

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

PATRÍCIA CORRÊA

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA PARA A
DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE GaAs E COMPOSTOS DE GaAs
COM ÓXIDOS E CLORETOS DE Er OU Yb**

BAURU
2008

PATRÍCIA CORRÊA

**AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA PARA A
DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE GaAs E COMPOSTOS DE GaAs
COM ÓXIDOS E CLORETOS DE Er OU Yb**

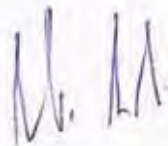
**Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
- Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, sob a orientação do
Prof.º Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi.**

**BAURU
2008**

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

Aos 19 dias do mês de agosto do ano de 2008, às 10:30 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. ELISABETE APARECIDA A RUBO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de PATRÍCIA CORRÊA, intitulada "AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA PARA A DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE GaAs E COMPOSTOS DE GaAs COM ÓXIDOS E CLORETOS DE Er OU Yb". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: A P R O V A D A. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

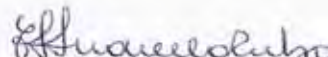
Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI



Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO



Profa. Dra. ELISABETE APARECIDA A RUBO



Dedico esse trabalho aos meus pais Genival e Cecília, aos meus irmãos Marco Aurélio e Samantha, aos meus sobrinhos Bruno e Livia, minha cunhada Bárbara e ao meu amigo André.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador professor Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi pela dedicação, idéias, paciência e orientação durante todo o período de pesquisa e trabalho.

Agradeço a professora Dr.^a Lúgia de Oliveira Ruggiero do departamento de Física da UNESP de Bauru pela utilização da evaporadora e pelo apoio na deposição das amostras que apresentamos neste trabalho.

Agradeço a professora Margarida Juri Saeki do departamento de Química e Bioquímica da UNESP de Botucatu pelo apoio na realização de medidas de transmitância óptica na faixa do Infravermelho.

Aos meus familiares, pais e irmãos, pelo apoio e incentivo durante todo período de minha formação, graduação e mestrado. Aos meus amigos e companheiros que estiveram comigo durante esse processo de formação e aos companheiros de laboratório que contribuíram para a realização desse trabalho. A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” por toda a estrutura oferecida para a realização das pesquisas e os professores do programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais que contribuíram para a minha formação.

CORREA, P. **Avaliação da Técnica de Evaporação Resistiva para a deposição de Filmes Finos de GaAs e Compostos de GaAs com Óxidos e Cloretos de Er ou Yb**, 2008. 97f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Matereis) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

Resumo

Neste trabalho é feita a deposição de filmes finos pela técnica de Evaporação Resistiva a partir de pós de Arseneto de Gálio (GaAs) e compostos de GaAs com Óxidos e Cloretos de Érbio (Er) ou Itérbio (Yb). Trata-se de um método relativamente simples de deposição, no qual os compostos são evaporados conjuntamente. O objetivo é observar a eficiência desse método para a produção desses filmes finos, a partir de compostos que possuam diferentes características, tais como consideráveis diferenças de temperaturas de evaporação.

Depositamos filmes em diferentes condições e estequiometrias e analisamos as propriedades estruturais pela técnica de difração de raios-X. A composição qualitativa das amostras foi obtida por energia dispersiva de raios-X. As propriedades ópticas foram analisadas através de medidas de transmitância óptica dentro da faixa do visível ao infravermelho médio. Realizamos também a caracterização elétrica através de medidas de resistência em função da temperatura em filmes de GaAs e composto de GaAs com ErCl_3 . Apresentamos no apêndice uma proposta de investigação das propriedades de transporte elétrico de uma dessas amostras, envolvendo um modelo para cálculo da condutividade. De imediato, a contribuição deste trabalho é para a compreensão dos fenômenos físicos que acontecem durante o processo de crescimento, e a investigação parâmetros de deposição que viabilizem o emprego da técnica para os diferentes materiais evaporados.

Palavras-Chave: Evaporação Resistiva, Técnicas de deposição de filmes finos, Arseneto de Gálio, Terra-rara, Semicondutor.

CORREA, P. Evaluation of the Resistive Evaporation technique for the deposition of thin films of GaAs and compounds of GaAs with Oxides and Chlorides of Er or Yb, 2008. 97f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Matereis) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2008.

Abstract

In this work, thin film deposition is carried out, using the resistive evaporation technique, from powders of gallium arsenide (GaAs) and erbium (Er) or ytterbium (Yb) oxides and chlorides. It is a relatively simple deposition technique, where the compounds are simultaneously evaporated. The goal is to observe the efficiency of this growth method for the production of thin films, from compounds with distinct characteristics, such as high difference between evaporation temperatures.

Films have been deposited under different conditions and stoichiometry, and their structural properties were analyzed by X-ray diffraction technique. Sample composition was obtained by X-ray dispersive energy. Optical properties were analyzed through optical transmittance from visible to medium infrared. Electrical characterization was also carried out, using measurements of resistance as function of temperature for GaAs and GaAs with ErCl_3 compounds. An appendix is also presented, containing a proposal of electrical transport investigation, involving conductivity calculation. The contribution of this work is towards the understanding of physical phenomena that takes place during the growth process, and the investigation of deposition parameters with make reliable the utilization of this technique for the different evaporated materials.

Keywords: Resistive Evaporation, Thin films, gallium arsenide, semiconductor, rare-earth

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama exemplificando os processos de crescimento de filmes finos por Evaporação Resistiva, Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>) e Ablação a Laser.....	18
Figura 2 - Representação esquemática do processo de Epitaxia por Feixe Molecular.....	19
Figura 3 - Modelo de ordenamento que os átomos sofrem durante o crescimento determinado pela estrutura do cristal do substrato.....	20
Figura 4 - (Processo de pulverização catódica que resulta na formação de filmes finos após uma descarga gasosa de átomos de argônio. Após a ionização os íons de argônio atingem o alvo (cátodo), tirando material deste que segue e se deposita no substrato (ânodo) e ocorre a formação do filme.....	22
Figura 5 - Diagrama esquemático dos fenômenos ocorridos durante o processo de deposição pela técnica de evaporação resistiva.....	25
Figura 6 - Cella unitária de GaAs.....	28
Figura 7 - Diagrama simplificado da região proibida que configura o tipo de material, quanto às características ópticas e elétricas.....	30
Figura 8 - Representação da estrutura de bandas para Si e GaAs.....	31
Figura 9 - (a)Espectro de transmitância óptica e (b) coeficiente de absorção do vidro de calcogênios dopados com Er^{3+}	33
Figura 10 - Ilustração do sistema para a Evaporação resistiva.....	36
Figura 11 - (a) Ilustração de três planos pertencentes a uma mesma família, com distancia interplanar d . (b) Determinação da distancia percorrida por um raio-X.....	38
Figura 12 - Sistema utilizado para o levantamento de dados referentes a resistência em função da temperatura. (A) Eletrometro, (B) Compressor de He, (C) Controlador de Temperatura, (D) Criostato e (E) Bomba de Vácuo.....	43
Figura 13 - Ilustração dos equipamentos utilizados em medidas de resistividade em função da temperatura.....	44
Figura 14 - Estimativa da temperatura em função da corrente para cadinho de tântalo.....	48
Figura 15 - Difratoograma de raios-X do pó de GaAs, utilizado como precursor na preparação de todas as amostras.....	49
Figura 16 - Difratoograma de raios-X para o pó do compostos de GaAs com ErCl_3 utilizados nos procedimentos da amostras 1 e 2. ** Detalhe: difratograma de raios-X para pó de ErCl_3 utilizado nos procedimentos.....	50

Figura 17 - Difratoograma de raios-X para Filmes Finos obtidos a partir de compostos de GaAs e ErCl_3 (amostras 1 e 2).....	51
Figura 18 - Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do pó de GaAs (amostra 3).....	53
Figura 19 - Difratoograma de raios-X em pó precursor Er_2O_3 , utilizado como na preparação da amostra 4.....	55
Figura 20 - Difratoograma de raios-X para Filme Fino obtido a partir de composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°	56
Figura 21 - Difratoograma de raios-X em pó do precursor Yb_2O_3 , utilizado na preparação das amostras 5, 6, 7 e 8.....	58
Figura 22 - Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do compostos de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 5). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°	59
Figura 23 - Difratoograma de raios-X em Filme Fino obtido a partir do compostos de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 6). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°	61
Figura 24 - Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do composto de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 7). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°	62
Figura 25 - Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do composto de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 8). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°	63
Figura 26 - EDX da amostra 3 obtida a partir de GaAs.....	66
Figura 27 - EDX de filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl_3 (amostra 2).....	66
Figura 28 - EDX para Filme Fino obtido a partir do composto de GaAs com Er_2O_3	67
Figura 29 - Transmitância óptica do filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com ErCl_3 (amostra 1).....	69
Figura 30 - Transmitância para filmes finos obtidos a partir de GaAs (amostra 3); composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e composto de GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5). Detalhe: Dados de absorbância óptica para as amostra 3, 4 e 5.....	70
Figura 31 - <i>Gap</i> de energia para filme fino obtidos a partir de GaAs (amostra 3); composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e composto de GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5)...	72

Figura 32 - Transmitância óptica para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com Yb ₂ O ₃ (amostras 6, 7 e 8). Detalhe: absorbância óptica para as amostras 6, 7 e 8.....	73
Figura 33 - <i>Gap</i> de energia para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com Yb ₂ O ₃ (amostras 6 e 8).....	75
Figura 34 - Gráfico de transmitância em função do comprimento de onda para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com ErCl ₃ (amostra 2); GaAs com Er ₂ O ₃ (amostra 4) e GaAs com Yb ₂ O ₃ (amostra 5).....	76
Figura 35 - Refletância para amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Er ₂ O ₃ (amostra 4) e Yb ₂ O ₃ (amostra 5).....	77
Figura 36 - Resistência em função da temperatura medida para filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl ₃ (amostra 2).....	79
Figura 37 - Resistividade normalizada em função da temperatura estimada para filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl ₃ (amostra 2 – linhas traço-ponto e tracejada) comparada com amostra de composição similar e tratamento térmico do precursor a 400°C.....	80
Figura 38 - Resistência em função da temperatura do filme fino obtido a partir do composto de GaAs. Detalhe – Resistividade em função de temperatura estimada para o mesmo filme (amostra 3).....	81
Figura A01 - A) Resistividade Total, do bulk e do grão para filme fino obtido a partir de GaAs. B) Concentração de portadores na região neutra e concentração efetiva de portadores para filme fino obtido a partir de GaAs.....	95
Figura A02 - Fração de carga aprisionada com relação a carga total para filme fino obtido a partir de GaAs.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:- Temperatura de fusão e evaporação para os precursores empregados no estudo da técnica.....	34
Tabela 2:- Estequiometria nominal e características de deposição das amostras.....	46
Tabela 3:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 20.....	56
Tabela 4:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 22.....	59
Tabela 5:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 23.....	61
Tabela 6:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 24.....	62
Tabela 7:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 25.....	63

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
1: TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	16
1.1 Processos físicos de crescimento de Filmes Finos.....	19
1.1.1. Processo de crescimento Epitaxial por Feixe Molecular (MBE).....	19
1.1.2. Processo de Crescimento por Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	21
1.1.3. Processo de Deposição por Feixe de Elétrons.....	22
1.1.4. Processo de Crescimento por Evaporação Resistiva	23
2: PRECURSORES EMPREGADOS NA TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA.....	26
2.1 Arseneto de Gálio.....	28
2.2 Terras-raras Er e Yb.....	31
2.3 Pontos de fusão e ebulição e raio atômico dos precursores no emprego da técnica.....	34
3: METODOLOGIA.....	36
3.1 Deposição das amostras.....	36
3.2 Princípios físicos de caracterização das amostras.....	37
3.2.1 Caracterização estrutural (Difração de raios-X)	37
3.2.2 Análise da composição por Energia dispersiva de raios-X.....	40
3.2.3 Caracterização óptica (absorção e transmitância).....	40
3.2.4 Caracterização Elétrica.....	42
3.3 Preparação, Deposição e composição das amostras.....	45
3.3.1 Algumas características específicos da preparação das amostras.....	46
3.3.2 Estimativa de temperatura dentro da câmara de deposição.....	47

4: RESULTADOS.....	49
4.1 Caracterização Estrutural.....	49
4.2 Avaliação da Composição.....	66
4.3 Caracterização Óptica.....	69
4.4 Caracterização Elétrica.....	79
5: CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS.....	85
APÊNDICE A: Modelo para a condutividade elétrica em filmes semicondutores policristalinos.....	89

INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos os primeiros resultados do crescimento de filmes finos obtidos a partir de GaAs e compostos de GaAs com Óxidos e Cloretos de Er ou Yb pela técnica de Evaporação Resistiva. Trata-se de uma proposta nova, uma vez que a técnica de crescimento por Evaporação Resistiva é empregada no crescimento de filmes finos a partir de ligas ou compostos que não apresentem grandes diferenças na temperatura de evaporação de seus componentes, ao contrário do que acontece aqui. Esse fato é de extrema relevância, pois a técnica envolve o processo físico de sublimação. O processo consiste no aquecimento do material que sublima, e então, segue para a parte superior da câmara de deposição onde encontra um substrato com uma temperatura inferior. Os átomos ao encontrarem o substrato se condensam e formam o filme. Nesta lógica, o fato de as ligas e compostos terem pontos de evaporação próximos são de extrema importância, uma vez que o método está diretamente relacionado a essa característica. Porém, estudar formas da técnica ser empregada também para ligas e compostos que não possuam essa característica pode oferecer novas possibilidades de aplicação da técnica. Dessa forma, nesse trabalho, apresentamos a viabilidade da técnica de Evaporação Resistiva para deposição de filmes finos obtidos a partir de GaAs e de compostos de GaAs com óxidos e cloretos dos terras-raras Er ou Yb, que possuem relativas diferenças em suas temperaturas de Evaporação.

No desenvolvimento do trabalho foi possível observar a possibilidade de emprego da técnica variando parâmetros de deposição como pressão na câmara, tempo de deposição, massa dos compostos, etc. Trata-se de uma técnica de crescimento de filmes relativamente mais simples que outras utilizadas com o mesmo objetivo, como a técnica de MBE ou Sputtering, por exemplo, em que os compostos são evaporados simultaneamente.

A título de comparação, apresentamos na seção 1 desse trabalho uma visão geral sobre técnicas de deposição de filmes finos. De forma mais detalhada, falamos sobre aquelas

que acontecem por meio de fenômenos e processos físicos, e de forma similar àquela que estamos desenvolvendo nesse trabalho, com a deposição simultânea dos componentes e compostos. Apresentamos na seção 2 uma revisão sobre os materiais que estamos empregando nessa técnica, o GaAs e os terras – raras Er e Yb, quanto às suas características e possibilidades de emprego. A seção 3 traz a metodologia de deposição dos filmes e dos experimentos realizados para a sua análise.

As medidas realizadas neste trabalho são de difração de raios-X, energia dispersiva de raios-X, transmitância e absorção óptica, e medidas de caracterização elétrica, tais como resistência em função da temperatura, são apresentadas na seção 4. Apresentamos no apêndice um modelo para cálculo de condutividade em filmes finos, com o objetivo de se entender mecanismos de transporte elétrico dentro desses filmes. Esse modelo é um estudo que pode ser empregado em pesquisas posteriores, quando a técnica for aperfeiçoada para a produção de filmes realmente policristalinos. Para um teste preliminar desse modelo utilizamos dados de resistência em função da temperatura.

Pretendemos com este trabalho, de investigação preliminar, dar subsídios para pesquisas posteriores, como uma busca por novas tecnologias de forma eficaz e econômica.

1. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Os filmes finos de modo geral desempenham funções importantes em dispositivos e circuitos integrados. Podem ser empregados de diversas formas em dispositivos de comunicação, elementos estruturais de dispositivos, isolantes de camadas condutoras, etc. Com essa variedade de aplicações são produzidos filmes dos mais diferentes materiais, o que torna possível a obtenção de filmes finos condutores, semicondutores ou isolantes, dependendo dos objetivos de aplicação. Dessa forma, os filmes podem ser crescidos por diferentes técnicas, entre elas, aquelas termicamente ativadas, por meio de processos físicos, ou então, por meio de processos químicos. A realização de trabalhos relacionados ao estudo de diferentes técnicas para a produção dos mais variados materiais em meios acadêmicos, tem como um dos objetivos principais seu emprego dentro de indústrias. Isso leva a diversas possibilidades de trabalho, de acordo com o que se necessita produzir, de forma prática e eficaz.

Citamos como processo químico de deposição, técnicas como o *dip-coating* (molhamento), que consiste no preparo de uma solução, cujo substrato é introduzido nessa solução e permanece por um tempo determinado e então é suspenso. O substrato introduzido na solução, ainda seca em temperatura ambiente, e passa seguidamente por um processo de calcinação em forno. Essas operações são repetidas diversas vezes, para que várias camadas sejam depositadas sobre um mesmo substrato, e no final da última camada é realizado um tratamento térmico por um tempo maior que o tempo de calcinação para a aderência do filme num todo. (Smith, 1995)

Podemos citar ainda a técnica de Langmuir-Blodgett (LB) que tem sido utilizada na deposição de filmes finos poliméricos automontados. Esse processo consiste na dissolução de moléculas num solvente orgânico volátil apropriado. Posteriormente são dispersas sobre a superfície da água. Com a compressão do filme formado, as moléculas tomam a conformação

mais estável, ou seja, sua porção hidrofílica interage com a superfície da água, enquanto a outra parte hidrofóbica é projetada acima dela. (Paterno, Mattoso e Oliveira, 2001). O processo acontece dentro de uma cuba que é dotada de um sistema de compressão, o qual pressiona horizontalmente as moléculas dispersas, até que uma camada compacta seja formada. Esta camada possui a espessura igual ao comprimento da molécula dispersa, ou seja, é monomolecular, e pode ser transferida lentamente para um substrato adequado. (Paterno, Mattoso e Oliveira, 2001). As imersões e retiradas subsequentes de um mesmo substrato permite a deposição de multicamadas. Esse método permite a construção de sistemas com elevada organização estrutural, um controle de espessura na ordem de nanômetros, além de possibilitar o processamento de filmes com orientação e estruturas moleculares bem definidas. (Strixino, Pereira e Lopes, 2004). Filmes automontados de polímeros condutores podem ser aplicados em diodos emissores de Luz (Fou, et al, 1996) e sensores de gases. Filmes de materiais biológicos como enzimas e outras proteínas, são aplicados na produção de biosensores, entre outros. (Paterno, Mattoso e Oliveira, 2001).

Quanto às técnicas que envolvem processos físicos, podemos citar a técnica de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), processo que consiste no crescimento de camadas sobre uma superfície orientada, resultando no ordenamento da célula unitária na camada que está sendo crescida e é pré-determinada pela estrutura do substrato. Podemos citar também a técnica de Pulverização Catódica (*Sputtering*) que consiste no transporte de átomos ou moléculas ejetados de uma fonte (alvo) para um substrato, essa ejeção ocorre por meio de um bombardeamento iônico da superfície do alvo, e é indicado para ligas complexas que envolvam vários materiais. A técnica de Ablação a Laser consiste no processo de emissão de íons, átomos e moléculas de um sólido irradiado por laser sem que apareçam na sua superfície modificações aparentes. Esta técnica vem sendo desenvolvida desde a década de 70, mas ainda assim existem mecanismos envolvidos nesse fenômeno que não são completamente

esclarecidos. A física envolvida no método de Ablação a Laser é muito complexa, pois apresenta dependência das propriedades termofísicas do sólido do material ejetado bem como as características do pulso da radiação laser empregada (Smith, 1995).

Por fim, citamos a técnica que utilizamos nesse trabalho, ou seja, a técnica de Evaporação Resistiva, que envolve diversos fenômenos físicos e trata-se de um método de deposição termicamente ativado.

Os últimos processos citados são realizados à baixa pressão, que em processos físicos de deposição é importante, pois contribui para o aumento do livre caminho médio das partículas, previne reações químicas indesejáveis e diminui resíduos que possam contaminar o material e assim prejudicar a estrutura dos filmes. Além disso, favorece processos como o de sublimação como é o caso típico do método de Evaporação resistiva.

Se estabelecermos uma simples comparação entre os 3 últimos métodos citados, poderíamos esquematizar de acordo com a Figura 1.

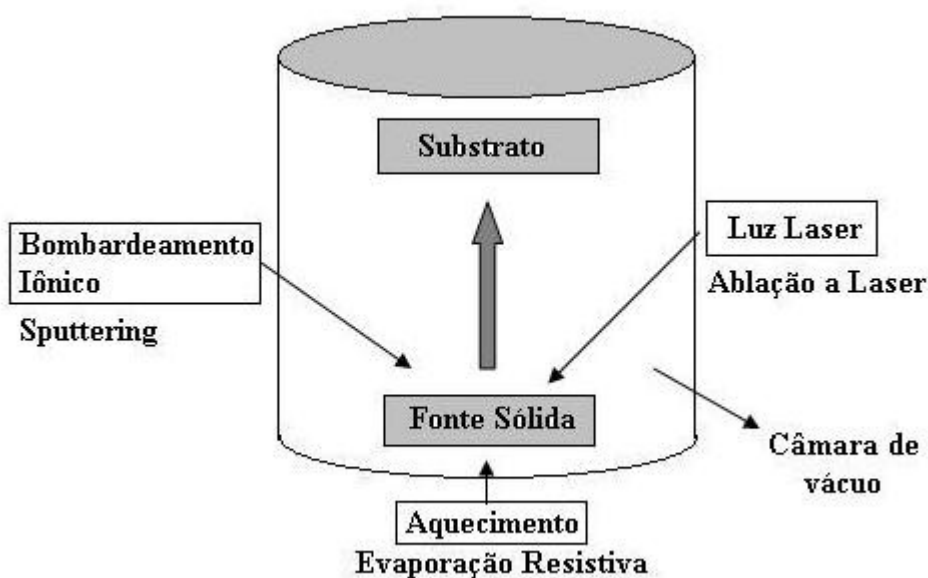


Figura 1 - Diagrama exemplificando os processos de crescimento de filmes finos por Evaporação Resistiva, Pulverização Catódica (*Sputtering*) e Ablação a Laser.

1.1 Processos físicos de crescimento de Filmes Finos

1.1.1 Processo de Crescimento Epitaxia por Feixe molecular (MBE).

A Epitaxia por Feixe molecular é um método de crescimento de camadas extremamente finas, principalmente de semicondutores. Desenvolvida a partir dos anos 70 nos Estados Unidos, tornou-se um equipamento importante para as pesquisas em semicondutores. (Martini, et al, 2006). A vantagem específica dessa técnica relaciona-se ao fato de que as camadas atômicas dos sólidos sendo depositados, podem ser crescidas uma a uma, com precisão de nível atômico. O resultado dessa técnica são filmes finos com alta perfeição cristalina. A Figura 2 representa um modelo esquemático do equipamento de MBE.

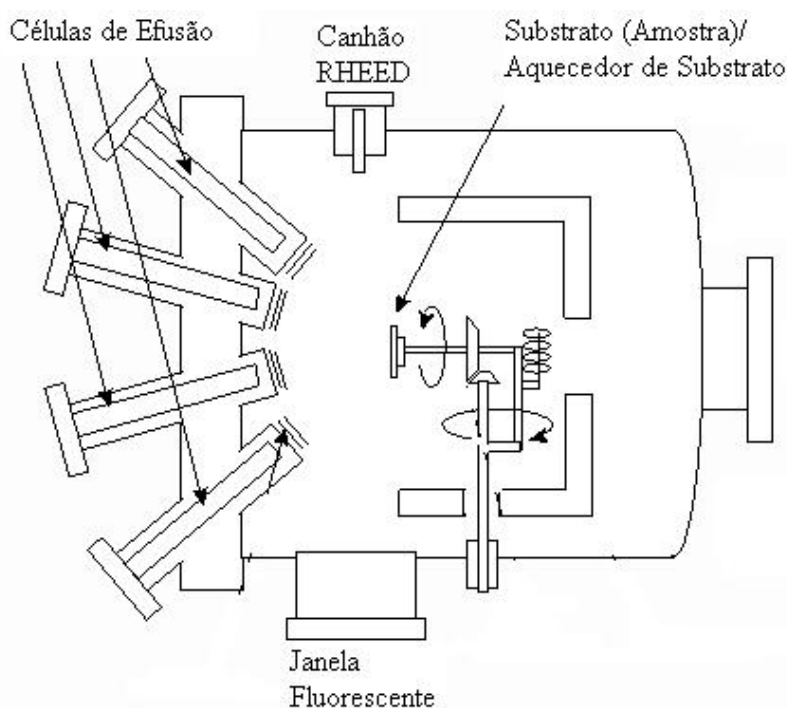


Figura 2 - Representação esquemática do processo de Epitaxia por Feixe Molecular. (Figura Adaptada de Martini, et al, 2006)

A técnica consiste no crescimento de camadas sobre uma superfície orientada (o substrato é um cristal orientado). O ordenamento da célula unitária na camada que está sendo crescida é pré-determinada pela estrutura do substrato (Holloway e McGuire, 1995), assim como vemos na Figura 3.

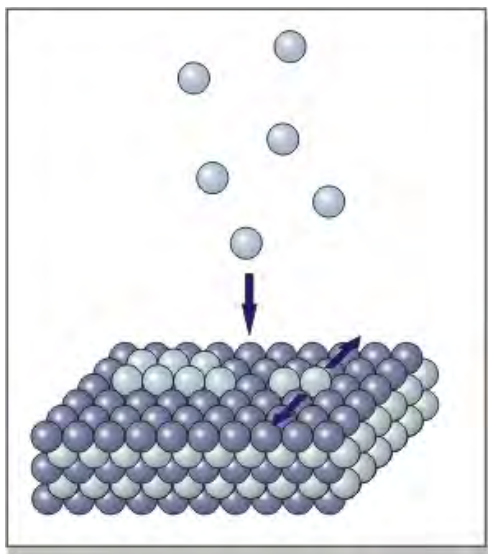


Figura 3 - Modelo de ordenamento que os átomos sofrem durante o crescimento determinado pela estrutura do cristal do substrato. (Adaptada de Askeland, 2003).

