as que mais se assemelharam a dos filmes ferromagnéticos, a ausência do comportamento ferromagnético pode ser uma consequência da passivação dos centros de Mn pela incorporação do hidrogênio. Colabora com este argumento o fato de que a incorporação de hidrogênio nos filmes resulta em um aumento da resistividade, provavelmente associado a uma diminuição da densidade de portadores. Segundo o modelo RKKY, a interação de troca entre os elétrons d localizados do Mn é intermediada pelos buracos livres fornecidos pelos íons de Mn que incorporam substitucional ao Ga na rede. No caso de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, a hidrogenação pode passivar eletronicamente os átomos de Mn, provocando uma redução da densidade de buracos. Este mecanismo pode acarretar prejuízo às propriedades ferromagnéticas tais como redução da temperatura de Curie e do campo coercitivo chegando à completa inibição do ferromagnetismo [5.24].

Referências - Capítulo 5

- 5.1 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw-Hill, Boston, p. 592, 1995.
- 5.2 COOPER, C.B.; HART, R.G.; RILEY, J.C. **Journal of Applied Physics**. v. 44, p. 5183, 1973.
- 5.3 MALHERBE, J.B.; BARNARD, W.O.; STRYDOM, I.R.; LOUW, C.W. **Surface and Interface Analysis**. v. 18, p. 491, 1992.
- 5.4 SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, p. 616, 1995.
- 5.5 MATSUNAMI, N.; YAMAMURA, Y.; ITIKAWA, Y.; ITOH, N.; KAZUMATA, Y.; MIYAGAWA, S.; MORITA, K.; SHIMIZU, R.; TAWARA, H. **Atomic Data Nuclear Data Tables**. v. 31, p. 1, 1984.
- 5.6 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª ed., Prentice Hall, New Jersey, p. 664, 2001.
- 5.7 SCHUBERT, E.F. **Doping in III-IV Semiconductors**. Cambridge University Press, Cambridge, p. 606, 1993.
- 5.8 OHNO, H.; SHEN, A.; MATSUKURA, F.; OIWA, A.; ENDO, A.; KATSUMOTO, S.; LYE, Y. **Applied Physics Letters**. v. 69 (3), p. 363, 1996.
- 5.9 MATSUKURA, F.; OHNO, H.; DIETL, T. **III-V ferromagnetic semiconductors Handbook of Magnetic Materials**. ed K H J Buschow (Amsterdam: Elsevier), vol. 1, p 1, 2002.
- 5.10 OGAWA, T.; SHIRAI, M.; SUZUKI, N.; KITAGAWA, I. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 428, p. 196, 1999.
- 5.11 CISNEROS, J.I. **Ondas Eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações**. Editora da Unicamp, Campinas, Cap. 5, p. 213, 2001.
- 5.12 CISNEROS, J.I. **Applied Optics**. v. 37, p. 5262, 1998.
- 5.13 OUYANG, L.H.; RODE, D.L.; ZULKIFLI, T.; ABRAHAM-SHRAUNER, B.; LEWIS, N.; FREEMAN, M.R., **Journal of Applied Physics**. v. 91, p. 3459, 2002.
- 5.14 MURRI, R.; SCHIAVULLI, L.; PINTO, N.; LIGONZO, T. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 139, p. 60, 1992.
- 5.15 PAUL, W.; MOUSTAKAS, T.D.; ANDERSON, D.A.; FREEMAN, E. **Proceedings of the 7th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors**. Edinburg, p. 467, 1977.
- 5.16 AZEVEDO, G.M.; DIAS DA SILVA, J.H.; AVENDAÑO, E. **Nuclear Instruments and Methods B**. v. 238, p. 329, 2005.
- 5.17 CODY, G.D.; TIEDJE, T.; ABELES, B.; BROOKS, B.; GOLDSTEIN, Y. **Physical Review Letters**. v. 47, p. 1480, 1981.

