

o júri	
agradecimentos	
resumo	
abstract	
índice	
lista de figuras e tabelas	

CAPÍTULO 1	Introdução	1
1.1	Motivação ao estudo das propriedades ópticas da liga de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$	1
1.2	Descrição da organização adoptada na monografia	2
CAPÍTULO 2	Caracterização da liga metálica de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$	4
2.1	Algumas técnicas de crescimento existentes	4
2.1	Epitaxia em Fase de Vapor por Organometálicos (MOVPE)	6
2.2	Substratos	7
CAPÍTULO 3	Caracterização estrutural da liga metálica de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$	9
CAPÍTULO 4	Reflectividade em filmes finos	10
CAPÍTULO 5	LEDs e lasers	12
CAPÍTULO 6	Descrição geral das amostras	13
6.1	Séries #20 e #25	13

CAPÍTULO 7	Reflectividade no UV-Visível	17
7.1	Shimadzu UV-2100.....	17
7.1.1	Análise e discussão de resultados.....	20
7.2	Shimadzu ISR-3100.....	20
7.2.1	Análise e discussão de resultados.....	21
CAPÍTULO 8	Considerações finais	26
8.1	Conclusões.....	27
8.2	Sugestões para trabalho futuro	27
Referências Bibliográficas		28

Lista de Figuras

Figura 1 – Energia de hiato do AlN, GaN e InN a 300K. *Adaptado de* ⁶.

Figura 2 – Processo de transporte no crescimento dos nitretos do grupo III. *Adaptado de* ²⁴.

Figura 3 – Diagrama esquemático de um reactor de MOCVD convencional. *Adaptado de* ⁸.

Figura 4 – Sistema cúbico (a) e hexagonal (b), vistos a 2D. *Adaptado de* ³⁸.

Figura 5 – Fenómenos de reflexão, absorção e transmissão múltiplas num filme fino. No caso da figura, os meios 1 e 3 são iguais.

Figura 6 – Esquema da construção de um LED na região UV, com AlInGaIn na região activa. *Adaptado de* ⁴⁴.

Figura 7 – Crescimento de AlInGaIn em substrato de GaN/safira.

Figura 8 – AFM dos filmes de AlInGaIn crescidos à temperatura de 820°C. *Adaptado de* ⁴⁶.

Figura 9 – Sistema óptico do Shimadzu UV-2100. *Adaptado de* ⁴⁷.

Figura 10 – Caixa que contém um conjunto de espelhos para a técnica de reflectividade, onde só está representado o feixe-amostra, sendo que o feixe-referência segue um percurso idêntico.

Figura 11 – Espectro de reflectividade, com espelhos como amostra e referência.

Figura 12 – Espectro de reflectividade esperado com espelhos como amostra e referência.

Figura 13 – Esfera integradora para medição da reflectividade de uma amostra. *Adaptado de* ⁴⁸.

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Dependência da reflectividade com o comprimento de onda da luz incidente, obtida com o Shimadzu UV-2100, para a amostra C2565A.

Gráfico 2 – Reflectividade da amostra C2579A.

Gráfico 3 – Padrão de interferência da amostra C2579A.

Gráfico 4 – Regressão linear para determinação da espessura do filme.

Gráfico 5 – Reflectividade em função da energia, para o conjunto das seis amostras.

Gráfico 6 – Derivada de $\ln(R)$ em função da energia, para o conjunto das seis amostras.

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Condições de crescimento e resultados obtidos por *XRD*, para série 20.

Tabela 2 – Condições de crescimento e resultados obtidos por *XRD*, para a série 25.

Tabela 3 – Estimativa da composição das amostras em estudo.

Tabela 4 – Energia de hiato prevista para a liga.

Tabela 5 – Algumas características mais importantes do Shimadzu UV-2100⁴⁶.

Tabela 6 – Energia de hiato (E_g) esperada e alguns mínimos de reflectividade observados para as amostras em estudo.

Introdução

1.1 Motivação ao estudo das propriedades ópticas da liga de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$

Durante os últimos quinze anos os semicondutores do grupo III-N, nomeadamente as ligas de AlN, InN e de GaN, registaram um enorme progresso. Em pouco tempo surgiram novos dispositivos optoelectrónicos e electrónicos e a sua aplicação em objectos de uso diário invade a privacidade do cidadão e influencia o seu comportamento.

O principal motivo pelo qual os materiais do grupo III-N são tão amplamente estudados deve-se ao facto de possuírem um hiato de energia elevado e directo – cujos valores à temperatura de 2K são 6.08eV para o AlN^{1,2}, 3.503eV para o GaN³ e 0.7eV para o InN^{* 4} – e uma grande estabilidade térmica⁵.

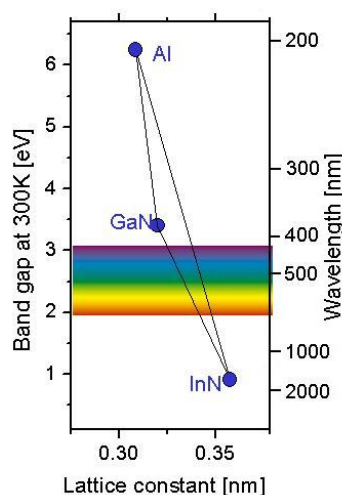


Figura 1 – Energia de hiato do AlN, GaN e InN a 300K. *Adaptado de* ⁶.

Estas características tornam os nitretos apropriados para uso em dispositivos que funcionem com comprimentos de onda pequenos (energias elevadas), como por exemplo nas impressoras a laser e nos ecrãs de cor total, e para armazenamento e leitura de informação em CDs. Estas são algumas das áreas nas quais os semicondutores convencionais III-V (como o GaAs, InGaAs, GaP, etc.) não podem ser utilizados devido a terem um valor de energia de hiato baixo^{7,8}.

* Valor actualmente aceite pela maior parte da comunidade científica.

A aplicabilidade dos nitretos do grupo III pode ser substancialmente ampliada com o refinamento das técnicas de crescimento a liga quaternária $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$, sob a forma hexagonal ou cúbica – cujos estudos são bastante recentes⁵.

Das vantagens desta liga destaca-se o facto de permitir o controlo separadamente da energia de hiato e do parâmetro de rede relativo ao plano de crescimento (a)⁵, tornando-se assim possível criar heteroestruturas com o mesmo parâmetro (a) e novas estruturas com camadas sujeitas a uma tensão ajustável dentro dos planos⁹. Além do mais, as ligas quaternárias têm a capacidade de proporcionar uma melhor junção térmica com o GaN, o que poderá ser uma vantagem no crescimento¹⁰.

Em termos de aplicações, recentemente a liga quaternária de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ tem merecido uma atenção especial por parte da comunidade científica por dois motivos distintos. O primeiro está relacionado com o facto dos díodos laser (LD) na região UV^{11,12} e díodos emissores de luz (LED)^{13,14}, com poços quânticos baseados na liga mencionada, terem apresentado valores elevados de intensidade de luminescência, quando comparados com os constituídos pela liga ternária de AlGaIn. O segundo motivo está relacionado com o facto do $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ possibilitar a redução dos efeitos piezoelétricos na camada por intermédio de um ajustamento da composição de In(x) e Al(y), de tal modo que se obtenha uma constante de rede no plano de crescimento igual à do substrato de GaN (segundo a lei de Vegard¹⁵ será $y \sim 4,8 x$). Assim, esta liga oferece a oportunidade de crescer um filme relaxado e com a mesma constante de rede do substrato e, de forma independente, alterar a energia de hiato do próprio filme.

O principal obstáculo ao crescimento da liga quaternária dos nitretos do grupo III, com uma qualidade cristalina aceitável, prende-se com a determinação da temperatura óptima de crescimento, isto porque os compostos com alumínio necessitam usualmente de temperaturas de crescimento elevadas, enquanto que a incorporação de índio na liga exige temperaturas mais reduzidas⁵.

Apesar do potencial tecnológico considerável das ligas quaternárias, incluindo da liga de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$, a investigação das suas propriedades físicas fundamentais é relativamente recente, daí esperar-se que este trabalho venha a contribuir na construção do conhecimento das propriedades deste material.

1.2 Descrição da organização adoptada na monografia

Esta monografia encontra-se dividida em três grandes partes. Na primeira, dedicada à contextualização teórica, encontram-se os cinco primeiros capítulos. O Capítulo 1 pretende fazer

uma introdução ao trabalho teórico, evidenciando a motivação científica para a realização do mesmo. O capítulo seguinte é dedicado ao crescimento de uma liga quaternária, não apenas da liga em estudo, tendo em vista o crescimento por Deposição Organometálica em Fase de Vapor (MOVPE) e os substratos utilizados. No Capítulo 3 trata-se a caracterização da estrutura cristalina do material e no seguinte aborda-se o tema da reflectividade em filmes finos. Finalmente, no Capítulo 5, referem-se alguns dos dispositivos mais relevantes construídos com base nos nitretos do grupo III.

A segunda parte incide sobre o trabalho experimental e contém os Capítulos 6 e 7. No Capítulo 6 caracterizam-se as amostras em estudo, crescidas em substrato de GaN/Safira e no capítulo seguinte é feita a descrição do equipamento utilizado. Finalmente no último capítulo faz-se a análise dos resultados experimentais, sendo esta orientada de acordo com os objectivos do presente trabalho, ou seja, de modo a estabelecer a dependência da energia de hiato com a composição.

Na terceira e última parte, que contém o Capítulo 8, têm lugar as principais conclusões desta monografia, bem como sugestões para um trabalho futuro.