Usaremos um exemplo de crescimento de GaAs por essa técnica, uma vez que o Arseneto de Gálio é um dos materiais que utilizamos nesse trabalho. A deposição de semicondutores III-V é um processo baseado na reação térmica de feixes moleculares não ionizados dos elementos constituintes com um substrato orientado de GaAs. O substrato é aquecido dentro de um intervalo de temperatura, para esse intervalo as espécies que estão chegando nos feixes moleculares podem reagir umas com as outras e os átomos podem migrar de forma rápida para a rede, minimizando assim defeitos. Os feixes moleculares são gerados por elementos nas células de efusão (Figura 2), que nesse caso particular seriam Gálio (Ga), Arsênio (As) e outros que podem estar constituindo o sistema, tais como dopantes. O sistema permite ligar e desligar os feixes em fração de segundos, dessa forma estruturas refinadas podem ser formadas com variação de composição e dopagem, sem causar distorções no crescimento cristalino. Propriedades elétricas e ópticas podem ser modificadas simplesmente variando a composição das camadas ou sua espessura. (Holloway e McGuire, 1995).

Temos assim como principais características da técnica: a obtenção de monocristais com alta pureza, formação de estruturas finas que podem sofrer mudanças estruturais nas interfaces, as camadas ultras-finas de espessura controlada devido ao controle preciso dos fluxos dos feixes e velocidades de crescimento relativamente baixas, e superfícies lisas, entre outras. (Holloway e McGuire, 1995).

1.1.2 Processo de Pulverização Catódica (*Sputtering*).

Pulverização Catódica (*Sputtering*) é um processo de crescimento de filmes finos indicado para ligas complexas que envolvam vários elementos, os quais apresentem ponto de fusão alto, onde a natureza da deposição não envolva uma evaporação do material, mas sim um transporte de cargas neutras para um substrato. A técnica envolve um transporte de átomos ou moléculas ejetados de uma fonte (alvo) para um substrato, que ocorre por meio de bombardeamento iônico da superfície do alvo.

O processo tem início com a excitação elétrica de um gás inerte, como o argônio, por exemplo, que acontece devido à presença de eletrodos dentro de uma câmara sob vácuo. A exposição do gás a uma excitação elétrica faz com que sejam retirados elétrons das moléculas que constituem o gás. Dessa forma são gerados íons positivos, elétrons e átomos neutros, que constituem aquilo que chamamos de plasma. A tensão a qual é submetida a câmara se mantém praticamente constante, mas é bruscamente diminuída próxima ao alvo, o que faz com que se tenha uma diferença de potencial. Nessas condições dentro da câmara de deposição é possível acelerar os íons positivos e orientá-los no sentido do alvo (cátodo). De forma inversa os elétrons são repelidos e dirigem-se para o ânodo (substrato), alguns deles eventualmente colidem com os átomos do gás, os quais ionizam-se positivamente. Os íons positivos ao se chocarem com o alvo ejetam átomos em todas as direções. Esses átomos acabam se depositando nos obstáculos que encontrarem e neste caso, é no substrato que se

formam os filmes (Smith, 1995). A Figura 4 mostra de forma simplificada o esquema para a formação de filmes finos.

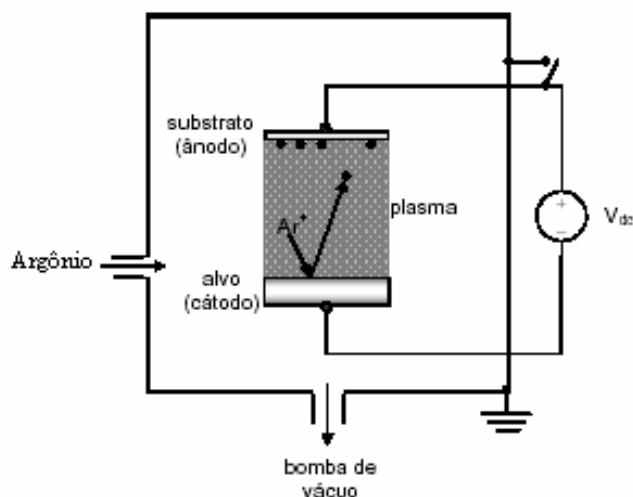


Figura 4: Processo de pulverização catódica que resulta na formação de filmes finos após uma descarga gasosa de átomos de argônio. Após a ionização os íons de argônio atingem o alvo (cátodo), tirando material deste que segue e se deposita no substrato (ânodo) e ocorre a formação do filme.

1.1.3 Processo de Deposição por Feixe de Elétrons.

A técnica de deposição por Feixe de Elétrons faz parte de deposições a partir de processos físicos termicamente ativados. A técnica começou a ser utilizada em escala industrial somente nos últimos 40 anos, com o avanço técnico dos equipamentos de vácuo. O processo consiste num sistema de bombardeio de um feixe de elétrons sobre o material a ser depositado. Para atingir o material, o feixe de elétrons é defletido e focalizado por meio de um campo magnético. Se o feixe de elétrons é acelerado com uma voltagem apropriada, ele é capaz de provocar o aquecimento de muitos materiais, chegando ao seu ponto de fusão ou provocando a sublimação. O bombardeio aquece o material a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, de forma que as partículas difundam na fonte para o restante do recipiente onde se encontram confinadas (câmara de deposição). Existe, então, um fluxo de material da fonte em direção aos substratos. Para este fim, é importante que a

concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa, isso é alcançado com uma baixa pressão dentro da câmara, de modo que o livre caminho médio das partículas seja muito maior que a distância fonte-substrato. Para uma molécula deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície seja maior que a energia necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura, e desta forma a evaporação ocorre com a perda de energia interna do material, sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato com uma temperatura mais baixa, as partículas, desde que haja coeficiente de adesão não-nulo, condensarão e formarão o filme (Sigaud, 2005).

1.1.4 Processo de Deposição por Evaporação Resistiva.

A Evaporação Resistiva consiste em um método relativamente simples de deposição de filmes finos, se comparado aos dois últimos processos citados na seção 1.1.1 e 1.1.2.. É o método empregado nesse trabalho, em que realizamos a deposição de filmes finos a partir de GaAs e compostos de GaAs com os íons terras- raras Er^{3+} e Yb^{3+} , na forma de diferentes precursores, óxidos e cloretos. Para o caso das amostras obtidas a partir dos compostos, o semiconductor e o precursor terra-rara, são evaporados conjuntamente. Trata-se de um processo relativamente mais simples que outros processos de deposição com mesma finalidade, tais como MBE ou *Sputtering*, por exemplo. (Zanatta, 2000)

A técnica de evaporação resistiva é indicada para materiais que apresentem ponto de fusão baixo e ligas em que os elementos químicos constituintes não apresentem grandes diferenças de temperatura de evaporação. O sistema de Evaporação Resistiva é constituído por uma câmara de deposição que possui um sistema elétrico que é acionado mediante uma baixa pressão dentro da câmara. Os processos e fenômenos ocorridos durante a deposição são apresentados na Figura 5. O início do processo acontece com o acionamento do sistema

de vácuo, pois com a baixa pressão acontece a diminuição da presença de gases residuais (impurezas) e favorece o processo de deposição. Quando uma pressão suficientemente baixa é atingida, o sistema elétrico é acionado. Então, inicia-se a passagem da corrente elétrica através do fio ou lâmina no qual o material a ser depositado encontra-se abrigado.

O processo da passagem de corrente é controlado e o aumento da corrente é feito gradativamente a passos lentos, até que se atinja uma corrente de magnitude suficiente alta, e assim uma temperatura tal, que faça o material iniciar o processo de sublimação (passagem do estado sólido para o estado gasoso), sem assumir outro estado intermediário. Isso é possível devido à baixa pressão em que o sistema se encontra.

Por se tratar de um método em que o material encontra-se confinado em um ambiente de baixa pressão, a temperatura de evaporação será menor do que se estivesse à pressão atmosférica. O material sublimado segue em direção aos substrato localizado num porta substrato na parte superior da câmara, pois quando as moléculas atingem o substrato que se encontra à temperatura menor, se condensam e formam o filme (Smith, 1995).

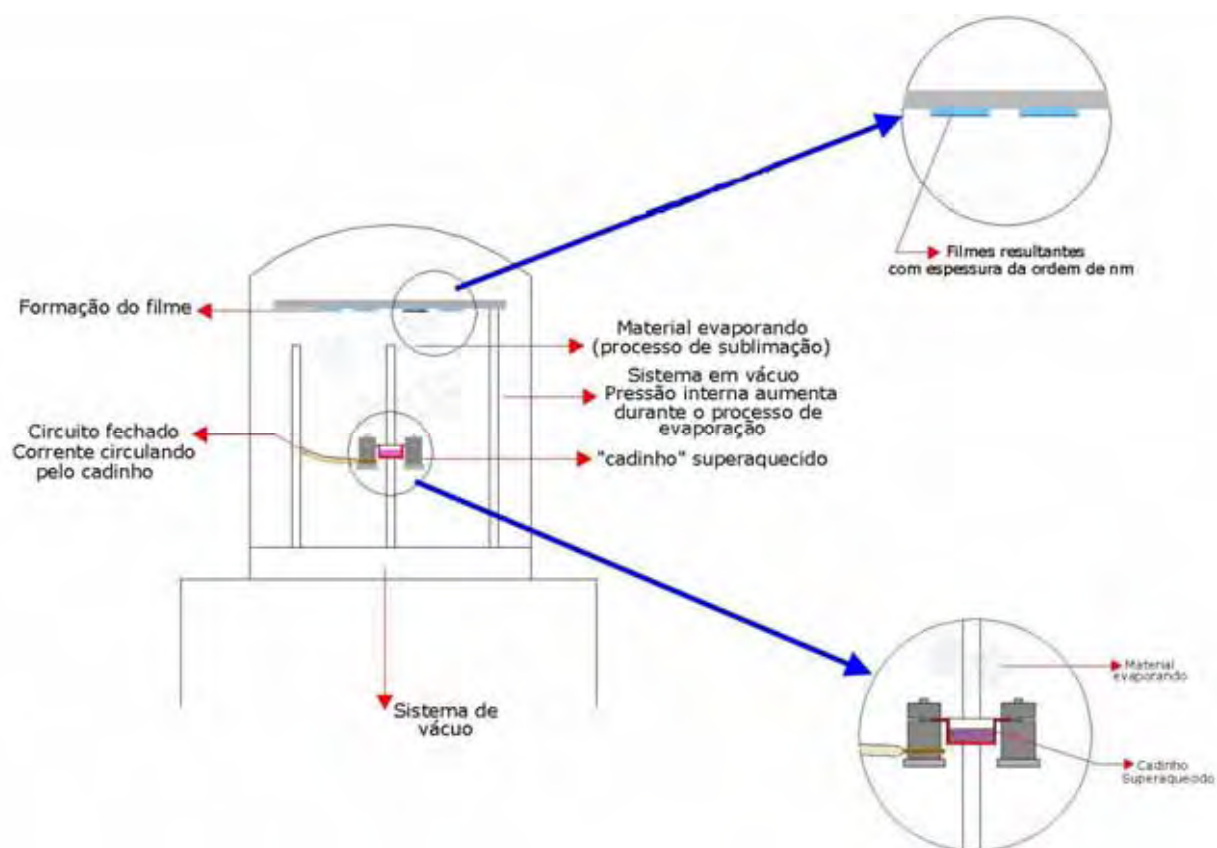


Figura 5 - Diagrama esquemático dos fenômenos ocorridos durante o processo de deposição pela técnica de Evaporação resistiva.

2. PRECURSORES EMPREGADOS NA TÉCNICA DE EVAPORAÇÃO RESISTIVA.

Os avanços na microeletrônica acontecem em parte devido à pesquisa de novos materiais associada ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de novos dispositivos. Dentre os materiais, o semicondutor Arseneto de Gálio (GaAs) apresenta um grande potencial para aplicação em dispositivos.

Os semicondutores, a princípio, eram formados por átomos da mesma espécie, tais como Germânio e depois Silício, por volta de 1950 e 1960, respectivamente. Somente a partir da década de 70, talvez pela necessidade de novas tecnologias, foram estudados compostos, formados por dois ou mais elementos. (Fowler, 1993, Ehrenreich, 1995). O Arseneto de Gálio aparece nessa nova classificação. (Sze, 1985). Antes da invenção do transistor bipolar em 1947, os semicondutores eram utilizados apenas como dispositivos com dois terminais, tais como retificadores e fotodiodos (Bardeen, 1947). Por volta de 1950, o Germânio foi um dos principais semicondutores, porém os dispositivos de Germânio mostraram-se inconvenientes em muitas aplicações, pois em temperaturas elevadas, exibiam grande perda de corrente elétrica, além de serem hidrossolúveis e inadequados para a fabricação de dispositivos. A partir de 1960 o Silício passou a ser um substituto para Germânio na fabricação dos dispositivos (Fowler, 1993, Ehrenreich, 1995), e uma das principais razões para isso era que os dispositivos à base de silício apresentavam baixa perda de corrente elétrica, além da possibilidade de serem crescidos termicamente e serem considerados econômicos, pois o custo era muito menor do que qualquer outro material semicondutor, uma vez que na forma de Sílica ou Silicatos, o silício compreendia cerca de 25% da crosta terrestre, estando somente abaixo do oxigênio em abundância. (Sze, 1985).

Nos anos 70, contudo, descobriu-se que muitas propriedades elétricas e ópticas que se encontravam em compostos semicondutores, eram ausentes no Silício. Entre esses

compostos semicondutores, o Arseneto de Gálio se destacava, sendo usado principalmente em aplicações fotônicas (Sze, 1985). A partir de então foram produzidos, lasers muito mais eficientes que os lasers semicondutores fabricados até essa época. Esses novos lasers operavam em temperatura ambiente e com valores mais baixos de corrente elétrica. (Hayashi, et al, 1970).

O avanço da eletrônica e o surgimento das fibras óticas, fez com que as pesquisas se voltassem para materiais que combinassem várias propriedades físicas, pois descobriu-se que o Si não era eficaz quanto à emissão de luz, cedendo espaço aos semicondutores da classe de compostos III-V. Tais materiais ganharam uma atenção especial por apresentarem essas propriedades com eficiência para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. (Zavada e Zhang, 1994). O semicondutor GaAs aparece, nessa classe de semicondutores e por apresentar uma transição direta sobre a região proibida (*bandgap*), possibilita a aplicação em dispositivos que interajam luz e eletricidade. A possibilidade de aplicação em células fotovoltaicas, hetero-estruturas, laser semicondutores e diodos emissores de luz são motivos pelos quais torna-se importante o estudo e entendimento de sua produção. (Nayak e Sahu, 2001).

Há um grande interesse no estudo dos semicondutores para aplicação em lasers que operem no infravermelho (Mateos, et al, 2002), favorecendo o estudo da dopagem dos semicondutores com terras raras como Er e Yb, entre outros, que se destacam pela possibilidade de incorporação em diversas matrizes, com uma diversidade de aplicações. (Anh, et al, 2003) A implantação de íons terras raras em diferentes matrizes tem se desenvolvido em larga escala, com a busca de dispositivos para comunicação óptica, que integrem componentes emissores de luz, amplificadores e também moduladores, redes de sinais ópticos e sistemas de laser (Dikovska, et al, 2006). Procura-se nesses estudos, a aplicação em dispositivos que conciliem propriedades ópticas dos terras-raras e elétricas dos

semicondutores. (Lozykowski, 1993, Taguchia e Takahei, 1996). Deve-se levar em consideração também o grande interesse em materiais eletricamente ativados com emissão no infravermelho. (Culp, et al, 1998)

2.1 Arseneto de Gálio

O Arseneto de Gálio (GaAs) é um dos semicondutores mais importantes na indústria da microeletrônica, a Figura 6 representa a cela unitária do GaAs para efeito ilustrativo. Conforme já mencionado, GaAs é utilizado em aplicações especiais, que exigem a interação de luz com eletricidade (Fowler, 1993). Para se entender essa característica é importante falarmos sobre a estrutura de bandas de energia, pois é o que diferencia alguns materiais com relação as suas propriedades ópticas e elétricas.

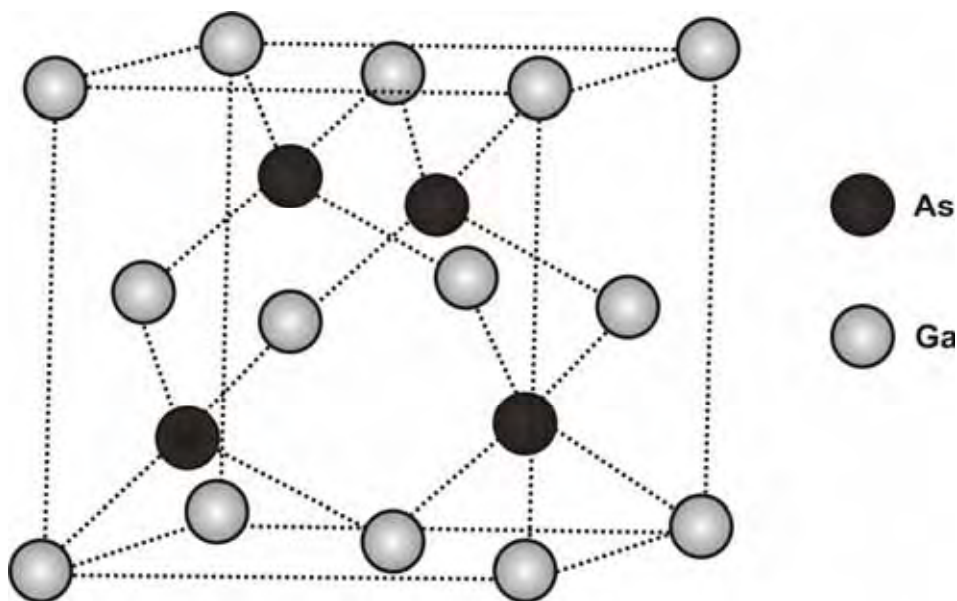


Figura 6 - Cella unitária de GaAs (Adaptado de Sze, 1985).

Os materiais apresentam uma banda de valência, usada nas ligações químicas, e uma banda de condução, responsável pela condução elétrica. Tais bandas são separadas por uma região designada de banda proibida (*bandgap*), e é essa região existente nos materiais que designam suas propriedades do ponto de vista das características ópticas e elétricas.

O diagrama simplificado, apresentado na Figura 7, mostra como os materiais se classificam de acordo com a presença ou não da região proibida, e a separação entre banda de valência e condução. Essa região proibida pode ser “larga” e, assim, os materiais se configuram como isolantes, pois a transição dificilmente acontecerá, necessitando de energias superiores a 4eV (Askeland, 2003), o que significa que poucos elétrons estão na banda de condução em temperaturas ordinárias. Quando ela não existe ou então se apresenta muito estreita, quase sem se notar, denominamos esses materiais de condutores. Os condutores podem apresentar a banda de condução parcialmente cheia ou então uma sobreposição com a banda de valência, de forma que não exista o *bandgap*. Em consequência disso os elétrons da banda parcialmente cheia ou os elétrons do topo da banda de valência podem ganhar energia cinética, e a condução ocorre facilmente (Askeland, 2003). Os semicondutores são materiais que apresentam essa região em estado intermediário, não tão estreita que possa ser considerado um condutor, nem tão larga para ser considerada isolante. Os elétrons da banda de valência não necessitam de grandes energias para serem excitados para a banda de condução, apresentando um *bandgap* de no máximo 4eV (Askeland, 2003). Assim, em temperaturas ordinárias já existem alguns elétrons na banda de condução, que, ao serem excitados, deixam buracos na banda de valência, que são portadores de carga positiva e também contribuem para a condução elétrica. A largura do *bandgap* varia de material para material e configura características interessantes, sendo um dos responsáveis por diversas propriedades ópticas e elétricas dos semicondutores. Particularmente, no caso do GaAs cristalino a energia necessária para que elétrons da valência passem para a condução é de 1,42eV. Já para o Silício é de 1,12eV. (Sze, 1985)

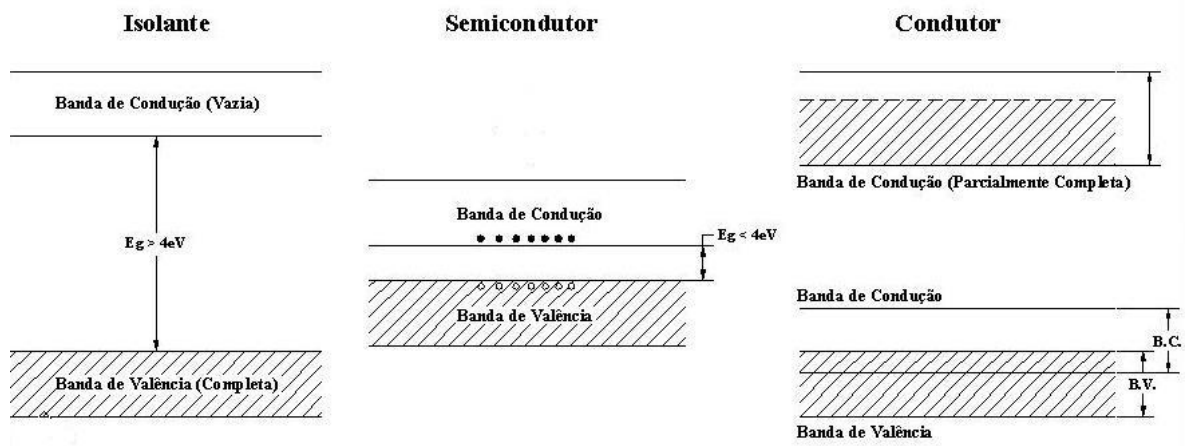


Figura 7 - Diagrama simplificado da região proibida que configura o tipo de material, quanto às características ópticas e elétricas (Adaptado de Sze, 1985).

O GaAs é um semicondutor de transição direta, pois a transição da banda de valência para a banda de condução não requer uma mudança no momento do cristal, ao contrário do silício, cuja transição é indireta e requer essa mudança. (Zavada e Zhang, 1995). A diferença entre estrutura de Banda direta e indireta é muito importante para determinar se um semicondutor é apropriado para a emissão de luz de Diodos e Lasers semicondutores. O semicondutor que apresenta banda direta favorece a eficiência para a geração de fótons. A Figura 8 representa um diagrama esquemático com a posição das bandas para o Si e o GaAs e exemplifica as transições diretas e indiretas. (Sze, 1985)

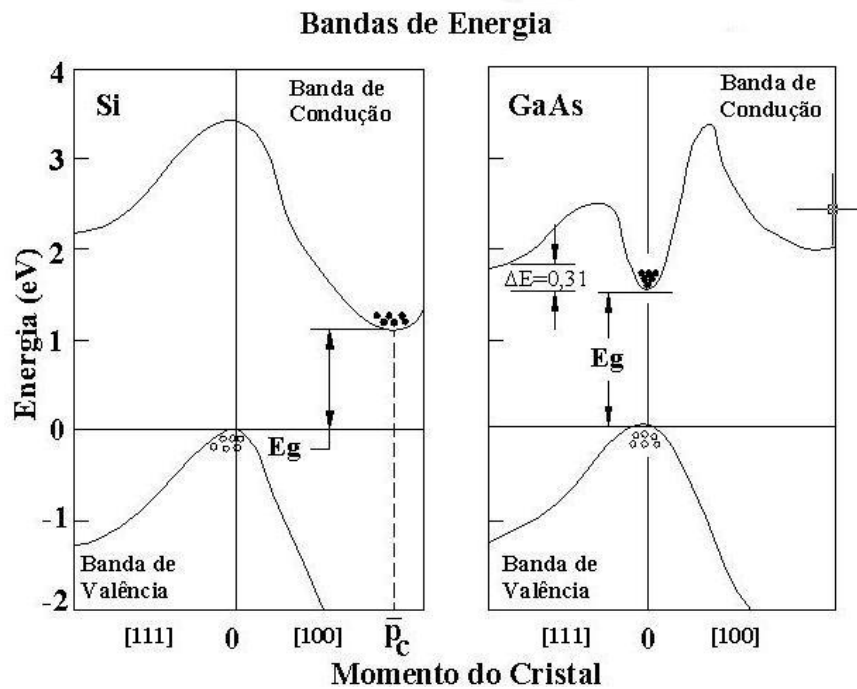


Figura 8 - Representação da estrutura de bandas para Si e GaAs (Adaptado de Sze, 1985).

Os semicondutores III-V, particularmente o GaAs, quando dopados com íons terras-raras, podem ser utilizados em dispositivos opto-eletrônicos e comunicação via fibra óptica (Hogg, Takahei e Taguchi, 1996a). A introdução de Er ou Yb, entre outros terras-raras, provoca a luminescência da matriz hospedeira numa ampla faixa do espectro. No caso de Er^{3+} , a transição 4f ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) em torno de $1,54\mu\text{m}$ é de grande interesse, pois coincide com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica (Ogawa, et al, 2003; Coutinho, et al, 2004). No caso dos átomos de Yb^{3+} , por volta de 980 nm , ocorre a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. (Morais, et al, 2002)

2.2 Terras-raras: Er e Yb

A dopagem de diferentes materiais com Érbio vem sendo estudada desde a década passada, devido à grande de aplicações para materiais opto-eletrônicos. A contribuição para isso vem da transição 4f do íon trivalente Érbio do estado excitado $^4I_{13/2}$

para o estado fundamental $^4I_{15/2}$, que corresponde à emissão em torno de 1530nm, coincidente com o mínimo de absorção de fibras ópticas a base de sílica, conforme já citado (Li e Zhang, 2004; Xião, et al, 2004). A incorporação do terra-rara pode acontecer em diversas matrizes com a finalidade de combinação de diferentes propriedades físicas de interesse, como alta transparência ou propriedades de transporte. As pesquisas com os elementos terras-raras aumentaram muito quando esses passaram a integrar amplificadores ópticos (Ogawa, et al, 2003; Coutinho, et al, 2004) e passaram a ser comercializados com sucesso. Hoje a intenção nessas pesquisas é atingir toda a comunicação óptica.

Para o caso da incorporação pelo método de evaporação resistiva, o precursor terra-rara pode se apresentar de diferentes formas, como cloretos, óxidos, etc. Quando o precursor é utilizado na forma de óxido, como por exemplo, o óxido de Érbio, apresenta características de alta constante dielétrica, alto índice de refração e largo “bandgap”. Filmes finos dopados com óxido de Érbio apresentam grande potencial de aplicação em dispositivos, por exemplo, são utilizados para proteção contra a corrosão química (Al-Kuhaili e Durrani, 2007). Pesquisas realizadas apontam que os métodos de preparação, condições de deposição e processos pós-deposição são fundamentais na determinação das propriedades óticas desses materiais.

