

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

"EFEITO DAS VARIAÇÕES COMPOSICIONAIS E
TRATAMENTOS TÉRMICOS SOBRE AS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DO ANTIMONETO
DE GÁLIO AMORFO"

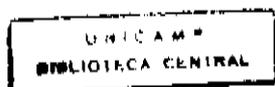
José Humberto Dias da Silva

Orientador: Jorge Ivan Cisneros

*Esta tese foi apresentada e defendida
pública em 1994 perante a Comissão de Exame
de José Humberto Dias da Silva em 1994.
A defesa foi realizada pelo Examinador Julgador na
Comissão de Exame em 1994.*

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin"
para obtenção do título de
Doutor em Ciências

Campinas, 1994.



Dedico este trabalho aos meus familiares pelo carinhoso apoio que ofereceram, principalmente nos momentos em que minha atenção ao trabalho lhes impôs esforços significativos.

Agradecimentos.

Ao professor e amigo Jorge Ivan Cisneros, pela confiança e pela grande atenção dedicadas durante este trabalho.

Aos professores, Ivan Chambouleyron, Fernando Alvarez, Francisco das Chagas Marques, Leandro R. Tessler e Paulo Ventura Santos, do Lab. de Conversão Fotovoltáica, pelo compartilhamento do laboratório e pelas sugestões a respeito dos trabalhos realizados.

Aos professores Guillermo Zampieri, Lisandro P. Cardoso, José C. Galzerani, Inês Pereyra, Roberto Koropecski, Mauro G. de Carvalho, Carlos A. Ribeiro e Fernando Castro, pela gentil cooperação oferecida na caracterização das amostras e pelas sugestões ao andamento do trabalho.

Aos colegas de outros laboratórios: Monica M. Guraya, Clovis M. de Oliveira, Marcelo Carreño e Sebastião W. da Silva, pela ajuda nos experimentos de caracterização das amostras.

Aos colegas, Maurício P. Cantão, Carlos F. de O. Graeff, Ricardo Zanatta, Ricardo Campomanes, Fábio Fajardo, Carla Montes, Cristiana Smith, Marcelo Mulato e Johnny, pós-graduandos do Lab. de Conv. Fotovoltáica, pela ajuda em diversos trabalhos práticos e pela agradável companhia durante este período.

Aos colegas professores do Depto. de Física da Unesp - Bauru, pelo incentivo e por terem colaborado para meu afastamento parcial durante os últimos três anos e meio de realização da tese. Este agradecimento estende-se também à Faculdade de Ciências e à Unesp em geral, pela política de aprimoramento de seus quadros, sem a qual este trabalho não teria sido possível.

Aos colegas Rogério P. Motta, Carlos Salles, Tadashi Shiosawa, José Tomaselli e Gerson Ciampi pela ajuda nos trabalhos, pelo incentivo, e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos, Carlos Piacenti, Maria Izabel, Emílio C. Sittar, funcionários da Oficina Mec. Central do IFGW, e às secretárias Cláudia, Beth, Ercília, Lúcia, Flávia e Sueli pela atenção dispensada.

A Fapesp, CNPq, Fundunesp e Faep pelo apoio financeiro.

A todos enfim que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho.

Meus Agradecimentos.

Resumo

Filmes de antimoneto de gálio amorfo foram preparados em um sistema de evaporação flash especialmente construído. O controle dos parâmetros de evaporação permitiu a obtenção de amostras de diferentes composições, inclusive estequiométricas. As propriedades físicas dos materiais foram analisadas usando as espectroscopias óptica, de foto-elétrons, de perda de energia por elétrons, de absorção no infravermelho e espalhamento Raman, além de difratometria de raios-X e medidas de condutividade elétrica.

Por influência das diferenças composicionais as amostras apresentaram modificações na borda de absorção e na condutividade elétrica. O afastamento da estequiometria nas amostras de GaSb foi analisado com base nos resultados obtidos, os quais evidenciaram a existência de desordem química no material. Neste caso a desordem química é representada principalmente por ligações "erradas" entre elementos da mesma espécie e por sítios atômicos com coordenação diferente de quatro.

Tratamentos térmicos sequenciais primeiramente induziram variações detectáveis na borda de absorção, nas bandas vibracionais e nos espectros Raman do GaSb amorfo. As variações observadas são compatíveis com o ordenamento da estrutura do material a nível dos primeiros vizinhos dos sítios atômicos. Tratamentos a temperaturas iguais ou superiores a 210°C provocaram a cristalização parcial do material, conforme se constata através dos difratogramas de raios-X. A partir dos resultados experimentais propusemos um mecanismo de cristalização, baseado na segregação de excessos de antimônio para fora das regiões cristalizadas, e na posterior acumulação do excesso de antimônio nas regiões amorfas intersticiais. As propriedades físicas do material amorfo altamente desbalanceado e as propriedades do material estequiométrico apresentam fortes semelhanças, em decorrência do fato de que a matriz amorfa que permanece no material parcialmente cristalizado apresenta defeitos estruturais semelhantes aos existentes nos materiais desbalanceados. Os modelos de estrutura eletrônica existentes são utilizados na análise deste problema.

Abstract

Amorphous gallium antimonide films were deposited in a specially designed flash evaporation system. The control of the evaporation parameters allowed us to obtain samples with various compositions, including the stoichiometric ones. The physical properties of the material were analyzed using optical spectroscopy, photoelectron spectroscopy, X-ray diffractometry, electrical conductivity, Raman scattering, infrared absorption and electron energy loss measurements.

In samples with different compositions, the optical absorption edge and the DC electrical conductivity were modified. The departure from stoichiometry in GaSb films is analyzed on the basis of these results which can be used as an evidence of the chemical disorder. This kind of disorder is represented here by either wrong bonds or sites with different coordination.

Thermal annealing with a sequence of increasing temperatures first induced detectable variations in the optical absorption edge and in the vibrational properties of the amorphous GaSb. These variations are compatible with the GaSb local ordering and were observed by Raman scattering and infrared absorption spectra. The annealing at higher temperatures allowed the crystallization of the material confirmed by X-Ray diffraction. From these experimental results a crystallization mechanism based on the segregation of Sb excess coming from the crystallized regions toward the amorphous tissue is proposed.

1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO DO TRABALHO	7
2.1 O Arranjo Espacial dos Átomos num Semicondutor Amorfo	7
2.2 A Estrut. Eletrônica dos Semic. Amorfos Tetraédricos	11
2.2.1 A Localização das Funções de Onda num Semic. Amorfo	12
2.2.2 A Formação das Bandas de Energia Segundo o Modelo de Ligações Químicas.	14
2.3 A Condutividade Elétrica Contínua nos Semic. Amorfos	18
2.4 Propriedades Ópticas dos Semicondutores Amorfos	20
2.4.1 A Função Dielétrica	20
2.4.2 O Modelo de Tauc	28
2.4.3 A Regra de Urbach	29
2.4.4 O Modelo de Wemple e DiDomênico	30
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.1 Preparação de Amostras	33
3.2 Análise Composicional e Determ. da Freq. de Plásmon	43
3.3 Caracterização Óptica dos Filmes	51
3.3.1 Espectros de Transmittância e Refletância	51
3.3.2 Caracterização da Borda de Absorção	54
3.3.3 Caracterização das Transições Internas às Bandas	57
4. RESULTADOS	63
4.1 Efeito do Desbalanceamento Composicional	63
4.2 Efeito dos Trat. Térmicos Sobre a Estrut. e Prop. Ópticas	68
5. ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
5.1 A Questão da Estequiometria	93
5.2 Efeito dos Tratamentos Térmicos	98
5.3 Comparação Entre Efeitos das Variações Composicionais e Tratamentos Térmicos	99
5.4 Interpret. dos Result. Segundo as Teorias Existentes	102
6. CONCLUSÕES	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1. Introdução

Os diversos estudos das propriedades físicas dos semicondutores, realizados nos últimos 50 anos, permitiram um grande avanço no entendimento de suas propriedades físicas e em seus processos de preparação. Os resultados desses estudos deram origem a uma grande variedade de aplicações práticas desses materiais^{1,2,3}.

Podemos dividir os semicondutores em duas categorias; os semicondutores cristalinos, com estrutura atômica espacialmente ordenada e conseqüentemente periódica, e os semicondutores amorfos, nos quais o arranjo espacial dos átomos não é periódico.

O entendimento das propriedades eletrônicas dos semicondutores cristalinos ocorreu primeiro. Baseia-se na existência de uma estrutura de bandas, na qual algumas aproximações, como a do elétron independente, a adiabática e a das condições de contorno periódicas, podem ser usadas simplificando os cálculos e a interpretação da teoria^{4,5}. Nos semicondutores amorfos não se pode definir uma estrutura de bandas por causa da falta de simetria translacional. As interações elétron-elétron e elétron-rede assumem papéis mais importantes que nos cristais, no sentido de que mesmo os modelos mais simples devem levar em conta estas interações⁶. Por estes motivos a compreensão e o controle que se adquiriu sobre a estrutura eletrônica dos materiais amorfos foi mais lenta, e suas aplicações⁷ ocorreram em áreas muito mais restritas, que as dos semicondutores cristalinos.

As propriedades físicas que tornam os semicondutores amorfos atrativos para aplicações estão geralmente associadas à desordem. Tais aplicações não encontram análogos em dispositivos de materiais cristalinos. Como exemplo podemos citar a construção de células fotovoltaicas com silício amorfo. Uma das vantagens destas células é a alta absorção óptica no visível e infravermelho próximo, decorrente da quebra da regra de seleção para o momento cristalino, apresentada pelo silício amorfo. A alta absorção óptica possibilita a fabricação de células com espessuras menores que $1\mu\text{m}$, enquanto as células de material cristalino, possuem espessuras mínimas de aproximadamente $300\mu\text{m}$. Os processos industriais usados são significativamente mais simples que os empregados na construção das fotocélulas de material cristalino e apresentam facilidade para produção de dispositivos com grandes áreas. Entretanto uma desvantagem apresentada por estas células é a degradação temporal apresentada e a conseqüente queda de eficiência dos dispositivos⁷. Outra aplicação tradicional dos semicondutores amorfos é nos processos eletrofotográficos utilizados em fotocopiadoras⁸. Neste caso uma alta fotocondutividade associada com um pequeno comprimento de difusão dos portadores e uma alta resistividade da região escura fazem dos calcogenetos amorfos (As_2Se_3 , As_2S_3 , etc⁶) os materiais fotocondutores mais adequados para o recobrimento das grandes áreas dos cilindros, que são os elementos principais no processo de fotocópias.

Num semicondutor amorfo não existe simetria translacional, mas a distribuição espacial dos orbitais atômicos a nível local é muito parecida com a do cristal equivalente, de maneira que atribui-se a eles a existência de uma ordem local^{6,9}. A ordem local é conciliada com a falta de simetria translacional através

de uma flutuação média entre ângulos de ligação maior que a apresentada pelos cristais. Em determinados pontos do material pode haver orbitais atômicos pendentes, resultantes de ligações químicas não satisfeitas, ou distorções entre ângulos de ligação consideravelmente maiores que a flutuação angular média apresentada pela rede, as quais são chamadas de ligações "entortadas". As ligações pendentes e as entortadas são classificadas como defeitos. As flutuações normais apresentadas, juntamente com os defeitos, são genericamente chamados de desordem.

Nos semicondutores amorfos compostos, além da desordem estrutural, resultante das flutuações de ângulos de ligação e ligações pendentes, pode haver também a desordem de natureza química^{10,11}. Esta última está associada a ligações homopolares ("erradas") entre átomos da mesma espécie, numa rede onde as ligações normais são as heteropolares, entre átomos de espécies opostas. O entendimento das modificações na estrutura eletrônica dos materiais causada pela combinação destas duas espécies de desordem é um tema difícil, que tem merecido a atenção de diversos pesquisadores^{12,13,14,11,15}, mas que encontra ainda questões básicas não esclarecidas. A maior parte dos trabalhos sobre este tema mencionam a necessidade de uma maior quantidade de dados sistemáticos que possam ser diretamente comparados para poder aprofundar os modelos de estrutura eletrônica existentes.

As principais consequências da desordem em um semicondutor são o desaparecimento das singularidades nas densidades de estados¹⁶, e o aparecimento de estados em energias onde seria o gap do material cristalino¹⁷. O desaparecimento das singularidades causa profundas modificações nas propriedades ópticas do semicondutor amorfo em relação ao semicondutor cristalino¹⁸,

enquanto a existência dos estados no gap afeta principalmente as suas propriedades elétricas^{19,6}.

Neste trabalho construímos um equipamento para preparação de filmes semicondutores de compostos amorfos do tipo III-V, estudamos as condições de preparação destes materiais, e analisamos as propriedades ópticas e elétricas de filmes de antimoneto de gálio amorfo. Vários aspectos das propriedades físicas deste material, foram abordados para que houvesse um entendimento global dos principais fatores que determinam as propriedades físicas de interesse: variações composicionais decorrentes do processo de preparação foram introduzidas fazendo com que os efeitos relacionados à existência de desordem química possam ser considerados sem que uma medida direta do número de ligações erradas tenha sido realizada. A desordem estrutural foi estudada submetendo-se o material a tratamentos térmicos capazes de promover rearranjos detectáveis na sua estrutura amorfa e posteriormente rearranjos mais profundos capazes de gerar a cristalização de frações significativas do material.

Os compostos amorfos do tipo III-V não possuem aplicabilidade prática específica até o presente, mas pela ampla variedade de propriedades físicas apresentadas constituem-se em potenciais candidatos a aplicações^{20,21,22}, quando maior compreensão e controle dos fatores que determinam sua estrutura eletrônica forem atingidos.

Os resultados deste estudo podem ter interesse tanto para o entendimento específico dos compostos III-V amorfos quanto nas crescentes aplicações em dopagem por implantação iônica^{23,24}, as quais provocam uma amorfização da superfície dos semicondutores cristalinos e requerem tratamentos térmicos posteriores com o objetivo de recrystalizar a região amorfizada.

A apresentação do trabalho foi distribuída da seguinte maneira: no Cap. 2 estudamos o arranjo espacial dos átomos e a estrutura eletrônica de um semicondutor amorfo tetraédrico. As propriedades ópticas lineares e a condutividade elétrica contínua, as quais são altamente influenciadas pela estrutura eletrônica, também são estudadas. Os principais modelos existentes para o estudo da estrutura eletrônica dos semicondutores amorfos são apresentados.

No Cap. 3 descrevemos o sistema que construímos para preparação de filmes amorfos de antimoneto de gálio e outros compostos amorfos do tipo III-V, bem como as condições de preparação utilizadas. Também são descritas as técnicas de análise que usamos como ferramentas para que um apanhado global das propriedades do material pudesse ser realizado. As propriedades ópticas foram estudadas utilizando medidas de transmitância e refletância a incidência normal numa larga faixa do espectro. As composições das amostras foram determinadas usando espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e espectroscopia de elétrons Auger (AES), e a energia de plásmon foi medida usando espectroscopia de perda de energia por elétrons (EELS). Descrevemos também o método computacional desenvolvido para a análise dos parâmetros ópticos de filmes semicondutores a partir das medidas fotométricas a incidência normal.

No Cap.4, destinado aos resultados obtidos, apresentamos as bordas de absorção e índices de refração dos materiais em função da composição e dos tratamentos térmicos. Tais resultados foram utilizados no estudo das transições eletrônicas interbandas e cauda-banda. Também são apresentadas as bandas de absorção do infravermelho, os espectros de espalhamento Raman e as medidas de difração de raios-X, associadas às modificações estruturais

sofridas pelo material em consequência de tratamentos térmicos.

A análise dos resultados é realizada no Cap.5, onde um mecanismo é proposto para explicar os efeitos do desbalanceamento composicional e da cristalização no GaSb amorfo. As conclusões do trabalho são deixadas para o Cap.6.

2. Fundamentação do Trabalho

Neste capítulo alguns modelos atualmente aplicados para os semicondutores amorfos são descritos. São estudados o arranjo espacial dos átomos numa matriz amorfa, a estrutura dos níveis eletrônicos, as propriedades ópticas lineares e o transporte de corrente elétrica contínua através do material. Com base nos conceitos estabelecidos por estes modelos será feita, nos Caps. 4 e 5, a análise dos resultados obtidos.

