

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**Caracterização estrutural de filmes de GaSb
fabricados por sputtering e modificados por
irradiação iônica**

Danay Manzo Jaime

Trabalho de Conclusão de Curso de Física para obtenção do título de Bacharel em Física realizado sob orientação da Dra. Raquel Giulian e apresentado ao Instituto de Física da UFRGS

Porto Alegre

Julho, 2017

INSTITUTO DE FÍSICA - UFRGS

**Caracterização estrutural de filmes de GaSb fabricados por sputtering
e modificados por irradiação iônica**

DATA: 18 de Julho de 2017

NOME: Danay Manzo Jaime

TCC aprovado pelos 2 membros da banca examinadora como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Banca examinadora:

Resumo

O antimoneto de gálio (GaSb) é um semicondutor da família III-V e seu estudo é de grande interesse tecnológico, podendo ser utilizado na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e diodos emissores de luz. É conhecido que após o GaSb ser irradiado com feixes de íons ele desenvolve uma estrutura porosa e aumenta a sua espessura, mas o processo pelo qual isso ocorre não é bem determinado e merece atenção. Não se sabe, por exemplo, quais as diferenças entre o resultado obtido para materiais cristalinos e amorfos. Outro aspecto desconhecido é como a concentração de Ga ou Sb na matriz pode influenciar no formato ou na quantidade de poros presentes no filme. Sabe-se que a porosidade do material é proporcional à fluência de irradiação, fazendo com que a área superficial da amostra inicial aumente significativamente. O conhecimento a respeito da evolução dos poros em materiais irradiados por feixes de íons é promissor para o desenvolvimento de detectores de gás. Embora algumas teorias tenham sido já propostas, o mecanismo que gera o aparecimento desses poros e o inchaço dos filmes está ainda sob investigação.

Neste trabalho foram investigados os parâmetros ideais para fabricação de filmes de GaSb pela técnica de magnetron sputtering e os efeitos da irradiação iônica nesses filmes. Os filmes foram fabricados sobre substratos de SiO_2/Si à temperatura ambiente e a 400 °C. Em seguida, as amostras foram irradiadas com íons de Au com energia 17 MeV e fluências entre 1×10^{13} e 3×10^{14} íons/cm². A estrutura e espessura dos filmes, assim como a concentração de cada elemento neles presente, foram investigadas através da técnica Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Por outro lado, mediante a análise do padrão de difração de raios-X (XRD) e do padrão obtido por grazing incidence x-ray diffraction (GIXRD) foram obtidas informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica das amostras. Outra técnica utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterizar a espessura e a porosidade dos filmes em função da fluência de irradiação. As amostras fabricadas à temperatura ambiente resultaram amorfas e as fabricadas a 400 °C cristalinas. Em ambos conjuntos observou-se a formação de poros devido à irradiação iônica, com um aumento significativo na espessura dos filmes, que no conjunto fabricado à temperatura ambiente foi de 6 a 7 vezes a espessura inicial e no conjunto fabricado a 400 °C de 4 a 5 vezes.

Abstract

Gallium Antimonide (GaSb) is a semiconductor from III-V family of the periodic table and its study is of great technological interest. Such material can be used to manufacture optoelectronic devices and light emitting diodes. It is known that GaSb, after irradiation with ion beams develops a porous structure increasing the overall film thickness. However, the physics involved in this process is not fully understood and deserves attention. Another unknown aspect of this process is how the Ga and Sb atomic concentration in the material can influence the porosity of the sample. It is known that the porosity created in the material is proportional to the irradiation fluence, which means significant increase in surface-to-bulk ratio. Additionally the knowledge of how pores evolve with ion irradiation is promising for the development of gas sensors. Although some theories have been proposed to explain how pores are created and evolve of the film with irradiation, this subject is still a matter of debate.

In this work, we investigate the ideal parameters for the production of GaSb films by the magnetron sputtering technique, and the effects of ion irradiation in these films. GaSb films were deposited on a SiO_2/Si substrate at room temperature and at 400 °C. Irradiations were performed with fluence ranging from 1×10^{13} to 3×10^{14} ions/cm² with Au+7 ions and energy of 17 MeV. The thickness of the films, as well as the concentration of each element present in them, were investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Additionally, X-ray diffraction (XRD) and grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) provided detailed information of the crystallographic structure of the samples. Another technique used to characterize the film thickness and porosity, as a function of irradiation fluence, was scanning electron microscopy (SEM). Samples deposited at room temperature attained an amorphous structure while those synthesized at 400 °C exhibit a crystalline structure. Ion irradiation induced porous structures were observed in both polycrystalline, stoichiometric films and amorphous, Sb-rich films. We observe a significant increase in film thickness, ranging from six to seven times the initial thickness, for the samples deposited at room temperature and four to five times the original thickness for those deposited at 400 °C

Agradecimientos

Primeramente agradecer a mi papá que siempre estuvo ayudándome e incentivando a que me preparara, estudiara y fuera una mejor persona. Gracias por todo, no hay palabras en el mundo para decirte cuanto te agradezco y cuanto quiero ser mejor cada día para que te sientas orgulloso y así retribuirte todos tus esfuerzos.

A mi esposo, Alejandro Mendoza, por toda su ayuda, por tantas horas de estudio desde Física 1 hasta Cuántica. Gracias por haber aceptado hacer una segunda graduación conmigo, te amo.

A mi familia en general, especialmente: mi mamá, mi abuela, mis hermanos y a mis segundos papás (Mileydis y Alberto). Todos ellos me entendieron y me apoyaron en cada decisión que tomé, concordando o no, por todo el apoyo, gracias!!!

À minha orientadora, obrigada pela paciência, o apóio, a parceria. Obrigada por todas as correções de português do TCC e pela dedicação.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa: William Just, Josiane Salazar e Charles Bolzan.

A mi segunda familia, la familia Stariolo, que nos acogieron desde el primer momento que llegamos a Brasil, especialmente para Bea que siempre me trató como una hija más, gracias!!!

Ao laboratório de Conformação Nanométrica pela fabricação de todos os filmes.

Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica pelas inúmeras irradiações.

Ao Otelo, pelas medidas de difração de raio-X.

Ao CME-UFRGS pela ajuda com o MEV.

A todos los que de una forma u otra contribuyeron para mi formación muchísimas gracias!!!

Danay Manzo Jaime

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Julho 2017

Sumário

Agradecimentos	iii
Sumário	iv
Lista de Figuras	v
1 Antimoneto de Gálio	1
2 Técnicas experimentais	5
2.1 Sputtering	5
2.1.1 Dados Experimentais Utilizados	9
2.2 Irradiação Iônica	9
2.2.1 Mecanismos de Perda de Energia	10
2.2.2 Dados Experimentais Utilizados	13
2.3 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	15
2.3.1 Dados Experimentais Utilizados	16
2.4 Difração de raios-X e difração de raios-X de feixe rasante	17
2.4.1 Dados Experimentais Utilizados	18
2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
2.5.1 Dados Experimentais Utilizados	19
3 Resultados	20
4 Perspectivas	27
5 Conclusões gerais	29
Referências Bibliográficas	30

Lista de Figuras

1.1	Rede Cristalina do GaSb [3 editada].	1
1.2	Banda de energia versus parâmetro de rede, mostrando a evolução dos transistores. [6]. . . .	3
1.3	Imagens de MEV para amostras de GaSb irradiadas com íons de I 3+ a 6 MeV com fluência de $5x10^{13}$ a $6x10^{14}$ ions/cm ² e temperatura ambiente, (a) amostra irradiada com uma fluência de $5x10^{13}$ ions/cm ² (sendo d=2.7µm a espessura da camada porosa) (b) $3x10^{14}$ ions/cm ² , (c) $6x10^{14}$ ions/cm ² e (d) magnificação da imagem (c)	4
2.1	Representação esquemática da câmara de sputtering	7
2.2	Taxa de sputtering para vários materiais em função da energia do íon	8
2.3	Equipamento AJA, utilizado para a deposição dos filmes.	10
2.4	Componentes nuclear $(dE/dx)_n$ e eletrônica $(dE/dx)_e$ da perda de energia de uma partícula de Au carregada cruzando o filme de GaSb, em função da energia ou velocidade do íon. . . .	12
2.5	Distribuição de Au a 17 MeV, simulada pelo Trim, para um alvo de GaSb.	14
2.6	Esquema do acelerador de íons TANDETRON: 1 = fonte de íons pesados, 2 = fonte de íons leves, 3 = campo magnético seletor, 4 = lente Q-snout, 5 = tubo acelerador de baixa energia, 6 = terminal gas stripper, 7 = tubo acelerador de alta energia, 8 = quadruplo eletrostático, 9 = fonte de alta voltagem.	14
2.7	Esquemático da colisão elástica entre um íon de massa M_1 e energia E_0 e um alvo de massa M_2 . θ é o ângulo entre as trajetórias do íon incidente e espalhado.	16
2.8	Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X: T = fonte de raios-X, S = amostra, C = detector e O = eixo de rotação[50].	17
2.9	Desenho esquemático da coluna do MEV	19
3.1	Desenho esquemático dos filmes de GaSb como fabricados por sputtering.	20
3.2	Espectros de RBS para amostras de GaSb irradiadas com diferentes fluências, fabricadas à temperatura ambiente na esquerda e a 400 °C na direita	21
3.3	Espectros de RBS para a amostra GaSb com diferentes espessuras e irradiadas com uma fluência de $2x10^{14}$. O gráfico (a) apresenta as amostras como fabricadas, o (b) as amostras irradiadas com $2x10^{14}$ e o (c) é uma comparação entre o gráfico (a) e o (b).	22
3.4	Integral do pico do GaSb em amostras não irradiadas e após irradiação com fluência $2x10^{14}$	22

3.5	Medidas de XRD para as amostras de GaSb fabricadas com diferentes espessuras e irradiadas com 2×10^{14} . O gráfico (a) apresenta as amostras irradiadas com 2×10^{14} , o (b) as amostras como fabricadas e o gráfico (c) é uma comparação entre o gráfico (a) e (b).	23
3.6	Medidas de GIXRD para amostras de GaSb fabricada a 400 °C e irradiada com diversas fluências.	23
3.7	Imagens de MEV obtidas para a amostra de GaSb de 300nm à temperatura ambiente	25
3.8	Evolução das espessuras da amostra de GaSb fabricada a temperatura ambiente em função da fluência de irradiação (imagem em escala).	25
3.9	Imagens de MEV obtidas para a amostra de GaSb de 300nm a 400 °C	26
3.10	Evolução das espessuras da amostra de GaSb fabricada a 400 °C em função da fluência de irradiação (imagem em escala).	26

Capítulo 1

Antimoneto de Gálio

Semicondutores fabricados com antimônio são bons candidatos para a fabricação de dispositivos eletrônicos de alta velocidade e baixo consumo de energia, eles são muito utilizados para o desenvolvimento de sistemas analógicos no processamento de dados, imagens, comunicação e detecção, especialmente em equipamentos portáteis e utilizados em satélites [1]. Historicamente, a pesquisa e o desenvolvimento de alguns compostos semicondutores está ligada à sua utilização como emissores de radiação na região espectral do infravermelho, principalmente no seu uso na transmissão de sinais por fibra óptica. Devido a essas características os materiais semicondutores estão sendo cada vez mais estudados, sendo grande parte destes estudos dedicado aos compostos GaAs, InP, InSb e GaSb, os quais demonstram ser muito úteis para a produção de dispositivos optoeletrônicos e mais recentemente para aplicações fotovoltaicas [2]. O foco deste trabalho é o antimoneto de Galio (GaSb), semicondutor binário da família III-V que cristaliza preferencialmente em um sistema cúbico centrado, com estrutura zinc-blende, como pode ser observado na figura 1.1 [3].