A implantação dos íons terras-raras como, por exemplo, em vidros, tem grande potencial de aplicação e a investigação de suas propriedades ópticas é vasta. Um exemplo nesse caso são os vidros formados por íons de calcogênios, como o Selênio, que prometem aplicações em telecomunicações e sistemas ópticos integrados devido ao fato de serem transparentes em larga escala de comprimento de onda na região do infravermelho, possuírem alto índice de refração, baixa energia de fônons e fácil fabricação. A redução do comprimento dos amplificadores em sistemas ópticos integrados requer uma alta dopagem com Er^{3+} . As altas dopagens podem ocasionar a formação de “clusters” iônicos, advindos da

interação dos íons de Er como citado anteriormente, o qual aparecem como “clusters” químicos - ou seja, inclusão quimicamente distintas – e “clusters” físicos – ou “clusters” de interação, onde a excitação causa migrações efetivas dos íons de Er^{3+} para outro (Koughia, et al, 2006). A Figura 9 apresenta espectros de absorbância e transmitância desses vidros dopados com Er^{3+} , onde algumas transições do dopante podem ser observadas.

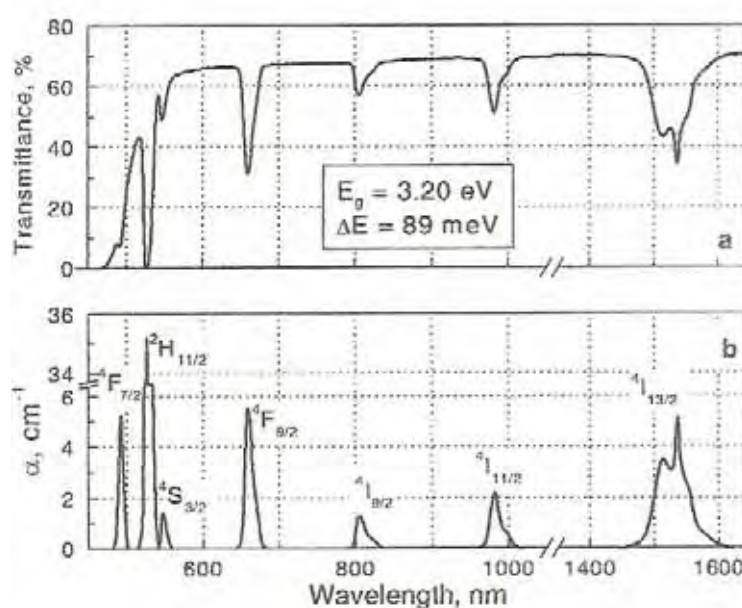


Figura 9 - (a)Espectro de transmitância óptica e (b) coeficiente de absorção do vidro de calcogênios dopados com Er^{3+} . (Koughia, et al, 2006)

As propriedades ópticas dos materiais dopados com terras raras em geral têm sido vastamente investigadas, entretanto as propriedades elétricas ainda se mantêm como um campo propício para investigações e novas descobertas. Essas propriedades são necessárias para que se entenda os mecanismos de excitação elétrica dos terras-raras nos semicondutores, de modo a se observar a transição luminescente.(Seghier, et al, 1994). Neste contexto, pretendemos contribuir para investigações sobre as propriedades elétricas, através da investigação de propriedades estruturais e ópticas, nos filmes, que são fundamentais na compreensão dos possíveis mecanismos de transporte elétrico.

2.3 Pontos de fusão e ebulição e raio atômico dos precursores empregados neste trabalho.

Apresentamos na Tabela 1 as temperaturas de fusão e evaporação à pressão atmosférica e temperatura de evaporação na pressão de 10^{-4} Torr (Kurt, 2008), e os raios iônicos (Wikipédia, 2008) para os componentes que estamos empregando no estudo da técnica de deposição de filmes finos por evaporação resistiva.

Tabela 1:- Temperatura de fusão e evaporação e raio iônico para os precursores empregados no estudo da técnica. (Kurt, 2008; Wikipédia, 2008)

Precursor	Temperatura de fusão a pressão atmosférica (°C)	Temperatura de Ebulição a pressão atmosférica (°C)	Temperatura de vapor a pressão de 10^{-4} Torr (°C)	Raio Iônico (pm)
Ga	30	2204	907	136
As	*817	614	210	114
Er	1529	2860	930	226
Yb	819	1196	690	222
GaAs	1240	---	---	---
Yb ₂ O ₃	2346	---	~1500	---
Er ₂ O ₃	---	---	~1600	---
ErCl ₃	774	1500	---	---

Os dados apresentados na Tabela 1, são de extrema importância, uma vez que, o principal foco do trabalho é a análise quanto à viabilidade de uma técnica de deposição de filmes finos, que ocorre por meio de processo termicamente ativado. Conhecer as temperaturas de fusão e ebulição dos compostos e materiais empregados auxilia a compreensão dos nossos resultados. Alguns dados como podemos observar no caso do ponto de fusão do Yb₂O₃ é muito elevado, dessa forma, acreditamos que o ponto de ebulição desse elemento deva chegar a valores muito superiores a esse.

*É importante comentar sobre as temperaturas de fusão e evaporação do Arsênio. O Arsênio entra em fusão a 817°C, mas não a pressão atmosférica e sim a uma pressão maior. A evaporação a 614°C, dada na Tabela 1, se refere à pressão atmosférica. Ou seja a

pressão atmosférica ele não se funde. O valor indicado na Tabela 1 para sua fusão é sob a pressão de 28 atmosferas. (MSPC, 2008)

3. METODOLOGIA

3.1 Deposição das amostras.

Neste trabalho realizamos a deposição de filmes finos pela técnica de evaporação resistiva, como citado na seção 1.1.4. A Figura 10 exemplifica o sistema do Método de deposição empregado, ou seja, o princípio de funcionamento da Evaporadora EDWARDS auto 306, que consiste numa campânula de vidro (B), no interior da qual encontram-se dois eletrodos e um porta substrato. O sistema é imerso em vácuo, que é obtido através de bombas mecânica e difusora (A) e a intensidade de corrente é aplicada através dos cadinhos que contém o material a ser evaporado, podendo ser controlada.

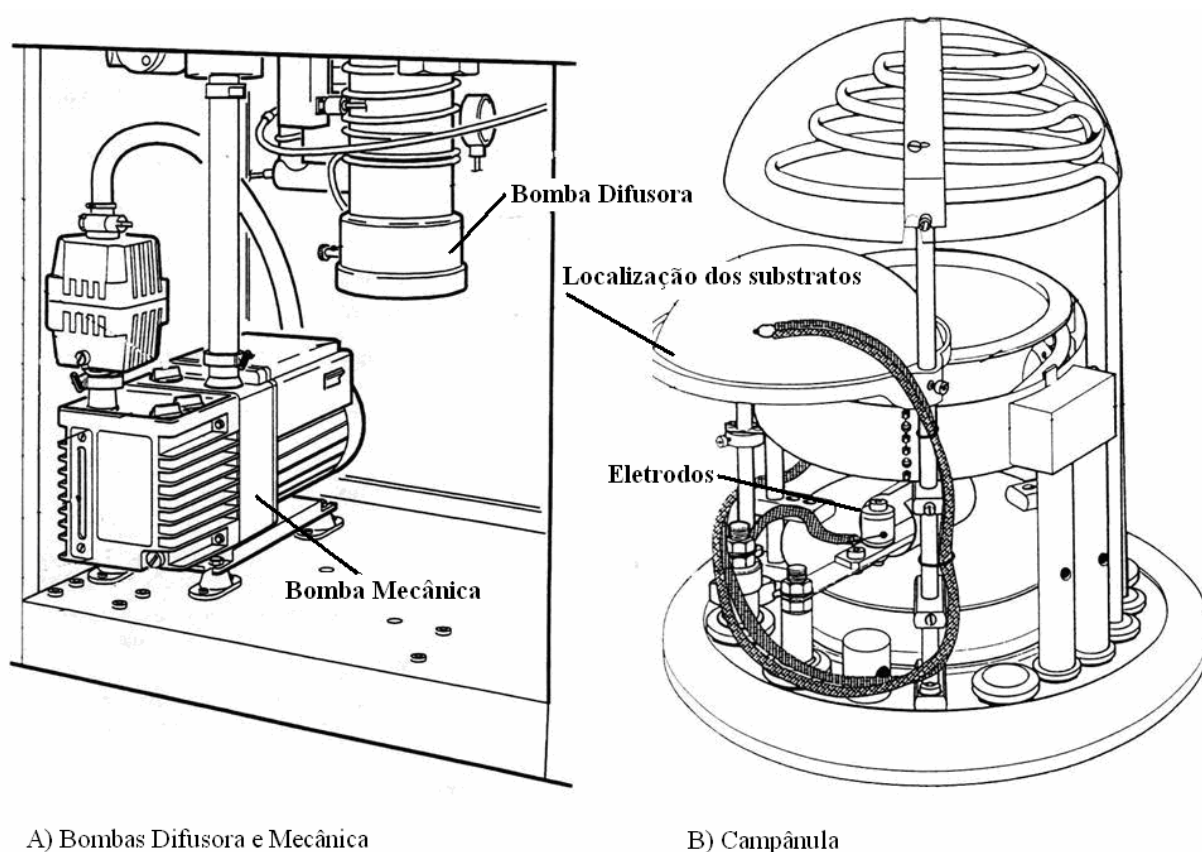


Figura 10 - Ilustração do sistema para a Evaporação resistiva.

3.2 Princípios de caracterização das amostras

3.2.1 Caracterização estrutural (Difração de raios-X)

Nesse trabalho, a caracterização estrutural é realizada através da difração de raios-X (DRX) utilizando difratômetro Rigaku, configurado nas primeiras medidas em 3 graus/minuto, dentro do intervalo de 3° a 80°, no modo contínuo. Para uma investigação mais detalhada foram realizadas outras medidas com a configuração de 0,5 grau/minuto, no intervalo de 20° a 80°, no modo contínuo. A máquina operou em 40KV, 20mA. Foi utilizada a radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, para cortar a radiação K_{β} , com escala de 2θ , em graus e cps (contagem por segundo). Essas medidas foram realizadas no Laboratório multiusuários, sob a coordenação da Prof. ^a Dr.^a Elisabete Aparecida Andrello Rubo (depto. de Física – Faculdade de Ciências da UNESP/Bauru).

A rede de difração é constituída de uma série de fendas usadas para separar uma onda em suas componentes, mostrando os máximos de difração associados ao comprimento de onda de radiação incidente. Para os raios-X, na rede de difração, as fendas são da ordem de $\text{\AA}$, portanto um cristal, que é formado por um arranjo regular de átomos, o comportamento é de uma rede de difração natural dos raios-X. A idéia é que em um sólido cristalino, um pequeno conjunto de átomos (conhecido como célula unitária) se repete em todo o material, por isso quando um feixe de raios-X penetra numa substância como essa, os raios-X são difratados em todas as direções pelos átomos da substância. Em algumas direções as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva o que leva aos mínimos de intensidade; em outras direções, a interferência é construtiva e produz máximos de intensidade (Eisberg e Resnick, 1994).

O processo de difração por raios-X em um cristal é muito complexo, mas a posição dos máximos pode ser determinada, imaginando que todos os raios-X são refletidos por uma família de planos paralelos refletor (ou planos cristalinos) que contém arranjos

regulares de átomos do cristal. Ao contrário dos raios luminosos, os raios-X não são refratados ao entrarem ou saírem do cristal, na verdade não definimos um índice de refração para esta situação, assim, a diferença de fase entre os raios deve-se unicamente à diferença entre as distâncias percorridas. Portanto, para que os dois raios estejam em fase, basta que a diferença entre as distâncias percorridas seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios-X (Eisberg e Resnick, 1994).

De acordo com a Figura 11a vemos três planos pertencentes a uma mesma família, com distancia interplanar d , nos quais imaginamos que os raios-X incidem e refletem. Se os raios chegam em fase e depois de refletidos saem novamente em fase, observamos os máximos de intensidades de uma figura de difração de raios-X por um cristal. Dessa forma para que os dois raios estejam em fase, basta que a diferença entre as distâncias percorridas seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raio-X. Traçando perpendiculares como as indicadas na Figura 11b, descobrimos que a diferença entre as distâncias percorridas é $2d\sin\theta$. Essa diferença é a mesma para qualquer par de planos vizinhos pertencentes à mesma família.

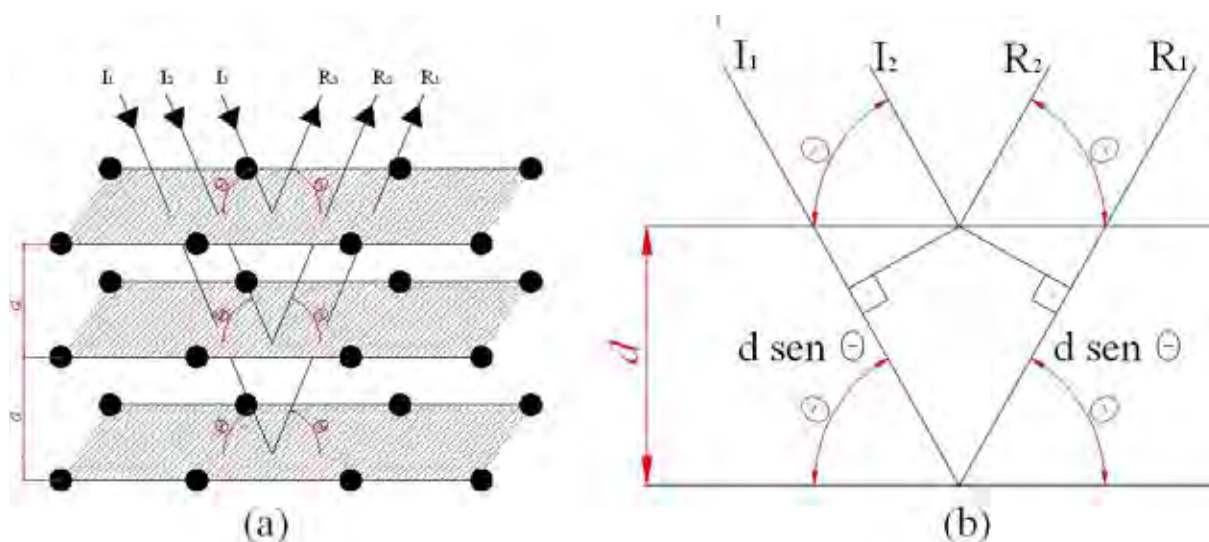


Figura 11 - (a) Ilustração de três planos pertencentes a uma mesma família, com distancia interplanar d . (b) Determinação da distancia percorrida por um raio-X.

Assim temos como critério para que intensidade de difração seja máxima, a equação 01, denominada Lei de Bragg. (Eisberg e Resnick, 1994)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (01)$$

Onde:- n é o número inteiro de ordem de um dos máximos de intensidade.

θ é o ângulo de incidência dos raios-X sobre o plano.

d é a distancia entre os planos.

λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Qualquer que seja o ângulo de incidência do raio-X em um cristal, haverá uma família de planos, nos quais se pode supor que os raios se refletem e aos quais se pode aplicar a Lei de Bragg para um dado valor de θ . (Eisberg e Resnick, 1994)

Essa técnica de caracterização permite observar a estrutura dos filmes, indicando através dos picos de difração se existe micro cristais na estrutura do filme e quando se apresentam, permite que o tamanho dos cristalitos seja estimado através da equação de Scherrer. (Cullitty, 1978).

$$L_g = k \cdot \lambda \cdot (B \cos \theta)^{-1} \quad (02)$$

Onde:-

k é uma constante de proporcionalidade em função da forma geométrica do cristalito e que vale 0,90. Trata-se de uma constante empírica, que ajusta o cristalito para um formato esférico. (Cullity, 1978).

λ é o comprimento de onda dos raios-x

B é a largura do pico medido na altura média

θ é o ângulo de reflexão de Bragg

A equação de Scherrer é empregada nos cálculos de condutividade elétrica em filmes finos policristalinos que apresentamos no Apêndice A.

3.2.2 Análise da composição por Energia dispersiva de Raios-X

A técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra, excitando os elétrons mais externos dos átomos e dos íons constituintes, que mudam de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida numa faixa de comprimentos de onda do espectro de raios-X. Um detector mede a energia associada a essa emissão. Como os elétrons de um determinado átomo possuem níveis de energia distintos, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificá-los. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição do material analisado em amostras de tamanhos muito reduzidos, permitindo uma análise quase que pontual. As medidas de Energia dispersiva, apresentadas neste trabalho, de raios-X (EDX) foram desenvolvidas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar, em São Carlos/SP.

3.2.3 Caracterização óptica (absorção e transmitância):

A absorção óptica é uma das técnicas experimentais mais usadas para se checar a estrutura de bandas de um semicondutor. É possível estudar as transições que um elétron pode sofrer, uma vez que no processo de absorção, um fóton de energia conhecida excita um elétron de um nível mais baixo para um nível mais alto. Diversos fenômenos físicos ocorrem durante a interação da radiação com a matéria e, conseqüentemente, contribuem para o decréscimo da intensidade de radiação. São esses efeitos:- Compton, fotoelétrico, entre outros inerentes ao meio, mais tipicamente relacionados com as transições eletrônicas e vibracionais que o material constituído possui, seja proveniente de impurezas ou do meio hospedeiro.

A transmitância T é definida pela relação da intensidade I que sai da amostra em relação a intensidade I_0 que incide sobre ela, isto é: (Eisberg e Resnick, 1994)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (03)$$

Geralmente é expressa em forma percentual. $T = \frac{I}{I_0} * 100\%$

A Absorbância A , também chamada de densidade óptica (D.O.), é definida pela equação 03, dada abaixo (Sundaram e Bhagavat, 1981).

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = -\text{Log} T \quad (04)$$

Através da densidade óptica é possível determinar o *gap* de energia dos filmes. Para essa determinação o espectro de absorção pode ser ajustado pela seguinte equação (Sundaram e Bhagavat, 1981).

$$(\alpha h\nu)^{2/y} = K_a (h\nu - E_g) \quad (05)$$

Onde, K_a = constante de proporcionalidade

E_g = energia do *gap*

y = número inteiro que tem valores específicos para transições diretas ($y=1$) e indiretas ($y= 4$).

E α é definido por (Sundaram e Bhagavat, 1981):

$$\alpha = \frac{2.3026.A}{L} \quad (06)$$

Onde: L é a espessura do filme.

Em nosso caso $y = 1$, pois assumimos nesses cálculos que GaAs possui *gap* direto (Sze, 1985), como se apresenta num cristal, e a equação 05 se torna:

$$(\alpha h\nu)^2 \cong K_a(h\nu - E_g) \quad (07)$$

Fazendo um gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$, obtemos E_g pela extrapolação da tangente da parte linear para o eixo x, ou seja, quando $(\alpha h\nu)^2 = 0$.

A caracterização óptica das amostras foi realizada através do uso das técnicas de absorbância e transmitância no UV – visível usando um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 1G, no laboratório de Caracterização de Materiais Dielétricos da Prof.^a Dr.^a Lígia de Oliveira Ruggiero (Depto. de Física – Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru) e Refletância e transmitância na faixa do Infravermelho (IR) com uso do Espectrofotômetro Nicolet do laboratório da Prof.^a Dr.^a Margarida J. Saeki (IBB- Botucatu, UNESP).

3.2.4 Caracterização Elétrica

Para que pudéssemos realizar as medidas de caracterização elétrica em nossas amostras, depositamos contatos elétricos de In por meio da mesma técnica que utilizamos para o crescimento dos filmes aqui estudados. Esses contatos foram submetidos a tratamento térmico a 150°C por 40 minutos para melhorar a aderência e para formação de contato Ôhmico. A deposição de um metal sobre um semicondutor dá origem a uma barreira de potencial conhecida como Barreira Schottky. Quando esta barreira tem resistência desprezível comparada com a amostra é chamada de contato Ôhmico. Dessa forma, o tratamento térmico tem como finalidade a formação do contato Ôhmico. O que ocorre nesse caso é a difusão de portadores de carga do In para o filme, deixando a Barreira Schottky estreita e permitindo que os portadores de carga tunelem através dela. Este procedimento é

necessário para melhorar a qualidade do sistema eletrodo + filme. Deve-se ressaltar que só depois de feitas todas as medidas ópticas e estruturais é que os filmes foram submetidos a esse procedimento. As medidas de resistência em função da temperatura, foram realizadas entre 30 e 300K. Para que fizéssemos as medidas abaixo da temperatura ambiente, foi utilizado um criostato APD Cryogenics, com circuito fechado de gás He, ligado a um controlador de temperatura Lakeshore 331 com precisão de 0,05 graus. Um eletrômetro Keithley 617A faz a medida do sinal elétrico. O sistema encontra-se montado no Laboratório de Caracterização Eletro-Óptica de Materiais do Prof.º Dr.º Luis Vicente de Andrade Scalvi (Depto. de Física – Faculdade de Ciências – UNESP/Bauru)

A Figura 12 apresenta o sistema que trabalhamos para o levantamento de dados de Resistência em Função da temperatura.

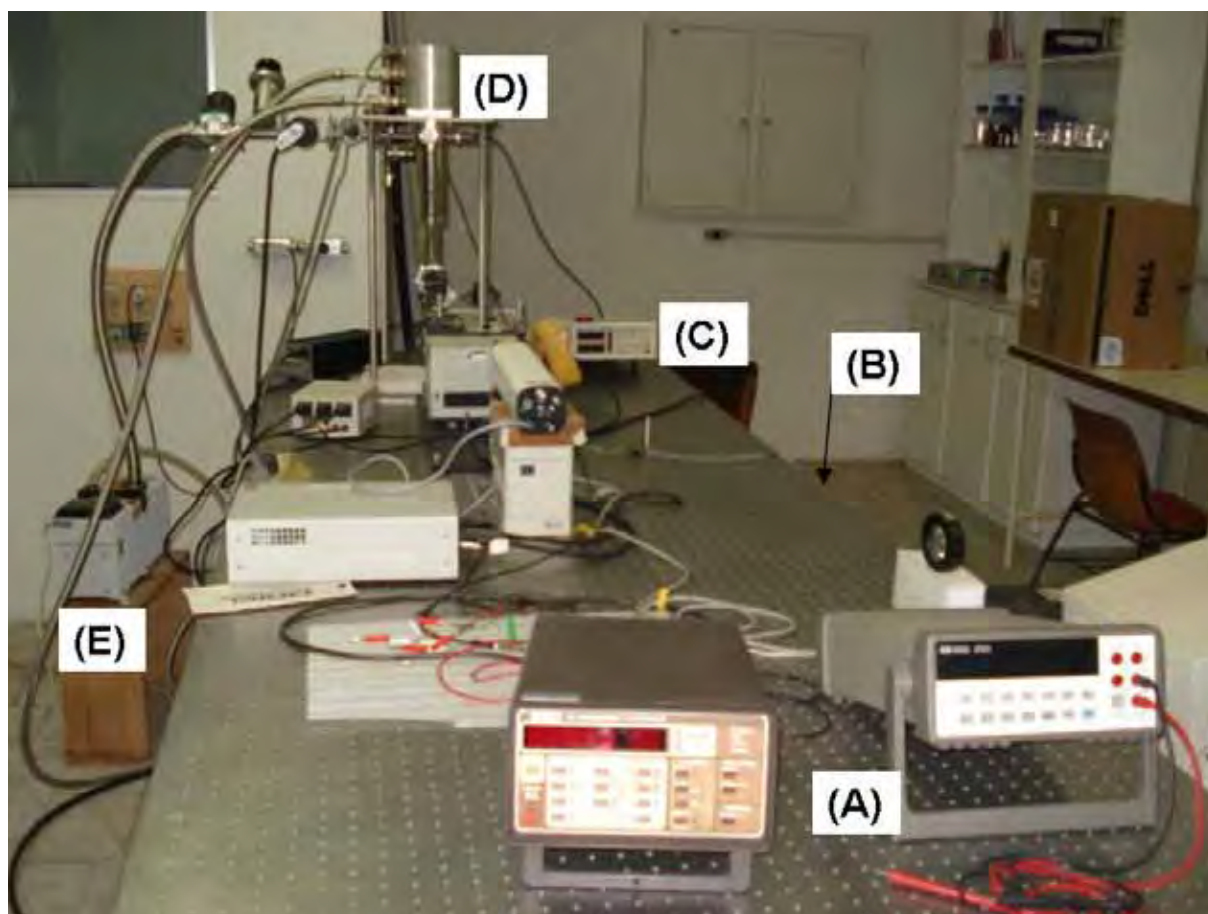


Figura 12 - Sistema utilizado para o levantamento de dados referentes a resistência em função da temperatura. (A) Eletrômetro, (B) Compressor de He, (C) Controlador de Temperatura, (D) Criostato e (E) Bomba de Vácuo.

A Figura 13 indica como o sistema, mostrado na fotografia da Figura 12, é montado para o levantamento dos dados de resistência em função da temperatura.

