

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

CHARLES AIRTON BOLZAN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES  
DE  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING E  
IRRADIADOS POR FEIXES DE ÍONS**

Porto Alegre

2018

CHARLES AIRTON BOLZAN

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DE FILMES  
DE  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING E  
IRRADIADOS POR FEIXES DE ÍONS\*.**

Dissertação de mestrado realizada sob a orientação da professora Dr. Raquel Giulian e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2018

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

*“My powers are ordinary. Only my  
application brings me success.”*

(Isaac Newton)

## Resumo

Filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  foram depositados sobre substratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , a  $420^\circ\text{C}$ , por co-sputtering dos alvos de InSb, Al e Sb e as suas propriedades estruturais foram investigadas com o auxílio das técnicas de *Grazing incidence X-ray diffraction* (GIXRD) e *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS). Filmes com quatro concentrações relativas de Al (0 %, 9%, 15% e 18%) foram irradiados com íons de  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV de energia e fluências no intervalo  $1 \times 10^{13} - 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Para todos os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , o espectro de GIXRD mostrou a formação de um composto policristalino com estrutura *zincblende*, de forma que, quanto maior a concentração de Al nesta liga, menor o respectivo parâmetro de rede. Quando irradiados, observou-se que é mais fácil amorfizar o composto ternário ( $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ ) que os seus membros binários InSb e AlSb, sendo que neste último não foi observado nenhuma evidência de amorfização no seu padrão de difração. Além disso, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificou-se que essa liga ternária torna-se porosa, a partir de uma certa fluência, para todas as concentrações de Al (exceção de AlSb), de modo que a porosidade dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  diminui, para uma mesma fluência ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), segundo a concentração relativa de Al aumenta. Em relação às propriedades eletrônicas dos filmes, mostrou-se, através da técnica de *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), tanto nos filmes não irradiados como nos irradiados, que não havia ligação Al-Sb e que tinha maior quantidade relativa de oxigênio nas amostras irradiadas frente as não irradiadas.

**Palavras-chave:**  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , irradiação iônica, GIDRD, MEV, porosidade.

## Abstract

$\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  films were deposited on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrates, at  $420^\circ\text{C}$ , by co-sputtering of the InSb, Al and Sb targets and their structural properties were investigated by Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). Films with four relative Al concentrations (0%, 9%, 15% and 18%) were irradiated with  $\text{Au}^{+6}$  ions of 14 MeV of energy and fluences in the interval  $1 \times 10^{13}$  -  $2 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ . For all  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  films, the GIXRD diffractograms showed the formation of a polycrystalline compound with *zincblende* phase, so that the higher the Al concentration in this alloy, the lower the respective lattice parameter. When irradiated, it was found that it is easier to amorphise the ternary compound ( $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ ) than its binary InSb and AlSb, and in the latter, no evidence of amorphization was observed in its diffraction pattern. Furthermore, by scanning electron microscopy (SEM), it was found that this ternary alloy becomes porous, after irradiation with sufficient fluence, for all concentrations of Al (except AlSb), so that the porosity of the  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  films decreases, for the same fluence ( $1 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ ), as the relative Al concentration increases. In relation to the electronic properties of the films, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that there was no Al-Sb binding at the surface and that there was a greater relative amount of oxygen in the irradiated than non-irradiated samples.

**Keywords:**  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , ion irradiation, GIXRD, SEM, porosity.



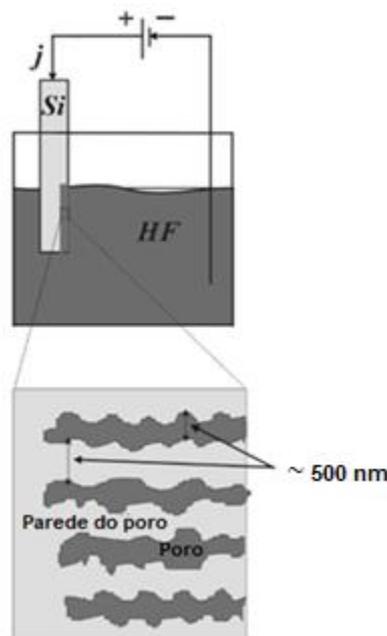
# Sumário

<b>1. Por que semicondutores porosos são interessantes</b> .....	<b>1</b>
1.1. Objetivo e justificativa .....	6
<b>2. Técnica de fabricação e modificação dos filmes</b> .....	<b>7</b>
2.1. Magnetron sputtering .....	7
2.1.1. Preparação das amostras .....	8
2.2. Irradiação iônica .....	9
2.3. Interação íon-matéria e formação de poros .....	10
2.3.1. Irradiação iônica: parte experimental .....	14
<b>3. Técnicas de análise</b> .....	<b>16</b>
3.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) .....	16
3.1.1. RBS: parte experimental .....	18
3.2. Particle-Induced X-ray Emission (PIXE) .....	20
3.2.1. PIXE: parte experimental .....	22
3.3. Análise por Reação Nuclear (NRA) .....	24
3.3.1. NRA: parte experimental .....	26
<b>4. Caracterização estrutural dos filmes de <math>In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}</math></b> .....	<b>28</b>
4.1. Introdução à difração em cristais .....	28
4.1.1. XRD: parte experimental .....	34
4.2. Difração de raios X com ângulo rasante (GIXRD) .....	35
4.2.1. GIXRD: parte experimental .....	38
4.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	40
4.3.1. MEV: parte experimental .....	42
<b>5. Caracterização eletrônica dos filmes de <math>In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}</math></b> .....	<b>43</b>
5.1. Radiação Síncrotron .....	43
5.2.1. XPS: parte experimental .....	48
<b>6. Resultados e discussões</b> .....	<b>50</b>
6.1. Parâmetros ideais para a formação do composto $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ .....	50
6.2. Caracterização estrutural dos filmes de $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ não irradiados .....	52
6.4. Caracterização estrutural dos filmes de $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ irradiados .....	58
6.5. Caracterização eletrônica dos filmes de $In_{(0.5-x)}Al_xSb_{0.5}$ .....	70
6.6. Conclusão .....	75
<b>7. Referências</b> .....	<b>77</b>

## 1. Por que semicondutores porosos são interessantes

Nas palavras de Kanatzidis: "Seria muito interessante, combinar, num mesmo material, as propriedades seletivas e catalíticas de materiais porosos com as características eletrônicas e fotônicas de semicondutores" (KANATZIDIS, 2007). Uma possível resposta à procura deste material por Kanatzidis seria os semicondutores porosos, os quais consistem de uma classe de materiais que exhibe propriedades novas inesperadas como emissão eficiente de luz (no caso de Si poroso). Embora os semicondutores porosos não sejam um novo tipo de material, foi somente na década de 1990 que estudos sobre estes materiais se intensificaram. O primeiro semiconductor a tornar-se poroso foi o Si, resultado de trabalho independente de Lehmann e Canham (CANHAM, 1990) (LEHMANN e GÖSELE, 1990). Para obter o Si poroso, ambos pesquisadores utilizaram a dissolução eletroquímica (reação eletroquímica), a qual é o resultado de uma corrente que flui através da interface sólido/líquido, por meio de um potencial positivo sobre o eletrodo de Si (figura 1).

**Figura 1** - Processo de formação de poros em Si. A amostra de Si é imersa em uma solução de HF. Um circuito fechado é feito entre a amostra de Si e um eletrodo de Pt. Aplicando uma tensão positiva sobre a amostra, uma corrente elétrica surge. Um possível resultado do fluxo de corrente é a formação de pequenos buracos no substrato, os quais são chamados poros.



Referência: (TIGINYANU, LANGA, *et al.*, 2009)

A desvantagem do Si, semicondutor de *bandgap* indireto é não apresentar uma eficiente recombinação elétron-buraco, ou seja, não ser luminescente, foi superada pelo Si poroso, o qual apresentou forte luminescência do vermelho-laranja ao azul dependendo de sua estrutura (KOROTCENKOV e CHO3, 2010). A “explosão” na investigação começou depois dessa descoberta inesperada ser publicada. Inicialmente, acreditava-se que o Si poroso permitiria a integração dos dispositivos ópticos passivos, sobre o mesmo substrato, com dispositivos emissores de luz de Si. Tal integração tornaria possível a almejada produção de circuitos optoeletrônicos integrados sobre substrato de Si, o qual já era bem estudado e apresentava um bom custo-efetivo.

Apesar de o Si poroso ter sido descoberto em 1957 por Uhlir (KOROTCENKOV e CHO3, 2010), somente em 2000, encontrou-se condições para a produção de poros em Ge (CHOI e BURIK, 2000), (LANGA, CHRISTOPHERSEN, *et al.*, 2003), (FANG, FOLL e CARSTENSEN, 2006). Em relação aos semicondutores III-V, pesquisas recentes foram realizadas (principalmente GaP, GaAs, InP) (OLL, CARSTENSEN e FREY, 2006).

Comparando com o Si poroso, a primeira impressão é que não haveria argumentos relevantes para investigar semicondutores III-V, devido ao fato de aproximadamente todos os representantes deste grupo mostrarem eficiente luminescência na forma de *bulk*, sem a necessidade de se tornarem porosos. As boas propriedades de emissão destes compostos são devidas principalmente pelo fato de eles serem majoritariamente semicondutores com *bandgap* diretos e, portanto, a recombinação elétron-lacuna é muito mais eficiente comparado ao *bulk* de Si. Apesar de todos esses contra-argumentos, logo após a descoberta do Si poroso, começou-se a investigação nos compostos III-V. Contra qualquer expectativas, poros, nos compostos III-V, começaram a ser investigados com o objetivo de descobrir novas propriedades ópticas além das já conhecidas no *bulk* desses compostos.

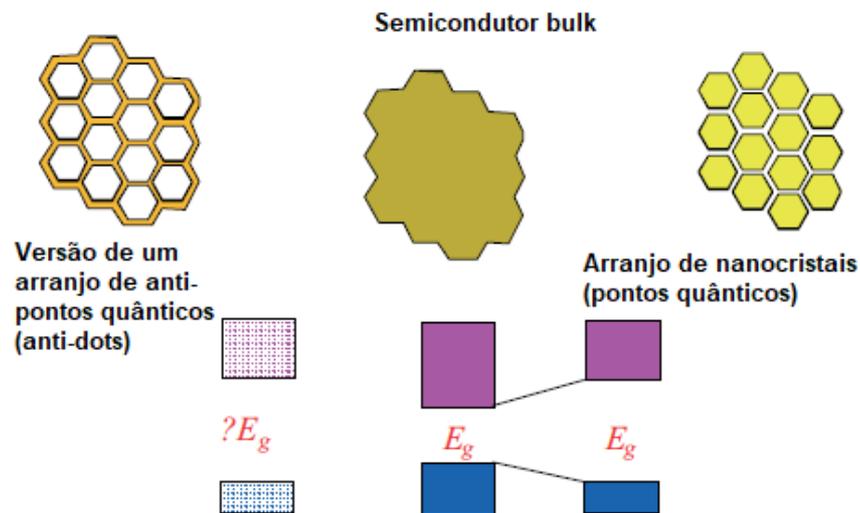
Os semicondutores III-V oferecem muito mais possibilidades nesse sentido quando comparado ao Si, devido ao fato de que a mudança do semicondutor elementar ao semicondutor composto envolve uma maior modificação cristalográfica e oferece a possibilidade de mudar sua composição química. Por exemplo, combinando AlSb, o qual apresenta *bandgap* de  $\sim 1,62$  eV (infravermelho próximo) e tem sido um potencial material para detectores de infravermelho e memórias holográficas ópticas (BRAR, SAMOSKA, *et al.*, 1993), (MCKENNA, NOLTE, *et al.*,

1995) com InSb, o qual apresenta o menor *bandgap* ( $\sim 0,17$  eV) (região do infravermelho médio), entre os compostos binários III-V, com aplicações em sistemas de imagem infravermelhas e sistemas de detecção de gases (VOLIN, GARCIA, *et al.*, 2002), (KIRBY e HANSON, 2002), um diferente semiconductor é obtido, neste caso  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , com diferente *bandgap* eletrônico (DAI, BROWN, *et al.*, 1998), o qual tem mostrado grande potencial tecnológico, principalmente nas áreas de eletrônica, fônica e optoeletrônica (FUJITA, UENO, *et al.*, 2018). Outros exemplos de compostos ternários são o  $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}$  e  $\text{Ga}_x\text{Al}_{(1-x)}\text{N}$ , os quais possibilitaram a fabricação de diodos emissores de luz azul mais eficientes, projeto que recebeu o prêmio Nobel de Física em 2014.

Conseqüentemente, as propriedades de cada uma dessas “misturas” podem ser estendidas pelo fato de torná-las porosas. Esta grande quantidade de materiais, na sua forma de *bulk* e porosa, abre um novo caminho para novas propriedades físicas até então não estudadas extensivamente.

A presença de poros em um semiconductor, geralmente, quebra a simetria de sua rede cristalina e isso terá conseqüências para todas as propriedades que envolvem parte do cristal maior do que o tamanho típico de poro (dado pelo diâmetro médio dos poros e a distância média entre os poros). Fônons e fótons podem, então, ser afetados pelo tamanho dos poros, que, segundo classificação utilizada por alguns autores, seriam os mesoporos (tamanho de 2-50 nm) e os macroporos (tamanho acima de 50 nm) (OLL, CARSTENSEN e FREY, 2006), (H.FOLL, S.LANGA, *et al.*, 2003). Para nanoporos ( $< 2$  nm), o efeito de confinamento quântico pode ser observado, assim como no caso de nanopartículas, no entanto, para os poros, sendo interpretada como a imagem inversa (*anti-dots*, em inglês) de um conjunto de nanopartículas regularmente espaçadas (HEINRICH, CURTIS, *et al.*, 1992), (SHIMIZU-IWAYAMAI, NAKAOT, *et al.*, 1994), (ROY, JAYARAM e SOOD, 1994). Por conseqüência, os materiais porosos podem apresentar um aumento no *bandgap* com a redução das paredes que separam os poros, de forma análoga ao verificado com a redução do tamanho das nanopartículas (figura 1.1).

**Figura 1.1-** Representação esquemática da relação entre nanopartículas e materiais porosos, em que  $E_g$  é o *bandgap*.

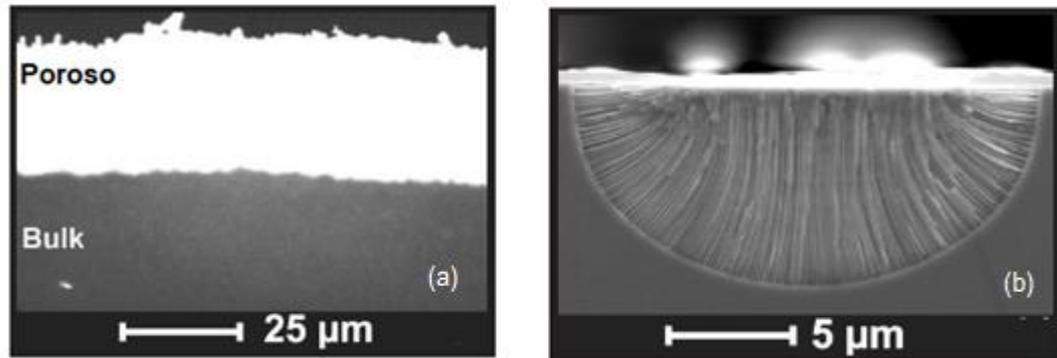


Referência: adaptado (KANATZIDIS, 2007).

Dessa forma, as propriedades dos semicondutores porosos podem ser radicalmente diferentes das respectivas propriedades do material *bulk*. Isso é verificado não somente em propriedades como *bandgap*, condutividade e emissão (absorção) de luz, mas também em simetrias internas (anisotropias) e até mesmo em química básica. Um dos fatores que contribui para tal é a grande razão superfície-volume, fator que torna os semicondutores porosos bons candidatos do ponto de vista de sensores de gás, visto que apresentam uma combinação única de estrutura cristalina e uma grande área de superfície, o qual aprimora os efeitos de absorção; e uma alta atividade em reações químicas de superfície (OLL, CARSTENSEN e FREY, 2006).

Alguns exemplos das novas propriedades que os semicondutores III-V adquirem quando ficam porosos são: a) aumento (diminuição) significativo(a) da catodoluminescência em GaP (figura 1.2-a) ou InP poroso, respectivamente; b) evidência de birrefringência em InP poroso (figura 1.2- b) em comprimentos de onda úteis para sistemas de comunicação ópticos; c) porosidade induz modificação do espectro de fônons em GaP, GaAs e InP (H.FOLL, S.LANGA, *et al.*, 2003), (OLL, CARSTENSEN e FREY, 2006). Contudo, para fazer uso dessas propriedades interessantes, a qualidade de fabricação desses matérias é de fundamental importância para que as suas características sejam efetivamente aproveitadas (KOROTCENKOV e CHO3, 2010).

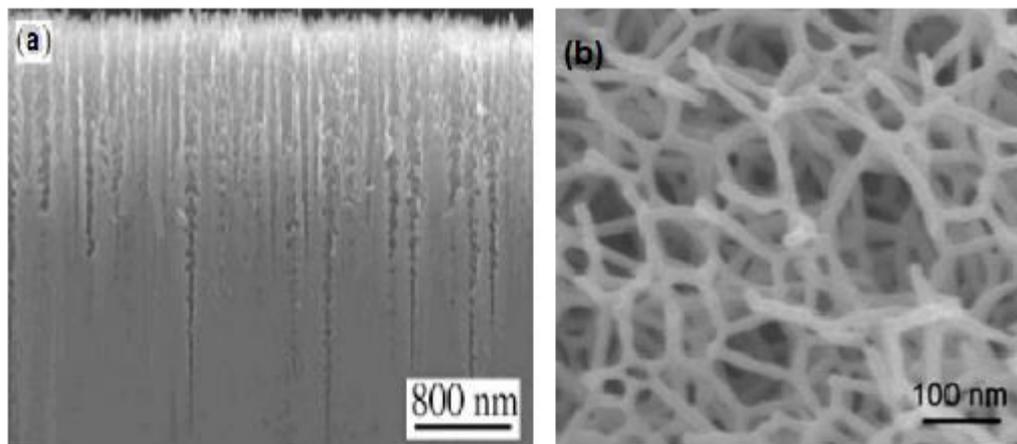
**Figura 1.2-** a) Imagem de microcatodoluminescência tirada de uma amostra de GaP. Muito mais luz vem da camada porosa que do *bulk* do material; b) Guia de onda construída com estrutura InP porosa. As linhas mostram poros orientados (baixo índice de refração) envolto por uma região com alto índice de refração.



Referência: adaptada (H.FOLL, S.LANGA, *et al.*, 2003).

O processo de formação de poros em semicondutores pode se dar de diversas maneiras, sendo a mais utilizada a reação eletroquímica, que resulta em estruturas colunares regularmente espaçadas, normalmente na forma de tubos (figura 1.3), cujas dimensões variam em tamanho de acordo com as condições utilizadas no processo de fabricação.

**Figura 1.3** – Comparação entre os poros formados por reação eletroquímica (a) e irradiação iônica (b).



Referência: (KOROTCENKOV e CHO3, 2010) e (KLUTH, GERALD e RIDGWAY, 2005).

Outra forma de fabricação de semicondutores porosos é a irradiação iônica, a qual, apesar de não ser a escolha mais economicamente viável para a produção em

nível industrial (se comparado ao uso de reações eletroquímicas), representa uma importante ferramenta no estudo desses materiais. A reprodutibilidade e versatilidade da técnica (no que diz respeito à escolha dos íons incidentes, suas energias, fluências, temperatura da amostra, entre outros parâmetros) permite o estudo detalhado dos mecanismos de formação de poros, contribuindo para a identificação e caracterização das propriedades de cada material quando implantado (irradiado) com feixes de íons.

Portanto, semicondutores porosos III-V permitem novos materiais a serem obtidos, exibindo uma extensa diversidade de propriedades ópticas e morfológicas, o que abre um grande campo para pesquisas básicas e possíveis futuras aplicações.

## 1.1. Objetivo e justificativa

O presente projeto tem por objetivo o estudo da fabricação de filmes do composto ternário  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  pela técnica de *magnetron sputtering*, a subsequente modificação dos filmes por irradiação com feixes de íons e a caracterização das propriedades desses materiais. Devido ao fato do tamanho, da forma e da distribuição dos poros possivelmente terem uma forte influência no comportamento de um semicondutor poroso, um estudo sistemático da formação e evolução dos poros pode ser usado para uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis por tal fenômeno, possibilitando, com isso, um maior controle da morfologia e, por conseguinte, das propriedades detectoras e seletoras dos antimonetos porosos.

Dessa forma, um estudo dos possíveis mecanismos de formação e evolução dos poros permitirá uma melhor manipulação dos parâmetros necessários para fabricação de materiais porosos com as características desejadas que, por sua vez, apresentam potencial tecnológico, como filtros e membranas nanométricas, sensores, detectores de vapor e gás entre outros. Sendo assim, esse projeto é não só de interesse científico, mas apresenta potencial contribuição tecnológica no que diz respeito ao desenvolvimento de novos materiais.

## 2. Técnica de fabricação e modificação dos filmes

### 2.1. *Magnetron sputtering*

A técnica chamada *magnetron sputtering* tem sido usada como um método de deposição de material desde a década de 1970. Como vantagens desta técnica, pode-se destacar sua alta taxa de deposição, filmes depositados com alta pureza e ser uma técnica de fácil aplicação em qualquer metal, liga ou composto (NEE, 2015), (SWANN, 1988).

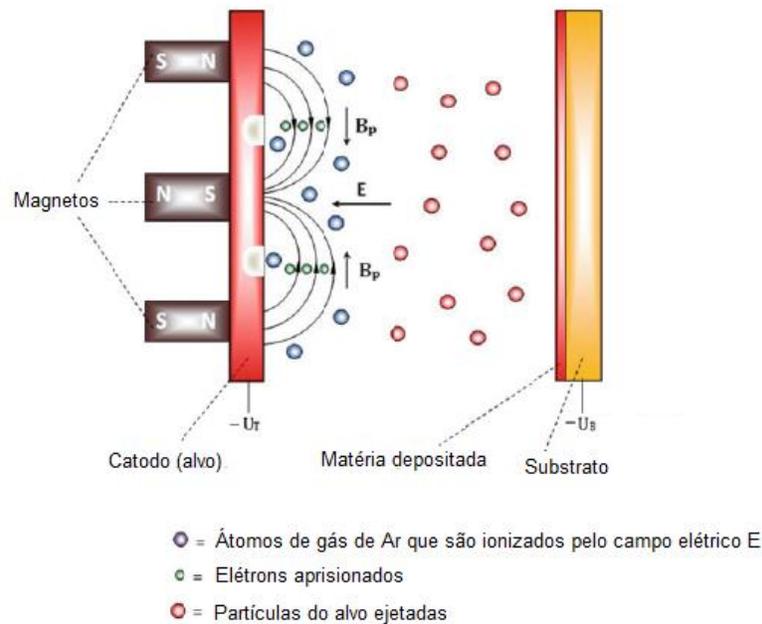
*Magnetron sputtering* é definido como a ejeção de partículas (átomos, íons) de uma superfície de um material (chamada alvo), a qual é bombardeada por íons energéticos com a ajuda de campos magnéticos. Os íons liberados do alvo, nesse processo, através de um ambiente à vácuo, depositam-se em um substrato para formar o filme fino.

Os princípios do processo de *magnetron sputtering* são apresentados na figura 2. A ideia desse processo é realçar a ionização dos átomos para colidir com o alvo, de forma que, a quantidade de material desbastado é aumentada, comparada ao *sputtering* convencional. Isso é alcançado introduzindo campos magnéticos próximos à superfície do alvo com a ajuda de magnetos (figura 2). Os diferentes passos, no processo de *magnetron sputtering*, podem ser resumidos como segue: para iniciar o processo de descarga elétrica, uma alta voltagem DC (intervalo de 1000-2000 V) é aplicada no alvo. Pode-se também aplicar uma tensão alternada (rádio frequência (RF)); após, o gás a ser utilizado, normalmente argônio, é introduzido em uma câmara de vácuo com a ajuda de um sistema de regulagem de gás. Devido à alta tensão, a ionização do gás de argônio acontece (*glow discharge*, em inglês), criando um plasma em que os íons e elétrons são separados. A partir desse momento os elétrons livres passam a ser afetados pela força de Lorentz. Por consequência, permanecem presos no campo magnético acima do alvo, onde os elétrons são capazes de ionizar uma enorme quantidade de átomos de argônio, reiniciando assim o processo.

Uma vez que a ionização do gás argônio começa, íons de argônio positivamente carregados são acelerados em direção ao alvo (carregado

negativamente), ocorrendo o desgaste (*sputtering*) do material alvo. O material desbastado é, então, transportado e depositado sobre o substrato (MAURYA, SARDARINEJAD e ALAMEH, 2014), (NEE, 2015), (KELLY e ARNELL, 2000), (CONSTANTIN, APREUTESEI, *et al.*, 2011).

**Figura 2** - Esquemático do processo de *magnetron sputtering*.



Referência: adaptado (NEE, 2015).

### 2.1.1. Preparação das amostras

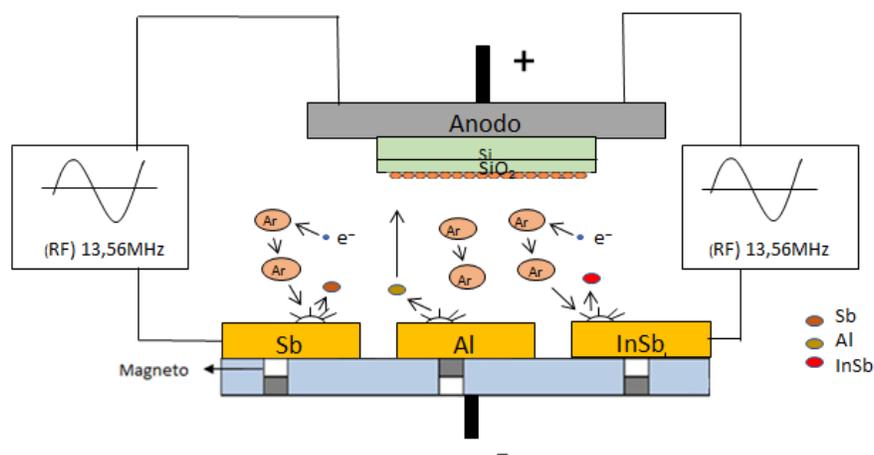
Os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  foram depositados por *magnetron sputtering* sobre substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (mantido a  $420^\circ\text{C}$ ) utilizando co-sputtering dos alvos de  $\text{InSb}$ ,  $\text{Al}$  e  $\text{Sb}$ , conforme a configuração apresentada na figura 2.1. O sistema usado foi *AJA Orion-8 Magnetron Sputtering* do Laboratório de Conformação Nanométrica (UFRGS). Filmes com diferentes estequiometrias foram preparados variando a concentração relativa de  $\text{In}$  e  $\text{Al}$ , por meio dos diferentes potenciais aplicadas em cada alvo, para obter as respectivas concentrações de  $\text{In}$ ,  $\text{Al}$  e  $\text{Sb}$  apresentadas na tabela 1.

