

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

VINICIUS PEREIRA BENFATTO

**Comparação da dependência com a temperatura dos espectros de
absorção de raios-X do Ge e do GaAs cristalinos**

Porto Alegre
Novembro de 2013

VINICIUS PEREIRA BENFATTO

Comparação da dependência com a temperatura dos espectros de absorção de raios-X do Ge e do GaAs cristalinos

Trabalho de Conclusão apresentado como requisito à obtenção do grau de Bacharel em Física - no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Azevedo

Porto Alegre
Novembro de 2013

AGRADECIMENTOS

É fundamental agradecer a todos que me apoiaram nesta jornada, mas em especial à minha mãe que me deu todo o apoio necessário para esta realização, a Carol por seu companheirismo, meu irmão pelo exemplo e ao meu orientador Gustavo o qual é peça fundamental nesta conclusão.

DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho de Conclusão de Curso a minha esposa Caroline pelo companheirismo e apoio durante este curso e a minha mãe a qual sempre deu o seu melhor por mim.

*“Se você pensa que pode, ou pensa que não pode, de qualquer modo
você está certo...
A vida que você leva foi por você criada e não
pelas circunstâncias”*

Henry Ford

RESUMO

Neste estudo foi abordada a dependência do comprimento das ligações inter-atômicas com a temperatura para dois materiais com mesma estrutura cristalina (Germânio e Arseneto de Gálio), porém com diferenças de ionicidade de ligação.

Para análise das características vibracionais utilizou-se do método de EXAFS para sondar as ligações com base em algumas aproximações, modelos e cálculo computacional, e verificou-se sua dependência com a temperatura através de características estruturais como o fator de Debye-Waller o qual descreve a desordem térmica e estrutural.

Constatou-se que a taxa de expansão térmica para o germânio é maior que a do arseneto de gálio e sua ligação é mais “dura” que a GaAs.

Palavras chaves: EXAFS, Germânio, Arseneto de Gálio, Fator de Debye-Waller, Expansão térmica.

ABSTRACT

This study addressed the dependence of the inter-atomic bond length with temperature for two materials with the same crystal structure (Germanium and Gallium Arsenide), but with differences in binding ionicity.

For analysis of the vibrational characteristics we used EXAFS to probe the binding based on some approximations and computational models. We inferred the temperature dependence through structural features and the Debye-Waller factor which describes the thermal and disorder. structural

It was found that the rate of thermal expansion for germanium is larger than that of gallium arsenide and its binding is "harder" than GaAs.

Keywords: EXAFS, Germanium, Gallium Arsenide, Debye-Waller Factor, Thermal expansion.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	TEORIA	10
2.1	XAFS	10
2.1.1	Absorção de Raios-X	10
2.2	XANES	11
2.2.1	EXAFS.....	11
2.2.2	Equação do EXAFS.....	13
3	INSTRUMENTAÇÃO	17
3.1	FONTE DE RAIOS-X	17
3.2	LINHA DE LUZ	18
4	ANÁLISE DE DADOS	21
4.1	IFEFFIT.....	21
4.1.1	Athena	21
4.1.2	Artemis	22
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
6	CONCLUSÃO	29
7	BIBLIOGRAFIA	30

1 INTRODUÇÃO

Na busca por desenvolvimento tecnológico, é de fundamental importância o conhecimento da estrutura dos materiais. Por exemplo, sólidos semicondutores possuem uma larga utilização na indústria eletrônica, o que torna necessário o conhecimento de suas propriedades térmicas e elétricas. A variação nas características vibracionais destes materiais influencia na viabilidade de criação destes componentes e uma maneira de avaliar tais propriedades é através da absorção de raios-X.

A espectroscopia de *estrutura fina estendida de absorção de raios X* (EXAFS) compreende uma técnica de análise a qual se sonda a ordem local de sólidos e ainda permite estudar a dinâmica em materiais cristalinos ou não através de medidas do espectro de absorção de raios-X em função da temperatura. No caso, obtém-se a variação da função de distribuição radial dos primeiros vizinhos, como função da temperatura.

Se objetiva aplicar técnica de EXAFS ao estudo da dinâmica vibracional de dois materiais semicondutores, Germânio (Ge) e Arseneto de Gálio (GaAs) que, do ponto de vista químico, diferem pela ionicidade da ligação mas possuem a mesma estrutura cristalina. No Ge cristalino, a ligação Ge-Ge é puramente covalente. Entretanto, para GaAs cristalino a ligação Ga-As é parcialmente covalente e parcialmente iônica, o que resulta em uma ligação mais forte do que a do Germânio cristalino, devendo resultar em diferenças em suas dinâmicas vibracionais.

Para análise das características vibracionais de cada material utilizamos a técnica de XAFS para obter o espectro de absorção de raios-X destes dois materiais (Germânio e Arseneto de Gálio), nas bordas K do Ge, do Ga e ainda do As, em função da temperatura. Foi utilizado um intervalo de temperaturas de 20K a 350K dividido em onze espectros de absorção para cada elemento em questão.

Confrontando-se os resultados obtidos para ambos os materiais buscou-se verificar suas semelhanças e distinções em características vibracionais através de modelos de sólidos e análise computacional. Para os dois materiais semicondutores em regime de material *bulk* verificou-se com base no fator de Debye-Waller uma maior resistência à desordem térmica pelo lado do Germânio em relação ao Arseneto de Gálio e ainda verificou-se a taxa de expansão térmica com base na variação do espaçamento entre primeiros vizinhos.