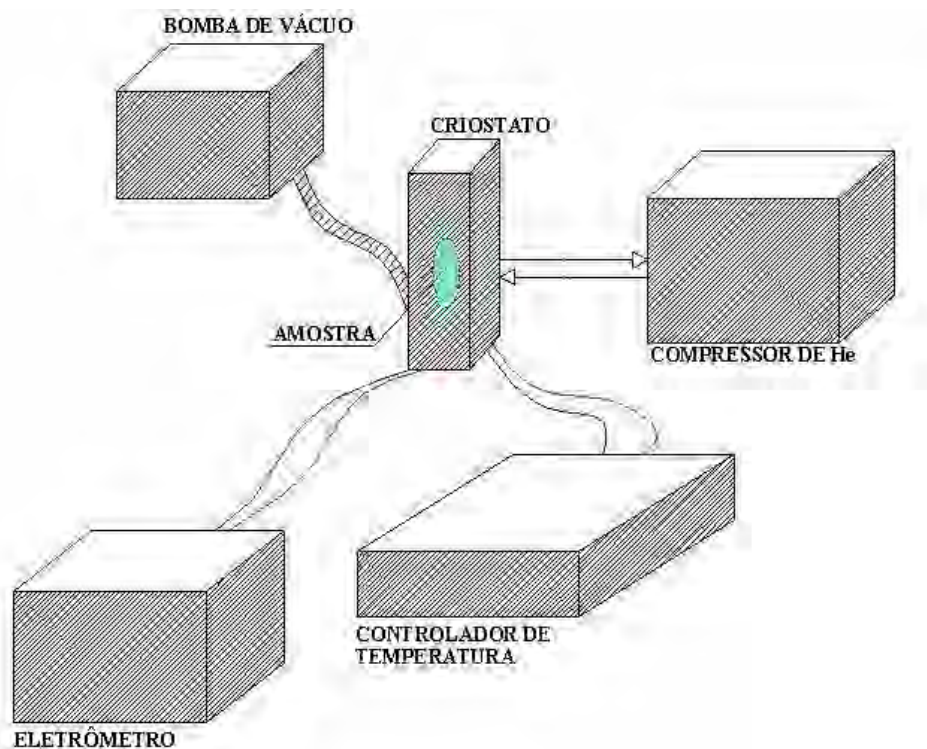


Figura 13 - Ilustração do esquema de montagem dos equipamentos utilizados em medidas de resistividade em função da temperatura.

O procedimento consistiu em reduzir a temperatura até aproximadamente 27K e iniciar o aquecimento lento até a temperatura ambiente, com taxa de aproximadamente 2,25 K.min⁻¹ onde a resistência do filme era medida durante todo o processo.

Usando os valores encontrados de resistência em função da temperatura, foi possível determinar a resistividade do filme pela equação:-

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

(08)

onde,

R = Resistência elétrica em ohm (Ω)

ρ = Resistividade em m. Ω

L = A distância entre os contatos elétricos no filme em m.

A = Área da seção transversal do filme, ou seja, espessura do filme multiplicada pela largura (m^2). Para obtenção da espessura, a amostra 2 foi encaminhada ao CCDM da UFSCar, em São Carlos/SP, para medida de microscopia eletrônica de Varredura (MEV). A espessura média obtida para a amostra foi de aproximadamente $2\mu m$.

3.3 Preparação, Deposição e composição das amostras:

Os filmes finos obtidos a partir de GaAs puro ou composto com Óxidos e Cloretos dos terras-raras Er e/ou Itérbio, foram depositados sobre substratos de vidro borossilicato. A princípio, os substratos foram devidamente limpos com acetona e permaneceram por alguns dias em água destilada. Então, foram submetidos a tratamento térmico, permanecendo em estufa a $110^\circ C$ por 20 minutos, para que toda água que nele estivesse presente pudesse ser removida, não prejudicando as condições para deposição, uma vez que a umidade aumenta a pressão dentro da câmara. A massa dos componentes para a formação dos filmes foram medidas na balança e então colocadas no porta material, o qual chamamos de “cadinho”, que é feito, em geral, a partir de folha Mo de 0,15mm de espessura e em alguns casos, feito de folha de Ta. Feito esses procedimentos o cadinho era posicionado entre os dois eletrodos e iniciava-se o processo de diminuição de pressão dentro da campânula. Quando a evaporadora atingia uma pressão mínima, aplicava-se corrente elétrica através do “cadinho” de Mo. O aumento da corrente, de modo geral, foi progressivo a até o máximo de 44A, sendo a passos de 2A a cada 10 minutos até 28A e para os valores de corrente superiores a esse, o tempo de permanência variava entre 15 e 20 minutos. A Tabela 2 indica as características de deposição de cada amostra produzida, como estequiometria nominal, pressão do sistema e tempo de deposição.

Tabela 2:- Composição nominal e características de deposição das amostras.

CARACTERISTICAS Marca dos Reagentes: Sigma Aldrich – Grau de pureza 99,99%						
Amostra	Composição Nominal	Massa(g) GaAs	Massa(g) Terra-rara	Pressão Inicial do Sistema (Torr)	Pressão Final do Sistema (Torr)	Tempo de deposição.
Amostra 1	GaAs:ErCl ₃	0,0950	0,0085	$1,10 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-5}$	3h. e 30min.
Amostra 2	GaAs:ErCl ₃	0,0908	0,0272	$1,10 \times 10^{-5}$	$5,20 \times 10^{-5}$	3h. e 30min.
Amostra 3	GaAs	0,101	-----	$1,60 \times 10^{-4}$	$6,40 \times 10^{-4}$	2h. e 30min.
Amostra 4	GaAs:Er ₂ O ₃	0,0705	0,2259	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,30 \times 10^{-3}$	3h. e 50min.
Amostra 5	GaAs:Yb ₂ O ₃	0,0753	0,2368	$9,50 \times 10^{-5}$	$6,20 \times 10^{-4}$	2h. e 30min.
Amostra 6	GaAs:Yb ₂ O ₃	0,1050	0,1050	$1,10 \times 10^{-4}$	$5,60 \times 10^{-4}$	2h. e 30min.
Amostra 7	GaAs:Yb ₂ O ₃	0,0480	0,0870	$1,10 \times 10^{-4}$	$7,20 \times 10^{-4}$	2h. e 30min.
Amostra 8	GaAs:Yb ₂ O ₃	0,0224	0,0780	$1,10 \times 10^{-4}$	$8,30 \times 10^{-4}$	2h. e 30min.

3.3.1 Algumas características específicas da preparação das amostras

Em todas as situações de deposição, a massa dos componentes que utilizamos, apresentadas na Tabela 2, foram estipuladas por tentativa e erro, uma vez que trata-se de um trabalho novo.

Apresentamos três grupos distintos de amostras. O primeiro grupo compreende as amostras 1 e 2, obtidas a partir de compostos de GaAs com Cloreto de Érbio. O precursor cloreto de Érbio (ErCl₃6H₂O inicialmente) por ser higroscópico, antes do processo de deposição foi submetido a tratamento térmico por cerca de 40 minutos. Para a amostra 1 esse tratamento foi de 400°C e a amostra 2 foi produzida com tratamento térmico para o precursor terra-rara de 600° C. Na seção 4.4 apresentamos resultados de resistividade desta amostra em comparação com resultados obtidos anteriormente por outros estudantes, onde o tratamento térmico do precursor cloreto foi feito na temperatura de 400°C. O objetivo deste tratamento térmico era a eliminação do excesso de água que dificultaria a pressão dentro da câmara de deposição. As amostras apresentaram uma tonalidade azul-escuro.

O segundo grupo de amostras compreende as amostras 3, 4 e 5, para as quais apresentamos um estudo de filmes finos obtidos a partir de diferentes compostos.

O terceiro grupo de amostras compreende as amostras 6, 7 e 8 e faz parte de um estudo da incorporação do terra-rara em diferentes proporções com relação a massa de GaAs. Escolhemos para esse estudo o terra-rara Itérbio, uma vez que os compostos de GaAs com Yb_2O_3 , apresentavam maior facilidade de sublimação, fato observado durante a obtenção do segundo grupo de amostras.

Nas amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com óxidos ou cloretos dos terras-raras Er e Yb, a quantidade exagerada de massa do precursor terra-rara com relação a massa de GaAs tinha como objetivo a tentativa de incorporação do terra-rara na estrutura do filme e a observação de possíveis efeitos resultantes dessa incorporação. Em todos os casos, o tempo de deposição foi determinado pelo rompimento do porta – material (cadinho) e consequentemente a abertura do circuito elétrico do sistema, que ocasionou a finalização do processo.

3.3.2. Estimativa de temperatura do cadinho, dentro da câmara de deposição.

A Figura 14 apresenta uma estimativa da temperatura que atingimos no cadinho de acordo com a corrente que o atravessa. Essas medidas foram realizadas com pirômetro óptico, a fim de conhecer a temperatura que poderíamos atingir e assim analisar a viabilidade de deposição ou não de alguns elementos. A estimativa foi realizada em cadinho de Ta, sendo bastante próxima da temperatura do Mo, que foi o cadinho utilizado na maioria dos procedimentos das amostras, ainda que nas deposições realizadas anteriormente a este trabalho, o cadinho de Tântalo era o mais utilizado. Naturalmente, isso também depende da

espessura do cadinho. Assim, ainda que fosse um guia para as nossas deposições, a Figura 13 em que ser olhada apenas como uma estimativa da temperatura de operação do cadinho.

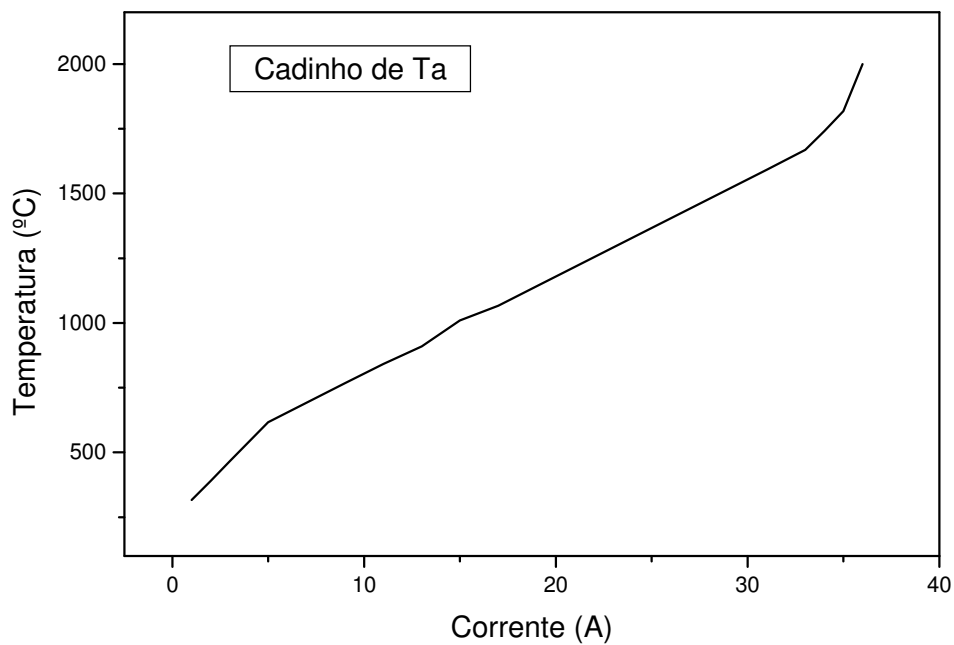


Figura 14 - Estimativa da temperatura em função da corrente para cadinho de tântalo.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização Estrutural:

A Figura 15 mostra o difratograma de raios-X para o pó de GaAs, utilizado como precursor na deposição de todos os filmes apresentados, em que são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, de acordo com JCPDS as fichas para GaAs: 80-0016.

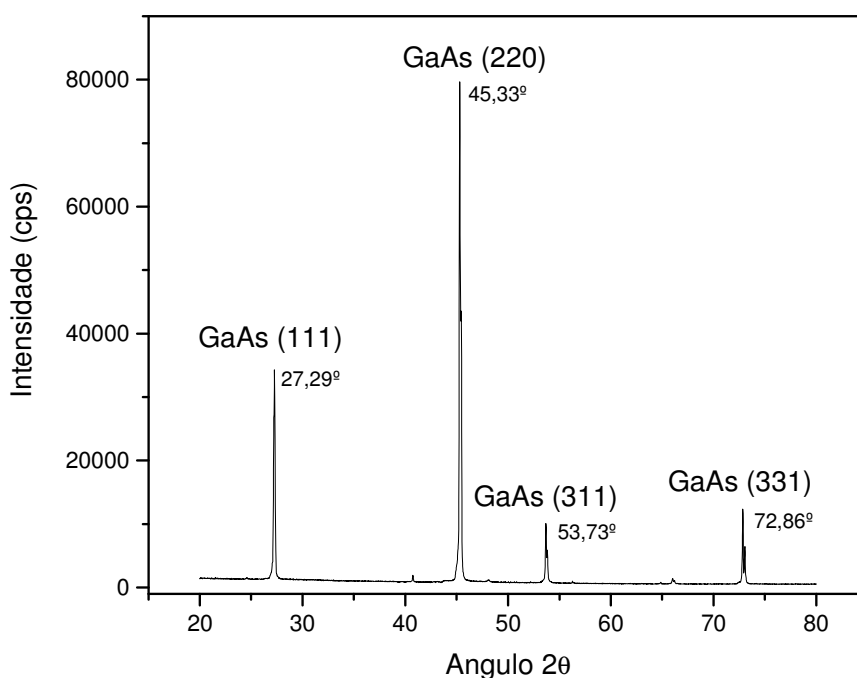


Figura 15 – Difratograma de raios-X do pó de GaAs, utilizado como precursor na preparação de todas as amostras.

* JCPDS GaAs: 80-0016

O difratograma apresentado na Figura 15 está em bom acordo com a literatura publicado por Campomanes, R.R., et al (2002) e Nayak, J. (2001).

A Figura 16 apresenta o difratograma de raios-X do pó do composto resultante da mistura de GaAs com ErCl_3 , utilizado para o crescimento do filmes que chamamos de amostras 1 e 2. Este pó foi submetido a tratamento térmico a 600° por 1 hora

antes das medidas de difração de raio-X. No difratograma da Figura 16 são identificados os picos mais intensos, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, de acordo com as fichas JCPDS para GaCl_4 79-1547, ErGa 20-0388 e Ga ficha 31-0539. O detalhe da Figura 16 traz o difratograma para o pó de ErCl_3 , utilizado nos procedimentos após ser submetido a tratamento térmico a 400° por 20 minutos, para eliminação de água, uma vez que o ErCl_3 apresenta caráter higroscópico. Também estão identificados os picos mais intensos, de acordo com a ficha JCPDS para ErCl_3 ficha 42-0987.

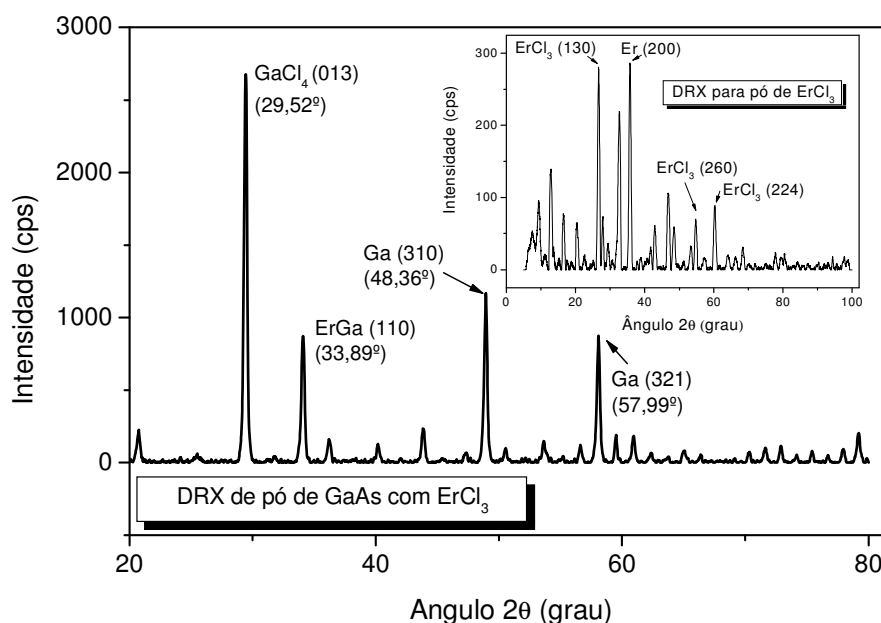


Figura 16 – Difratograma de raios-X para o pó do compostos de GaAs com ErCl_3 utilizados nos procedimentos da amostras 1 e 2. ** Detalhe: difratograma de raios-X para pó de ErCl_3 utilizado nos procedimentos.

**** JCPDS ErCl_3 : 42-0987

***** JCPDS GaCl_4 : 79-1547

*****JCPDS Ga : 31-0539

*****JCPDS ErGa : 20-0388

A Figura 17 apresenta difratogramas de raios-X das amostras 1 e 2, obtidas através do composto GaAs e ErCl_3 onde os picos mais intensos são identificados com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin de acordo com JCPDS as fichas para GaAs 80-0016.

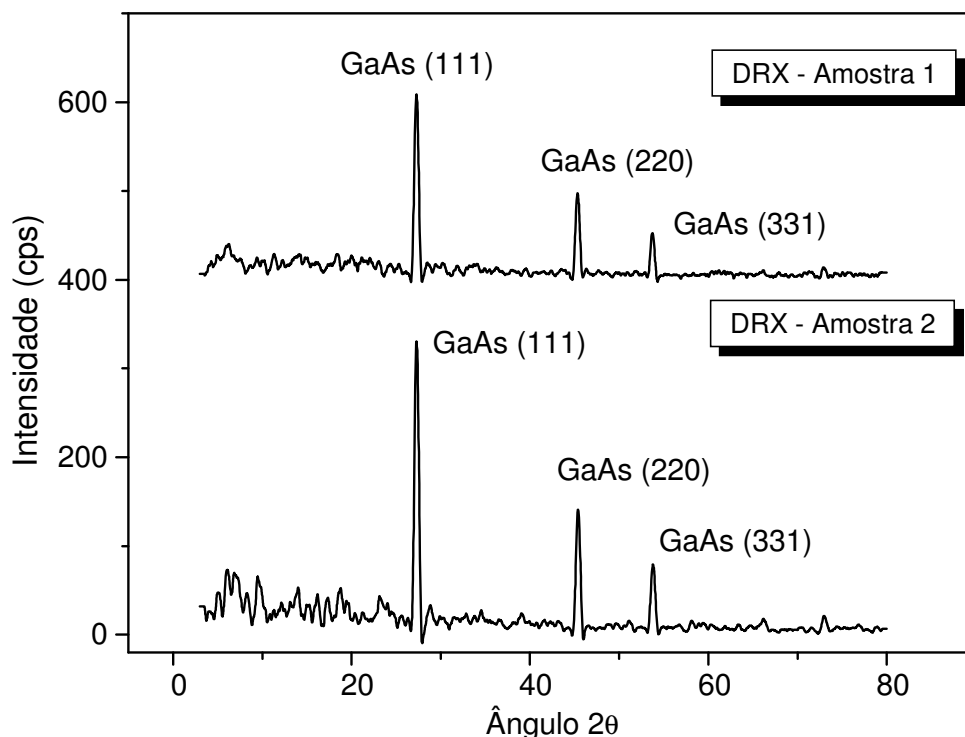


Figura 17 – Difratograma de raios-X para Filmes Finos obtidos a partir de compostos de GaAs e ErCl_3 (amostras 1 e 2).

* JCPDS GaAs: 80-0016

Nas primeiras análises de difração de raios-X realizadas para as amostras 1 e 2 não foi possível observar nenhuma evidência de regiões cristalinas. Então as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 400°C por 1 hora. O tratamento térmico, portanto, foi fator determinante para a cristalização do filme.

Podemos notar pelo difratograma apresentado na Figura 17 para as amostras 1 e 2 crescidas a partir do composto GaAs e ErCl_3 a presença de picos de intensidade

característicos de GaAs nas direções (111), (220) e (331) e estão em bom com os dados do difratograma para o pó de GaAs apresentado na Figura 15 utilizado nos procedimentos. Os picos de intensidades característicos para GaAs apresentam-se em bom acordo com a literatura de acordo com Campomanes, R.R., et al (2002) e Nayak, J. (2001). O bom acordo entre essas direções identificadas nos difratogramas despertam o interesse pelas possibilidades do emprego do método de crescimento de filmes por evaporação resistiva para compostos sendo formados por elementos que apresentam diferença significativa nas temperaturas de evaporação. A evidência de maior destaque obtida é que a pressão atingida pelo sistema é fator determinante. A mais baixa pressão atingida durante esse trabalho é a de crescimento das amostras 1 e 2 e são elas que apresentam um difratograma com indicação de cristalitos de GaAs, em direções bem definidas e em bom acordo com que o que se espera nas direções indicadas. A baixa pressão em um sistema de deposição é garantia da diminuição de gases residuais os quais possam trazer impurezas indesejáveis na composição do filme e o fator determinante para o emprego dessa técnica para compostos cujos elementos têm diferentes temperaturas de evaporação, que é a possibilidade de se diminuir a temperatura de evaporação e facilitar o processo de sublimação. Isso torna viável a aplicação da técnica em compostos que apresentem pontos de ebulição relativamente distintos.

A Figura 18 apresenta um difratograma de raios-X para a amostra 3, crescimento feito a partir do pó de GaAs, em que são identificados os picos mais intensos apresentados, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, de acordo com JCPDS as fichas para GaAs: 80-0016; MoAs₂ ficha:17-0387 e para As ficha: 65-2495.

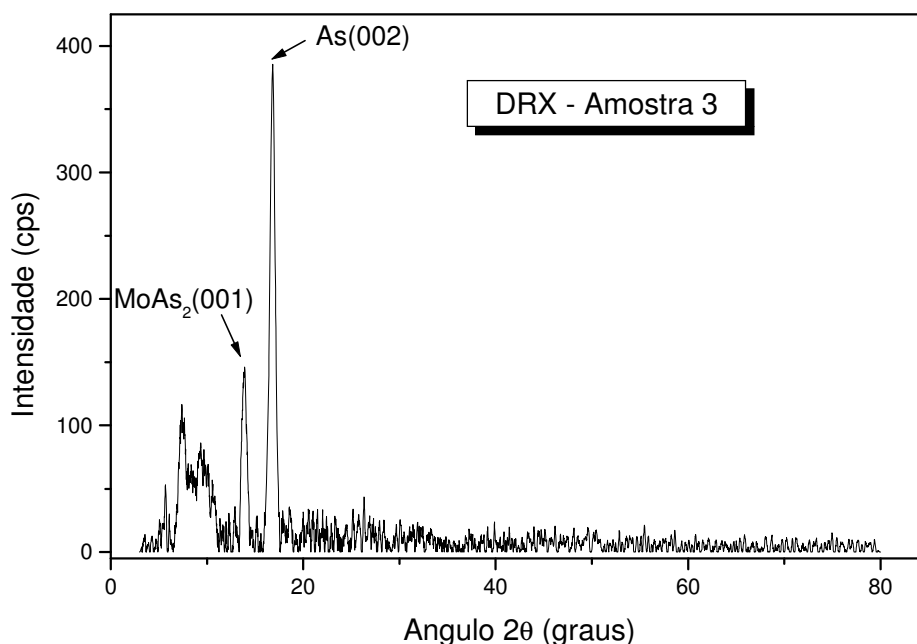


Figura 18 – Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do pó de GaAs (amostra 3).

* JCPDS MoAs₂: 17-0387

** JCPDS As: 65-2495

. Observamos que o difratograma da amostra 3, Figura 18, obtido a partir do pó de GaAs, apresenta pico mais intenso identificado como o elemento Arsênio, o que indica um excesso de Arsênio na amostra. De acordo com dados que apresentamos sobre os componentes Gálio e Arsênio, indicados na Tabela 1, sabemos que o As é mais volátil que o Ga, uma vez que o Arsênio entra em sublimação a uma temperatura de aproximadamente 614°C, à pressão atmosférica, em contra partida o Gálio apresenta uma alta temperatura de evaporação mesmo à pressões mais baixas. Diferentemente da pressão que obtivemos para a produção das amostras 1 e 2, a pressão que atingimos para a produção da amostra 3 foi mais alta, da ordem de 10^{-4} Torr. Isso deve-se ao fato do sistema de evaporação ter tido um desgaste e a obtenção de baixas pressões foi prejudicada. Sabemos que é de extrema importância a baixa pressão na câmara, uma vez que a baixa pressão diminui a temperatura

de evaporação dos elementos envolvidos e favorece dessa forma o processo de sublimação. Acreditamos que a temperatura necessária para que o Gálio alcançasse a sublimação completa, na obtenção da amostra 3, não foi atingida. Dessa forma, para componentes como o Ga, que apresenta alto ponto de fusão, a pressão baixa passaria a favorecer sua sublimação e conseqüentemente sua presença na estrutura do filme.

Foi possível observar o aparecimento de um pico de intensidade característico de um composto formado por Mo e As, de acordo com JCPDS ficha 17-0387. Folhas de Mo foram utilizadas durante o processo de deposição como suporte para o GaAs (cadinho). O fato é que o encerramento do processo de deposição aconteceu mediante ao rompimento do cadinho, uma vez que foi submetido a uma alta corrente elétrica, que ocasionou o superaquecimento do mesmo. Acreditamos que houve uma reação de átomos de Mo e átomos de As que acabaram sublimando, seguiram e depositaram-se sobre o substrato. O que resultou na formação do composto MoAs_2 , identificado mediante ao pico característico do composto apresentados pelo difratograma da Figura 18, de acordo com a com JCPDS ficha 17-0387.

Mediante os dados que apresentamos referentes a amostra 3 (Figura 18), ainda que não muitos satisfatórios, ou seja, sem a evidência de picos de intensidade característicos de GaAs, novos trabalhos nesta linha de pesquisa vem sendo desenvolvidos pelo grupo, e melhores resultados estão sendo obtidos, o que motivam ainda mais o estudo de aplicação e viabilidade da técnica.

A Figura 19 apresenta o difratograma de raios-X do pó do precursor Er_2O_3 utilizado para o crescimento do filme que denominamos de amostra 4, onde são identificados os picos mais intensos, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, de acordo com as JCPDS fichas para Er_2O_3 43-1007.