A pressão primária em todas as deposições foi abaixo de  $4 \times 10^{-8}$  Torr e durante a deposição foi mantida em 2 mTorr, usando um fluxo constante de Ar e um controlador de pressão.

**Tabela 1** - Apresentação das potências aplicadas em cada alvo.

Concentração De Al (%)	Potência (W)(RF) aplicada ao alvo de InSb	Potência (W)(RF) aplicada ao alvo de Sb	Potência (W)(DC) aplicada ao alvo de Al
0	100	-	-
9	100	15	15
15	100	22	40
18	100	30	65

**Figura 2.1** - Representação esquemática da configuração utilizada no processo de *magnetron sputtering*.



## 2.2. Irradiação iônica

Irradiação iônica é uma técnica geralmente usada para modificar as propriedades de um sólido através da incidência de específicos íons ( $Au^{+6}$ , neste trabalho) em direção a um substrato que atravessam completamente a região de interesse e somente os efeitos da energia depositada são considerados (danos da irradiação). Dessa forma, essa técnica é diferente de implantação iônica, visto que nesta os íons são incorporados dentro do material.

Portanto, os danos de radiação referem-se à transferência de energia cinética da partícula incidente (íons de  $\text{Au}^{+6}$ ) para o sólido e o resultado do rearranjo dos átomos no sólido. Caso a energia cinética transferida para um átomo seja acima de um certo valor crítico (*threshold*) ( $E_d$ ), o átomo pode ser deslocado de sua posição inicial na estrutura atômica, o qual pode produzir um deslocamento adicional de átomos. Um evento, em que ocorre somente um dano provocado pela radiação, resulta na criação de átomos deslocados isoladamente, tais como defeitos pontuais ou *cluster* de átomos deslocados, cuja acumulação desses eventos é conhecido como danos da irradiação no material (WESCH e WENDLER, 2016). Outro efeito que pode ser causado pela irradiação iônica é a excitação eletrônica localizada que resulta em movimento atômico criando os chamados *ion tracks*, o qual será descrito mais adiante.

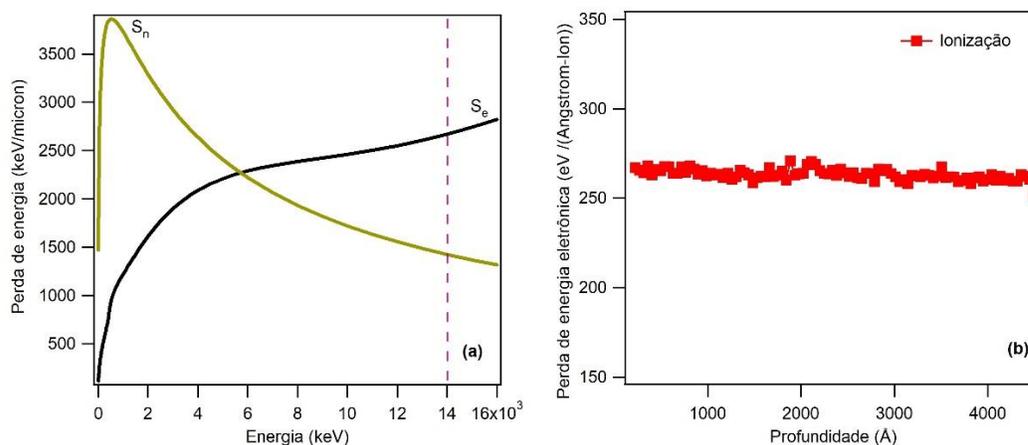
### 2.3. Interação íon-matéria e formação de poros

Quando íons com alta energia penetram em um material sólido, eles perdem energia cinética através de colisões com os núcleos (colisões elásticas) ou elétrons (colisões inelásticas) do substrato. O primeiro caso, também chamado perda de energia nuclear ( $S_n$ ), pode resultar no deslocamento dos átomos (criação de uma alta densidade de átomos deslocados) do substrato de suas posições originais, aumentando a desordem da rede e podendo transformar um material inicialmente cristalino em amorfo. O segundo caso, conhecido como perda de energia eletrônica ( $S_e$ ), resulta na excitação e ionização dos átomos da matriz e subsequente excitação da rede através do acoplamento elétron-fônon, resultando no rápido aumento da temperatura ao redor da trajetória dos íons. Quando  $S_e$  excede um valor crítico (que depende do material e da fase em que esse se encontra), a energia, resultante da vibração dos átomos, pode ser alta o suficiente para induzir a fusão localizada do material, conforme descrito pelo *thermal spike model* (TOULEMONDE, DUFOURB e PAUMIERB, 2006). A rápida ressolidificação da região líquida pode, em alguns casos, induzir regiões de maior desordem atômica localizadas ao redor da trajetória dos íons, também conhecidas como *ion tracks* (TOULEMONDE, DUFOURB e PAUMIERB, 2006). Esta é a causa da criação de

trilhas em muitos materiais, quando bombardeados por íons pesados velozes (*Swift Heavy Ion Irradiation* (SHII)), por exemplo, em que, para este caso específico, a perda por energia eletrônica dos íons é dominante (WESCH e WENDLER, 2016).

Os dois processos de perda de energia descritos acima dependem da energia e massa do íon acelerado, assim como da massa e número atômico do meio (RYSSEL e RUGE, 1986), (WESCH e WENDLER, 2016). A figura 2.2-a mostra um exemplo das contribuições eletrônicas e nucleares para o poder de freamento em função da energia dos íons de Au em  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ . A partir desta figura, e pelo fato de termos utilizado íons de Au com energia de 14 MeV, ambas as perdas de energia por colisões elásticas e inelásticas devem ser consideradas, visto que estão na mesma ordem de grandeza.

**Figura 2.2** -a) Perdas de energia nuclear ( $S_n$ ) e eletrônica ( $S_e$ ) em função da energia dos íons incidentes. Ambos os gráficos referem-se a íons de Au incidentes em substrato de  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$ ; b) Simulação com o SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), mostrando que a perda de energia eletrônica é praticamente constante no filme quando incidimos  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV sobre  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$ .



Quando um material é irradiado com íons pesados velozes (SHII), a interação íon-matéria é inteiramente dominada por colisões inelásticas, cuja energia depositada em uma camada fina ( $< 2\mu\text{m}$ ) pode ser considerada constante, com uma boa aproximação (figura 2.2-b), tendo um raio de deposição que depende do material (SCHIWIETZ, CZERSKI, *et al.*, 2004). Além disso o mecanismo de

transferência de energia nessa interação íon-matéria pode ser dividido em quatro estágios, conforme a figura 2.3. Quando o íon passa através do material, atingindo o seu equilíbrio de carga, atua como uma fonte, virtualmente instantânea, de excitação eletrônica localizada, provocando ionização dos átomos do material-alvo (tornando-os positivos) ao longo da trajetória do íon através das colisões íon-elétrons. Os tempos de excitações são na escala de  $10^{-17}$  a  $10^{-13}$  s. O resultado da ionização dos átomos do alvo causa a repulsão entre eles (chamado explosão de Coulomb), o que resulta em movimento atômico, quando o tempo de recombinação é suficientemente alto (SCHIWIETZ, CZERSKI, *et al.*, 2004), (WESCH e WENDLER, 2016). Este processo é o mais rápido entre os três apresentados, acontecendo imediatamente após a ionização, como um movimento coerente radial de todos os átomos (BULLOUGH e GILMAN, 1966). No entanto, esse modelo de Coulomb, sozinho, não foi capaz de prever o raio da trajetória do íon em isolantes e materiais amorfos (SCHIWIETZ, CZERSKI, *et al.*, 2004). Mesmo se a neutralização de carga fosse rápida, a recombinação eletrônica pode ainda ser lenta, orientando um gás de elétrons energéticos (*hot electrons*) no centro da trajetória do íon. Como forma de converter essa energia eletrônica interna (quantificada como *electron temperature*) em movimento atômico (SCHIWIETZ, CZERSKI, *et al.*, 2004), dois diferentes mecanismos são apresentados: *athermal melting* e *thermal spike*.

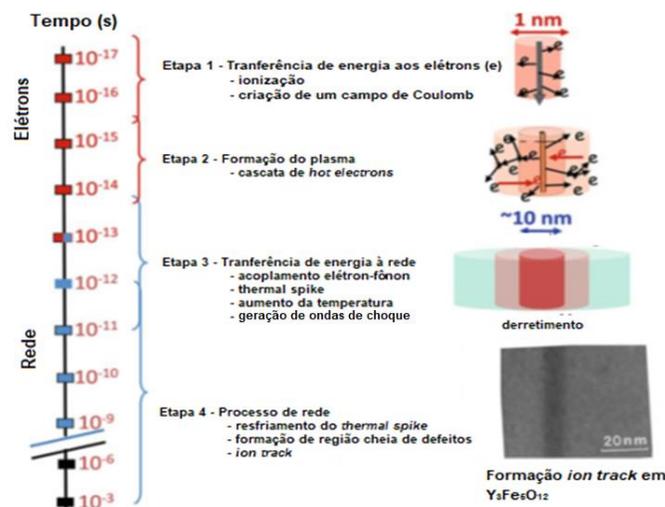
Quando a neutralidade é reestabelecida na trajetória do íon, os potenciais interatômicos entre os átomos ainda não estão em seus potenciais de equilíbrio, visto que os elétrons não estão em seus estados de mais baixa energia. Dessa forma, grandes forças atuam entre os átomos, colocando-os em movimento. A esse mecanismo é chamado *athermal melting*, cuja escala de tempo é da ordem de  $10^{-14}$  s, o qual é muito rápido para ser medido por fônons (KLAUMUNZER, 2004).

O modelo *thermal spike* é baseado no mecanismo de transferência de energia elétron-fônon. A energia, que é depositada localmente nos elétrons, é rapidamente transferida aos demais elétrons por interações elétron-elétron e após transferida à rede pelas interações elétron-fônon e fônon-fônon em uma escala de tempo de  $10^{-13}$  a  $10^{-11}$  s (ANDERSEN, SCHIWIETZ e MAHNKE, 2004), (BRINGA e

JOHNSON, 2002), (TOULEMONDE, DUFOURB e PAUMIERB, 2006). De acordo com esse modelo, quando a energia envolvida no movimento atômico ultrapassa a necessária para atingir o ponto de fusão do material, uma trilha de material derretido é formada ao redor do caminho do íon, com uma área de seção transversal que é proporcional a  $S_e$  (M.TOULEMONDE, C.DUFOUR e PAUMIER, 1992), (TOULEMONDE, DUFOUR, *et al.*, 1998). O rápido resfriamento do material derretido ( $10^{-11}$  -  $10^{-18}$  s) “congela” os átomos desordenados, produzindo uma região rica em defeitos, com diferentes densidades e estruturas em alguns casos (M.TOULEMONDE, C.DUFOUR e PAUMIER, 1992).

É importante ressaltar que a explosão coulombiana e *athermal spike* também podem produzir o *thermal spike*. Embora esses dois processos comecem com um movimento coletivo e coerente, colisões entre os átomos tendem a tornar suas energias aleatórias de forma que, em uma escala de tempo de picosegundos, um movimento semelhante ao que ocorre para o modelo de *thermal spike* pode ocorrer. Neste sentido, a explosão de Coulomb e *thermal spike* simplesmente denotam diferentes pontos de vista da formação do *ion track* (BRINGA e JOHNSON, 2002), (KLAUMUNZER, 2004).

**Figura 2.3-** Ilustração dos diferentes processos relacionados à energia de deposição aos elétrons e sua relaxação aos átomos da rede.



Referência: adaptada (WESCH e WENDLER, 2016).

Um dos efeitos da interação de íons em alguns materiais semicondutores é a produção de poros, formando os chamados semicondutores porosos, sendo primeiramente reportado por D.Kleitman e H.J Yearian, em 1957, nos compostos de GaSb e InSb quando irradiados por deutério (KLEITMAN e YEARIAN, 1957). A formação de poros, em Ge, irradiado por feixes de íons, pode ser observada tanto nos regimes  $S_n$  como  $S_e$ , mas somente após a amorfização do material (Ge cristalino mostra-se inerte a irradiações em regime  $S_e$ ) (WESCH, SCHNOHR, *et al.*, 2009). No entanto, alguns materiais, como InSb e GaSb, quando implantados com íons de Ga (energias menores que 6,5 MeV), apresentam a formação de poros para fluências significativamente menores do que o necessário para a formação de poros em Ge. Além disso, a formação de poros acontece simultaneamente à amorfização do material, não necessariamente após, como é o caso para Ge. (KLUTH, JOHANNESSEN, *et al.*, 2005), (S.M.KLUTH, LLEWELLYN e M.C.RIDGWAY, 2006), (WESCH, SCHNOHR, *et al.*, 2009), (NITTA, OHOKA, *et al.*, 2008).

No regime  $S_n$ , a formação de poros é comumente atribuída à aglomeração de vacâncias oriundas das colisões em cascata, geradas a partir de colisões elásticas que causam o deslocamento dos átomos do substrato de suas posições na rede. No entanto, esse fenômeno não pode explicar a formação de poros no regime  $S_e$ , já que os íons transferem energia aos elétrons do substrato, e colisões em cascata são praticamente inexistentes (KLUTH, SULLIVAN, *et al.*, 2014).

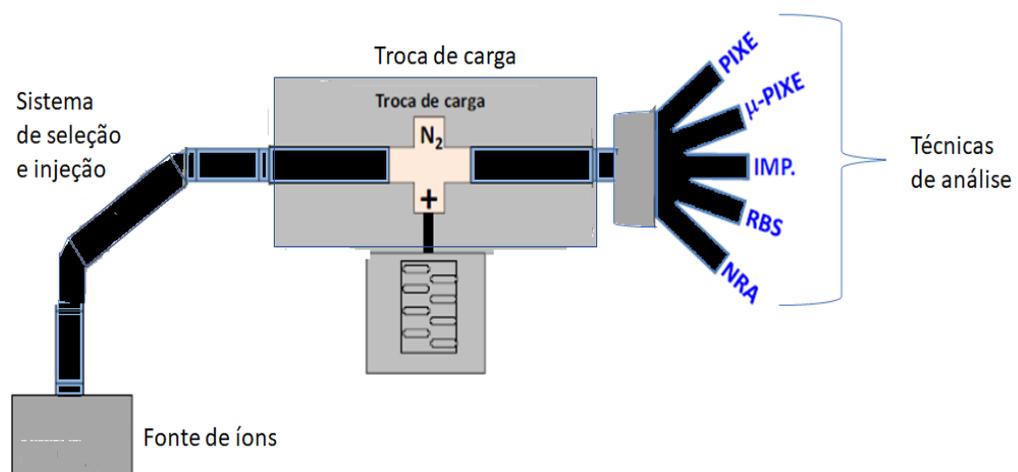
### 2.3.1. Irradiação iônica: parte experimental

Após a fabricação dos filmes  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , para quatro concentrações relativas diferentes de Al, os filmes foram irradiados com íons de  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV em temperatura ambiente e incidência normal com diferentes fluências da ordem de  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  a  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Todas as medidas foram realizadas no acelerador Tandatron (modelo TN-4130-HC), de tensão terminal 3 MV, do laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. O acelerador Tandatron proporciona várias linhas de aplicação, como *Rutherford backscattering spectrometry* (RBS), *Particle-Induced X-ray Emission* (PIXE), entre outras técnicas. A figura 2.4 é uma ilustração deste acelerador, que consiste de duas fontes de íons, que são usadas conforme a

técnica escolhida, sendo uma do tipo duoplasmatron e a outra do tipo *sputtering* (SNICS); sistema de seleção e injeção de íons; sistema de *stripper*, de nitrogênio gasoso, no qual ocorre a troca de cargas dos íons e linhas de aplicação.

Para o caso de implantação iônica, neste acelerador, o feixe de íons de Au é obtido através de uma fonte iônica, em que o alvo de Au sofre *sputtering* ao ser irradiado por átomos de Cs, dessa forma, íons de Au<sup>-1</sup> são produzidos e extraídos por um potencial da ordem de 30 kV. Após, os íons são injetados para dentro do acelerador (cujo terminal opera em aproximadamente 2.12 MV), os quais, devido as impurezas dentro da câmara, precisam ser selecionados de acordo com o íon desejado. A seleção ocorre por meio de um eletroímã que deflexiona o feixe e junto com o separador de massas obtém-se a relação carga/massa dos mesmos. Na sequência, os íons são acelerados até o terminal, onde tornam-se íons de Au<sup>+6</sup> por meio da perda de elétrons na região do *stripper* gasoso de N<sub>2</sub>, passando a serem repelidos pelo terminal positivo (acelerados) e atingindo uma energia final de 14 MeV, dada por  $E = (1 + q)V_t$ , em que  $q$  é o estado de carga ( $q = +6$ , nesse caso) e  $V_t$  é voltagem do terminal. Finalmente, o feixe é direcionado à câmara de implantação, onde varre toda a amostra (eixos x e y), em uma área implantada de 2x2 cm<sup>2</sup> com fluência aproximadamente uniforme.

**Figura 2.4** - Esquemático das principais partes do acelerador tandetron.



### 3. Técnicas de análise

A seguir apresentaremos as técnicas empregadas neste trabalho para a caracterização eletrônica e estrutural de filmes  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  para diferentes concentrações de Al quando irradiados por diferentes fluências.

Após fabricar os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  com quatro concentrações relativas diferentes de Al, a concentração relativa dos seus elementos constituintes foram determinadas com o auxílio das técnicas RBS, PIXE e *Nuclear reaction analysis* (NRA).

#### 3.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) (*Rutherford backscattering spectrometry*, em inglês) é uma técnica muito utilizada para análise quantitativa de composição, perfis de profundidade e espessura em vários ramos da Ciência dos Materiais (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011), (CHU, MAYER e NICOLET, 1978), (WANG e NASTASI, 2009), (VERMA, 2007), (W.A.GRANT, 1989).

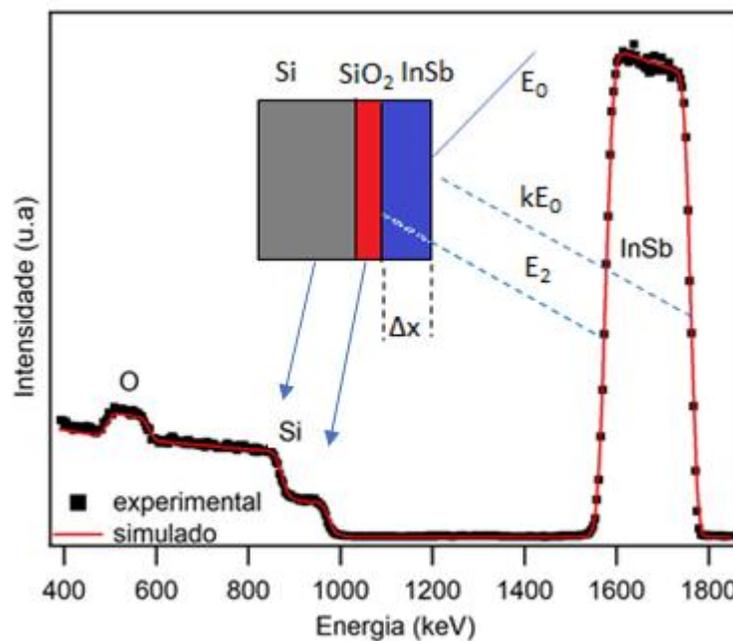
Em RBS, um feixe monoenergético de íons,  $\text{H}^+$  ou  $\text{He}^+$ , de energia na faixa de 0.5 a 2.5 MeV, é direcionado a um alvo em estudo. Os íons se movem através do alvo, perdendo energia ao longo do caminho e os que são retroespalhados (veja figura 3), por colidirem elasticamente com os átomos dentro da amostra, são detectados por um detector que conta o número de partículas retroespalhadas e detecta suas energias. A interação entre o projétil e os átomos do alvo pode ser descrita como uma colisão elástica entre duas partículas isoladas. (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011), (W.A.GRANT, 1989)

A energia do projétil após a colisão ( $E_1$ ) pode ser relacionada a sua energia antes da colisão ( $E_0$ ) através de um fator  $k$  (fator cinemático). Como consequência dos princípios da conservação de energia e momentum linear, obtemos que o fator  $k$  é dado por (Chu, Mayer, & Nicolet, 1978):

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \frac{\left( M \cos \theta + \sqrt{M_1^2 - M^2 \sin^2 \theta} \right)^2}{(M + M_1)^2}, \quad (1)$$

em que  $M$  é a massa do projétil,  $M_1$  a massa do alvo e  $\theta$  o ângulo de retroespalhamento.

**Figura 3** - Esquema do processo de retroespalhamento de um projétil de massa  $M$  com energia  $E_0$ , devido à colisão elástica com uma partícula do alvo de massa  $M_1$ , inicialmente em repouso. Além disso, é apresentado o correspondente espectro de RBS resultante da análise do sistema InSb/SiO<sub>2</sub>/Si em destaque.



Para uma combinação particular de  $M$ ,  $M_1$  e  $\theta$ , a equação (1) permite relacionar a energia da partícula incidente com a correspondente energia com que abandona o material:

$$E_1 = k_i E_0, \quad (2)$$

onde  $k_i$  representa o fator cinemático para um elemento  $i$ , apresentado anteriormente, que varia de acordo com o alvo em estudo. A energia após o retroespalhamento é determinada unicamente a partir das massas das partículas

incidentes, massa do alvo e do ângulo de espalhamento  $\theta$ . Estas expressões permitem-nos determinar a massa do núcleo espalhador, uma vez conhecida a energia das partículas retroespalhadas numa dada direção, e conseqüentemente identificá-lo. (Chu, Mayer, & Nicolet, 1978), (W.A.Grant, 1989), (CHU, MAYER e NICOLET, 1978).

A energia dos íons espalhados, dada pela equação (2), é válida para o espalhamento por átomos da superfície do alvo. No entanto, em RBS, o feixe de íons penetra no alvo e seu espalhamento depende da seção de choque de espalhamento. Quando o projétil passa através do meio espalhador, ele sofre uma perda média de energia por unidade de comprimento  $\frac{dE}{dx}$ , chamado poder de freamento (*stopping power* ou *stopping cross section*, em inglês), ficando com uma energia  $E_2$ , o qual, por isso, depende da profundidade  $\Delta x$  (figura 3). Finalmente, devido à flutuação estatística na perda de energia do projétil penetrando no alvo, partículas com uma dada energia não terão a mesma energia ao viajarem distâncias iguais, fenômeno chamado de dispersão de energia (*energy straggling*, em inglês) (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011), (W.A.GRANT, 1989).

Portanto, apresentamos os quatro conceitos básicos que formam o RBS. O fator cinemático  $k$ , o qual nos possibilita uma análise de massa. A seção de choque de espalhamento que fornece o caráter quantitativo de RBS; o poder de freamento, que proporciona uma análise de profundidade, e a dispersão de energia, a qual mostra os limites de resolução de massa e profundidade.

### 3.1.1.RBS: parte experimental

Na análise das amostras, foram utilizados íons de  $\text{He}^+$  (resultando da ionização do gás denso de He). Após a ionização, os íons passaram por um analisador magnético (seletor de massa). Por conseguinte, os íons selecionados foram acelerados pelo acelerador tipo Tandetrom (descrito na seção 2.3.1) e adquiriram energia de 2 MeV, que foram posteriormente colimados e direcionados à amostra.

Para a análise em questão uma corrente estável de 10 nA foi usada, a fim de que as partículas alfa não chegassem no detector em um tempo em que ele não

conseguisse distingui-las (conhecido como tempo morto). O feixe em questão foi posicionado em  $165^\circ$  (ângulo fixo) em relação ao feixe incidente, sendo esse colocado à aproximadamente 15 cm da amostra.

Os íons retroespalhados que chegaram no detector foram contados e um correspondente histograma de energia foi gerado. O sinal que saiu do detector passou por um pré-amplificador e após por amplificador. O amplificador utilizado foi (ORTEC 572A) com respectivo ganho grosso de 258, sendo o pulso de saída desse amplificador proporcional à energia dos íons retroespalhados.

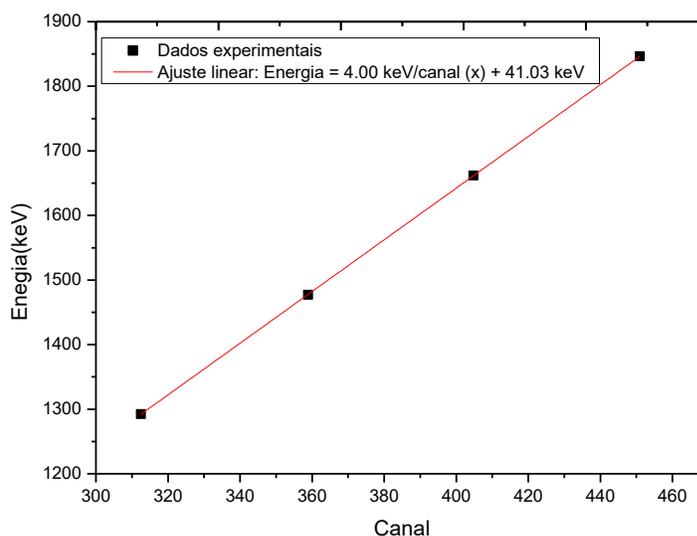
O detector utilizado é do tipo detector de superfície (AMTEC C4012025) (com resolução de 15 KeV), polarizado com 80 V. Com a polarização, o detector trabalhou no regime de depleção, caracterizado pelo fato que quando ondas eletromagnéticas interagem com essa região do detector (região de depleção) ocorre a produção de pares elétron-lacuna, os quais foram recolhidos (por causa do campo elétrico existente) e contabilizados no histograma.