2 TEORIA

2.1 XAFS

A espectroscopia de *XAFS* (Estrutura Fina de Absorção de raios-X, em inglês) é uma ferramenta de estudo da estrutura local em escala atômica ou molecular de materiais. A espectroscopia *XAFS* consiste basicamente em medir o $\mu(E)$ (coeficiente de absorção de raios-X) em função de E (energia dos raios-X), o qual normalmente diminui ao aumentar a energia dos raios-X. Quando a energia (E) coincide com a energia de ligação de um elétron de um átomo do material, o coeficiente de absorção sofre um aumento repentino, conhecido como borda de absorção de raios-X. (BUNKER, 2010)

2.1.1 Absorção de Raios-X

Quando um feixe de fótons incide em um material sua intensidade inicial (I) decresce à medida que a distância penetrada na amostra (dx) aumenta, portanto a diminuição será proporcional a $\mu(E)$ e deste modo a variação na intensidade (dI) será dada por:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (2.1.1)$$

Ao integrar a equação (2.1.1) de uma intensidade inicial (I_0) à intensidade em x (I) obteremos como resultado a *Lei de Lambert-Beer*:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (2.1.2)$$

Normalmente $\mu(E)$ decresce com E^{-3} , entretanto quando E coincide com a energia de ligação do elétron com o átomo da amostra o coeficiente de absorção apresenta um aumento abrupto (Figura 1) caracterizando a energia da *borda de absorção* (E_e), energia esta característica para cada elemento. [2,3]

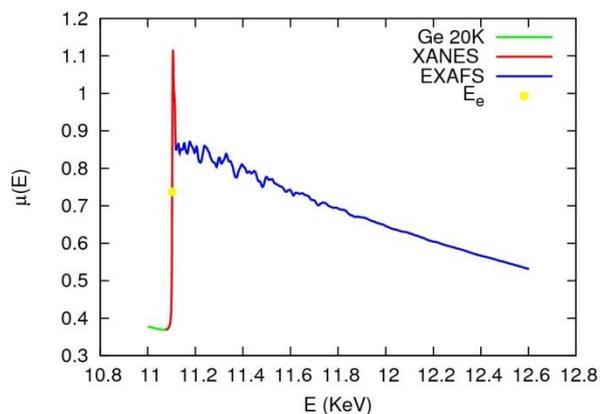


Figura 1: Típico espectro de absorção do XAFS; Ge a 20K.

2.2 XANES

A *Estrutura de Absorção de raios-X próxima à Borda* compreende uma pequena região do espectro de XAFS, como o próprio nome já diz próxima a borda de absorção. Informações com relação ao estado de oxidação do átomo absorvedor podem ser obtidas nesta região (CONRADSON, 2000), entretanto este não é o foco deste estudo.

2.2.1 EXAFS

A *Estrutura Fina Estendida de Absorção de raios-X* fundamenta-se na natureza dos fotoelétrons. Uma vez que o elétron de um átomo isolado é ejetado, seu estado final pode ser descrito como uma onda esférica. Quando o átomo absorvedor não está isolado, o fotoelétron é espalhado na vizinhança com uma alta energia cinética adquirida dos raios-X da região do EXAFS. É razoável supor que o elétron é espalhado em um átomo vizinho e retorna ao átomo absorvedor (Figura 2). Esta teoria fundamenta-se na *aproximação de espalhamento único* (single-scattering approximation). (CONRADSON, 2000).

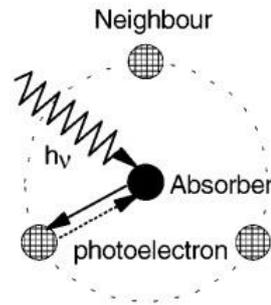


Figura 2 Fotoelétron na aproximação single-scattering; Fonte [3].

A energia cinética (E_0) do fotoelétron em termos da energia de ligação (E_e) e energia dos raios-X incidente ($h\nu$) é dada por:

$$E_0 = h\nu - E_e \quad (2.2.1)$$

O fotoelétron que é ejetado pode ser representado por uma onda esférica, sendo assim o comprimento de onda (λ) é definido como:

$$\lambda = 2\pi/k \quad (2.2.2)$$

Onde o vetor de onda (k) é descrito por:

$$k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right) (h\nu + E_0 - E_e)} \quad (2.1.5)$$

Sendo m a massa do elétron e h a constante de Planck. (Koningsbergera, B.L.Mojet, G.E.vanDorssen, & Ramaker, 2000)

O estado final do fotoelétron é formado pela superposição das ondas (propagante e retroespalhada), assim a probabilidade de absorção $P(E)$ do átomo alvo é modulada pela

interferência das duas componentes do estado final (ψ_f), uma vez que $P(E)$ é proporcional ao quadrado do elemento de matriz de transição entre os estados inicial e final do elétron, onde H_{int} é o Hamiltoniano de interação e ψ_i representa o estado inicial do elétron.

$$P(E) \sim |\langle \psi_f | H_{int} | \psi_i \rangle|^2 \quad (2.2.4)$$

A fase da ψ_f depende da distância entre o átomo absorvedor e o retroespalhador, dada relação com o vetor de onda, que de acordo com a relação de *de Broglie* o comprimento de onda do fotoelétron $\lambda = h/p$, onde p é seu momento e h é constante de Planck, uma vez que p depende da energia cinética E_0 , conseqüentemente há relação da fase com a energia cinética do fotoelétron. (BUNKER, 2010) (CONRADSON, 2000)

2.2.2 Equação do EXAFS

O modelo de equação a ser utilizado supõe que a contribuição para μ do meio onde o átomo se encontra comporta-se como uma perturbação ao coeficiente de absorção (μ_0) do átomo livre, assim somado o termo de EXAFS ao coeficiente:

$$\mu = \mu_0 [1 + \chi(k)] \quad (2.2.5)$$

Sendo $k = 2\pi/\lambda$ e $\chi(k)$ a função que descreve o EXAFS.