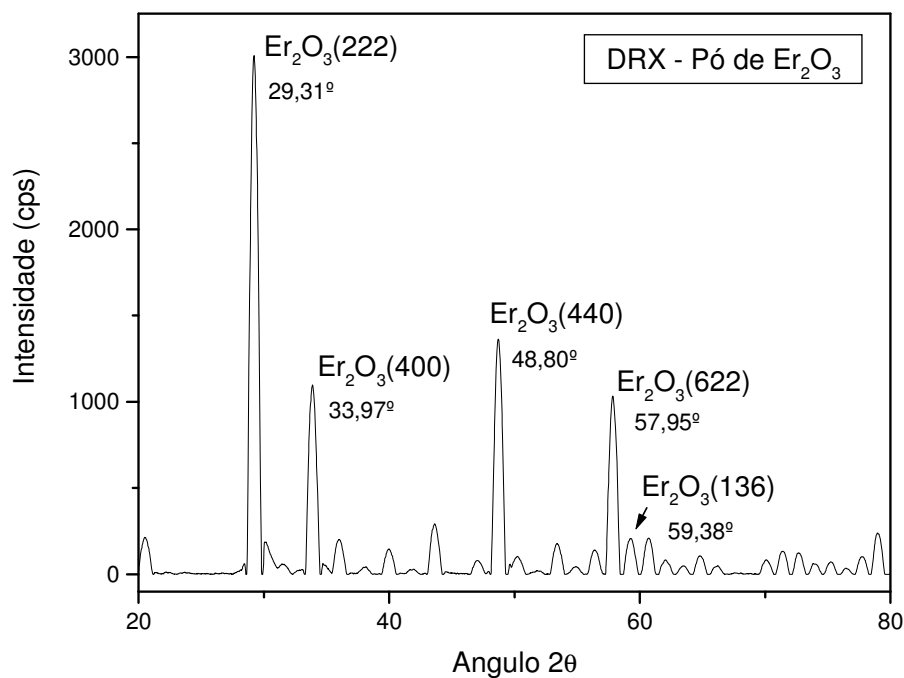


Figura 19 – Difratoograma de raios-X em pó precursor Er_2O_3 , utilizado como na preparação da amostra 4.

* JCPDS Er_2O_3 : 43-1007

A Figura 20 apresenta difratograma de raios-X da amostra 4, que foi depositada pela evaporação simultânea do composto GaAs e Er_2O_3 . São identificados os picos mais intensos, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, que estão apresentados e classificados na Tabela 3.

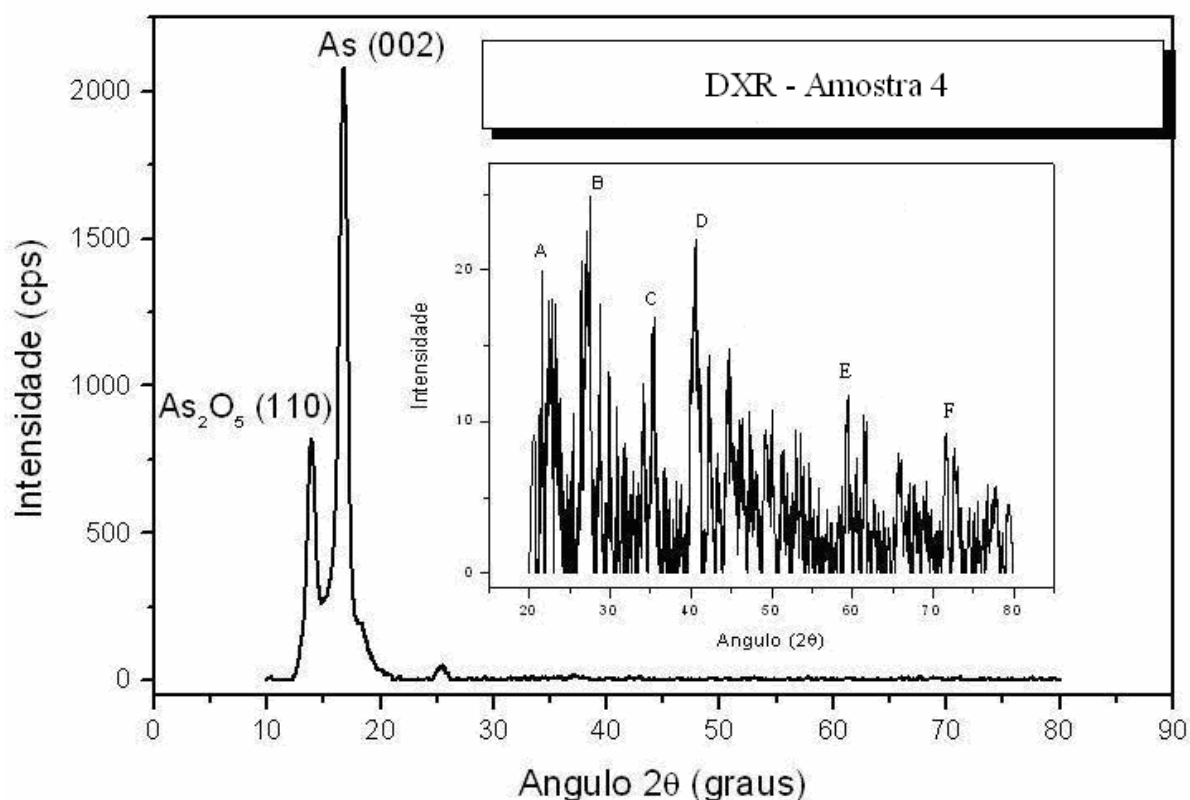


Figura 20 – Difratoograma de raios-X para Filme Fino obtido a partir de composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°.

** JCPDS As: 65-2495

*** JCPDS As_2O_5 : 43-0998

Tabela 3:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 20.

Detalhe do difratograma – Amostra 4				
Pico	Ângulo (2θ)	Composto	Direção	Referência
A	21,06°	Ga_3Er	(100)	JCPDS – 65-0790
B	27,29°	GaAs	(111)	JCPDS – 89-1885
C	35,29°	Er	(200)	JCPDS – 65-4411
D	40,54°	Mo	(110)	JCPDS – 42-1120
E	59,38°	Er_2O_3	(136)	JCPDS – 43-1007
F	71,64°	AsEr	(331)	JCPDS – 65-0791

Com relação aos dados que observamos no difratograma de raios-X apresentado na Figura 20, os primeiros dados referentes a essa amostra não traziam nenhuma evidência de regiões cristalinas. Assim como as amostras 1 e 2, a amostra 4 foi submetida a

tratamento térmico de 400° C por 1 hora. O tratamento térmico foi o fator responsável pela cristalização do filme.

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 19, referente ao pó de Er_2O_3 que utilizamos na deposição da amostra 4, encontra-se em bom acordo com a literatura publicado por Kuhaili, M.F. (2007). Observamos pelo difratograma da Figura 20 (principal) que existe um pico intenso de As na direção (002), localizado por volta de 16° assim como para a amostra 3, e um pico intenso característico do composto As_2O_5 . Realizamos uma nova medida de difração de raio-X para a amostra 4, restringindo o intervalo de análise acima de 20° até 80°, a passos mais lentos que os realizados anteriormente e apresentados pelo difratograma principal da Figura 20. Esse procedimento tornou-se necessário, uma vez o pico intenso de As fez com que outros picos de difração de menor intensidade não fossem observados. A nova análise está representada no detalhe da Figura 20, e os picos de A a F classificados na Tabela 3. Apesar da baixa qualidade do espectro apresentado no detalhe da Figura 20, podemos dizer que foi possível incorporar praticamente todos os componentes, já que temos características de compostos de Gálio com Érbio (pico A), Gálio e Arsênio (pico B) em bom acordo com Campomanes, R.R., et al (2002) e Nayak, J. (2001). Átomos de Érbio isolados (pico C), Molibdênio (pico D), Óxido de Érbio (pico E), estando este último em bom acordo com a análise realizada no pó de Óxido de Érbio, utilizado no crescimento do filme, na direção (136), e um composto de Arsênio e Érbio (pico F).

Em resumo, na análise do difratograma referente a Figura 20, foi possível observar a formação de vários compostos relacionando todos os elementos que utilizamos no processo de deposição, Ga, As, Er, O e novamente Mo, utilizado como porta material. Ainda que se evidencie a predominância de Arsênio, há incorporação de todos os elementos, mesmo apresentando relativa diferença em seus pontos de fusão, como o Ga e As e também o Er (Tabela 1). Dessa forma, mesmo Ga e Er são incorporados, ainda que apresentem maior

resistência a sublimação que As. O aparecimento novamente do Mo, material utilizado no cadinho que continha o material, deve-se ao mesmo fato que discutimos com relação a amostra 3, ou seja, depois de um determinado tempo de deposição, o cadinho se rompe, devido ao superaquecimento do mesmo. Isso fez com que alguns átomos de Mo seguissem em direção ao substrato e participassem da composição do filme.

A Figura 21 apresenta o difratograma de raios-X do pó do precursor Yb_2O_3 utilizado para o crescimento de filmes que denominamos amostra 5, 6, 7 e 8, onde são identificados os picos mais intensos, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, de acordo com JCPDS as fichas para Yb_2O_3 43-1007. A Figura 22 apresenta o difratograma de raios-X para a amostra 5 obtida através do composto GaAs e Yb_2O_3 onde também estão identificados os picos mais intensos, que são apresentados e classificados na Tabela 4.

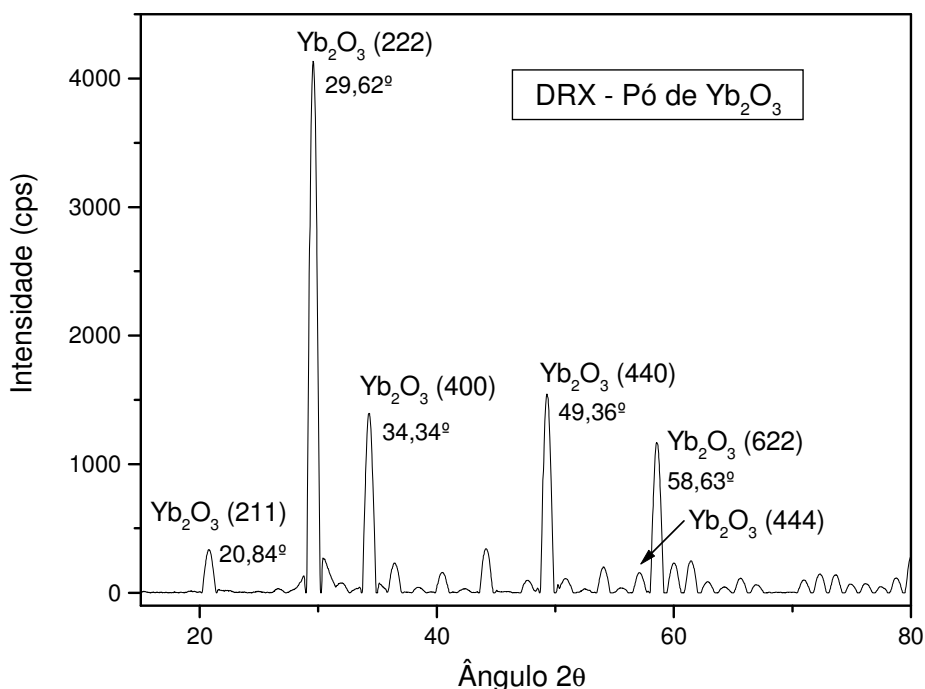


Figura 21 – Difratograma de raios-X em pó do precursor Yb_2O_3 , utilizado na preparação das amostras 5, 6, 7 e 8.

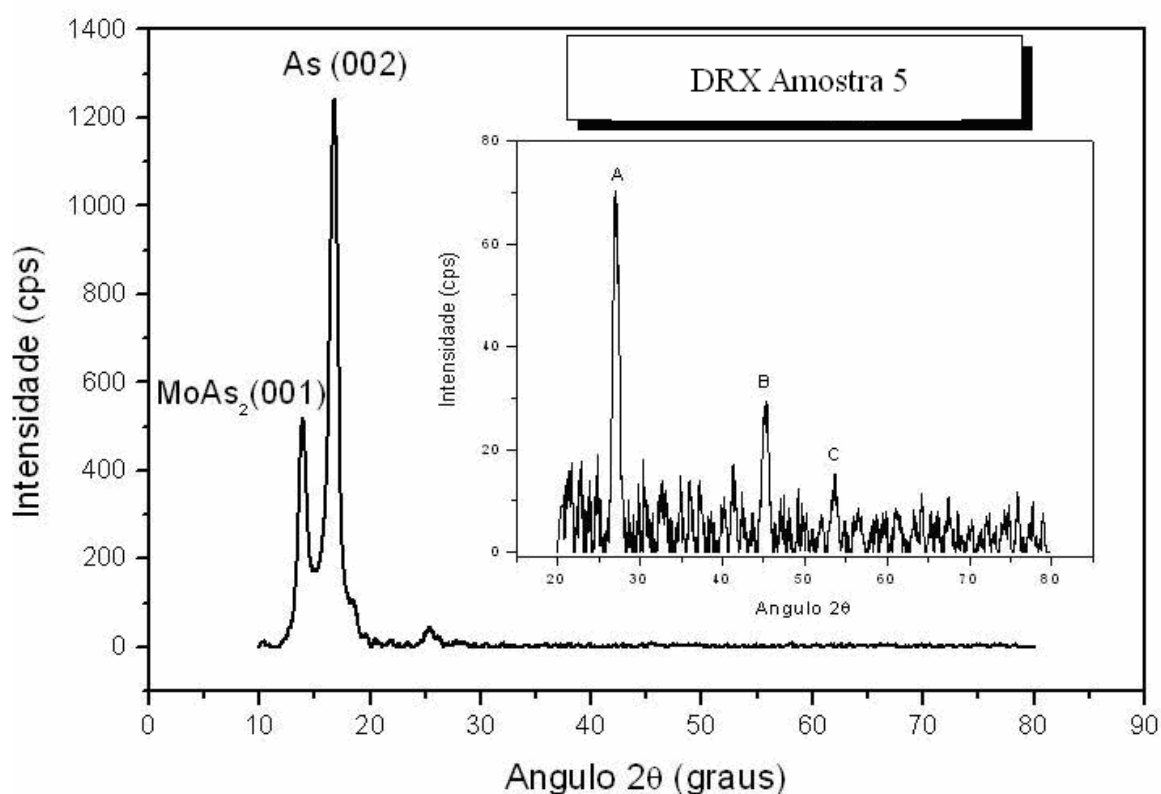


Figura 22 – Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do compostos de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 5). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°.

Tabela 4:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 22.

Detalhe do difratograma - Amostra 5				
Pico	Ângulo (2θ)	Composto	Direção	Referência
A	27,06°	AsYb	(111)	JCPDS – 15-0803
B	45,33°	GaAs	(220)	JCPDS – 80-0016
C	53,72°	GaAs	(311)	JCPDS – 80-0016

Os dados apresentados no difratograma da Figura 21 encontram-se em bom acordo com a literatura publicado por Dikovska, A.Og (2005). Com base no difratograma da Figura 22, observamos mais uma vez a predominância de um pico intenso de As. Da mesma forma que procedemos com a amostra 4, realizamos uma nova medida de difração de raio-X para a amostra 5, restringindo o intervalo de análise acima de 20° até 80°, a passos mais lentos que os realizados anteriormente e apresentados pelo difratograma principal da Figura 22, onde a intensidade do pico de As por volta de 16° fez que os demais picos não se mostrassem evidentes. Podemos notar na análise desse novo intervalo de medida que se

evidência um pico característico de um composto de Arsênio e Ítérbio na direção (111). De acordo com a Tabela 1, tanto As quanto Yb apresentam baixa temperatura de evaporação se comparada a outros elementos como Gálio e Érbio que estamos trabalhando para o estudo dessa técnica. Observamos também picos característicos de GaAs nas direções (220) e (311). O pico característico de GaAs na direção (220) encontra-se em bom acordo com os de Campomanes, R.R., et al (2002), e os dois picos em bom acordo com o difratograma que apresentamos para o pó de GaAs utilizado nos procedimentos (Figura 15). O aparecimento de picos característicos de GaAs nas direções indicadas, sugere a influência direta da pressão que atingimos na câmara para o início do processo. Podemos observar com base nos dados da Tabela 2, que os processo de deposição das amostras 3 e 4, que discutimos anteriormente, aconteceram à pressões mais elevadas. Numa pressão inferior, ainda que não seja a atingida no processo de deposição das amostras 1 e 2, a temperatura de evaporação dos elementos tende a ser menor que a pressão atmosférica. Dessa forma, a evaporação de elementos como o Gálio, o qual apresenta alta temperatura de evaporação mesmo a pressões mais baixas, é favorecida, ou seja, quanto menor a pressão atingida, maior as possibilidades da formação do composto GaAs. Consolida-se, assim, a idéia de que a pressão atingida para o processo de deposição é de fundamental importância, e que além da contribuição para a diminuição de gases residuais, faz com que a temperatura de evaporação dos elementos seja menor e, por conseguinte, a formação de filmes mediante compostos que apresentem pontos de evaporação não próximos, como no nosso caso, de GaAs, possa acontecer.

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam difratogramas de raios-X das amostras 6, 7 e 8 respectivamente obtidas através do composto GaAs e Yb_2O_3 onde são identificados os picos mais intensos, com base nos dados de Powder Diffraction File, 1983, PDFWin, apresentados e classificados nas Tabelas 5, 6 e 7.

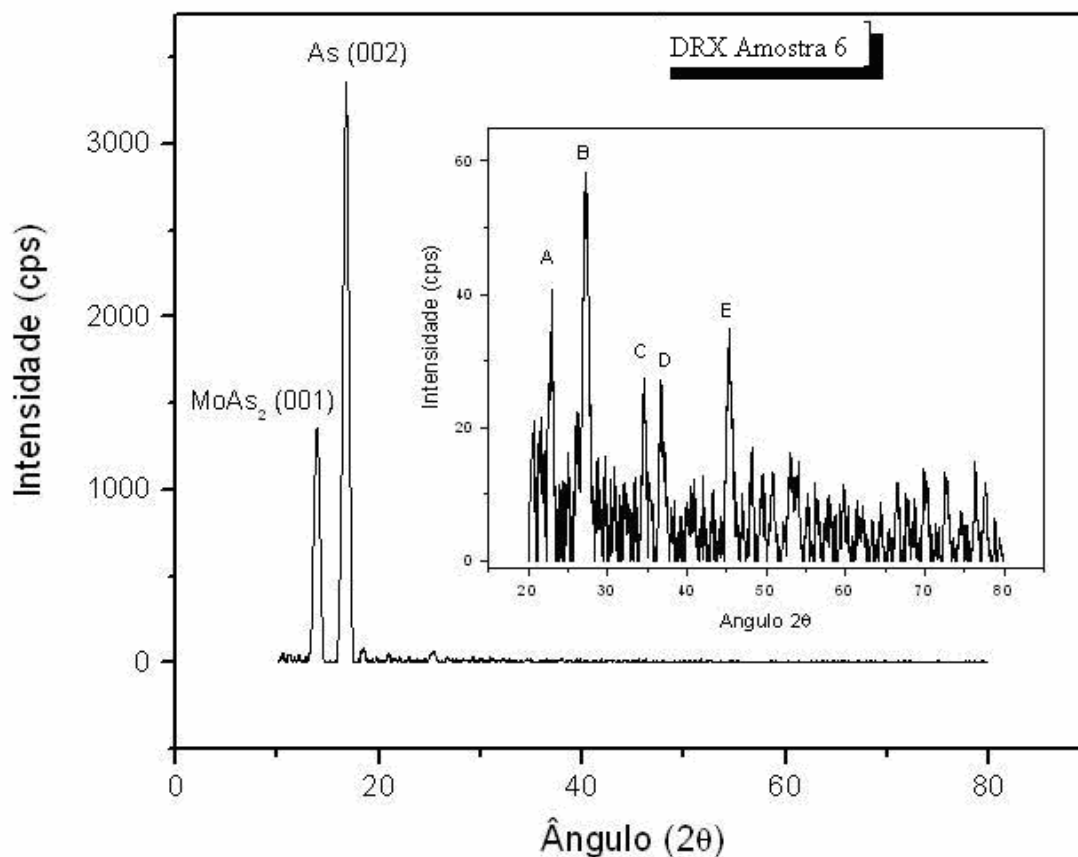


Figura 23 – Difratoograma de raios-X em Filme Fino obtido a partir do compostos de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 6). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°.

Tabela 5:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 23.

Detalhe do difratograma - Amostra 6				
Pico	Ângulo (2θ)	Composto	Direção	Referência
A	22,98°	GaYb	(100)	JCPDS – 17-0854
B	27,29°	GaAs	(111)	JCPDS – 80-0016
C	34,52°	MoAs ₂	(111)	JCPDS – 17-0387
D	36,71°	As ₂ O ₅	(301)	JCPDS – 43-0998
E	45,33°	GaAs	(220)	JCPDS – 80-0016

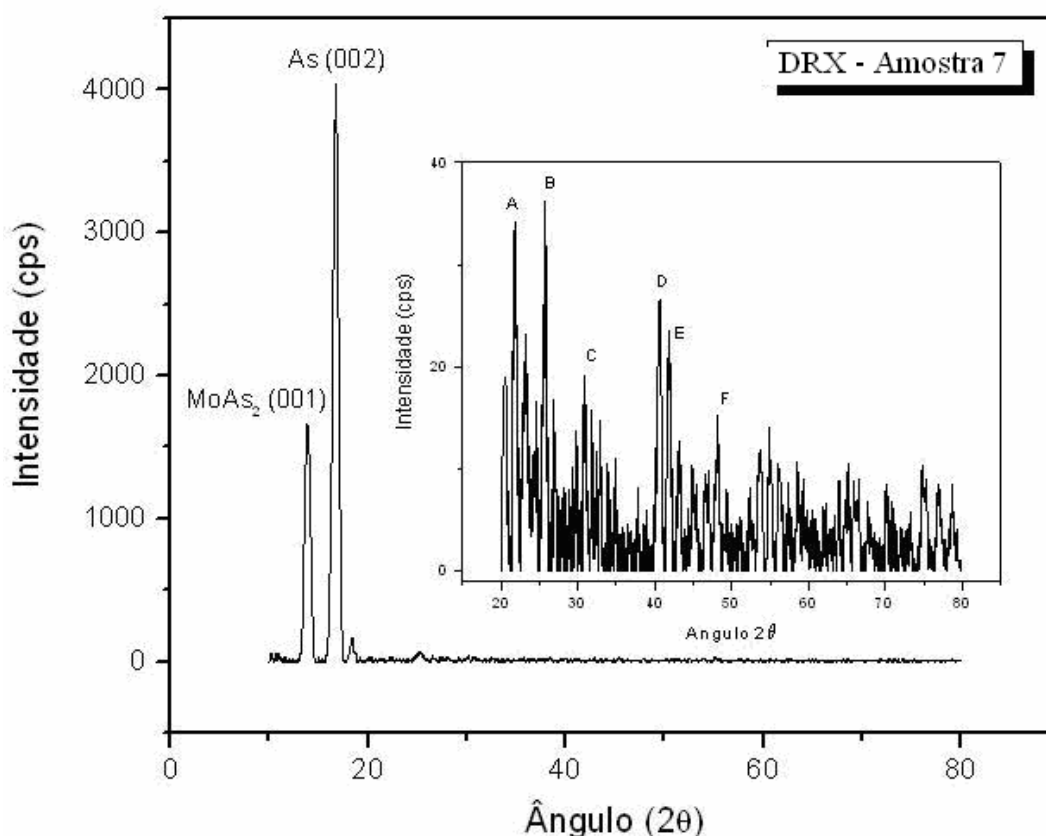


Figura 24 – Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do composto de GaAs e Yb₂O₃ (amostra 7). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80°.

Tabela 6:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 24.

Detalhe do difratograma - Amostra 7				
Pico	Ângulo (2θ)	Composto	Direção	Referência
A	21,77°	As ₂ O ₅	(101)	JCPDS – 43-0998
B	25,26°	GaYb	(301)	JCPDS – 65-8390
C	30,44°	As ₂ O ₅	(121)	JCPDS – 43-0998
D	40,51°	Mo	(110)	JCPDS – 42-1120
E	41,76°	As ₂ O ₅	(400)	JCPDS – 43-0998
F	48,38°	GaYb	(600)	JCPDS – 65-8390

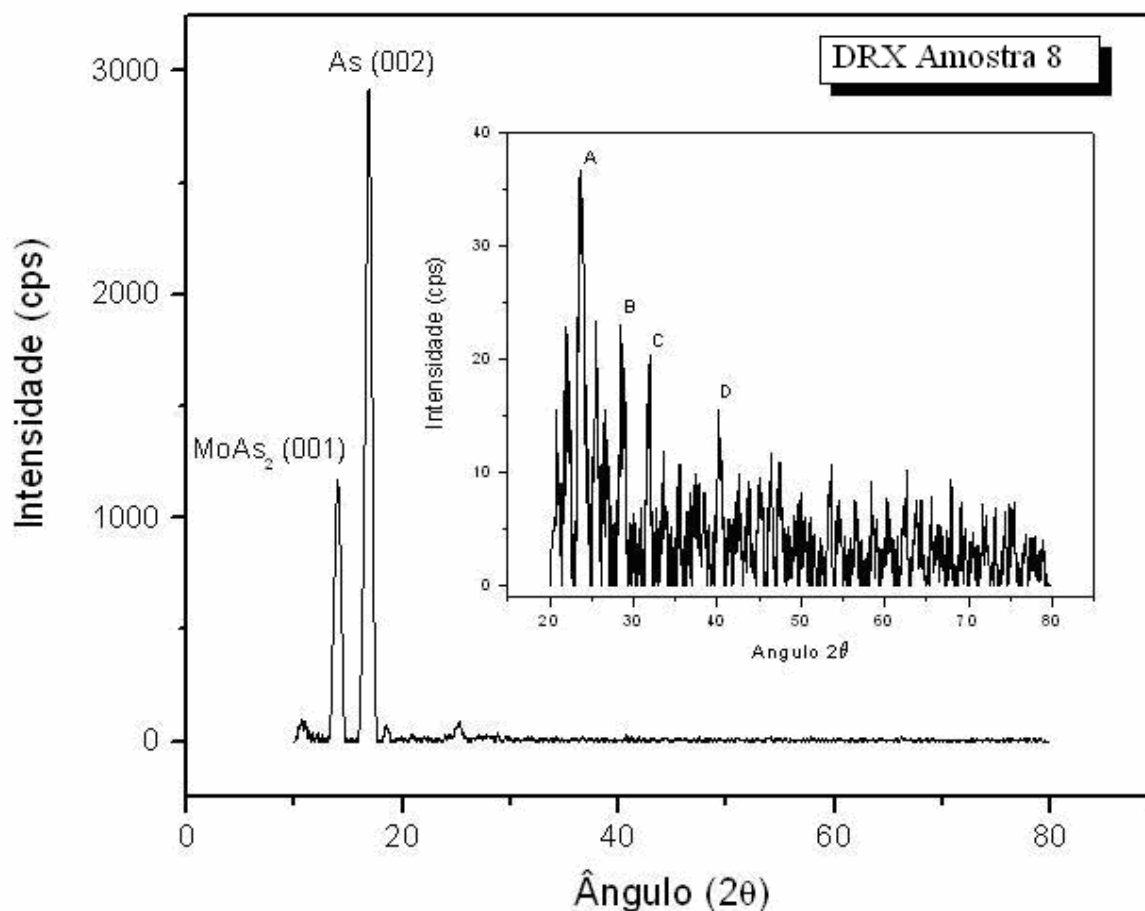


Figura 25 – Difratoograma de raios-X em filme fino obtido a partir do composto de GaAs e Yb_2O_3 (amostra 8). Detalhe: DRX da mesma amostra, realizada com varredura mais lenta, no intervalo de 20 a 80° .