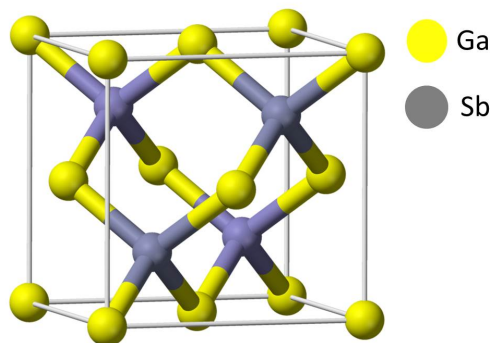


Figura 1.1: Rede Cristalina do GaSb [3 editada].

No ano 1926, Goldschmidt sintetizou pela primeira vez o composto GaSb, determinando assim experimentalmente o seu parâmetro de rede. Posteriormente, foi determinada essa característica com maior exatidão por Koster e Thoma [4]. Estudos posteriores têm permitido caracterizar diversas propriedades do GaSb ([5]-[8]), na tabela 1 estão listadas as propriedades físicas mais importantes.

Tabela 1.1: Propriedades do Antimoneto de Gálio (GaSb).

Características	GaSb
Parâmetro de rede	6,0959 Å
Estrutura cristalina	zinc-blende
Condutividade térmica	0,33 W/cmK
Coefficiente de dilatação térmica	$6,7 \times 10^{-6} C^{-1}$
Densidade	$5,6137 g/cm^3$
Ponto de fusão	709 °C
Pressão de vapor na T_f	$10^{-6} atm$
Estrutura de Banda	direta
Largura da banda a 300K	0,725 eV
Resistividade intrínseca na temperatura ambiente	$6 \times 10^{-2} \Omega.cm$
Concentração intrínseca de portadores de carga	$1 - 2 \times 10^{-2} cm^{-3}$

Entre os compostos binários do grupo III-V, o GaSb tem sido muito utilizado como substrato para a fabricação de dispositivos que trabalham no intervalo do infravermelho, devido ao seu parâmetro de rede ter um acoplamento bom com diversas soluções sólidas de compostos III-V ternários e quaternários, cuja largura do band-gap está entre 0.3 e 1.58 eV ($0.8 - 4.3 \mu m$), como mostrado na figura 1.2.

Do ponto de vista da fabricação de dispositivos, estruturas elaboradas com GaSb têm mostrado um excelente potencial para aplicações em diodos laser e fotodetectores com elevada eficiência quântica relacionada à transição direta entre a banda de valência e a banda de condução. Dispositivos construídos a base de GaSb podem ser utilizados na fabricação de diodos laser com baixa tensão de limiar [9,10], fotodetectores com elevada eficiência quântica [11], dispositivos de alta frequência [12,13], superlattices com características personalizadas de óptica e transporte [14] e melhoras em células solares [15]. Comprimentos de onda de absorção de vários gases utilizados na indústria e de vapor de água se encontram na faixa do infravermelho, podendo ser utilizadas ligas a base de GaSb para sua detecção.

Desenvolvimentos futuros de transistores baseados em antimônio podem fornecer a tecnologia necessária para seu uso em amplificadores de baixo nível de ruído e alta frequência, circuitos digitais e circuitos de sinalização. A figura 1.2 apresenta a tendência em dispositivos de alta frequência e menor consumo de energia com o aumento do parâmetro de rede [6].

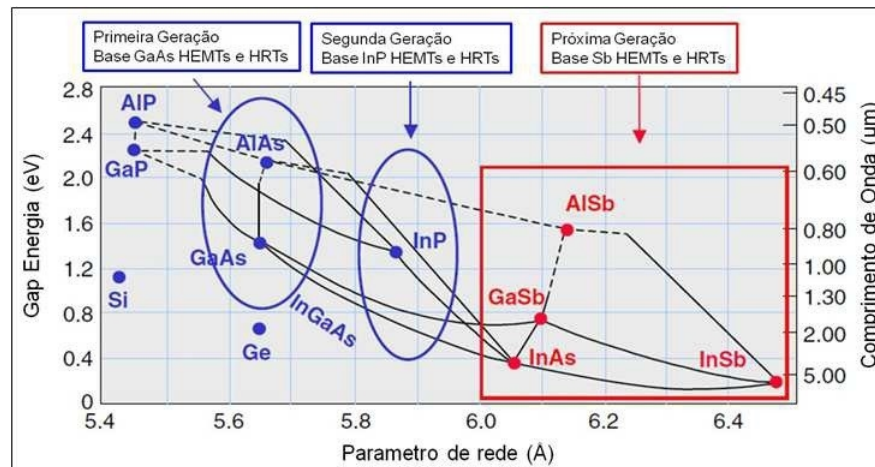


Figura 1.2: Banda de energia versus parâmetro de rede, mostrando a evolução dos transistores. [6].

A implantação iônica é um dos processos mais utilizados para a introdução de impurezas em semicondutores. Alguns materiais como o GaSb, InSb e Ge apresentam a formação de poros quando irradiados por feixes de íons. Inicialmente, os poros formados por essa via começam como pequenas cavidades quase esféricas e evoluem até que o material remanescente atinge o formato de fio, o qual varia dependendo do material em estudo. A evolução dos poros em GaSb irradiado com íons de I pode ser observada na figura 1.3 [16].

As propriedades apresentadas pelos semicondutores porosos podem ser diferentes das apresentadas pelo material bulk, não somente em parâmetros como condutividade, banda proibida e absorção ou emissão de luz, mas também em simetrias ou anisotropias internas e até mesmo na química básica do composto. Uma das características que acentua essa diferença é o aumento considerável da razão superfície-volume [17]. Como mostrado por Korotcenkov e Cho [18], parâmetros dos semicondutores porosos como a intensidade da fotoluminescência, a capacitância, o coeficiente de reflexão, a absorção de infravermelho, a função trabalho, entre outros, os tornam sensíveis a vários gases como: HCl , HF , PH_3 e H_2S [5]. Por conseguinte, os materiais porosos são promissores, em primeiro lugar, para a fabricação de sensores de gás, mas também podem ser utilizados para o melhoramento de células solares e outros dispositivos.

Trabalhos tratando amostras de GaSb fabricadas por magnetron co-sputtering podem ser encontradas na literatura [19, 20] e neles pode-se ver claramente a influência dos parâmetros de deposição na estrutura e nas propriedades do material em estudo. Para explorar melhor os benefícios tecnológicos dos materiais semicondutores é preciso desenvolver uma investigação mais profunda sobre a influência das condições de deposição nas propriedades dos filmes. Na indústria são muitos os dispositivos cujas funções dependem

da fase amorfa ou cristalina do material. Recentemente, os dispositivos PCRAM foram sugeridos como um sucessor promissor para a memória flash, já que oferecem tempos de acesso rápidos, baixo consumo de energia e maior densidade de armazenamento [21]. Um grande número de sistemas binários baseados em Sb mostraram características de mudança de fase; no entanto, a investigação é necessária para superar desvantagens como separação de fases, o que leva a uma falha prematura.

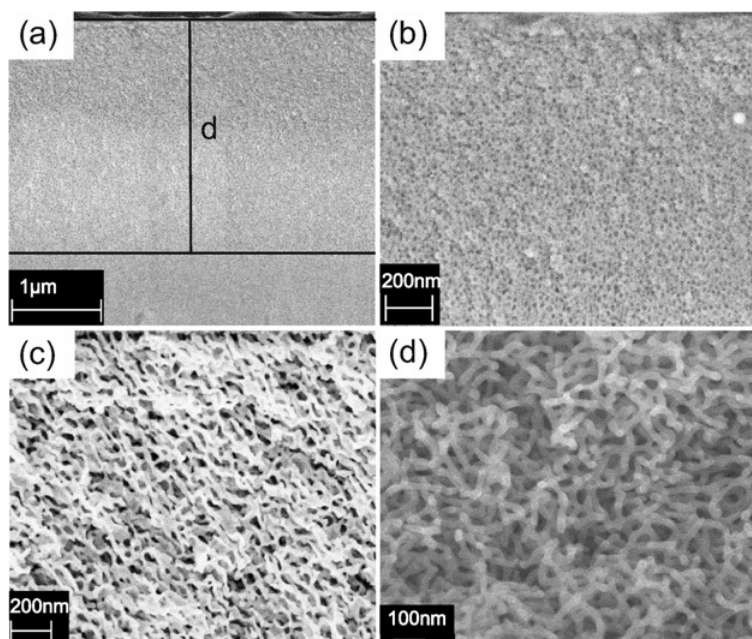


Figura 1.3: Imagens de MEV para amostras de GaSb irradiadas com íons de I 3+ a 6 MeV com fluência de 5×10^{13} a 6×10^{14} ions/cm² e temperatura ambiente, (a) amostra irradiada com uma fluência de 5×10^{13} ions/cm² (sendo $d=2.7 \mu m$ a espessura da camada porosa) (b) 3×10^{14} ions/cm², (c) 6×10^{14} ions/cm² e (d) magnificação da imagem (c)

Capítulo 2

Técnicas experimentais

Neste capítulo, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para a fabricação e a caracterização das amostras em estudo. Os filmes de GaSb foram fabricados por sputtering e caracterizados utilizando diversas técnicas: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Difração de Raios-X (XRD), Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.1 Sputtering

Os métodos para deposição de filmes finos podem ser explicados em grande parte a partir da teoria cinética dos gases, já que ocorrem à pressão reduzida ou vácuo. Através dessa teoria pode-se compreender como mudando certas variáveis como pressão, temperatura, concentração e fluxos dos gases o processo de deposição pode ser afetado. Utilizou-se o modelo do gás clássico formado por esferas rígidas não interagentes e assumiremos que a colisão de uma esfera com a outra ou com as paredes do reservatório pode ser descrita por uma colisão elástica. Também serão consideradas as moléculas/átomos com movimentos aleatórios e seus comportamentos são afetados fortemente pelas mudanças da temperatura e da pressão. A distribuição de velocidades para um gás monoatômico é dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann (eq. 2.1):

$$f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2K_B T} \right) \quad (2.1)$$

onde v é a velocidade, T é a temperatura dada em Kelvin, m a massa molecular e K_B a constante de Boltzman.

A partir da equação 2.1 podemos derivar parâmetros importantes como: Velocidade média e velocidade média quadrática, mostradas na equação 2.2 e 2.3 respectivamente.

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \sqrt{\frac{8K_B T}{\pi m}} \quad (2.2)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv}{\int_0^{\infty} f(v) dv} = \sqrt{\frac{3K_B T}{m}} \quad (2.3)$$

A troca de momentum das moléculas com as paredes do reservatório dá como resultado a pressão, a qual pode ser controlada e é um parâmetro que altera fortemente o processo de deposição. Isto se deve a que o livre caminho médio das moléculas (λ), dado pela equação 2.4, depende da pressão. Esse livre caminho médio nos indica quão rápido ocorre o transporte de massa, energia e momentum no ambiente que contém o gás.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi a^2 n_v} \quad (2.4)$$

onde a representa o diâmetro da partícula do gás e n_v o número de partículas em unidade de volume.