O coeficiente de absorção de raios-X pode ser obtido a partir da teoria de perturbação dependente do tempo, em primeira ordem (regra de ouro de Fermi – equação 2.1.6). Adicionando-se algumas hipóteses, tais como, espalhamento simples do fotoelétron e desordem gaussiana (i.e., a função de **distribuição de pares é simétrica**), chega-se a uma equação que representa superposição de ondas senoidais amortecidas. (Figura 3)

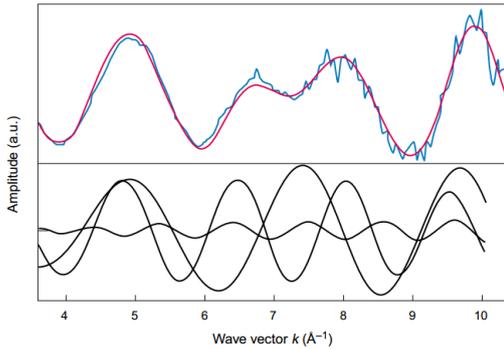


Figura 3: Superposição de ondas (superior); Onda decomposta em distintos comprimentos de onda. Fonte (CONRADSON, 2000)

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) e^{-\beta_j(k)} \sin(2kR_j + \Phi_j(k)) \quad (2.2.6)$$

Dentro do termo senoidal a parte $2kR_j$ representa a variação de fase dada a distância do átomo absorvedor e seu vizinho espalhador e o termo $\Phi_j(k)$ gera um deslocamento adicional devido ao potencial que ao qual o fotoelétron está sujeito no caminho entre o átomo absorvedor e o retroespalhador. Já o termo de amplitude é dada por $A_j(k)$ que por sua vez contém o número de coordenação N_j , a flutuação em R_j , a amplitude de retroespalhamento $f_j(k)$ e um termo de redução da amplitude devido à muitos corpos S_0^2 , dispostos conforme equação 1.1.9:

$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} f_j(k) S_0^2 \quad (2.2.7)$$

Ainda considerando a equação 1.1.8, o caráter amortecido dado por $e^{-\beta_j(k)}$ representa o tempo de vida do estado final e contém os termos de desordem térmica e estática.

$$e^{-\beta_j(k)} = \exp\left(\frac{-2R_j}{\lambda_e}\right) \exp(-2k^2\sigma_j^2) \quad (2.2.8)$$

O parâmetro λ_e consiste no livre caminho médio do fotoelétron e σ_j representa o fator de Debye-Waller entre átomo absorvedor e retroespalhador, fator este que caracteriza as desordens térmica e estática. [2,3]

Levando-se em conta a assimetria da distribuição de distância interatômicas, a equação de EXAFS toma a forma:

$$\chi(k) = \sum_{\text{camada}} \frac{S_0^2 N |f(k)|}{R^2 k} e^{-2R/\lambda(k)} e^{-2\sigma^2 k^2 + \frac{2}{3} C_4 k^4} \sin\left(2kR - \frac{4}{3} C_3 + \Phi_j(k)\right) \quad (2.2.9)$$

Onde C_3 e C_4 são os chamados cumulantes da distribuição. O segundo cumulante, C_2 , pode ser identificado como o fator de Debye-Waller da equação 2.1.10.

A equação do EXAFS pode ser analisada tanto no espaço k como no espaço R através de uma transformada de Fourier. Os parâmetros estruturais (cumulantes e número de coordenação) são obtidos a partir de ajustes não-lineares de mínimos quadrados. As funções e os parâmetros que descrevem o retroespalhamento do fotoelétron (λ , S_0^2 , $f(k)$, $\Phi(k)$) são obtidos através de cálculos de primeiros princípios com o programa FEFF [2].

A relação dos cumulantes com as propriedades vibracionais se dá através do *modelo correlacionado anarmônico de Einstein*[8,9], que para um modelo unidimensional do potencial efetivo entre o par de átomos é descrito como:

$$V(r - r_0) = k_e(r - r_0)^2 - k_3(r - r_0)^3 + \dots \quad (2.2.10)$$

Para r_0 sendo mínimo de potencial, k_e constante harmônica de mola e k_3 a constante anarmônica de ordem três, Levando em conta a dependência na temperatura dos termos k_3 , σ^2 ,

o terceiro cumulante C_3 e o fator de expansão térmica linear a que está conectado ao primeiro cumulante C_1 , temos as seguintes relações dependentes da temperatura:

$$\sigma^2(T) = \frac{\hbar\omega_E}{2k_e} \frac{1+z}{1-z} + \sigma_{stat}^2 \quad (2.2.11)$$

$$C_3(T) = \frac{k_3(\hbar\omega_E)^2}{2k_e^3} \frac{1+10z+z^2}{(1-z)^2} + C_{3stat} \quad (2.2.12)$$

$$a(T) = \frac{3}{2} \frac{\hbar k_3}{\mu^2 \omega_E^3} \frac{1+z}{1-z} \quad (2.2.13)$$

Onde ω_E é a frequência de Einstein ($k_e = \mu\omega_E^2$), μ é a massa reduzida do par absorvedor e espalhador e $z = \exp(-\Theta_E/T)$ é a relação entre temperatura de Einstein Θ_E e a temperatura da amostra, há ainda as dependências estruturais não relacionadas à temperatura sendo estas σ_{stat}^2 e C_{3stat} . [8]

3 INSTRUMENTAÇÃO

O XAFS consiste em um experimento de absorção de raios-X, logo se faz necessário a utilização de uma fonte emissora monocromática, a qual devemos medir a intensidade de seu feixe antes de incidir na amostra e também a intensidade do feixe transmitido através da espécie em questão, conforme figura 4.