Tabela 7:- Referências para intensidades classificadas no detalhe do difratograma da Figura 25.

Detalhe do difratograma - Amostra 8				
Pico	Ângulo (2θ)	Composto	Direção	Referência
A	$23,64^\circ$	GaYb	(300)	JCPDS – 65-8390
B	$25,48^\circ$	GaMo ₃	(110)	JCPDS – 65-3312
C	$28,58^\circ$	As ₂ O ₅	(021)	JCPDS – 43-0998
D	$40,13^\circ$	MoAs ₂	(003)	JCPDS – 17-0387

Apresentamos nas Figuras 23, 24 e 25 difratogramas de raios-X para as amostras crescidas a partir do composto GaAs e Yb_2O_3 que tratamos como sendo um terceiro grupo de amostras. Cada uma das amostras foi crescida com proporções diferentes de massa de Yb_2O_3 em relação a massa de GaAs. Devido à facilidade em evaporar esse composto em comparação com o composto que utilizamos para o crescimento da amostra 4 (GaAs e

Er_2O_3) fez que optássemos em trabalhar com o Óxido de Itérbio. Como todas as amostras apresentam as mesmas características que observamos nas amostras de 3 a 5, com relação ao pico de intensidade característico do As na direção (002) por volta de 16° , realizamos novas medidas de difração de raios-X no intervalo de 20 a 80° a passos mais lentos, assim como procedemos para as amostras 4 e 5 discutidas anteriormente. Essas medidas são apresentadas no detalhe das Figuras 23, 24 e 25. O difratograma para a amostra 6, apresentado na Figura 23, traz no seu detalhe picos de intensidade característico para compostos de GaYb na direção (100), para GaAs nas direções (111) e (220). Os picos de intensidade relacionados ao GaAs se revelam em bom acordo com o que apresentamos para o pó de GaAs utilizado no crescimento dos filmes e também bom acordo com Campomanes, R.R., et al (2002) e também com Nayak, J. (2001). O difratograma apresentado no detalhe da Figura 23 indica também a formação do composto MoAs_2 na direção (111) e do composto As_2O_5 na direção (301). Mesmo que de maneira mais discreta os picos característicos de GaAs se apresentam nessa amostra. Podemos notar também o aparecimento de Arsênio na maioria dos compostos e o Itérbio aparecendo somente com o Gálio. A pressão atingida para a deposição dessa amostra foi da ordem de 10^{-4} torr, o que pode justificar o excesso de Arsênio e a forma discreta com que os outros componentes, os quais, apresentam temperaturas de evaporação maiores que a do Arsênio (ver Tabela 1) aparecem. O difratograma para a amostra 7 apresentado na Figura 24, apresenta em seu detalhe, picos de intensidade característicos dos compostos As_2O_5 nas direções (101), (121) e (400), compostos de GaYb nas direções (301) e (600) e para o Mo na direção (110). Nesse caso não obtivemos nenhuma evidência que pudséssemos concluir a existência do composto GaAs na amostra, trabalhamos o dobro da massa de Yb_2O_3 com relação a massa de GaAs, e essa pode ser uma evidência do porque não aparecer esse composto e sim uma predominância de compostos de As_2O_3 e GaYb, posto

que as condições iniciais de deposição dessa amostra foram as mesmas que utilizamos nos procedimentos do crescimento da amostra 6.

O difratograma da amostra 8, indicado na Figura 25 apresenta em seu detalhe picos de intensidade característicos dos compostos As_2O_5 na direção (021), compostos de GaYb na direção (300), para o composto de GaMo_3 na direção (110) e MoAs_2 na direção (003). Mais uma vez não aparecem evidências da existência de GaAs na amostra. Temos uma quantidade quatro vezes maior de massa Yb_2O_3 com relação a massa de GaAs (amostra 8), o que pode ser uma evidência do porque não aparecer esse composto. Observamos nos difratogramas apresentados nas Figuras 22 e 23, referentes as amostras 5 e 6, o aparecimento de picos de intensidades característicos do composto GaAs utilizados na deposição dos filmes. Por outro lado, com o excesso de Yb_2O_3 utilizado nos procedimentos, podemos observar a predominância de picos de intensidade do composto As_2O_5 , explicado pelo excesso de Óxido utilizado, do precursor Yb_2O_3 e também na facilidade de sublimação do Arsênio. As condições de deposição para essas três ultimas amostras que discutimos (amostras 6, 7 e 8) inicialmente foram as mesmas, ainda que não estabelecendo a mesma massa para as deposições, pois o objetivo era investigar a alta concentração do Óxido de Itérbio para o crescimento de filmes por essa técnica. Podemos notar novamente o aparecimento de picos de intensidade característico de Mo nas amostras 6, 7 e 8. Esse fato já foi discutido para as amostras anteriores.

4.2 Avaliação da Composição

As Figuras 26 e 27 apresentam resultados de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) para filmes obtidos a partir do composto de GaAs (amostra 3) e compostos de GaAs com ErCl_3 (amostra 2), respectivamente.

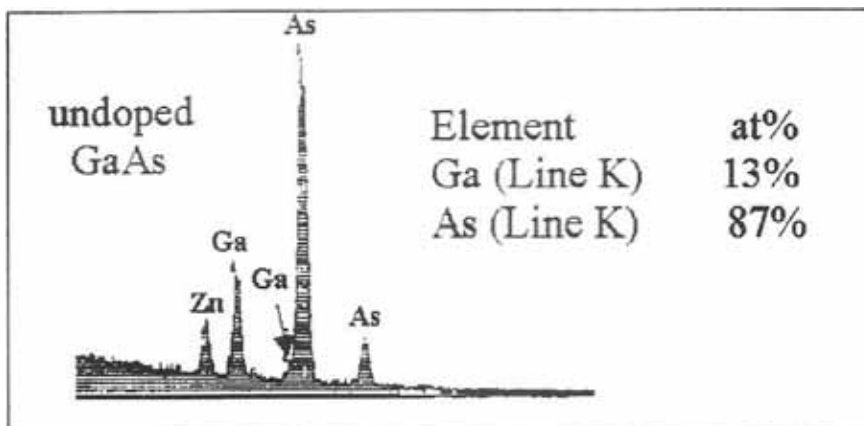


Figura 26 – EDX da amostra 3 obtida a partir de GaAs

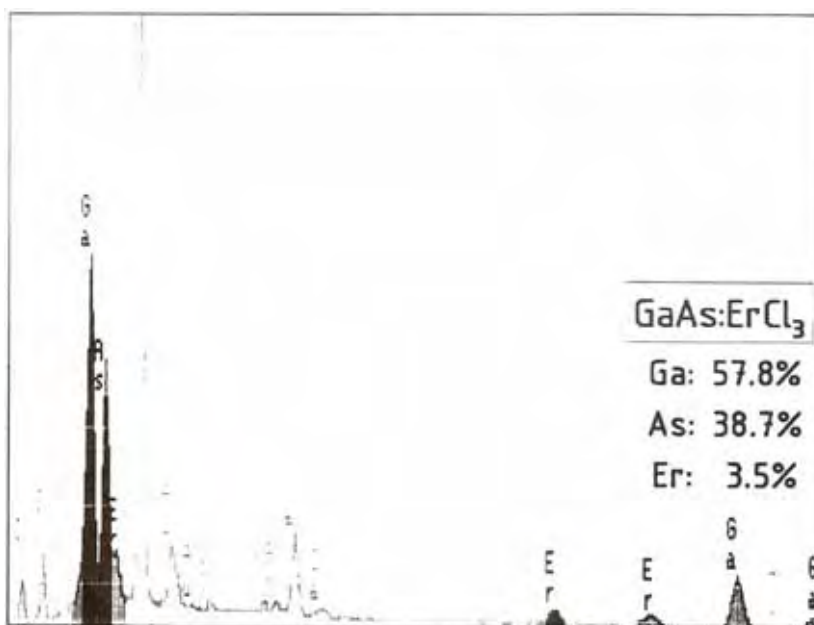


Figura 27 – EDX de filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl_3 (amostra 2).

Apresentamos na Figura 28 um espectro característico para uma amostra crescida pela técnica de Evaporação resistiva, obtida a partir do composto de GaAs com Er_2O_3 , onde podemos observar a composição nominal do filme. Ainda que não seja referente a amostra 4 (esse espectro é referente a uma amostra obtida pela mesma técnica por Evandro Augusto de Moraes), apresentamos esse espectro uma vez que produzimos amostras a partir do mesmo composto. Sendo assim, a Figura se torna útil na compreensão da composição química dos filmes depositados por esta técnica.

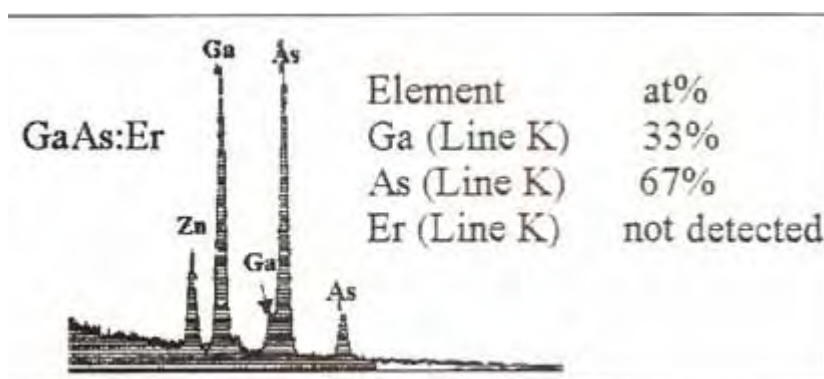


Figura 28 - EDX do filme fino obtido a partir do composto de GaAs com Er_2O_3 .

Podemos observar que a Figura 26 vem confirmar a idéia de que é possível a deposição de elementos com temperaturas de evaporação relativamente diferentes. Podemos observar a proporção de Arsênio encontrada na amostra 3, e concluir que a pressão atingida pelo sistema não foi suficiente para o favorecimento da sublimação de Gálio. O excesso de Arsênio está diretamente relacionado com o fato de ser mais volátil e sublimar com uma temperatura relativamente mais baixa, por volta de 210°C , dentro da pressão que atingimos no sistema na ordem de 10^{-4} Torr, de acordo com os dados apresentados na Tabela 1. Ainda com base na Tabela 1, à pressão atmosférica, podemos observar que o As sublima a 614°C . Em contra partida, o Gálio necessita de uma pressão baixa, para que sua temperatura de

evaporação seja reduzida e assim assuma o estado gasoso e siga para o substrato durante o processo, sendo depositado. Por outro lado, o método mostra-se satisfatório para uma deposição estequiométrica quando analisamos a Figura 27 e as condições de deposição da amostra 2. A pressão atingida pelo sistema no início do processo de deposição é da ordem de 10^{-5} torr, e dessa forma a incorporação de Gálio acontece, levando a formação do composto GaAs, como pudemos observar no difratograma da amostra 2 (Figura 17), pelos picos de intensidades em direções bem definidas. Portanto, a pressões mais baixas, existe a viabilidade do método, mesmo para composto que apresentem consideráveis diferenças nos pontos de evaporação.

Do espectro característico de uma amostra obtida a partir de compostos de GaAs com Er_2O_3 , apresentado na Figura 28, podemos verificar que ocorre a incorporação de cerca de 33% de Gálio na composição da amostra. A pressão de deposição foi da ordem de 10^{-5} Torr. Na mesma linha de análise, podemos notar que, a pressões mais baixas, existe a possibilidade de incorporação de Gálio e assim uma deposição mais estequiométrica e consequentemente a formação de GaAs na estrutura do filme.

4.3 Caracterização Óptica

Foram realizadas medidas de transmitância óptica em diversas amostras, e estimativas de absorbância em função do comprimento de onda (à temperatura ambiente), no intervalo de 400 a 900nm, intervalo em que se tem transição de *Gap* para GaAs. Foram realizadas também medidas na região do infravermelho, para amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com terras-raras, com o objetivo de se tentar observar a transição apresentada pelos terras-raras nessa faixa. Os principais resultados obtidos estão sumarizados nesta seção.

A Figura 29 apresenta a curva de transmitância óptica (medido à temperatura ambiente), para a amostra obtida a partir de compostos de GaAs com ErCl_3 (amostra 1).

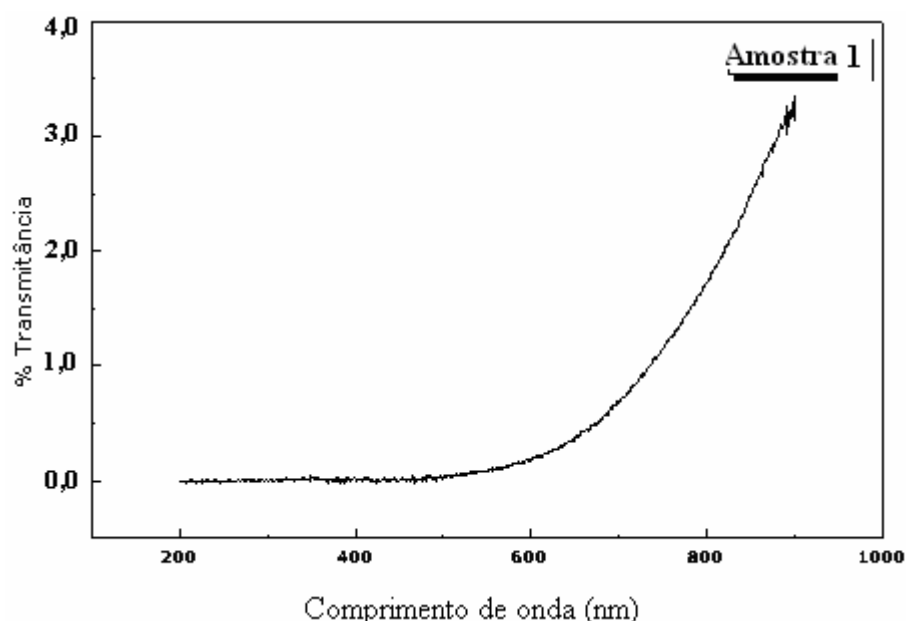


Figura 29 – Transmitância óptica do filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com ErCl_3 (amostra 1).

A deposição de compostos de GaAs com óxidos e cloretos de Érbio e/ou Itérbio leva à filmes com baixos percentuais de transmitância. Para a amostra 1, podemos observar formação de GaAs na estrutura do filme (Figura 17) e diferentemente das outras amostras não observamos no difratograma a formação de outros compostos, mas acreditamos

que todos os elementos que foram utilizados na deposição estejam presentes na estrutura do filme e dessa forma, juntamente com algumas impurezas que acabaram incorporando durante o processo de deposição, influenciem na sua transparência.

A Figura 30 apresenta os dados de transmitância obtidos e os dados de absorbância estimados, para as amostras obtidas a partir dos compostos de GaAs (amostra 3), GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5). O detalhe da Figura 30 traz dados de absorbância óptica para as mesmas amostras.

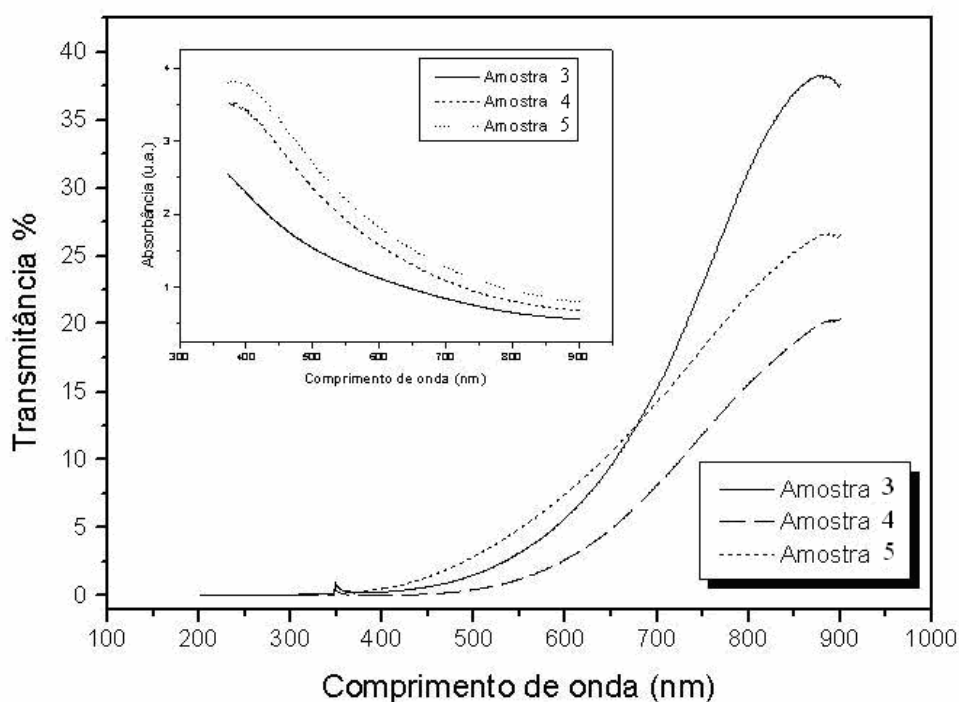


Figura 30 – Transmitância para filmes finos obtidos a partir de GaAs (amostra 3); composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e composto de GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5). Detalhe: Dados de absorbância óptica para as amostra 3, 4 e 5.

Pelo gráfico apresentado na Figura 30, de transmitância óptica, para as diferentes composições dos filmes finos obtidos a partir de GaAs e compostos de GaAs com Yb_2O_3 e GaAs com Er_2O_3 , podemos observar que a amostra 3, apresenta um maior percentual de transmitância que os filmes das amostras 4 e 5 (compostos de GaAs com Er_2O_3 e Yb_2O_3). Podemos então trabalhar com a hipótese de que a deposição de compostos de

GaAs com Er_2O_3 e Yb_2O_3 alteram a transparência da amostra, se comparada a amostra obtida a partir do pó de GaAs somente, porém, diversos fatores podem influenciar as propriedades ópticas dos materiais uma vez que o processo de crescimento desses filmes, aqui apresentado, envolve um estudo preliminar e portanto um processo de tentativa e erro. Dessa forma, o processo está sujeito a deposição e incorporação simultânea de impurezas, além de possíveis variações na espessura dos filmes. Antes de uma análise detalhada e investigativa sobre os fatores que determinam a transparência dos filmes, devemos determinar a proporção correta dos materiais que os compõe. Nota-se que existem diferenças entre as amostras, as quais apresentam tonalidades diferentes, mas efetivamente dizer que é somente a deposição de compostos com GaAs que faz alterar a transparência, se colocada em comparação com a amostra obtida a partir somente do pó de GaAs, seria um risco.

Os dados indicados no detalhe da Figura 30 permitem a estimativa do *gap* de energia, para as amostras 3, amostra 4 e amostra 5, de acordo com a equação 07, apresentada na seção 3.2.3. A Figura 31 representa os cálculos e a estimativa do *gap* para os diferentes filmes. Devemos ressaltar que utilizamos como parâmetro de comparação o valor do *bandgap* para um cristal de GaAs e realizamos nossos cálculos supondo que a transição aconteça de forma direta assim como para o GaAs.

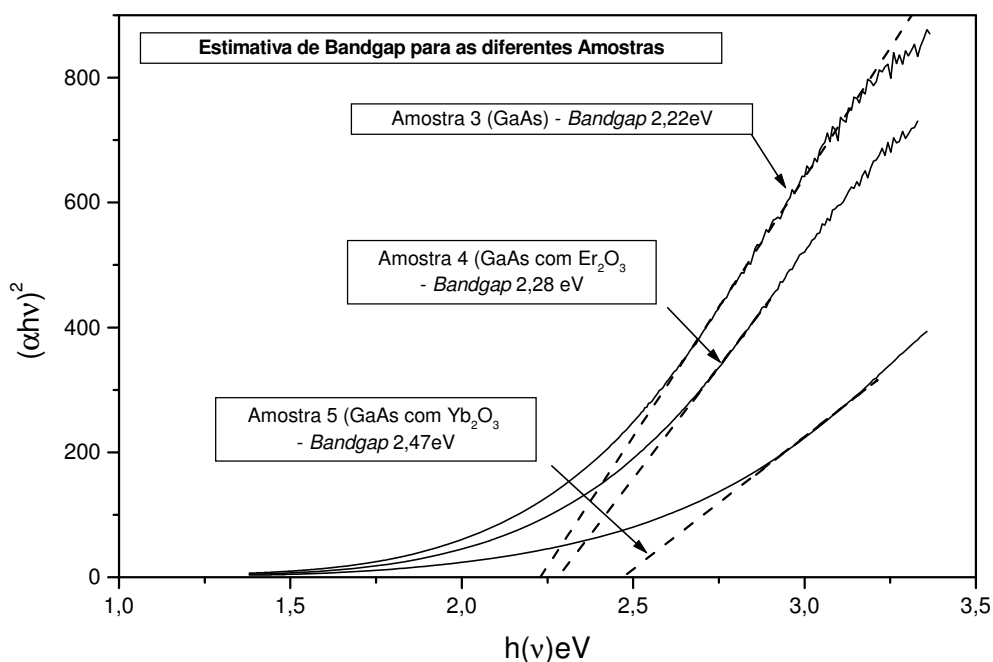


Figura 31 – *Gap* de energia para filme fino obtidos a partir de GaAs (amostra 3); composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e composto de GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5).

Como já é conhecido, a excitação de elétrons sobre a região proibida (*bandgap*) do GaAs ocorre de forma direta, pelo menos no material cristalino, como mostra a Figura 7. Os cálculos apresentados se mostram viáveis para as amostras 4 e 5, pois observamos pelos dados de difração de raios-X (Figuras 20 e 22) características que evidenciem a formação do composto GaAs. As curvas que apresentamos na Figura 31 apresentam as energias de *bandgap* estimadas nas diferentes composições do a partir de GaAs (amostra 3) 2,22eV, composto de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) de 2,28eV e composto de GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5) de 2,47eV. O valor esperado para o *bandgap* de um cristal de GaAs é de 1,42eV, assim os valores apresentam considerável diferença, com desvios de 56%, 60% e 74%, respectivamente. As grandes discrepâncias quanto a estimativa desses valores do *bandgap* está diretamente relacionado ao fato de compararmos os valores estimados àqueles esperados para um cristal de GaAs. Assim, os valores obtidos devem ser

analisados com uma certa ressalva, uma vez que podemos observar a formação de vários compostos na estrutura do filme e não de cristais de GaAs somente. Podemos considerar também a presença de outros componentes que acabam participando da composição do filme, alterando sua estrutura, o que estaria diretamente relacionado à região proibida *gap* do material. A amostra 3 não apresentou nenhuma evidência de formação de composto de GaAs, posto que existe uma predominância de As na composição do filme. Dessa forma podemos analisar os desvios como sendo uma questão diretamente relacionada ao método e a formação de diversos compostos, não de cristais de GaAs somente.

A Figura 32 apresenta um gráfico transmitância óptica (medido à temperatura ambiente) em função do comprimento de onda, para as amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Yb_2O_3 (amostras 6, 7 e 8).

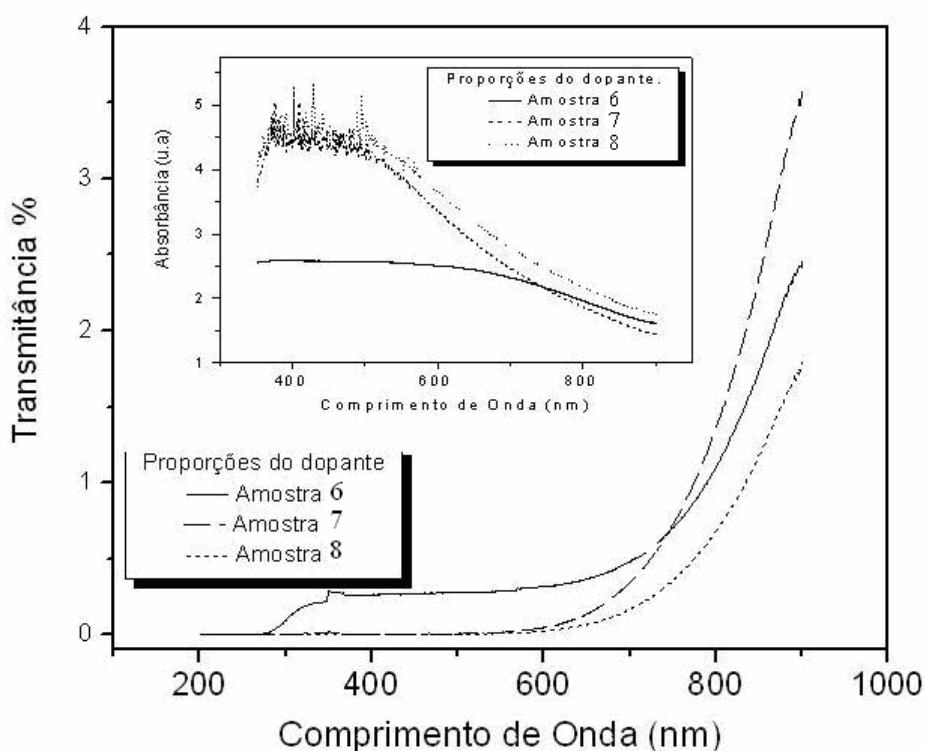


Figura 32 – Transmitância óptica para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com Yb_2O_3 (amostras 6, 7 e 8). Detalhe: absorbância óptica para as amostras 6, 7 e 8.