Devido ao processo de colisões aparece um fluxo líquido de partículas na direção do substrato que está dado pela equação de Knudsen (equação 2.5), a qual representa a quantidade de moléculas que atingem o substrato por unidade de tempo e área.

$$J = \int_0^{\infty} v_x dn_x = \frac{n \langle v \rangle}{4} = \sqrt{\frac{P^2}{2\pi K_B T m}} = 3,5 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{mT}} \quad (2.5)$$

sendo n densidade em mols e P a pressão.

No processo de sputtering em que é utilizado gás argônio a pressões da ordem 10^{-2} Torr temos $\lambda \approx 0.5cm$, pelo que as partículas sofrem muitas colisões até chegar ao substrato. Neste processo uma descarga gasosa, do argônio, produz um plasma (íons de Ar) que acelerados contra o alvo arrancam seus átomos. Um esquema deste processo é mostrado na figura 2.1.

A aplicação de uma alta tensão ao gás (Ar) em conjunto com uma baixa pressão produz uma descarga luminescente, com isso forma-se uma região eletricamente neutra contendo íons de argônio (Ar^{r+}) e elétrons que é chamada de plasma. Como o alvo é conectado ao catodo os íons são acelerados contra ele, arrancando assim átomos do material. Os átomos que são arrancados colidem várias vezes no plasma em sua trajetória na direção do substrato (anodo) onde são depositados para formar o filme.

A descarga luminescente que se produz é auto-sustentável a partir de um determinado valor de corrente em um processo de avalanche, um elétron livre acelerado colide com o Ar neutro arrancando-lhe um

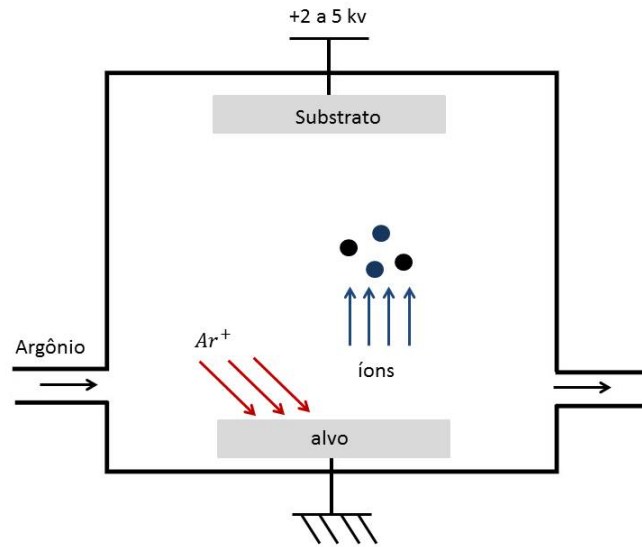


Figura 2.1: Representação esquemática da câmara de sputtering

elétron e transformando-o em um íon (Ar^+). O elétron inicial agora lento e o que foi arrancado são novamente acelerados pelo potencial aplicado produzindo uma reação em cadeia, como mostrado na equação 2.6.



Uma vez iniciado o processo de sputtering os íons Ar^+ produzem elétrons adicionais a partir do alvo, são estes elétrons secundários que ajudam a manter o plasma ao colidirem com os átomos neutros. Quando mantida uma diferença de potencial entre dois eletrodos com um gás em baixa pressão entre eles diversos tipos de descargas podem ocorrer. Passado o limiar de condução a tensão cresce com o aumento da quantidade de íons de argônio, nesta fase o plasma é instável e não consegue se manter. Esta região é chamada de região de Townsend. Crescendo ainda mais a corrente através do gás, observa-se uma queda abrupta na tensão, neste ponto os íons têm energia cinética suficiente para produzir os elétrons secundários que ajudarão a manter o plasma, é a região denominada de normal. Incrementando-se ainda mais a corrente, a tensão volta a subir (região abnormal) até o limite em que o arco voltagem ocorre. Até o limite da região de descarga abnormal todo o catodo estará envolvido pelo plasma. Muitos sistemas de sputtering operam nesta região por propiciar taxas de deposição mais altas.

Um parâmetro importante na caracterização de um sistema de sputtering é o seu rendimento S (Taxa de sputtering), que mede a eficiência com que os átomos do alvo são arrancados, o qual pode ser observado na equação 2.7

$$S = \frac{\text{num. átomos arrancados}}{\text{num. íons incidentes}} \quad (2.7)$$

O rendimento depende fortemente do tipo de material do alvo (da energia de ligação e da massa dos átomos), do gás utilizado (massa atômica) e da temperatura e pressão, as quais determinam as taxas de deposição dos materiais.

Existe um limiar de energia para que ocorra o sputtering do material, esta energia corresponde à menor energia de ligação dos átomos da superfície e o rendimento do sputtering aumenta com o aumento da energia do íon depois de passado o limiar e apresenta uma queda a partir de certa energia devido ao poder de freamento nuclear. Na figura 2.2 está mostrado este comportamento, baseados na equação empírica para a taxa de sputtering em incidência normal proposta por Matsunamiby et al.[22].

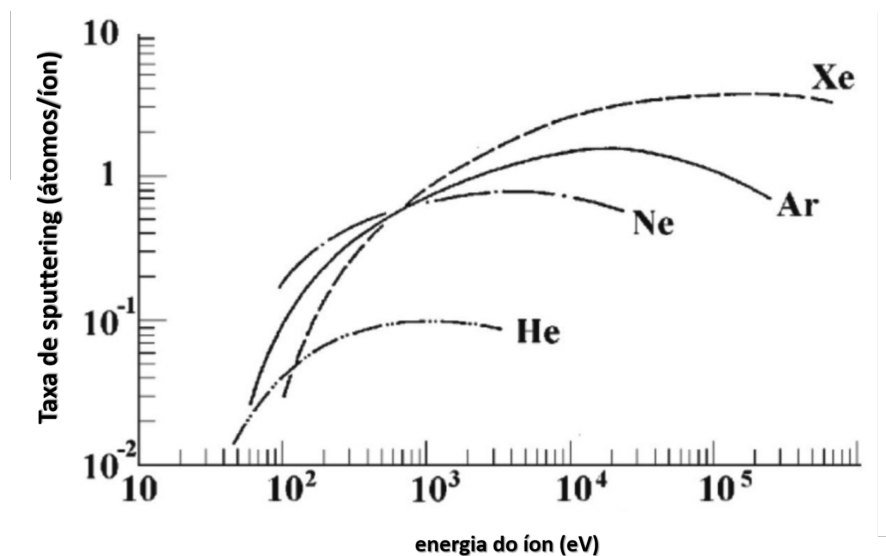


Figura 2.2: Taxa de sputtering para vários materiais em função da energia do íon

A descrição de sputtering dada até o momento foi o sputtering DC, ela se aplica quando o alvo é um material condutor, mas para alvos não condutores ou de condutividade baixa esse tipo de sputtering não pode ser aplicado. Para os materiais antes mencionados é feita uma modificação no processo, é aplicado um sinal alternado de alta frequência. Assim, usando plasma de alta frequência a corrente pode passar através do material alvo sem o acúmulo de cargas, esse processo é chamado de sputtering RF.

O magnetron sputtering foi criado para aumentar a taxa de deposição e é aplicável a ambos tipos: DC e RF. No sputtering convencional, não são todos os elétrons que contribuem para ionização do gás de sputtering, os elétrons que não são aproveitados para ionização viajam até colidirem com a câmara produzindo radiação e aquecimento. Estes elétrons podem ser confinados na região de ionização com o uso de um campo magnético, o que aumenta a ionização e conseqüentemente a taxa de deposição. Com esse incremento podemos diminuir a pressão do gás de sputtering, diminuindo assim também o número de colisões tornando o sputtering mais direcional, o que diminui também a contaminação do filme depositado.

2.1.1 Dados Experimentais Utilizados

Os filmes de GaSb foram fabricados por magnetron sputtering sobre um substrato de SiO_2/Si com espessuras de 20 a 300 nm. A camada de SiO_2 que separa o filme de GaSb do Si tem espessura de 200 nm aproximadamente e é amorfa. A deposição foi feita utilizando um alvo policristalino de GaSb (concentração elementar nominal 1:1), com temperatura do substrato variando de 20 °C a 400 °C. A potência no alvo foi de 50 W (RF) (densidade de potência de $2,47 \text{ W cm}^{-2}$) e a espessura nominal dos filmes, estimada pela taxa de deposição, variou de 20 a 300 nm. A pureza do alvo era superior a 99,95 por cento. A pressão antes da deposição foi inferior a 4×10^{-8} Torr e durante a deposição foi mantida em 2 mTorr usando uma constante de 20 sccm de fluxo de Ar e um controlador de pressão adaptativo. No cátodo o diâmetro era de 2 polegadas e a distância do cátodo-substrato era de 5,8 polegadas em (configuração confocal) com o substrato girando em 40 rpm. O equipamento utilizado para a fabricação das amostras em estudo é o AJA Orion-8 Magnetron Sputtering System do laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, mostrado na figura 2.3.

2.2 Irradiação Iônica

No processo de irradiação iônica, átomos ou moléculas são ionizados, acelerados em um campo elétrico e subsequentemente implantados no material alvo. No processo de implantação há penetração dos íons que transferem sua energia para o sólido, modificando assim as propriedades da região implantada. Tais modificações são fortemente dependentes do material utilizado como alvo e dos parâmetros do bombardeio: energia cinética dos íons, fluência ou dose (que representa o número de íons implantados por unidade de área do material), corrente do feixe, espécie iônica utilizada como projétil, temperatura da amostra durante o bombardeio, etc.

Durante muitos anos, a implantação iônica foi direcionada ao processo químico de dopagem de semicondutores [23 – 26], principalmente o silício que ainda hoje é de grande interesse para a indústria



AJA – deposição de filmes finos

Figura 2.3: Equipamento AJA, utilizado para a deposição dos filmes.

eletrônica. Neste processo, espécies são implantadas, reagem com o material hospedeiro formando novas ligas ou precipitando fases pela autoaglutinação dos elementos químicos implantados. Um efeito indesejável neste caso é a produção de defeitos na estrutura do sólido pelo processo físico de desaceleração dos íons. Neste caso, processos térmicos [27 – 29] são utilizados para restaurar a ordem do material.

Somente em anos mais recentes, tais defeitos causados pelo processo de freamento de íons em sólidos começaram a ser considerados como uma nova forma de alteração das propriedades de materiais [30 – 35]. É importante salientar que reações químicas também ocorrem durante o processo físico, mas são fenômenos induzidos pelo processo de transferência de energia. A energia empregada no processo de bombardeamento iônico encontra-se entre algumas dezenas de keV até algumas dezenas de MeV [36 – 38]. Nesta faixa, os íons param de se mover em regiões abaixo da superfície. Os efeitos químicos dos íons implantados são, desta forma pouco sentidos, especialmente quando propriedades superficiais são investigadas. Além disto, a concentração de íons implantados é geralmente muito baixa, devido as baixas fluências utilizadas (10^{15} a 10^{21} íons/cm²). As alterações mais profundas nas propriedades de sólidos bombardeados com partículas carregadas são consequência da transferência de energia entre íons e alvo.