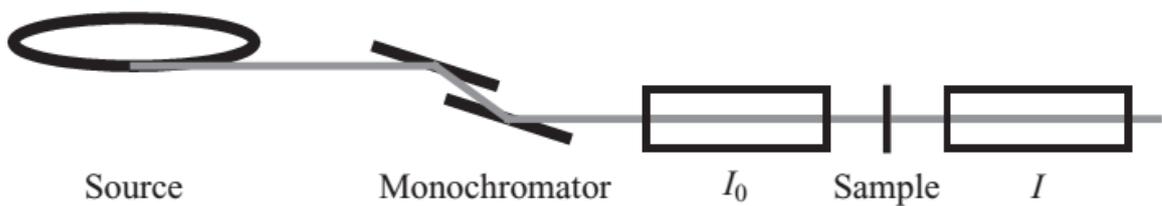


Figura 4: Estrutura de um típico experimento de absorção de raios-X; Fonte [1].

3.1 Fonte de raios-X

As características necessárias para um experimento de XAFS só são encontradas com utilização de radiação síncrotron, pois só com este tipo radiação pode-se obter[7]:

Um *erro estatístico* (S) menor que 0.1% em cada ponto do espectro, uma vez que a distribuição de fótons absorvidos é regida por uma distribuição de Poisson onde:

$$S = 1/\sqrt{N} \quad (3.1.1)$$

Para N sendo o número de elétrons absorvidos, logo para $S = 10^{-3}$ são necessários 10^6 elétrons absorvidos por ponto do espectro.

E ainda devido a grandes oscilações do espectro na região de borda se faz necessário uma resolução de 0.5 eV.

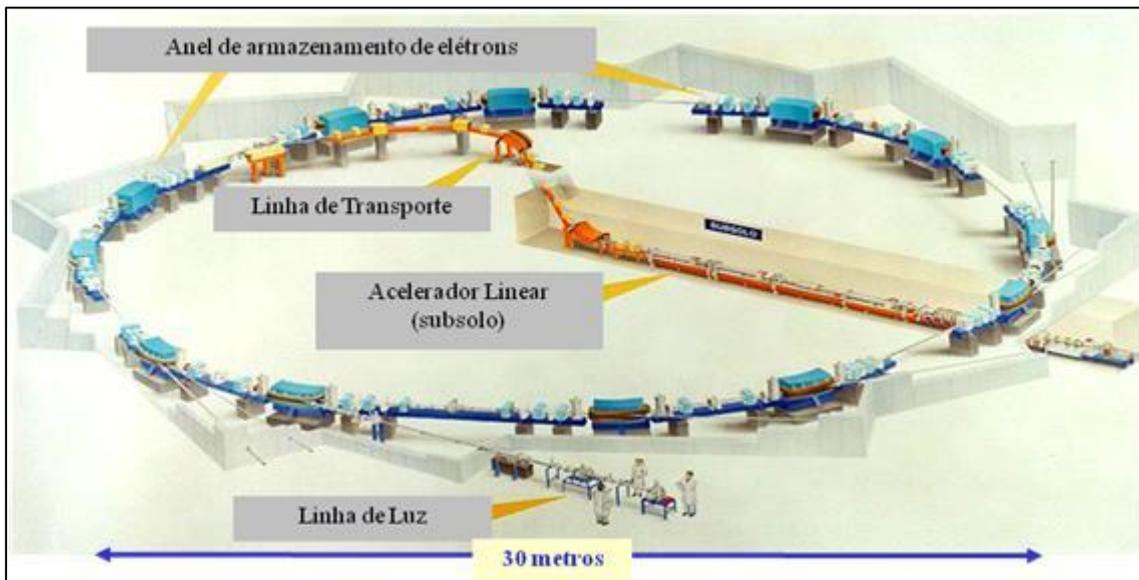


Figura 5: Estrutura de um acelerador síncroton; Fonte [7].

A obtenção dos raios-X começa com elétrons gerados por um filamento de tungstênio passando um acelerador linear, posteriormente eles são transferidos para um pequeno anel e têm sua energia aumentada. Ao possuírem energia suficiente os elétrons são transferidos para outro anel este de armazenamento, composto de trechos retos com dipolos magnéticos interligados onde terão novamente um acréscimo em sua energia, mas quando um elétron é acelerado o mesmo emite radiação e parte desta é capturada e condicionada para uso na “linha de luz”. [7]

3.2 Linha de luz

A linha de luz consiste na região onde o experimento acontece de fato, constituída de vários segmentos como monocromador, espelho focalizador e câmaras de ionização.

Os fótons emitidos pelos elétrons acelerados nos dipolos magnéticos possuem uma larga faixa de frequências e pra resolver esta questão utiliza-se um monocromador composto de dois cristais de silício com base na Lei de Bragg, onde o primeiro cristal seleciona a

energia desejada e o segundo melhora a resolução em energia e redireciona o feixe para a cabana experimental.

O monocromador determina a resolução em energia, assim tornando-se uma peça de extrema importância para um bom experimento de XAFS, onde a resolução deve ser da ordem de 0.5 eV.