O espectro de RBS é discretizado em 512 canais (0-511 canais), os quais são proporcionais a uma determinada energia do íon retroespalhado, permitindo assim determinar a composição química da amostra em função da profundidade.

Para obter a reta de calibração (energia x canal), foi utilizada uma amostra de Au. Para realizar essa calibração, obteve-se o espectro da amostra de Au para diferentes energias e com um ajuste do espectro (para cada energia) através de uma função  $\text{erfc}(x)$  conseguiu-se a correlação entre a energia e o canal. Após, mantendo-se o fator cinemático constante, construiu-se uma tabela (veja tabela 2) com o canal em que se encontrava o elemento, bem como a energia a ele associada (calculada a partir de  $k$ ). Os dados experimentais exibidos através dessa tabela foram ajustados por mínimos quadráticos obtendo, assim, uma reta ( $y=ax + b$ ) que associa o número do canal a determinada energia do íon retroespalhado (figura 3.1).

**Tabela 2-** correlação entre a energia dos íons retroespalhados e o canal.

Canal	Energia $E_0$ (keV)	$k \cdot E_0$ (keV)
312.51	1400	1292.48
358.91	1600	1477.12
404.78	1800	1661.76
450.96	2000	1846.40

**Figura 3.1** – Curva de calibração de energia utilizada nas análises de RBS, em que x é canal.

### 3.2. Particle-Induced X-ray Emission (PIXE)

PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) é uma técnica cujo princípio físico é a emissão de raios X pelos átomos quando um feixe de íons (no caso deste trabalho, prótons) interage com estes com energia determinada (na faixa de 1-5 MeV). O feixe, ao incidir na amostra, pode causar a ionização dos seus átomos constituintes, promovendo a ejeção de um elétron, que é substituído por outro elétron de uma camada mais externa do mesmo átomo. Na transição deste elétron, há a liberação de um raio X, com energia relacionada à diferença de energia entre as camadas. Portanto os raios X emitidos são característicos de cada átomo e cada transição eletrônica (JOHANSSON e JOHANSSON, 1976), (VERMA, 2007).

Neste trabalho utilizaram-se somente amostras finas. Resumidamente, temos que as amostras finas são aquelas nas quais a perda de energia dos prótons

e a atenuação dos raios X são desprezíveis (WANG e NASTASI, 2009). Um exemplo de um espectro de PIXE é apresentado na figura 3.2.

Dessa forma, converter o número de raios X, resultantes de um elemento em uma amostra, com a sua respectiva concentração nessa pode ser complexa, incluindo vários conceitos, tais como (WANG e NASTASI, 2009): (a) energia das linhas de raios X, para identificar cada pico do espectro; (b) informações sobre o poder de freamento e fatores de atenuação de raios X, assim como seção de choque do efeito fotoelétrico, que são primordiais na obtenção das contagens de raios X e contribuição secundária, respectivamente.

A partir da base de dados e procedimentos numéricos é possível modelar o espectro de PIXE e converter a área dos picos em concentrações elementares. Utilizaram-se para isso a seguinte equação (WANG e NASTASI, 2009):

$$Y(Z) = \frac{N_{av}}{A_z} \omega_{KZ} b_{KZ} t_{KZ} \varepsilon_z^t \left( \frac{\Omega}{4\pi} \right) N_p C_z \int_{E_0}^{E_f} \frac{\sigma_z(E) T_z(E)}{S_M(E)} dE, \quad (3)$$

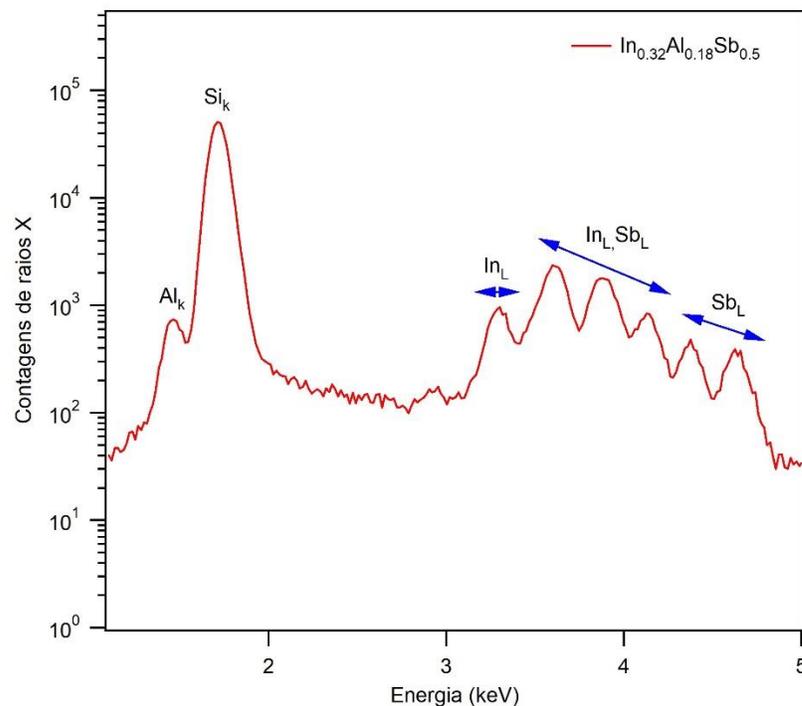
onde  $N_{av}$  é o número de Avogadro;  $\omega_{KZ}$ , a fluorescência dos elementos;  $b_{KZ}$ , a fração de intensidade de raios X;  $t_{KZ}$ , a transmissão entre qualquer absorvedor interposto entre a amostra e o detector;  $\varepsilon_z^t$ , a eficiência intrínseca do detector;  $N_p$ , o número de prótons que atingiu a amostra;  $C_z$ , a concentração de um elemento;  $E_0$  e  $E_f$  são as energias de entrada e saída dos prótons;  $\sigma_z(E)$  é a seção de choque de ionização da camada K para prótons com energia E correspondendo a uma profundidade x no interior da amostra;  $T_z(E)$ , o fator de transmissão de raios X na matriz;  $S_M(E)$ , o poder de freamento da matriz;  $\frac{\Omega}{4\pi}$ , a fração de ângulo sólido do detector.

A equação (3) pode ser resumida, definindo  $Y(Z)$  como o número de raios X por unidade de ângulo sólido, carga de prótons e concentração, em que obtém-se a concentração  $C_z$  de um elemento pela seguinte equação (WANG e NASTASI, 2009):

$$Y(Z) = H\varepsilon^i z t_z C_z Y_I(Z), \quad (4)$$

em que a constante  $H$  reúne os fatores experimentais e geométricos específicos de cada sistema PIXE. No entanto,  $H$  nem sempre é constante e pode variar com a energia, sendo determinada com padrões de filmes finos de concentrações previamente conhecidas (WANG e NASTASI, 2009).

**Figura 3.2.** - Espectro de PIXE do composto  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$ , caracterizando cada pico com a presença de um respectivo átomo. Neste caso In, Al, Sb e Si foram identificados.



### 3.2.1. PIXE: parte experimental

As amostras foram bombardeadas por um feixe de prótons de 2 MeV de energia em uma câmara de reações que opera em um vácuo de  $10^{-6}$  mbar. Como resultado da interação do feixe com as amostras estudadas, raios X característicos emitidos destas amostras foram detectados em detector de Si(Li) (Sirius 80 e2V da *Scientific Instruments*), o qual está posicionado a  $45^\circ$  com relação a direção de incidência do feixe de prótons. Este detector é usado para elementos com  $11 \leq Z \leq$

40. Para este detector foi usado um filtro de mylar de 364.9  $\mu\text{m}$ , com um orifício central de 1  $\text{mm}^2$ , de forma a reduzir as contagens de raios X provenientes de elementos da região de menor energia do espectro de PIXE (WANG e NASTASI, 2009). A aquisição dos dados de raios X foi feita por um sistema de quatro multicanais (Multiport II) e pelo programa *Gamma Acquisition & Analysis* (Genie 2000), ambos da Canberra Industries.

Posteriormente, para analisar os resultados provenientes das análises de PIXE no programa GUPIXWIN, foram realizados dois tipos de calibração: a) calibração de energia x canal e b) calibração FWHM x energia. Ambas foram feitas com a medida de um alvo padrão (fígado de boi), pois este apresenta picos bem definidos e não sobrepostos, o qual facilita a calibração (figura 3.3).

A calibração energia x canal permite a identificação dos elementos presentes na amostra. Consiste basicamente na relação linear entre a posição do pico (em canais) e a sua respectiva energia (em keV), uma vez que a amplitude (em volts) de um pulso gerado pela radiação incidente no detector de raios X é proporcional à energia da radiação incidente. Para esta calibração encontramos:

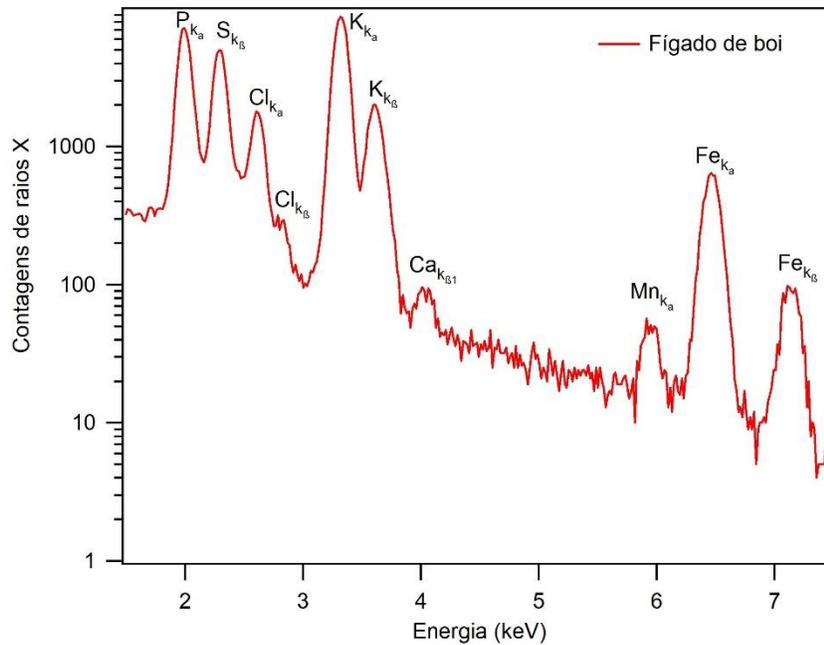
$$canal = (60.39 \pm 0.66) * x - (1.33 \pm 3.02). \quad (5)$$

Já a calibração FWHM x energia foi realizada por um ajuste não-linear através da seguinte equação:

$$y = \sqrt{A4 + A5 * x}, \quad (6)$$

em que  $A4 = 3.78 \pm 0.47$  e  $A5 = 2.05 \pm 0.12$  e  $x$  é a energia em ambas equações.

**Figura 3.3** - Espectro de PIXE do padrão utilizado neste trabalho.



### 3.3. Análise por Reação Nuclear (NRA)

Análise por reação nuclear (NRA) é uma técnica para análise de camadas superficiais usando um feixe de íons com energias na faixa de 1 a 10 MeV. Quando um íon “a” colide com um átomo “A”, isso pode causar uma reação nuclear. Um núcleo excitado intermediário é então formado, o qual decai para um estado fundamental “B” por emissão de uma partícula “b”. Esta partícula “b” pode ser um fóton  $\gamma$ , ou um íon ( $H^+$ ,  $He^{2+}$ ), que tem uma energia característica da reação. Essa reação é descrita da forma  $A(a,b)B$ . Devido ao fato de que, para um número constante de projéteis incidentes, o número de produtos emitidos “b” depender do número de átomos alvo “A”, é possível derivar o número de átomos “A”, medindo o número de átomos “b” (FRITZSCHE, HUOT e FRUCHART, 2016), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

O poder de freamento dos íons na matéria (definido na seção 3.1) é um dos conceitos fundamentais da técnica de NRA. É a partir desse conhecimento que sabemos a profundidade que o feixe alcançou quando penetrou na matéria. Essa grandeza física depende da natureza, da energia da partícula incidente e do material

alvo. Através da relação da perda de energia, é possível determinar a profundidade em que ocorreu a reação pela equação (7):

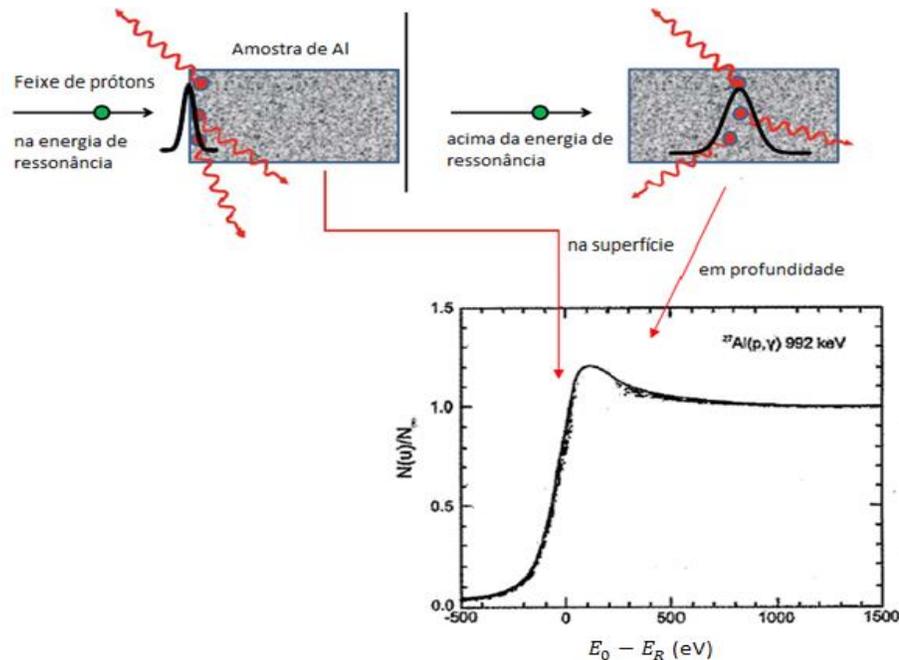
$$x = \int_{E_R}^{E_0} \frac{dE}{S(E)}, \quad (7)$$

onde  $E_0$  é a energia do feixe incidente e  $E_R$  é a energia em que ocorre a reação nuclear (energia de ressonância). Para filmes finos pode-se assumir  $\frac{dE}{dx}$  ser constante, simplificando a equação (7) para:

$$x = \frac{E_0 - E_R}{S(E)}. \quad (7.1)$$

Portanto, através da equação (7.1) pode-se concluir que a técnica de NRA informa a concentração do elemento em estudo em função da sua profundidade no filme. O princípio desse processo está esquematizado na figura 3.4. Se um feixe de prótons com energia de ressonância (de 992 keV) incide em uma amostra de Al, por exemplo, a reação pode ocorrer na superfície desta. Depois de alguns nanômetros dentro da amostra (dependendo do poder de freamento), o feixe perde mais energia do que a janela de ressonância (intervalo de energia em que ocorre a reação nuclear) e, por isso, raios  $\gamma$  não são gerados. Se a energia do feixe é, por conseguinte, aumentada acima da energia de ressonância, a reação pode não ocorrer na superfície, mas depois de uma certa profundidade de penetração, quando os íons perdem energia suficiente entrando na janela de ressonância. Dessa forma, aumentando a energia do feixe, a ressonância é, visualmente falando, deslocada através da amostra, escaneando as suas diferentes camadas em distintas profundidades (FRITZSCHE, HUOT e FRUCHART, 2016), (WANG e NASTASI, 2009).

**Figura 3.4** - Esquema do deslocamento do fenômeno da ressonância através da amostra de Al, conforme se aumenta a energia do feixe incidente de prótons. A reação nuclear que ocorre é  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em 992 keV.



Referência: adaptado (FRITZSCHE, HUOT e FRUCHART, 2016) e (WANG e NASTASI, 2009).

### 3.3.1. NRA: parte experimental

Para a análise de NRA, utilizamos também o acelerador Tandetron (veja seção 2.3.1). A reação utilizada para obter os perfis de concentração de Al nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  foi  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  em 992,32 keV. Primeiramente, uma amostra padrão composta de Al foi bombardeada com íons de prótons de energia de 988 keV a 1004 keV (e corrente média de 150 nA.), com passo em energia de 1 keV, para calibrar o sistema de medida para a reação nuclear de Al. As amostras contendo 18% de Al não irradiadas e irradiadas (com fluência de  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), em seguida, foram bombardeadas prótons de energia de 988 keV a 1020 keV (e corrente média de 230 nA.), com passo em energia de 0,5 keV. Os raios  $\gamma$  oriundos do processo de NRA foram coletados pelo detector ORTEC ScintiPack (Modelo 296). Esse detector é do tipo cintilador, ou seja, transforma a energia cinética da radiação incidente (raios gama neste trabalho) em luz detectável, o qual é

proporcional à energia depositada. O resultado desta detecção é um histograma da área dos picos (que representa a concentração de Al) em relação à energia do feixe incidente, o qual a partir da equação (7.1) pode ser convertida em profundidade.

## 4. Caracterização estrutural dos filmes de $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$

Com o objetivo de caracterizar os filmes estruturalmente, utilizou-se as técnicas de difração de raios X (XRD), difração de raios X em ângulo rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas técnicas estão disponíveis no Laboratório de Conformação Nanométrica (para XRD e GIXRD) e Centro de Microscopia e Microanálise (para MEV) da UFRGS.

### 4.1. Introdução à difração em cristais

As distâncias interatômicas em cristais estão no intervalo de 0.15-0.4 nm, o qual corresponde ao comprimento de onda de raios X no espectro eletromagnético, com fótons de energia entre 3 e 8 KeV. (BIRKHOLZ, 2006)

A maneira mais fácil de acessar a informação em difração é via a conhecida equação de Bragg. Essa equação descreve a difração de raios X em termos de reflexões de raios X pelo conjunto de planos de rede. Esses planos são caracterizados por três índices de Miller  $hkl$ , cujo espaçamento entre eles é  $d_{hkl}$ . A análise de Bragg trata os raios X como uma luz visível sendo refletida por um espelho, no caso dos raios X sendo no conjunto dos planos de rede onde ocorre a reflexão especular. No entanto, ao contrário da luz visível, os raios X penetram mais profundamente dentro do material, onde adicionais reflexões ocorrem em milhares de planos paralelos consecutivos. Como os raios X são refletidos na mesma direção, sobreposição de raios espalhados podem ocorrer em um fenômeno físico chamado interferência, que pode ser construtiva ou destrutiva. Um exemplo disso está mostrado na figura 4, em que uma onda viaja PN antes e NQ depois da reflexão ocorrer. Interferências construtivas somente ocorrem se  $\Delta = PN + NQ$  é um múltiplo do comprimento de onda  $\lambda$ :

$$\Delta = n \lambda , \quad (8)$$

tal que  $n$  é um número inteiro.

Por outro lado, só há interferência destrutiva se  $n = \pm 1/2, 3/2, \dots$ . Dessa forma, da figura 4, por geometria, tem-se que :

$$\Delta = 2 d \sin \theta, \quad (9)$$

onde  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração, ou seja, o ângulo entre o feixe de raios X entrando e saindo do material em estudo.

Portanto, das equações (8) e (9), temos:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta, \quad (10)$$

que é a lei de Bragg.

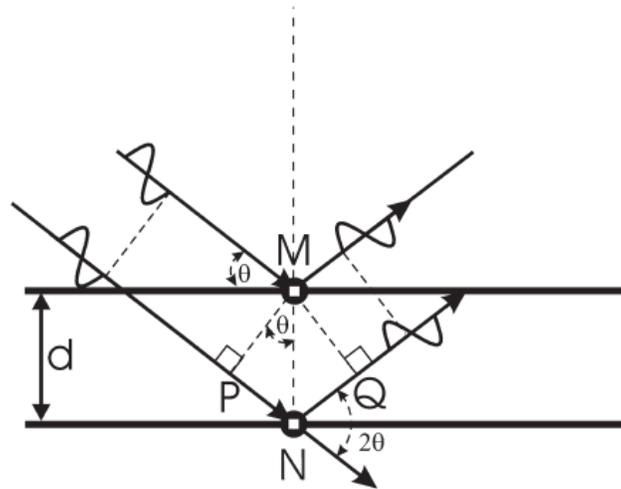
Esta simplificada derivação da equação de Bragg, embora conceda a solução correta, apresenta alguns conceitos equivocados. Em realidade, os raios X não são refletidos por planos, mas são espalhados por elétrons ligados aos átomos. Planos cristalinos não são como espelhos ópticos, mas contêm átomos discretos, separados por regiões como uma quantidade de elétrons muito menor (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2011), (BIRKHOLZ, 2006), (DINNEBIER e BILLINGE, 2008), (YOSHIO WASEDA, 2011).

Da equação (10) concluímos que, para ocorrer difração para um dado feixe de raios X com um dado comprimento de onda  $\lambda$ , a equação de Bragg deve ser verificada e valer a seguinte relação:

$$n \frac{\lambda}{2d} \leq 1 \rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2}. \quad (10.1)$$

Portanto, temos que para uma dada distância interplanar, a relação (10.1) nos fornece o máximo comprimento de onda útil e limita as famílias de planos que podem ser caracterizados usando um feixe com um dado comprimento de onda. Além disso, se a relação  $\frac{\lambda}{2d}$  for muito pequena, o correspondente ângulo de difração também o será e, com isso, sua observação experimentalmente será extremamente difícil. Combinado as duas condições anteriores, temos que o comprimento de onda do feixe utilizado na caracterização de um material deve ser da mesma ordem que os valores das distâncias interplanares (GUINEBRETIERE, 2007).

**Figura 4** – Ilustração da geometria utilizada na derivação simplificada da equação de Bragg.



Referência: (DINNEBIER e BILLINGE, 2008).

O ângulo de difração  $2\theta$  de qualquer conjunto de planos  $(h\ k\ l)$  pode ser computado, para o caso de uma estrutura cristalina cúbica, através da equação (11), a qual nos proporciona a relação entre a distância entre os planos adjacentes de Miller e o respectivo parâmetro de rede:

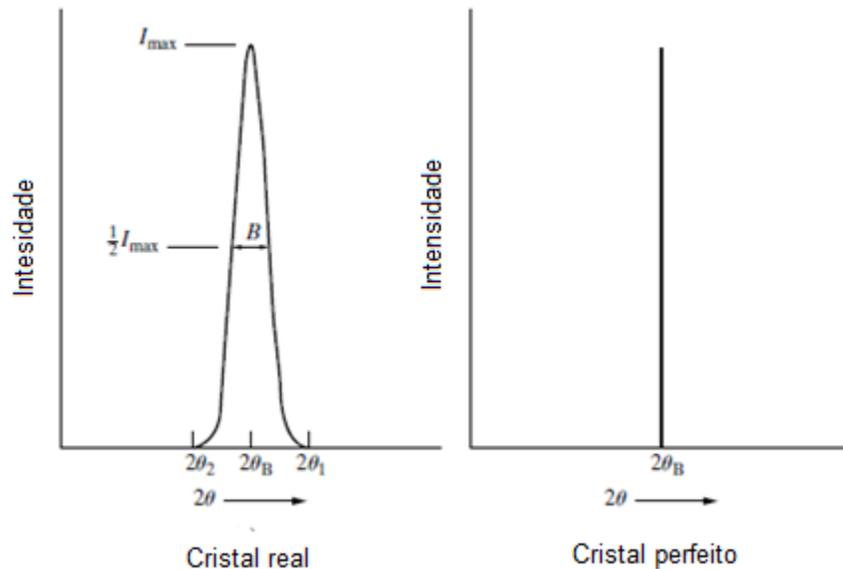
$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2(h^2+k^2+l^2)}{4a^2}. \quad (11)$$

A equação (11) sugere que o ângulo de difração, correspondendo a direções de difração, pode ser determinado pela forma e tamanho de uma célula unitária, o qual é muito importante na análise estrutural de substâncias. Da mesma forma, é possível determinar uma estrutura cristalina não conhecida medindo ângulos de difração (YOSHIO WASEDA, 2011).

Devido ao fato dos cristais reais não serem infinitos e perfeitos, a posição dos picos de difração descritos pela lei de Bragg não são linhas, mas apresentam-se com uma largura a meia altura (FWHM) (figura 4.1). Essa largura é dependente de fatores instrumentais (PRABHU, RAO, *et al.*, 2014) e fatores físicos. Estes podem

ser divididos em tamanho de cristalito e *strain* (*macrostrain* e *microstrain*) (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014), (YOSHIO WASEDA, 2011).

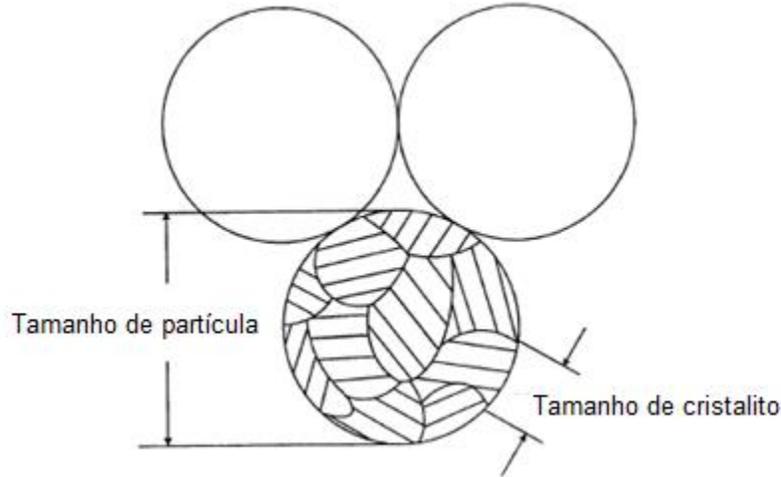
**Figura 4.1-** Efeito do tamanho dos cristalitos e *strain* nas curvas de difração (esquemático).



Referência: (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014).