2.2.1 Mecanismos de Perda de Energia

Quando um íon penetra um material sólido ele é continuamente desacelerado na medida que a profundidade de penetração aumenta. O freamento ocorrido é produto da transferência de energia do íon para os elétrons e os núcleos do alvo, dada pelas colisões entre os mesmos, com isso podemos ver que ao atravessar

um material um íon perde energia para os elétrons (perda de energia eletrônica) e para os núcleos (perda de energia nuclear)[39]. No caso em que o íon é muito pesado e apresenta uma alta velocidade, ele deposita uma alta densidade de energia ao longo da sua trajetória pelo material, podendo deixar a temperatura da rede suficientemente alta que resulta na fusão localizada da região do material atravessada pelo íon. A ressolidificação da região anterior pode resultar em regiões que apresentam uma maior desordem atômica, obtendo-se como resultado os chamados ions tracks. O efeito mencionado é devido à colisões inelásticas que resultam em perda de energia eletrônica. No caso de perda de energia nuclear, as colisões são elásticas, causando geralmente o deslocamento de átomos da rede, o que resulta na formação de fônons, vacâncias e intersticiais. As colisões elásticas podem mudar a estrutura cristalina de um material, transformando-o de cristalino para amorfo. [40]

As colisões inelásticas entre um íon e um elétron resultam em excitações, ionizações e até em quebra de ligações químicas, já as elásticas nucleares (colisões que podem ser consideradas Coulombianas entre esferas rígidas) resultam em deslocamentos de núcleos pesados de suas posições originais, gerando com isto desordem e degradação do material como um todo. A perda de energia de um íon por unidade de caminho percorrido dentro do material pode ser definida da seguinte forma [41]:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.8)$$

que corresponde à perda de energia dada pelas colisões com os núcleos e a perda de energia dada pelas colisões com os elétrons. O comportamento de cada uma dessas componentes como função da energia é mostrado esquematicamente na figura 2.4 [41].

Se aumentarmos mais o intervalo de energia mostrado no gráfico poderíamos ver que as duas componentes, tanto a eletrônica quanto a nuclear, aumentam com a velocidade do íon até alcançarem um valor máximo e logo após decrescem [42]. No gráfico anterior nota-se que o freamento nuclear é mais importante na desaceleração do íon quando tem-se energias menores enquanto o freamento eletrônico predomina para íons com energias maiores. Isso está relacionado com as seções de choque de freamento eletrônico e nuclear. De acordo com as definições clássicas [43] tem-se que a seção de choque do freamento eletrônico é proporcional a raiz quadrada da energia do íon:

$$S_e \propto E^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

Por outro lado, a seção de choque de freamento nuclear é inversamente proporcional ao quadrado da energia do íon incidente [44]:

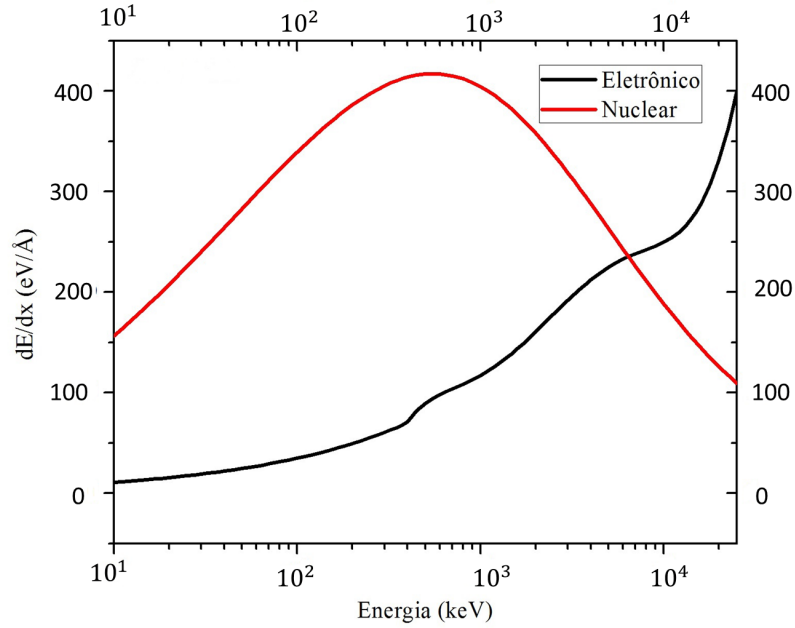


Figura 2.4: Componentes nuclear $(dE/dx)_n$ e eletrônica $(dE/dx)_e$ da perda de energia de uma partícula de Au carregada cruzando o filme de GaSb, em função da energia ou velocidade do íon.

$$S_n \propto \frac{1}{E^2} \quad (2.10)$$

Assim, quando o íon com alta energia penetra o material, sua velocidade é muito alta e consequentemente a seção de choque de espalhamento nuclear direto é muito baixa. Desta forma, o íon percorre o sólido e é continuamente desacelerado por colisões com elétrons. Quando a energia do íon é diminuída para algumas dezenas de keV, a seção de choque nuclear aumenta e o freamento nuclear torna-se o mecanismo mais importante, sendo responsável pela dispersão angular do feixe de íons. A contribuição de cada um destes mecanismos em um processo de irradiação iônica é definida pelas características do alvo e pelos parâmetros utilizados no bombardeamento. A distância total percorrida por um íon a partir da superfície até o ponto em que ele para de se mover dentro do sólido é definida como alcance total R_T [45] e pode ser escrita em função da eq.(2.8) da seguinte forma:

$$R_T = \int_0^E \frac{dE}{-(dE/dx)} \quad (2.11)$$

Podemos ainda definir a seção de choque de freamento de íons como:

$$S = -\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (2.12)$$

sendo N a densidade atômica do alvo. Com isso, a eq.(2.8) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\frac{dE}{dx} = N [S_n(E) + S_e(E)] \quad (2.13)$$

e R_T fica:

$$R_T = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{[S_n(E) + S_e(E)]} \quad (2.14)$$

Ou seja, conhecendo-se o comportamento das seções de choque eletrônica e nuclear com a energia, o alcance total pode ser calculado integrando-se a eq.(2.14). Outro conceito bastante utilizado no estudo da irradiação de materiais por feixes iônicos é o alcance projetado R_p [45], definido como a componente do alcance total R_T projetada na direção de incidência do feixe. A determinação da distribuição de íons em sólidos é um processo estatístico, assim, podemos definir o valor mais provável de localização dos íons como o alcance médio projetado, que representa o local de máxima concentração de íons implantados no material. O perfil de distribuição dos íons implantados é geralmente aproximado por uma Gaussiana de desvio padrão ΔR_p e pode ser calculado através da seguinte equação [45,46]:

$$N(x) = \frac{\Phi}{[2\pi(\Delta R_p)]} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right], \quad (2.15)$$

sendo x medido ao longo da direção de incidência, Φ a fluência de bombardeio, R_p o alcance projetado e ΔR_p o desvio padrão do alcance projetado. A eq.(2.15) gera uma distribuição Gaussiana aproximada, fornecendo uma noção básica de como os íons se distribuem no sólido. Cálculos mais precisos são obtidos por simulações computacionais em programas baseados no método de Monte Carlo. Um exemplo é o programa TRIM (Transport of Ions in Matter) [47, 48], o qual nos fornece informações mais realísticas quanto ao perfil de distribuição (ver figura 2.5) e aos mecanismo de perda de energia dos íons no sólido (ver figura 2.4).

2.2.2 Dados Experimentais Utilizados

Neste trabalho, as amostras foram irradiadas com $Au + 7$ e energia de $17MeV$ no acelerador linear TANDETRON de $3MV$ da HVEE (High Voltage Engineering Europe) do Laboratório de Implantação Iônica

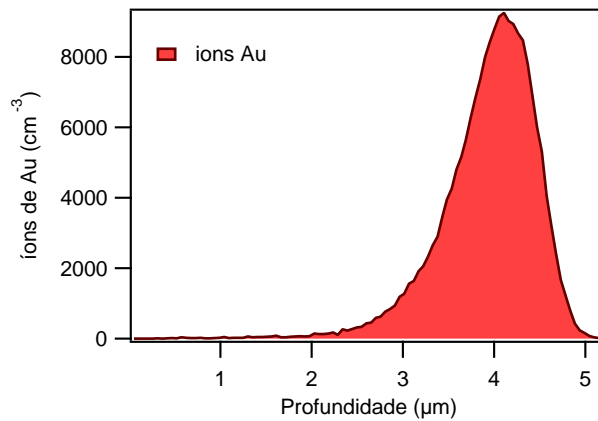


Figura 2.5: Distribuição de Au a 17 MeV, simulada pelo Trim, para um alvo de GaSb.

(LII) do IF-UFRGS (ver figura 2.6). Foram utilizadas fluências de 1×10^{13} até 3×10^{14} íons/cm², onde fluência pode-se entender como o número total de íons incidentes por unidade de área.

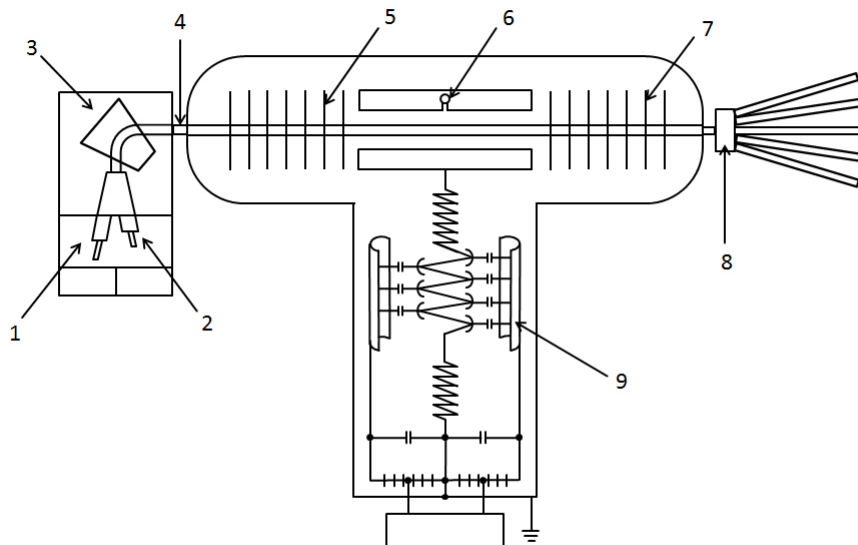


Figura 2.6: Esquema do acelerador de íons TANDETRON: 1 = fonte de íons pesados, 2 = fonte de íons leves, 3 = campo magnético seletor, 4 = lente Q-snout, 5 = tubo acelerador de baixa energia, 6 = terminal gas stripper, 7 = tubo acelerador de alta energia, 8 = quadruplo eletrostático, 9 = fonte de alta voltagem.