Crescimento da liga metálica de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$

Para caracterizar o crescimento de uma liga metálica é necessário ter em atenção dois pontos fundamentais. O primeiro é referente à técnica de crescimento utilizada e o seguinte ao substrato sobre o qual a liga é crescida. De entre os existentes no mercado, os mais utilizados são a safira (Al_2O_3) – substrato das amostras em estudo –, o carbetto de silício (SiC) e o silício (Si). Quanto à técnica de crescimento, a ênfase está na Deposição Química Organometálica em Fase de Vapor, uma vez que é a utilizada no crescimento dos filmes em estudo.

2.1 Algumas técnicas de crescimento existentes

O crescimento de superfícies epitaxiais tem sido intensivamente estudado devido ao forte desenvolvimento de dispositivos que funcionam a elevadas energias (ou baixos comprimentos de onda) e que necessitam de material de elevada qualidade cristalina.

Várias foram as técnicas de crescimento criadas desde o início dos estudos em semicondutores, sendo que o primeiro esforço metódico levado a cabo para crescer InN, GaN e AlN por Deposição Química em Fase de Vapor teve lugar nos anos 70, cuja finalidade era caracterizar as propriedades ópticas e estruturais de filmes finos¹⁶.

As técnicas modernas de crescimento de semicondutores baseiam-se no crescimento epitaxial – cujo nome deriva do grego *epi* (sobre) e *taxis* (disposição) – o que significa que a estrutura e orientação dos cristais que estão a ser formados é determinada pela natureza do cristal que lhe fica subjacente. Diz-se então que esse cristal é a semente sobre a qual é crescido o filme. Além disso, se este for depositado num substrato com a mesma composição o processo é denominado homoepitaxial, caso contrário denomina-se heteroepitaxial¹⁷.

Métodos como a Deposição por Laser Pulsado (PLD – *Pulsed Laser Deposition*)¹⁸ ou a Pulverização Catódica Reactiva (*Sputtering*) têm sido aplicados^{19,20} no crescimento de nitretos do grupo III. No entanto continua a fazer-se investigação de outros métodos, como é o caso da técnica de crescimento *ammonothermal*^{21,22}. Esta técnica tem lugar numa câmara vertical, com diferentes temperaturas nos seus extremos. Num é colocada uma semente e no oposto um precursor que é transportado até à semente graças ao gradiente de temperatura patente na câmara²³.

Para levar a cabo o crescimento pela técnica *ammonothermal* é necessário conhecer as características de solubilidade do cristal. Se este possuir uma solubilidade do tipo directo, a

semente é colocada na região com a temperatura mais baixa e o precursor na região com a temperatura mais elevada. No caso contrário, ou seja, a solubilidade ser do tipo inverso, o processo é oposto ao anterior. Pela aplicação recente desta técnica ao crescimento do AlN e do GaN, concluiu-se que o precursor (ex.: GaN policristalino) deve ser colocado na parte superior da câmara (que se encontra a uma temperatura mais baixa), e as sementes colocadas na parte inferior da mesma, tal como ilustrado na figura 2.

De uma maneira geral, nos sistemas verticais que envolvem diferenças de temperatura entre os seus extremos, a temperatura mais elevada deve encontrar-se na parte inferior, de modo a que o gradiente de temperatura e o sistema de pressão sejam mais facilmente controlados²⁴.

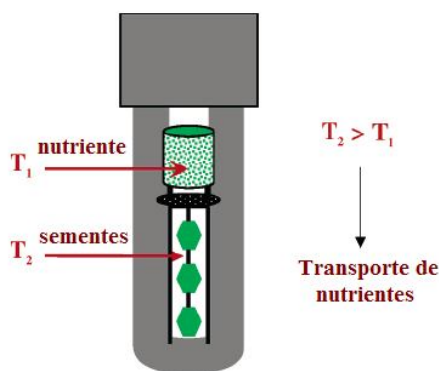


Figura 2 – Processo de transporte no crescimento dos nitretos do grupo III.
Adaptado de ²⁴.

O processo químico da cristalização *ammonothermal* é complexo e os seus mecanismos fundamentais de crescimento ainda não estão completamente compreendidos, exigindo portanto esforços consideráveis – tanto experimentais como teóricos – de modo a estabelecer a sua natureza²⁴.

Um bom artigo de revisão sobre síntese de nitretos do grupo III, a partir da técnica mencionada, pode ser encontrado na revista *Crystal Growth & Design*, de 2006 (ver referência 24).

Apesar das técnicas mencionadas, hoje em dia as mais comuns no crescimento dos nitretos do grupo III são a Epitaxia por Feixe Molecular (*MBE – Molecular Beam Epitaxi*) e a Deposição Química Organometálica em Fase de Vapor (*MOCVD – Metalorganic Chemical Vapor Deposition*) também denominada Epitaxia em Fase de Vapor por Organometálicos (*MOVPE – Metalorganic Vapor Phase Epitaxi*)⁵, e que se resume no subcapítulo seguinte.

2.2 Epitaxia em Fase de Vapor por Organometálicos (MOVPE)

A técnica de crescimento MOVPE foi iniciada nos finais da década de 60 por Manasevit²⁵ e tem como vantagem a capacidade de crescer superfícies com uma área relativamente elevada e de apresentar um controlo preciso da deposição epitaxial em toda a superfície do filme.

Nesta técnica de crescimento, os precursores dos elementos III-N mais utilizados em filmes e heteroestruturas quaternárias são o trimetil-gálio (TMGa), o trimetil-índio (TMIn) e o trimetil-alumínio (TMAl). Para fonte de azoto é utilizado o amoníaco (NH_3)^{26,27,28}.

O processo envolve reacções químicas entre o NH_3 e o TMAl, TMGa e TMIn²⁹ nas quais se formam os complexos ácido-base $(\text{CH}_3)_3\text{Al}:\text{NH}_3$ ^{30,31}, $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}:\text{NH}_3$ ^{32,33,34} e $(\text{CH}_3)_3\text{In}:\text{NH}_3$. Para além destes compostos com uma estequiometria 1:1, começam a aparecer relatos de complexos com estequiometrias mais elevadas (2:1, por exemplo²⁹)

Seguidamente ocorre a eliminação do CH_4 , com a formação de $(\text{CH}_3)_2\text{M-NH}_2$ (sendo M igual a Al, In ou Ga)²⁹.

O crescimento dos nitretos do grupo III implica o arrastamento dos precursores organometálicos para dentro de uma câmara reactiva que contém um substrato a elevada temperatura, sobre o qual o filme será depositado. O fluxo dos precursores é conseguido uma vez que estes são arrastados pelo gás de transporte, geralmente H_2 ou N_2 , que borbulha nos precursores (encontrando-se estes no estado líquido ou sólido³⁵). Por sua vez estes são colocados em banhos térmicos de modo a estabilizar a sua composição no próprio gás de transporte. Posteriormente, o gás de transporte – saturado com os organometálicos – flui até à entrada da câmara reactiva e só aqui se mistura com o fluxo de gás que contém o precursor de azoto, a fim de evitar a ocorrência de reacções antecipadas⁸.

Um diagrama esquemático de um reactor de MOVPE convencional pode ser visto na figura abaixo.

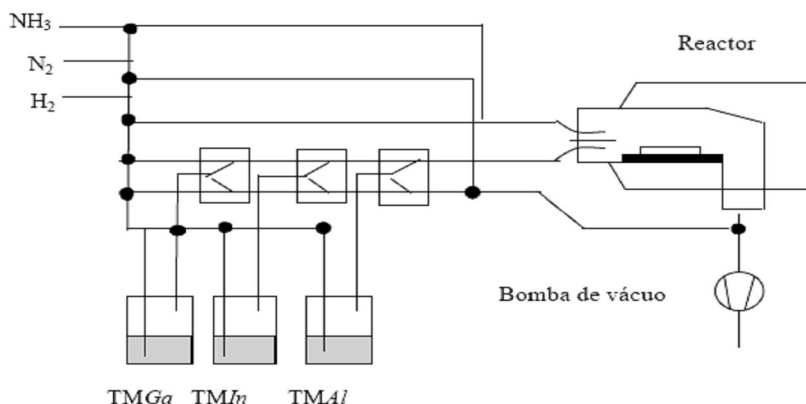


Figura 3 – Diagrama esquemático de um reactor de MOVPE convencional. Adaptado de⁸.

Os problemas relacionados com o crescimento epitaxial de filmes finos são vários. Como já foi referido no Capítulo 1, o principal obstáculo ao crescimento da liga quaternária dos III-N, com boa qualidade cristalina, prende-se com a determinação da sua temperatura óptima de crescimento. Isto acontece porque os compostos que têm por base o alumínio necessitam de temperaturas de crescimento elevadas⁵. No caso do crescimento de AlGaIn de alta qualidade, a temperatura necessária pode ultrapassar os 1000°C³⁶. Por outro lado, para a incorporação de índio na liga são necessárias temperaturas substancialmente inferiores devido à ligação In-N ser fraca, tendo sido determinadas temperaturas entre os 700 e os 800°C, dependendo da composição que se pretende obter³⁷. Assim sendo, a temperatura de crescimento tem que ser tal que tanto o alumínio como o índio sejam incorporados no $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$.

Outra dificuldade importante é a falta de substratos nativos de dimensões razoáveis e de fácil comercialização.