2.1 O Arranjo Espacial dos Átomos num Semicondutor Amorfo.

O arranjo espacial dos átomos nos semicondutores amorfos difere daquele apresentado pelos materiais cristalinos por causa da perda da ordem de longo alcance, o que dificulta a compreensão das suas propriedades, já que a aplicação da Teoria Quântica deixa de contar com as "facilidades" ocasionadas pelo alto grau de simetria dos cristais. Entretanto a estrutura local permanece praticamente inalterada, ou seja, num material amorfo os primeiros vizinhos estão em posições muito próximas das ocupadas num cristal, notando-se diferenças qualitativas apenas a partir dos segundos vizinhos⁸. A comprovação experimental desta afirmativa é geralmente feita usando a função de distribuição radial (FDR). A fig.2.1 mostra as FDRs do germânio amorfo (a-Ge) e cristalino (c-Ge), obtidas usando difração de raios-X. Observa-se nesta figura que a densidade de átomos no cristal é centralizada em torno de determinados valores que correspondem às distâncias aos

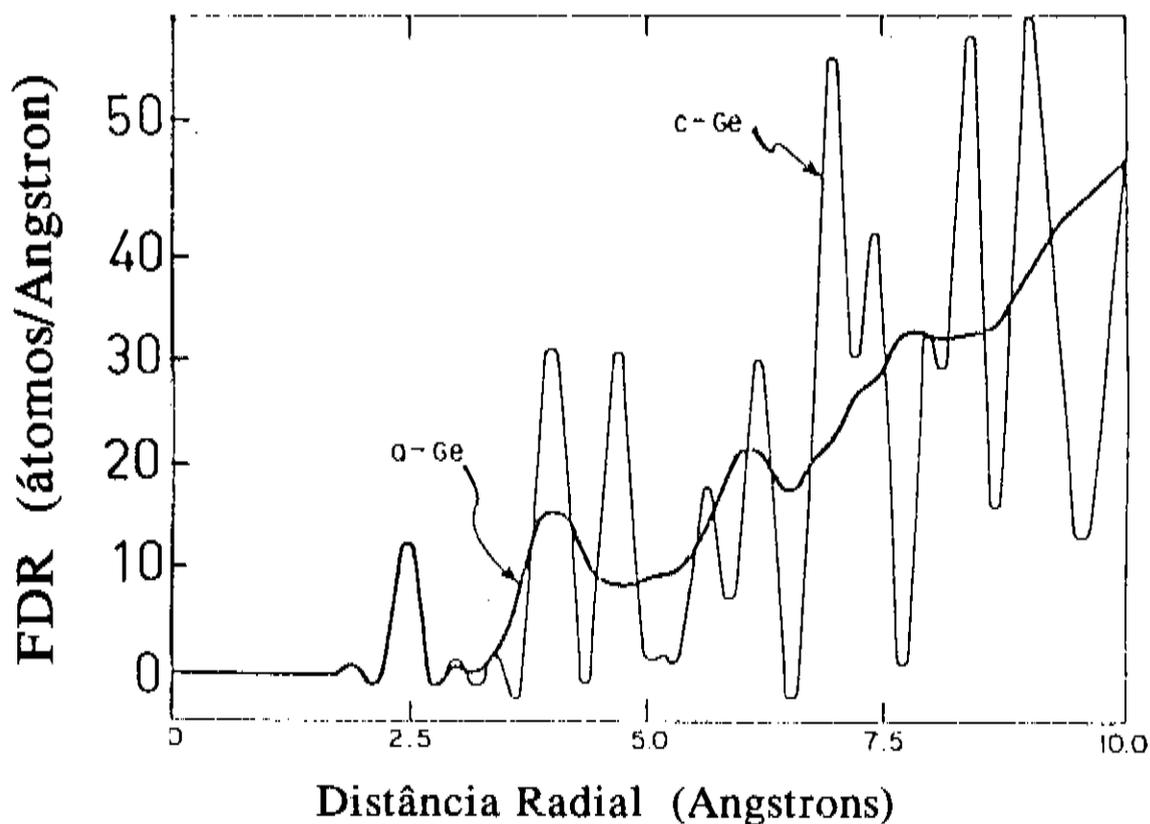


fig.2.1

Comparação entre as funções de distribuição radial (FDR) do germânio amorfo e cristalino, a partir da ref. [8].

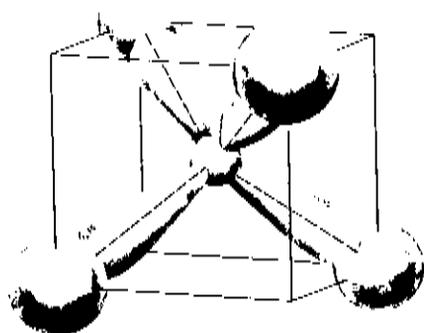
vizinhos de diferentes ordens, anulando-se nas posições intermediárias. O contrário ocorre no material amorfo onde a distribuição é mais espalhada, devido ao fato de que as ligações químicas estão sujeitas a se afastarem levemente da geometria local tetraédrica.

A perda da ordem de longo alcance é responsável pela maioria das diferenças de propriedades físicas apresentadas pelos semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados com relação aos seus análogos cristalinos. Como exemplo podemos citar as diferenças entre a-Ge e c-Ge²⁵, entre a-Si e c-Si^{26,27} e entre carbono amorfo e diamante²⁸, materiais formados por elementos da coluna IV, que apresentam estrutura local semelhante à do

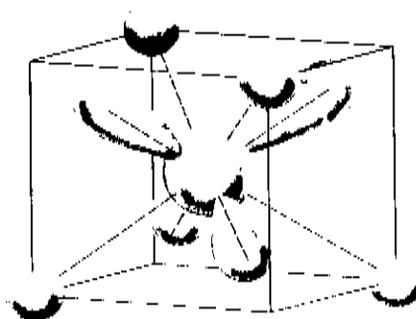
diamante, ou ainda as diferenças entre os compostos III-V amorfos e cristalinos (GaAs, GaSb, GaP, InP, etc)^{18,29,30}, cujas estruturas locais são semelhantes à do sulfeto de zinco.

Além deste aspecto espacial da desordem, os compostos amorfos do tipo III-V podem ainda apresentar outra espécie de "defeito" na formação da sua estrutura. Este segundo tipo de defeito são as ligações apolares, as quais podem causar uma série de anormalidades na estrutura eletrônica dos semicondutores compostos, para os quais as ligações "normais" são as polares. Tomando como exemplo o GaSb, as ligações "erradas" são as apolares Sb-Sb e Ga-Ga, enquanto as ligações "corretas" são as polares Ga-Sb.

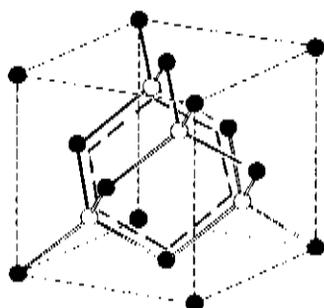
A estrutura local tetraédrica e polar dos compostos III-V, figs. 2.2(a) e 2.2(b) faz com que os anéis fechados no interior de uma rede perfeita sejam hexágonos cujos lados são ligações Ga-Sb, fig.2.2(c). Numa rede amorfa podemos encontrar ângulos diferentes entre as ligações químicas, e os anéis internos poderiam em princípio apresentar 5,6, 7 ou 8 átomos. Os anéis com um número ímpar de átomos apresentariam necessariamente uma ou mais ligações apolares, e os anéis pares poderiam em princípio abrigar duas ou mais dessas ligações. Se as ligações químicas que formam o material ocorressem ao acaso, aproximadamente 50% das ligações seriam erradas. Entretanto a configuração de cargas das ligações apolares possuem energias eletrostáticas superiores às configurações das ligações polares, de maneira que as primeiras fornecem estados eletrônicos mais energéticos^{14,13}. Assim existe uma tendência de reduzir o número destas ligações. Tal tendência é comprovada experimentalmente por medidas de difração de elétrons³², XPS³³ e EXAFS³⁴, onde se observa que o número de ligações polares é dominante, e as ligações erradas são raramente



(a)



(b)



c)

fig.2.2

Estrutura local dos orbitais ligante (a) e anti-ligante (b), num composto com estrutura tetraédrica polar (sulfeto de zinco)³¹. Os átomos dos vértices são mais eletronegativos que os centrais, e consequentemente os orbitais ligantes (menores energias) tendem a se concentrar mais em seu entorno, e nas direções entre o átomo central e os vértices. Os orbitais anti-ligantes (maiores energias) são mais concentrados em torno do átomo central (menos eletronegativos) e nas direções dos vértices "vazios" do cubo. No GaSb os átomos de gálio ocupariam a posição central, enquanto os vértices do cubo representado seriam ocupados por antimônios.

(c) Célula primitiva para uma estrutura do tipo sulfeto de zinco. Observe que o anel central é formado por 6 átomos, e que todas as ligações são hetero-polares.

detectadas. Conclui-se a partir destes resultados, que a estrutura dos compostos amorfos III-V apresenta um ordenamento químico.

De acordo com os resultados citados, o Modelo de Rede Aleatória Contínua (CRN)⁸ com Ordenamento Químico^{35 8,36}, seria adequado para descrever a estrutura atômica dos compostos amorfos do tipo III-V.

Trabalhos teóricos^{14,13,12}, bem como alguns resultados experimentais³², colocam mais uma interessante idéia para o entendimento da estrutura local quimicamente ordenada destes materiais. Trata-se da conveniência que encontrariam os átomos das colunas III e V de apresentarem, em algumas situações, coordenação três com orbitais não hibridizados, ou hibridizados na configuração sp^2 . Isto ocorre por exemplo na relaxação da rede observada nas camadas de superfície dos cristais³⁷, onde a mudança de coordenação ocorre para minimizar a energia. Segundo Robertson^{14,13} e Fois e colaboradores¹², os átomos das colunas III e V triplamente coordenados chamados de centros C_3 , são os defeitos dominantes nos compostos amorfos do tipo III-V. Este resultado teórico mostrou-se adequado à nossa interpretação de vários resultados experimentais relacionados às modificações estruturais e composicionais que observamos no GaSb amorfo (Caps. 4 e 5).

2.2 A Estrutura Eletrônica dos Semicondutores Amorfos Tetraédricos.

A ausência da ordem de longo alcance num semicondutor amorfo torna impossível a definição de uma estrutura de bandas no espaço recíproco. As funções de onda dos elétrons também não podem ser representadas por funções de Bloch³⁸. Entretanto, pelo fato de que a estrutura local dos orbitais atômicos é pouco modificada, a

densidade de estados eletrônicos resultante lembra a densidade de estados do cristal equivalente, extraídas as singularidades³⁹, que são reflexos da simetria translacional. As singularidades relacionadas às bordas das bandas também são modificadas, no sentido de tornar menos abruptas as terminações das bandas (caudas) e de gerar estados em energias menores que o gap do material cristalino.

2.2.1 A Localização das Funções de Onda num Semicondutor Amorfo.

Devido à desordem estrutural existente nos semicondutores amorfos, apenas uma parte das funções de onda no material é estendida, sendo as outras funções localizadas espacialmente. Uma representação esquemática da densidade de estados para um semicondutor amorfo conforme o modelo de Cohen, Fritzsche e Ovshinsky⁴⁰, é apresentada na fig.2.3(a). Os estados correspondentes às regiões hachuradas possuem funções de onda localizadas. Isto implica em uma redução forte na mobilidade dos elétrons que ocupam estes estados (fig.2.3(b)), sendo responsável pela característica semicondutora do material, apesar de o nível de Fermi se encontrar geralmente em energias onde a densidade de estados é significativamente alta.

Os potenciais associados aos estados localizados podem ser representados simplificadoamente^{6,8} por poços quadrados de potencial, os quais podem representar duas espécies de desordem: a desordem espacial, representada por poços de igual profundidade distribuídos pelo material a diferentes distâncias, e a desordem em energia, representada por poços equidistantes, porém com profundidades diferentes.

Segundo o modelo de Mott^{6,8} a localização dos estados faz com que dois elétrons que tentem ocupar um mesmo poço apresentem uma energia potencial eletrostática que poderá ser superada apenas se

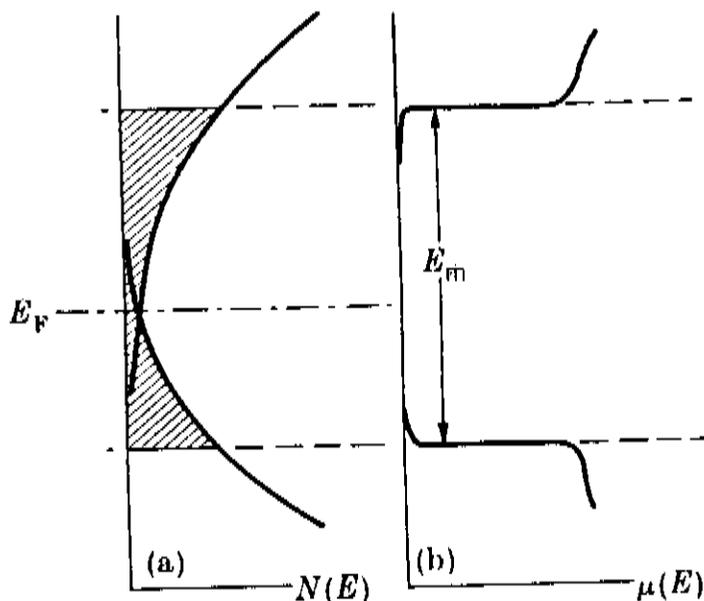


fig.2.3

(a) Densidade de estados em função da energia em um semiconductor amorfo, conforme o modelo de Cohen, Fritzsche e Ovshinsky⁴⁰. A região hachurada é associada a estados localizados espacialmente.
 (b) Mobilidade dos portadores de corrente elétrica que ocupam os auto-estados de energia em (a). E_m delimita o gap de mobilidade.

o "overlapping" das funções de onda com os estados vizinhos estiver acima de um valor limite, dependente da proximidade de cada poço com seus vizinhos. Caso o "overlapping" seja pequeno a energia de correlação será suficientemente alta para impedir o movimento dos elétrons, fazendo com que os elétrons que ocupam os estados localizados, apresentem uma mobilidade baixa, fig.2.3(b).

No modelo de Anderson^{38,8}, os poços com diferentes auto-energias, representam os diferentes tipos de defeitos. Neste caso também, se a integral de "overlapping" cair abaixo de um valor crítico, o acoplamento entre os estados será fraco, e os elétrons que os ocupam possuirão uma mobilidade baixa. Neste caso, além da energia de correlação a diferença entre auto-energias de estados

próximos deve ser superada para que a mobilidade dos elétrons seja significativa.

Assim, os modelos de Mott e Anderson prevêem um comportamento semicondutor para os materiais amorfos, desde que os estados localizados estejam suficientemente espaçados entre si, ou apresentem diferenças de energia que não possam ser superadas espontaneamente pelos elétrons na temperatura dada. Caso contrário, os semicondutores amorfos poderão apresentar uma condutividade elétrica significativamente alta, atribuída a portadores que ocupam auto-estados de energia próximos ao nível de Fermi, e conseqüentemente apresentarão características assemelhadas às dos metais, ou seja, a condutividade será alta e fracamente dependente da temperatura.

2.2.2 A Formação de Bandas de Energia Segundo o Modelo de Ligações Químicas

Vejamos como as bandas de energia são formadas num semicondutor elementar e num semicondutor composto segundo o modelo de ligações químicas. A partir deste modelo tentaremos entender como os estados de defeitos são controlados no silício amorfo e as principais dificuldades que surgem no controle dos defeitos dos compostos III-V amorfos.

Na formação das bandas de um semicondutor tetraédrico elementar como o Si e o Ge, partimos dos orbitais s e p do átomo isolado, fig.2.4(a). Nesses materiais a hibridização de um orbital s e três orbitais p em quatro orbitais sp^3 é energeticamente favorável. A energia desses orbitais é representada na figura por ϵ_h . Quando ocorre a ligação química entre dois átomos os orbitais degenerados sp^3 dão origem aos orbitais moleculares ligante e anti-ligante cujas energias são ϵ_b e ϵ_a , e cuja separação em energia é duas vezes a energia potencial de interação V_2 . A

interação entre os orbitais moleculares dá origem às bandas de energia durante a formação do sólido. Existe um gap entre as energias da banda de valência, originada dos orbitais moleculares ligantes, e da banda de condução, originada dos orbitais anti-ligantes.

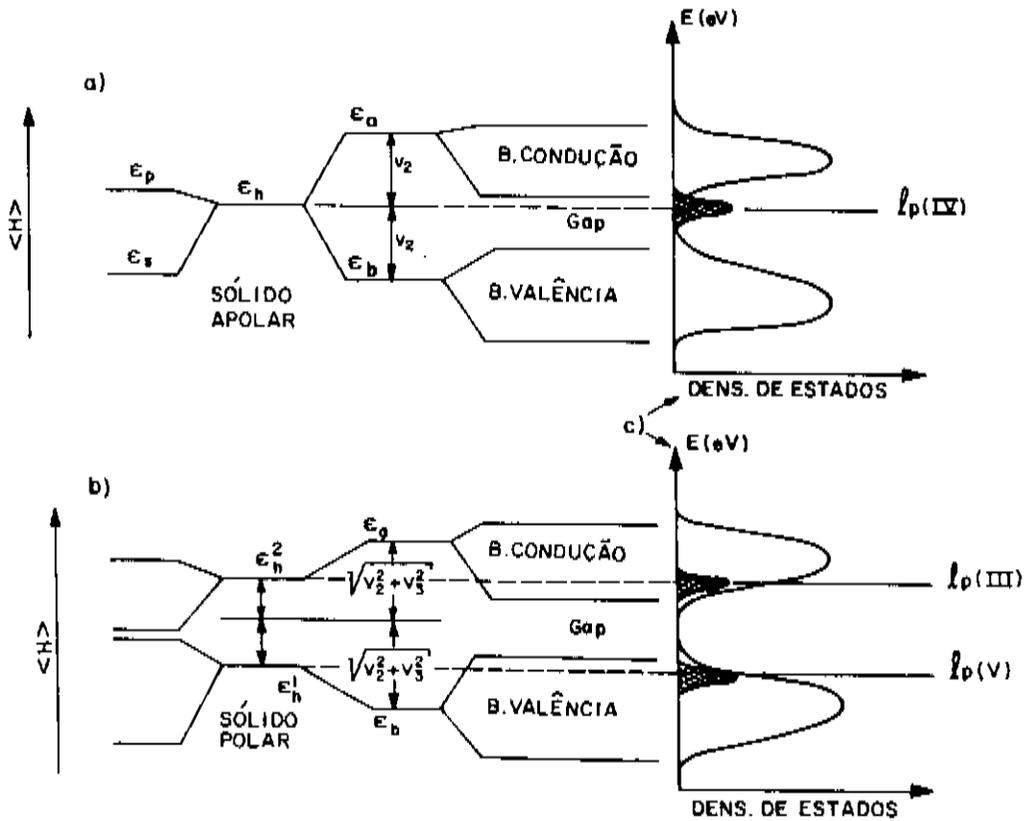


fig.2.4

Descrição da formação das bandas de energia segundo o modelo de ligações químicas⁴¹. Estão representadas as transformações sucessivas das autoenergias correspondentes às combinações lineares de orbitais atômicos, começando com os orbitais s e p, sucedendo-se com os orbitais híbridos sp³, e orbitais associados a ligações químicas, finalizando com a formação das bandas de energia.

(a) Em um semiconductor apolar.

(b) Em um semiconductor polar.

(c) Representação esquemática das densidades de estados correspondentes. As densidades de estados assinaladas com lp correspondem a ligações pendentes neutras, em elementos das colunas IV, III e V respectivamente. V₂ e V₃ são respectivamente as energias covalente e polar de interação entre os orbitais hibridizados⁴¹.