O monocromador utilizado é feito de silício cortado na direção (111), pois o silício é um cristal dito “perfeito”, assim minimizando erros na distância entre planos, a qual altera a resolução do feixe. [7]

Para focalizar o feixe monocromático na amostra é necessário um espelho toroidal curvável que forma um feixe elíptico de baixa excentricidade com aproximadamente 0.5mm de diâmetro. [7]

Ainda é preciso medir a intensidade do feixe de fótons antes (I_0) da amostra e depois (I_1), Para medidas de I_0 utiliza-se uma *câmara de ionização*, a qual é constituída de dois capacitores com um gás como meio dielétrico. O feixe de fótons, ao passar no meio dielétrico, ioniza parte dos átomos do gás “produzindo” elétrons (fotoelétrons e elétrons secundários), os quais são capturados pelo capacitor, gerando uma corrente, a qual é lida e convertida em um sinal com frequência proporcional a intensidade do feixe. Assim a medida interfere muito pouco com o feixe. [7]

Para a detecção do feixe transmitido da amostra também é utilizado uma câmara de ionização, uma vez que a mesma apresenta menor valor na relação sinal/ruído, entretanto ela captura todos os processos de ionização. Assim, se faz necessário à utilização de *software* como Athena para a remoção de *background*. [7]

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir da trituração de cristais de Ge e GaAs em um pó fino, que foi subsequentemente depositado sobre uma membrana de

PVDF. As espessuras (x) das camadas depositadas foram calculadas de modo a resultar num salto de absorção $\Delta\mu x = 1$.

4 ANÁLISE DE DADOS

4.1 IFEFFIT

Programa para análise de dados de XAFS, desenvolvido pelo *Consórcio para Fontes de Radiação Avançadas* (CARS sigla em inglês) na Universidade de Chicago.

Voltado para análise de XAFS, o IFEFFIT reúne diversas funções como remoção de *background* através do algoritmo de AUTOBK, ajustes de curvas com $\chi(k)$ de EXAFS e FEFFIT com exibição gráfica das mesmas, transformadas de Fourier do sinal, entre outras [4]. IFEFFIT reúne ainda programas como Athena, Artemis, FEFF, Atoms entre outros.

4.1.1 Athena

Utilitário gráfico para o processamento de dados de EXAFS. Lida com a maior parte das operações comuns, incluindo adição de espectros, remoção de *background*, transformadas de Fourier, e outras. [5]

Faz-se necessário alinhar os dados de absorção das medidas de uma mesma amostra e ainda remover o *background*, processos regidos pelo Athena. Assim para remoção de *background* se desenvolve a equação 2.1.7 para representar a equação EXAFS:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (4.1.1)$$

Onde μ_0 representa absorção do material sem a estrutura fina e μ a absorção medida. A equação do EXAFS é normalizada por μ_0 onde reside um problema, pois não há possibilidade de medi-lo e ainda há uma grande diferença entre o coeficiente de absorção de

um átomo no vácuo e um em um sistema *bulk*. Para esta finalidade, se utiliza o algoritmo *AUTOBK* desenvolvido por Matthew Newville, o qual traz bons resultados na remoção de *background* [1]. Uma vez alinhados e reduzidos, os dados já podem ser ajustados com base em modelos no *Artemis*.

4.1.2 Artemis

Consiste em um programa de ajuste dos dados usando padrões teóricos do *FEFF*, modelos de dados sofisticados e análise estatística, ainda inclui interfaces para *Atoms* e *FEFF*. (RAVEL, 2011)

Primeiramente com os dados já organizados no *Athena* são ajustados por padrões teóricos obtidos pelos subprogramas *FEFF* e *Atoms*, ajuste para variáveis *amp* (referente à variação da amplitude S_0^2) e *enot* (representa o E_0 , valor teórico), valores fixados com base na amostra de menor temperatura, tomada como amostra padrão, por representar o sistema mais idealizado (menor agitação térmica).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 6 encontra-se graficados os espectros de absorção do Ge e do GaAs, obtidos a 20K nas bordas K de absorção do Ge, do As e do Ga, respectivamente. Examinando-se os espectros, percebe-se claramente o salto de absorção em torno da energia da borda e as oscilações de EXAFS após as bordas. As oscilações são complexas, sugerindo a sobreposição de senóides de várias frequências, como seria de se esperar para um material cristalino.

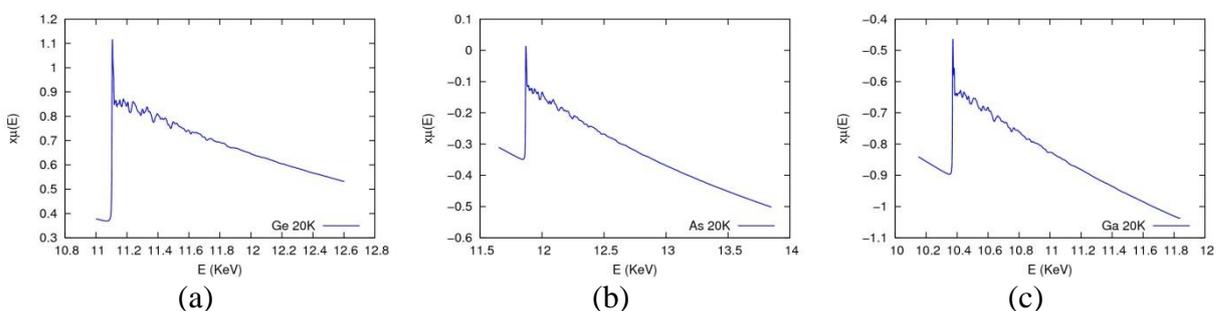


Figura 6: Espectro de absorção do (a) Ge, (b) As e (c) Ga.

Após a remoção do background e ponderação por k^2 , os espectros têm a aparência representada nas figuras 7a e 7b e suas respectivas transformadas de Fourier são apresentadas nas figuras 8 a 10. As figuras 7 a 10 ilustram claramente o efeito da temperatura nos espectros de EXAFS. Nas figuras 8 a 10, observa-se a redução da amplitude de todos os picos da transformada de Fourier com o aumento da temperatura. Os picos correspondentes a camadas mais distantes do átomo central têm sua amplitude reduzida mais fortemente devido à diminuição das correlações espaciais à medida que se afasta do átomo central.