2.3 Substratos

Um entrave ao crescimento de filmes finos de boa qualidade é a indisponibilidade de um só cristal suficientemente grande, do mesmo material, (> 1cm) a usar como substrato para crescimento homoepitaxial (filme e substrato com a mesma composição). Assim, o crescimento heteroepitaxial (ou seja, recorrendo a substratos com composição diferente do filme) é inevitável e a escolha do substrato é uma tarefa importante. No que diz respeito aos processos de fabrico de dispositivos, os substratos escolhidos têm que estar disponíveis com um tamanho mínimo de 2.54cm, com superfícies atómicamente lisas, de fácil aquisição no mercado e a um preço razoável. A safira (Al_2O_3) e o carbeto de silício (SiC) são actualmente os materiais mais utilizados por satisfazerem estas condições¹¹.

Note-se que existem materiais com a mesma composição química mas com estruturas cristalinas diferentes (ex.: o diamante e a grafite), o que leva a que as constantes de rede dos materiais também o sejam. Por conseguinte, ao ocorrer a deposição do filme sobre o substrato, os átomos dos dois materiais não ficam exactamente uns sobre os outros. Torna-se então necessário escolher um substrato cujas constantes de rede no plano de crescimento coincidam o mais possível com as do material a crescer, promovendo a qualidade do filme.

A quantificação do grau de adaptação entre as constantes de rede do substrato (a_{sub}) e do filme (a_f), no plano de crescimento, é feita através do parâmetro f_m que se define por³⁷:

$$f_m = \frac{a_f - a_{sub}}{a_{sub}}$$

De acordo com a definição, este parâmetro é linear com as constantes de rede e a sua dependência com a composição pode ser determinada, em primeira aproximação, recorrendo à lei de Vegard¹⁵.

No caso da amostra do $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ vem que

$$Al_yIn_xGa_{1-y-x}N = yAlN + xInN + (1 - y - x)GaN. \quad (1)$$

Caracterização estrutural da liga metálica de $Al_yIn_xGa_{1-x-y}N$

No presente capítulo é feita a caracterização estrutural da liga metálica $Al_yIn_xGa_{1-x-y}N$ partindo-se da estrutura cristalina do GaN, do InN e do AlN, pressupondo que a liga é uma solução sólida obtida da mistura destes binários.

Ao contrário do que acontece com os semicondutores do grupo III-V, como o GaAs ou o InP, a estrutura termodinamicamente mais estável nos nitretos do grupo III é a estrutura hexagonal, tipo wurtzite. Para além desta fase estável existe uma meta-estável de estrutura cúbica, tipo blenda de zinco¹⁶. Destes dois sistemas, o hexagonal é o mais fácil de crescer e apresenta melhores resultados no que respeita a aplicações optoelectrónicas³⁸.

O arranjo atómico dos nitretos pode ser visto como duas camadas hexagonais onde uma é ocupada pelos azotos (N) e a outra contém os elementos do grupo III da tabela periódica. A estrutura da wurtzite ocorre quando as camadas hexagonais são empilhadas numa sequência do tipo ...ABAB..., enquanto a blenda de zinco segue um empilhamento do tipo ...ABCABC..., como ilustrado na figura 4. Uma vez que a fase hexagonal difere da cúbica apenas na sequência de empacotamento dos átomos metálicos (Al, In, Ga) e do azoto (N), a coexistência das estruturas hexagonal e cúbica, em camadas epitaxiais, é possível se houver uma falha de empacotamento³⁸.

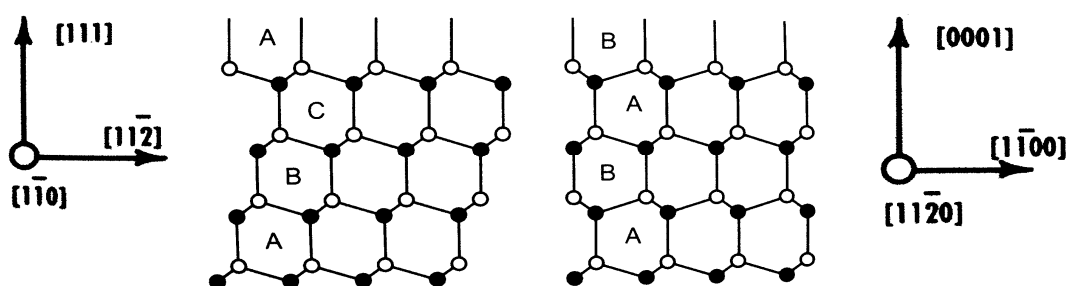


Figura 4 – Sistema cúbico (a) e hexagonal (b), vistos a 2D. Adaptado de ³⁸.

Pela figura também se verifica, com facilidade, que a camada constituída pelos vizinhos mais próximos é igual nos dois sistemas.

No caso das amostras estudadas a sua estrutura é hexagonal (do tipo wurtzite).

Reflectividade em filmes finos

Neste capítulo discute-se o fenómeno da reflectividade em filmes finos e o porquê da utilização desta técnica com as amostras em estudo.

Ao fazer incidir luz num filme fino, uma parte é reflectida na interface *meio 1/meio 2*, outra parte é absorvida e a restante é transmitida para o *meio 2*. Da radiação transmitida para o *meio 2* uma parte pode sofrer reflexão na interface *meio 2/meio 3*, outra parte pode ser absorvida e a restante transmitida para o *meio 3* e assim sucessivamente^{39,40}.

Um esquema representativo deste fenómeno pode ser visto na figura abaixo.

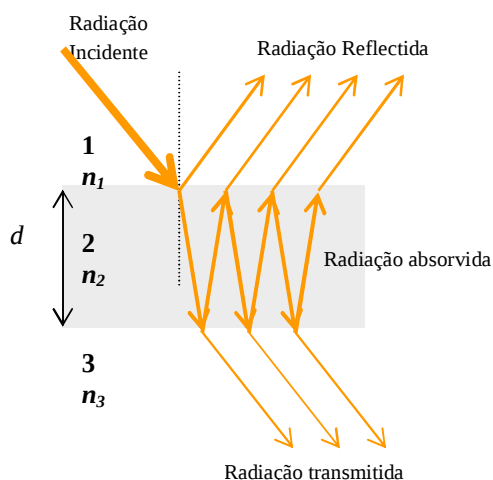


Figura 5 – Fenómenos de reflexão, absorção e transmissão múltiplas num filme fino. No caso da figura, os meios 1 e 3 são iguais.

Devido à interação entre os raios reflectidos na *interface 1/2*, e os raios provenientes do *meio 2* – que foram reflectidos na *interface 2/3* e posteriormente transmitidos na *interface 1/2* –, pode ocorrer a formação de franjas de interferência. Estas formam um padrão de máximos e mínimos, consoante se verifique interferência construtiva ou destrutiva, respectivamente. Com este padrão é possível determinar a espessura da amostra, tal como é demonstrado abaixo⁴⁰.

A diferença de fase da onda reflectida na *face 1*, em relação à incidente, $k\Delta a$, depende dos índices de refração dos *meios 1 e 2*. A esta diferença de fase corresponde um deslocamento lateral Δa . Assim,

$$\text{o Se } n_1 > n_2 \rightarrow \Delta a = 0 \quad (2)$$

$$\text{o Se } n_1 < n_2 \rightarrow \Delta a = \lambda/2 \quad (3)$$

Por sua vez, a diferença de percurso da onda reflectida na *face 2*, Δb , é superior à diferença de percurso anterior por um factor $2d$. Isto acontece porque onda percorre duas vezes a espessura d até voltar ao *meio 1*. Deste modo tem-se:

$$\text{o Se } n_2 > n_3 \rightarrow \Delta b = 0 + 2d \quad (4)$$

$$\text{o Se } n_2 < n_3 \rightarrow \Delta b = \lambda/2 + 2d \quad (5)$$

A diferença de percursos é então dada por

$$\Delta = \Delta b - \Delta a, \quad (6)$$

obtendo-se expressões diferentes consoante os índices de refração dos meios.

Também as diferenças de fase, Δ , adoptam valores distintos, caso haja interferência construtiva ou destrutiva entre as ondas. Isto é:

$$\text{o Interferência construtiva} \rightarrow \Delta = m\lambda, m = 0,1,2,\dots \quad (7)$$

$$\text{o Interferência destrutiva} \rightarrow \Delta = (m + 1/2)\lambda, m = 0,1,2,\dots \quad (8)$$

Tendo então em conta os valores de n , escolhem-se as funções correctas e determina-se a expressão que permite calcular a espessura, d , da amostra. No Capítulo7 este cálculo é efectuado para determinação da espessura dos filmes em estudo.

Há técnicas de determinação da espessura que são mais refinadas do que a apresentada, mas que têm por base o mesmo princípio. Uma dessas técnicas adopta os pontos tangentes próximos do padrão de interferência, ao invés dos extremos de interferência^{41,42}.

A questão que se levanta é o porquê da aplicação da técnica de reflectividade às amostras em estudo.

A forma do espectro de reflectividade, consoante a região espectral em que é realizado, contém informação relativa às propriedades vibracionais ou electrónicas do material. Para valores de energia bem definidos a reflectividade diminui drasticamente, correspondendo à absorção por parte deste. Uma vez que isto acontece para valores próximos da energia de hiato, o espectro de reflectividade da amostra – em função do comprimento de onda da radiação incidente – permite estudar as suas características físicas fundamentais⁴³.

CAPÍTULO 5

LEDs e lasers

Efectuando uma breve pesquisa sobre os semicondutores em estudo, encontra-se imensa informação acerca da investigação levada a cabo com os nitretos do grupo III.

Os dispositivos em estudo e os já no mercado são muitos, assim como grupos de investigação e empresas, prontos a desvendar as novas oportunidades que se escondem nos materiais do grupo III da tabela periódica, mais propriamente na liga quaternária.