Num semicondutor amorfo, assim como num cristal finito, algumas ligações químicas não são satisfeitas e os níveis energéticos correspondentes a essas ligações são, em primeira aproximação, os mesmos que os do átomo hibridizado isolado. Estes níveis, representados por $1p_{IV}$ na fig.2.4(c), possuem a tendência de situarem-se no centro do gap dos semicondutores elementares.

Quando um semicondutor elementar é hidrogenado, uma parte dos orbitais atômicos pendentes é substituída por orbitais moleculares silício-hidrogênio ligante e anti-ligante, cujas energias encontram-se fora do gap⁴². Portanto a hidrogenação é uma maneira eficiente de reduzir a densidade de defeitos no gap dos semicondutores elementares⁴³. Esta redução contribui significativamente para a melhora das propriedades semicondutoras do material já que os estados no gap funcionam como centros de recombinação e armadilhas para os portadores de corrente, e sua eliminação traz em geral benefícios para o transporte de corrente elétrica⁴⁴.

Nos semicondutores compostos, os orbitais atômicos dos elementos III e V apresentam energias distintas. A hibridização dos orbitais dos átomos isolados não é energeticamente favorável, no sentido de que a energia dos quatro orbitais sp^3 formados é maior que a soma das energias dos três orbitais p e do orbital s originais. Este desfavorecimento energético ocorre de maneira semelhante para os elementos das colunas III e V, fig.2.4(b). Entretanto, quando há uma ligação química entre os átomos das colunas III e V, a hibridização torna-se energeticamente favorável, fato representado na fig.2.4(b) pelo rebaixamento das energias dos orbitais moleculares ligantes, ϵ_p . Da interação entre os orbitais moleculares ligantes e anti-ligantes, resultam respectivamente as bandas de valência e condução⁴¹ dos

semicondutores III-V.

Quando consideramos os estados de superfície nestes compostos ocorre uma situação diversa da apresentada pelos semicondutores elementares:

i) A primeira hipótese a considerar seria que o átomo da superfície permanece hibridizado por influência dos três vizinhos aos quais permanece ligado. Segundo o modelo de ligações químicas, caso isto ocorra deve-se esperar que os níveis de energia resultantes sejam ressonâncias na banda de valência, para os elementos da coluna V (lp_v), ou na banda de condução, para os elementos da coluna III (lp_{III}).

ii) A segunda hipótese seria a de que a hibridização sp^3 seja desfeita por questões energéticas. Como resultado desta modificação, a coordenação baixaria para três desaparecendo com o orbital pendente. Neste caso, o qual parece mais provável^{14,12}, os níveis de energia dos três orbitais resultantes seriam altamente influenciados pela posição ocupada pelos três vizinhos aos quais o átomo permanece ligado. Por isso, as energias dos orbitais resultantes dos centros C_3 , podem ocupar o gap dos semicondutores compostos^{14,13,12}, mas a determinação exata das suas energias é difícil, mesmo para os semicondutores cristalinos^{45,46,47,14}.

A hidrogenação dos compostos GaAs e GaP amorfos provoca, em suas propriedades ópticas e de transporte elétrico, efeitos similares aos obtidos quando se hidrogena os semicondutores elementares da coluna IV^{11,48,20}. Não foram propostos modelos para explicar o mecanismo pelo qual o hidrogênio provoca as modificações observadas. De maneira simplificada podemos pensar que a presença do hidrogênio favorece novamente a existência de orbitais moleculares sp^3 , os quais devem ser ressonâncias nas

bandas, e desfavorece os orbitais atômicos relacionados aos centros C_3 , cujas energias podem em princípio ocupar o gap.

2.3 A Condutividade Elétrica Contínua nos Semicondutores Amorfos.

No estudo da condutividade elétrica para corrente contínua nos semicondutores amorfos, as características essenciais da densidade de estados delineadas acima dão origem a três mecanismos de condução possíveis:

i) Condução via estados estendidos.

Este tipo de condução é devida aos portadores que ocupam estados estendidos e que possuem mobilidade muito maior que a dos estados localizados presentes no interior do gap de mobilidade $E_M^{6,49}$. Neste caso o transporte elétrico dos portadores se processa de maneira similar ao transporte de portadores livres nos semicondutores cristalinos. Assim a contribuição dos portadores em estados estendidos, para a condutividade em função da temperatura fica:

$$\sigma = \sigma_{oe} \exp\left((E_F - E_C)/kT \right) + \sigma_{ob} \exp\left((E_V - E_F)/kT \right) \quad (2.1)$$

onde, T é a temperatura absoluta, σ_{oe} e σ_{ob} são as condutividades devidas a elétrons e buracos no limite $1/kT \rightarrow 0$, E_C é a energia do fundo da banda de condução, E_F é a energia de Fermi, $(E_C - E_F)$ e $(E_F - E_V)$ são as energias de ativação para elétrons e buracos respectivamente.

ii) Condução via estados nas caudas das bandas.

Nas caudas, ou seja nas proximidades dos extremos das bandas de valência e condução, encontram-se os estados devidos a ligações "entortadas" existentes no material (Cap.1). Para que haja transporte elétrico através dos estados de cauda é necessário

que o portador passe de um estado localizado a outro. Estas transições são dificultadas pela pequena sobreposição espacial (overlapping) entre as funções de onda dos estados de cauda^{6,50}. A transição torna-se mais fácil quando há trocas freqüentes de energia entre os portadores e fônons. Espera-se assim que a mobilidade dos portadores nesses estados apresente um comportamento térmicamente ativado, o mesmo acontecendo com a sua condutividade elétrica.

Os modelos que descrevem a condução por portadores em estados de cauda, levam a expressões complexas para a dependência da condutividade com a temperatura⁴⁹.

iii) Condução via estados localizados próximos do Nível de Fermi.

Neste caso, o transporte de carga é integralmente atribuído aos elétrons⁵¹. A mobilidade dos elétrons depende da sua probabilidade de tunelamento entre estados espacialmente afastados, motivo pelo qual o processo é chamado de hopping¹⁹. As energias dos estados envolvidos são próximas de E_F e a probabilidade de tunelamento está relacionada com a distância média entre os estados e com a densidade de fônons que podem colaborar no processo de tunelamento^{38,6}.

A variação esperada da condutividade em função da temperatura neste regime é dada por⁶:

$$\sigma(T) = C_2 \exp\left(-A/T^{1/4}\right) \quad (2.2)$$

onde o fator pré-exponencial pode apresentar uma leve dependência com a temperatura e o argumento da exponencial possui uma dependência diferente da apresentada na eq.2.1.

Na ausência de excitação luminosa a probabilidade de ocupação dos estados eletrônicos num sólido obedece à distribuição de Fermi-Dirac, de maneira que as temperaturas mais elevadas favorecem a condução através de estados estendidos enquanto a temperaturas mais baixas geralmente domina a condução por hopping^{6,51,50} num semicondutor amorfo.

2.4 Propriedades Ópticas dos Semicondutores Amorfos.

Os estudos das propriedades ópticas dos semicondutores amorfos fornecem dados importantes para o entendimento da sua estrutura de níveis eletrônicos, e também para determinar suas possíveis aplicações. Os valores determinados do coeficiente de absorção nas proximidades da borda de absorção permitem a determinação do gap óptico do material, e através dos modelos de Tauc¹⁶, Urbach⁵² e Jackson⁵³, fornecem informações sobre o grau de desordem do material. As transições envolvendo estados profundos das bandas do material podem dar evidências da existência de singularidades na densidade de estados, quando o material apresentar algum grau de cristalinidade, além de mostrar o comportamento global da densidade conjunta de estados das bandas de valência e condução. Bandas de absorção, devidas a excitações de vibrações da rede, aparecem na faixa do infravermelho e fornecem informações a respeito das ligações químicas e da desordem no material.

2.4.1 A Função Dielétrica

Nas equações de Maxwell do eletromagnetismo clássico, a função dielétrica fornece uma resposta de um meio material à aplicação de uma onda eletromagnética. A função dielétrica é uma função analítica complexa da frequência da radiação excitadora ω . Como tal, possui associações entre suas partes real (ϵ_1) e

imaginária (ϵ_2), conhecidas como relações de Krammers e Kronig:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \cdot \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2.3)$$

$$\epsilon_2(\omega) = - \frac{2\omega}{\pi} \cdot \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{[\epsilon_1(\omega') - 1]}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (2.4)$$

onde \mathcal{P} denota parte principal das integrais.

Na análise do comportamento dos sólidos, alguns modelos são sugeridos para explicar o comportamento da função dielétrica com a frequência da radiação excitadora. Os modelos mais empregados são a teoria clássica da dispersão formulada por H.A. Lorentz⁵⁴, e a aproximação semi-clássica da mecânica quântica, para a interação da radiação com sólidos^{55,56}.

O modelo de Lorentz considera que a absorção de luz num sólido ocorre como se ele consistisse de um conjunto de osciladores harmônicos clássicos, com cargas e massas específicas, associadas a cada tipo de vibração característica.

A aproximação semi-clássica da mecânica quântica, descreve a interação de uma partícula carregada com uma onda eletromagnética plana, cujo comprimento de onda é muito maior que a extensão da função de onda da partícula que sofre sua ação. Dentro desta aproximação, geralmente são consideradas apenas as transições dipolares elétricas entre os estados inicial e final ocupados pela partícula absorvedora da radiação.

Os modelos clássico e quântico levam à mesma dependência da função dielétrica com a frequência da radiação incidente:

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{4\pi e^{*2} N}{m^*} \cdot \sum_j \frac{f_{j0}}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{j0}\omega} \quad (2.5)$$

Nesta expressão, ω é a frequência angular da radiação excitadora, e^* e m^* representam a carga e a massa efetivas das partículas que estão interagindo com a radiação. Estes parâmetros possuem interpretações similares em ambos os modelos. Os outros parâmetros apresentam interpretações distintas em cada uma das teorias. No modelo clássico, f_{j0} representa a fração do número de osciladores que apresentam frequência de ressonância ω_{j0} , Γ_{j0} é o fator de atenuação de cada espécie (j) de oscilador, e N é o número total de osciladores por unidade de volume do material. No modelo quântico, f_{j0} representa o peso de cada tipo de oscilador, e está associado à probabilidade de transição entre os estados inicial (0) e final (j), cuja frequência de Bohr é ω_{j0} . Γ_{j0} são fatores de atenuação⁵⁶ dos coeficientes das funções de onda em relação a uma determinada base de autoestados.

A função dielétrica complexa, dada pela eq.2.5, pode ser escrita em termos das suas partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2). Ao utilizar as expressões resultantes, estamos geralmente interessados em uma parte apenas do espectro de frequências, e restringimos j a um pequeno subgrupo j^* . Neste caso podemos aproximar a somatória sobre as frequências não desejadas por uma constante, desde que a parte do espectro de interesse esteja longe de qualquer das frequências de ressonância não desejadas. A soma desta constante com a unidade foi definida como ϵ_0 , de maneira que as expressões para ϵ_1 e ϵ_2 ficam:

$$\epsilon_1 = \epsilon_0 + \omega_p^2 \cdot \sum_{j^*} \frac{f_{j0}(\omega^2 - \omega_{j0}^2)}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{j0}^2 \omega^2} \quad (2.6)$$

$$\epsilon_2 = \omega_p^2 \sum_j^* \frac{f_{j0} \Gamma_{j0} \omega}{(\omega_{j0}^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_{j0}^2 \omega^2} \quad (2.7)$$

onde:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^{*2} N}{m^*} \quad (2.8)$$

é o quadrado da freqüência de plásmom do material, para o conjunto de freqüências de interesse.

Enquanto o modelo de Lorentz fornece uma boa interpretação para a interação da radiação com os fônons de um sólido, conforme demonstrado no trabalho de Lyddane, Sachs e Teller⁵⁷, a aproximação semi-clássica é mais apropriada para a interpretação das transições eletrônicas interbandas.

O modelo clássico falha na interpretação das transições eletrônicas pois não prevê a existência de um gap, e sua interpretação do parâmetro Γ como um fator de atenuação de um oscilador clássico não é satisfatória para descrever as absorções decorrentes de transições eletrônicas.

A aproximação semi-clássica não acarreta em perda de generalidade para nosso estudo, já que os comprimentos de onda da radiação utilizada são geralmente maiores que a espessura do próprio filme, e portanto maiores que as funções de onda envolvidas. Embora esta aproximação possa também ser utilizada para descrever as transições envolvendo fônons, dá-se neste caso preferência ao modelo clássico, no qual é mais clara a interpretação dos efeitos resultantes da interação da radiação com os sólidos.

O uso da aproximação semi-clássica, juntamente com os modelos de estrutura de bandas que descrevem as densidades de estados eletrônicos, fornecem bons resultados na interpretação das propriedades ópticas de sólidos cristalinos^{55,58,59}, e amorfos⁶⁰.

Dentro da aproximação do elétron independente, e considerando apenas as transições dipolares, a parte imaginária da função dielétrica pode ser escrita como:

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{2}{V} \cdot \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot \sum_i \sum_f |\langle f | P | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_f - \hbar\omega_i - \hbar\omega) \quad (2.9)$$

onde V é o volume da amostra, P é o operador de momento, e as somas estendem-se sobre todos os estados iniciais de valência i , e os finais de condução f , separados pela energia $\hbar\omega$. ω_f e ω_i são as frequências de Bohr correspondentes aos autoestados $|f\rangle$ e $|i\rangle$, respectivamente.

Vejamos quais as características básicas de ϵ_2 em dois casos:

- Semicondutor Cristalino

Em um cristal, o comportamento de $\epsilon_2(\omega)$ é dominado pelos requisitos de conservação de momento e energia nas transições ópticas e pela forma da densidade de estados eletrônicos. O primeiro requisito ocorre porque a simetria translacional do cristal apenas permite elementos de matriz diferentes de zero quando os autoestados inicial e final da transição apresentarem momentos cristalinos \mathbf{k} idênticos. O segundo ponto é devido à variação lenta dos elementos de matriz de momento, $|\langle f_{\mathbf{k}} | P | i_{\mathbf{k}} \rangle|$ com a variação de \mathbf{k} pelo interior da zona de Brillouin. Assim pode-se escrever

$$\epsilon_2(\hbar\omega) = \frac{2}{V} \cdot \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot |P_c(\omega)|^2 \cdot \sum_i \sum_f \delta \left[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega \right] \quad (2.10)$$

$$= 2 \cdot \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot |P_c(\omega)|^2 \cdot \int_{ZB} d^3\mathbf{k} \cdot \delta \left[E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega \right] \quad (2.11)$$

onde $|P_c(\omega)|^2$ é independente de \mathbf{k} mas varia com $\hbar\omega$. $E_f(\mathbf{k})$ e $E_i(\mathbf{k})$ são as auto-energias correspondentes aos estados inicial e final envolvidos nas transições. A integral na eq.2.11 estende-se sobre

a zona de Brillouin, e é chamada de densidade conjunta de estados para transições interbandas. A densidade de estados conjunta apresenta fortes variações em função de ω nas vizinhanças de pontos críticos nos quais

$$\nabla[E_i(\mathbf{k}) - E_f(\mathbf{k})] = 0,$$

e dá origem a uma estrutura de picos, característica dos espectros dos cristais. Estes picos estão associados aos máximos de ϵ_2 , localizados em torno das frequências características ω_{j0} .

- Semicondutor Amorfo.

Em um material amorfo, os elementos de matriz de transição $|\langle f|P|i\rangle|$, são calculados entre estados $|i\rangle_a$ e $|f\rangle_a$ desconhecidos. Alguns modelos^{16,26}, descrevem os estados dos semicondutores amorfos como combinações lineares dos estados do material cristalino. Tauc¹⁶ utiliza como base as funções de Bloch, enquanto Connell²⁶ prefere usar funções de Wannier. Nestes trabalhos os fatores de fase das funções de onda são aleatórios, motivo pelo qual estes modelos são chamados de modelos de fases aleatórias. Desta maneira os elementos de matriz de momento $|\langle f|P|i\rangle_a|^2 = |P_a(\omega)|^2$, não apresentam a mesma regra de seleção para o momento cristalino \mathbf{k} que os cristais, ou seja nas transições não há conservação de \mathbf{k} , de maneira que as transições não precisam ser verticais. O resultado é

$$\epsilon_2(\omega) = 2 \cdot \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \cdot |P_{Am}(\omega)|^2 \cdot \int_0^\infty g_v(E) \cdot g_c(E + \hbar\omega) dE \quad (2.12)$$

A integral em energia, é o produto de convolução das densidades de estados das bandas de valência e condução, a qual substitui nos semicondutores amorfos a integral sobre a zona de Brillouin da eq.2.11, utilizada nos cálculos envolvendo materiais cristalinos.