- 5.18 O'LEARY, S.K.; ZUKOTYSKI, S.; PERZ, J. **Physical Review B**. v. 52, p. 7795, 1995.
- 5.19 O'LEARY, S.K. **Applied Physics Letters**. v. 72, p. 1332, 1998.
- 5.20 DIAS DA SILVA, J.H.; CAMPOMANES, R.R.; LEITE, D.M.G.; ORAPUNT, F.; O'LEARY, S.K. **Journal of Applied Physics**. v. 96, p. 7052, 2004.
- 5.21 GEE, P.E.; HICKS, R.F. **Journal of Vacuum Science and Technology A**. v. 10, p. 892, 1992.
- 5.22 JUNGWIRTH, T.; SINOVA, J.; MAŠEK, J.; KUČERA, J.; MACDONALD, A.H. **Review of Modern Physics**. v. 78, p. 809, 2006.
- 5.23 WANG, Z.P.; LEY, L.; CARDONA, M. **Physical Review B**. v. 26, p. 3249, 1982.
- 5.24 BRANDT, M.S.; GOENNENWEIN, S.T.B.; WASSNER, T.A.; KOHL, F.; LEHNER, A.; HUEBL, H.; GRAF, T.; STUTZMANN, M.; KOEDER, A.; SCHOCH, W.; WAAG, A. **Applied Physics Letters**. v. 84, p. 2277, 2004.
- 5.25 IWAMOTO, W.; URBANO, R.R.; PAGLIUSO, P.G.; RETTORI, C.; SAMANTA, K.; BHATTACHARYA, P.; KATIYAR, R.S.; DIAS DA SILVA, J.H.; PEREIRA, A.L.J.; AZEVEDO, G.M.; OSEROFF, S.B. **IEEE Transactions on Magnetics**. v. 42, p. 2700, 2006.
- 5.26 OHNO, H. **Science**. v. 281, p. 951, 1998.
- 5.27 CAMPION, R.P.; EDMONDS, K.W.; ZHAO, L.X.; WANG, K.Y.; FOXON, C.T.; GALLAGHER, B.L.; STADDON, C.R. **Journal of Crystal Growth**. v. 251 p. 311, 2003.
- 5.28 DIETL, T. **Journal of Physics: Condensed Matter**. v. 19, p. 165204, 2007.

6. Conclusões

Os filmes nanocristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$ preparados utilizando a técnica de RF magnetron *sputtering* apresentaram boa homogeneidade óptica e boas propriedades mecânicas, tais como; aderência ao substrato, e baixa densidade de defeitos macroscópicos. A proporção de Mn efetivamente incorporada aos filmes foi menor do que a esperada pela razão entre as áreas de Mn e Ga, e praticamente independente do fato de serem os filmes hydrogenados ou não. Observou-se também que a relação entre Mn incorporado e a proporção de Mn sobre o alvo não foi linear.

As medidas de EDX e DRX evidenciaram que a incorporação de Mn foi homogênea e não apresentaram padrões que poderiam ser associados a fases segregadas de Mn, MnAs ou qualquer outra. Os padrões de difração mostram apenas picos correspondentes à cela *zinc-blend* GaAs cristalino, sendo este um indício de que o Mn foi incorporando prioritariamente de maneira substitucional ao Ga na rede. Estes resultados confirmam a versatilidade do sistema de *sputtering* em preparar filmes de GaAs dopados com Mn. Os difratogramas de raios-X, tanto dos filmes hydrogenados quanto os não hydrogenados, revelaram que os filmes são nanocristalinos e apresentam uma textura preferencial na direção (111).

Observou-se que a hidrogenação produziu uma abertura do gap e uma diminuição da energia de Urbach, o que caracteriza uma diminuição da desordem eletrônica no material. Os resultados obtidos sugerem que a desordem provocada pela presença do Mn ocorre em paralelo com outros efeitos de desordem presentes no material devido tanto a sua estrutura nanocristalina quanto à natureza binária deste composto. O processo de *sputtering* e a temperatura relativamente baixa dos substratos utilizada durante as deposições dos filmes são fatores importantes que determinam a extensão dos efeitos observados. Espera-se que a hidrogenação dos filmes proporcione uma diminuição nos defeitos relacionados com as flutuações dos ângulos de ligação dos átomos que compõem os filmes, tornando possível

observar mais diretamente os efeitos da incorporação do Mn. O principal efeito causado pela introdução de diferentes proporções de Mn sobre a estrutura eletrônica pode ser interpretado em termos das flutuações de potencial produzidas pela incorporação substitucional progressiva de Mn.

Apesar de haver semelhanças algumas estruturais importantes entre os filmes produzidos aqui e os filmes ferromagnéticos preparados por MBE, os filmes apresentados neste trabalho não apresentam comportamento ferromagnético. Nos filmes não hidrogenados, isto pode ser uma conseqüência do elevado grau de desordem eletrônica presente no material. Já nos filmes hidrogenados, nos quais uma significativa redução do grau de desordem foi observada, pode estar ocorrendo uma passivação produzidas pelo hidrogênio dos sítios de Mn. Estes sítios, e os buracos correlacionados são apontados atualmente na literatura como principais responsáveis pelo acoplamento ferromagnético, de maneira que sua passivação poderia, em princípio, produzir o desaparecimento do ferromagnetismo.

Perspectivas para o Trabalho

Como proposta de continuidade deste trabalho, uma possível tentativa para gerar fases ferromagnéticas no material seria a realização de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas, buscando eliminar o H sem que ocorra segregação de Mn, e sem que haja geração de defeitos estruturais pela perda ou migração de As. A vantagem desta proposta seria utilizar amostras já preparadas e caracterizadas ou as condições de deposição já analisadas.

Outra possibilidade para o desenvolvimento dos materiais estudados seria aumentar a temperatura de substratos utilizada, no intuito de promover um maior grau de cristalização e maiores tamanhos de cristalitos, diminuindo a densidade de defeitos estruturais. Entretanto, a faixa de temperaturas utilizadas deve permanecer abaixo do limite de segregação do Mn.