2.3 Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

O método de análise por RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) está baseado em colisões elásticas entre núcleos atômicos e consiste em bombardear uma amostra com íons leves, como prótons ou partículas alpha. Após o bombardeio, é analisada a energia daqueles íons que são retroespalhados por colisões elásticas com os núcleos da amostra. Como o diâmetro do núcleo atômico é muito pequeno (da ordem de $1 \times 10^{-15} m$) comparado com a distância entre eles (da ordem de $2 \times 10^{-10} m$), quando uma amostra é bombardeada com um feixe de partículas de alta energia só uma pequena fração das partículas incidentes sofre uma colisão direta com os núcleos da amostra. Quando a energia do projétil incidente encontra-se abaixo da barreira Coulombiana, a colisão não implica um contato direto entre o íon do projétil e os núcleos da amostra. A troca de energia ocorre devido à interação Coulombiana entre os núcleos e é possível modelar essa interação quase exatamente como uma colisão elástica fazendo uso da física clássica.

A energia com que será medido o íon que foi retroespalhado em um ângulo θ com respeito à incidência do feixe dentro de um ângulo sólido Ω depende de vários fatores, entre eles: a massa do elemento que está presente na amostra, o ângulo de detecção, a energia do íon incidente e a profundidade na amostra onde ocorreu a colisão. Os fatores fundamentais para analisar um material via RBS são: o fator cinemático, a seção de choque e a perda de energia dentro da amostra.

O fator cinemático de dispersão K nos diz a proporção de energia que perde o íon incidente de massa M_1 ao ser dispersado a um ângulo θ em uma colisão com outra partícula de massa M_2 . Isto é, a energia E_1 com a que é retroespalhada a partícula incidente de massa M_1 e energia E_0 por um elemento de massa M_2 será $E_1 = K E_0$ (ver figura 2.7). O fator cinemático é dado pela seguinte equação:

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.16)$$

Pode ser observado na equação acima que quanto mais pesado é o átomo com o qual ocorre a colisão, menor será a energia cedida. Assim, as partículas que colidem com átomos pesados perdem menos energia que as que colidem com átomos mais leves. Dessa forma, o fator cinemático de retrodispersão permite conhecer os átomos que constituem a amostra estudada e quais as suas respectivas profundidades partindo das energias com que as partículas incidentes são retroespalhadas.

O número de íons retroespalhados depende da probabilidade de ter uma interação direta com um dos núcleos da amostra e está relacionado com a seção de choque de espalhamento da seguinte forma:

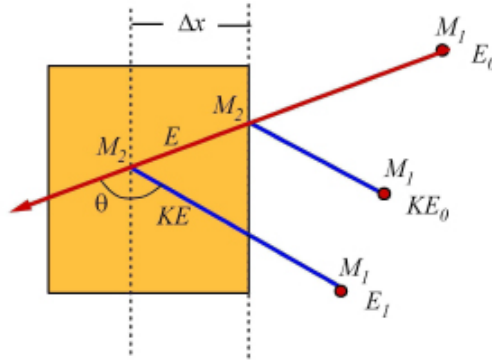


Figura 2.7: Esquemático da colisão elástica entre um íon de massa M_1 e energia E_0 e um alvo de massa M_2 . θ é o ângulo entre as trajetórias do íon incidente e espalhado.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right)^2}{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.17)$$

onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos do projétil e da amostra respectivamente, e é a carga do elétron e E_0 a energia do íon antes de sofrer a colisão. A seção de choque é diretamente proporcional à probabilidade de uma partícula ser restroespalhada em um ângulo θ dentro de um ângulo sólido Ω . A seção de choque eficaz é utilizada para quantificar átomos de um elemento na amostra.

Uma das vantagens da análise de RBS é a fácil interpretação do espectro, já que os elementos de maior massa se destacam, gerando um sinal de espalhamento a energias maiores e os elementos de menor massa geram sinal em menores energias. Os elementos de maior massa também têm uma contagem alta no espectro devido à sua seção de choque maior.

2.3.1 Dados Experimentais Utilizados

As medidas de RBS foram realizadas no LII do IF-UFRGS, no acelerador TANDETRON utilizando um feixe de He^+ com energia entre de 1 e 1,5 MeV com íons de He^+ com correntes típicas que variam de 10 a 20 nA. As partículas retroespalhadas foram detectadas por um detector de barreira de superfície de Si colocado em 15° em relação à direção do feixe. Logo após, os dados foram simulados utilizando o programa Simnra [49], extraindo a porcentagem de cada elemento presente nos filmes.

2.4 Difração de raios-X e difração de raios-X de feixe rasante

A estrutura cristalina dos filmes foi determinada pela técnica de difração de raios-X (XRD). Se λ é o comprimento de onda dos raios-X e o feixe incidente tem um ângulo θ , então é gerada uma interferência construtiva dos feixes que são difratados quando é cumprida a Lei de Bragg conforme segue:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.18)$$

onde d é a distância entre os planos cristalinos determinados pelos índices de Miller (hkl), o ângulo 2θ é conhecido como ângulo de difração e está dado entre o feixe incidente e o difratado, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada, como pode ser observado na figura 2.8:

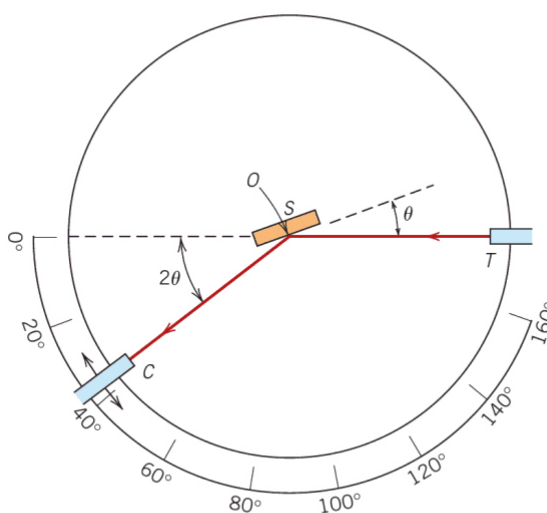


Figura 2.8: Diagrama esquemático do difratômetro de raios-X: T = fonte de raios-X, S = amostra, C = detector e O = eixo de rotação[50].

Para um cristal cúbico com parâmetro de rede a , a distância interplanar d está dada por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.19)$$

Combinando essas equações, podemos calcular o parâmetro de rede do material. Os feixes difratados estão caracterizados pela sua posição angular quando comparados com o feixe incidente, com isso obtemos a informação necessária para identificar o composto cristalino em estudo. Por último, a intensidade dos picos de difração depende, para uma mesma estrutura cristalina (cúbica, hexagonal, etc.) do plano de difração e da textura cristalográfica da amostra. A informação obtida é apresentada em um gráfico de intensidade como função do ângulo 2θ , denominado padrão de difração.

Os sistemas convencionais de XRD apresentam uma desvantagem quando são utilizados para filmes finos, já que a profundidade de penetração dos raios-X sob a superfície pode ser maior do que a espessura do filme, fazendo com que a intensidade dos picos do filme seja baixa e que apareçam picos provenientes do substrato. A solução para esse problema pode ser aplicar a geometria de ângulo rasante, onde o ângulo do feixe incidente sob a superfície da amostra é pequeno e permanece fixo durante a análise. Esse método é conhecido como difração de raios-X de feixe rasante (do inglês *grazing incidence X-ray diffraction GIXRD*). O ângulo de incidência pequeno faz com que a trajetória percorrida pelos raios-X, dentro do filme fino, seja incrementada significativamente, fazendo com que a informação estrutural que obtemos via o difratograma seja do filme e não do substrato. A obtenção do difratograma por GIXRD é realizada mantendo constante o feixe de incidência enquanto o detetor é movimentado ao redor da amostra, diferente do XRD onde o ângulo de entrada muda constantemente.

2.4.1 Dados Experimentais Utilizados

As medidas de XRD e GIXRD foram realizadas no IF-UFRGS, as de XRD no equipamento Diffractometer *D500* Siemens na configuração $\theta - 2\theta$ e as de GIXRD no Bruker *D8* diffractometer usando a configuração 2θ . Ambas medidas utilizaram radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418\text{Å}$).

2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os microscópios eletrônicos utilizam um feixe de elétrons para produzir a imagem ampliada de uma amostra. A vantagem apresentada pelos mesmos, quando comparados aos microscópios ópticos, é a sua capacidade de ampliação, o que permite a observação de estruturas com dimensões nanométricas.

A resolução de um microscópio, seja óptico ou de varredura, está relacionada diretamente com o comprimento de onda da radiação incidente, seja luz visível ou um feixe de elétrons [51]. No caso da luz visível, seu comprimento de onda encontra-se entre os 400 nm e os 700 nm, fazendo com que seja impossível a observação de estruturas menores do que seu comprimento de onda. Por outro lado, um feixe de elétrons tem

seu comprimento de onda dependente da velocidade dos elétrons que o formam ou da tensão utilizada para acelerar os mesmos. As energias comumente utilizadas em microscópios eletrônicos de varredura, (SEM, do inglês Scanning Electron Microscope) podem variar entre 10 keV e 30 keV, que condiz a comprimentos de onda de 0,4 nm a 20 nm, melhorando significativamente a resolução quando comparada à do microscópio óptico. Os microscópios eletrônicos de varredura permitem ampliações de até 100.000 vezes (ou 100 vezes mais que os melhores microscópios ópticos).

O MEV é composto por um canhão de elétrons, um sistema de lentes eletromagnéticas, bobinas de varredura e detectores de elétrons, isso pode ser observado na figura 2.9. O feixe de elétrons é emitido termicamente por um filamento aquecido (tungstênio ou hexaboreto de lantânio) e acelerado por uma diferença de potencial. O feixe é colimado ao passar pelo conjunto de lentes e direccionado pelas bobinas para fazer a varredura da amostra. Ao incidir o feixe de elétrons na amostra, que é chamado de feixe primário, acontece a emissão de elétrons secundários, os quais são captados pelo detector e compõem a imagem [51]. O processo ocorre em alto vácuo, pressão inferior a 10^{-6} mbar.

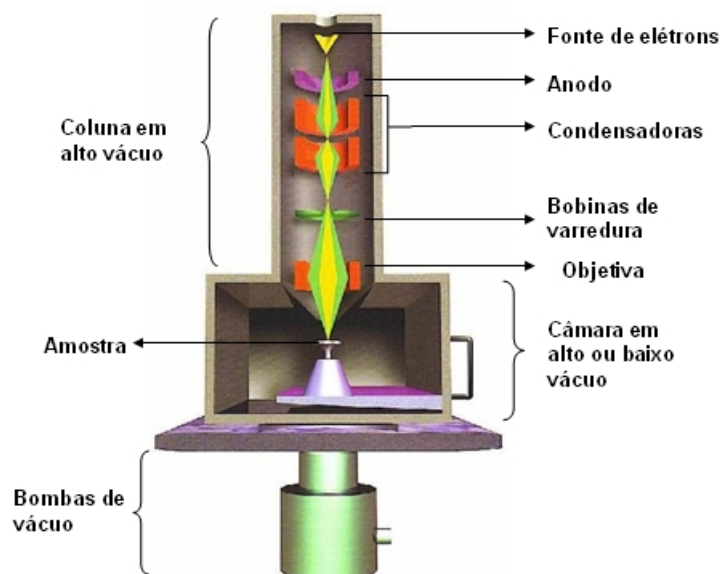


Figura 2.9: Desenho esquemático da coluna do MEV .