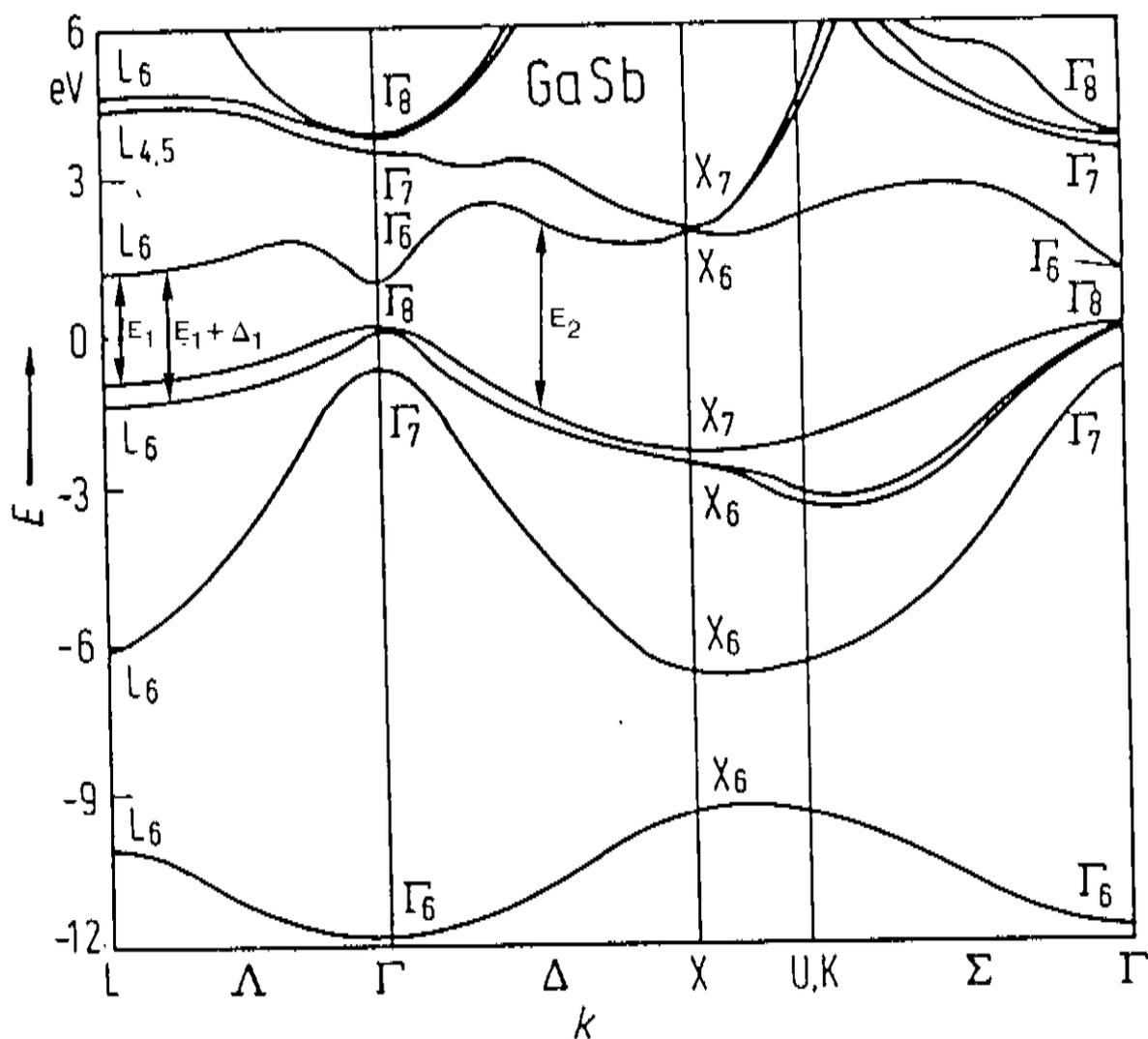
Num material amorfo, a ausência de singularidades na

densidade de estados torna suaves as variações de ϵ_1 e ϵ_2 com ω . O espectro de ϵ_2 apresenta um único máximo largo.

Campi e Coriasso⁶⁰ associam a frequência correspondente ao máximo do espectro de ϵ_2 em semicondutores amorfos, com a separação média entre as bandas de valência e condução, e a largura do máximo com a largura da banda de valência. A separação entre bandas e a largura da banda de valência são calculadas por estes autores aplicando o método de ligações fortes ("tight binding") aos semicondutores amorfos. Em nossos ajustes de dados experimentais, apresentados na seção 3.3, verificamos que esta teoria não favorece o ancoramento de parâmetros. O modelo de Kramer^{61,15}, descrito a seguir, parece ser mais compatível com nossos dados.

Segundo o modelo de Kramer as frequências características associadas às principais transições eletrônicas existentes nos materiais cristalinos, são mantidas no material amorfo. As larguras dos picos são aumentadas no amorfo, como consequência da desordem. Por questões de simetria das redes cúbicas de faces centradas, o modelo prevê um menor alargamento dos picos correspondentes a transições E_1 e $E_1 + \Delta_1$ (fig.2.5(a)) ao longo da direção Λ da zona de Brillouin, fig.2.5(b), tanto nos compostos III-V quanto no silício e germânio. Um alargamento maior é esperado para o pico correspondente às transições E_2 , que ocorrem ao longo da direção Λ da zona de Brillouin. Como os picos ao longo de Λ possuem geralmente menores energias que os localizados ao longo de Δ , a maior atenuação destes últimos acarreta um deslocamento do centro do espectro de ϵ_2 para menores energias. Como veremos na seção 4.2 (figs. 4.6 a 4.9) os cálculos que realizamos para o GaSb apresentam resultados concordantes com este modelo.

a)



b)

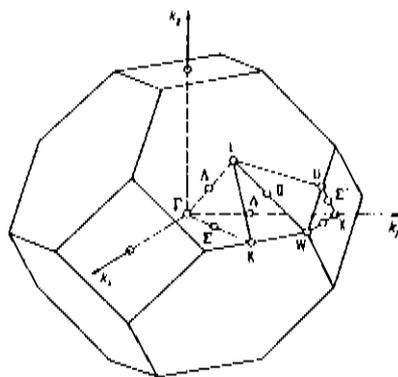


fig.2.5

(a) Estrutura de bandas do GaSb no espaço recíproco, calculada⁶² usando o método de pseudo-potencial não local. As principais transições foram indicadas por setas verticais, seguindo a tab.4.4.

(b) Zona de Brillouin da rede cúbica de face centrada, onde são mostradas as direções e os pontos principais.

2.4.2 O Modelo de Tauc:

Uma simplificação da eq.2.12, foi proposta por J. Tauc¹⁶, e encontra um grande número de dados experimentais coerentes. A primeira simplificação consiste em desprezar a variação de $|P_a(\omega)|^2$ com ω , e a segunda em considerar a aproximação de bandas parabólicas, ou seja:

$$g_v(E) = a_v \cdot \sqrt{-E} \quad (2.13)$$

$$g_c(E) = a_c \cdot \sqrt{E - E_g} \quad (2.14)$$

, sendo o zero de energia fixado no topo da banda de valência. Como resultado direto da utilização destas aproximações na eq.2.12, obtemos:

$$\hbar\omega \sqrt{\epsilon_2} = C(\hbar\omega - E_g) \quad (2.15)$$

Ao estudarmos a transmitância e a refletância de um sólido utiliza-se em geral as partes real, $n(\omega)$, e imaginária, $k(\omega)$, do índice de refração, e o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, em lugar das partes real e imaginária da função dielétrica, pois as expressões resultantes são mais simples. A relação entre estas grandezas é a seguinte:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.16)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.17)$$

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad (2.18)$$

As eqs. 2.17 e 2.18 podem ser usadas para converter a eq. 2.15 numa expressão em termos do coeficiente de absorção, a qual é utilizada com maior freqüência:

$$\sqrt{\alpha n \hbar\omega} = B(\hbar\omega - E_g) \quad (2.19)$$

Nesta equação α é o coeficiente de absorção e n é o índice de

refração do material. O gap óptico pode ser obtido, a partir desta equação, graficando $\sqrt{\alpha n \hbar \omega}$ em função de $\hbar \omega$. E_g é determinado pela interceptação da região linear da função com o eixo das energias de fóton ($\hbar \omega$).

Pelo fato de que na borda de absorção a variação do índice de refração é muito mais fraca que a do coeficiente de absorção, muitos autores omitem a existência de n nesta raiz.

Apesar das fortes aproximações adotadas neste modelo, um grande número de dados experimentais apresenta o comportamento previsto^{16,6,63}.

O comportamento de Tauc é associado à parte inicial das transições banda-banda.

2.4.3 A Regra de Urbach.

Primeiramente observada em cristais de AgBr por F. Urbach⁵², a regra de Urbach consiste num comportamento do coeficiente de absorção óptico do tipo^{63,64}

$$\alpha(\hbar\omega, T) = \alpha'_0 e^{(\hbar\omega - E_1)/E_0(X, T)} \quad (2.20)$$

onde α'_0 e E_1 são constantes, $E_0(X, T)$ é a energia de Urbach, a qual depende da temperatura absoluta T , e da desordem no material, genericamente representada pelo parâmetro X .

Em medidas a temperatura fixa, a regra pode ser simplificada para

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 e^{\hbar\omega/E_0} \quad (2.21)$$

onde:

$$\alpha_0 = \alpha'_0 \cdot e^{-E_1/E_0} \quad (2.22)$$

A maioria dos autores atribui o comportamento de Urbach a flutuações de potencial a nível atômico, causada por deformações na rede^{65,66,67,68}. As deformações da rede podem ser provenientes das imperfeições estruturais relacionadas à desordem, e também das

vibrações da rede, explicando também a dependência com a temperatura. Entretanto, a explicação em termos de flutuações de potencial não é universalmente aceita^{69, 6, 68}. Há modelos que interpretam o efeito através de variações exponenciais da densidade de estados^{26, 68}, ou da formação momentânea de éxcitons durante as transições⁷⁰.

A regra de Urbach é verificada experimentalmente em uma grande variedade de semicondutores cristalinos e amorfos^{64, 6, 63}.

Nos semicondutores cristalinos, as modificações no parâmetro X , seriam predominantemente devidas à existência de fônons, e os experimentos são realizados geralmente a diferentes temperaturas. Nos semicondutores amorfos as modificações principais em X são devidas à desordem. Nos materiais amorfos são raras as medidas de borda de absorção em diferentes temperaturas^{63, 71}. Numa destas medidas Cody⁶³ demonstrou a equivalência entre os efeitos térmico e estrutural para o a-Si:H. Não foram encontradas medidas a diferentes temperaturas para qualquer dos compostos III-V amorfos.

Nossas amostras de GaSb com diferentes composições e sujeitas a diferentes tratamentos térmicos (Seções 4.a e 4.b), medidas a temperatura ambiente, apresentam bordas de absorção onde a dependência do $\log(\alpha)$ com a energia se aproxima de uma reta. Os valores determinados de E_0 para o GaSb estequiométrico (~150 meV), como também os dados de outros autores¹¹ para o GaAs e GaAs:H (~120meV), são muito superiores aos encontrados para amostras de a-Si:H e a-Ge:H (~60meV). Este fato é coerente com a interpretação baseada na perturbação ocasionada pela existência de campos elétricos internos, pois o caráter parcialmente iônico dos compostos III-V, deveria ocasionar a existência de campos mais intensos por efeito da desordem.

2.4.4 O Modelo de Wemple e DiDomenico.

Enquanto o modelo de Tauc e a regra de Urbach referem-se principalmente ao comportamento do coeficiente de absorção na borda, o modelo de Wemple e DiDomenico^{72,73,74} trata o comportamento do índice de refração. Utiliza-se de uma aproximação do tipo oscilador harmônico, que resulta numa relação de dispersão do tipo:

$$n^2(\hbar\omega) - 1 = \frac{E_m \cdot E_d}{E_m^2 - \hbar\omega^2} \quad (2.23)$$

onde E_m é a energia característica do oscilador, e determina a energia do centro do espectro de ϵ_2 , e E_d é a energia de dispersão, associada à largura média do espectro de ϵ_2 . A relação 2.23 aplica-se apenas para a faixa do espectro onde $\hbar\omega < E_m$. Conforme previsto pelas relações de Krammers-Kronig, este início do espectro onde a absorção é praticamente nula, e $\epsilon_1(\hbar\omega) \approx n^2(\hbar\omega)$, tem seu comportamento determinado pela forma global do espectro de ϵ_2 .

O modelo de Wemple e DiDomenico aplica-se igualmente aos semicondutores amorfos e cristalinos, já que a dispersão do índice de refração a baixas energias é determinada por uma média do espectro de ϵ_2 a energias mais altas. Esta média não é significativamente alterada pelo fato de ϵ_2 apresentar (mat. cristalino) ou não (mat. amorfo) singularidades.

Conhecendo-se $n(\hbar\omega)$ num sub-intervalo onde a relação 2.23 é válida, podemos encontrar E_m e E_d , graficando $(n^2 - 1)$ vs $\hbar\omega^2$, e determinando os coeficientes linear e angular da reta interpolada a partir destes:

$$\frac{1}{n^2(\hbar\omega) - 1} = \frac{E_m}{E_d} - \left(\frac{1}{E_m \cdot E_d} \right) \cdot (\hbar\omega)^2 \quad (2.24)$$

Em nossos cálculos (seção 3.3) E_m e E_d , foram usados como parâmetros de ajuste, e como tal, extraídos diretamente dos cálculos na região de baixa absorção, na qual as franjas de interferência dos espectros de refletância e transmitância são aparentes.

3. Procedimento Experimental

3.1 Preparação de Amostras.

i) Generalidades

Quando resfriamos um líquido lentamente, o sólido que se forma, ao se ultrapassar o ponto de fusão, apresenta geralmente estrutura cristalina. Quando o resfriamento é rápido, os átomos constituintes do sólido não têm tempo para encontrar sua posição de equilíbrio mais estável, e o sólido formado apresenta estrutura desordenada^{75,76}. A energia livre do sólido desordenado é maior que a do cristal de mesma composição⁷⁷. Um efeito similar ao resfriamento rápido de um volume de material ocorre quando um filme fino é formado a uma alta taxa de crescimento, sobre um substrato que se encontra a uma temperatura baixa comparativamente à temperatura do vapor que nele se condensa formando o filme.

Os métodos para preparação de materiais amorfos valem-se de processos que envolvam resfriamentos rápidos, em condições afastadas do equilíbrio termodinâmico, a exemplo dos expostos no parágrafo anterior. No Quadro 1 vemos as possíveis maneiras de preparar o GaSb amorfo e também um resumo dos estudos que já foram realizados neste material.

O primeiro método^{78,79} consiste no resfriamento rápido a alta pressão do GaSb líquido. Nos trabalhos relatados até o momento^{79,80}, o volume de material produzido apresenta-se parcialmente cristalizado.

O segundo método é o sputtering de rádio frequência^{9,81,82}, o

Quadro 1.

Métodos de Preparação e Estudos Realizados
no Antimoneto de Gálio Amorfo

Método	Resfriamento Rápido a Alta Pressão	Sputtering r.f.	Evaporações Térmicas	
			3 Temperaturas	Flash
Característica	Material em volume, parcialmente cristalizado.	Diferença de yield, desbalanço composicional.	Exige alto grau de controle das condições. Usado em epitaxia.	A partir de pó de mat. cristalino. Possibilidade de filme estequiométrico ou não.
Efeitos Observados	Baixa temperatura de cristalização. Cristalização induzida por luz.	Análises estruturais, difração de raios-X, FDR SAX (voids, ~ 2Å) banda de valência (UPS) e plásmons.	Difração de elétrons e raios-X. Funções dielétricas.	Mat. não estequiométrico. EXAFS, difração de elétrons. Conduz. no escuro vs. 1/T, crist. induzida por luz, Raman.
Grupo/Período	Demishev e colaboradores ^{7,8} , Moscou, 1987.	Shevchik e Paul Harvard, 1969-1980 ⁹ .	Davey e Pankey Washington, 1964-1967 ^{8,6} .	Gheorghiu e Thève Paris ^{9,0} , 1969-1988 Stuke e Zimmerer Stuttgart, 1972. ^{1,8}

qual consiste no bombardeio iônico de um alvo de material cristalino. Os átomos ejetados do alvo pelo bombardeio, depositam-se posteriormente em um substrato "frio" distante. Com o método de sputtering obtém-se normalmente amostras amorfas de GaSb^{9,83}. Os filmes produzidos por sputtering de alvos compostos podem apresentar composições levemente diferentes das do alvo, quando os yields de sputtering⁸⁴ dos elementos constituintes forem diferentes. Assim o método de sputtering favorece a reprodutibilidade das amostras mas torna muito difícil a mudança de composição a partir dos parâmetros de deposição, a menos que gases reativos sejam usados no processo.

O material também pode ser preparado por evaporações térmicas especiais como o método de três temperaturas^{85,86,87}, onde são controladas as temperaturas de duas fontes isoladas contendo Ga e Sb e também a temperatura do substrato. Este método exige um alto grau de controle dos parâmetros e atualmente é utilizado somente em crescimentos epitaxiais.

Finalmente temos a evaporação flash^{88,89,90}, que foi o método escolhido para este trabalho e que será descrita a seguir.

ii) O Processo de Evaporação Flash

Ao considerarmos o método de evaporação flash, a primeira questão a responder seria: Por quê não podemos usar uma evaporação convencional para produzir os filmes? O problema é que a pressão de vapor do antimônio é quatro ordens de grandeza superior à do gálio na faixa de temperaturas normalmente utilizada, fig.3.1. Na primeira fase da evaporação o fluxo de material evaporado consiste predominantemente em antimônio. À medida que o tempo passa ocorre uma diminuição natural da quantidade de antimônio no volume de material, baixando gradativamente sua pressão parcial. Há um breve momento onde as pressões parciais de Ga e Sb são iguais. Ao final, quando não resta praticamente antimônio no evaporando a pressão parcial de gálio é maior. Isto significa que o filme produzido será inomogêneo. As camadas mais próximas do substrato serão ricas em Sb e as mais superficiais serão ricas em Ga.