Talvez a aplicação mais revolucionária conseguida recorrendo aos nitretos III-N tenha sido a criação de *LEDs* azuis, por Shuji Nakamura, em 1996. Esta nova forma de produzir luz foi um sucesso e os novos *LEDs* espalharam-se por todo o mundo, conquistando fachadas de prédios desde *Times Square* até *Tokyo*. Pouco tempo depois da criação do pequeno *LED* azul apareceram os primeiros lasers na mesma gama de comprimento de onda.

LEDs na região Ultravioleta do espectro electromagnético, com a liga quaternária na região activa são já fabricados e comercializados. Um esquema das camadas constituintes do dispositivo pode ser visto na figura abaixo.

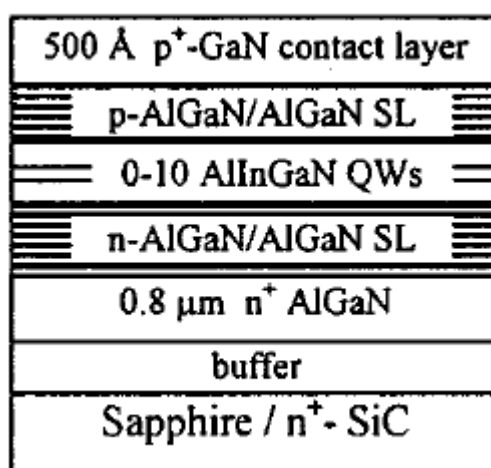


Figura 6 – Esquema da construção de um LED na região UV, com AlInGaN na região activa. Adaptado de⁴⁴.

Descrição geral das amostras em estudo

As amostras em estudo provêm do Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia da Universidade de Cambridge.

O esquema da figura abaixo traduz as várias camadas existentes nas amostras.

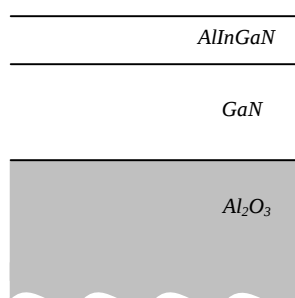


Figura 7 – Crescimento de AlInGaN em substrato de GaN/safira

O conjunto das amostras é composto por duas séries, identificadas como *Série #20* e *Série #25*, contendo ao todo 23 amostras de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ com diferentes composições^{45,46}. Para cada série foi feito o crescimento dos ternários AlGaN, e/ou InGaN nas mesmas condições de crescimento, para controlo dos quaternários. Como precursores dos elementos do grupo III, foram usados o trimetil-índio (TMIn), o trimetil-alumínio (TMAI) e o trimetil-gálio (TMGa).

Encontram-se abaixo sumariadas as informações facultadas pelos investigadores do Departamento de Ciências de Materiais e Metalurgia da Universidade de Cambridge relativas às condições de crescimento e alguns dos resultados preliminares relativos à composição e espessura dos filmes de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ obtidos a partir da técnica de Difracção de Raios-X.

6.1 Séries #20 e #25

A série #20 contém quatro ligas de AlGaN e oito de AlInGaN. O objectivo desta série era estudar a incorporação do índio na liga, em função da temperatura de crescimento (T_g), pressão de crescimento e a correspondente composição em fase gasosa.

Prepararam-se três conjuntos de amostras de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$. Grupo I: manteve-se constante o fluxo dos precursores e a pressão de crescimento e variou-se a temperatura de crescimento (720°C e 820°C). Grupo II: para uma temperatura intermédia (750°C), fixaram-se os fluxos e variou-se a

pressão, entre 300 Torr e 50 Torr. Grupo III: seleccionou-se a temperatura de 750°C e a pressão 300 Torr e apenas se alterou o fluxo do precursor do Ga⁴⁵.

PRECURSORES				Temperatura de crescimento (°C)	Pressão de crescimento (Torr)	Espessura da camada (nm)	Composição
Amostra	TMin sccm*	TMAI sccm	TMGa sccm				
C2044A	0	180	7.3	820	300	50	17.7% Al
C2052A	0	180	7.3	790	300	52	16.9% Al
C2053A	0	180	7.3	750	300	54	20.9% Al
C2051A	0	180	7.3	720	300	50	26.6% Al
C2045A	180	180	7.3	820	300	53	
C2048A	180	180	7.3	790	300	72	
C2046A	180	180	7.3	750	300	~72	
C2047A	180	180	7.3	720	300	Mt. irregular	
C2049A	180	180	7.3	750	100	Mt. Irregular	
C2050A	180	180	7.3	750	50	Mt. Irregular	
C2054A	180	180	3.6	750	300	74	
C2055A	180	180	1.8	750	300	69	

*standard cubic centimetres per minute

Tabela 1 – Condições de crescimento e resultados obtidos por XRD, para série #20.

Na série #25, foi seleccionando um fluxo intermédio (3 sccm) aos utilizados na série anterior para o precursor de gálio que se mantém constante para as duas temperaturas de crescimento, 820°C e 860°C.

A 820°C o crescimento foi realizado em condições ricas em índio (360 sccm), e o fluxo do precursor de alumínio foi incrementado sucessivamente (0-110 sccm). A 860°C as amostras cresceram mantendo-se o fluxo dos precursores de Al (80 sccm) e Ga constantes (3 sccm), e variou-se o fluxo para o de In (0-420 sccm)⁴⁶.

PRECURSORES				Temperatura de crescimento (°C)	Espessura da camada (nm) (XRD)	Composição (XRD)
Amostra	TMin sccm	TMAI sccm	TMGa sccm			
C2564A	360	0	3	820	59	InGaN: 5% In
C2565A	360	20	3	820	64	
C2566A	360	50	3	820	53	
C2567A	360	80	3	820	58	
C2568A	270	0	3	820	69	
C2569A	360	110	3	820	57	InGaN: 4.6% In
C2570A	360	80	3	860	43	
C2571A	360	0	3	860	72	
C2572A	0	80	3	860	53	InGaN: 2.1% In
C2573A	180	80	3	860	47	
C2579A	420	80	3	860	40	

Tabela 2 – Condições de crescimento e resultados obtidos por XRD, para a série #25.

Outra informação relevante para a posterior interpretação dos resultados de caracterização óptica é a relativa à morfologia das amostras, feita pela técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM)⁴⁶ levada a cabo pelo grupo de investigação de onde provêm as amostras. A figura 8 mostra a morfologia das amostras da série #25 (excepto da amostra C2570) crescidas a 820°C.

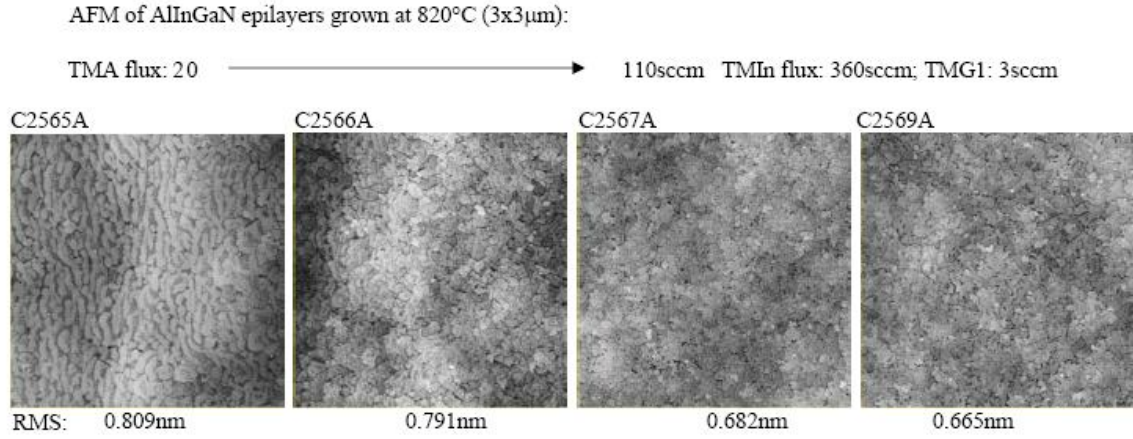


Figura 8 – AFM dos filmes de AlInGaN crescidos à temperatura de 820°C. Adaptado de⁴⁵.

A composição dos filmes de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ foi determinada a partir dos dados experimentais obtidos recorrendo à técnica de *Retrodispersão de Rutherford (RBS)*, no departamento de Física do ITN (Instituto Tecnológico e Nuclear).

No caso particular deste trabalho, o objectivo é estabelecer a dependência da energia de hiato com a composição, recorrendo para isso a estudos de reflectividade na região ultra-violeta/visível do espectro electromagnético.

Foram utilizadas as amostras C2565A, C2566A, C2567A, C2569A, C2570A e C2579A deixando-se as restantes para um trabalho futuro.

Na tabela 3 apresentam-se as composições das amostras. Tendo em conta os resultados de RBS, mostrou-se que a utilização de duas camadas de AlInGaN com diferente composição conduzia a um melhor ajuste aos pontos experimentais. Assim, considerou-se razoável para estimar a composição, o cálculo da média ponderada tendo em conta o valor de t (parâmetro relacionado com a espessura do filme), da seguinte maneira:

$$[x]_{RBS} = \frac{x_{camada\ 1} \cdot t_{camada\ 1} + x_{camada\ 2} \cdot t_{camada\ 2}}{t_{camada\ 1} + t_{camada\ 2}} \quad (9)$$

		Amostra	t_{RBS} 10^{15} at./cm ²	AlN _{RBS} mol%	InN _{RBS} mol%	GaN _{RBS} mol%	[Al] %	[In] %	[Ga] %
Temperatura crescimento (°C)	820	C2565	453 102	6.5 0	7.2 4.3	86.4 95.6	5.3	6.7	88
		C2566	318 189	28.8 15.1	6.7 5.9	64.5 79.0	23.7	6.4	69.9
		C2567	363 183	33.9 17.6	7.8 6.6	58.3 75.8	28.4	4.7	64.2
		C2569	353 183	37.5 21.9	7.2 6.4	55.3 71.6	32.2	6.9	60.9
	860	C2570	271 160	31.4 20.1	3.4 2.7	65.2 77.2	27.2	3.1	69.7
		C2579	257 108	36.7 19.6	3.7 3.4	59.6 77.0	31.6	3.6	64.8

Tabela 3 – Estimativa da composição das amostras em estudo.