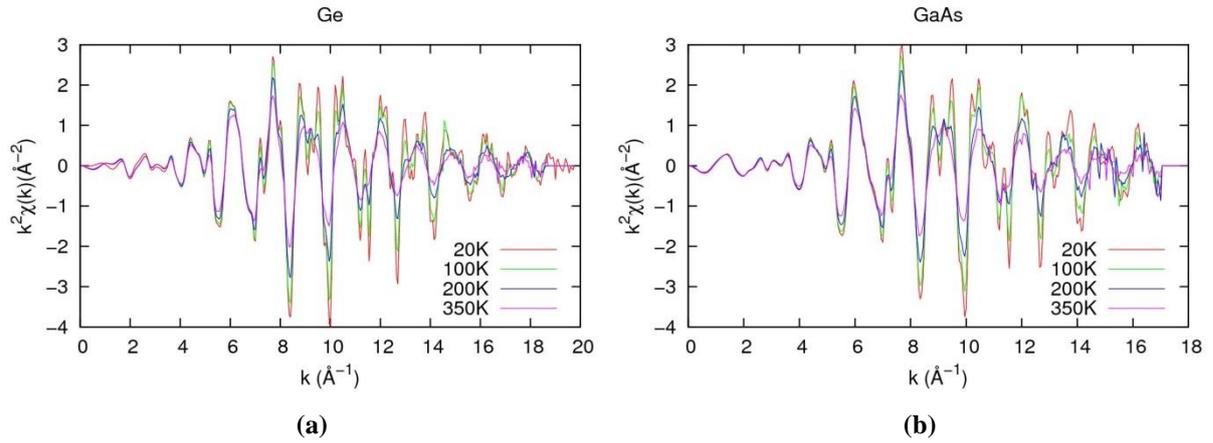


Figura 7: Ponderação em k^2 do espectro para os dois semicondutores (a) Ge e (b) GaAs borda As.

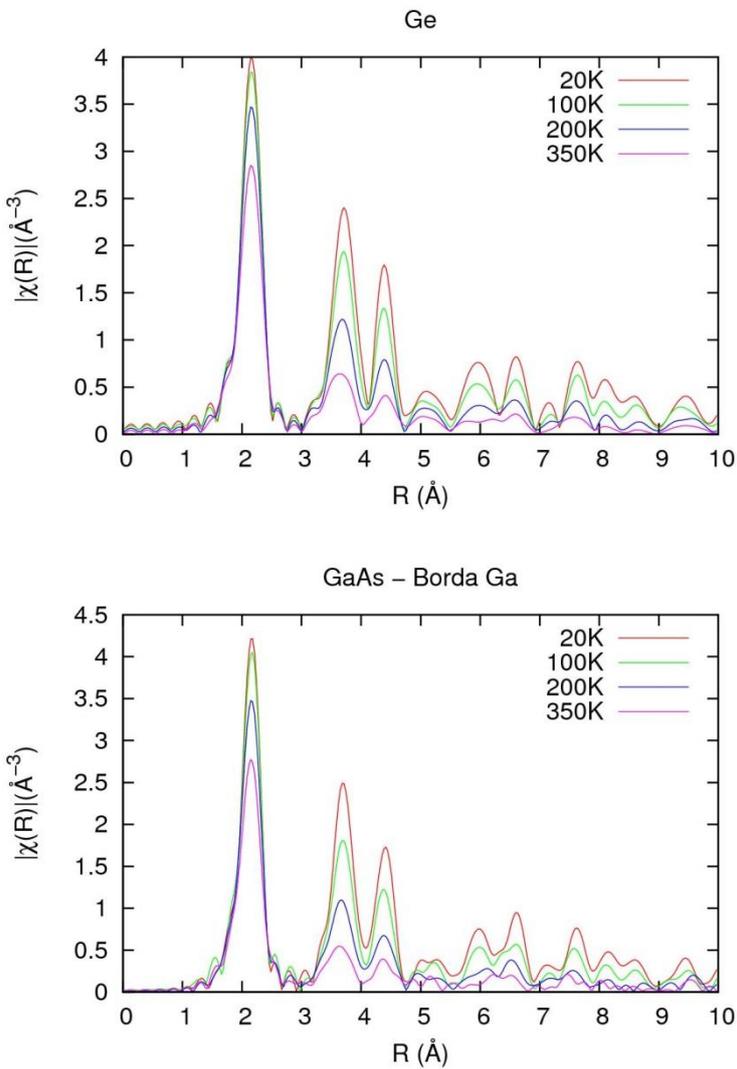


Figura 8: Transformada de Fourier do espectro de Ge para diferentes temperaturas.

Figura 9: Transformada de Fourier do espectro de GaAs na borda do gálio para diferentes temperaturas.

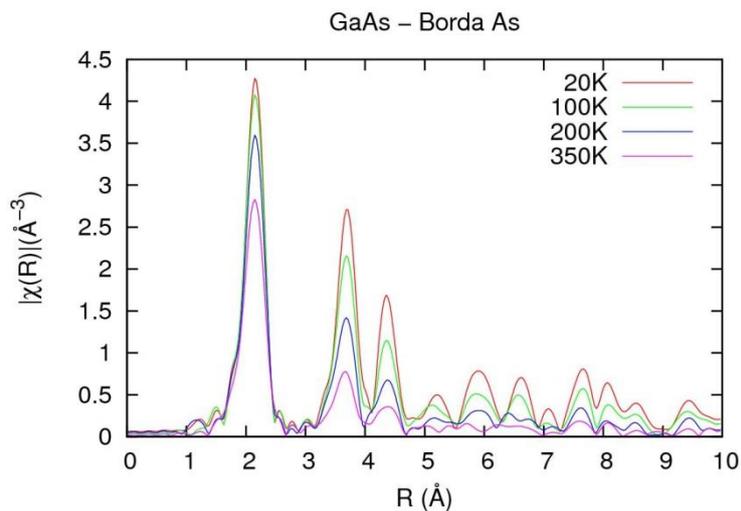


Figura 10: Transformada de Fourier do espectro de GaAs na borda do As para diferentes temperaturas.