No método de evaporação flash um fluxo contínuo de partículas de um composto é despejado em um cadinho aquecido, o qual se encontra a temperatura mais alta que a necessária para evaporar completamente qualquer dos elementos constituintes do composto. Assim, quando cada partícula atinge o cadinho ela é rapidamente evaporada, e como partículas sucessivas continuam caindo no cadinho, um fluxo de vapor de mesma composição que o composto

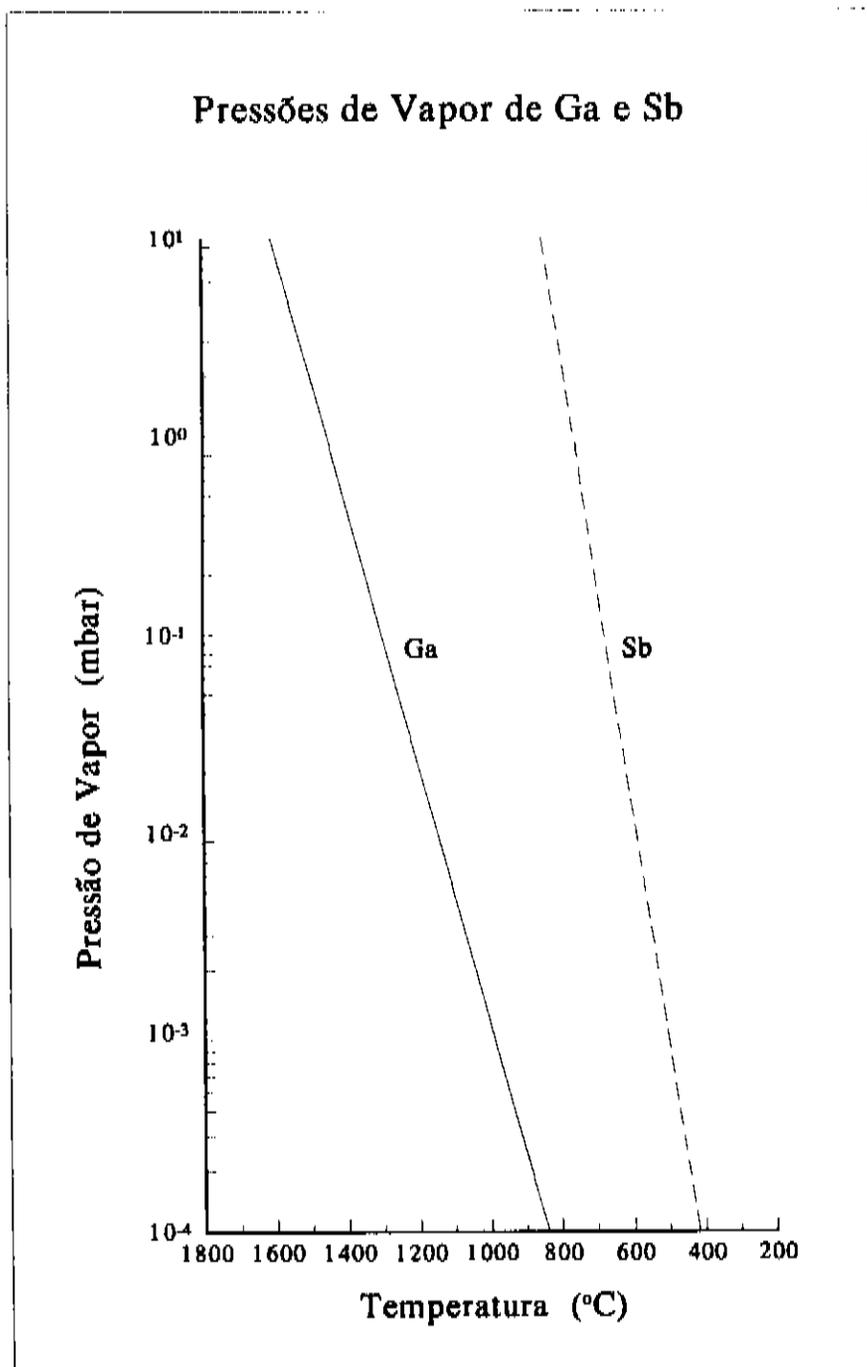


fig.3.1

Pressões de vapor de gálio e antimônio em função da temperatura de medida⁹¹. As temperaturas que utilizamos nos processos de evaporação flash encontram-se entre 900 e 1600°C.

original é estabelecido.

Em contato com o substrato frio este vapor se condensa formando um filme, o qual, sob determinadas condições, poderá ter a mesma composição que o substrato. Os parâmetros que determinam a composição dos filmes produzidos são: a temperatura do cadinho, o tamanho das partículas evaporadas, a temperatura do substrato e a

taxa de evaporação.

iii) O Equipamento Construído

O sistema que construímos para realizar o processo de evaporação flash está esquematizado na fig.3.2. Seu projeto é original e todas as peças foram confeccionadas nas oficinas do IFGW. O sistema é constituído por uma câmara de vácuo, em cujo interior existe um alimentador (A) capaz de fornecer um suprimento contínuo de pó de material semiconductor a um cadinho aquecido (C). Isto faz com que o feixe molecular emergente do cadinho possua proporções atômicas similares às do material de origem, minimizando o desbalanceamento estequiométrico do filme depositado sobre os substratos (S).

O alimentador é constituído por um reservatório (1) onde é colocado o pó do material semiconductor a ser evaporado. A alimentação de pó ao cadinho é feita por intermédio da rotação de uma rosca sem fim (2). O movimento rotativo é gerado externamente por um motor elétrico de corrente contínua cuja velocidade pode ser controlada usando diferentes tensões de alimentação. O movimento giratório é introduzido no sistema de vácuo usando um passante rotativo (5) ligado a um cabo de aço (4). Dois elementos mostraram-se indispensáveis ao bom funcionamento do alimentador; o agitador (3) constituído por uma engrenagem que choca seus dentes constantemente contra uma palheta de aço mola e um tubo que serve de guia ao cabo de aço para que este não sofra torção lateral.

Um obturador (0) foi colocado de maneira a cobrir o porta-substratos por partes permitindo a deposição de filmes de diferentes espessuras durante uma mesma evaporação.

O porta substratos pode ser aquecido colocando-se resistências tipo cartucho nos orifícios representados na figura e sua temperatura pode ser controlada ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) usando um controlador

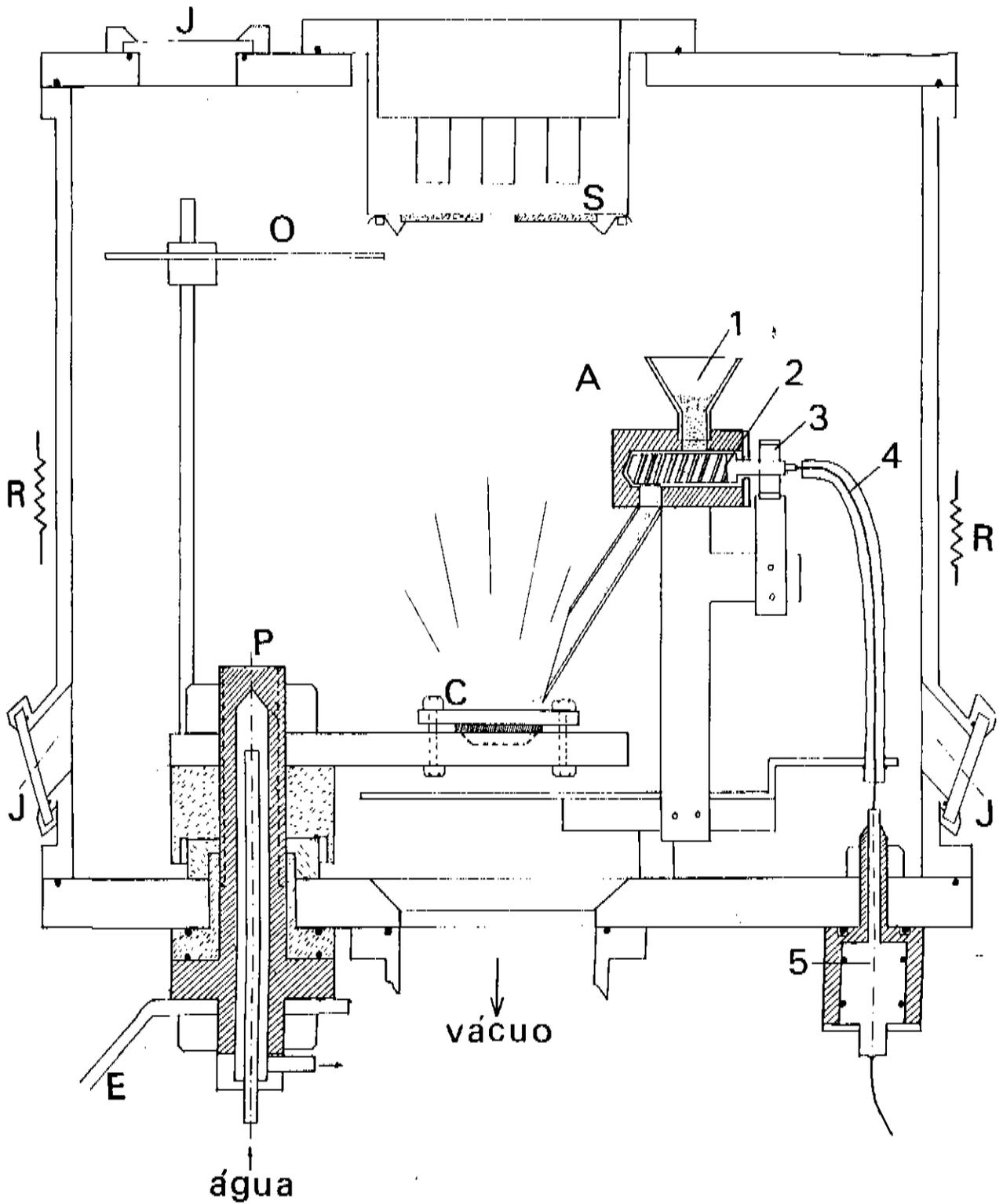


fig.3.2

Representação da evaporadora flash em corte diametral.

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| A - Alimentador | C - Cadinho |
| 1 - Reservatório de pó | O - Obturador ("shutter") |
| 2 - Rosca sem fim | P - Passante de corrente |
| 3 - Agitador | S - Substratos |
| 4 - Cabo de aço | J - Janelas |
| 5 - Passante giratório | R - Resistência aquecedora |
| | E - Eletrodo |

comercial. A corrente no cadinho é provida por dois passantes (P) refrigerados a água e isolados da flange principal do sistema através de duas buchas de teflon centralizadoras. A corrente no passante é ajustada usando um circuito baseado em triac, acoplado a um transformador de 4 KVA - 220/10 VAC.

O sistema admite ainda a realização de co-evaporação utilizando-se dois passantes de corrente menores, independentes ($I_{\text{máx}} \approx 120 \text{ A}$), não representados na figura.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba rotativa, uma bomba difusora e uma armadilha de nitrogênio líquido ligados em série. A pressão residual na câmara antes das deposições foi mantida abaixo de 1×10^{-6} torr.

iv) Exemplos da Utilização do Equipamento

Preparamos um conjunto de amostras, usando pó de GaSb, obtido a partir de monocristais semicondutores crescidos no LPD-UNICAMP. O material de origem não é intencionalmente dopado, apresenta caráter p devido a defeitos nativos e uma concentração de portadores de $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ a 25°C . A massa de material usado nas evaporações foi de aproximadamente 4g e o diâmetro médio das partículas de pó foi de $30 \mu\text{m}$. A taxa de deposição foi mantida entre 2 e 3 nm/s, e a espessura dos filmes entre 0,1 e $1,2 \mu\text{m}$.

Usamos cadinhos de tungstênio (Balzers, BD 482004-T) cuja temperatura foi calibrada usando um pirômetro óptico. Uma curva de calibração típica aparece na fig.3.3. A moagem do GaSb foi realizada usando um pilão de ágata. Os substratos utilizados foram vidro opticamente plano, silício intrínseco polido, quartzo e vidro óptico com contatos de alumínio evaporados.

Na fig.3.4 apresentamos a refletância de filmes de GaSb preparados sob diferentes condições e também a refletância de um disco de GaSb cristalino, o qual posteriormente foi moído para que

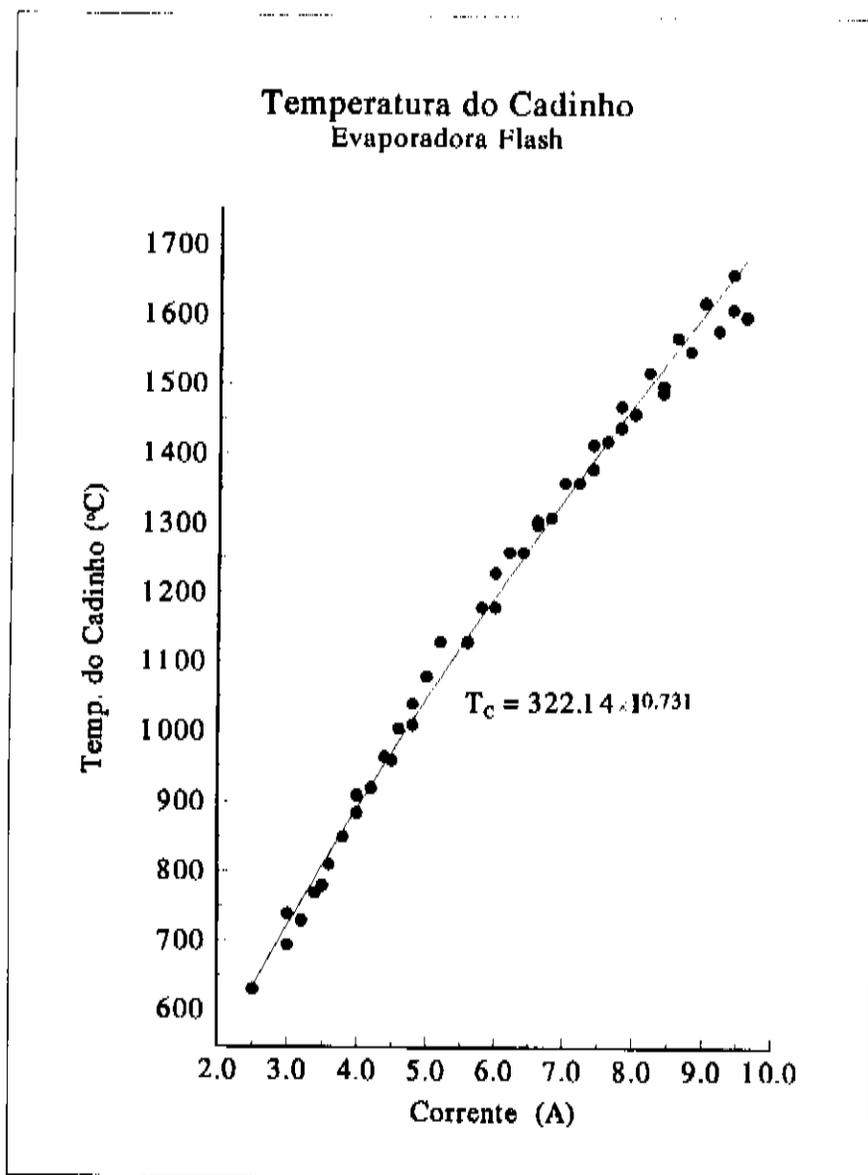


fig.3.3

Curva de calibração da temperatura de cadinho em função da corrente alternada que o atravessa.

fossem preparados os filmes referentes aos outros espectros que aparecem na figura. Podemos observar que a refletância da amostra GaSb2 apresenta uma correspondência dos seus máximos com o GaSb cristalino na faixa do UV-VIS. A partir de 700nm pode ser observado o início da modulação de interferência do material. Já a refletância da amostra GaSb4A apresenta um formato arredondado na faixa do UV-VIS, característica dos materiais amorfos, sua

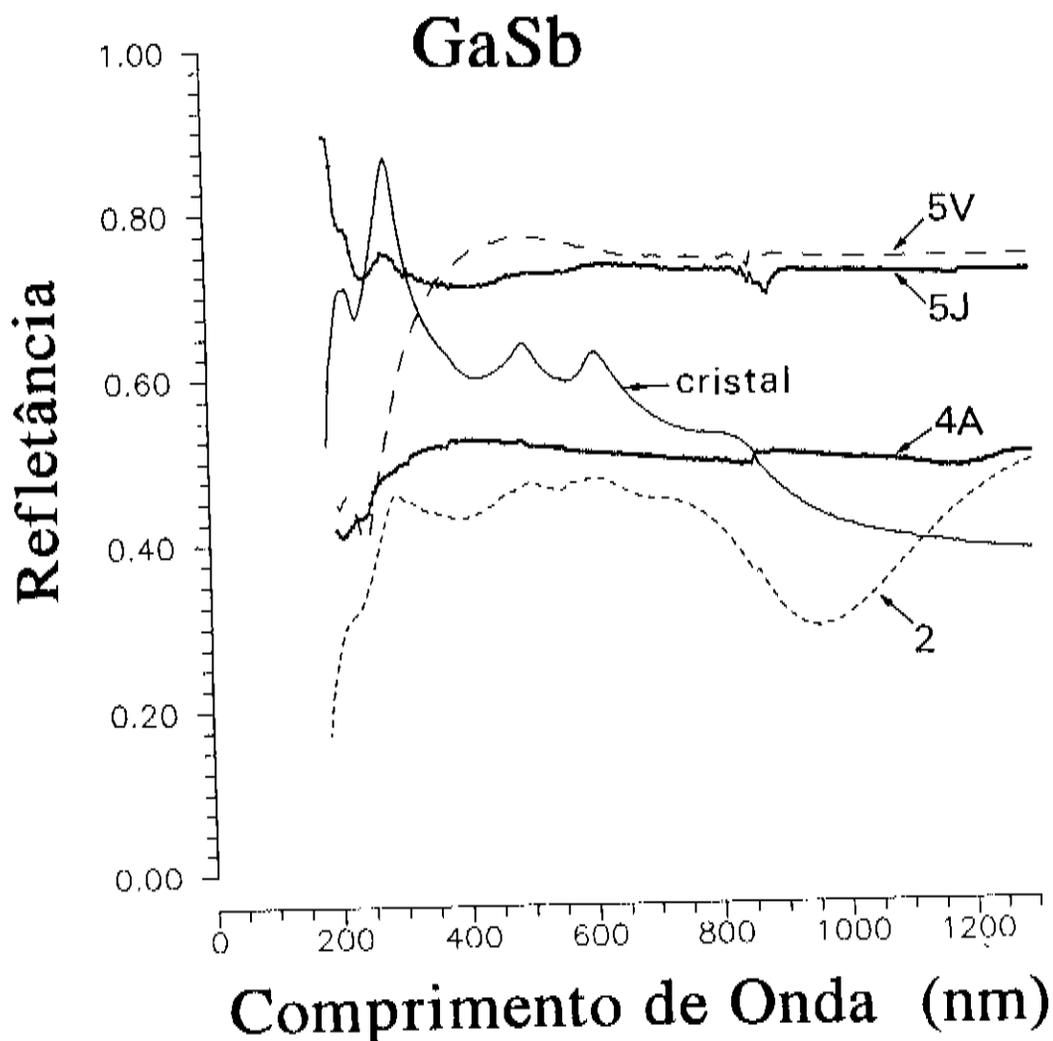


fig.3.4

Refletâncias de diferentes amostras de GaSb.