Determinando a energia de hiato da amostra, assumindo a Lei de Vergard¹⁵, tem-se:

$$E_g(x, y) = y E_g(AlN) + x E_g(InN) + (1 - y - x) E_g(GaN) \quad (10)$$

Amostra	x	y	1-x-y	Eg GaN eV[8]	Eg AlN eV[2]	Eg InN eV [8]	Eg (AlInGaN) Eq.(10) eV
				T= 300 K			
c2565	0.053	0.067	0.88	3.34	6	0.8	3.38
c2566	0.064	0.237	0.699				3.81
c2567	0.074	0.284	0.642				3.91
c2569	0.069	0.322	0.609				4.02
c2570	0.031	0.272	0.697				3.98
c2579	0.036	0.316	0.648				4.09

Tabela 4 – Energia de hiato prevista da liga.

Como se pode ver pela tabela, os valores previstos da energia de hiato da liga, para as diferentes composições, são superiores à energia de hiato do GaN. Isto significa que não é possível determinar a energia de hiato do filme a partir do espectro de transmissão, porque toda luz que é transmitida pelo filme de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ é absorvida no GaN antes de chegar ao detector. Consequentemente, a reflectividade torna-se uma técnica alternativa para tentar aceder ao valor da energia de hiato do filme.

CAPÍTULO 7

Reflectividade no UV-Visível

O trabalho experimental consistiu na obtenção dos espectros de reflectividade das amostras a fim de verificar se a energia de hiato dependia, como se espera, da composição do filme.

Numa fase inicial foi utilizado o equipamento *Shimadzu UV-2100* de modo a proporcionar um primeiro contacto com as amostras e seu comportamento. No entanto, os espectros adquiridos apresentavam muito ruído, não sendo possível retirar conclusões acerca da energia de hiato da liga. Como tal foi necessário utilizar um equipamento com maior sensibilidade, levando-se a cabo a técnica de reflectividade difusa usando para isso o *Shimadzu ISR-3100*, que contém uma esfera integradora. Este é um sistema que proporciona um ambiente controlado para a caracterização de uma ampla variedade de sistemas.

7.1 Shimadzu UV-2100

O equipamento *Shimadzu UV-2100* é um espectrómetro que funciona na gama Ultravioleta-Visível do espectro electromagnético. Neste equipamento as medições são efectuadas à temperatura ambiente e as características mais importantes a reter são as indicadas na tabela 5.

<i>Shimadzu UV-2100</i>	
Alcance do comprimento de onda	190nm ~ 900nm
Largura da <i>slit</i>	8 Modos possíveis
Resolução	0.1nm
Fonte de luz	Lâmpada de Halogéneo de 50W Lâmpada de Deutério
Monocromador	Czerny-Turner
Detector	Fotomultiplicador R-928
Tipo de amostras	Líquidas ou sólidas

Tabela 5 – Algumas características mais importantes do Shimadzu UV-2100⁴⁷.

Como o sistema óptico é a parte mais importante de todo o instrumento, faz-se aqui uma descrição sumária do seu funcionamento, tendo por base a figura 9.

O monocromador é composto por uma *fenda* de entrada e uma de saída (S1 e S2), dois *espelhos* (M3 e M4), e uma *rede de difracção* (G). A montagem é a denominada *Czerny-Turner*, que é caracterizada por ter pequenas aberrações monocromáticas, a imagem produzida é focada na

fenda de saída e os comprimentos de onda são descriminados.

O feixe de luz que passa através do *monocromador* chega ao *divisor de feixe* (M6), onde é dividido em *feixe-amostra* e *feixe-referência*. Antes de incidirem nos *espelhos* M7 e M8 os dois feixes são modulados pelo *chopper* (CH). Ao serem reflectidos nos *espelhos* M7 e M8, os raios de luz são direccionados para o *porta-amostras*, interagindo com a amostra e a referência. Depois de reflectidos/transmitidos, são guiados até ao *espelho* M11 e, posteriormente, colectados pelo *fotomultiplicador* (PM), contendo já informação relativa à amostra e à referência⁴⁷.

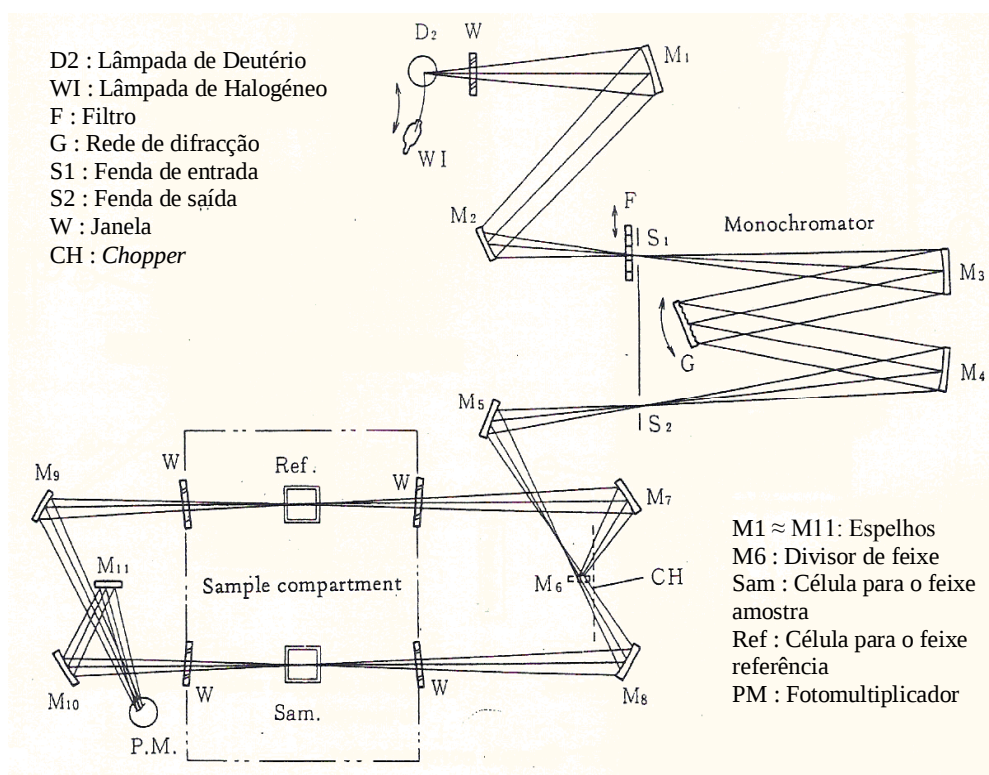


Figura 9 – Sistema óptico do Shimadzu UV-2100. Adaptado de ⁴⁷.

Para obter um espectro de reflectividade é necessário utilizar um conjunto de espelhos que se coloca dentro do compartimento para as amostras (ver *sample compartment* na figura 9). Um esquema ilustrativo do conjunto utilizado encontra-se na figura 10.

O feixe-amostra entra pela *janela* W1, chega ao *espelho* E3 onde sofre reflexão e incide na *amostra* (Sample). Nela é novamente reflectido até ao *espelho* E4 através do qual é encaminhado até à *saída* W2. O mesmo acontece com o *feixe-referência*, que incide num espelho colocado na *célula-referência* (não representado na figura 10). É de notar que esta montagem pode variar de instrumento para instrumento.

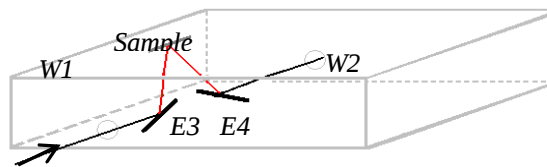


Figura 10 – Caixa que contém um conjunto de espelhos para a técnica de reflectividade, onde só está representado o feixe-amostra, sendo que o feixe-referência segue um percurso idêntico.

Antes de iniciar as medições pretendidas é necessário calibrar o sistema. Para isso são usados dois espelhos: um funciona como amostra e o outro como referência. Este último mantém-se ao longo do procedimento experimental para que o sistema compare a quantidade de luz que está a ser reflectida pela amostra e pelo espelho, como referido no parágrafo anterior.

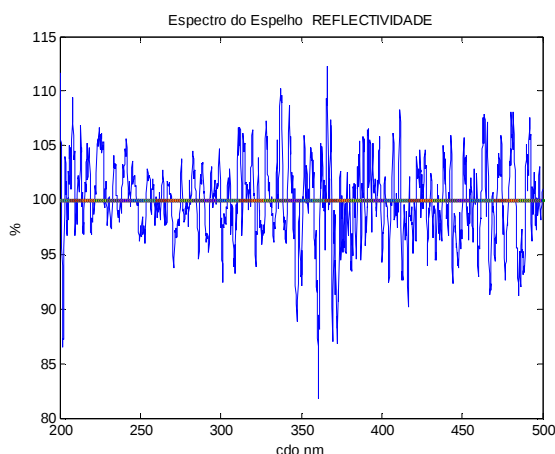


Figura 11 – Espectro de reflectividade, com espelhos como amostra e referência

com dois espelhos $R \sim 100\%$ que são colocados respectivamente no *porta-amostras* e *porta-referência*, de modo a saber que percentagem de luz está a ser reflectida. O espectro de reflectividade da amostra é depois adquirido, substituindo o espelho colocado no porta-amostras pela amostra em análise.