O termo “tamanho de partícula” ou “tamanho de grão” é usado quando o tamanho de cristais individuais é menor que 100 nm, porque uma partícula de uma amostra cristalina real é formada por várias unidades menores chamadas “cristalitos”, os quais podem ser considerados como um único cristal (*single Crystal*, em inglês), conforme ilustrado na figura 4.2. Entretanto, é importante distinguir, primeiramente, a diferença entre tamanho de cristalito e tamanho de grão, que são quantidades físicas essencialmente diferentes, embora possam ter o mesmo tamanho em algumas situações. Quando definimos tamanho de um cristal em análise de difração de raios X, estamos referindo ao tamanho de cristalitos que tem influência para a largura do pico de difração (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014).

**Figura 4.2** -Diagrama do tamanho de grão e cristalito.



Referência: adaptado (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014).

Como forma de medir quantitativamente, o tamanho de cristalito, a partir da análise de difração de raios X, temos de considerar que a interferência destrutiva é apenas uma consequência da periodicidade do arranjo dos átomos assim como a interferência construtiva. Se a diferença de caminho entre os fótons de raios X espalhados pelos primeiros dois planos de átomos diferem um pouco de um número inteiro de comprimento de onda, então o plano de átomos espalhando, exatamente fora de fase, com os fótons do primeiro plano estarão mais profundos na amostra. Se o cristal é pequeno de modo que este plano de átomos não exista, logo o completo cancelamento de todos os raios x espalhados não acontecerá. Seguindo esse raciocínio, deve haver uma relação entre a quantidade de raios x fora de fase e o tamanho do cristalito. Essa relação matemática é apresentada a seguir:

$$t = \frac{c\lambda}{\beta \cos\theta_B}, \quad (12)$$

a qual é conhecida como fórmula de Scherrer, utilizada para estimar o tamanho de cristais muito pequenos ( $t$ ), em que  $c$  é uma constante (conhecida também como fator de forma), que depende da forma do cristalito e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014), (J.I.LANGFORD e A.J.C.WILSON, 1978).

A maioria dos cristais contém imperfeições produzindo distorções locais na rede, resultando em um não-homogêneo campo de *strain*. Um tratamento da largura produzida devido ao *strain* em um pico de difração vai além do escopo deste trabalho, portanto, leitores interessados podem ler as seguintes referências (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014), (GUINEBRETIERE, 2007) e (YOSHIO WASEDA, 2011). A seguir é proposta uma abordagem heurística simplificada.

O efeito do *strain* macroscópico homogêneo (ou *macrostrain*) é expresso por  $\epsilon = \frac{\Delta d}{d}$ , em que  $d$  é a distância interplanar. Diferenciando a equação de Bragg (equação (10)), assumindo o comprimento de onda constante e  $n=1$ , segue:

$$0 = 2\Delta d \sin\theta + 2d\Delta\theta \cos\theta. \quad (13)$$

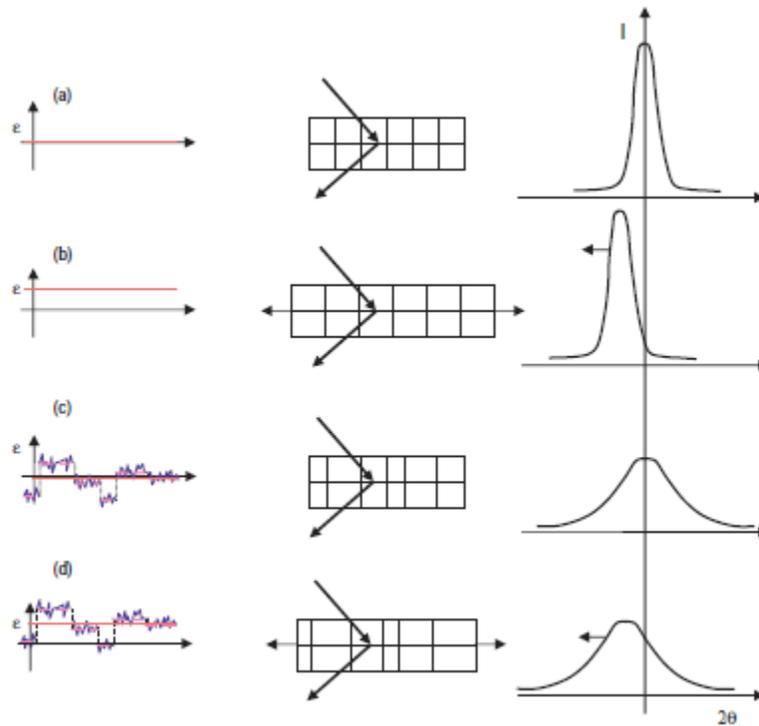
Introduzindo o *strain* e reagrupando os termos:

$$\Delta 2\theta = -\frac{\tan\theta \Delta d}{d} = -2 \epsilon \tan\theta. \quad (14)$$

O efeito do *macrostrain* (valor médio da distribuição do *strain* na amostras) é apresentado na figura 4.3-d, o qual produz um deslocamento da posição dos picos de difração.

Caso o *strain* sobre a amostra não seja homogêneo, diferentes partes do material difratam em pequenas diferenças de ângulos, conseqüentemente produzindo um perfil de pico de difração mais alargado (figura 4.3-c) (YOSHIO WASEDA, 2011). Perfil de largura e forma dependerão, evidentemente, da distribuição de *strain* (A.J.C.WILSON, 1962).

**Figura 4.3** – Ilustração da influência do strain em um pico de difração. a) sem *strain*. b) *macrostrain*. c) *microstrain*. d) combinação de *macrostrain* e *microstrain*.



Referência: (YOSHIO WASEDA, 2011).

A partir da figura 4.3, temos que a largura do pico de difração pode ser observado, mesmo que o *macrostrain* seja zero, como em uma amostra de pó. Ao contrário, o efeito simultâneo do *macrostrain* e *microstrain* resultam em um deslocamento e alargamento do perfil de difração (veja figura 5.3-d).

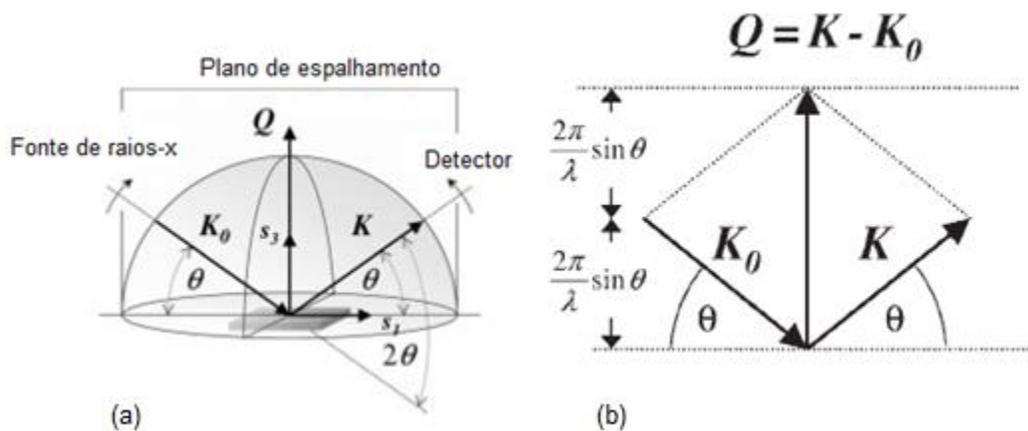
#### 4.1.1.XRD: parte experimental

A configuração instrumental utilizada na medição das reflexões de Bragg em difração de raios X (XRD) nos filmes finos fabricados neste trabalho foi a chamada bragg-brentano ou escaneamento  $\theta/2\theta$ .

O princípio de funcionamento do escaneamento  $\theta/2\theta$  é ilustrado na figura 4.4-a no hemisfério de referência da amostra. A amostra é posicionada no centro do instrumento e o canhão de feixe de raios X é direcionado na superfície da amostra em um ângulo  $\theta$  (a posição do canhão está representado por um vetor de

onda  $K_0$ ). Neste mesmo ângulo o detector monitora a radiação espalhada (representado por um vetor de onda  $K$ ). Durante a varredura, o ângulo de entrada e saída do feixe é continuamente variado, mas os dois ângulos permanecem iguais durante toda a varredura  $\theta_{in} = \theta_{out}$ . Neste procedimento o vetor de espalhamento  $Q$  definido na figura 4.4-b é sempre paralelo ao vetor normal ao substrato  $s_3$  (figura 4.4-a). Devido à restrição geométrica, somente os planos hkl paralelos ao plano da superfície do substrato contribuem para a reflexão de Bragg. (YOSHIO WASEDA, 2011), (B.D.CULLITY e S.R.STOCK, 2014) (BIRKHOLZ, 2006), (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2011). O resultado da medida através desta configuração é a intensidade espalhada (captada pelo detector) e o seu resultado é tipicamente apresentado como uma função de  $I(2\theta)$ .

**Figura 4.4** - a) Ilustração da configuração bragg-brentano. b) Definição do vetor de espalhamento  $Q$ .



Referência: adaptado (BIRKHOLZ, 2006).

## 4.2. Difração de raios X com ângulo rasante (GIXRD)

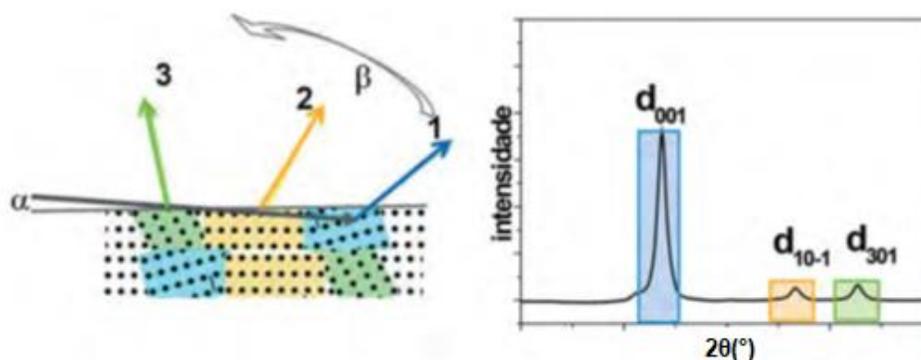
Difração de raios X com ângulo rasante (em inglês, *Grazing incidence XRD*) refere-se a uma medida de difração de raios X, mas com um ângulo de incidência pequeno ( $\alpha < 1^\circ$ , geralmente). Nesta configuração, as amostras apresentam picos de difração resultantes de planos de difração não paralelos à superfície da amostra

(veja figura 4.5). Esta geometria de medida é útil, visto que aumenta o volume irradiado, especialmente no caso de filmes finos. Além disso, há o benefício adicional de extinguir os picos de difração provenientes do substrato, em nosso caso do Si (SEGMÜLLER, 1987), (WIDJONARKO, 2016) (S-L.CHANG, 2001), (BRACCO e HOLST, 2013).

Essa vantagem adicional pode ser explicada por pura geometria. Considerando uma amostra que é mais espessa que o comprimento de absorção do raio X ( $\sim 10\mu m$ ) e o raio de incidência está em um ângulo grande (figura 4.6-a). Neste caso, uma grande parte dos raios X incidentes é absorvido pelo substrato em vez do filme, resultando em uma perda de sinal. Reduzindo o ângulo de incidência, permite que os raios X sejam absorvidos mais pelo filme que pelo substrato, aumentando o sinal (figura 4.6-b) (BIRKHOLZ, 2006), (BRACCO e HOLST, 2013).

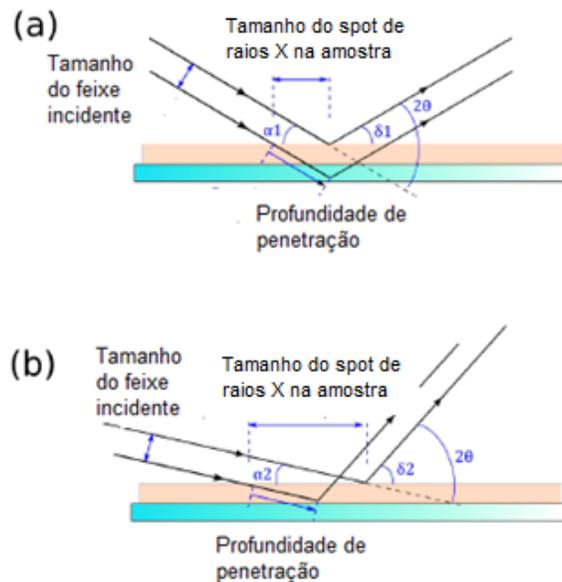
Da figura 4.6-a, pode-se perceber que a geometria é a mesma daquela utilizada em XRD convencional, ou seja, o ângulo de incidência e de difração são iguais. Para que isso seja verdade, para condição de Bragg na GIXRD, a referência para o ângulo de difração não é mais a superfície da amostra (como é para o XRD convencional), mas o próprio conjunto de planos que dá origem ao pico (HINRICHS, 2014).

**Figura 4.5** – Incidência em ângulo rasante ( $\alpha$ ) e detecção de picos de difração quando o detector está nas posições 1,2 e 3. O detector é movimentado em  $\beta = 2\theta - \alpha$ .



Referência: (HINRICHS, 2014).

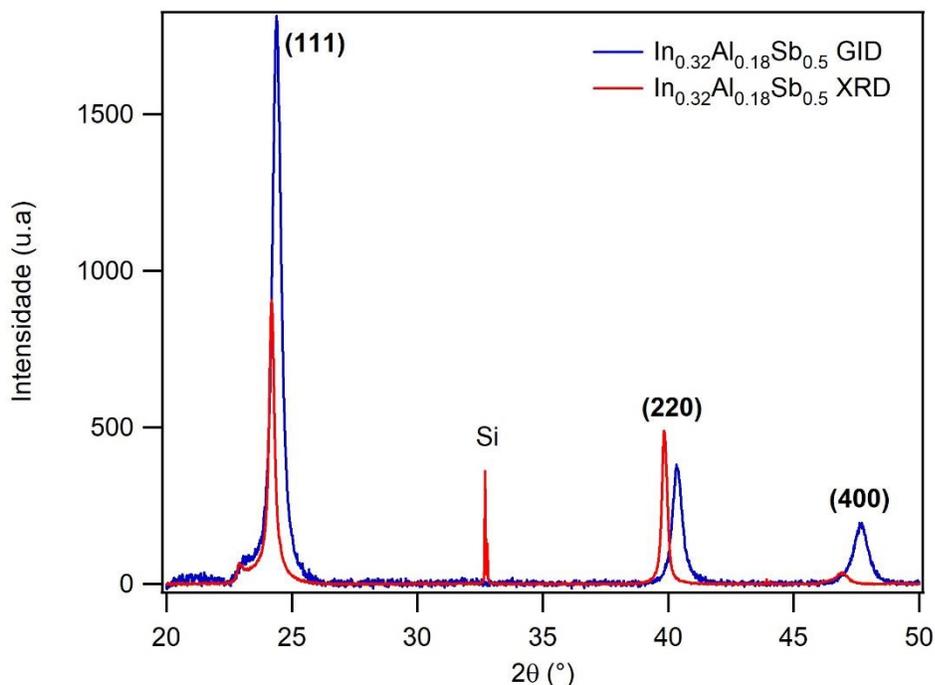
**Figura 4.6** - a) Ilustração de XRD para um alto ângulo de incidência, mostrando a alta penetração do feixe de raios X na amostra (em azul o substrato e rosa o filme); b) Quando o ângulo de incidência é baixo, ilustrando a baixa penetração do feixe de raios X na amostra.



Referência: (WIDJONARKO, 2016).

Como vantagem de se utilizar GIXRD ao invés de XRD, a figura 4.7 apresenta o difratograma da mesma amostra (no caso filme fino de  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$  depositado sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ), obtidos na geometria convencional XRD e na geometria GIXRD. Visto que, no GIXRD, a difração ocorre mais próximo à superfície, conforme explicado na seção anterior, os picos de difração correspondentes são mais altos, por não terem caminhos de difração tão longos como na XRD (na figura 4.7, a intensidade do difratograma de XRD está multiplicada por 100 para fins de comparação). Outro fator importante é que a relação *background* e altura dos picos é mais acentuada no GIXRD. Desta figura, temos que o padrão de medida obtida por XRD é caracterizada por picos de Bragg do Si do substrato. Além disso, muitos detalhes do padrão de  $\text{InAlSb}$  obtidas por GIXRD estão “escondidos” sob o substrato na simetria  $\theta/2\theta$ .

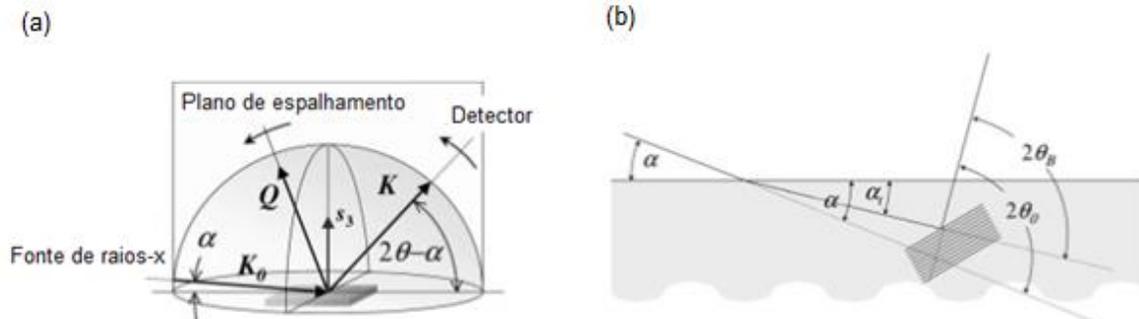
**Figura 4.7** – GIXRD,  $\alpha = 0.5^\circ$ , e padrão de difração  $\theta/2\theta$  do mesmo sistema  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$  sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Os números entre parênteses indicam as posições das reflexões de Bragg (hkl) do filme de acordo com *International Center for Diffraction Data* (ICDD).



#### 4.2.1. GIXRD: parte experimental

A configuração utilizada no GIXRD é mostrada esquematicamente na figura 4.8-a. O ângulo entre a direção de incidência do feixe ( $\alpha$ ) e a superfície da amostra é muito pequeno. A medida do difratograma é obtida de modo que o ângulo  $\alpha$  é mantido constante, enquanto o detector está se movimentando em uma trajetória circular  $2\theta$ . Esta é a principal distinção comparada à configuração simétrica Bragg-Brentano, em que o ângulo de incidência varia durante a medida. O ângulo entre o feixe de saída e a superfície é  $2\theta - \alpha$  no experimento de GIXRD em vez de  $\theta$  como na varredura simétrica.

**Figura 4.8** – a) Ilustração da configuração utilizada em difração de raios X com ângulo rasante, em que  $\alpha$  é o ângulo de incidência rasante que é mantido constante. b) Esquemático do deslocamento dos picos de difração de Bragg devido ao fenômeno de refração.



Referência: (BIRKHOLZ, 2006).

A diferença de geometria promove importantes consequências na orientação do vetor de espalhamento  $Q$ . Na configuração de ângulo rasante o vetor  $Q$  não é paralelo a  $s_3$ , assim como sua orientação não é constante. A posição do vetor  $Q$  muda no decorrer do processo de medida, começando próximo ao vetor  $s_3$  e gradualmente se aproximando do feixe de entrada  $K_0$ , conforme o detector avança em sua trajetória circular  $2\theta$ .

Na configuração GIXRD, a refração dos raios X também causa um deslocamento dos centroides dos picos de Bragg na posição  $\theta_B$ . Este deslocamento se apresenta maior conforme o ângulo de incidência se aproxima do ângulo crítico ( $\alpha_c$ ), o qual é definido como o ângulo a partir do qual abaixo dele ocorrerá reflexão total. Seu valor está entre  $0.1^\circ$  e  $0.4^\circ$  quando radiação  $K\alpha$  de Cu é usada como fonte de raios X. O efeito do deslocamento é mostrado esquematicamente na figura 4.8-b, definido matematicamente, desprezando o coeficiente de absorção do material em estudo, como:

$$\Delta(2\theta) = (2\theta_0 - 2\theta_B) = \alpha - \sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)} \quad (15)$$

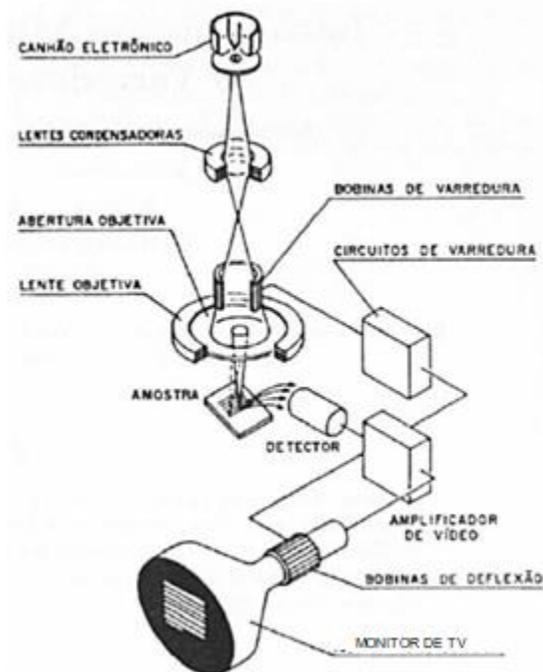
O deslocamento é no sentido de aumentar os ângulos  $2\theta$  comparado a  $2\theta_B$ . Este fato pode ser entendido da refração do feixe de raios X, o qual se afasta da normal da superfície do material, pois o seu índice de refração diminui neste,

causando, por isso, a visualização dos ângulos de Bragg em posições posteriores ao previsto caso não houvesse a refração (WIDJONARKO, 2016), (BIRKHOLZ, 2006), (SIMEONE, BALDINOZZI, *et al.*, 2013), (HART, PARRISH, *et al.*, 1988).

### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura

Ao contrário da microscopia óptica, no qual a imagem é produzida através da luz refletida ou transmitida, na microscopia eletrônica de varredura (MEV) não são necessariamente os elétrons refletidos pela superfície da amostra, os chamados elétrons retroespalhados, que dão origem à imagem observada. Na grande maioria das aplicações são usados para este fim os chamados elétrons secundários. Um diagrama esquemático de um moderno MEV é mostrado na figura 4.9.

**Figura 4.9** - Esquema simplificado dos componentes do MEV.



Referência: adaptado (VALADARES, 1992).

O instrumento dispõe de um canhão de elétrons, a fonte de elétrons primários. Estes elétrons são acelerados por uma diferença de potencial e incididos sobre o material em estudo. Um conjunto de lentes eletromagnéticas permite convergir os elétrons pelo filamento. Elas desempenham para os elétrons um papel semelhante ao das lentes comuns em relação à luz. Na ausência dessas lentes os elétrons primários divergiriam, chocando-se, muitos deles, contra as paredes do instrumento.

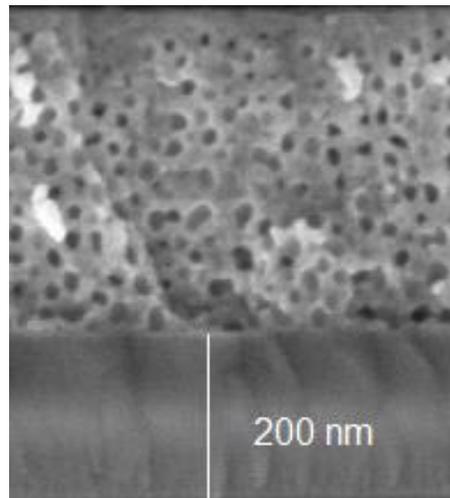
O sistema de lentes eletromagnéticas responsável pela convergência do feixe de elétrons nada mais é do que um conjunto de bobinas nas quais circula uma corrente elétrica que é controlada pelo operador do microscópio eletrônico. Variando a corrente dessas bobinas é possível varrer o feixe de elétrons sobre toda a superfície da amostra, daí o nome microscópio eletrônico de varredura.

Uma vez incidido na superfície da amostra, o feixe de elétrons primários produz elétrons secundários. Os elétrons arrancados são coletados por um detector e o sinal resultante é amplificado, digitalizado e armazenado como um valor numérico na correspondente memória do computador. Posteriormente, a imagem digital é transformada (convertendo os valores numéricos armazenados no computador em um sinal analógico) para a visualização em um monitor de tv .

A varredura da imagem no monitor de tv é mantida sincronizada com a varredura do feixe de elétrons primários incidente na superfície da amostra. Isto significa que cada ponto na tela corresponde um ponto da superfície da amostra varrida pelo feixe de elétrons primários, o qual é proporcional à intensidade do sinal capturada pelo detector em cada ponto específico. A imagem que é formada no monitor de tv permite distinguir o relevo da superfície devido às diferenças de contraste observadas na tela (figura 4.10). A topografia da superfície examinada é feita através do mesmo procedimento que o cérebro usa, ou seja, processa as informações procedentes dos dois olhos produzindo a percepção de profundidade. No caso do microscópio eletrônico são feitas duas imagens da amostra com ângulos de inclinação em relação ao feixe de elétrons primários incidente diferindo de uns poucos graus, para simular a paralaxe visual. A topografia da superfície é então reproduzida a partir de fotografias das imagens. Em sistemas de MEV mais

sofisticados a imagem tridimensional é obtida através de um sistema computadorizado de aquisição e processamento de dados (EGERTON, 2005), (VALADARES, 1992).

**Figura 4.10** – Imagem de MEV de uma amostra de InSb irradiado com fluência de  $1 \times 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ .



#### 4.3.1. MEV: parte experimental

O microscópio de varredura utilizado foi *Zeiss Auriga*, o qual é um do tipo *Crossbeam*. Neste modelo de MEV, há duas colunas no mesmo equipamento: uma coluna de elétrons do tipo *Field Emission Gun* (FEG); e outra coluna de íons focalizados (FIB). A fonte de elétrons do tipo FEG proporciona uma melhor qualidade de imagem comparada às fontes de filamento convencionais. Esse microscópio opera em tensões de 0.1 até 30 kV, apresentando uma resolução nominal de 1 nm operando em 15 kV. O microscópio está equipado com detectores de elétrons secundários de câmara e InLens, detector de elétrons retroespalhados em altos ângulos (EsB), e detector de raios X característicos (EDx).