5J - evaporação convencional, 1ª fase

5V - evaporação convencional, 2ª fase

4A - evap. flash, $T_c = 1070^\circ\text{C}$

2 - evap. flash, $T_c = 1600^\circ\text{C}$

cristal - lâmina de GaSb, monocristalina e polida

modulação de interferência tem início em comprimentos de onda maiores em virtude de sua maior espessura. Foram observadas diferenças importantes entre as amostras deste conjunto; a amostra GaSb2, aparentemente apresenta uma estrutura com maior grau de cristalinidade que a amostra GaSb4A. As amostras GaSb5V e GaSb5J apresentam refletâncias significativamente maiores e transmitâncias muito baixas ($\leq 1\%$) em todo espectro. Estas amostras

foram preparadas durante uma mesma deposição na qual foi utilizada uma evaporação convencional em lugar da flash, isto é, o pó GaSb foi todo colocado no cadinho antes do início da deposição. A amostra GaSb5J corresponde ao material evaporado na primeira fase da evaporação enquanto a amostra GaSb5V corresponde à última fase da evaporação. Percebe-se portanto que tais amostras apresentam um caráter metálico e possuem refletâncias significativamente diferentes na região do UV indicando que suas composições são diferentes. Provavelmente a amostra que recebeu a primeira fase da evaporação (GaSb5J) possui uma quantidade maior de antimônio devido ao fato de que a pressão de vapor deste material é significativamente maior que a do Gálio a 990°C , que foi a temperatura usada no cadinho. Conseqüentemente a amostra GaSb5V (segunda fase) deveria ser mais rica em Gálio. Ao final desta evaporação observou-se a existência de um resíduo no cadinho, provavelmente rico em gálio, por apresentar-se líquido à temperatura ambiente.

Para efeito de comparação e teste do equipamento construído foram preparados posteriormente filmes de arseneto de gálio, fosfeto de índio, e antimoneto de gálio alumínio amorfos. As bordas de absorção de amostras representativas destes materiais são apresentadas na fig.3.5. A posição das bordas e a rápida variação do coeficiente de absorção em função da energia é compatível com o comportamento semicondutor dos materiais, o que indica que os compostos obtidos não apresentam grandes desbalanços de estequiometria. Outros experimentos realizados com os filmes produzidos, tais como o estudo das bandas de absorção no infravermelho e os difratogramas de raios-X também forneceram evidências de que conseguimos um bom grau de controle sobre a composição das amostras preparadas.

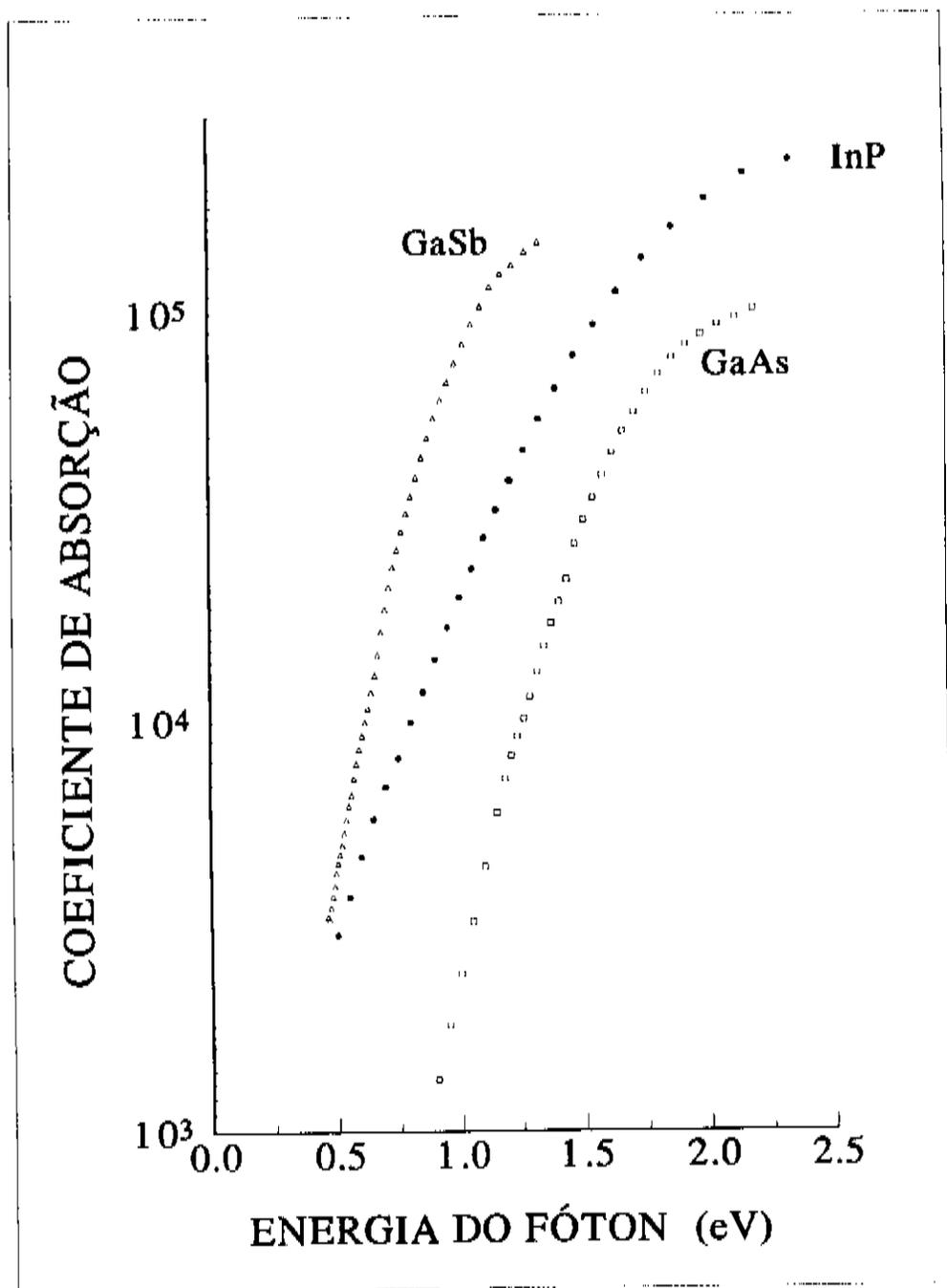


fig.3.5

Bordas de absorção de amostras representativas de GaSb, InP e GaAs amorfas, as quais foram preparadas no sistema de evaporação flash construído (fig.3.2).

3.2 Análise Composicional e Determinação das Energias de Plásmon.

A determinação das concentrações de gálio e antimônio, e a busca de contaminantes nas nossas amostras, foram feitas usando conjuntamente as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, chamada de XPS, ou ESCA^{92,93}, e a

espectroscopia de elétrons Auger (AES)^{94,93}. As análises foram realizadas durante visita ao Laboratório de Colisões Atômicas, em Bariloche Argentina, com o qual mantemos cooperação. Utilizamos nas medidas um equipamento VG Scientific, Modelo 180, o qual permitiu também a realização das análises de perda de energia por elétrons (EELS)⁹⁵.

Na espectroscopia de elétrons Auger, um feixe de elétrons energéticos incide sobre a superfície do material provocando a excitação de elétrons de níveis energéticos profundos, e a consequente formação de uma vacância nestes níveis. Os átomos excitados podem relaxar através da emissão de elétrons que se encontram em outros níveis de energia. A profundidade de escape dos elétrons Auger varia entre 10 e 30Å, fazendo com que a análise seja muito sensível às condições da superfície do material. Detecta-se a presença de determinado elemento químico medindo-se a distribuição em energia dos elétrons emitidos do sólido como consequência da incidência do feixe externo de elétrons energéticos. Os resultados são comparados com tabelas que contêm as energias Auger características de cada um dos elementos químicos, excetuando-se o hidrogênio.

Nossos filmes, e uma lâmina monocristalina de GaSb usada como referência, apresentaram na primeira análise, picos extra, correspondentes às contaminações superficiais com carbono e oxigênio. Após o bombardeamento das superfícies das amostras com íons de argônio (3KeV, 5min) os picos devidos a oxigênio e carbono desaparecem por completo, indicando que dentro da detectabilidade deste método, nossas amostras são livres destes contaminantes. Uma busca detalhada foi realizada visando encontrar também contaminantes que poderiam ter sido incorporados durante a preparação dos filmes, como o tungstênio e o ferro, constituintes

do cadinho e das paredes da câmara de deposições. Nenhum traço de qualquer contaminante foi detectado após a limpeza da superfície com íons de Argônio. O mesmo ocorreu quando as buscas foram realizadas usando a técnica de XPS.

Na técnica de XPS, fótons com energias bem definidas, na faixa dos raios-X, incidem sobre o material e podem ser absorvidos, predominantemente por efeito fotoelétrico⁹². Quando existe energia suficiente, elétrons podem ser ejetados do material. Uma parte da energia absorvida é consumida para superar a energia de ligação dos elétrons e a outra aparece na forma de energia cinética, a qual é analisada pelo equipamento. Quando é feita a contagem do número de elétrons ejetados para cada valor da energia cinética, observa-se um conjunto de picos característico do material e dos elementos químicos que o compõem. A pequena profundidade de escape dos fotoelétrons, ~ 5 a 100 Å, faz com que a análise seja basicamente das primeiras camadas atômicas do material.

A determinação da composição química por XPS é realizada comparando-se a área de picos, os quais correspondem a níveis internos escolhidos dos diferentes elementos. Na fig.3.6(a) vemos um espectro XPS de um filme de GaSb (amostra GaSb4B) com composição próxima da estequiométrica, e na fig.3.6(b), em detalhe, os picos escolhidos para determinar sua composição. No equipamento utilizado estavam disponíveis duas linhas de raios-X: Al-K_α (1487eV) e Mg-K_α (1254 eV), desta maneira no espectro aparecem dois picos de fotoemissão para cada energia de ligação, os quais puderam ser utilizados para a análise do material. Como exemplo, podemos verificar a posição dos níveis escolhidos para determinar a composição do material; o Ga-3d e o Sb-4d, aparecem em 1462 e 1449 quando a excitação é Al-K_α, e em 1230 e 1217 quando

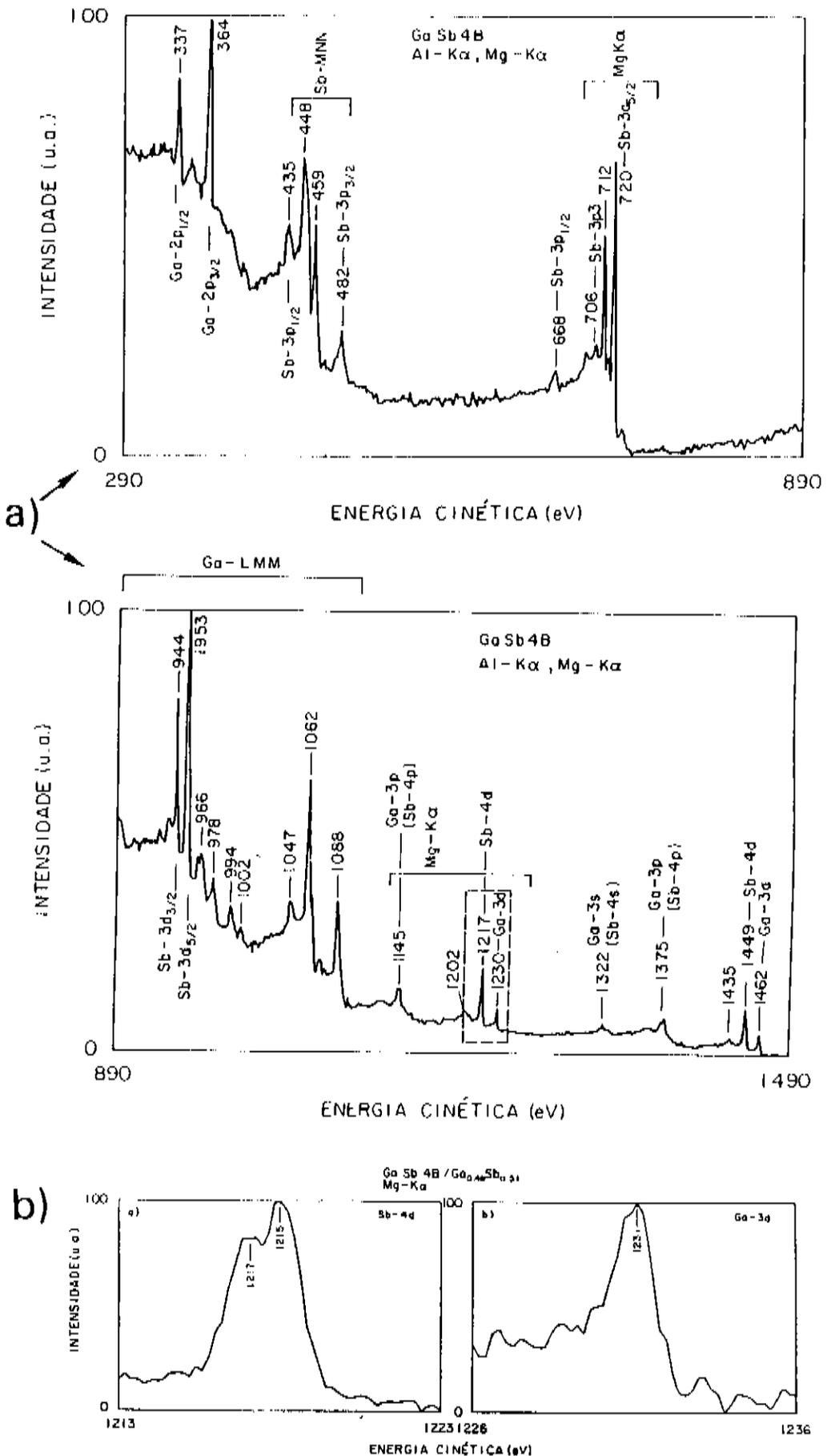


fig.3.6

(a) Espectros XPS de um filme de GaSb preparado por evaporação flash. A intensidade das contagens foi graficada em função da energia cinética dos elétrons que entram no analisador eletrostático do equipamento em duas faixas de energia.

(b) Detalhes dos picos de fotoemissão escolhidos para determinação da composição, a qual resultou em Ga_{0.49}Sb_{0.51}.

a excitação é Mg-K_α. Olhando o espectro de maneira ampla, verificamos que todos os picos do espectro foram atribuídos aos fotoelétrons, ou elétrons Auger, provenientes de gálio ou antimônio.

No GaSb os picos escolhidos para a determinação da composição foram o Ga_{3d} e o Sb_{4d}, e a expressão utilizada foi a seguinte:

$$\frac{I_{\text{Ga}}^{3d}}{I_{\text{Sb}}^{4d}} = \frac{C_{\text{Ga}}}{C_{\text{Sb}}} \cdot \frac{\sigma_{\text{Ga}}^{3d}}{\sigma_{\text{Sb}}^{4d}} \cdot \frac{\lambda(E_{3d})}{\lambda(E_{4d})} \cdot \frac{T(E_{3d})}{T(E_{4d})} \cdot \frac{R(E_{3d})}{R(E_{4d})} \quad (3.1)$$

onde; I é a intensidade dos picos de fotoemissão, C é a concentração que queremos determinar, σ é a seção eficaz para absorção correspondente a cada nível, E_{nível} é a energia cinética do fotoelétron ejetado de determinado nível, λ é a profundidade de escape dos fotoelétrons, T é a transmissão do analisador de elétrons, e R a resposta do detector.

As principais fontes de erro nas medidas de XPS são as imprecisões na determinação dos três últimos fatores desta equação, os quais são funções unicamente da energia cinética dos elétrons. No caso do GaSb temos a facilidade de contar com dois picos separados por apenas 15 elétrons-volt, de maneira que os três fatores, podem ser muito bem aproximados pela unidade. Assim só precisamos determinar a razão entre as seções eficazes de absorção do material. Fazemos isto utilizando como referência uma lâmina monocristalina, a qual tem igual quantidade de Sb e Ga.

Na fig.3.7 vemos um gráfico relacionando as composições medidas por XPS com a temperatura de cadinho, de um conjunto representativo de filmes de GaSb preparados por evaporação flash. Conforme se observa, existe uma tendência clara de aumento do conteúdo de antimônio com a diminuição da temperatura de cadinho. O motivo deste comportamento é a grande diferença entre as

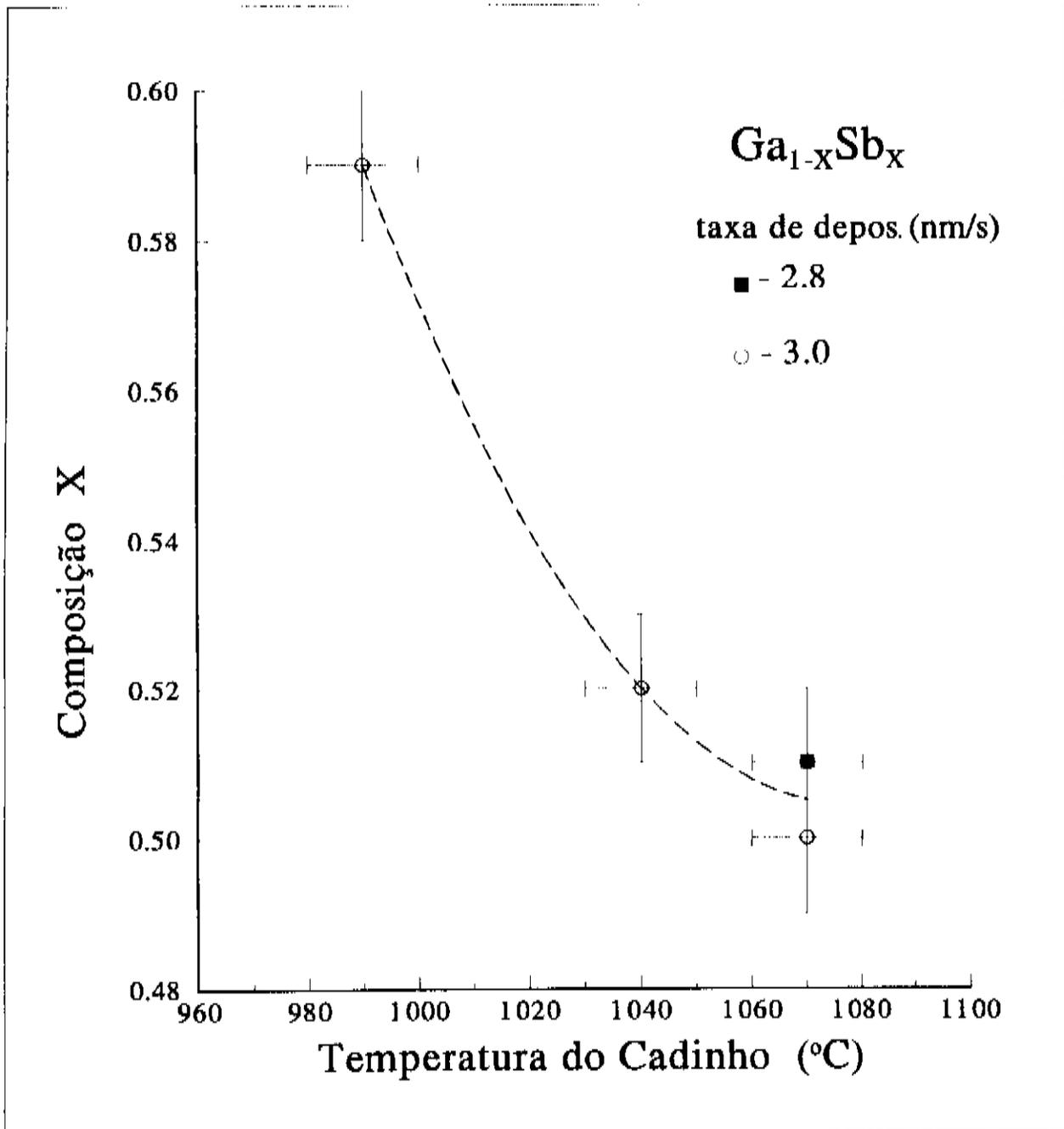


fig.3.7
 Composições de filmes de Ga_{1-X}Sb_X, preparados por evaporação flash, em função da temperatura de cadinho utilizada.

pressões de vapor de gálio e antimônio discutidos na seção anterior.