A formação de um composto de GaAs com diferentes proporções de Yb_2O_3 trata-se de um trabalho novo. Apresentamos, então, as primeiras estimativas quanto à deposição desse composto por esse método de deposição. O que podemos observar pela Figura 32, que apresenta os dados de transmitância óptica, é que esses filmes, em comparação as amostras 3, 4 e 5, apresentam baixa transmitância. Devemos levar em consideração a grande quantidade de Yb_2O_3 que utilizamos para a formação do composto utilizado para o crescimento dos filmes. Notamos, através da análise estrutural, principalmente as referentes às amostras 7 e 8 que em maiores proporções de massa de Yb_2O_3 , houve evidências de formação de diversos compostos, tais como As_2O_5 e GaYb . Assim, conforme discutido com relação aos dados da Figura 30, consideramos que não poderíamos concluir que o precursor alterava a transparência das amostras, e, por isso, deveríamos considerar outros fatores como a incorporação de outras impurezas, e espessura das amostras. Em análise aos dados referentes às amostras 6, 7 e 8, onde a incorporação aconteceu de forma exagerada, observamos que a transmitância diminuiu consideravelmente.

A Figura 33 apresenta a determinação do *gap* de energia através dos dados de absorbância óptica (detalhe da Figura 32), para as amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Yb_2O_3 (amostras 6 e 8 respectivamente).

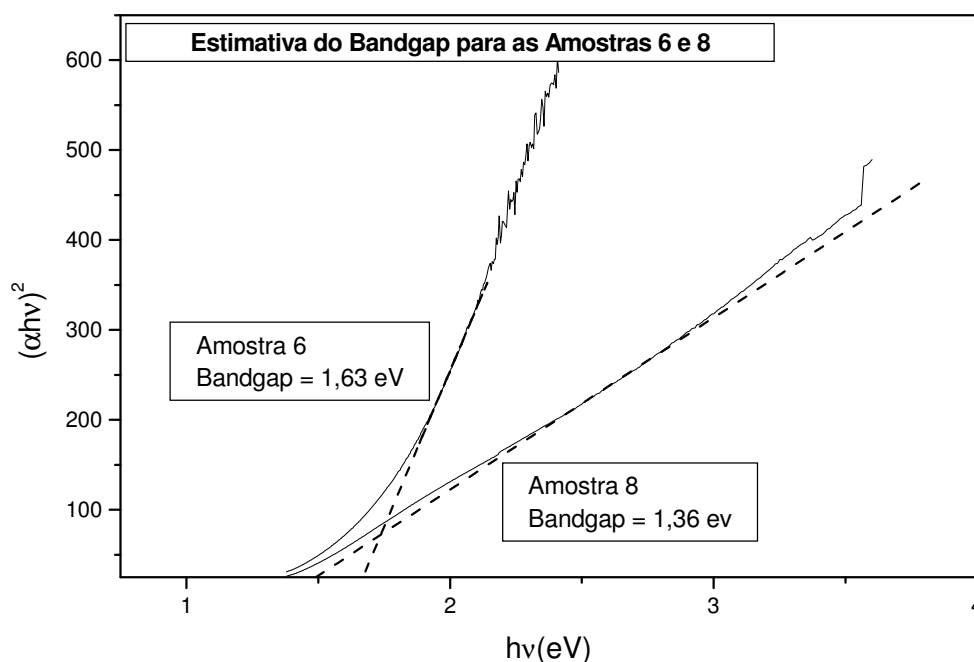


Figura 33 – *Gap* de energia para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com Yb₂O₃ (amostras 6 e 8).

As amostras obtidas a partir do composto de GaAs com Yb₂O₃ nos trazem valores de *bandgap* variando entre de 1,36 eV e 1,63 eV, dependendo da proporção utilizada de Yb₂O₃ e leva à uma variação de 4% apenas, com relação ao valor de uma cristal de GaAs que tomamos como base para nossa análise. Da mesma forma, que realizamos a análise das amostras anteriores a única que traz evidências da formação de GaAs na estrutura dos filmes é a amostra 6. A amostra 8 apresenta a formação de diversos compostos como pudemos observar em análise aos dados de difração de raios-X. Se considerarmos que nossos filmes possuam algumas regiões cristalinas, como podemos notar na análise dos difratogramas e que possuam características de um filme amorfo, ou seja, com algumas regiões sem ordenamento atômico, de acordo com Reuter, Schmitt e Boffgen (1995), o *gap* obtido para GaAs amorfo varia entre 1,22 eV até 1,53 eV, o que está bem próximo aos valores obtidos nessa série de filmes, e em ponto mais relevante a amostra 6.

A Figura 34 mostra espectros de transmitância ótica no infravermelho, obtidas através de medidas realizadas no Espectrofotômetro Nicolet do laboratório da Prof^a. Dr.^a Margarida J. Saeki, atualmente no IBB-Botucatu – UNESP, para as amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com ErCl_3 , Er_2O_3 e Yb_2O_3 (amostras 2, 4 e 5 respectivamente).

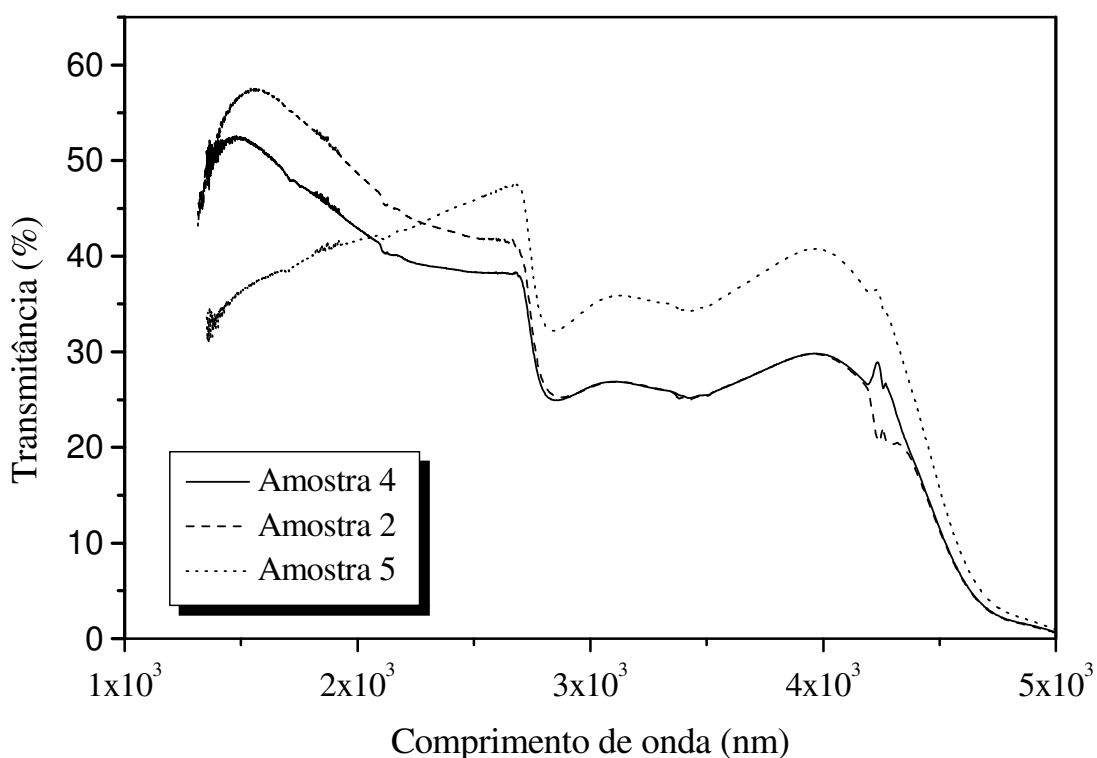


Figura 34 - Gráfico da transmitância no infravermelho para filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com ErCl_3 (amostra 2); GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e GaAs com Yb_2O_3 (amostra 5)

A Figura 35 apresenta dados de refletância óptica no infravermelho para as amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Er_2O_3 (amostra 4) e Yb_2O_3 (amostra 5).

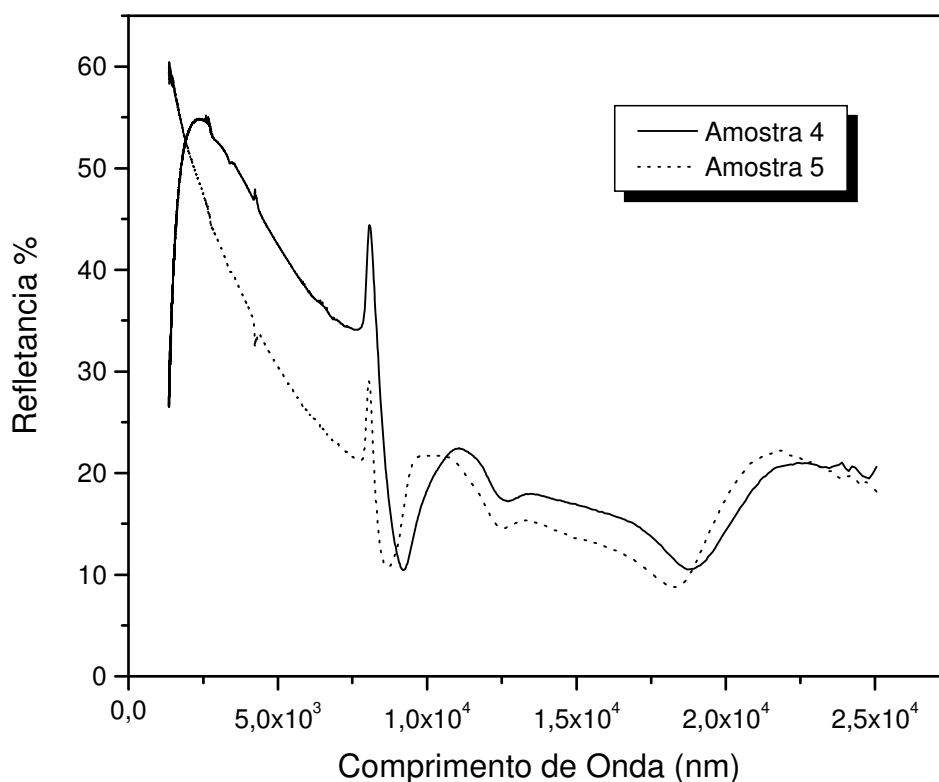


Figura 35 - Refletância para amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Er₂O₃ (amostra 4) e Yb₂O₃ (amostra 5).

Analisando os dados obtidos, verifica-se que as bandas por volta de 1300 e 1400nm das amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Cloreto e Óxido de Érbio (amostras 2 e 4), se apresentam em bom acordo com a literatura (Zanatta, 2000). Porém, na faixa de 1540nm, onde existe a luminescência do Er³⁺ devido a uma transição (⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}) (Ogawa, et al, 2003; Coutinho, et al, 2004), os filmes apresentam alta porcentagem de transmitância (Figura 34), e alta refletância (Figura 35), implicando numa baixa absorção, o inverso do que se esperava, o qual leva ao questionamento da forma de como o Érbio se encontra na rede. Observamos pelo difratograma apresentado na Figura 20 a formação de diversos compostos que justificam o fato da não coerência com os resultados apresentados para átomos de Er isolados (Ogawa, et al, 2003; Coutinho, et al, 2004), A transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} se refere a íons Er³⁺ isolados. Quando esses estabelecem ligação com o Gálio, Arsênio

ou impurezas que por ventura entrem na rede, o espectro de absorção no infravermelho poderia ser bastante afetado, o que explicaria os resultados apresentados na Figura 34. Esperava-se que nessa região a absorção fosse máxima e assim ocorresse a transição da mesma forma que observamos em outros materiais, assim como na incorporação de Er em vidros Calcogênicos, como indicado na Figura 8 (Koughia, et al, 2006). Sabemos que existe a incorporação do Er na rede, pois os dados de EDX apresentados na Figura 27 comprovam. O método é eficiente para a incorporação, mas não se entende ainda ao certo de que forma isso acontece, assim fica em aberto o tipo de ligação que os íons Er^{3+} estabelecem com seus vizinhos próximos e a formação de todos os compostos na estrutura dos filmes.

Observamos ainda em análise ao espectro da Figura 34, que as amostras obtidas a partir de compostos de GaAs com Óxido de Érbio apresentam um pico na região de 4200nm, pico esse não apresentado pela amostra obtida a partir do composto de GaAs com o Cloreto de Érbio. Por sua vez, esse pico pode estar relacionado com a incorporação do óxido, mas não existe ainda a certificação desses fatos, levando-se em conta que é um trabalho novo e com o intuito de ser investigativo quanto à incorporação dos precursores terras-raras nessa matriz. Quanto aos dados referentes à Figura 35 de refletância, são apresentados numa faixa maior que o de transmitância, uma vez que o espectro de transmitância após 5000nm não apresenta mais nenhum resultado significativo, pois após esse valor não há mais transmissão de radiação. Dessa forma, quando analisamos o espectro de refletância numa faixa maior observamos regiões de máximos e mínimos, e assim vemos que após os 5000nm não acontece só a absorção da radiação, como esperaríamos em análise só ao gráfico de transmitância.

4.4 Caracterizações Elétricas

Apresentamos na Figura 36 dados de resistência em função da temperatura para a amostra 2, que foram obtidos através de medidas realizadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.4.

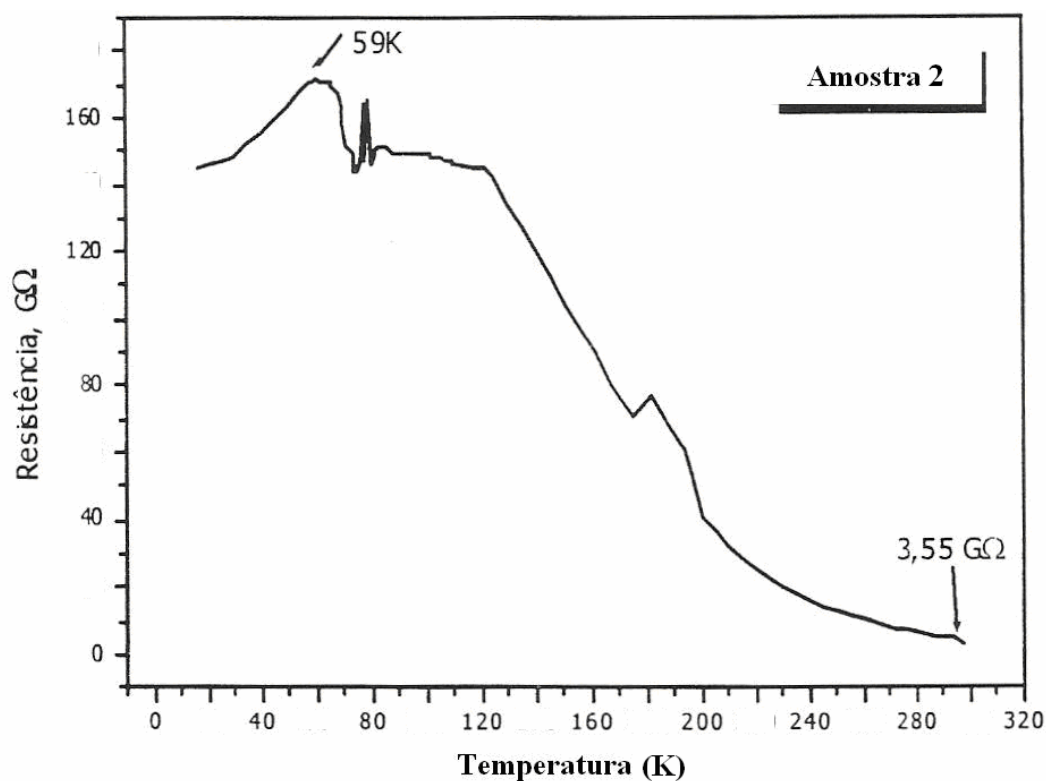


Figura 36 – Resistência em função da temperatura medida para filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl_3 (amostra 2).

A Figura 37 apresenta um comportamento da resistividade relativa em função da temperatura para a amostra 2, estimada com base nos dados medidos de resistência em função da temperatura. São apresentadas 2 medidas feitas para essa amostra. Para efeito de comparação, a curva de resistividade normalizada em função da temperatura é graficada juntamente com outras curvas obtidas anteriormente pelo grupo, para uma amostra que é obtida de modo similar, porém com tratamento térmico do precursor cloreto feito em temperatura diferente (400°C). A resistividade é estimada através da geometria da amostra,

como apresentamos na equação 08, onde a área de condução é avaliada pela largura dos contatos e pela espessura dos filmes, determinada através de medidas de MEV.

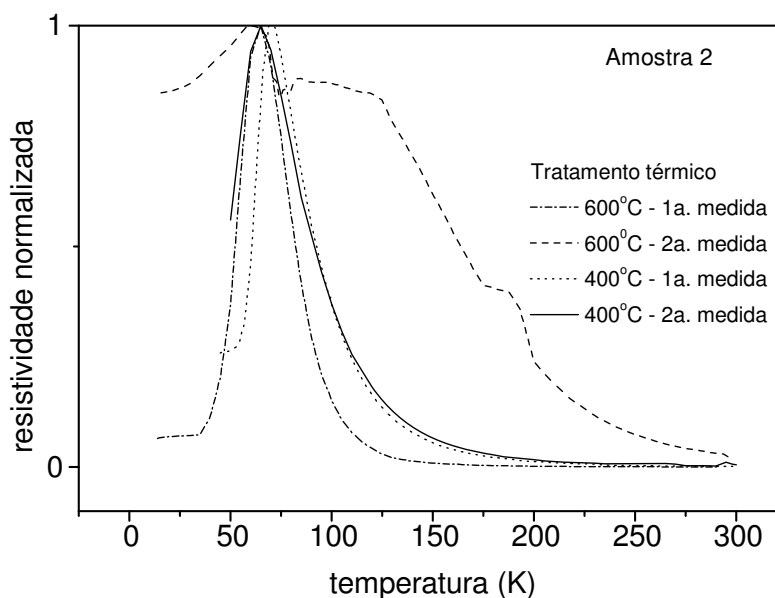


Figura 37 – Resistividade normalizada em função da temperatura estimada para filme fino obtido a partir do composto de GaAs com ErCl_3 (amostra 2 – linhas traço-ponto e tracejada) comparada com amostra de composição similar e tratamento térmico do precursor a 400°C .

Podemos observar pela análise da Figura 37 que o comportamento das curvas é muito parecido e o pico na resistividade aparece em todas as situações. A resistência obtida para esse filme chegou a ordem de G-ohm, como vemos na Figura 36. A resistividade está normalizada, pois o objetivo com a normalização era salientar o aparecimento do pico a temperaturas mais baixas, e as amostras têm magnitude diferente na resistividade, o que tornaria difícil de se visualizar num único gráfico, se as unidades fossem mantidas. O aparecimento de um pico a baixa temperatura, por volta de 50 a 70K, é uma questão intrigante na apresentação desses resultados, pois percebemos que o fenômeno é evidenciado para todas as situações, independente do tratamento térmico ao qual o precursor terra-rara foi submetido em sua preparação. A primeira hipótese que podemos trabalhar quanto a essa questão, é relacionar esse pico a incorporação de terras-raras na estrutura dos filmes. Mas

para isso precisamos primeiramente entender a composição desses filmes, a forma com se estabelecem as ligações dos componentes e então entender os mecanismos que possam ser responsáveis por essas características. A presença de íons Cl^- , advindos do precursor ErCl_3 , pode levar a uma alta concentração de doadores, em analogia ao que já foi estudado em semicondutores ZnSe , cujos átomos de Cl apresentam-se como doadores bastante eficientes, devido a energia de ativação se apresentar no intervalo de 25-31meV (Melo, 1995). Por sua vez os íons de Er^{3+} criam uma armadilha para os elétrons no GaAs , com um nível de energia localizado a 0,67eV da banda de condução (Hogg, et al, 1996b). Portanto, temos a presença simultânea de dois elementos no filme, que podem levar a uma compensação de cargas e o filme a uma alta resistividade.

Apresentamos na Figura 38 dados de resistência em função da temperatura para a amostra 3. O detalhe da Figura 38 apresenta uma estimativa da resistividade do filme obtido de forma similar ao realizado com a amostra 2.

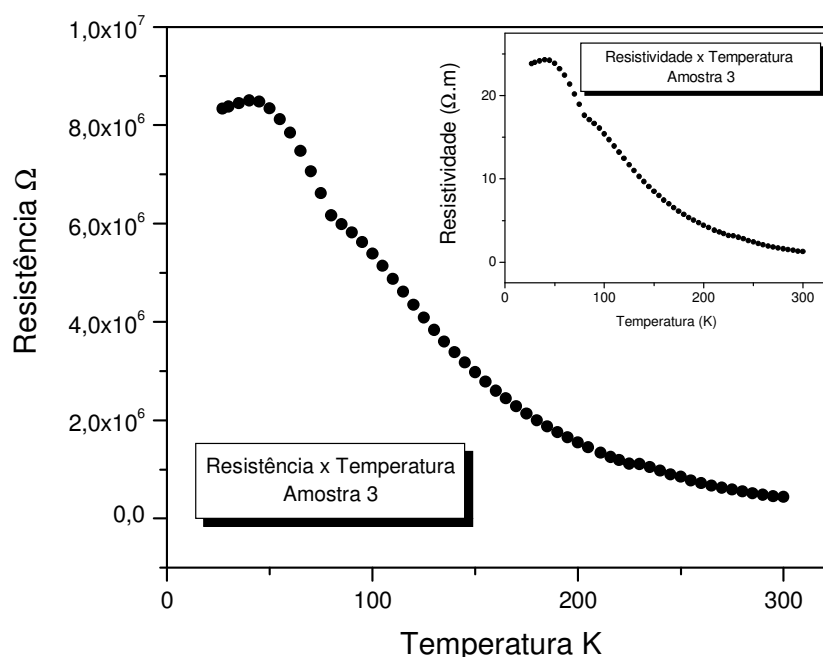


Figura 38 – Resistência em função da temperatura do filme fino obtido a partir do composto de GaAs . Detalhe – Resistividade em função de temperatura estimada para o mesmo filme (amostra 3).

Os dados de resistividade apresentam tanto para a amostra 2 (Figura 37) quanto para a amostra 3 (detalhe Figura 38) um comportamento característico de um semicondutor, ou seja, resistividade aumentando com a diminuição da temperatura. Observamos, no entanto, que a resistividade nesse caso é mais baixa, pois a resistência é da ordem de Mega-ohm ao passo que para a amostra 2 ela se apresentou na ordem de G-ohm. Sem a presença das impurezas intencionais, que acreditamos serem responsáveis pela alta resistividade, conforme já discutido, é de fácil entendimento a apresentação de uma resistividade mais baixa para um filme obtido diretamente de GaAs. Porém, um resultado interessante é observado em filmes depositados pelo método que estamos estudando, ou seja, novamente observamos um pico na resistividade em torno de 50 a 70K, particularmente no caso da Figura 38, o pico é observado por volta de 50K. Com base em todos esses resultados, acreditamos que isso esteja relacionado ao fator mobilidade, mas para que possamos estudar e entender todos os mecanismos transporte de portadores cargas, primeiro precisamos entender como ocorre a formação desses filmes, que tipo de ligação os átomos estabelecem e só depois de entendida a formação de sua estrutura é que poderemos analisar propriedades e aplicar métodos que expliquem os fenômenos que observamos nas Figuras 37 e 38. Quando isso for conseguido, pode-se propor um modelo para simular os mecanismos de transporte elétrico, similar à proposta que é descrita no Apêndice A, onde também é aplicada para os resultados da Figura 38.

5. CONCLUSÕES

O grande interesse nesse trabalho é a avaliação dos benefícios de um método de deposição consideravelmente mais simples que outros usados com o mesmo propósito, utilizando como precursores compostos de GaAs puros e GaAs misturado com Óxidos e Cloretos de Érbio ou Itérbio. A técnica de evaporação resistiva tem como característica principal o crescimento de filmes finos a partir de compostos em que os elementos não apresentem consideráveis diferenças entre as temperaturas de ebulição. Nessas condições, a proposta neste trabalho é o estudo da viabilidade da técnica, no crescimento de filmes finos a partir de compostos cujos elementos apresentam temperaturas de ebulição consideravelmente diferentes. Trata-se de um trabalho novo, com a finalidade de apresentar os primeiros resultados de uma busca por inovação e tecnologia para um composto que comumente é depositado por técnicas mais sofisticadas e com alto custo, tais como o método de deposição por MBE.

Mediante as condições de deposição, em especial a pressão atingida pela câmara durante o processo, o método pode ser considerado eficiente. Conseguimos em algumas de nossas amostras, a incorporação dos elementos constituintes de todos os precursores. Com isso, a formação de alguns compostos como GaAs, ficou em bom acordo com a literatura, no que se refere à análise pelo método de difração de raios-X. A predominância de As, principalmente nas amostras em que as pressões de deposição não foram as mais baixas, é facilmente justificada, uma vez que o Arsênio é o mais volátil dos elementos utilizados nos precursores,

Foi possível observar também o bom acordo com a literatura em relação às propriedades ópticas, ainda que os resultados estruturais apresentem evidências da formação de diferentes compostos. Ficou claro que, as condições de deposição são fundamentais: pressão na câmara, presença de impurezas durante o processo e tratamento térmico para

ajudar na reorganização da estrutura. Os filmes finos obtidos a partir de GaAs e de compostos de GaAs com terras-raras Er ou Yb depositados por esse método, têm como objetivo a médio prazo, o emprego em equipamentos ópto-eletrônicos. Ainda que se tenha muito a ser analisado quanto à técnica, ficou evidente que quando atingimos uma baixa pressão dentro da câmara, a deposição mesmo dos elementos com maior ponto de ebulição, é conseguida. E em alguns casos uma melhora quanto à estequiometria da amostra. Um dos objetivos no estudo desses filmes finos obtidos a partir de compostos de GaAs com Óxidos ou Cloretos de Érbio ou Itérbio é entender como ocorre a formação dos filmes, que ligação os átomos estabelecem e quais as vantagens na união de propriedades elétricas dos semicondutores e ópticas dos terras-raras. E dessa forma, abrir portas para estudos que visem obtenção de luminescência nesses materiais. Assim o estudo de um método economicamente mais viável para produção de dispositivos que reúnam propriedades elétricas e ópticas num mesmo sistema é de forte interesse.