2.5.1 Dados Experimentais Utilizados

Para as análises deste trabalho foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS com duplo feixe modelo Auriga FEG-FIB que se encontra no CME-UFRGS.

Capítulo 3

Resultados

No seguinte capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento do atual trabalho de conclusão de curso sobre o antimoneto de gálio e sua transformação após ser irradiado com feixes de íons.

Os filmes de GaSb foram fabricados por sputtering com temperaturas variando de 20 °C até 400 °C e com espessuras de 20 nm até 300 nm. Após a deposição, eles ficaram com o seguinte padrão:

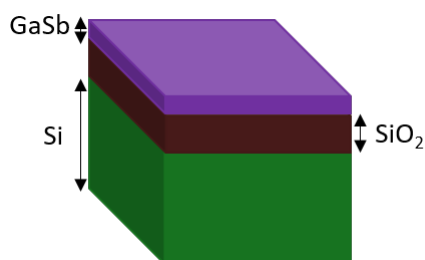


Figura 3.1: Desenho esquemático dos filmes de GaSb como fabricados por sputtering.

A Figura 3.2 mostra a análise de RBS para filmes de GaSb fabricados com espessura de 300 nm e depositados sobre Si/SiO_2 e fabricados por sputtering à temperatura ambiente no gráfico da esquerda e a 400 °C no gráfico da direita. Após a análise com SIMNRA foi verificado que as amostras depositadas à temperatura ambiente apresentam um excesso de Sb, apesar do sputtering ter sido feito com um alvo de GaSb policristalino 1:1. De acordo com esses resultados, há cerca de dois átomos de Sb para cada Ga em amostras de GaSb depositadas à temperatura ambiente. Amostras depositadas a 400 °C, apresentam concentração de Ga:Sb próxima de 1:1. O aumento da temperatura de deposição favorece não apenas a formação de um filme policristalino, mas também estequiométrico. As simulações feitas com o SIMNRA sugerem a presença de

oxigênio, cuja concentração relativa é maior, quanto maior é a fluência de irradiação para ambos conjuntos de amostras.

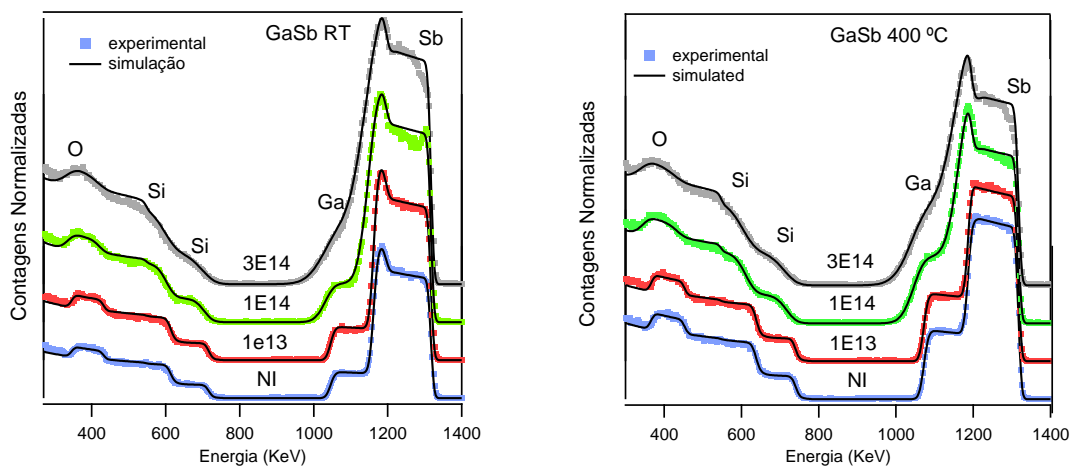


Figura 3.2: Espectros de RBS para amostras de GaSb irradiadas com diferentes fluências, fabricadas à temperatura ambiente na esquerda e a 400 °C na direita .

Como pode ser observado na figura 3.2, é possível identificar a presença de Ga, Sb, Si e a camada de SiO_2 que os separa.

Na figura 3.3 podemos ver a comparação de filmes com diferentes espessuras fabricados à temperatura ambiente não irradiados e irradiados com 2×10^{14} íons/cm². Comparando o espectro de RBS para amostras antes e depois da irradiação (com íons de Au 17 MeV e fluência de 2×10^{14}) podemos ver que há uma mudança na declividade do platô do Si, que indica um aumento na rugosidade da interface de $GaSb/SiO_2$.

Com os resultados obtidos no gráfico de RBS observado na figura 3.3, conseguimos calcular a área do pico de GaSb e com isso fizemos um gráfico da itegral do pico como função da espessura. O gráfico é mostrado na figura 3.4, onde podemos observar que não há perda de material após a implantação com feixes de íons.

Os filmes depositados à temperaturas até 200 °C são claramente amorfos, já a 300 °C, vários picos aparecem no padrão de difração, atribuído à formação de uma mistura GaSb zinblende. As amostras depositadas a 400 °C mostram um padrão de difração com picos bem definidos pertencentes à fase zinblende de GaSb, cujas amplitudes se assemelham aos padrões de pó, sugerindo que o filme é composto de cristaltos orientados aleatoriamente. A deposição via sputtering a 400 °C, resulta em filmes de GaSb com qualidade cristalina superior, quando comparados para deposições feitas a temperatura ambiente, o que pode ser observado comparando o gráfico b da figura 3.5 com o gráfico da figura 3.6. No gráfico da figura 3.6 pode ser

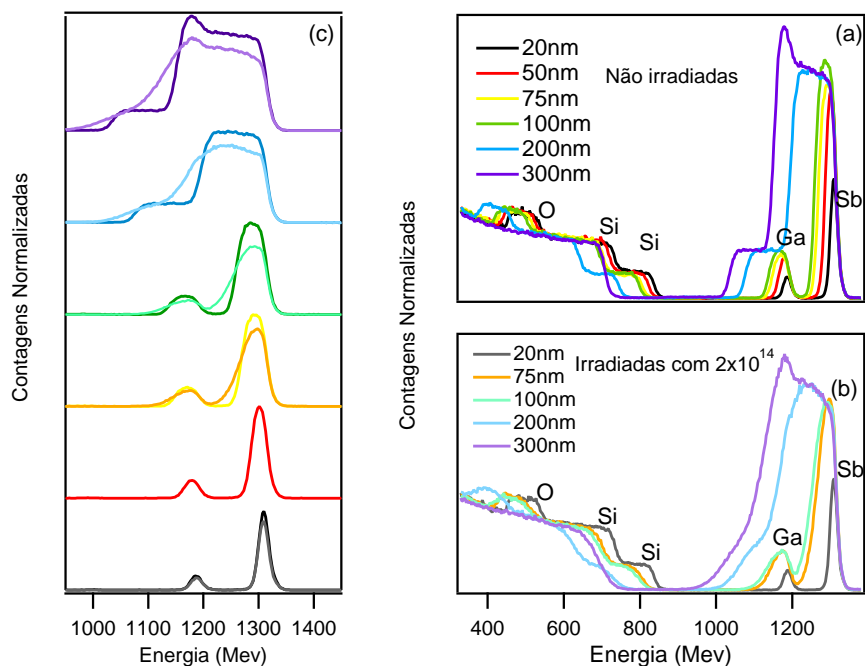


Figura 3.3: Espectros de RBS para a amostra GaSb com diferentes espessuras e irradiadas com uma fluência de 2×10^{14} . O gráfico (a) apresenta as amostras como fabricadas, o (b) as amostras irradiadas com 2×10^{14} e o (c) é uma comparação entre o gráfico (a) e o (b).

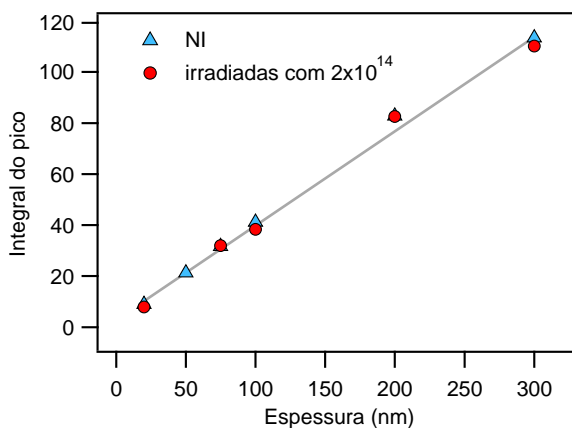


Figura 3.4: Integral do pico do GaSb em amostras não irradiadas e após irradiação com fluência 2×10^{14} .

observado que as amostras fabricadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ começam sendo cristalinas e após a irradiação elas amorfi-
zam, aumentando a quantidade de oxigênio presente no filme, o que pode ser observado olhando no gráfico
as amostras irradiadas com 1×10^{14} e 3×10^{14} íons/cm². Também podemos ver que o aumento da fluência
leva a outros efeitos, como o surgimento do pico em $2\theta \approx 55^\circ$, o que pode indicar a presença do Ga_2O_3 e o
 Sb_2O_3 .

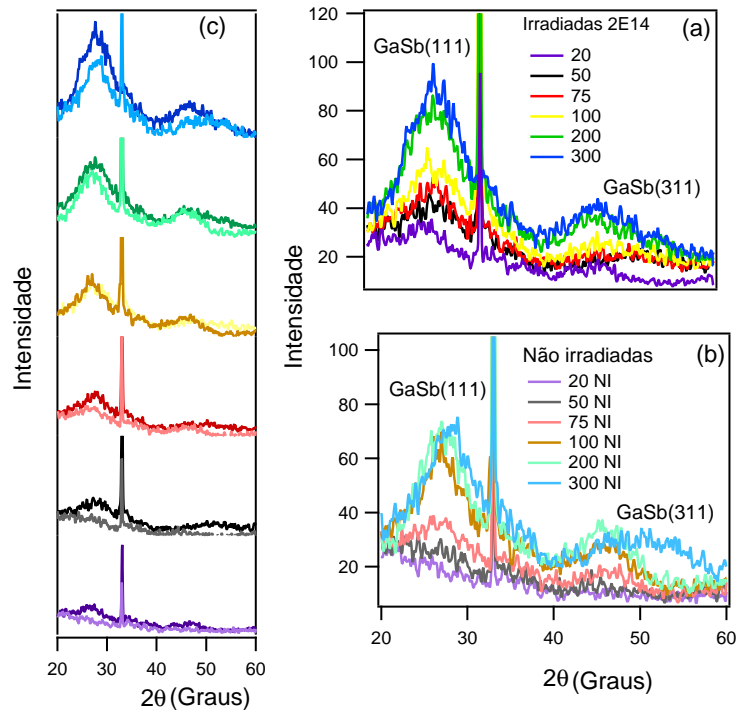


Figura 3.5: Medidas de XRD para as amostras de GaSb fabricadas com diferentes espessuras e irradiadas com 2×10^{14} . O gráfico (a) apresenta as amostras irradiadas com 2×10^{14} , o (b) as amostras como fabricadas e o gráfico (c) é uma comparação entre o gráfico (a) e (b).