No mesmo sistema onde se faz XPS e Auger, faz-se também a análise de perda de energia de elétrons de um feixe, que incide sobre a superfície dos materiais a serem analisados. Os elétrons

do feixe interagem com os elétrons de valência do material, dando origem a excitações coletivas destes últimos. As excitações coletivas dos elétrons de valência, denominadas plásmons, possuem energias bem definidas as quais podem ser identificadas por provocarem perdas de energia equivalentes nos elétrons do feixe excitador.

Antes de atingirem o material, os elétrons do feixe excitador possuem energia cinética fixa, no caso 1000 eV. Uma fração dos elétrons do feixe perde parte de sua energia para excitar plásmons no material, mas a maior parte do feixe é refletida elasticamente pelo material. Ao analisarmos o número de elétrons refletidos em amostras de GaSb em função de sua energia cinética, percebemos o máximo devido aos elétrons elásticos centrado em torno de 1000eV, bem como um máximo de menor intensidade situado aproximadamente 14eV abaixo, o qual corresponde à energia perdida para excitar um plásmon. Na fig.3.8 podemos observar a derivada da intensidade do feixe refletido por diferentes amostras de GaSb em função da perda de energia. Os zeros correspondentes às energias das perdas com a excitação de um plásmon ($\hbar\omega_p$) são indicados por setas. Na amostra monocristalina (c-GaSb) nota-se também oscilações da derivada para perdas de ~11eV, associadas à excitação de plásmons de superfície, e também em ~32eV, associadas à excitação simultânea de dois plásmons.

Os valores de energia de plásmon apresentaram uma pequena diminuição com o aumento do conteúdo de antimônio nas amostras⁹⁶, indicando pequenas diferenças de estrutura eletrônica das bandas de valência. As oscilações de plásmons, possuem uma interessante associação com as propriedades ópticas dos sólidos^{97,98}, conforme mencionado nas seções 2.4) e 3.c). Os valores das energias de plásmon determinados por EELS, foram usados no cálculo das

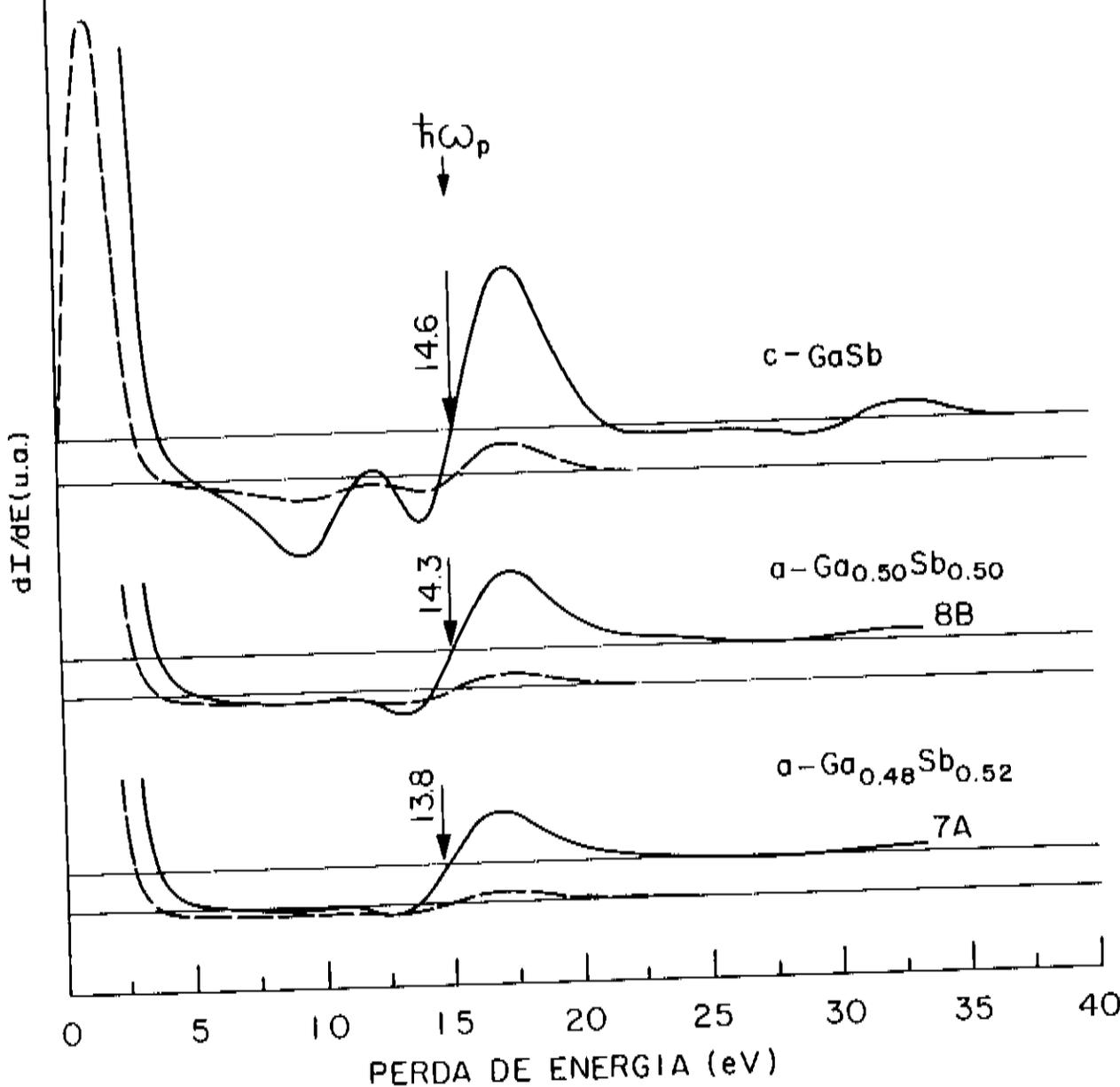


fig.3.8
 Derivadas das intensidades de feixes de elétrons, captados após reflexão, em 3 amostras de GaSb. A abscissa corresponde à energia perdida por elétrons de um feixe de prova, cuja energia cinética inicial foi fixada em 1000 eV. Em cada amostra a curva tracejada corresponde ao espectro não ampliado, e a curva contínua corresponde ao espectro ampliado 10 vezes. As retas horizontais, superior e inferior de cada espectro indicam respectivamente os zeros da ordenada das curvas normal e ampliada. As energias de plásmem ($\hbar\omega_p$), foram indicadas pelas setas e determinadas pelos zeros das derivadas, os quais correspondem aos máximos das intensidades de perda de energia.

constantes ópticas dos materiais, segundo os métodos descritos a seguir.

3.3 Caracterização Óptica dos Filmes

Nesta seção apresentamos o método de cálculo desenvolvido para determinar as constantes ópticas dos filmes semicondutores, e também descrevemos as medidas ópticas de transmitância e refletância que fornecem os dados necessários aos cálculos.

Em todas as medidas realizadas, a intensidade de radiação utilizada foi pequena, de maneira que podemos considerar que as transições observadas têm o estado fundamental como ponto de partida. Dessa maneira os valores obtidos das constantes ópticas podem ser chamados de lineares, no sentido de que independem da intensidade da radiação incidente.

Tivemos a necessidade de desenvolver novos métodos de cálculo de constantes ópticas, pois nossas amostras de GaSb apresentam um pequeno intervalo de transparência, e os métodos tradicionais^{99,100,101}, não se aplicam.

A função dielétrica na borda de absorção apresenta um comportamento caracterizado pelos modelos de Tauc (seção 2.4.2) e Urbach (seção 2.4.3), enquanto as transições mais energéticas apresentam comportamento compatível com o modelo semi-clássico de absorção dipolar de radiação. Desta maneira foi mais adequado o emprego de métodos diferentes de cálculo a cada uma dessas regiões. Utilizamos parametrizações do tipo Wemple e DiDomenico e Urbach, apresentadas na seção 2.4, para os cálculos da borda de absorção, enquanto parametrizações do tipo Drude-Lorentz (eqs. 2.6 e 2.7) foram utilizadas no interior das bandas.

3.3.1 Espectros, Transmitância, Refletância e Espalhamento

Raman.

Para determinar as constantes ópticas de filmes semicondutores, recorreremos a medidas de transmitância e refletância ópticas a incidência normal, as quais são as mais freqüentemente utilizadas^{59,102,103,104}. As medidas foram realizadas para radiações com números de onda entre 50000 e 180 cm^{-1} , ou seja, para comprimentos de onda entre 200nm e 55 μm .

Nas medidas realizadas entre 50000 e 4000 cm^{-1} foram utilizadas amostras com substratos de vidro opticamente plano e quartzo. Nas medidas entre 4000 e 180 cm^{-1} , utilizamos amostras sobre lâminas de silício monocristalino intrínseco, pois o vidro e o quartzo apresentam fortes bandas de absorção nesta região. A transparência do substrato é necessária às medidas de transmitância e ajuda a interpretação das medidas de refletância. Lâminas de silício mecânicamente polidas com pasta de diamante ou com uma leve rugosidade obtida através de polimento químico, foram usadas no infravermelho médio e longínquo. A rugosidade é importante para minimizar os efeitos de interferência óptica no substrato, principalmente quando o interesse é sobre a faixa longínqua do espectro.

Diferentes espectrofotômetros foram utilizados nas medições. Na faixa entre 50000 e 4000 cm^{-1} foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer modelo Lambda9, do Laboratório de Espectrofotometria do IFGW. O Lambda9 possui uma esfera integradora, a qual possibilitou as medidas de transmitância e refletância, e a análise da fração de luz espalhada. Os espectros foram tomados com um espaçamento de 1nm entre os valores de comprimento de onda, a uma velocidade de 120 nm/min. O equipamento utiliza uma análise de sinais do tipo detecção em fase, eliminando grande parte dos

ruidos e possibilitando uma precisão nominal de 0.01% em medidas de transmitância.

No infravermelho, entre 5000 e 400 cm^{-1} , os espectros foram feitos num equipamento Jasco, modelo IR-700. Este equipamento, possui também um sistema óptico de feixe duplo, monocromatizado por intermédio de redes de difração. A resolução do IR-700 em número de onda é de 1cm^{-1} , e sua precisão é de 0.01% em transmitância. Os espectros de refletância não podem ser obtidos com a mesma precisão pois utilizamos um acessório de refletância para feixe único, o qual é mais adequado para materiais em pó. Esta deficiência dos espectros de refletância não prejudicou a determinação das constantes ópticas dos materiais, já que os comportamentos dos espectros nas faixas consideradas são suaves, e as medidas foram usadas basicamente como uma extensão qualitativa dos espectros realizados na esfera integradora do Lambda 9.

Na faixa entre 500 e 180 cm^{-1} , onde se encontra a principal banda vibracional do GaSb, utilizamos um espectrofotômetro Bio-Rad, modelo FTS-40, do Laboratório de Micro-Eletrônica da USP. O equipamento possui óptica do tipo transformada de Fourier. A resolução e a precisão do equipamento são as mesmas que as apresentadas pelo IR-700. No FTS-40 as medidas de refletância apresentam precisões inferiores às da transmitância. Neste equipamento a imprecisão deve-se à falta de controle sobre delimitação da área do feixe entre as medidas da referência e a da amostra. A precisão das nossas medidas de refletância realizadas no FTS-40 foi estimada como sendo de aproximadamente 3%.

Espectros Raman do GaSb amorfo de diversas composições e sujeitos a tratamentos térmicos sequenciais foram realizados num espectrômetro duplo Jobin-Yvon, modelo U1000, utilizando um laser de argônio, cujo comprimento de onda foi fixado em 5145Å e a

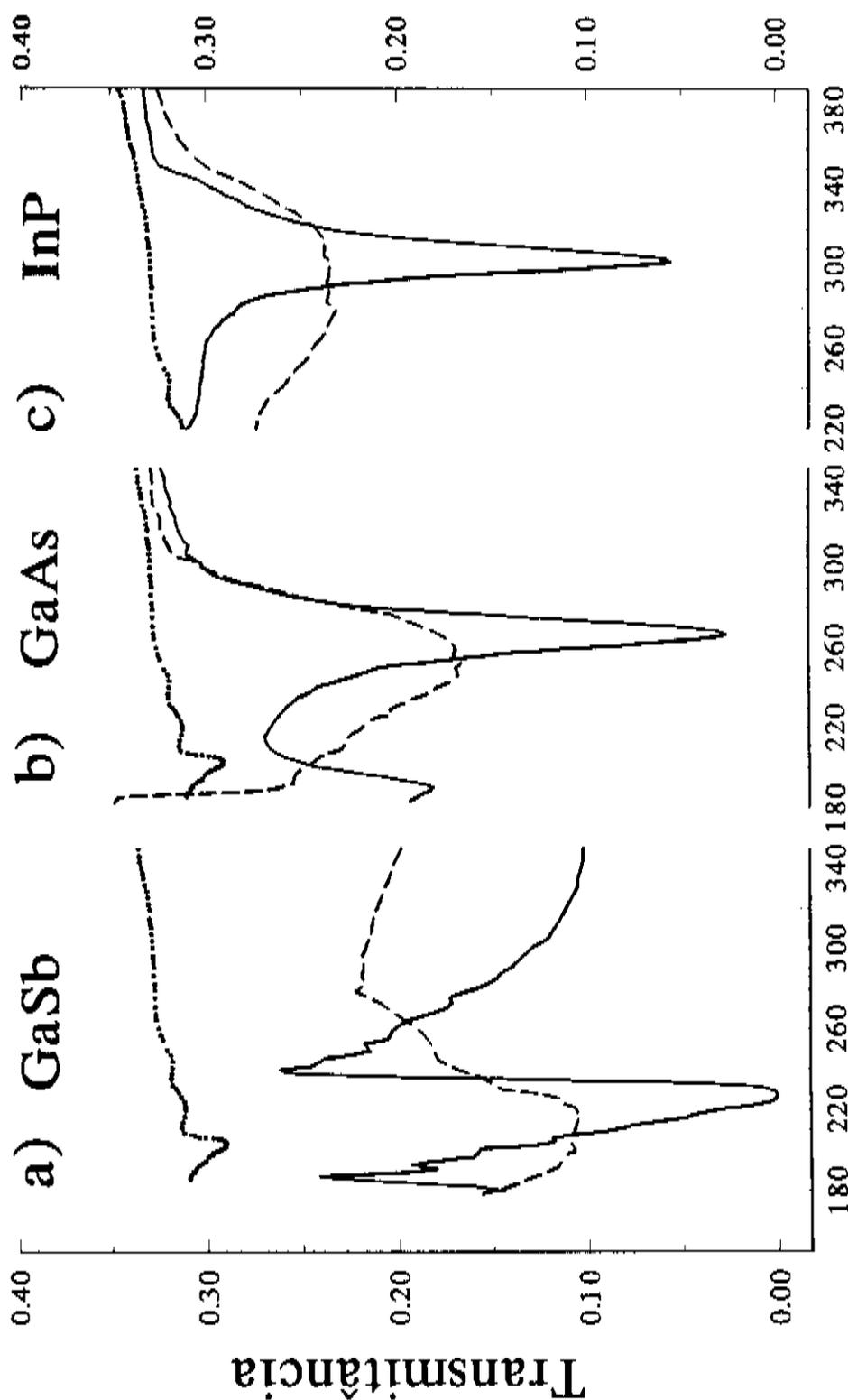
potência nominal em 200mW. Uma geometria de ângulo de incidência rasante, com polarização do laser paralela ao plano do filme, foi utilizada na tomada dos espectros¹⁰⁵.

A simetria da estrutura do sulfeto de zinco permite a existência simultânea de bandas vibracionais nos espectros de transmitância e refletância no infravermelho¹⁰⁶, e nos espectros Raman¹⁰⁷.

Na fig.3.9 apresentamos como exemplo as bandas de absorção de diferentes filmes preparados (GaSb, GaAs e InP), as quais ilustram as diferenças entre os modos vibracionais de filmes amorfos e cristalizados.