REFERÊNCIAS

ADACHI, S, GaAs, AlAs and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material parameters for use in research and device applications, **Journal of Applied Physics**, v. 58, p.R01-29, 1985.

AL-KUHAILI, M.F. e DURRANI, S.M.A, Optical properties of erbium oxide thin films deposited by electron beam evaporation, **Thin Solid Film**, v. 515, p.2885-2890, 2007

ANH, T. K, et al, Nanomaterials containing rare-earth ions Tb, Eu, Er and Yb: preparation, optical properties and application potential, **Journal of Luminescence**, v 102-103, p. 391-394, 2003

BARDEEN, J Surface State and Rectification at a metal semiconductor contact, **Physical Review Letters**, v. 71, p.717-727, 1947

CAMPOMANES, R.R. et. al., Crystallization of amorphous GaAs films prepared onto different substrates, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 299–302, p. 788–792, 2002.

COUTINHO J., et. al.. Optically active erbium-oxygen complexes in GaAs, **Applied Physics Letters**, v. 84, p. 1683-1685, 2004

CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, ed. Publishing Company, 1978.

CULP, T.D., et al, Photoluminescence and free carrier interactions in erbium-doped GaAs, **Journal of applied physics**, v. 83, p. 4918-4927, 1998

CHATTOPADHYAY D. e QUEISSER H. J., Electron scattering by ionized impurities in semiconductors, **Review of Modern Physics**, v.53, p. 745-768, 1981.

DANNEFAER, S. e KERR, D., Vacancy interactions in GaAs, **Journal of applied Physics**, v. 60, p. 591-594, 1986.

DIKOVSKA, A.Og., et al, Structural and optical properties of Er, Yb co-doped Y_2O_3 thin films, **Applied Surface Science**, v. 252, p. 4569–4572, 2006

DENKER, B., et al, Luminescent and laser properties of $\text{Yb-Er:GdCa}_4\text{O(BO}_3)_3$: a new crystal for eye-safe 1.5- μm lasers, **Applied Physics B**, v. 79, p. 577–581, 2004

EHRENREICH, H, Strategic Curiosity: Semiconductor Physics in the 1950s, **Physics Today**, p. 28-34, Janeiro 1995

EISBERG, R. e RESNICK, R., **Física Quântica**, ed. John Wiley & Sons, Campus, 1994.

ERLACHER, A. et al, Texture and surface analysis of thin-film GaAs on glass formed by pulsed-laser deposition, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 193–196, 2006

FOU, A.C, et al. Fabrication and properties of light-emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene). **Journal of applied Physics**, v. 79, p.7501-7509, 1996.

FOWLER, A B, A Semicentury of Semiconductors, **Physics Today**, p. 59-62, outubro 1993

HAYASHI, I., et al. Junction Lasers which operate continuously at room temperature, **Applied Physics Letter**, v. 17, p. 109–111, 1970.

HOGG, R.A, TAKAHEI K. e TAGUCHI A., Photoluminescence excitation spectroscopy of GaAs:Er, O in the near-band-edge region, **Journal of applied Physics**, v. 79, p. 8682-8687, 1996a

HOGG, R.A, TAKAHEI K., TAGUCHI A. e HORIKOSHI, Y., “Preferential Alignment of Er-2O centers in GaAs:Er,O revealed by anisotropic host-excited photoluminescence”, **Applied Physics Letters**, v. 68, p. 3317-3319, 1996b

HOLLOWAY, P.H; McGUIRE, G.E.. **Handbook of Compound Semiconductors – Growth, Processing, Characterization and Devices**. Ed. Noyes Publications, 1995

JONES, R., Structure and electrical activity of rare-earth dopants in semiconductors, **Optical Materials**, v. 28, p. 718-722, 2006.

KOUGHIA, K. Et al, Photoluminescence lifetime spectrum in erbium doped Ge-Ga-S glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2420-2424, 2006.

KUHAILI, M.F. e DURRANI, S.M.A., Optical properties of erbium oxide thin films deposited by electron beam evaporation, **Thin Solid Films**, v. 515, p. 2885-2890, 2007

KURT J. LESKER Company, **Vacuum Science**. Deposition techniques: Material names A-Z. Disponível em: <<http://www.lesker.com/newweb/index.cfm>>. Acesso em 01 de ago. 2008.

LI, L. et al, Short cladding-pumped Er/Yb phosphase fiber laser with laser 1.5W output power, **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 2721-2723, 2004

LI, S.F., ZHANG, Q. Y. e LEE, Y.P., Absorption and photoluminescence properties of Er-doped and Er/Yb codoped soda-silicate laser glasses, **Journal of applied physics**, v. 96, p. 4746-4750, 2004

LOZYKOWSKI, H.J, Kinetics of luminescence of isoelectronic rare-earth ions in III-V semiconductors, **Physical Review B**, v. 48, p. 758-769, 1993

MATEOS, X, et al, Sensatization of Er³⁺ emission at 1.5μm by Yb³⁺ in KYb(WO₄)₂ sigle crystals. **Physical Review B**, v. 66, p. 214104-1 - 214104-12, 2002

MELO, O. et al, Influence of Cl doping in the optical and electrical properties of ZnSe grown by molecular beam epitaxy. SBMO/IEEE MTT-5, **Microwave and optoelectronics Conference’95 Proc.**, p. 455-459, 1995

MORAIS, E.A., et al, Optical characteristics of Er³⁺ –Yb³⁺ doped SnO₂ xerogels, **Journal Alloys and Compounds**, v. 344, 217-220, 2002.

MSPC, Informações Técnicas. Disponível em: <<http://www.mspc.eng.br>>. Acesso em 21 de agosto de 2008.

NAYAK, J., SAHU, S.N., Study of structure and optical properties of GaAs nanocrystalline thin films, **Applied Surface Science**, v. 182, p. 407-412, 2001

OGAWA K., et al, Local structures around Er atoms doped in GaAs by low-temperature molecular beam epitaxy. **Material Science in Semiconductor Processing**, v. 6, p. 425 – 427, 2003.

PATERNIO, L.G., MATTOSO, L.H.C. e OLIVEIRA, O.N. Filmes poliméricos ultrafinos produzidos pela técnica de automontagem: Preparação, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, p. 228-235, 2001.

POWDER DIFFRACTION FILE, **Inorganic**, Published by the JCPDS, Swarthmore, v. 21, 1983.

PUTHEY, E.H., **The Hall Effect and semiconductor Physics**, Dover publications, 1968.

REUTER, H., SCHIMITT, H., BOFFGEN, M., Properties of sputtered amorphous and microcrystalline GaAs films, **Thin Solid Films**, v. 254, p. 96-102, 1995.

SCALVI, L.V.A., MINAMI, E., The Energy for electron Trapping in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, **Physics State Solid**, v. 139, p. 145-152, 1993

SEGHIER, D. et al, Optical and electrical properties of rare earth (Yb, Er) doped GaAs grow by molecular epitaxy. **Journal of applied physics**, v. 75, p. 4171 – 4175, 1994.

SETO, John. Y. W., The Electrical properties of polycrystalline silicon films, **Journal of applied Physics**, v. 46, p. 5247 – 5254, 1975

SIGAUD, L.M. **Caracterização e Emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos**. (Mestrado em Física) Pontifícia Universidade Católica (PUC) Rio de Janeiro, 2005.

SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, Cap. 8, p. 371-452, 1995.

STRIXINO, F.T; PEREIRA, E.C E LOPES, L.R.C. Desenvolvimento de um sistema Automatizado para a Fabricação de Filmes Automontados, **Química Nova**, v. 47, p. 661 – 663, 2004

SUNDARAM, K.B. e BHAGAVAT, G.K., Optical absorption studies on tin oxide films, **Journal of applied Physics**, v. 14, p. 921-925, 1981

SZE, S.M., **Physics of Semiconductor Devices**, ed. John Wiley & Sons, 1985.

TAGUCHIA, A e TAKAHEI, K, Trap level characteristics of rare-earth luminescence centers in III–V semiconductors, **Journal of applied physics**, v. 79, p. 4330- 4334, 1996.

TAKIMOTO, N., On the screening of impurity potential by conduction electrons, **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 14, p. 1142-1158, 1959

VAN VECHTEN, J.A., Mossbauer spectra and the DX-centre complex in AlGaAs, **Journal physics: Condensed Matter**, v. 1, p. 5171-5177, 1989

XIÃO, H.B, et al, Photoluminescence and transmission spectrum characterization of Er-implanted Al₂O₃ films, **Applied Surface Science**, v. 222, p. 180-185, 2004.

WIKIPÉDIA, A enciclopédia Livre. Disponível em <www. <<http://pt.wikipedia.org>> Acesso em 21 de agosto de 2008.

ZANATTA, A.R., Infrared photoluminescence from Er-doped a-GaAsN alloys, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 266-269, p. 854-858, 2000

ZAVADA, J. M. e ZHANG, Dahua, Luminescence properties of Erbium in III-V Compound Semiconductors, **Solid-State Electronics**, v. 38, p. 1285-1293 (1995).

ZHANG, D.H. e MA, H.L., Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films, **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 62, p. 487-492, 1996.

Apêndice A

Modelo para a condutividade elétrica em filmes semicondutores policristalinos.

A técnica que estamos trabalhando nos mostrou a possibilidade de obtenção de filmes com estrutura amorfa e filmes que apresentam certo grau de cristalinidade. No segundo caso considera-se um material policristalino, onde as regiões cristalinas são limitadas pelos contornos de grão. Dentro de cada cristalito os átomos são arranjados de maneira periódica, tanto que podem ser considerados como pequenos cristais isolados. O contorno de grão é uma estrutura complexa, geralmente consiste de poucas camadas atômicas de átomos desorganizados. Os átomos no contorno de grão representam uma transição na região entre diferentes orientações na vizinhança dos cristalitos e em função disso existem duas linhas de raciocínio para se pensar e analisar os efeitos do contorno de grão nas propriedades elétricas dos semicondutores (Zhang e Ma, 1996). A primeira linha acredita que o contorno de grão atua como um sorvedouro dos átomos de impurezas devido à segregação das impurezas para o contorno, conseqüentemente a quantidade de impurezas no meio do cristalito é reduzida, o que leva a uma concentração de portadores muito menor do que a concentração de impurezas distribuídas uniformemente. A concentração de portadores não se aproxima daquela do dopante até que o contorno de grão esteja saturado com átomos de impurezas. A segunda acredita que as razões para que os átomos do contorno de grão estejam desorganizados, é o grande número de defeitos devido a ligações atômicas incompletas. Esses estados de ligação são capazes de ligar portadores e assim imobilizá-los. Isso diminui o número de portadores livres disponíveis para a condução elétrica. Depois da ligação desses portadores, a carga dos defeitos cria uma barreira de potencial a qual impede o movimento dos portadores de um cristalito para o outro, reduzindo sua mobilidade (Zhang e Ma, 1996). Baseado nessas idéias, mobilidade e concentração de portadores de um material policristalino são menores que de um material cristalino isolado.

Os processos para captura de elétrons pelas impurezas e outros defeitos presentes na matriz são fundamentais para modelar o transporte elétrico nesses materiais. Além disso, deve-se levar em conta os mecanismos de espalhamento de elétrons. Ainda que o processo de deposição leve a filmes supostamente amorfos, o fato de já termos observado pequenos cristalitos em alguns filmes tornam nossa proposta de cálculo bastante realista.

No modelo proposto para o cálculo, a resistividade de filmes finos obtidos a partir de GaAs é avaliada considerando-se os processos de espalhamento de portadores de carga pela barreira de potencial no contorno de grão e dentro do grão. Internamente ao grão, os mecanismos considerados são devido às impurezas ionizadas e vibrações da rede. Esses efeitos internos do cristalito e do contorno de grão para a resistividade devem ser tratados de forma separada.

Conforme já discutido, o contorno de grão é uma estrutura complexa, constituída de uma pequena camada atômica de átomos desorientados. Devido a essa desordem atômica a região de depleção possui muitos defeitos, o que resulta numa concentração de armadilhas de densidade de carga (Q_t). A fração de carga aprisionada Q_t no contorno de grão, representada por X em relação a carga total ($N_d \cdot L_g$) é dada por:

$$X = \frac{Q_t}{L_g N_d}$$

(A01)

Onde: N_d é a concentração de portadores na região neutra.

L_g é o tamanho do cristalito, avaliado pelo método de Scherrer. (Cullity, 1978).

X é a razão da largura da região de depleção para o diâmetro L_g . Assume – se que a corrente flui entre os grãos por emissão termiônica (Sze, 1985) e a condução do cristalito é muito mais alta do que através do contorno de grão.

Como N_d é a concentração de portadores na região neutra (proporcional à densidade de sítios doadores ionizados), a concentração efetiva de portadores N_a (que pode ser obtida através do efeito Hall) é menor que N_d desde que alguns portadores são aprisionados nos estados intergranulares, essa concentração média é dada por (Seto, 1975):

$$N_a = N_d \left\{ 1 - X + (2\pi)^{1/2} \cdot \frac{L_D}{L_g} \operatorname{erf} \left[\frac{Qt}{N_d L_g 2\sqrt{2}} \right] \right\} \quad (\text{A02})$$

Onde L_D é o comprimento Debye (Seto, 1975)

Duas regiões contribuem para a condutividade elétrica dos filmes finos de Arseneto de Gálio e são elas:

- Região neutra (bulk) dos cristalitos que é caracterizada por uma mobilidade de carga definida como:

$$(\mu_{bulk})^{-1} = (\mu_{po})^{-1} + (\mu_{ii})^{-1} \quad (\text{A03})$$

Onde:- μ_{opt} é a mobilidade devido ao espalhamento polar óptico (vibrações da rede).

μ_{ii} é a mobilidade devido ao espalhamento por impurezas ionizadas. (Zhang e Ma, 1996)

Filmes finos condutores possuem muitos defeitos localizados que são ionizados e tornam-se impurezas ionizadas, isso faz com que possuam fortes centros de espalhamento de portadores (Zhang e Ma, 1996). Determinamos então os efeitos quanto à mobilidade de impurezas ionizáveis pela equação de Brooks Herring. (Chattopadhyay e Queisser, 1981). Quando trabalhamos essa equação portando levamos em conta a concentração de impurezas

ionizadas, onde está incluída concentração de vacâncias. Para os cálculos referentes a esse trabalho, que serão apresentados a seguir, foi adotado o valor de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. O valor assumido está de acordo com Dannefaer e Kerr (1986) e também Van Vechten (1988) que afirmam que durante o crescimento de qualquer tipo de GaAs ocorre a formação de vacâncias, tanto de Ga quanto de As.

O mecanismo de espalhamento devido à vibração de rede torna-se importante quando aumentamos a temperatura, dessa forma a mobilidade devido a esse mecanismo é uma função da temperatura. (Adachi, 1985, Puthey, 1968).

A resistividade na região neutra (ρ_{bulk}) é dada por:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{1}{q \cdot Nd \cdot \mu_{\text{bulk}}} \quad (\text{A04})$$

Assumindo que a corrente entre cristalitos ocorra por emissão termoiônica, a resistividade do contorno de grão então é dada por:-

$$\rho_g = \frac{1}{q^2 L N a} \cdot (2 \pi n^* k T)^{1/2} \cdot \exp \left[\frac{\phi_B}{k T} \right] \quad (\text{A05})$$

Onde:- ϕ_B representa a barreira de potencial no contorno de grão:

L é metade da região depletada ($L = (X/2) \cdot L_g$)

Assim temos que a resistividade total, está relacionada com a média ponderada dessas duas regiões e é definida por (Zhang e Ma, 1996):-

$$\rho = (1-X) \rho_{\text{bulk}} + X \rho_g \quad (\text{A06})$$

Apresentamos esse modelo uma vez que alguns resultados experimentais interessantes foram obtidos, como o aparecimento de um “pico” no valor de resistência,

medida no escuro, a baixa temperatura (por volta de 50 e 60K), e a idéia é que este modelo auxilie na interpretação desses resultados. No entanto, assim que a técnica de evaporação resistiva for melhor entendida e desenvolvida para a produção de filmes de GaAs o modelo deverá ser melhorado. Embora a equação de Brooks-Herring seja largamente usada para avaliar o fenômeno de espalhamento por impurezas ionizadas, existem casos onde as aproximações devido à blindagem tornam-se exageradas. Na análise de Brooks-Herring, os elétrons em torno do núcleo, que é positivamente carregado, diminuem a repulsão coulombiana e este efeito de blindagem é levado em conta (Chattopadhyay e Queisser, 1981).

Porém, quando a concentração de elétrons livres aumenta, a nuvem de polarização é gradativamente deformada pelo campo gerado pelos elétrons em colisão. Este problema foi tratado originalmente por Takimoto (1959). A avaliação destes dois tipos de tratamentos para a liga $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, incluindo GaAs ($x=0$), levou a discrepâncias quando a temperatura é menor que 80K e o material tem bandgap direto (Scalvi e Minami, 1993), onde a expressão de Brooks –Herring fornece valores exageradamente altos e não realísticos. Esse problema pode estar acontecendo em nosso cálculo, impedindo a análise da mobilidade do bulk e consequentemente inviabilizando o processo de avaliação da resistividade. Futuramente, a inclusão da polarização de Takimoto deve melhorar este cálculo.

Entender os mecanismos de transporte, como relações entre a mobilidade, concentração de portadores de carga e outros fatores relevantes ao transporte elétrico pode ser a resposta para diversos efeitos notados nos filmes obtidos por esse método de deposição.

Com base nos dados da Figura 38, e como um teste de operacionalidade do programa montado, realizamos o trabalho de simulação deste modelo para cálculo da condutividade elétrica em filmes policristalinos de GaAs. Através das equações apresentadas nesse apêndice pudemos realizar uma primeira análise quanto às propriedades elétricas da

amostra 3, como a contribuição da Mobilidade da Região Neutra (Bulk), que é avaliada como contribuições devido ao espalhamento pelas vibrações da Rede e devido ao espalhamento por impurezas ionizadas. As contribuições da Resistividade da região Neutra (Bulk) e da Resistividade do Grão (Figura A01 (A)) para a resistividade geral do filme são estimadas a partir da contribuição das duas resistividades, com o objetivo de se analisar quem apresenta caráter mais significativo. Outros fatores importantes para a resistividade são a Concentração de portadores na região neutra e concentração efetiva de portadores (Figura A01 (B)). A compreensão da fração de carga aprisionada em relação a carga total (figura A02), que acontece devido a armadilhas existentes no contorno de grão, é também um fator característico desse modelo.

Conforme já mencionado, a mobilidade da região neutra depende de dois fatores. Com base nos cálculos efetuados, notamos que a mobilidade devido ao espalhamento polar ótico é maior que devido a espalhamento de impurezas até a temperatura de 170K, portanto nesse intervalo quem desenvolve o papel fundamental na mobilidade da região neutra são as impurezas ionizadas. Com o aumento da temperatura percebemos uma inversão dos papéis, a mobilidade devido a impurezas ionizadas aumenta e então quem passa a desenvolver um papel mais significativo na mobilidade da região neutra passa a ser a mobilidade devido ao espalhamento polar ótico, que diminui gradativamente com o aumento da temperatura. Sabemos que a condutividade está diretamente relacionada a mobilidade, assim quanto menor a mobilidade, menor a condutividade nos filmes.

A Figura A01 apresenta os gráficos de Resistividade da Região Neutra (bulk) e do Grão (Cristalito), a resistividade total é obtida a partir da contribuição dessas duas resistividades e está representada na Figura A01(A). A Figura A01(B) apresenta dados estimados para a concentração de portadores na região neutra, que é proporcional a densidade de sítios doadores (N_d) e a Concentração Efetiva de portadores (N_a).

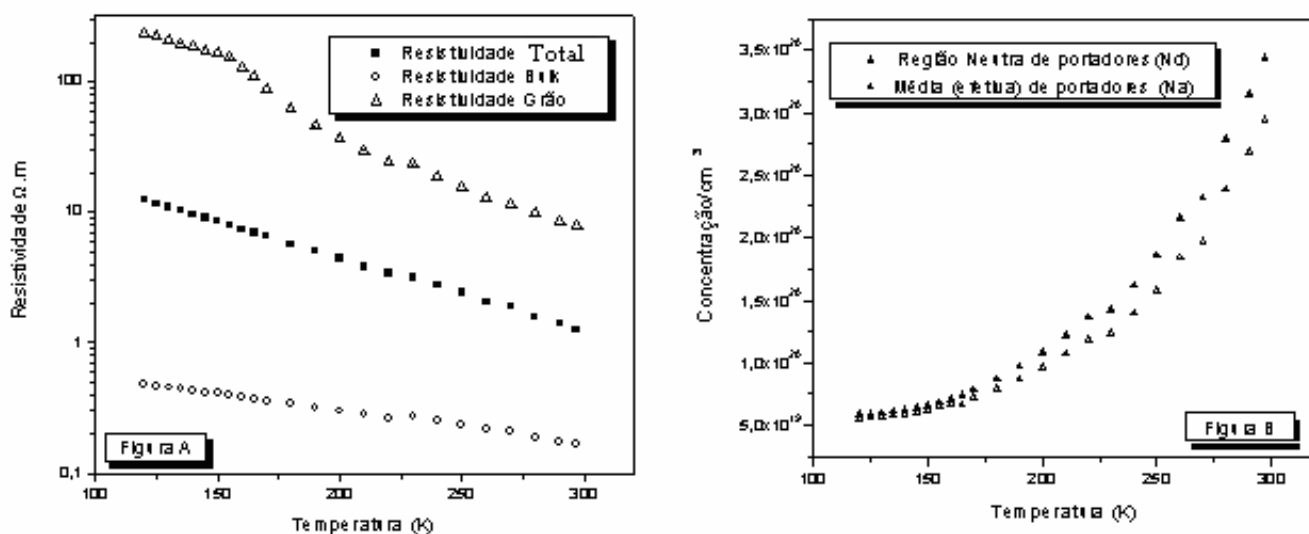


Figura A01 - A) Resistividade Total, do bulk e do Grão para filme fino obtido a partir de GaAs. **B)** Concentração de portadores na Região Neutra e Concentração efetiva de portadores para filme fino obtido a partir de GaAs (amostra 3).

Sabe-se que o contorno de grão funciona como uma barreira potencial para a movimentação de cargas e, portanto, para a condutividade do filme. Isso pode ser observado na Figura A01(A), onde vemos o quão grande é a contribuição da resistência apresentada pelo contorno de grão na condutividade do filme. Além disso, os defeitos presentes no contorno de grão acabam por desempenhar papel de armadilhas de elétrons e assim capturá-los independente de sua movimentação. Dessa forma diminui a concentração média de portadores do grão (N_a) como pode ser claramente observado na Figura A01(B). Ou seja, a concentração média de portadores é menor que a concentração de portadores N_d (região neutra) o que mostra que uma quantidade razoável é aprisionada no contorno de grão. É um processo acentuado com a diminuição da temperatura como podemos observar.

A Figura A02 traz uma relação da quantidade de carga aprisionada em função da temperatura, avaliada pela equação A01 apresentada nesse apêndice.

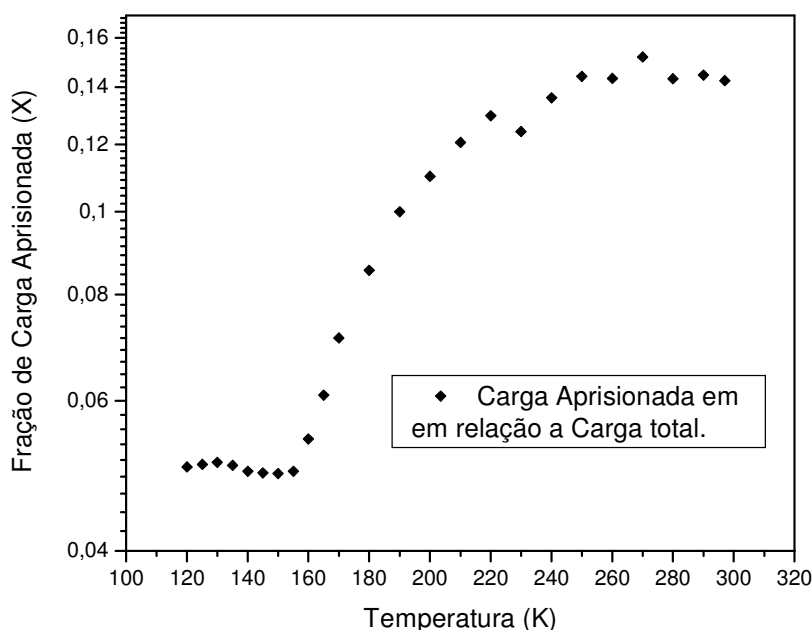


Figura A02 – Fração de Carga aprisionada com relação a carga total para filme fino obtido a partir de GaAs (amostra 3).

A fração de carga aprisionada no contorno de grão aumenta com a temperatura. Esse comportamento é surpreendente, pois esperávamos que com o aumento da captura de portadores, a qual ocorre com a diminuição da temperatura, mais portadores fossem aprisionados no contorno de grão, o que não foi observado. Isso sugere um aumento da carga aprisionada no meio do cristalito (“bulk”) em relação à captura no contorno de grão, que teria, portanto, variação muito menos acentuada com a temperatura, justificando a diminuição de X. A fração de carga aprisionada X, apresentada na equação A01 desse apêndice, depende do tamanho do cristalito (assumido como aproximadamente o tamanho do grão) para sua determinação. Assim determinamos o tamanho do cristalito, através de dados de raios-X, tomando como base a largura a meia altura dos picos apresentados no espectro (Figura 22), pelo método de Scherrer (Cullity, 1978), e o valor médio obtido foi de 20nm.

Mesmo desempenhando um papel importante dentro do grão, as mobilidades devido aos diferentes tipos de espalhamento na região Neutra (bulk) (Figura A01)

desempenham menor papel na condução elétrica do filme, pois quando levamos em conta o tamanho do grão da ordem de 20 nm, consideravelmente pequeno, o fator de maior destaque nessa propriedade passa a ser o espalhamento devido ao contorno de grão, uma vez que quanto menor o grão maior o número de grãos a serem atravessados pelas cargas em movimento, e assim maior o número de barreiras de potencial. Os dados apresentados são fundamentais na compreensão dos mecanismos de transporte elétrico que ocorrem no filme.