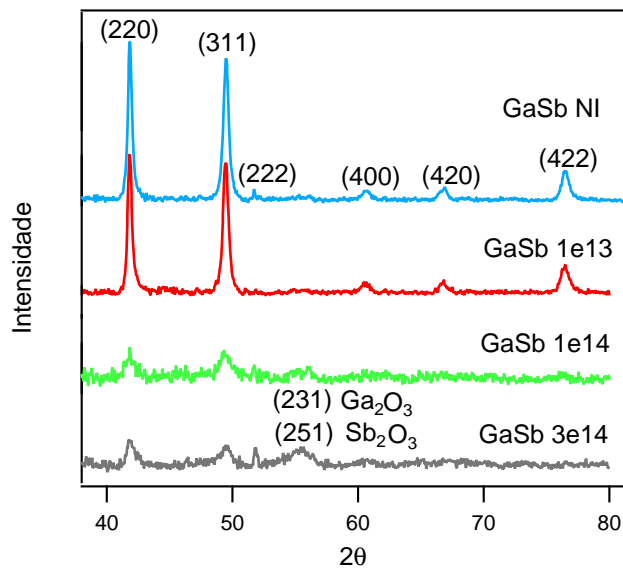


Figura 3.6: Medidas de GIXRD para amostras de GaSb fabricada a 400 °C e irradiada com diversas fluências.

Kalkan B [20] mostra que filmes de GaSb com 300 nm de espessura, depositados por sputtering à temperatura ambiente, são amorfos e os filmes depositados são quase estequiométricos. Eles realizaram deposição com uma fonte de GaSb estequiométrica em modo DC com 25 W de potência. No nosso caso, a potência no alvo foi de 50 W em modo RF que resultou em um filme amorfo, rico em Sb. Com o aumento da temperatura de deposição (no nosso caso), o excesso de Sb foi provavelmente evaporado e, a 400 °C o filme já é policristalino, com a mesma quantidade de Ga e Sb. O recozimento térmico é uma maneira eficiente de melhorar a cristalinidade do filme, promovendo a aniquilação e coalescência de defeitos em altas temperaturas. Além disso, a estrutura dos filmes de GaSb é fortemente influenciado pela espessura do filme, não apenas para filmes depositados por sputtering, como mostramos aqui, mas também para filmes produzidos pela técnica de MBE, como mostrado por Rodriguez et al [52].

As figuras 3.7 e 3.9 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras de GaSb fabricadas por sputtering com 300nm de espessura à temperatura ambiente e à 400 °C, respectivamente. Uma vez terminado o processo de sputtering, o filme de GaSb depositado à temperatura ambiente tinha 300nm de espessura e com o aumento da fluência de irradiação a amostra apresenta um aumento significativo na espessura chegando a 1,9µm após irradiação com 3×10^{14} íons/cm², o que representa um aumento entre 6 a 7 vezes a espessura inicial (ver figura 3.8). Já no caso das amostras fabricadas a 400 °C, após fabricadas elas ficaram com uma espessura de 300 nm e após a irradiação com 3×10^{14} o filme ficou com 1,3µm, representando um aumento de 4 a 5 vezes a espessura inicial (ver figura 3.10). Para uma mesma fluência, os filmes inicialmente amorfos apresentam maior taxa de expansão devido à irradiação, o que provavelmente está relacionado com a maior quantidade de defeitos inicialmente presentes nos filmes depositados à temperatura ambiente. Com o aumento da fluência, a estrutura passa por diversos estágios, de uma estrutura compacta até uma estrutura semelhante à de um emaranhado de fios, como mostrado na figuras 3.8 e 3.10.

Como foi observado por MEV, ao aumentar a espessura dos filmes aumenta também a porosidade dos mesmos, resultando na diminuição da densidade global das amostras, indicada pelo aumento na declividade do pico de RBS que pode ser observado na gráfico c da figura 3.3. Esse alargamento é devido ao aumento da dispersão em energia, o qual é conhecido como straggling. O aumento em espessura dos filmes é seguido de uma diminuição da densidade global dos mesmos, por isso, a largura dos picos de Ga e Sb vistos nos gráficos a e b da figura 3.3 não acompanha o aumento da espessura dos filmes que é observado pela análise de MEV. A informação anterior está contida na declividade da curva, a qual diminui com o aumento da fluência (figura 3.3. gráfico c).

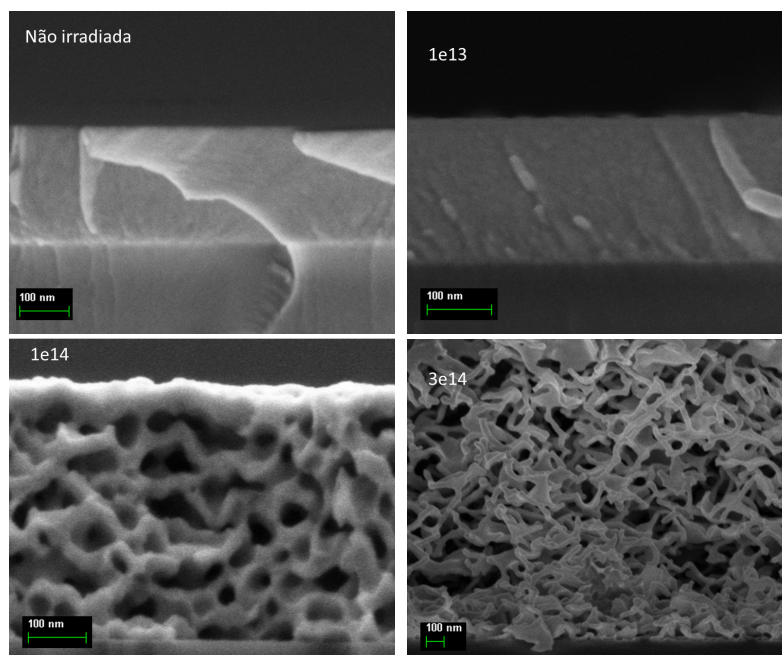


Figura 3.7: Imagens de MEV obtidas para a amostra de GaSb de 300nm à temperatura ambiente

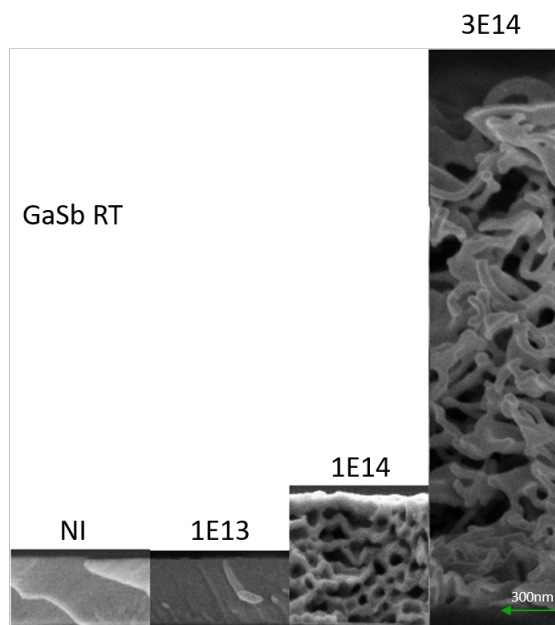


Figura 3.8: Evolução das espessuras da amostra de GaSb fabricada a temperatura ambiente em função da fluência de irradiação (imagem em escala).

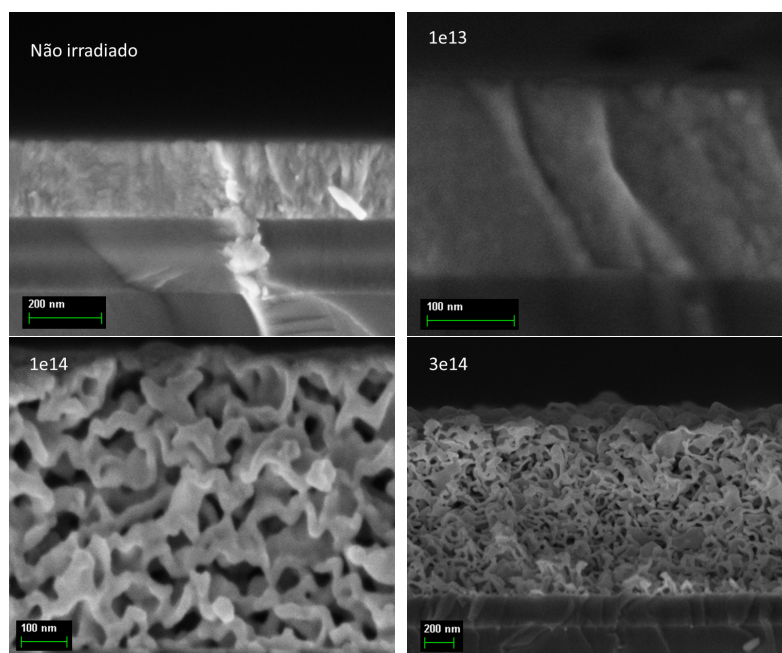


Figura 3.9: Imagens de MEV obtidas para a amostra de GaSb de 300nm a 400 °C

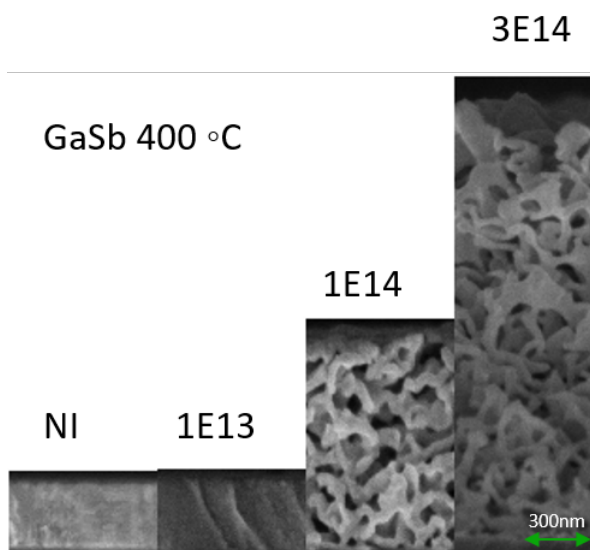


Figura 3.10: Evolução das espessuras da amostra de GaSb fabricada a 400 °C em função da fluência de irradiação (imagem em escala).

Capítulo 4

Perspectivas

Os materiais à base de antimônio são promissores na área da optoeletrônica para a fabricação de diversos dispositivos, entre eles detetores, já que apresentam uma grande área superficial devido à formação dos poros. O fenômeno da formação de poros com o aumento da fluência de irradiação ainda não é bem compreendido, precisam ser feitas novas caracterizações e a utilização de diferentes técnicas para ter um estudo mais detalhado e completo do processo. Futuramente, pretendemos fazer medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), as quais permitem identificar os compostos químicos que se encontram na superfície da amostra. Outra análise que será feita para uma melhor caracterização do material é a técnica de estrutura fina de absorção de raios X (XAFS), a qual permite obter a distância entre próximos vizinhos e o número de coordenação associados a cada uma das espécies atômicas do sistema, dando uma informação detalhada da estrutura atômica local em que está inserido o átomo em estudo. As técnicas mencionadas serão realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Um trabalho que está sendo desenvolvido é a construção de um modelo computacional que reproduza quantitativamente o comportamento do nosso material ao ser irradiado com feixes de íons. O modelo que está sendo desenvolvido vai possibilitar a determinação do volume da amostra e da área superficial da mesma, entre outros dados de difícil obtenção via os experimentos. As simulações estão sendo desenvolvidas utilizando o modelo celular de potts, no ambiente CompuCell3D, no qual podem ser modelados tanto processos biológicos quanto modelos de crescimento de espumas. Para simular o crescimento de espumas o CompuCell3D se baseia na tentativa de trocas. Um pixel da rede é escolhido aleatoriamente e trocado por um dos seus vizinhos, se a troca minimiza a energia de interação ela é aceita, se não, ela também pode ser aceita, mas dessa vez com uma probabilidade de:

$$P = e^{-\frac{\Delta E}{K_B T}} \quad (4.1)$$

A função anterior é chamada de função aceitação, sendo ΔE a diferença total de energia de interação, K_B a constante de Boltzmann e T a temperatura estatística. O tempo no programa é medido em passos Montecarlo, sendo 1 passo Montecarlo dado por N tentativas de troca e N o número total de pixels da rede.