O espectro real referente à calibração do sistema pode ser visto na figura 11. Idealmente o que se pretendia era reflexão de 100%, isto é, sem oscilações, tal como se mostra na figura 12.

Para corrigir os espectros de reflectividade, é necessário conhecer a resposta do espectrómetro na mesma gama de comprimentos de onda pretendida. Para isso usa-se como referência, um espectro de reflectividade adquirido, nas mesmas condições,

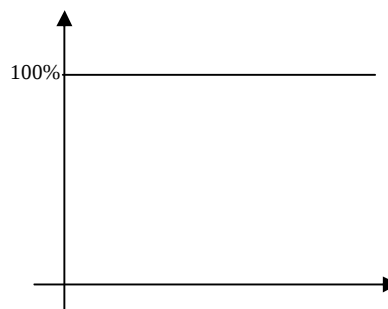


Figura 12 – Espectro de reflectividade esperado com espelhos como amostra e referência

Como se pode ver pela figura 11, o espectro encontra-se em torno dos 100%. É de notar que apesar de se registar grandes flutuações, o valor médio de reflectividade está dentro do valor esperado para um espelho. A qualidade da superfície dos espelhos e o estado de conservação das lâmpadas podem explicar a baixa qualidade do espectro obtido.

7.1.1 Análise e discussão de resultados

No gráfico 1, apresenta-se o espectro de reflectividade adquirido para a amostra C2565A no sistema *Shimadzu UV-2100*. Desde logo é evidente que o espectro apresenta uma péssima relação sinal/ruído, que compromete a identificação das regiões espectrais onde ocorre absorção não sendo possível tirar conclusões significativas acerca da energia de hiato da liga. Contudo, é possível observar uma região com franjas de interferência – entre os 360 e os 500 *nm* – que coincide com a banda espectral onde se espera que a amostra (filme + substrato) seja transparente. Como o índice de refração do filme de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ não difere consideravelmente do GaN, é de prever que a interferência resulte das múltiplas reflexões na interface GaN/safira, que funciona como uma cavidade de *Fabry-Perot*, permitindo determinar a espessura total da camada de filme da liga mais a camada de GaN.

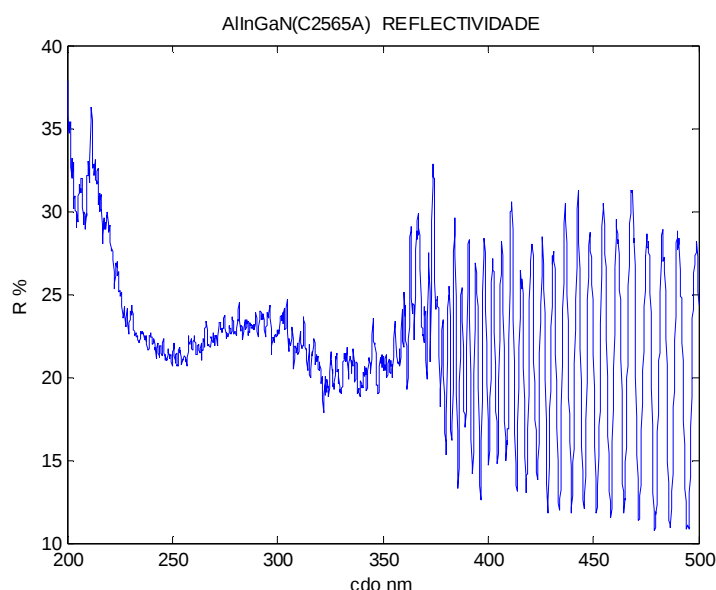


Gráfico 1 – Dependência da reflectividade com o comprimento de onda da luz incidente, obtida com o Shimadzu UV-2100, para a amostra C2565A.

Optou-se, contudo, por determinar a espessura recorrendo aos resultados obtidos pelo *Shimadzu ISR-3100* devido à sua maior sensibilidade e relação sinal/ruído.

7.2 Shimadzu ISR-3100

A *Conexão de Esfera Integradora ISR-3100* é usada principalmente para medição da reflexão difusa e especular, e na medição da transmissão de amostras líquidas e sólidas. A sua gama de comprimentos de onda é ampla e vai desde os 240 *nm* até aos 2600 *nm*. A *Esfera Integradora*

possui um diâmetro interno de 60 mm e é equipada com um fotomultiplicador e uma célula de PbS. Também fazem parte do sistema duas placas brancas de BaSO₄ e dois porta-amstras.

Para efectuar medições de reflectividade, as amostras necessitam de ter, no máximo, cerca de 100 mm de diâmetro e 15 mm de espessura. Na situação em que a luz é direccionada para a amostra com uma inclinação de 0° mede-se a reflectividade difusa. Quando luz é direccionada com uma inclinação de 8° é medida a reflectividade total (especular e difusa), que é o que acontece no presente caso⁴⁸.

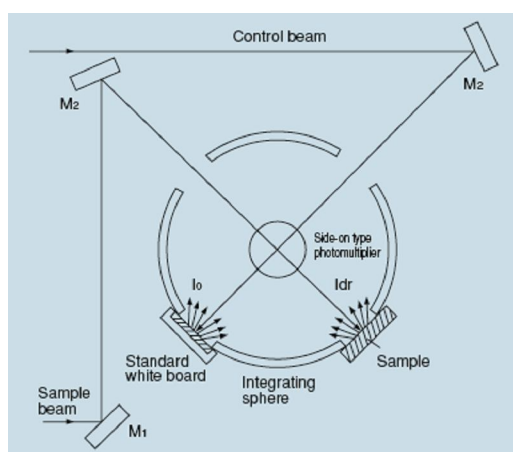


Figura 13 – Esfera integradora para medição da reflectividade de uma amostra. Adaptado de⁴⁸.

7.2.1 Análise e discussão de resultados

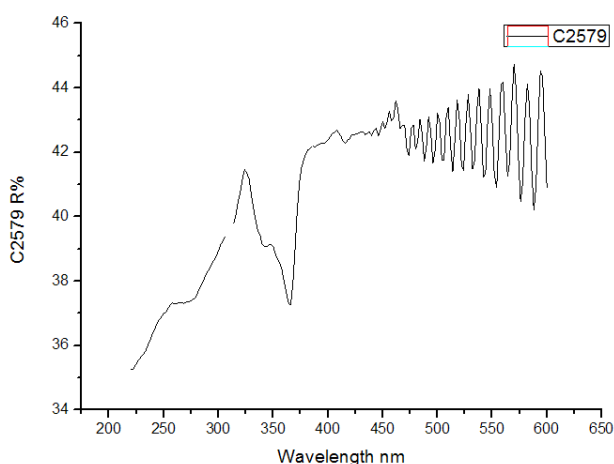


Gráfico 2 – Reflectividade da amostra C2579A.

Depois de medir os espectros de reflectividade com o sistema descrito, passou-se à determinação da espessura das amostras e à discussão do comportamento dos espectros obtidos em função da composição.

Como se pode verificar pelo gráfico ao lado – amostra C2579A – os resultados obtidos com este sistema são muito mais precisos. Este facto permite, por um lado, determinar a espessura das amostras com

uma maior confiança, e por outro inferir acerca do comportamento da energia de hiato das amostras.

Uma vez que o intervalo de comprimento de onda requerido está situado, sensivelmente, entre os 200 nm e os 600 nm, são necessárias duas fontes de luz para que seja possível abranger esta gama. Assim, existe um momento em que o sistema deixa de utilizar uma fonte de luz para usar outra. A região do espectro em que se dá a mudança de fontes de luz abarca o intervalo entre os 308 nm e os 312 nm e provoca uma alteração artificial na forma do espectro. Deste modo é necessário não considerar esta região, pelo que o gráfico 2 apresenta uma pequena zona sem valores experimentais, correspondente à eliminação de três pontos experimentais.

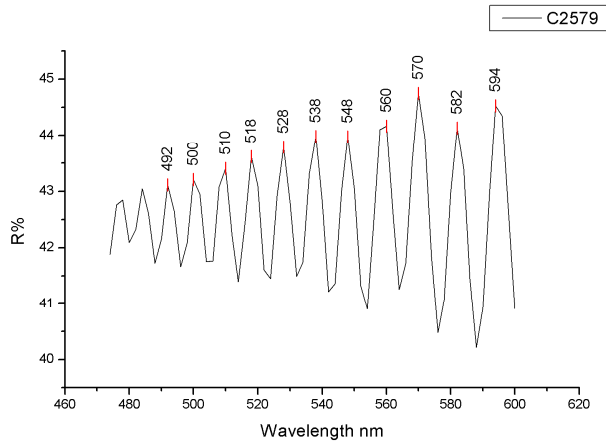


Gráfico 3 – Padrão de interferência da amostra C2579A.

Para determinar a espessura dos filmes é usado apenas o padrão de interferência, como se viu no Capítulo 4, e que se apresenta no gráfico 3.