## 5. Caracterização eletrônica dos filmes de $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$

A caracterização eletrônica do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  foi realizada com a técnica XPS utilizando radiação síncrotron como recurso para analisar os picos 3d dos elementos In e Sb e o pico 1s do Al. Este tem uma energia elevada que não é possível de ser analisada por outro tipo de radiação.

### 5.1. Radiação Síncrotron

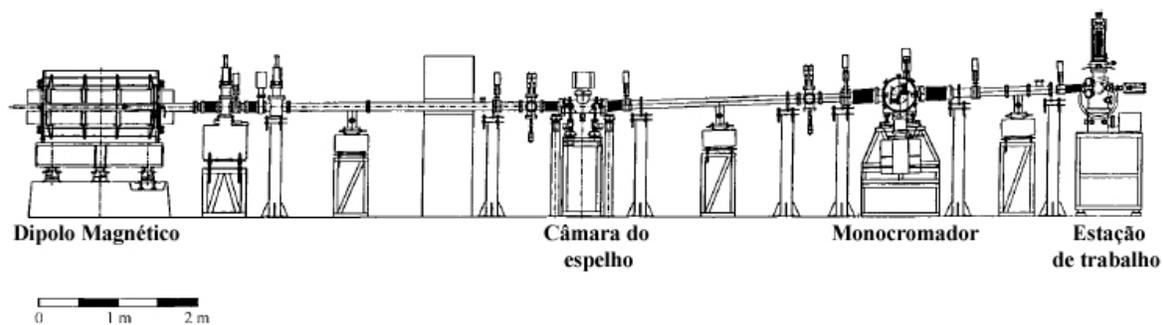
A radiação síncrotron é um termo genérico para descrever a radiação proveniente de partículas carregadas viajando em velocidades relativísticas em um campo magnético aplicado, que as força a viajarem em trajetórias curvas. Quando partículas carregadas são aceleradas, elas emitem radiação e, quando elétrons relativísticos são forçados a percorrer um caminho curvo, eles emitem fótons em um espectro contínuo. Para síncrotrons com energia de vários gigaelectronvolts e raio de algumas dezenas de metros, a energia crítica emitida dos fótons é da ordem de 1 keV (o qual é ideal para XPS) (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2011), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

Inicialmente os elétrons são injetados e acelerados em um acelerador linear até a energia de centenas de MeV a vários GeV. Em alguns aceleradores há um sítio chamado *booster synchrotron* que serve como uma “ponte” entre a energia proveniente do acelerador linear e a necessária para os elétrons passarem para o anel do síncrotron. Nesta região, devido à trajetória circular dos elétrons, eles perdem energia durante sua emissão de radiação eletromagnética (a qual é emitida tangencialmente em um cone angular estreito). Como forma de compensar essa energia perdida pelos elétrons e sincronizá-los (origem do nome síncrotron), utilizam-se geradores de radiofrequência ao redor de todo o anel. A corrente diminui gradativamente por causa das colisões dos elétrons com quaisquer moléculas contidas dentro do anel, apesar das condições de ultra-alto vácuo ( $10^{-9}$  –  $10^{-10}$  Torr), necessitando, por isso, de uma nova injeção de elétrons no acelerador a cada ~15h (dependendo do anel síncrotron).

A partir do amplo espectro gerado, as regiões de energia são separadas em linhas de luz. Por exemplo, para uma linha de luz de raios X de baixa energia

(também conhecido como raios X moles), o feixe resultante do anel de armazenamento passa por espelhos e pelo monocromador. O monocromador é um cristal onde o feixe incidente policromático é convertido em monocromático, conforme a lei de Bragg. A figura 5 apresenta a linha D04A-SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde foram realizados os experimentos de XPS cujos resultados são apresentados neste trabalho.

**Figura 5** - Representação esquemática dos componentes mais relevantes da linha de luz de raios x moles (SXS) do LNLS.



Referência: (ABBATE, VICENTIN, *et al.*, 1999).

A radiação síncrotron, de forma resumida, apresenta cinco principais características: 1) é intensa: isto permite medidas serem conduzidas com grande velocidade e estatísticas elevada; 2) é altamente colimada: isto resulta em melhores eventuais resoluções em medidas por causa de sua maior resolução espacial; 3) largo espectro de energia: radiação obtida desde a faixa do infravermelho até a de raios X de altas energias; 4) polarização: a luz síncrotron pode ser manipulada para tornar-se linearmente, circularmente ou elipticamente polarizada; 5) pulsos extremamente curtos: são gerados pulsos de duração menores que 1 ns (em alguns casos de ps), o que possibilita estudos com resolução temporal (limitado pela incerteza na frequência  $\nu$ ) (ALS-NIELSEN e MCMORROW, 2011), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011), (DUKE, 2000); (JAESCHKE, KHAN, *et al.*, 2016).

## 5.2. Espectroscopia de Fotoelétrons (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons ( XPS ) é uma técnica muito utilizada para análise de superfícies. Sua versatilidade permite estudar fenômenos físicos e químicos ocorrendo na superfície de materiais. Ela é baseada no princípio do efeito fotoelétrico elucidado por Albert Einstein em 1905 (EINSTEIN, 1905). Nessa técnica, um feixe de raios X, cujos fótons têm energia  $h\nu$  ( $h$  sendo a constante de Planck e  $\nu$  a frequência do feixe de raios X), interage com o material, induzindo a emissão de fotoelétrons. A figura 5.1 ilustra o processo de fotoemissão de forma esquemática.

No processo de fotoemissão, os fotoelétrons têm energia dada por:

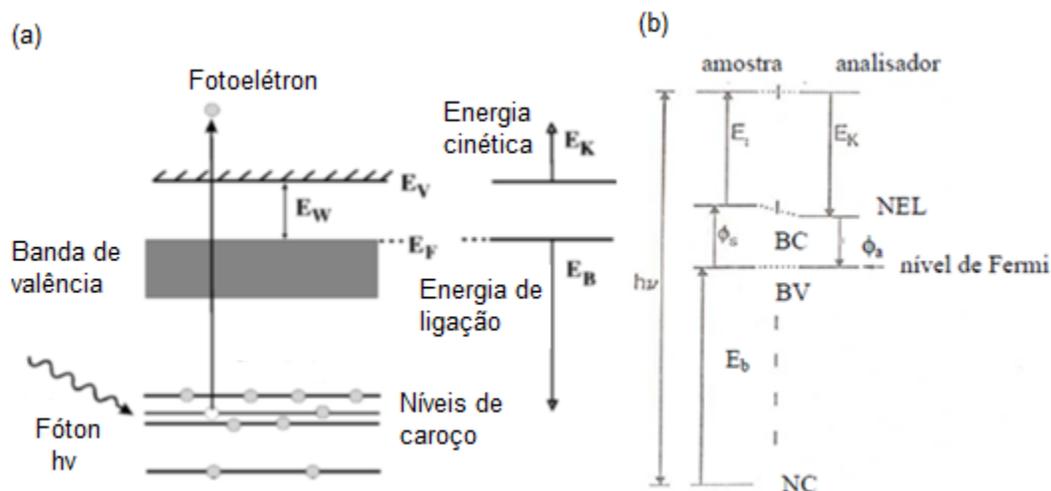
$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi_s, \quad (16)$$

onde  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes,  $\phi_s$  é a função trabalho do material, e  $E_B$  é a energia de ligação do elétron em relação ao nível de Fermi, a qual está localizada entre a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV). Convencionalmente, o nível de Fermi é a referência em energia, no qual a energia de ligação do elétron é zero ( $E_B = 0$ ). Dessa forma, com o decorrer do fenômeno de fotoemissão, uma parte da energia do fóton é transferida para o elétron que está no estado ligado, excitando-o para o nível de Fermi. Entretanto, um trabalho adicional tem de ser realizado para remover o elétron do material ( $\phi_s$ ); ao sair do material, o elétron está no nível de vácuo. O fotoelétron deve passar pelo analisador e pelo multiplicador de elétrons em um experimento de XPS, e durante este percurso, um pequeno trabalho também é realizado sobre os fotoelétrons (no multiplicador de elétrons). Esta quantidade é chamada função trabalho do analisador, no qual o fotoelétron está com energia dada por (16) (M.WAGNER, 2011), (ALFORD, FELDMAN e MAYER, 2007), (VERMA, 2007), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

A equação (16) indica que quaisquer mudanças em  $E_B$  são refletidas em  $E_{kin}$ , o qual significa que mudanças químicas no ambiente de um átomo pode ser seguido por mudanças nas energias dos fotoelétrons, proporcionando informações químicas. Em princípio, todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados

por XPS; contudo, hidrogênio e hélio são difíceis, devido a sua seção de choque de interação baixa (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

**Figura 5.1** – a) Ilustração esquemática do processo de fotoemissão. b) Representação dos níveis energéticos atômicos com a notação usada para descrição do processo de fotoemissão. NC, BV, BC e NEL são os níveis de caroço, banda de valência, banda de condução e nível de elétron livre, respectivamente.

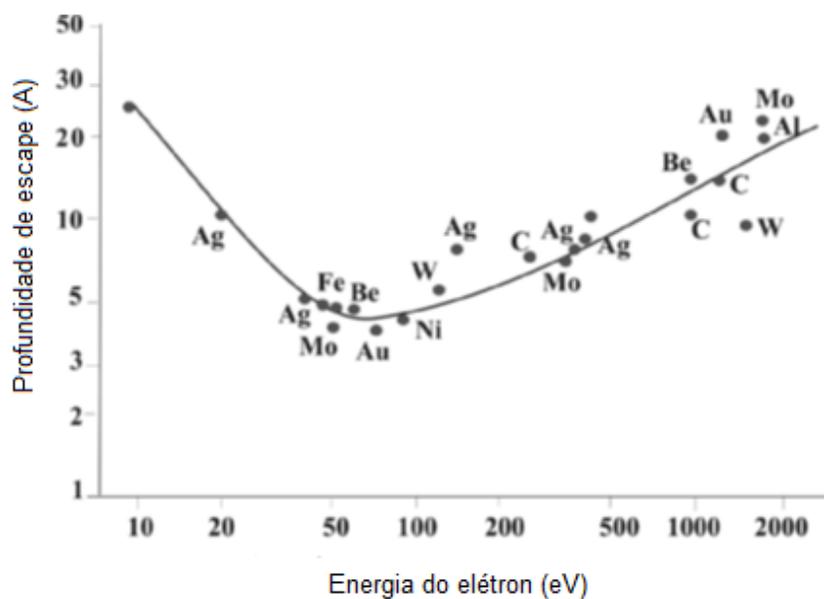


Referência: adaptada (VERMA, 2007) e (HAWTHORNE, 1988).

Quando um feixe de fótons bombardeia a superfície do material alvo, os elétrons do material podem escapar ou podem ser absorvidos depois de perder sua energia. A distância que um elétron pode viajar em um sólido depende do material e da energia cinética do elétron. Os elétrons nem sempre escapam da superfície do material, devido, principalmente, a três tipos de espalhamento inelástico: (a) excitação de fônon - excitação coletiva de átomos dentro da estrutura cristalina (5-20 eV); (b) excitação de plasmon - excitação coletiva de elétrons (5-20 eV); (c) transições entre bandas, ou seja, ionização. Muitos desses processos influenciam a emissão de elétrons secundários. Nenhum elétron é emitido quando a energia do feixe incidente é menor do que a função trabalho. Quando a energia do feixe incidente é aumentada, o número de fotoelétrons aumenta. No entanto, quando a energia do feixe incidente alcança o intervalo de 100 eV, o número de fotoelétrons

diminui com o aumento da energia do feixe incidente. A explicação para esse decréscimo é que os fótons penetram uma profundidade maior no sólido e os fotoelétrons são menos prováveis de escapar. A figura 5.2 mostra que a probabilidade do fotoelétron escapar da amostra, sem sofrer espalhamento inelástico, é dependente de sua energia cinética. Para energias cinéticas ~50-100 eV (isto é, mínimo de ~ 5-10 Å de profundidade no material) a sensibilidade de superfície é máxima (M.WAGNER, 2011), (ALFORD, FELDMAN e MAYER, 2007), (VERMA, 2007), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

**Figura 5.2** – “Curva universal” da profundidade de escape do fotoelétron (distância média entre colisões inelásticas (Å)) vs energia cinética (eV).



Referência: adaptada (VERMA, 2007).

Uma vez que os elétrons no XPS são capturados e suas energias cinéticas medidas, a energia de ligação ( $E_B$ ) pode ser estimada e utilizada para produzir um espectro de XPS, o qual é definido como um histograma do número de elétrons capturados como função de sua energia de ligação.

A notação usada em XPS para identificar os níveis de energia segue o número quântico do nível de origem do fotoelétron. A energia de um nível varia de

acordo com o momentum angular total,  $j = l + s$ . Estados com  $l > 0$  podem ter dois valores possíveis de  $j$ :  $j = l - \frac{1}{2}$ ,  $j = l + \frac{1}{2}$ , para  $l = 1$  (*p*), temos  $j = 2 - \frac{1}{2}$  ou  $j = 2 + \frac{1}{2}$  para  $l = 2$  (*d*) e assim por diante. No espectro de XPS, isto resulta que as curvas correspondentes aos níveis “s” têm somente uma curva enquanto há duas para os níveis “p”, “d” e “f”. Esta separação dos níveis de energia é devido à interação entre o spin do elétron e seu momentum angular (chamado interação spin-órbita).

Uma característica útil destes pares de picos é que eles apresentam uma relação bem definida de intensidades. Uma vez que diferentes níveis de energia podem ser ocupados por um diferente número de elétrons, um feixe de raios X tem uma maior probabilidade de colisão com um elétron com um nível de ocupância alta. Dessa forma, níveis com maior ocupância eletrônica, produzem picos mais intensos no XPS. Portanto, a razão de intensidades de um dado par de picos é proporcional à ocupância dos níveis energéticos. Essa ocupância é dada pela degenerescência, a qual é expressa por  $2j + 1$ . (M.WAGNER, 2011), (ALFORD, FELDMAN e MAYER, 2007), (VERMA, 2007), (FRIEDBACHER e BUBERT, 2011).

### 5.2.1. XPS: parte experimental

Para as medidas de XPS, as amostras (sem qualquer pré- tratamento) foram introduzidas dentro da câmara de análises da estação da linha de feixe D04A-SXS (H, V, *et al.*, 1998) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As amostras foram investigadas usando um escaneamento longo e um escaneamento nas regiões C 1s, In 3d, Sb 3d, Al 2p e Al 1s. O espectro foi coletado usando um duplo cristal monocromador InSb (111) em energia do fóton fixa de 1840 eV. O analisador de elétrons hemisférico (PHOIBOS HSA3500 150 R6) foi usado com energia fixa de 40 eV ou 20 eV (para o caso específico das regiões C 1s, In 3d, Al 2p, Al 1s e Sb 3d) e o passo de energia foi 0.1 eV, com um tempo de aquisição de 100 ms/ponto. A pressão usada dentro da câmara foi aproximadamente  $2.0 \times 10^{-9}$  mbar. A calibração de acordo com a energia do fóton no monocromador foi realizada com a margem de absorção da camada K do Si (1839 eV). Além disso, uma calibração

na energia do analisador foi realizada usando uma amostra de Au padrão (pico de Au 4f<sub>7/2</sub> em 84.0 eV). Considerou-se o valor do pico 1s do C (285 eV), como referência, para investigar possíveis efeitos de carregamento. Todos espectros de XPS foram obtidas no ângulo de 45° em relação ao feixe em temperatura ambiente. A versão 4.1 do XPSpeak foi utilizada para os ajustes dos espectros de XPS (C.D.WAGNER, W.MRIGGS, *et al.*, 1979). Todos os picos foram ajustados usando um *background* tipo Shirley e uma soma assimétrica de uma função gaussiana-lorentziana com 23% de contribuição lorentziana.

## 6. Resultados e discussões

Os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , depositados por *magnetron sputtering*, foram caracterizados estruturalmente com o auxílio das técnicas de RBS, PIXE, XRD, GIDXRD e MEV, descritas no capítulo 4, antes e após serem irradiados com íons de  $\text{Au}^{+6}$  (exceção de XRD). Já a caracterização eletrônica dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  não irradiados e irradiados foi feita através da técnica de XPS.

Primeiramente, foram investigados os parâmetros ideais para formação do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ . A seguir, realizou-se a comparação dos parâmetros obtidos para cada filme de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , considerando somente a mudança da concentração relativa de Al. Após, acrescentou-se uma segunda variável, a fluência, e estudou-se o seu efeito sobre  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  com diferentes concentrações relativas de Al.

### 6.1. Parâmetros ideais para a formação do composto

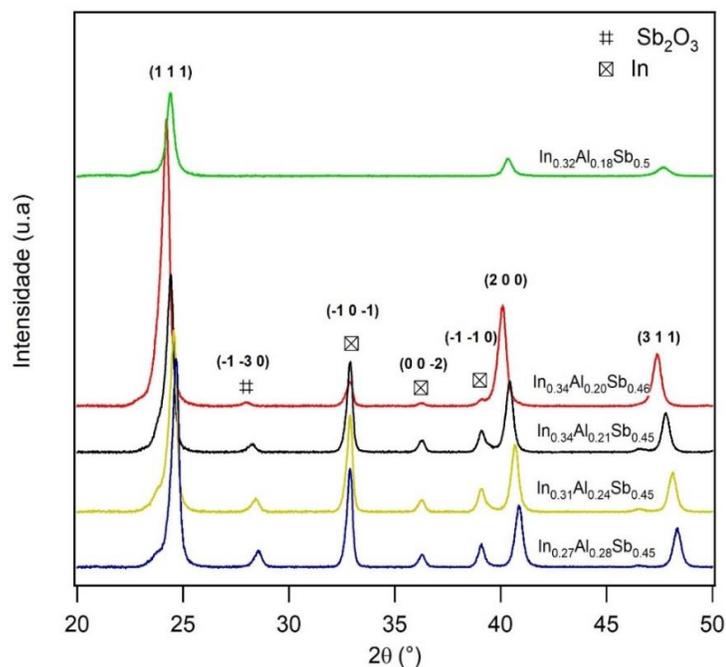
#### $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$

O resultados das tentativas utilizadas neste trabalho (alvos de InSb, Al e Sb) para a formação do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  são apresentadas na figura 6. Nesta figura 6, que mostra os difratogramas de filmes de InAlSb com diferentes concentrações de In, Al e Sb, observou-se que, inicialmente, além da formação composto ternário ( $\text{In}_{0.27}\text{Al}_{0.28}\text{Sb}_{0.45}$ ), formou-se  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (pico em  $\sim 28^\circ$ , com rede cristalina tetragonal) e In (pico em  $\sim 33^\circ$ , com rede cristalina ortorrômbica). Além disso, conclui-se que o excesso de In e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  diminui, conforme a razão entre as potências nos alvos de Al e Sb diminuem (tabela 3) até se obter a formação do composto  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$  efetivamente (figura 6). A partir dessas potências, obteve-se, por uma relação linear, as potências nos alvos dos outros dois filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (veja capítulo 2, tabela 1).

Foram necessárias diversas tentativas (figura 6), variando-se os parâmetros de deposição, para obter filmes do composto ternário com diferentes concentrações de Al e sem excesso de In, Al ou Sb, que são de fácil oxidação. Uma das razões está no fato de que compostos III-V se dissociam em vácuo em temperaturas abaixo

do seu ponto de fusão e apresentam diferenças substanciais na pressão de vapor de seus constituintes na temperatura de fusão (B.W.BARANOV e N.A.GORIUNOVA, 1960) (J.C.WOOLEY e B.A.SMITH, 1958). As concentrações relativas de In, Al e Sb apresentadas na figura 6 foram obtidas por PIXE.

**Figura 6** - Difratoograma mostrando as tentativas de formação do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ .



**Tabela 3** – Potências utilizadas na tentativa de formação da liga ternária InAlSb.

Concentração Al depositado (%)	Potência (W)(RF)	Potência (W)(RF)	Potência (W)(DC)	$P_{\text{Al}}/P_{\text{Sb}}$
	aplicada ao alvo de InSb ( $P_{\text{InSb}}$ )	aplicada alvo de Sb ( $P_{\text{Sb}}$ )	aplicada alvo de Al ( $P_{\text{Al}}$ )	
28	100	19	65	3.4
24	100	16	53	3.3
21	100	13	40	3.1
20	100	10	27	2.7
18	100	30	65	2.2

## 6.2. Caracterização estrutural dos filmes de $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ não irradiados

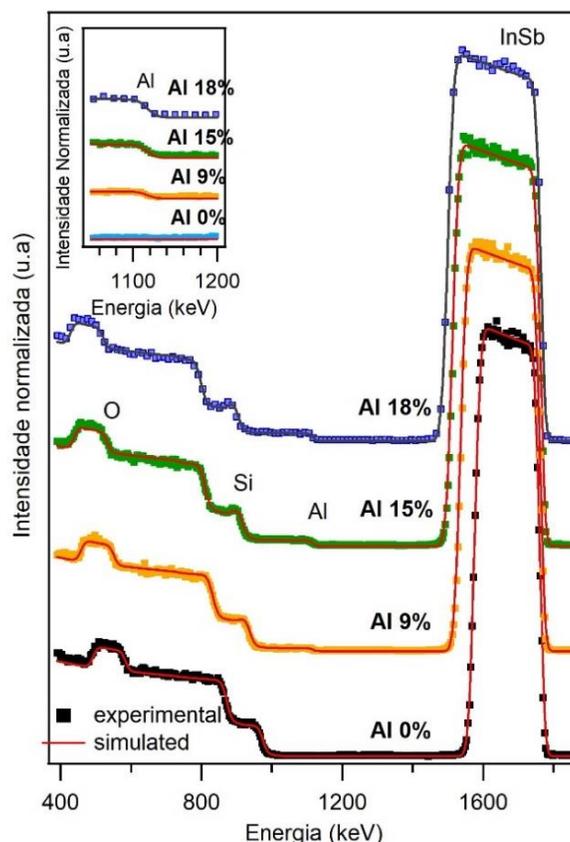
O espectro de RBS dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  é mostrado na figura 6.1. O espectro de RBS foi simulado com o SIMNRA (programa de simulação para a análise de NRA, RBS e ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*)) para estimar a concentração relativa de In, Al, Sb e oxigênio nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  e os principais parâmetros obtidos das simulações estão apresentados na tabela 4. A técnica de RBS não possui resolução entre os íons retroespalhados de In e Sb, devido ao fato de estes dois elementos terem massa atômica próxima.

Estes resultados estão em concordância com as concentrações relativas destes elementos analisados por PIXE (não mostrado), dentro da incerteza de 10%. Para maior clareza, as amplitudes dos picos no espectro de RBS estão normalizados e o espectro correspondendo a diferentes concentrações de Al estão transladados verticalmente. A parte em destaque mostra a borda do Al para filmes com diferentes concentrações de Al. De acordo com análises por PIXE (não mostradas), a razão Sb:In no filme de InSb é aproximadamente 1:1. Contudo, aumentando a quantidade de Al nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , a razão Sb:In aumenta de 1.26 para 1.93, o qual é consistente com o fato da taxa de deposição do alvo de Sb estar aumentando conforme a concentração de Al aumenta (veja tabela 1). Além disso, a concentração de oxigênio aumenta proporcionalmente com o aumento de Al, o qual pode ser explicado devido à alta reatividade do Al com o oxigênio.

**Tabela 4** - Concentração relativa elementar de filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  depositados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  por *magnetron sputtering* a  $420^\circ\text{C}$ . Todos os valores têm uma incerteza de aproximadamente 10 %.

	Densidade areal ( $10^{15}$ at $\text{cm}^{-2}$ )	In (at.%)	Al (at.%)	Sb (at.%)	O (at.%)
InSb	995	45	0	45	10
	1245	37	9	47	7
$\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$	1477	28	15	45	12
	1620	23	20	44	13

Figura 6.1 - RBS das amostras de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ .

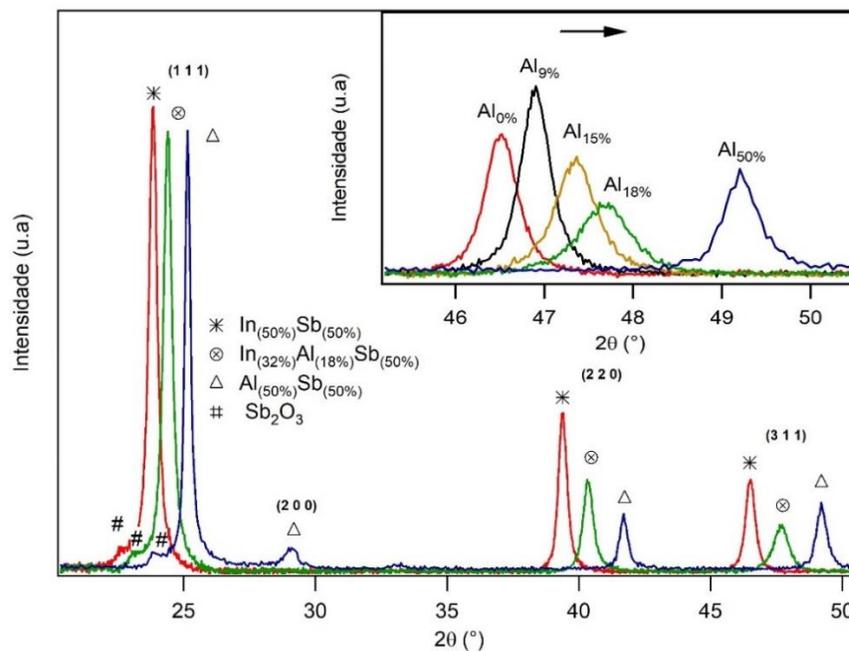


Em relação à estrutura cristalina, a figura 6.2 mostra os padrões de difração dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  para diferentes concentrações de Al. Todas as medidas foram realizadas no difratômetro Bruker D8 sob radiação  $\text{Cu K}\alpha$  (1.5418 Å) com o ângulo do feixe incidente de  $0.5^\circ$  em relação às amostras. O espectro de GIXRD mostra a formação de um composto policristalino com fase *zincblende*, a qual é a mesma estrutura cristalina do InSb e AlSb. Os principais picos e as respectivas orientações cristalográficas estão indicadas no gráfico. Todas as amostras depositadas em  $420^\circ\text{C}$  exibem um ombro ao lado esquerdo do pico (111) que pode ser atribuído à presença de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

De acordo com (M.JACHIMOWSKI, 1978), filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  crescidos por DC *sputtering*, via uma mistura de AlSb e InSb, apresentam estruturas policristalinas ou amorfas, dependendo da temperatura do substrato no qual o material é depositado. Filmes depositados sobre substratos não aquecidos mostraram estruturas amorfas, enquanto filmes policristalinos foram obtidos quando

depositados sobre substratos aquecidos mantidos em 300°C, em concordância com os resultados deste trabalho. Além disso, é recorrente na literatura o crescimento de filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  sobre outros substratos utilizando a técnica *molecular beam epitaxy* (MBE). Um exemplo disso é apresentado na referência (O.S.KOMKOV, A.N.SEMENOV, *et al.*, 2011), na qual heteroestruturas com camadas de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  foram crescidas sobre substrato de GaAs (100) com espessuras na faixa de  $d_{\text{InAlSb}} \approx 1 - 3 \mu\text{m}$ .