Capítulo 5

Conclusões gerais

No atual trabalho foram apresentados os resultados obtidos até o momento para amostras de GaSb fabricadas por sputtering e irradiadas com feixes de íons. O GaSb quando irradiado com feixes de íons apresenta formação de poros, o aumento significativo da espessura e da sua área superficial. As amostras estudadas se encontram divididas em dois grupos: filmes de GaSb fabricados a temperatura ambiente e filmes de GaSb fabricados a 400 °C. Os filmes foram irradiados com íons de Au a 17 MeV de energia com fluências que variam de 1×10^{13} até 3×10^{14} íons/cm². As amostras foram caracterizadas utilizando diversas técnicas, incluindo: MEV, XRD, GIXRD e RBS. As medidas de MEV foram obtidas tanto para as amostras feitas à temperatura ambiente quanto para as fabricadas a 400 °C, irradiados com diferentes fluências. Ambos conjuntos de amostras apresentam a estrutura porosa característica desses materiais quando submetidas à irradiação com feixes de íons. O aumento relativo da espessura para as amostras fabricadas à temperatura ambiente é de 6 a 7 vezes a espessura inicial e para as fabricadas a 400 °C de 4 a 5 vezes. As medidas de XRD mostram que a estrutura da amostra de GaSb RT é amorfa enquanto que a fabricada a 400 °C é policristalina. Após a irradiação ambos conjuntos evoluem até se tornarem porosos, sendo que os filmes de GaSb inicialmente amorfos se tornam porosos para uma menor fluência comparado com os filmes de GaSb policristalinos. Os espectros de RBS mostram que, há um aumento na declividade do platô do Si com o aumento da fluência de irradiação, o que indica um aumento do stragglng. A análise do espectro mostra que após a irradiação não há perda de material. Para melhorar os resultados obtidos até o momento e alcançar um maior entendimento sobre a formação dos poros é necessário o uso de outras técnicas experimentais, como: XPS, XAFS e TEM. Também estamos desenvolvendo um modelo computacional com a ideia de conseguirmos explicar o processo de formação dos poros detalhadamente.

Referências Bibliográficas

- [1] Bennett B R, Magno R, Boos J B, Kruppa W and Ancona M G 2005 Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: a review *Solid-State Electron*, p.49 1875–95.
- [2] BRIKI, M.; ABDELOUHAB, M.; ZAOU, A.; FERHAT, M. Relativistic effects on the structural and transport properties of III-V compounds: A first-principles study. *Superlattices and Microstructures*, v.45, p. 80-90, 2009.
- [3] wikipedia, Gallium antimonide, figura cell-3D-balls
- [4] W. Koster, B. Thoma, *Z. Metallkd.* 46, 291, (1955).
- [5] DUTTA, P. S.; KUMAR, V. The physics and technology of gallium antimonide: Na emerging optoelectronic material. *J. Appl. Phys.* v.81, nº 9, may 1997.
- [6] V. Swaminathan and A. T. Macrander, *Materials aspects of GaAs and InP based structures* Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1991 , Chap. 1.
- [7] BETT, A. W.; SULIMA, O. V. GaSb photovoltaic cells for applications in TPV generators. *Semicond. Sci. Technol*, v.18, p. 1984-190, 2003.
- [8] WANG, S.; DING, D.; LIU. X.; ZHANG, X. B.; SMITH, D.J.; FURDYNA, J. K.; ZHANG. MBE growth of II-VI materials on GaSb substrates for photovoltaic. *Journal of Crystal Growth*, 2008
- [9] G. Motosugi and T. Kagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19, 2303 1980.
- [10] M. B. Z. Morosini, J. L. Herrera-Perez, M. S. S. Loral, A. A. G. Von Zuben, A. C. F. da Silveira, and N. B. Patel, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-29, 2103 1993.
- [11] O. Hildebrand, W. Kuebart, K. W. Benz, and M. H. Pilkuhn, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-17, 284 1981; see also O. Hildebrand, W. Kuebart, and M. H. Pilkuhn, *Appl. Phys. Lett.* 37, 801 1980.

- [12] K. Segawa, H. Miki, M. Otsubo, and K. Shirata, *Electron. Lett.* 12, 124 1976.
- [13] C. Hilsum and H. D. Rees, *Electron. Lett.* 6, 277 1970.
- [14] L. Esaki, *J. Cryst. Growth* 52, 227 1981.
- [15] L. M. Frass, G. R. Girard, J. E. Avery, B. A. Arau, V. S. Sundaram, A. G. Thompson, and J. M. Gee, *J. Appl. Phys.* 66, 3866 1989; see also D. J. Williams and L. M. Fraas, in *Proceedings of the 2nd NREL Conference on TPV Generation of Electricity*, Colorado Springs, CO, edited by J. P. Benner, T. J. Coutts, and D. S. Ginley AIP, New York, 1996, p. 134.
- [16] C.C. Jacobi, T. Steinbach, W. Wesch. Development of porous structures in GaSb by ion irradiation. Institute of Solid State Physics, Friedrich-Schiller-University Jena, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany.
- [17] BENNETT, B. R.; MAGNO, R.; Boos, J. B.; Kruppa, W.; Ancoma, MM. G. Antimonide-based compound semiconductors for electronic devices: A review. *Solid-State Electronics*, v.49, p. 1875-1895, 2005.
- [18] KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Porous semiconductors: Advanced material for gas sensor applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 35, n. 1, p. 137, 2010.
- [19] Lu Y G, Song S N A, Song Z T and Liu B 2011 Ga₁₄Sb₈₆ film for ultralong data retention phase-change memory *J. Appl. Phys.* 109 4
- [20] Kalkan B, Edwards T G, Raoux S and Sen S 2013 Nature of metastable amorphous-to-crystalline reversible phase transformations in GaSb *J. Chem. Phys.* 139 5
- [21] Kao K-F, Chang C-C, Chen F T, Tsai M-J and Chin T-S 2010 Antimony alloys for phase-change memory with high thermal stability *Scr. Mater.* 63 855–8
- [22] MATSUNAMI, Noriaki, et al. Energy dependence of the yields of ion-induced sputtering of monatomic solids. *Japan* 1983, vol. 1..
- [23] J. C. Bourgoin and J. W. Corbett, *Phys. Letts.* 38A, 135 (1972).
- [24] G. Fladda, P. Mazzoldi, E. Rimini, D. Sigurd, and L. Eriksson, *Rad. Effec.* 1, 243 (1969).
- [25] B. L. Crowder in *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials – Proceedings of the 3rd International Symposium on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials* (Yorktwn Heights, New York 1972).

- [26] D. S. Shen, R. Y. Kwor, Nucl. Instrum. Meth. B 74, 113 (1993).
- [27] R. Galloni, Y. S. Tsuo, D. W. Baker and F. Zignani, J. Non-Cryst. Solids, 114, 271 (1989).
- [28] R. Galloni, M. Ruth, A. Desalvo and Y. S. Tsuo, Physica B, 170, 273 (1991).
- [29] F. J. Fonseca, R. Galloni and A. Nylandsted Larsen, Philos. Mag. B, 67, 107 (1993).
- [30] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Fujii, J. Hayakawa and M. Satar, Nucl. Instrum. Meth. B 91, 413 (1994).
- [31] S. Shrivastava, A. Jain, R. D. Tarey, D. K. Avasthi, D. Kabiraj, L. Senapati and G. K. Mehta, Vacuum, 47 (3) 247 (1996).
- [32] Z. Tonghe, J. Chengzhou, X. Jindong, C. Jun and W. Fuzhong, Vacuum 45 (9) 945 (1994).
- [33] Y. Shigesato and D. C. Paine, J. Appl. Phys. 73 (8) 3805 (1993).
- [34] D. G. McCulloch, E. G. Gerstner, R. D. McKenzie, S. Praver and R. Kalish, Phys. Rev. B, 52 (2) 850 (1995).
- [35] V. Svorcik, V. Rybka, R. Endrst, V. Hnatowicz and J. Kvitek, J. Electrochem. Soc. 140 (2) 542 (1993).
- [36] J. Davenas and G. Boiyeux, Adv. Mater. 2, 251 (1990).
- [37] A. V. Kulkarni, N. Mate, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, Surf. and Coat. Technol. 54/55, 508 (1992).
- [38] P. Mazzoldi, J. of Non-Cryst. Solids, 120, 223 (1990).
- [39] J. F. Ziegler, S. Mader, J. Gyulai and P. L. F. Hemment em Ion Implantation- Science and Technology, editado por J. F. Ziegler (Academic Press, San Diego, 1988).
- [40] C.C. Jacobi, T. Steinbach, W. Wesch. Development of porous structures in GaSb by ion irradiation. Institute of Solid State Physics, Friedrich-Schiller-University Jena, Max-Wien-Platz 1, D-07743 Jena, Germany.
- [41] M. S. Dresselhaus and R. Kalish em Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials (Springer-Verlag, New York, 1992) cap.3.

- [42] R. S. Nelson em *The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids* (John Wiley and Sons, Amsterdam 1968).
- [43] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen em *Ion Implantation* (North-Holland, Amsterdam 1973) pg 17.
- [44] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet em *Backscattering Spectrometry* (Academic, New York 1978) pg 29.
- [45] R. E. Johnson em *Introduction to Atomic and Molecular Collisions* (Plenum Press, New York 1982) pg 222.
- [46] H. Ryssel and J. Ruge em *Ion Implantation* (John Willey and Sons, Chichester 1986) pg 15.
- [47] J. P. Biersack and L. G. Haggermark, *Nucl. Instrum. Meth. B* 174, 257 (1980).
- [48] J. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark em *The Stopping Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York 1985).
- [49] Mayer M 1999 *Application of Accelerators in Research and Industry*, Pts 1 and 2 ed J L Duggan and I L Morgan (Melville: American Institute of Physics) pp 541–4
- [50] CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An integrated approach*. 4. ed. Wiley, 2012.
- [51] Schroder, D. K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, New Jersey, USA: Jonh Wiley Sons Inc., 2006.
- [52] Rodriguez J B, Madiomanana K, Cerutti L, Castellano A and Tournie E 2016 X-ray diffraction study of GaSb grown by molecular beam epitaxy on silicon substrates *J. Cryst. Growth* 439 33–9