Os máximos aí indicados correspondem aos valores do comprimento de onda para os quais a interferência foi construtiva e é com eles que se determina a espessura. Na verdade, a espessura calculada não é apenas do filme, mas do conjunto AlInGaN/CaN (ver figura 7). Sendo a camada de GaN predominante, o índice de refração utilizado para determinar a espessura será o correspondente ao GaN ($n(1\text{eV}) = 2.33$ / $n(3.88\text{eV}) = 2.67$). Uma vez que a região em estudo compreende os 1 eV e os 3.88 eV, optou-se por considerar a média ponderada dos valores anteriores, i.e $n=2.5$.

Relativamente aos meios 1 e 3, os seus índices de refração são $n_1=1$ (ar) e $n_3 \cong 1.7$ (safira).

Deste modo, facilmente se conclui que a espessura das amostras é determinada por:

$$d = \left(m + \frac{1}{2} \right) \frac{\lambda_{\text{vácuo}}}{2n_{\text{filme}}} \quad m = 0,1,2,\dots \quad (11)$$

Uma vez identificados os máximos de interferência, e sendo m a ordem de interferência, pode recorrer-se à linearização da equação 11 de modo a determinar experimentalmente o valor da espessura. Tem-se portanto

$$\left(m_i + \frac{1}{2} \right) = 2dn_{\text{filme}} \frac{\lambda_{\text{vácuo}}}{2n_{\text{filme}}} \quad m_i = 0,1,2,\dots \quad (12)$$

onde m_i é uma ordem arbitrária. Da equação 12 conclui-se que a espessura é calculada a partir do declive da recta.

$$d = \frac{\text{declive}_{da\ recta}}{2n_{filme}} \quad (13)$$

No gráfico que se segue é apresentada a regressão linear no caso da amostra C2579A.

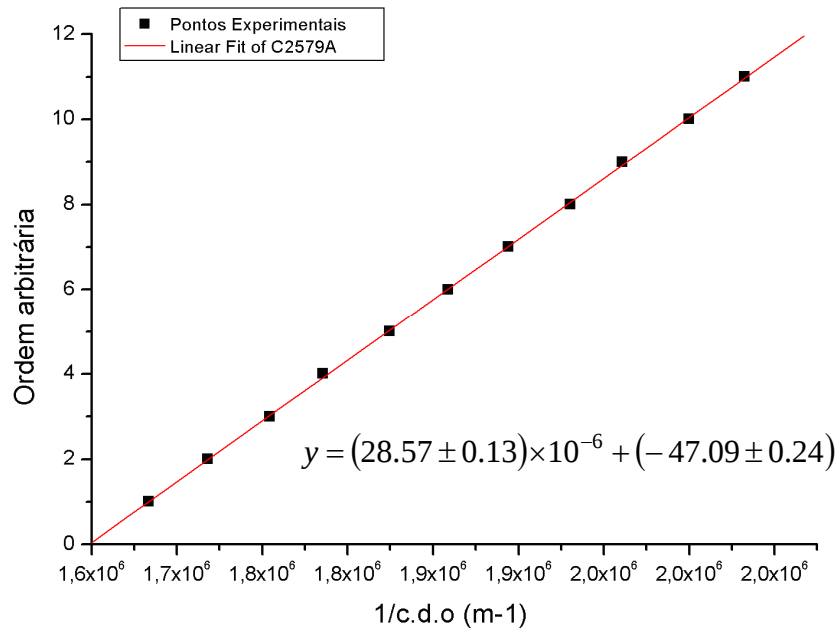


Gráfico 4 – Regressão linear para determinação da espessura do filme.

Pela equação 13 conclui-se que a espessura da amostra C2579A é igual a $d_{C2579A} = 5.7122 \times 10^{-6} m \cong 6 \mu m$.

Efectuando os mesmos cálculos para a amostra C2565A, obteve-se uma espessura de $d_{C2565A} = 6.307 \times 10^{-6} m \cong 6 \mu m$.

Em seguida discute-se a dependência da energia de hiato da liga em estudo, em função da composição. Para isso representa-se a dependência do espectro de reflectividade das amostras em função da energia incidente.

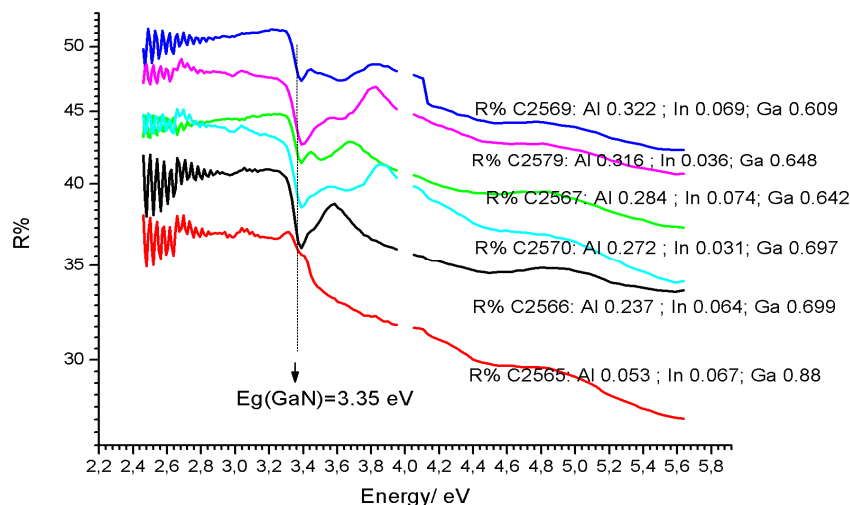


Gráfico 5 – Reflectividade em função da energia, para o conjunto das seis amostras.

Tal como indicado no gráfico, verifica-se a existência de um mínimo em torno dos 3.4eV em todas as amostras. Este valor corresponde à energia de hiato do GaN e está de acordo com o esperado à temperatura ambiente para o GaN. O facto da camada de $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$ ser muito fina, torna possível que se detecte a contribuição da camada de GaN sobre a qual o filme da liga quaternária foi crescida para uma melhor acomodação dos átomos – e não directamente sobre a safira. É de prever que a contribuição do GaN dificulte a interpretação dos espectros, e a consequente identificação da energia de hiato do $Al_yIn_xGa_{1-y-x}N$. No entanto, observam-se alterações evidentes na forma dos espectros para as diferentes amostras.

Uma das metodologias geralmente usadas para evidenciar as singularidades dos espectros de reflectividade é o cálculo da primeira (ou segunda) derivada do logaritmo da grandeza R em ordem à energia^{49,50,51}. Aplicando esta técnica chegaram-se às seguintes representações.

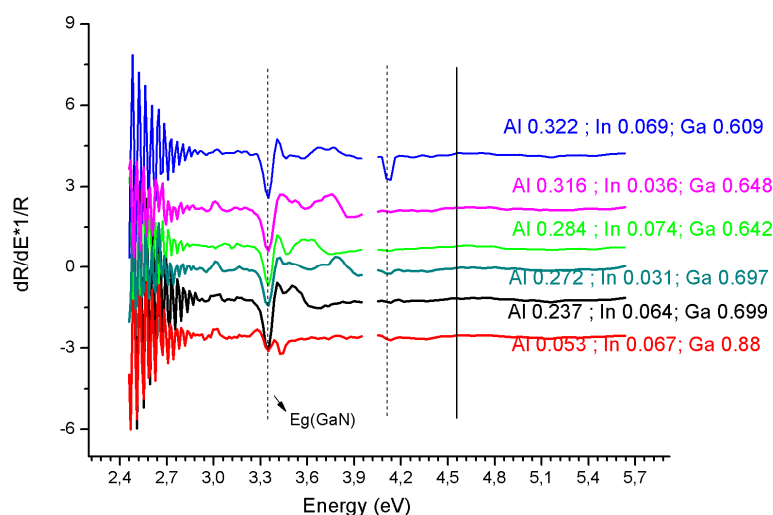


Gráfico 6 – Derivada de $\ln(R)$ em função da energia, para o conjunto das seis amostras.

Na tabela seguinte sistematiza-se a informação relativa à posição dos mínimos principais de reflectividade determinados graficamente. Como era de esperar, o mínimo relativo à energia de hiato do nitreto de gálio está claramente evidenciado, o que confirma o que foi observado anteriormente (gráfico 6).

Observam-se mínimos de reflectividade para valores de energia acima do hiato do GaN, que para determinadas amostras ficam abaixo do valor estimado recorrendo à Eq. 10. A natureza destas absorções não é simples de identificar, uma vez que não se observa claramente uma tendência com a composição das amostras. A sua atribuição exige um estudo mais aprofundado com recurso a técnicas ópticas complementares de caracterização.

Amostra	Eg GaN eV	Eg AlN eV	Eg InN eV	Eg (AlInGaN) Eq.10 (eV)	Posição dos Mínimos (eV)
C2565	3.34	6	0.8	3.38	3.43
C2566				3.81	3.44 3.65
C2567				3.91	3.46 3.73
C2569				4.02	3.46 3.56 4.13
C2570				3.98	3.60 4.13
C2579				4.09	3.50 2.58

Tabela 6 – Energia de hiato (Eg) esperada e picos observados para as amostras em estudo.

Como se pode verificar, os valores da energia de hiato estimada, a partir da Eq. 10, encontram-se, para determinadas amostras, na região onde ocorre a mudança da lâmpada no sistema. Por conseguinte, é necessário avaliar qual o comportamento dos espectros de reflectividade nesta gama espectral uma vez que pode conter informação relevante para estabelecer a dependência da energia de hiato com a composição.

Considerações finais

8.1 Conclusões

Chegado o fim deste trabalho, são vários os aspectos que interessa registrar.