Neste trabalho, nos concentramos na análise da primeira camada de coordenação, que fornece informação direta sobre as ligações químicas Ge-Ge e Ga-As. Nesta análise, os dois primeiros cumulantes foram os parâmetros de ajuste, sendo que a dependência com a temperatura do fator de Debye-Waller foi parametrizada através da equação 2.2.11, na qual a temperatura de Einstein era variável de ajuste. Isso permitiu ajustar, simultaneamente, todos os espectros tomados a diferentes temperaturas. No caso do Ga-As, introduzimos a distância Ga-As como um vínculo adicional, o que permitiu ajustar simultaneamente os dados obtidos nas duas bordas de absorção, para todas as temperaturas. Resultados típicos dos ajustes obtidos para a primeira camada de coordenação do Ge encontram-se graficados na figura 11.

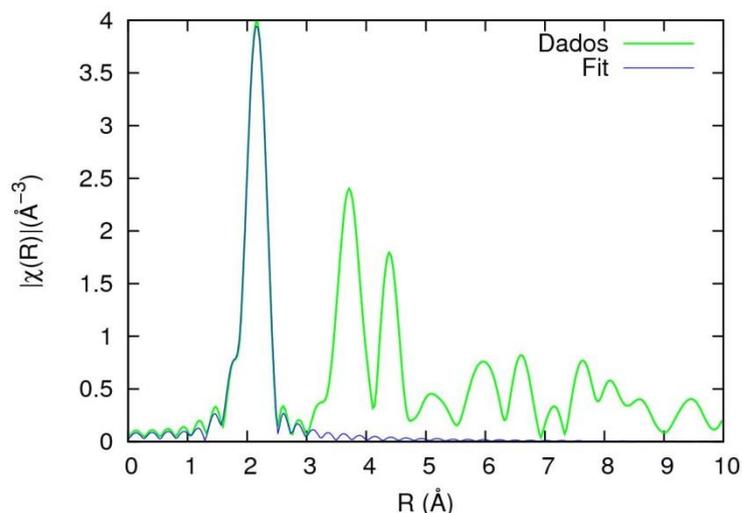


Figura 11: Típico Ajuste da primeira camada de coordenação do Ge

Nas figuras 13a e 13b encontram-se graficadas as variações das distâncias interatômicas Ge-Ge e Ga-As, respectivamente, em relação a um padrão cristalino. As distâncias obtidas a 20K são consistentes com dados cristalográficos e com a soma dos raios covalentes Ga+As e Ge+Ge. Verifica-se que os dados são bem ajustados por uma reta, cuja inclinação é maior no caso do Ge do que no caso do GaAs, sugerindo uma maior taxa de expansão térmica para o Ge do que para o GaAs.

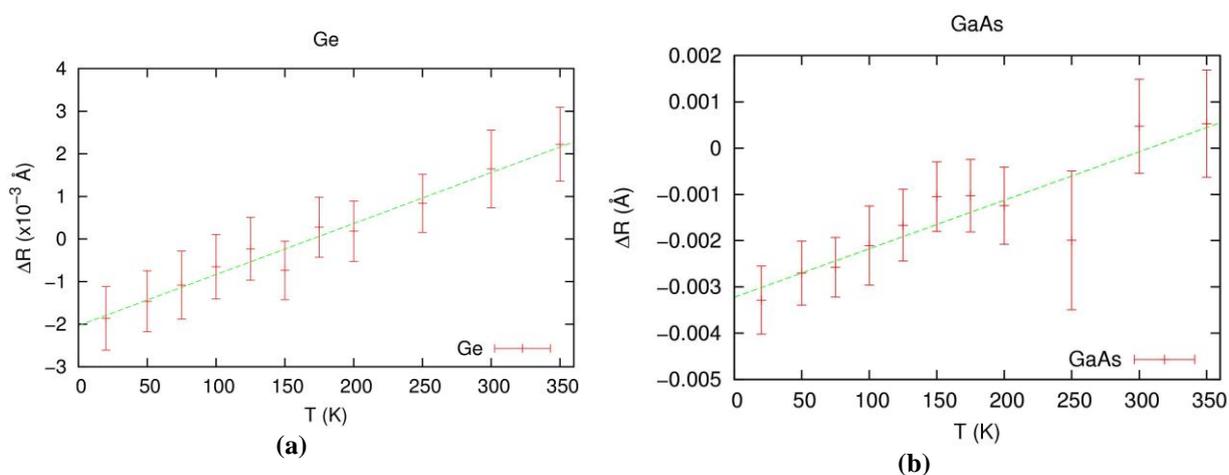


Figura 13: Variação das distâncias interatômicas do (a) Ge e (b) GaAs.