**Figura 6.2** - Padrão de difração dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  para diferentes concentrações de Al.



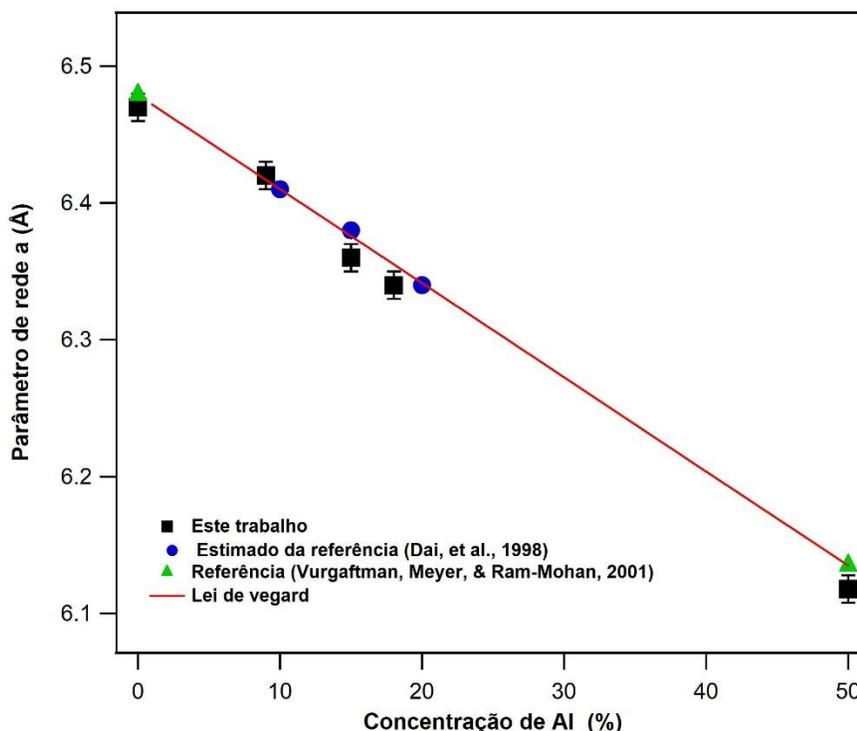
Outra característica importante verificada no composto ternário  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  é que o aumento na concentração de Al resulta em um deslocamento na posição dos picos de difração (mostrado em destaque na figura 6.2 para os pico de difração entre 46° e 50°), o qual indica uma mudança no parâmetro de rede pelo aumento da concentração de Al. O valor da constante de rede do composto ternário  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  em função da concentração  $x$  do Al é mostrado na figura 6.3. Esta figura indica que quanto maior a concentração relativa de Al, menor o respectivo parâmetro de rede, o qual está em concordância, dentro das respectivas incertezas

de medida, para os valores de concentração relativa de Al mais baixos (0% e 9 % Al), com os dados das referências (VURGAFTMAN, MEYER e RAM-MOHAN, 2001) e (DAI, BROWN, *et al.*, 1998), embora nesta referência os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  tenham sido crescidos por MBE ao invés de *magnetron sputtering*. Além disso, o decréscimo do parâmetro de rede calculado aqui está de acordo com a lei de Vegard. Esta é uma lei empírica, a qual estabelece que o valor de uma propriedade de uma liga pode ser determinada por meio de uma interpolação dos valores da propriedade de seus elementos constituintes, ou no caso de ligas de ordem maior (compostos ternários, por exemplo) seus compostos constituintes (compostos binários) (DENTON e ASHCROFT, 1990), (MURPHY e CHRONEOS, 2010). Ajustando os resultados calculados, temos a seguinte equação para a lei de Vegard:

$$a(\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}) = [6.135 \cdot x + 6.479 \cdot (1-x)] \cdot 2. \quad (17)$$

Esse comportamento de decréscimo do parâmetro de rede do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  conforme se aumenta a concentração relativa de Al, não é exclusiva deste composto ternário, mas também é apresentada por outros compostos de estrutura *zincblende* como  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$  (HOCKINGS, KUDMAN, *et al.*, 1966) e  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$  (ONTON, LORENZ e REUTER, 1971). No entanto, o comportamento inverso também é verificado, por exemplo, para os compostos  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$  (SONOMURA, NISHIMURA e MIYAUCHI, 1980) e  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (MAO, LIANG, *et al.*, 2014), (ADACHI, 1985), no qual o parâmetro de rede aumenta como consequência do aumento da concentração de Al.

**Figura 6.3** - Variação do parâmetro de rede calculado em relação à concentração  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (quadrados pretos) comparado com a lei de Vegard (linha vermelha) e dados estimados das referências (DAI, BROWN, *et al.*, 1998) e (VURGAFTMAN, MEYER e RAM-MOHAN, 2001).



O fato de o parâmetro de rede diminuir com o aumento da concentração de Al implica que a distância interatômica está reduzindo. Dessa forma, as forças de ligação dos elétrons de valência com seus átomos aumentará, portanto, uma força adicional será necessária para mover esses elétrons da banda de valência à banda de condução. Dessa forma, uma consequência direta do decréscimo da constante de rede é o aumento do *bandgap*, característica apresentada pelo  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (CHEN, SUN e LV, 2017), (KLIN, KLIPSTEIN, *et al.*, 2006), (DAI, BROWN, *et al.*, 1998) e diversos outros compostos de estrutura *zincblende* (figura 6.4). Na prática, a relação da variação do parâmetro de rede com o *bandgap* é não linear, em que, para semicondutores de estrutura cristalina cúbica, o *bandgap* é inversamente proporcional ao quadrado do parâmetro de rede (DALVEN, 1973), embora a aproximação linear seja válida para regiões pequenas.

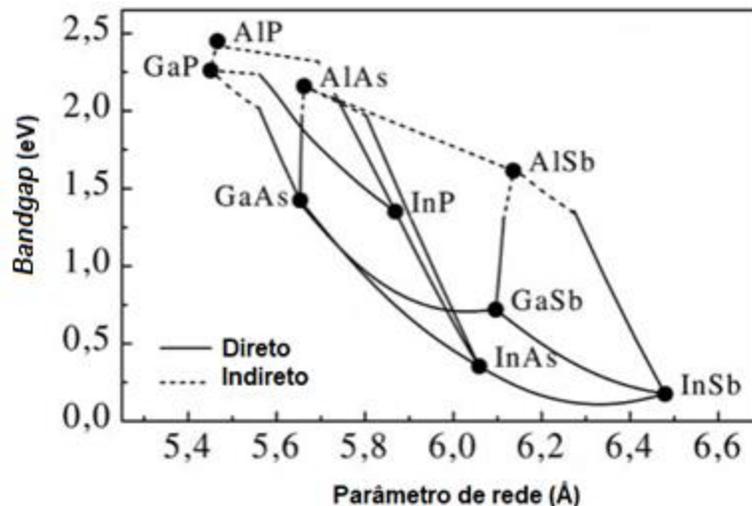
Os valores geralmente aceitáveis (equação (18)) para  $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{Sb}$  em 300 K, foram determinados por Afaev e Bekmedova (AGAEV e BEKMEDOV, 1972),

(BRILLSON, 2010) no intervalo de concentração de  $x = 0.10$  a  $0.60$ , pois acima deste valor o *bandgap* se torna indireto.

$$E_g(eV) = 0.172 + 1.621x + 0.43x^2 \quad (18)$$

Em que  $x$  é a concentração relativa de Al no composto ternário sendo equivalente ao dobro da concentração obtida neste trabalho, pois estes autores consideraram a fórmula  $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{Sb}$  e não  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ . Aplicando a equação (18) nas concentrações relativas de Al (com  $x = 2^*x$ ) de  $x=0,9,15$  e  $18\%$ , obtemos um valor de *bandgap* na região do infravermelho médio ( $3-8 \mu\text{m}$ )(para  $x=0$ ) e de curto-infravermelho ( $1.4-3 \mu\text{m}$ ) (para as outras três concentrações de  $x$ ).

**Figura 6.4** – Energia do *bandgap* para compostos ternários do grupo III-V em função do parâmetro de rede.



Referência: adaptada da referência (BETT, DIMROTH, *et al.*, 1999).

Diodos emissores de luz (LED) do composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  têm sido reportados na literatura com alta eficiência (75% maior em relação aos LEDs convencionais (FUJITA, UENO, *et al.*, 2018)). Adicionando-se isso ao fato de poder-se escolher o pico de emissão, conforme a variação da concentração de Al, esse composto ternário torna-se de extrema importância no ramo de aplicação como

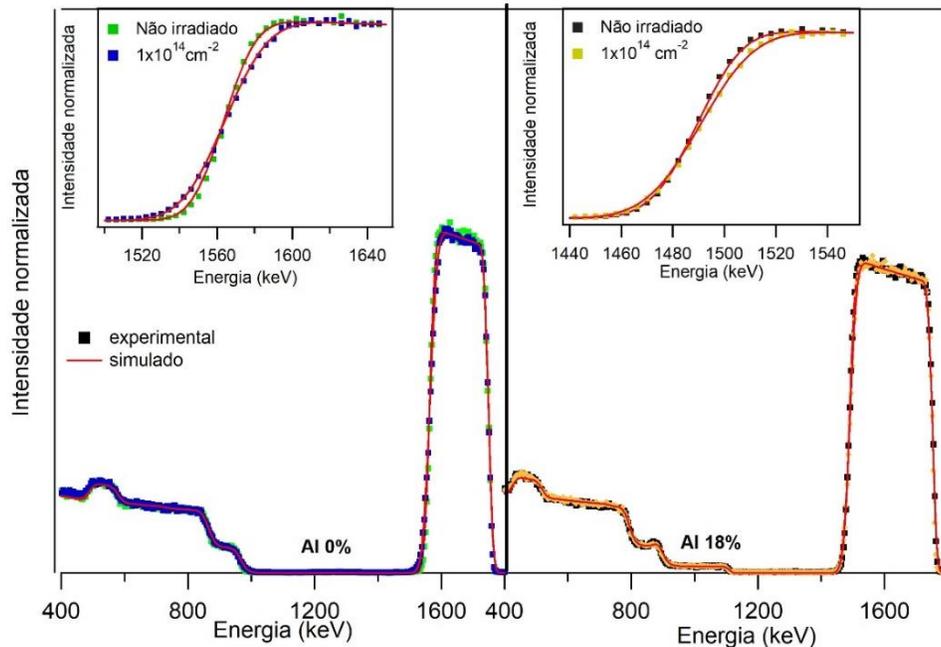
sensor de gás na região do infravermelho (HAIGH, NASH, *et al.*, 2007) (tais como os gases CO e NO, os quais apresentam forte absorção na região de infravermelho médio), assim como em detectores na radiação de infravermelho distante (*far infrared*, em inglês) (GOUIDER, VASILYEV, *et al.*, 2010).

#### **6.4. Caracterização estrutural dos filmes de $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ irradiados**

Após a caracterização estrutural e eletrônica dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  para diferentes concentrações relativas de Al, os filmes foram irradiados com íons de  $\text{Au}^{+6}$  com 14 MeV de energia, em temperatura ambiente e incidência normal com diferentes fluências da ordem de  $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  a  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

O espectro de RBS dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , irradiado para duas diferentes fluências, é mostrado na figura 6.5 e os principais parâmetros obtidos das simulações estão apresentados na tabela 5. Através do espectro de RBS, simulado com o SIMNRA (MAYER, 1999), estimou-se a concentração relativa de In, Al, Sb e oxigênio nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (os quais estão em concordância com as concentrações relativas destes elementos analisados por PIXE (não mostrado), dentro da incerteza de 10%). De acordo com análises de PIXE (espectro típico mostrado na seção 3.2), os filmes, após irradiados, apresentam a mesma razão Sb:In para diferentes concentrações relativas de Al, dentro das respectivas incertezas de medida, em relação às respectivas concentrações obtidas para os filmes não irradiados, o que significa que não houve perda de material após a irradiação. No entanto, apresentam maior quantidade relativa de oxigênio frente às amostras não irradiadas.

**Figura 6.5** - Os espectros de RBS dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , antes e após irradiação, para as concentrações de 0% (esquerda) e 18% de Al (direita).

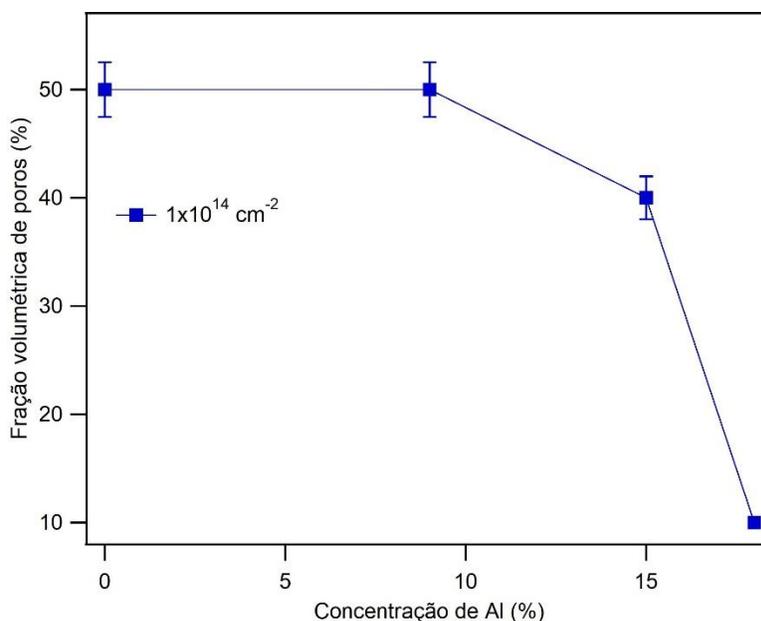


Além da concentração relativa, obteve-se também, por RBS, a rugosidade (SHORIN e SOSNIN, 1992) (METZNER, HAHN, *et al.*, 1998) e porosidade dos filmes (STOQUERT, 2002) (SZILHGYI, PQSZTI e AMSEL, 1995). Estes dois fatores, após a irradiação com fluências de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (para fluências menores nenhum efeito foi observado), influenciam nas bordas dos picos de RBS, alterando a sua inclinação, conforme observa-se em destaque na figura 6.5, para o pico correspondente ao In e Sb. Uma vez que ambos rugosidade do filme e porosidade produzem efeitos similares, manteve-se um valor constante para rugosidade do filme ( $1 \times 10^{15} \text{ átomos cm}^{-2}$ ) para todas as amostras irradiadas (fluências de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) e observou-se as mudanças de porosidade, definida como fração volumétrica de poros. Desta forma, calculou-se a porosidade dos filmes para a fluência de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  em função da concentração relativa de Al (figura 6.6). Através da figura 6.6, conclui-se que a porosidade dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  diminui, para uma mesma fluência ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) conforme a concentração de Al aumenta.

**Tabela 5** - Concentração relativa elementar de filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  depositados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  por *magnetron sputtering* na mesma temperatura ( $420^\circ\text{C}$ ) irradiados com diferentes fluências. Todos os valores têm uma incerteza de aproximadamente 10%.

Fluência ( $\text{cm}^{-2}$ )	Porosidade (%)	Al (x at.%)	In (at.%)	Sb (at.%)	O (at.%)
5e12	-		45	44	11
1e13	-		43	43	14
5e13	10	0	45	45	10
1e14	50		44	45	11
5e12	-		37	46	8
1e13	-		36	46	9
5e13	-	9	36	46	9
1e14	50		35	44	12
5e12	-		28	45	11
1e13	-		28	46	11
5e13	-	15	26	42	17
1e14	40		27	44	14
5e12	-		23	43	14
1e13	-		23	45	12
5e13	-	18	24	45	11
1e14	10		23	43	14

**Figura 6.6** - Porosidade dos filmes irradiados com fluência de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  em função da concentração relativa de Al.



Como forma de investigar o aspecto cristalino dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , após irradiação de  $\text{Au}^{+6}$ , utilizamos GIXRD em 300K (figura 6.7). Todas as medidas foram realizadas com a mesma configuração previamente descrita para as amostras não irradiadas. Em relação às amostras sem Al (figura 6.7-a), observou-se que, ao serem depositadas por *magnetron sputtering*, primeiramente apresentam estrutura policristalina com fase *zincblende*, cuja cristalinidade (proporcional a intensidade dos picos de difração) (método de Segal) (MERINO e MORALES, 2008) (AHVENAINEN, KONTRO e SVEDSTROM, 2016) diminui conforme a fluência aumenta até  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , no entanto, não se tornando amorfo. Além disso, nenhum efeito de deslocamento de picos de difração foi observado. Em contrapartida, para filmes com concentração relativa de 18% Al (figura 6.7-b), além de apresentarem um comportamento similar de diminuição da cristalinidade, os filmes se tornam amorfos (para fluência de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) e um pequeno deslocamento (e variação FWHM) dos picos de difração é observado (para fluências menores que  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ), o qual pode ser atribuído ao aumento do tamanho de cristalito, segundo a fórmula de Scherrer (equação (12)) e ao efeito do *strain* (figura 4.3). Em relação aos filmes

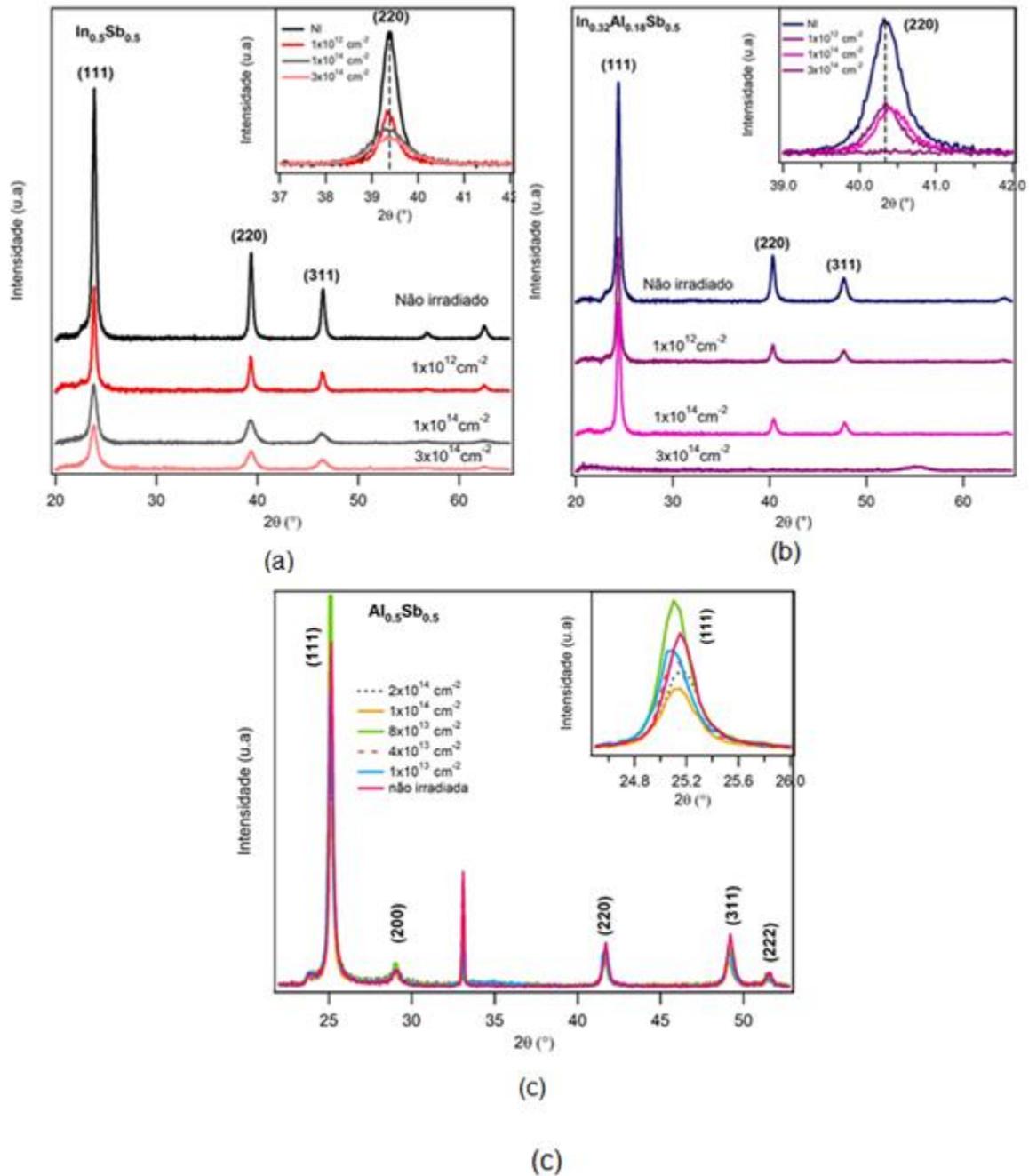
de AlSb, embora ocorra um deslocamento similar dos picos de difração dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  com o aumento da fluência, nenhuma evidência de amorfização é observada no seu padrão de difração (figura 6.7-c).

Portanto, conclui-se que é mais fácil amorfizar o composto ternário ( $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ ) que os seus membros binários InSb e AlSb, sendo este último o mais difícil de se tornar amorfo.

Estudos anteriores do processo de amorfização em semicondutores mostraram que Si, Ge e semicondutores binários como GaP, GaAs, InP e InAs podem se tornar amorfos em temperatura ambiente através de um contínuo aumento da concentração de danos causados pela interação íon-matéria até a fase de amorfização, de forma que esse fenômeno não é característico dos filmes de  $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{Sb}$ . Além disso, a concentração de defeitos é menos pronunciada em semicondutores elementares que em compostos III-V a temperatura ambiente (WESCH, WENDLER e SCHNOHR, 2012), em que, para estes, a amorfização mostrou ter uma dependência sistemática com a temperatura de implantação (consequência do *annealing* dinâmico durante a irradiação) (WILLIAMS e AUSTIN, 1980) (GRIMALDI, PAINE, *et al.*, 1981) e com a constante de força atômica (WENDLER e WESCH, 2006). Este parâmetro é uma medida da força de ligação entre os átomos, de modo que quanto maior o seu valor, mais difícil é amorfizar um material.

Em relação aos compostos ternários, verificou-se que, comumente, suas propriedades ópticas, estruturais e vibracionais exibem um comportamento intermediário entre os seus dois extremos binários como, por exemplo, o composto  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (ADACHI, 1985). No entanto, um comportamento estrutural diferente deste padrão (em termos de facilidade de amorfização) foi observado para  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  em 300K, característica também reportada, nesta mesma temperatura, para os compostos ternários  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (HUSSAIN, WENDLER, *et al.*, 2009) e  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ , o qual volta a apresentar o comportamento padrão de um composto ternário em 15K (HUSSAIN, WENDLER, *et al.*, 2016).

**Figura 6.7-** Variação da estrutura cristalina dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  em função da fluência irradiada, em que NI é a abreviação de não irradiado.



De acordo com *W. Wesch et al* (WESCH, WENDLER e SCHNOHR, 2012), a amorfização pode ser causada por processos de interação nuclear e eletrônica, os quais ocorrem com diferentes intensidades dependendo da massa e energia da irradiação iônica para um dado material. No caso da interação nuclear, a

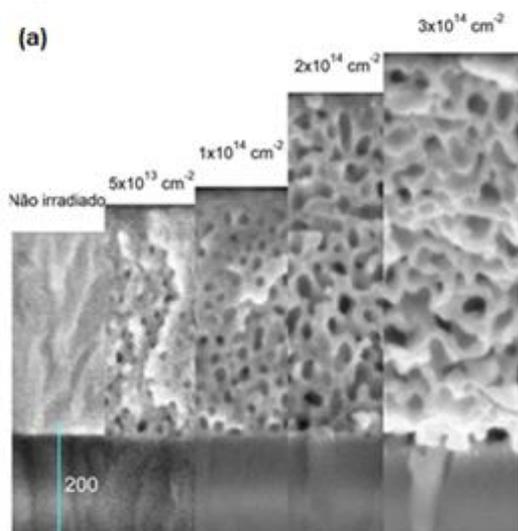
amorfização difere para distintos semicondutores, no entanto, para íons pesados, a transição para a fase amorfa é provavelmente causada pela formação de *cluster* amorfos ou altamente danificados (devido ao impacto com os íons incidentes), os quais continuam a crescer durante a irradiação. No caso de íons leves interagindo com o material, a amorfização é alcançada pela acumulação de defeitos pontuais (ou *clusters* pontuais) resultados da interação íon-matéria. Já em relação à interação eletrônica, a amorfização pode ser entendida através do modelo de *thermal spike*, descrito na seção 2.3.

As diferentes respostas dos semicondutores frente à irradiação iônica não mostram nenhuma correlação clara com as propriedades macroscópicas dos materiais. Dessa forma, a alta resistência de alguns semicondutores é consequência de uma propriedade fundamental desses materiais como, por exemplo, sua alta ionicidade (GETTINGS e STEPHENS, 1974) (UZANSAGUY, COMEDI, *et al.*, 1989) . Materiais com ionicidade de Philip maior que 0.47 não são amorfizáveis, ao passo que materiais com este índice menor que 0.47 podem ser amorfizados (NAGUIB, 1975) (TRACHENKO, 2004) (PHILLIPS, 1984), embora não haja uma correlação entre a fluência de amorfização e o valor da ionicidade de Philips.