Pela contextualização teórica levada a cabo conclui-se que os nitretos do grupo III-N possuem características singulares para a aplicação em dispositivos optoelectrónicos, podendo ser melhoradas pelo aumento do domínio tecnológico das técnicas de crescimento da liga quaternária $Al_xIn_yGa_{1-y-x}N$.

Das características particulares da liga $Al_xIn_yGa_{1-y-x}N$ em estudo destacam-se o facto de esta permitir o controlo independente da energia de hiato e do parâmetro de rede, e de proporcionar uma boa junção térmica com o GaN. Importa também referir que o principal obstáculo ao crescimento da liga prende-se com a determinação da temperatura óptima de incorporação do Al e do In.

No que respeita às técnicas de crescimento utilizadas, verificou-se que as mais comuns são a Epitaxia por Feixe Molecular e a Epitaxia em Fase de Vapor por Organometálicos – que usa o TMGa, o TMIn e o TMAI como precursores mais utilizados dos elementos III-N. Ambas as técnicas se baseiam no crescimento epitaxial e utilizam a safira como substrato preferencial para o crescimento em estrutura hexagonal.

Relativamente ao trabalho experimental levado a cabo – tendo em vista o estabelecimento da dependência da energia de hiato com a composição – os resultados obtidos pela aplicação da técnica de reflectividade permitem observar alterações evidentes na forma dos espectros para as diferentes amostras. Além disso observam-se ainda mínimos de reflectividade acima da energia de hiato do GaN.

No entanto, a natureza destas absorções não é simples de identificar uma vez que não se observa uma tendência clara com a composição das amostras.

Para além disso, verifica-se que os valores da energia de hiato estimada encontram-se na região onde ocorre a mudança da lâmpada no sistema, pelo que é necessário avaliar qual o comportamento dos espectros de reflectividade nesta gama espectral pois ela pode conter informação relevante para estabelecer a dependência da energia de hiato com a composição.

8.2 Sugestões para trabalho futuro

Porque a investigação das propriedades físicas fundamentais da liga em estudo é relativamente recente, este trabalho, apesar de não ser conclusivo no que toca ao seu objectivo principal, vem contribuir na construção do conhecimento das propriedades deste material.

O que foi aqui deixado em aberto traça o caminho a um estudo mais aprofundado, com recurso a técnicas ópticas complementares de caracterização, a desenvolver num futuro próximo.

Referências Bibliográficas

- ¹ L. Chen, B. J. Skromme, R. F. Dalmau, R. Schlessler, Z. Sitar, C. Chen, W. Sun, J. Yang, M. A. Khan, M. L. Nakarmi, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 85, 4334 (2004)
- ² E. Silveira, J. A. Freitas, Jr., O. J. Glembocki, G. A. Slack, and L. J. Schowalter, *Phys. Rev. B* 71, 041201(R) (2005)
- ³ B. Monemar, *Phys. Rev. B* 8, 676 (1974)
- ⁴ V. Yu. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, *Phys. Stat. Sol. (b)* 229, R1-R3 (2002)
- ⁵ A. Kasic: *Phonons, free-carrier properties, and electronic interband transitions of binary, ternary, and quaternary group-III nitride layers measured by spectroscopic ellipsometry*, Tese de Doutorado, Universidade de Leipzig, Shaker Verlag, Aachen (2003)
- ⁶ <http://www-opto.e-technik.uni-ulm.de/lehre/cs/index.html>
- ⁷ S.C. Jain, M. Willander, J. Narayan, R. Van Overstraeten, *J. Appl. Phys.* 87, 965-1006 (2000)
- ⁸ M. R. Correia: *Estudo de Transições Eletrônicas e Vibracionais em Filmes Finos de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$* , Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2005
- ⁹ M. E. Aumer, S. F. LeBoeuf, F. G. McIntosh, S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* 75, nº21 (1999)
- ¹⁰ E. Monroy, N. Gogneau, F. Enjalbert, F. Fossard, D. Jalabert, E. Bellet-Amalric, L.S. Dang, B. Daudin, *J. Appl. Phys.* 94, 3121 (2003)
- ¹¹ S. Nagahama, T. Yanamoto, M. Sano, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L788 (2001)
- ¹² Y. He, Y.-K. Song, A. V. Nurmikko, J. Su, M. Gherasimova, G. Cui, and J. Han, *Appl. Phys. Lett.* 84, 463 (2004)
- ¹³ M. A. Khan, V. Adivarahan, J. P. Zhang, C. Q. Chen, E. Kuokstis, A. Chitnis, M. Shatalov, J. W. Yang, and G. Simin, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, L1308 (2001)
- ¹⁴ H. Hirayama, *J. Appl. Phys.* 97, 091101 (2005)
- ¹⁵ A. R. Denton, N. W. Ashcroft, *Physical Review (A)*, 43, 6, (1991)
- ¹⁶ O. Ambacher, *J. Appl. Phys.* 31, 2653-2710 (1998)
- ¹⁷ Jaeger, Richard C., Upper Saddle River, Prentice Hall (2002)
- ¹⁸ T. T. Transley e C. P. Foley, *J. Appl. Phys.* 59, 3241 (1986)
- ¹⁹ W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn e P. M. Baldo, *J. Appl. Phys.* 75, 3446 (1994)

-
- ²⁰ K. S. A. Butcher, H. Dou, E. M. Goldys, T. L. Tansley e S. Srikeaw, *Phys. Stat. Sol. (c)* 0, 373 (2002)
- ²¹ R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, M. Palczewska, A. Wysmolek, M. Kaminska; *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 1998, 3, 25.
- ²² J. W. Kolis, M. B. Korzenski, P. G. Jessop, W. Leitner, Eds.; VCH: Berlin (1999)
- ²³ Schaefer, H. *Chemical Transport Reactions*; Academic Press: New York, 1964
- ²⁴ Buguo Wang, Michael J. Callahan, *Crystal Growth & Design*, vol. 6, n°6, 1227-1246 (2006)
- ²⁵ H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* 12, 156 (1968).
- ²⁶ M. Nemoz, E. Beraud, P. de Mierry, P. Vennéguès, L. Hirsch, *Phys. Stat. Sol. N°1*, 137-140 (2007)
- ²⁷ Jung Han, Jeffrey J. Figiel, Gary A. Petersen, Samuel M. Myers, Mary H. Crawford, Michael a. Banas, Sean J. Hearne, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185
- ²⁸ K. PaKula, J. M. Baranowski, J. Borysiuk, *Cryst. Res. Technol.* 42, 1176 – 1184 (2007)
- ²⁹ J. Randall Creighton, George T. Wang, Michael E. Coltrin, *J. of Crystal Growth* 298 (2007) 2–7
- ³⁰ F.C. Sauls, L.V. Interrante, Z. Jiang, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2989
- ³¹ J. Müller, U. Ruschewitz, O. Indris, H. Hartwig, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4647
- ³² J.R. Durig, C.B. Bradley, J.D. Odom, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1466
- ³³ B.S. Sywe, J.R. Schlup, J.H. Edgar, *Chem. Mater.* 3 (1991) 737
- ³⁴ E.A. Piosos, B.S. Ault, *J. Mol. Struct.* 476 (1999) 283
- ³⁵ PhPhilip Barletta: *Study of GaN-based materials for light-emitting applications*, Tese de Doutorado, Universidade da Carolina do Norte (2006)
- ³⁶ Matsuoka, T. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 54 (1998)
- ³⁷ D. J. Dunstain, *J. Mat. Sci: Mat. Electr.* 8, 337 (1997)
- ³⁸ Fernando A. Ponce: *Group III Nitride Semiconductor Compounds-Physics and Applications*, editado por Bernard Gil, Clarendon Press, Oxford (1998) p.123
- ³⁹ Mário Ferreira: *Óptica e Fotónica*, LIDEL – Edições Técnicas, Lda., Abril 2003
- ⁴⁰ Douglas C. Giancoli: *Physics Principles with Applications*, Sixth Edition, by University of California, Berkeley
- ⁴¹ E. Marquez, J.M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, M. Vlcek, A. Stronski, T. Wagner, and D. Minkov, *Appl. Phys. A67*, 371.378 (1998)

-
-
- ⁴² D. Poelman and P.F. Smet, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 1850.1857 (2003)
- ⁴³ *Department of Physics, University of Bath: Pequeno report de um trabalho de colaboração entre: University of Würzburg, King's College London, CNRS Marcoussis and the Polish Academy of Sciences Institute of Physics, Warsaw.*
- ⁴⁴ V. Adivarahan, A. Chitnis, J. P. Zhang, M. Shatalov, J. W. Yang, G. Simin, and M. Asif Khana, R. Gaska and M. S. Shur, Applied Physics Letters Vol79, Num25, 2001
- ⁴⁵ Diane Zhu, Menno Kappers, Clifford McAleese: *Al(In)GaN/GaN epilayers grown at low temperature, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge*
- ⁴⁶ Diane Zhu: *AlInGaN quaternary epilayers for RBS measurement, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, 30/Out/2006*
- ⁴⁷ Manual de Instruções do Shimadzu UV-2100
- ⁴⁸ SHIMADZU CORPORATION: *OPTIONAL ACCESSORIES for Shimadzu UV-VIS Spectrophotometers, International Marketing Division*
- ⁴⁹ B. D. Cahan, Jean Horkans and Ernest Yeager: *Reflectance Studies of the Gold/Electrolyte Interface*, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 1970
- ⁵⁰ D. M. Korn and R. Braunstein, Physical Review B, vol5, num12, 1972
- ⁵¹ C. G. Olson and D. W. Lynch, Physical Review B, vol24, num8, 1981.