Para o parâmetro de rede em função da temperatura utilizou-se um dependência linear:

$$a(T) = a_0 + \gamma T \quad (5.1)$$

E a distância entre primeiros vizinhos conforme a figura 14:

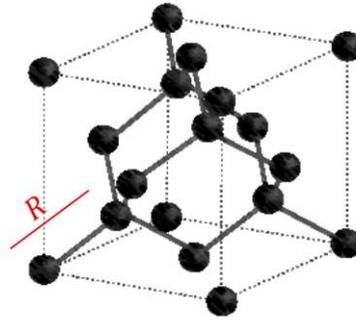


Figura 14: Estrutura cristalina do Ge e do GaAs

$$\Delta R = \frac{\sqrt{3}}{4} (a_0 + \gamma T) \quad (5.2)$$

E Por definição o coeficiente de expansão térmica linear é:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha T \quad (5.3)$$

Relacionando com o parâmetro de rede equação 5.1 temos:

$$\frac{a(T) - a_0}{a_0} = \frac{\gamma}{a_0} T = \alpha T \quad (5.4)$$

O que resulta em $\alpha(\text{Ge}) = 5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha(\text{GaAs}) = 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, onde valores de referência são $\alpha(\text{Ge}) = 5.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10] e $\alpha(\text{GaAs}) = 5.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11]

A dependência dos fatores de Debye-Waller para ambos os materiais encontra-se nas figuras 14a e 14b. As temperaturas de Einstein correspondentes são $364 \pm 2\text{K}$ e $333 \pm 3\text{K}$ para o Ge e GaAs, respectivamente, indicando que a ligação Ge-Ge é mais “dura” que a ligação Ga-As. Ou seja o GaAs pode ser expandido com menor custo energético. Onde segundo Araujo, L. [8] a temperatura de Einstein para o germânio é 351.1 ± 7.2 .

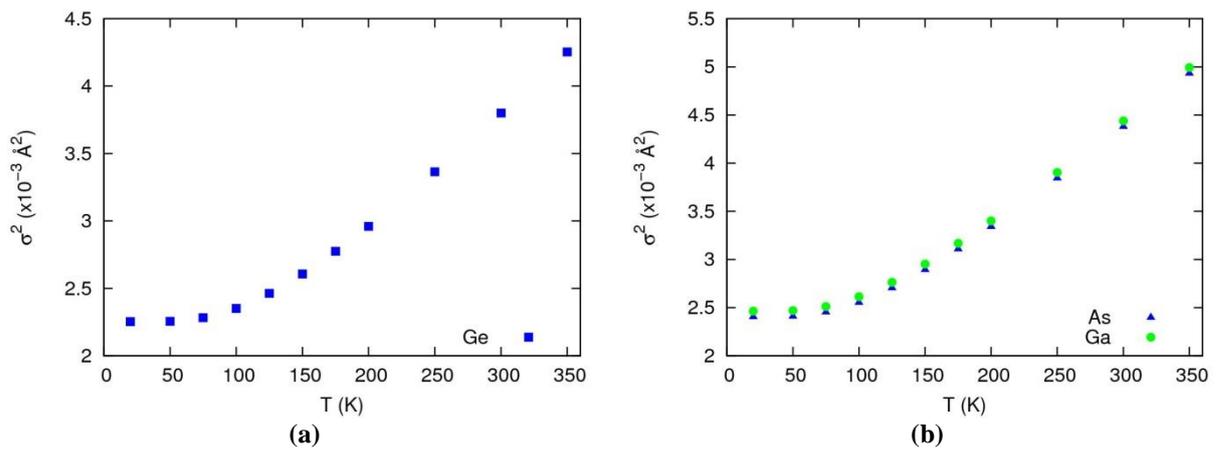


Figura 14: Dependência da temperatura do fator de Debye-Waller

6 CONCLUSÃO

A partir dos dados analisados ao longo deste estudo foi possível identificar as características vibracionais dos semicondutores Ge e GaAs e sua dependência com a temperatura.

Dado que o objetivo específico deste trabalho era verificar o comportamento vibracional de dois materiais de estrutura e massas médias semelhantes porém com ligações químicas distintas. Assim constatou-se que a taxa de expansão térmica para o germânio é maior que a do arseneto de gálio e sua ligação e mais dura que a GaAs.

Este estudo atingiu seu propósito uma vez que foi confirmada, através de experimentos, que mostram consistência com dados cristalográficos nos comprimentos das ligações entre Ge-Ge e Ga-As.

A partir dos resultados obtidos é possível ainda verificar a necessidade de mais termos na expansão em cumulantes que indica uma assimetria no potencial, já que há expansão térmica caso de potencial simétrico a posição média de cada átomo não alteraria com a temperatura.

É oportuno ressaltar que, a partir dos dados obtidos ao longo deste estudo, houve um entendimento da interação da radiação com a matéria e como é possível extrair informações da estrutura local destas interações. Bem como este proporcionou uma melhor percepção quanto às propriedades vibracionais em sólidos cristalinos.

7 BIBLIOGRAFIA

1. BUNKER, G. **INTRODUCTION TO XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. New York: Cambridge University Press, 2010.
2. CONRADSON, S. D. XAFS: A Technique to Probe Local Structure. **Los Alamos Science**, n. 26, 2000. 422-435.
3. KONINGSBERGER, D. C. et al. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, Washington, 2000. 143–155.
4. RAVEL, B. Athena, Artemis, and Hephaestus, XAS Data Analysis Software, 2011. Disponivel em: <<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/BruceRavel/Horae>>. Acesso em: 25 Outubro 2013.
5. NEWVILLE, M. IFEFFIT. **CARS, the Consortium for Advanced Radiation Sources**, 2009. Disponivel em: <<http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/About>>. Acesso em: 25 Outubro 2013.
6. POIARKOVA, A. V. **X-ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors.**: University of Washington, 1999.
7. FABBRIS, G. F. L. **Estudo de estrutura local da família RMn₂O₅**. Campinas:, 2009.
8. ARAUJO, L. L. et al. Vibrational properties of Ge nanocrystals determined by EXAFS. **PHYSICAL REVIEW B** **74**, 2006.
9. FRENKEL AND REHR, **PHYS. VER. B** 48,585,1993
10. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/thermal.html>
11. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/thermal.html>