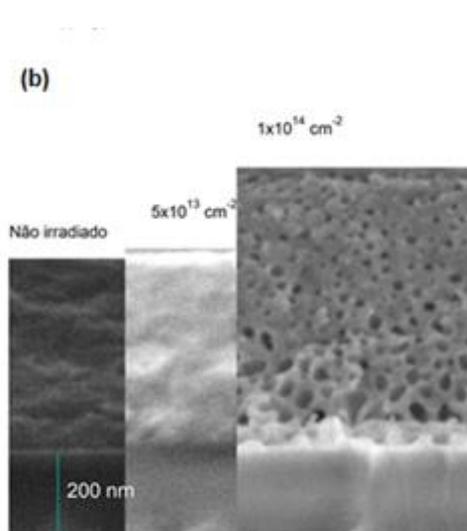
Para visualizar possível efeitos adicionais da irradiação iônica nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , a microscopia eletrônica de varredura foi utilizada, mostrada na figura 6.8. Nesta figura, observa-se que todos os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  apresentam poros, denominados *voids* (buracos), a partir de uma certa fluência, assemelhando-se à estrutura de uma esponja. Os filmes de InSb se tornam porosos para uma fluência menor ( $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) (figura 6.8-a) em relação aos filmes com Al ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) (figura 6.8-b-d) em sua composição, enquanto nenhum efeito de formação de poros foi evidenciada para o AlSb (figura 6.8-e). Outra característica observada é que todos os filmes  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (exceção de AlSb) expandem conforme a fluência aumenta, de maneira que essa expansão é proporcional ao inverso da concentração relativa de Al (figura 6.9).

**Figura 6.8** – Microscopia eletrônica de varredura nos filmes de  $\text{In}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ .

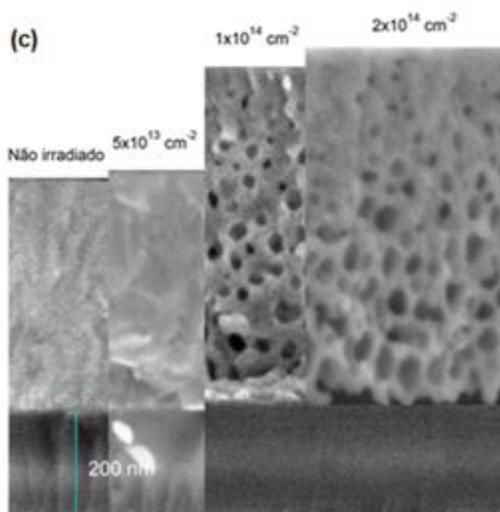
$\text{In}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$



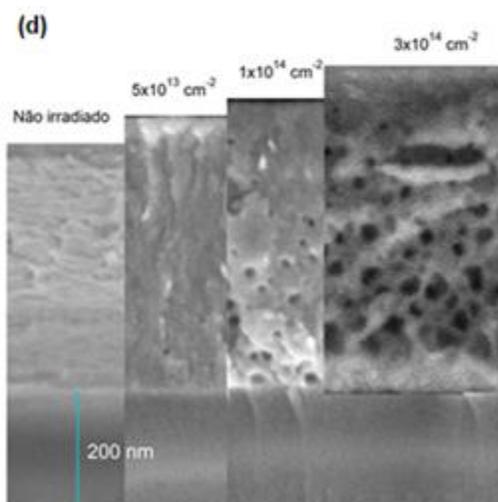
$\text{In}_{0.41}\text{Al}_{0.09}\text{Sb}_{0.5}$

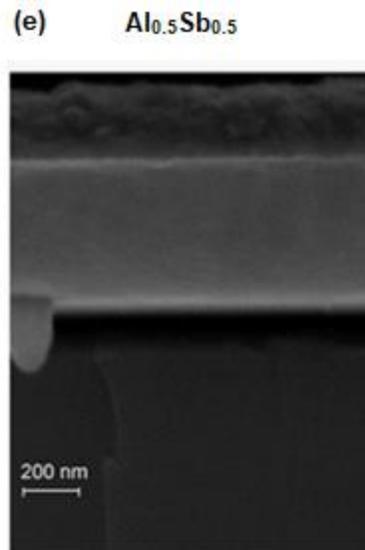


$\text{In}_{0.35}\text{Al}_{0.15}\text{Sb}_{0.5}$

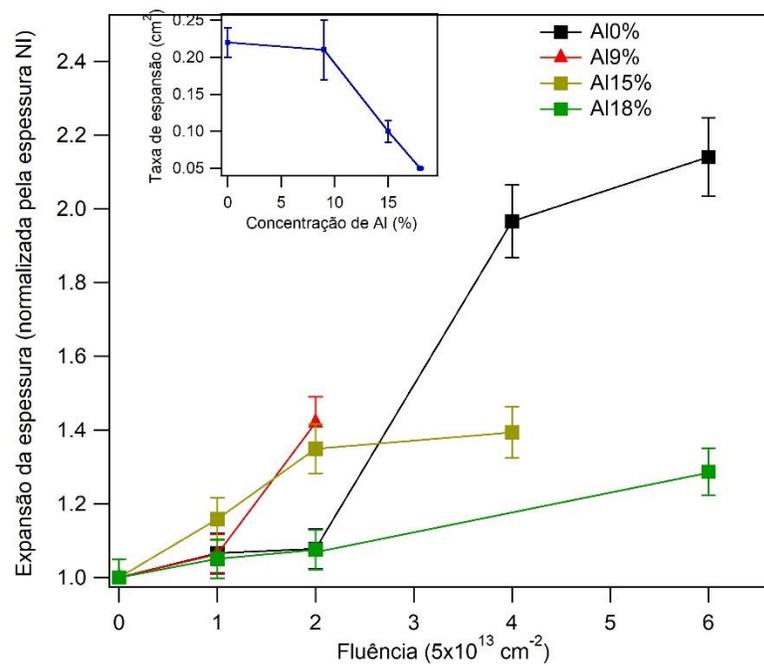


$\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$





**Figura 6.9** - Demonstração do crescimento dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  para quatro concentrações relativas diferentes de Al em função da fluência irradiada.



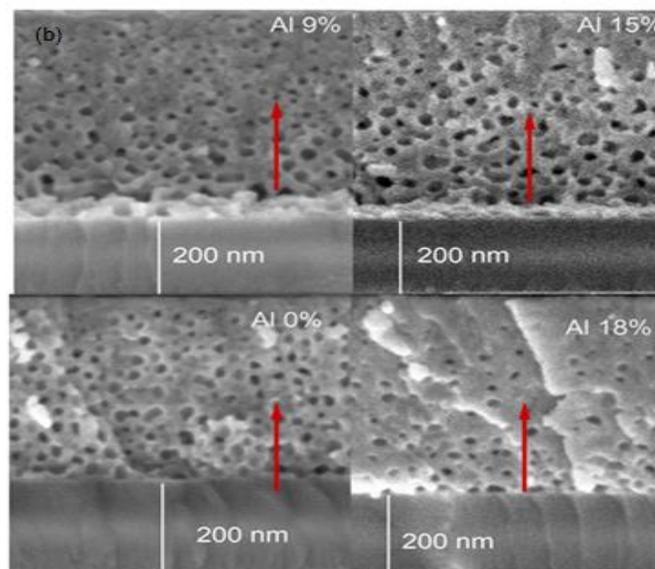
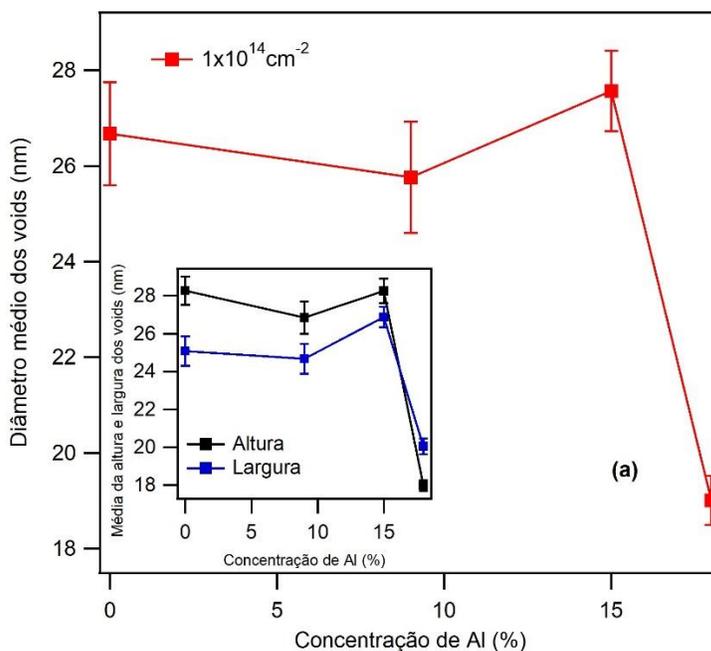
O diâmetro dos *voids* foi obtido (figura 6.10-a), usando o programa *Image J* (SCHNEIDER, RASBAND e ELICEIRI, 2012), obtendo-se que o formato dos poros são praticamente circulares (o diâmetro maior é semelhante ao menor)(em destaque na figura 6.10-a) para todas as concentrações de Al irradiados sob uma mesma fluência de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , aumentando de tamanho conforme esta grandeza aumenta até se tornarem nanofios (característica verificada somente para InSb nas fluências utilizadas neste trabalho) em concordância com Datta e colaboradores (DATTA, GARG, *et al.*, 2014). Além disso, verificou-se que o diâmetro médio dos *voids* diminuiu (para uma mesma fluência), de forma significativa, somente para a concentração de 18% de Al no composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  (figura 6.10-a), ou seja, quanto maior a quantidade de Al nesta liga, mais ela se comporta como AlSb. Esta característica também foi observada na liga  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , em que o GaSb pode se tornar poroso, ao passo que GaAs não por irradiação iônica, de forma que quanto maior o conteúdo de As na liga  $\text{GaAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ , mais este se assemelha ao comportamento do GaAs (ALKHALDI, KLUTH, *et al.*, 2017).

Outra característica dos *voids* observada foi um gradiente de tamanho (que diminui), assim como sua quantidade no sentido da interface  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}/\text{SiO}_2$  para a superfície do filme (figura 6.10-b) nos filmes com Al. Utilizou-se a técnica de NRA com o intuito de averiguar um possível gradiente da concentração de Al ao longo do filme de  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$  irradiado com  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . A partir da figura 6.11 observa-se que não há mudança da concentração de Al (proporcional à intensidade) ao longo da espessura do filme, tanto para as amostras não irradiadas quanto para as irradiadas, de modo que uma possível explicação para esse gradiente de tamanho de *voids* seria uma difusão dos *voids* para a superfície da amostra ou a existência de um gradiente de concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao longo da espessura do filme.

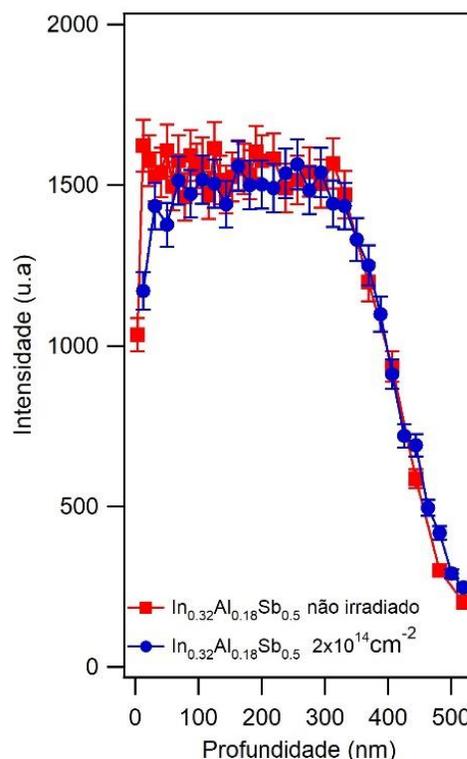
$\text{Al}_2\text{O}_3$  é um óxido que apresenta um comportamento similar aos materiais não amorfizáveis, ou seja, necessita de um limiar de perda de energia sistematicamente maior para a criação de defeitos neste material em relação aos materiais amorfizáveis (TRACHENKO, 2004) (WESCH e WENDLER, 2016) (KHALFAOUI, STOQUERT, *et al.*, 2012). Desse modo, se a concentração de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fosse maior

no sentido da superfície do material para a interface  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}/\text{SiO}_2$ , seria menos provável a formação de *voids* quanto mais próximo da superfície dos filmes e isso poderia explicar o gradiente de tamanho dos *voids*.

**Figura 6.10** – (a) Variação do tamanho médio dos *voids* em função da concentração de Al para uma mesma fluência ( $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ . (b) Imagem obtida por MEV de filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  irradiados com íons de Au de 14 MeV de energia, fluência  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , mostrando a não homogeneidade do tamanho dos poros para diferentes profundidades no filme.



**Figura 6.11** - NRA dos filmes de  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$  não irradiados.



Portanto, juntando todas as informações obtidas através de GIXRD, MEV e RBS, temos que os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , quando depositados por *magnetron sputtering*, são policristalinos de fase *zincblende* e, ao serem irradiados com íons de  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV de energia, sofrem alterações em sua estrutura (cristalinidade diminui) até a formação de poros para fluências de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Para esta fluência, então, os filmes mostram, simultaneamente, a presença de poros e estrutura policristalina, o qual para uma maior fluência  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , passa a demonstrar uma estrutura amorfa, no entanto, porosa, cujo valor (índice de porosidade) diminui conforme a concentração de Al aumenta, segundo as análise de RBS.

Um comportamento semelhante de expansão de filmes, formação de *voids* e, inclusive, nanofios, para fluências mais altas, com a presença de cristalitos dentro destes, foi demonstrada também por outros pesquisadores para os compostos de InSb (S.M.KLUTH, LLEWELLYN e M.C.RIDGWAY, 2006) e GaSb (NITTA, TANIWAKI, *et al.*, 2002). Além disso, esse fenômeno de expansão e porosidade

também foi observado para Si (PASZTIA, MANUABA, *et al.*, 2001) e Ge (WANG e BIRTCHEV, 1991), no entanto o mecanismo que resulta este fenômeno é diferente. Por exemplo, em Ge, a porosidade é somente observada para fluências significativamente maiores do que a necessária para a amorfização. Por outro lado, em antimonetos, o processo de transformação do material contínuo para o poroso e do cristalino para o amorfo ocorrem para fluências similares, o que foi exatamente o que observamos para os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ .

O mecanismo envolvido na formação dos *voids* ainda não é totalmente claro, embora alguns pesquisadores sugeriram que a porosidade induzida pela irradiação iônica em antimonetos é o resultado da recombinação ineficiente dos defeitos pontuais devido a precipitação de defeitos intersticiais (no regime de perda de energia nuclear) na forma de defeitos estendidos. A remoção dos interstícios deixa um excesso de vacâncias que se aglomeram para formar os *voids*, os quais atuam como um aglutinador de vacâncias criadas posteriormente (S.M.KLUTH, LLEWELLYN e M.C.RIDGWAY, 2006). Ao contrário, para íons pesados velozes (regime de perda de energia dominante eletrônico), a formação de *voids* não pode ser entendida através de um modelo clássico de deslocamento por colisões elásticas previamente explicado, mas se deve incluir um mecanismo cooperativo: a perda de energia do íon provoca *thermal spike*. Neste modelo tem-se a criação de uma superpressão local, caracterizada por um aumento de temperatura local que pode exceder o ponto de fusão ou até mesmo de vaporização do material. Quando esta superpressão é maior que o limite elástico de deformação do material, o material se deforma plasticamente, formando os *voids* (DESTEFANIS e GAILLIARD, 1980).

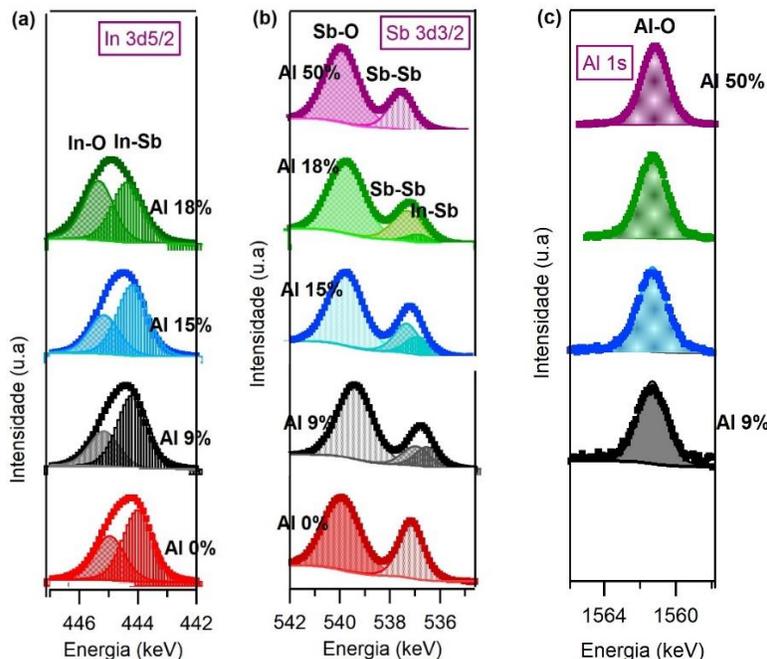
## 6.5. Caracterização eletrônica dos filmes de $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$

As figuras 6.12 e 6.14 mostram, respectivamente, os resultados de XPS para as amostras  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  não irradiadas e irradiadas por íons de  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV, depositadas em 420°C, medidas com fóton de energia 1840 eV. O espectro das amostras com diferentes concentrações de Al e com diferentes fluências estão deslocados verticalmente para melhor visualização. Os espectros de XPS

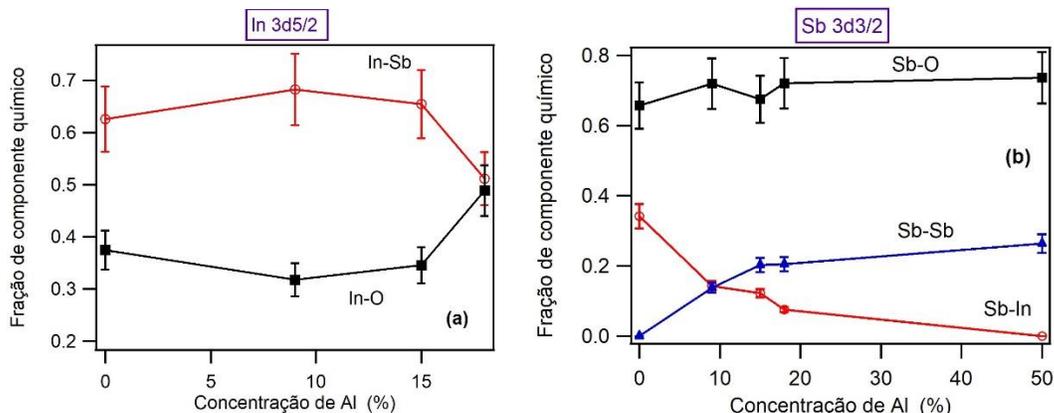
correspondentes ao Sb 3d<sub>3/2</sub> estão mostrados na figura 6.12-a (amostras não irradiadas) e na figura 6.14 (amostras irradiadas). Ambos os conjuntos de amostras apresentaram três componentes relacionados às ligações Sb-In (~537,0 eV) (LIU, YUEN e STRADLING, 1995), Sb-Sb (~537,2 eV) (somente presente nas amostras não irradiadas), e Sb-O (~539,7 eV). Além disso, a contribuição da ligação Sb-O apareceu deslocada de ~2,8 eV da Sb-In (LVOVA, DUNAEVSKII, *et al.*, 2013). Nenhuma presença de composto Sb foi verificada na análise por GIXRD. Isso se deve porque, na análise de XPS, os fotoelétrons que contribuem para o espectro são aqueles oriundos das camadas mais superficiais das amostras, enquanto que em GIXRD o resultado é uma média de todo o material (camadas bem mais profundas). Por essa razão, diferenças nos resultados de GIXRD e XPS podem significar diferenças na composição química da superfície em relação àquela do *bulk*, assim como o XPS não necessita ordem cristalina de longo alcance, ao contrário do GIXRD.

A relação entre as intensidades, para as amostras não irradiadas, associada ao Sb-Sb ( $I_{\text{Sb-Sb}}$ ) e Sb-O ( $I_{\text{Sb-O}}$ ), aumenta de 0 a 0,36 (figura 6.13-a), quando aumentando a concentração relativa de Al de 0 a 18 %, mostrando um significativo enriquecimento da ligação Sb-Sb. Por outro lado, os espectros de XPS correspondentes ao In 3d<sub>5/2</sub> estão mostrados na figura 6.13-b, em que a contribuição da ligação In-O aparece separado por 0,9 eV em relação a do In-Sb (LIU, YUEN e STRADLING, 1995). A relação das intensidades associadas às componentes In-Sb ( $I_{\text{In-Sb}}$ ) e In-O ( $I_{\text{In-O}}$ ),  $I_{\text{In-Sb}} / I_{\text{In-O}}$ , decresce de 1,67 a 1,05 (figura 6.13-b) quando se aumenta a concentração relativa de Al, mostrando um relativo empobrecimento da ligação In-Sb na superfície das amostras.

**Figura 6.12** - Espectros de XPS dos picos de In 3d<sub>5/2</sub>(esquerda), Sb 3d<sub>3/2</sub> (meio) and Al 1s (direito) para os filmes In<sub>(0.5-x)</sub>Al<sub>x</sub>Sb<sub>0.5</sub>, em que se utilizou 1840eV como energia do fóton.



**Figura 6.13** – Fração de componente químico relacionada aos elementos In (a) e Sb (b).



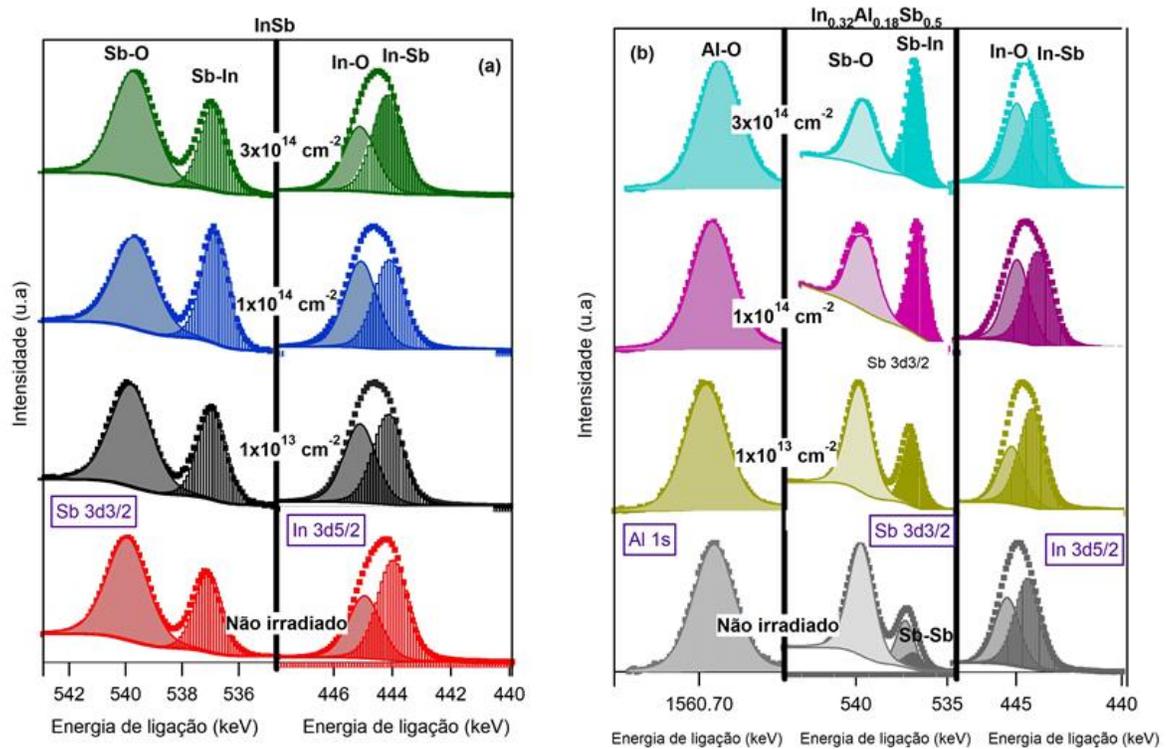
Para as amostras irradiadas, a relação entre as intensidades, para InSb, associadas ao Sb-In ( $I_{\text{Sb-In}}$ ) e Sb-O ( $I_{\text{Sb-O}}$ ), aumentou de 0,51 a 0,81, no intervalo de 0 a  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  de fluência, diminuindo posteriormente de 0,81 a 0,54 (figura 6.15-a), para  $1 \times 10^{14}$  a  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Por outro lado, a relação das intensidades associadas às componentes In-Sb ( $I_{\text{In-Sb}}$ ) e In-O ( $I_{\text{In-O}}$ ),  $I_{\text{In-Sb}}/I_{\text{In-O}}$ , decresce de 1,54 a 0,99 (figura 6.15-a), no intervalo de 0 a  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  de fluência, aumentando, em seguida, de 0,99 a 1,46 para  $1 \times 10^{14}$  a  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

No entanto, na relação das intensidades dos filmes  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , associadas ao  $\text{Sb-In}(I_{\text{Sb-In}})$  e  $\text{Sb-O}(I_{\text{Sb-O}})$  (para 18% de Al), observou-se um efeito contrário ao  $\text{InSb}$ , para o intervalo de  $1 \times 10^{14}$  a  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  de fluência, ou seja, uma diminuição da quantidade  $\text{Sb-O}$  na superfície deste composto (figura 6.15-b).

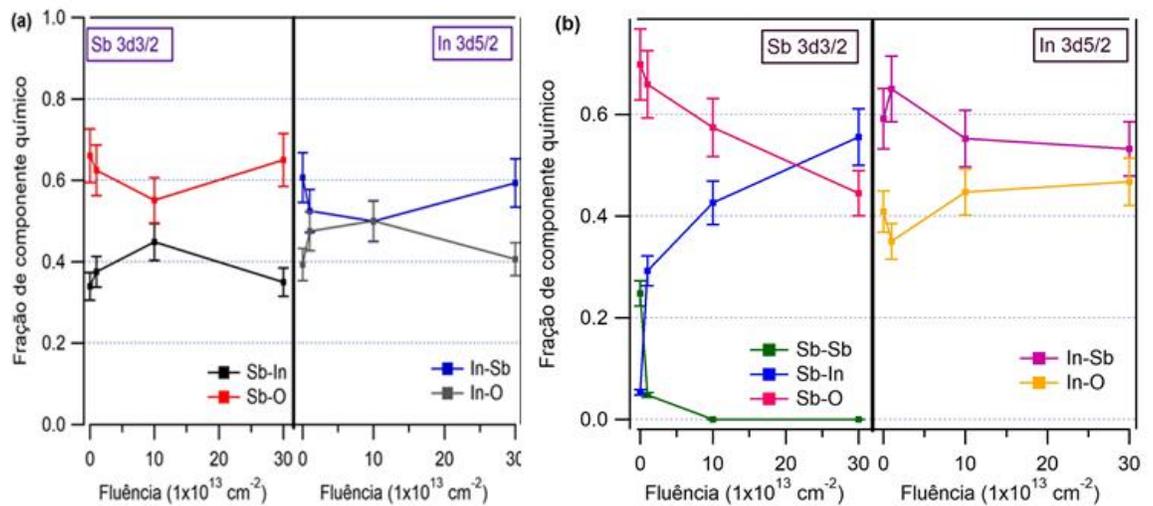
Analisando o pico 1s de Al (mostrado na figura 6.12-c (amostras não irradiadas) e 6.14-b (amostras irradiadas)) para  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , encontramos somente uma componente relacionada à ligação Al-O (1561 eV). A presença de somente esta ligação também foi verificada através da posição do pico 2p do Al (74,4 eV) (RAMELAN, BUTCHER e E.M. GOLDYS, 2004) (não mostrado), o que significa que não há ligação Al-Sb (537,7 eV) até uma profundidade máxima de  $\sim 33,3 \text{ \AA}$  em relação à superfície dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , visto que o correspondente livre caminho médio dos fotoelétrons provenientes do pico Al 1s e pico Al 2p são respectivamente  $\sim 7,8 \text{ \AA}$  e  $\sim 33,3 \text{ \AA}$  (STJERNDAHL, BRYNGELSSON, *et al.*, 2007) (TANUMA, POWELL e PENN). Fato este também foi observado no espectro de XPS do Sb 3d3/2 (livre caminho médio dos fotoelétrons de  $\sim 27 \text{ \AA}$ ) para as amostras irradiadas e não irradiadas. Para os filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  com 9 e 15% de Al, um comportamento similar ao apresentado para os filmes com 18% de Al foi observado.

As posições dos picos de XPS correspondente ao Sb 3d3/2 dos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  obtidos neste trabalho estão de acordo com as posições encontradas por (S.A.CLARK, J.W.CAIRNS, *et al.*, 1995). No entanto, em relação aos picos de In 3d5/2, Al 2p e Al 1s não há informação disponível na literatura. Um comportamento distinto é observado no composto  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ , no qual é verificada, além da presença da ligação Al-O, também a ligação Al-Sb, acentuada por um tratamento por desbaste iônico durante 90 s (RAMELAN, HARJANA e ARIFIN, 2010).

**Figura 6.14** - Espectro de XPS a) filmes de InSb b) filmes de  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$ .



**Figura 6.15**- Fração de componentes químicas relacionadas ao elemento In e Sb em função da fluência de irradiação: (a) em InSb; (b) em  $\text{In}_{0.32}\text{Al}_{0.18}\text{Sb}_{0.5}$ .



## 6.6. Conclusão

Os resultados mostraram que é possível fabricar filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  policristalinos, depositados por *magnetron sputtering*, cujo parâmetro de rede (e, por conseguinte, *bandgap*) pode ser modulado através da concentração relativa de Al nesta liga. Quando irradiada por íons de  $\text{Au}^{+6}$  de 14 MeV, essa liga apresenta comportamentos anômalos, característico dos antimonietos, como, por exemplo, de expansão de espessura, amorfização e formação de poros a partir de uma determinada fluência, os quais dependem fortemente da quantidade de Al na liga. De forma que quanto maior a quantidade de Al nesta liga ternária, mais ela se comporta como AlSb. Em relação à sua superfície, verificou-se a ausência da ligação Al-Sb e a presença das ligações In-Sb, Sb-O, Sb-Sb (exceção dos compostos irradiados) e Al-O tanto nos filmes de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  não irradiados quanto nos irradiados, assim como, um significativo enriquecimento de oxigênio nas amostras irradiadas frente as não irradiadas.

O composto  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$  pode apresentar potencial contribuição tecnológica não somente para detectores de imagens no infravermelho, mas também para sensores de gás. Conforme mostrado por *Alex et al* (GLOZMAN, HARUSH, *et al.*), para detectores de imagens no infravermelho, uma concentração de Al de 1.5 %, em  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , reduz a corrente de fuga nesses detectores (definida como cargas geradas em um detector quando nenhuma irradiação interage com este) por um fator de ~50, a qual é um dos principais parâmetros de ruído em sensores de imagem. Além disso, pelo fato de o *bandgap* de  $\text{In}_{(0.5-x)}\text{Al}_x\text{Sb}_{0.5}$ , para x diferente de zero, ser maior que o do InSb, permite a operação deste tipo de detector (utilizando o composto ternário) em temperaturas maiores em relação aos detectores de imagens de InSb. Acrescentando a isso, a característica deste composto ternário se tornar poroso (controlada pela quantidade de Al), ele se mostra como um forte candidato para um significativo aumento de eficiência em sensores de gás, visto que um material poroso apresenta uma maior área de superfície, o qual resultaria em uma área de adsorção de gás maior.

Como perspectivas futuras, pretende-se estudar como a temperatura influencia a porosidade, assim como a influência desta grandeza física na variação

do *bandgap*. Além disso, serão investigadas propriedades elétricas e ópticas como função da variação da quantidade de Al e fluência de irradiação.

## 7.Referências

A.J.C.WILSON. **X-ray Optics**. London: Methuen, 1962.

A.J.GARRATT-REED; D.C.BELL. **Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope**. [S.I.]: BIOS, 2003.

ABBATE, M. et al. The soft x-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, p. 964, 1999.

ADACHI, S. GaAs, AlAs, and Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As: Material parameters for use in research and device applications. **Journal of Applied Physics**, v. 58, n. 3, p. R1-R29, 1985.

AGAEV, Y.; BEKMEDOV,NG. SOME OPTICAL PROPERTIES OF INXAL<sub>1-X</sub>Sb SOLID-SOLUTIONS. **SOVIET PHYSICS SEMICONDUCTORS-USSR**, v. 5, n. 8, p. 1330-&, 1972.

AHVENAINEN, P.; KONTRO, I.; SVEDSTROM, K. Comparison of sample crystallinity determination methods by X-ray diffraction for challenging cellulose I materials. **Cellulose**, v. 23, n. 2, 2016.

ALFORD, T. L.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of Nanoscale Film Analysis**. New York: Springer, 2007.

ALKHALDI, H. S. et al. Void evolution and porosity under arsenic ion irradiation in GaAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> alloys. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 50, n. 12, 2017.

ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. Chichester: Wiley, 2011.

ANDERSEN, H.; SCHIWITZ, G.; MAHNKE, H. Beam interactions with materials and atoms. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 225, n. 1-2, p. 1-3, 2004.

B.D.CULLITY; S.R.STOCK. **Elements of X-Ray Diffraction**. London: Pearson, 2014.

B.W.BARANOV; N.A.GORIUNOVA. **Fiz.Tverd.Tela**, p. 284, 1960.

BETT, A. W. et al. III-V compounds for solar cell applications. **Applied Physics A**, v. 69, n. 2, p. 119-129, 1999.

BIRKHOLZ, M. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. [S.I.]: WILEY-VCH, 2006.

BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. London: Springer, 2013.

BRAR, B. et al. Electrical and optical properties of heavily ndoped GaSb–AlSb multiquantum well structures for infrared photodetector applications. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 12, n. 2, p. 1242-1245, 1993.

BRILLSON, L. J. **Surfaces and Interfaces of Electronic Materials**. Columbus: Wiley, 2010.

BRINGA, E. M.; JOHNSON, R. E. Coulomb Explosion and Thermal Spikes. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 88, n. 16, 2002.

BULLOUGH, R.; GILMAN, J. J. Elastic Explosions in Solids Caused by Radiation. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 37, n. 6, p. 2283-&, 1966.

C.D.WAGNER et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. [S.I.]: Perkin-Elmer Corporation, 1979.

CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.

CHEN, G.; SUN, W.; LV, Y. Empirical expression for the composition and temperature dependence of the energy gap in InAlSb. **Infrared Physics & Technology**, v. 81, p. 262-265, 2017.

CHOI, K.; BURIK, J. M. Hydrogermylation of Alkenes and Alkynes on Hydride-Terminated Ge(100) Surfaces. **Langmuir**, v. 16, n. 20, p. 7737-7741, 2000.

CHU, W.-K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. **BACKSCATTERING SPECTROMETRY**. London: ACADEMIC PRESS, 1978.

CLIFF, G. A. L.; G.W. The quantitative analysis of thin specimens. **Journal of Microscopy**, v. 103, p. 203-207, 1975.

CONSTANTIN, D. G. et al. MAGNETRON SPUTTERING TECHNIQUE USED FOR COATINGS DEPOSITION; TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS. **BRAMAT**, v. 12, n. 1, p. 24-26, 2011.

DAI, N. et al. Determination of the concentration and temperature dependence of the fundamental energy gap in Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 73, n. 21, p. 3132-3134, 1998.

DALVEN, R. Empirical Relation between Energy Gap and Lattice Constant in Cubic Semiconductors. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 8, n. 12, p. 6033-6034, 1973.

DATTA, D. P. et al. 60 keV Ar<sup>+</sup>-ion induced modification of microstructural, compositional, and vibrational properties of InSb. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 14, 2014.

DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **PHYSICAL REVIEW A**, v. 43, p. 3161-3164, 1990.

DESTEFANIS, G. L.; GAILLIARD, J. P. Very efficient void formation in ion implanted InSb. **Applied Physics Letters**, v. 36, n. 1, p. 40-42, 1980.

DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. **Powder Diffraction Theory and Practice**. Cambridge: RSC Publishing, 2008.

DUKE, P. J. **Synchrotron Radiation Production and Properties**. New York: OXFORD, 2000.

EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. Alberta: Springer, 2005.

EINSTEIN, A. Concerning an Heuristic Point of View Toward the Emission and Transformation of Light. **American Journal of Physics**, v. 17, 1905.

FANG, C.; FOLL, H.; CARSTENSEN, J. Electrochemical pore etching in germanium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 589, n. 2, p. 259-288, 2006.

FRANKEL, R. S.; AITKEN, D. W. Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy. **APPLIED SPECTROSCOPY**, v. 24, n. 6, p. 557-566, 1970.

FRIEDBACHER, G.; BUBERT, H. **Surface and Thin Film Analysis A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications**. Vienna: Wiley-VCH, 2011.

FRITZSCHE, H.; HUOT, J.; FRUCHART, D. **Neutron Scattering and Other Nuclear Techniques for Hydrogen in Materials**. [S.l.]: Springer, 2016.

FUJITA, H. et al. AllnSb Mid-Infrared LEDs of High Luminous Efficiency for Gas Sensors. **Physica status solidi**, v. 215, n. 8, p. 1-5, 2018.

GETTINGS, M.; STEPHENS, K. G. Electrical activity and radiation damage in ion implanted cadmium telluride. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 22, n. 1, p. 53-62, 1974.

GLOZMAN, A. et al. High Performance InAlSb MWIR Detectors Operating at 100K and Beyond. **Semiconductor Devices**.

GOUIDER, F. et al. Terahertz photoresponse of AllnSb/InSb/AllnSb quantum well structures. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 81, n. 15, 2010.

GRIMALDI, M. G. et al. Ion implantation and low-temperature epitaxial regrowth of GaAs. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 6, p. 4038-4046, 1981.

GUINEBRETIERE, R. **X- ray Diffraction by polycrystalline materials**. London: iste, 2007.

H, T. et al. The LNLS soft x-ray spectroscopy beamline. **Synchrotron Radiation**, v. 5, p. 539-541, 1998.

H.FOLL et al. Engineering porous III-Vs. **The advanced semiconductor**, v. 16, n. 7, p. 42-43, 2003.

HAIGH, M. K. et al. Mid-infrared Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb light-emitting diodes. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 90, n. 23, 2007.

HART, M. et al. The Refractive-Index Correction in Powder Diffraction. **Acta Crystallographica**, v. 44, p. 193-197, 1988.

HAWTHORNE, F. C. **Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology Reviews in Mineralogy**. Chelsea: Mineralogical Society of America, 1988.

HEDLER, A.; KLAUMÜNZER, S.; WESCH, W. Swift heavy ion irradiation of amorphous silicon. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, n. 1-2, p. 85-87, 2006.

HEIDE, P. V. D. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy An introduction to Principles and Practices**. New Jersey: Wiley, 2012.

HEINRICH, J. L. et al. Luminescent Colloidal Silicon Suspensions from Porous Silicon. **Science**, v. 255, n. 5040, p. 66-68, 1992.

HEINRICH, K. F. J.; NEWBURY, D. E.; MYKLEBUST, R. L. **Energy Dispersive X-Ray Spectrometry**. WASHINGTON: NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, 1981.

HINRICH, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: [s.n.], 2014.

HOCKINGS, E. F. et al. Thermal and Electrical Transport in InAs-GaAs Alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 7, p. 2879-2887, 1966.

HOFMANN, S. **Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science**. Berlin: Springer, 2013.

HUSSAIN, Z. S. et al. Rapid ion-implantation-induced amorphization of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As relative to InAs and GaAs. **Physical Review B**, v. 79, n. 8, 2009.

HUSSAIN, Z. S. et al. Ion implantation-induced amorphization of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P alloys as functions of stoichiometry and temperature. **Journal of Applied Physics**, v. 119, n. 19, 2016.

HUSSAIN, Z. S. et al. Ion-implantation-induced amorphization of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>P alloys as functions of stoichiometry and temperature. **Physical Review B**, 2016.

J.C.WOOLEY; B.A.SMITH. **Proceedings of the Physical Society**, p. 214, 1958.

J.I.LANGFORD; A.J.C.WILSON. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102-113, 1978.

JAESCHKE, E. J. et al. **Synchrotron Light Sources and Free-Electron Lasers Accelerator Physics, Instrumentation and Science Applications**. [S.I.]: Springer, 2016.

JOHANSSON, S. A. E.; JOHANSSON, T. B. ANALYTICAL APPLICATION OF PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION. **NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS**, v. 137, n. 3, p. 473-516, 1976.

KANATZIDIS, M. G. Beyond Silica: Nonoxidic Mesosstructured Materials. **Advanced Material**, p. 1165-1181, 2007.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

KHALFAOUI, N. et al. Damage creation threshold of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under swift heavy ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 286, p. 247–253, 2012.

KIRBY, B. J.; HANSON, R. K. Linear excitation schemes for IR planar-induced fluorescence imaging of CO and CO<sub>2</sub>. **Applied Optics**, v. 41, n. 6, p. 1190-1201, 2002.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. Toronto: Wiley, 1996.

KLAUMUNZER, S. Ion tracks in quartz and vitreous silica. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 225, n. 1-2, p. 136-153, 2004.

KLEITMAN, D.; YEARIAN, H. J. Radiation-Induced Expansion of Semiconductors. **Physical Review**, v. 108, n. 3, p. 901-901, 1957.

KLIN, O. et al. Molecular beam epitaxy grown In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb/InSb structures for infrared detectors. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 24, n. 3, p. 1607-1612, 2006.

KLUTH, P. et al. Nano-porosity in GaSb induced by swift heavy ion irradiation. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 104, n. 2, 2014.

KLUTH, S. M. et al. EXAFS comparison of crystalline/continuous and amorphous/porous GaSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 238, n. 1-4, p. 264-267, 2005.

KLUTH, S. M.; GERALD, J. D. F.; RIDGWAY, M. C. Ion-irradiation-induced porosity in GaSb. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 86, n. 13, 2005.

KOROTCENKOV, G.; CHO3, B. K. Porous Semiconductors: Advanced Material for Gas Sensor Applications. **Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 1-37, 2010.

LANGA, S. et al. Electrochemical pore etching in Ge. **Physica Status Solidi A-Applied Research**, v. 195, n. 3, p. R4-R6, 2003.

LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-858, 1990.

LIU, W. K.; YUEN, W. T.; STRADLING, R. A. Preparation of InSb substrates for molecular beam epitaxy. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 13, n. 4, p. 1539-1545, 1995.

LVOVA, T. V. et al. Chemical Passivation of InSb (100) Substrates in Aqueous Solutions of Sodium Sulfide. **Semiconductors**, v. 47, n. 5, p. 721–727, 2013.

M.JACHIMOWSKI. D.c sputtered  $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$  films. **Thin Solid films**, v. 48, n. 3, p. 15-17, 1978.

M.TOULEMONDE; C.DUFOUR; PAUMIER, E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductor. **Physical Review B**, v. 46, n. 22, p. 14362-14369, 1992.

M.WAGNER, J. **X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY CHEMICAL ENGINEERING METHODS AND TECHNOLOGY**. [S.I.]: NOVA, 2011.

MAO, Y. et al. Lattice parameters and band structure of ternary mixed crystals  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  from first-principle calculations. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 490, 2014.

MAURYA, D. K.; SARDARINEJAD, A.; ALAMEH, K. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. **Coatings**, v. 4, p. 756-771, 2014.

MAYER, M. SIMNRA, a simulation program for the analysis of NRA, RBS and ERDA. **AIP CONFERENCE PROCEEDINGS**, v. 475, p. 541-544, 1999.

MCKENNA, J. M. et al. Persistent holographic absorption gratings in  $\text{AlSb:Se}$ . **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 6, p. 735-737, 1995.

MERINO, L.; MORALES, J. Relación del índice de cristalinidad (IC) con la edad y el contenido de iones F y  $\text{CO}_3$  en muestras de vertebrados fósiles. **Estudios Geológicos**, v. 64, n. 1, p. 75-87, 2008.

METZNER, H. et al. Rutherford backscattering spectroscopy of rough films: Experimental aspects. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 134, n. 2, p. 249-261, 1998.

MURPHY, S. T.; CHRONEOS, A. Deviations from Vegard's law in ternary III-V alloys. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 82, n. 7, 2010.

NAGUIB, H. M. CRITERIA FOR BOMBARDMENT-INDUCED STRUCTURAL CHANGES IN NON-METALLIC SOLIDS. **Radiation Effects**, v. 25, n. 1, p. 1-12, 1975.

NEE, A. Y. C. **Handbook of Manufacturing Engineering and Technology**. London: Springer, 2015.

NITTA, N. et al. Formation of cellular defect structure on GaSb ion-implanted at low temperature. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 92, n. 4, p. 1799-1802, 2002.

NITTA, N. et al. Surface Sink Effects on Void Formation in GaSb and InSb under Ion Irradiation. **Materials Transactions**, v. 49, n. 7, p. 1546-1549, 2008.

O.S.KOMKOV et al. Optical Properties of Epitaxial Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb Alloy Layers. **Semiconductors**, v. 45, n. 11, p. 1425-1429, 2011.

OLL, H. F.; CARSTENSEN, J.; FREY, S. Porous and Nanoporous Semiconductors and Emerging Applications. **Journal of Nanomaterials**, n. 2, 2006.

ONTON, A.; LORENZ, M. R.; REUTER, W. Electronic Structure and Luminescence Processes in In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>P Alloys. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 42, n. 9, p. 3420-3432, 1971.

PASZTIA, F. et al. Ion Beam Induced Pore Structure Changes In Porous silicon. **AIP Conference Proceedings**, v. 576, p. 919-923, 2001.

PHILLIPS, J. C. Microscopic theory of covalent-ionic transition of amorphizability of nonmetallic solids. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 29, n. 10, p. 5683-5686, 1984.

PRABHU, Y. T. et al. X-ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **Nano Science and Engineering**, v. 4, n. 1, p. 21-28, 2014.

RAMELAN, A. H.; BUTCHER, K. S. A.; E.M. GOLDYS, T. L. T. High-resolution X-ray photoelectron spectroscopy of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb. **Applied Surface Science**, v. 229, n. 1-4, p. 263-267, 2004.

RAMELAN, A. H.; HARJANA, H.; ARIFIN, P. Growth of AlGaSb Compound Semiconductors on GaAs Substrate by Metalorganic Chemical Vapour Deposition. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2010.

ROY, A.; JAYARAM, K.; SOOD, A. K. Origin of visible photoluminescence from porous silicon as studied by Raman spectroscopy. **Bulletin of Materials Science**, v. 17, n. 5, p. 513-522, 1994.

RYSSEL, H.; RUGE, I. **Ion Implantation**. Chichester: John Wiley & Sons, 1986.

S.A.CLARK et al. Antimony capping and decapping of InAlSb(100). **Surface Science**, v. 336, n. 1-2, p. 193-198, 1995.

S.M.KLUTH; LLEWELLYN, D.; M.C.RIDGWAY. Irradiation fluence dependent microstructural evolution of porous InSb. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, n. 1-2, p. 640-642, 2006.

SCHIWIETZ, G. et al. Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, 2004.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671-675, 2012.

SEGMÜLLER, A. Characterization of Epitaxial Films by Grazing Incidence X-Ray Diffraction. **Thin Solid Films**, v. 154, n. 1-2, p. 33-42, 1987.

SHIMIZU-IWAYAMAI, T. et al. Photoluminescence from nanoparticles of silicon embedded in an amorphous silicon dioxide matrix. **Journal of Physics**, v. 6, n. 39, p. L601-L606, 1994.

SHORIN, V. S.; SOSNIN, A. N. RBS spectra for thin films with surface roughness. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 72, n. 3-4, p. 452-456, 1992.

SIMEONE, D. et al. Grazing incidence X-ray diffraction for the study of polycrystalline layers. **Thin Solid Films**, v. 530, p. 9-13, 2013.

S-L.CHANG. Thin-film characterization by grazing incidence X-ray diffraction and multiple beam interference. **Journal of physics and chemistry of solids**, v. 62, n. 9-10, p. 1765-1775, 2001.

SONOMURA, H.; NISHIMURA, T.; MIYAUCHI, T. Lattice constants in the Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Sb system. **physica status solidi a**, v. 61, n. 1, 1980.

STJERND AHL, M. et al. Surface chemistry of intermetallic AlSb-anodes for Li-ion batteries. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 15, p. 4947-4955, 2007.

STOQUERT, J. P. Determination of the number and size of inhomogeneities in thin films by ion beam analysis. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 66, n. 14, 2002.

SWANN, S. MAGNETRON SPUTTERING. **Physics in Technology**, v. 19, n. 2, p. 67-75, 1988.

SZILHGYI, E.; PQSZTI, F.; AMSEL, G. Theoretical approximations for depth resolution calculations in IBA methods. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 100, n. 1, p. 103-121, 1995.

TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths.VIII. Data for 15 elemental solids over the 50–2000 eV range. **SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS**, v. 37, n. 1, p. 1-14.

TIGINYANU, I. et al. **Porous III-V Semiconductors Fabrication and optical characterisation of porous structures by using electrochemical etching as a nanostructuring technique**. [S.l.]: [s.n.], 2009.

TOULEMONDE, M. et al. DOES THE LATENT TRACK OCCURRENCE IN AMORPHOUS MATERIALS RESULT FROM A TRANSIENT THERMAL PROCESS? **Materials Research Society**, v. 504, 1998.

TOULEMONDE, M.; DUFOURB, C.; PAUMIERB, E. The Ion-Matter Interaction with Swift Heavy Ions in the Light of Inelastic Thermal Spike Model. **ACTA PHYSICA POLONICA A**, p. 311-322, 2006.

TRACHENKO, K. Understanding resistance to amorphization by radiation damage. **JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER**, v. 16, n. 49, p. R1491-R1515, 2004.

UZANSAGUY, C. et al. Buildup of ion implantation damage in  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  for various x values. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 7, n. 4, 1989.

VALADARES, E. D. C. Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física - Materiais e Métodos**, v. 14, n. 2, p. 63-71, 1992.

VERMA, H. R. **Atomic and Nuclear Analytical Methods XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques**. Berlin: Springer, 2007.

VOLIN, C. E. et al. Midwave-Infrared Snapshot Imaging Spectrometer. **Applied Optics**, v. 4480, p. 355-366, 2002.

VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R.; RAM-MOHAN, L. R. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS**, v. 89, n. 11, p. 5815-5875, 2001.

W.A.GRANT. **Rutherford backscattering spectrometry Methods of surface analysis**. Cambridge: J.M.Walls, 1989.

WANG, L. M.; BIRTCHE, R. C. Amorphization, morphological instability and crystallization of krypton ion irradiated germanium. **PHILOSOPHICAL MAGAZINE**, v. 64, n. 6, p. 1209-1223, 1991.

WANG, Y.; NASTASI, M. **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis**. Salem: Materials Research Society, 2009.

WENDLER, E.; WESCH, W. Ar implantation of InSb and AlN at 15 K. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 242, n. 1-2, p. 562-564, 2006.

WESCH, W. et al. Structural modification of swift heavy ion irradiated amorphous Ge layers. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, v. 42, n. 11, 2009.

WESCH, W.; WENDLER, E. **Ion Beam Modification of Solids Ion-Solid Interaction and Radiation Damage**. [S.l.]: Springer, 2016.

WESCH, W.; WENDLER, E.; SCHNOHR, C. S. Damage evolution and amorphization in semiconductors under ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 277, p. 58-69, 2012.

WIDJONARKO, N. E. Introduction to Advanced X-ray Diffraction Techniques for Polymeric Thin Films. **Coatings**, v. 9, n. 4, 2016.

WILLIAMS, J. S.; AUSTIN, M. W. ION-BEAM-INDUCED ANNEALING EFFECTS IN GaAs. **NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS**, v. 168, n. 1-3, p. 307-312, 1980.

YOSHIO WASEDA, E. M. K. S. **X-ray diffraction crystallography introduction, examples and solved problems**. [S.l.]: Springer, 2011.