Esta figura (3.9) ilustra claramente o alargamento das bandas vibracionais observada para os materiais amorfos. Este alargamento é devido ao acoplamento de diferentes modos vibracionais que ocorre por causa da desordem. Nos materiais amorfos a desordem conduz a uma quebra da regra de seleção observada nos cristais; nestes só existe excitação de fônons quando $k \sim 0$, enquanto nos amorfos é permitida a participação de essencialmente todos os modos vibracionais na absorção e no espalhamento de luz. Por este motivo, as bandas do infravermelho e os espectros Raman em materiais amorfos apresentam formas que lembram as densidades de estados unifonônicas dos cristais correspondentes^{108,109}.

Do ponto de vista do modelo de Drude-Lorentz, o acoplamento dos diferentes modos vibracionais em um material amorfo provoca um maior fator de atenuação Γ_j , indicando que nestes materiais as oscilações da rede são menos livres que nos materiais cristalinos e os modos vibracionais presentes apresentam uma maior dispersão em energia⁵⁹.



Número de Onda (cm^{-1})

· Substrato de Si

--- Am. Não Tratada

— Am. Trat. a 400°C

fig.3.9

Espectros de transmitância em função do número de onda da radiação, ilustrando as bandas de absorção vibracionais de compostos do tipo III-V. As linhas tracejadas representam os espectros de filmes não aquecidos, enquanto as linhas cheias representam os mesmos filmes após sofrerem tratamentos térmicos a 400°C, responsáveis por sua cristalização parcial. Espectros do substrato (Si) foram incluídos para comparação.

3.3.2 Caracterização da Borda de Absorção

Para determinar os parâmetros ópticos na borda de absorção utilizamos uma sequência de cálculos envolvendo um ajuste computacional de dados experimentais de transmitância e refletância usados simultaneamente, e posteriormente um processo iterativo usando como dados de entrada unicamente os espectros de transmitância.

O ajuste destina-se a determinar a dispersão do índice de refração e as espessuras das amostras. A parametrização do índice de refração é realizada com o auxílio do modelo de Wemple e DiDomenico (seção 2.4), e a parametrização do coeficiente de absorção é realizada segundo o modelo de Urbach. A finalidade desta última é a de obter valores auxiliares do coeficiente de extinção. O espectro de refletância do GaSb nesta faixa de energias é mais fortemente influenciado pelo índice de refração, por isso demos um fator de peso maior aos desvios quadráticos médios em relação aos espectros de refletância, privilegiando-os nos cálculos em relação aos de transmitância (PR = 3.0, PT = 1.0). Desta maneira o índice de refração e a espessura são determinados com maior segurança, enquanto os valores ajustados do coeficiente de extinção são apenas aproximados.

Na segunda fase, de posse do índice de refração e da espessura determinados através do ajuste, podemos realizar cálculos mais adequados do coeficiente de extinção, usando as medidas de transmitância e um processo iterativo de cálculo desenvolvido anteriormente^{110,111}. Sendo os espectros de transmitância muito mais sensíveis ao coeficiente de absorção, que os espectros de refletância, no intervalo de energias considerado, espera-se que os valores do coeficiente de absorção obtidos a partir do processo iterativo sejam mais exatos que os obtidos no

ajuste de curvas. Por isso os valores obtidos a partir do processo iterativo são adotados, em detrimento dos obtidos no ajuste.

A dependência apresentada pelas fórmulas da transmitância e refletância de um filme fino sobre substrato finito pouco absorvente, em relação ao coeficiente de absorção, ao índice de refração, e à espessura é complicada e claramente não linear. Por isto a utilização de um programa de ajuste que faça uma linearização numérica aproximada ao redor dos parâmetros testados é requerida, para que a busca dos parâmetros corretos possa ser realizada. Utilizamos em nossos cálculos um ajuste do tipo mínimos quadrados linearizável desenvolvido por Bevington¹¹², com algumas modificações que permitiram o ajuste simultâneo a curvas de transmitância (T) e refletância (R). As modificações incluem um fator de peso para controlar a importância relativa dada a T e R .

Utilizamos neste cálculo expressões da transmitância e da refletância sem aproximações. Tais expressões foram derivadas diretamente das equações de Maxwell, com as condições de contorno apropriadas para um filme semiconductor de faces paralelas sobre substrato finito. A única perda de generalidade ocorre com as constantes ópticas do substrato, o qual foi considerado pouco absorvente ($\alpha_s \cdot h_s \ll 1$), e grosso, no sentido de que as reflexões múltiplas da radiação em seu interior foram consideradas opticamente incoerentes (as intensidades e não as amplitudes refletidas são somadas).

Os cálculos foram realizados em microcomputadores AT286 e AT386, usando FORTRAN Microsoft V4.0. O número de pontos do espectro foi limitado em 300. O tempo de cálculo para um algoritmo com 5 parâmetros de ajuste é da ordem de 15 minutos. Para espectros mais elaborados e dependentes de mais parâmetros seria conveniente o uso de computadores com maior velocidade de

processamento.

3.3.3 Caracterização das Transições Internas às Bandas

Os fótons com energias acima do gap óptico são fortemente absorvidos pelo material, de maneira que quando incidem sobre um filme fino de faces paralelas, as amplitudes provenientes da segunda interface (filme/substrato) são praticamente desprezíveis. Assim, as modulações de interferência observadas na região semi-transparente do espectro desaparecem. A característica do espectro de refletância é devida unicamente à primeira interface, e a transmitância cai praticamente a zero. Nesta situação a expressão da refletância em função dos parâmetros ópticos é grandemente simplificada e transforma-se na conhecida expressão da refletividade de uma interface plana:

$$R = \frac{\left(n - 1 \right)^2 + k^2}{\left(n + 1 \right)^2 + k^2} \quad (3.2)$$

Embora simples, esta expressão não é linear em relação aos parâmetros ajustados, de maneira que o programa de ajustes linearizantes continua necessário. Neste caso, ajusta-se um conjunto único de dados, pois somente o espectro de refletância é disponível, e uma versão do programa muito parecida com a fornecida por Bevington¹¹² foi usada.

A parametrização segundo o modelo de Drude-Lorentz, juntamente com a aproximação semi-clássica da mecânica quântica conduzem à mesma parametrização da função dielétrica. A parametrização, descrita pela eq.2.5, é baseada na existência de energias características, associadas às frequências de Bohr entre os estados inicial e final, e à frequência de plásmom característica do conjunto de elétrons de valência. Nos nossos

experimentos, as frequências de plásmon foram determinadas de maneira independente usando EELS, conforme descrito na seção 3.2. Por isso os valores de ω_p foram mantidos fixos durante os ajustes.

Quando observamos os espectros de refletância dos materiais amorfos, não encontramos picos no espectro. Desta maneira não é possível identificar, a partir do espectro, energias características associadas com as transições mais importantes. Se durante os ajustes dos dados de refletância adotarmos a parametrização de Drude-Lorentz, deixando as frequências de Bohr soltas, a qualidade do ajuste é boa, mas os parâmetros obtidos são desprovidos de significado físico, pois sua variação durante o ajuste não é sistemática e o resultado final do ajuste depende significativamente do grupo de dados escolhido. Assim, ajustando espectros sem detalhes os parâmetros não apresentam um ancoramento adequado, e conseqüentemente não se pode atribuir-lhes um significado físico.

Para contornar o problema da falta de detalhe nos espectros, partimos inicialmente do ajuste do espectro de Refletância do GaSb cristalino, o qual apresenta um conjunto de máximos bem definido. A energia correspondente a cada máximo foi utilizada como valor inicial das frequências de Bohr para o ajuste. Durante o processo de ajuste observamos que as modificações sofridas por estas frequências foram pequenas quando comparadas às modificações dos demais parâmetros. A precisão do ajuste do GaSb cristalino foi boa, e os valores obtidos das partes real e imaginária da função dielétrica, figs. 4.7 e 4.8, comparam-se bastante bem com resultados obtidos por outros autores^{18,113}.

As frequências de Bohr, calculadas para a lâmina de monocristal, possuem valores muito próximos dos atribuídos às principais transições do material cristalino⁶², tab.4.4, e foram

usadas como valores iniciais em ajuste de um filme amorfo tratado termicamente a 400°C , parcialmente cristalizado ($f_c = 0.39$). Também neste caso, o ancoramento dos parâmetros é efetivo e novamente a movimentação das frequências de Bohr é pequena. Quando passamos a temperaturas menores de tratamento (250 e 210°C), os picos apresentam-se menos intensos e algumas vezes as frequências de Bohr, principalmente ω_3 e ω_5 fogem consideravelmente dos valores iniciais, prejudicando também as relações entre os pesos dos osciladores, f_j . Esta falta de ancoramento das frequências de Bohr mostrou-se sensível também ao do conjunto de dados utilizado quando os picos de refletância estudados são pouco intensos. Por este motivo, quando a fração cristalizada é menor que 0.39 , mantemos as frequências de Bohr fixas, enquanto os outros parâmetros ficam livres.

Os cálculos realizados, embora envolvam mais parâmetros que os utilizados na borda de absorção, tiveram aproximadamente a mesma duração que os anteriores. Isto se deve à maior simplicidade da expressão da refletância de uma interface (eq.3.2), em relação às expressões da transmitância e refletância de um filme usadas anteriormente.

Os resultados dos ajustes em um filme de GaSb, e em uma lâmina de monocristal, são apresentados na seção 4.2, através da tab.4.6 e das figs. 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9.

Este processo de cálculo, bem como os resultados obtidos possuem uma interessante associação com o modelo de Kramer^{15,61}, descrito na seção 2.4.5. O ponto de partida do modelo é o material cristalino, assim como os primeiros cálculos do ajuste devem ser, para fixar as frequências de Bohr. Quando a desordem é introduzida em vários graus, o modelo prevê a manutenção dos valores das frequências de Bohr das principais transições e o alargamento dos

picos correspondentes. Esta previsão foi usada em nossa decisão de manter as frequências dos picos iguais ao do cristal, quando seu ancoramento não foi efetivo. Tomada esta decisão, verificamos que o alargamento dos picos é compatível com as previsões do modelo, inclusive pelo fato de que o pico observado para $\hbar\omega_4 = 4.05$ eV é o que sofre maior redução provocada pelo aumento da desordem.

3.4 Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica em corrente contínua foram feitas em função da temperatura em amostras de GaSb com o objetivo de identificar os mecanismos de transporte elétrico no material. Usamos nas medidas um criostato montado em nosso laboratório, o qual é acoplado a um eletrômetro Keithley, modelo 617. O eletrômetro mede a corrente que circula na amostra devida a uma diferença de potencial que ele próprio aplica (fixada em 0.5V).

A aquisição dos dados e o controle do experimento foram realizados por um microcomputador com interface GPIB.

O interior do criostato foi mantido em vácuo por um sistema convencional dotado de bomba difusora e armadilha de nitrogênio líquido, capaz de fornecer uma pressão residual de 10^{-5} torr.

Faixas paralelas de alumínio e ouro foram evaporadas sobre lâminas de vidro óptico, a fim de servirem como contatos elétricos. Os filmes foram evaporados posteriormente à deposição dos contatos para evitar que efeitos de oxidação superficial dos compostos III-V pudessem prejudicar as medidas. Os contatos apresentaram características ôhmicas nas tensões de interesse.

O criostato utilizado possibilitou medidas em temperaturas entre 100 K e 320 K. O limite superior de temperatura, determinado pelo tipo de solda utilizado no criostato, não permitiu a

observação dos efeitos da cristalização sobre as propriedades elétricas. Para que estas medidas sejam realizadas, um novo criostato foi projetado e encontra-se em fase final de construção.

3.5 Difração de Raios-X

Difratogramas de Raios-X das amostras foram realizados num gerador Philips PW1140, usando radiação Cu-K $_{\alpha}$ e um filtro de Ni. As experiências foram realizadas no Lab. de Difração de Raios-X do IFGW¹¹⁴.

Os tamanhos dos cristalites foram estimados segundo o método de Scherrer (tab.4.3), no qual a largura dos picos de difração (β , radianos) estão relacionados com o tamanho médio dos cristalites (δ , Angstroms) por^{115,116}:

$$\delta = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta_B)} \quad (3.3)$$

onde, $\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha}) = 1.5405 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda dos raios-X difratados, $2\theta_B$ é o ângulo de difração, e 0.94 é um fator de correção para as unidades utilizadas.

4. Resultados

4.1 Efeito do Desbalanceamento Composicional no a-GaSb.

Conforme verificamos na seção 3.1, a variação da temperatura do cadinho provoca alterações composicionais no antimoneto de gálio amorfo preparado por evaporação flash.

Na fig.4.1(a) podemos notar a influência das alterações composicionais sobre a borda de absorção de filmes de $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ preparados por evaporação flash. Nesta figura também é mostrado o coeficiente de absorção de uma amostra (7B) depositada durante o estágio final de uma evaporação convencional. Amostras como a 7B não foram caracterizadas composicionalmente pois geralmente apresentam descolamento do substrato durante os processos normais de limpeza da superfície. Espera-se que sua estequiometria seja altamente desbalanceada em favor do antimônio.

Podemos observar que as bordas de absorção dos materiais com composições próximas da estequiométrica ($X = 0.50, 0.51, 0.52$) apresentam comportamentos semelhantes, enquanto as composições mais afastadas da estequiometria ($X = 0.59$ e amostra 7B) são caracterizadas por bordas de absorção mais suaves e altas absorções a baixas energias.

O desbalanceamento estequiométrico do material favorece a existência de ligações erradas, flutuações do número de coordenação e outros defeitos. Assim o comportamento observado do coeficiente de absorção pode ser atribuído ao aumento da desordem no material, à medida que a composição se afasta da estequiométrica. O comportamento da energia de Urbach em função da

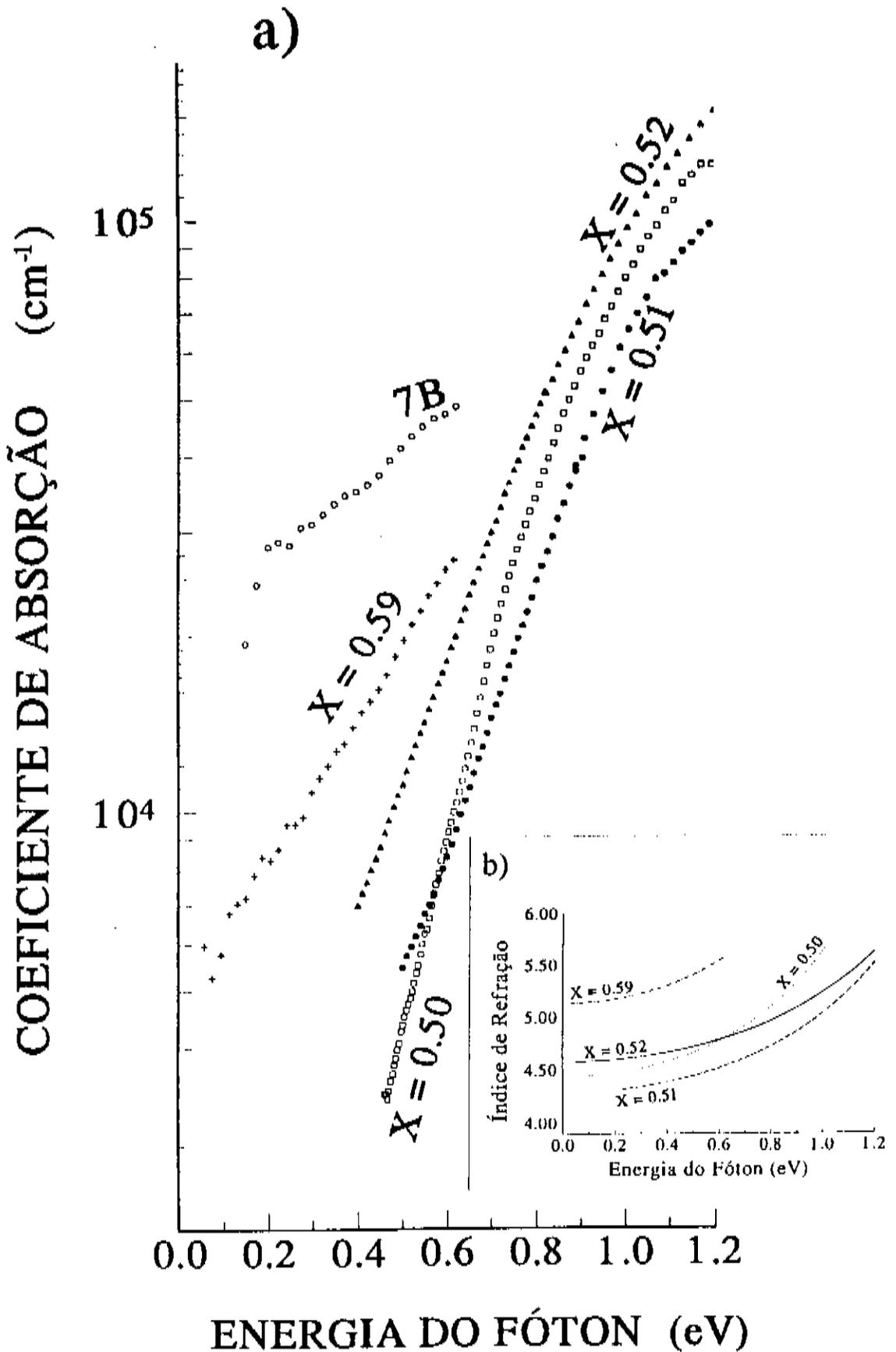


fig.4.1

(a) Coeficientes de absorção do $\text{a-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ vs. energia do fóton.

(b) Índices de refração vs. energia do fóton, calculados usando ajustes simultâneos de dados de transmitância e refletância, a partir de parametrização do tipo Wemple e DiDomenico.

composição X (fig.4.2), é coerente com este aumento da desordem. Observa-se que E_0 cresce gradualmente à medida que X se afasta de 0.50. A partir da tab.4.1, verificamos que o valor de E_0 para X = 0.59 é maior que o dobro do observado para a composição estequiométrica.

A dispersão do índice de refração, calculada a partir da parametrização de Wemple e DiDomênico (seção 2.4.4), é apresentada na fig.4.1(b). Observa-se que os valores do índice de refração são semelhantes entre si nas amostras com composições próximas da estequiométrica, mas aumenta significativamente para X = 0.59. Este aumento é associado, de acordo com as relações de

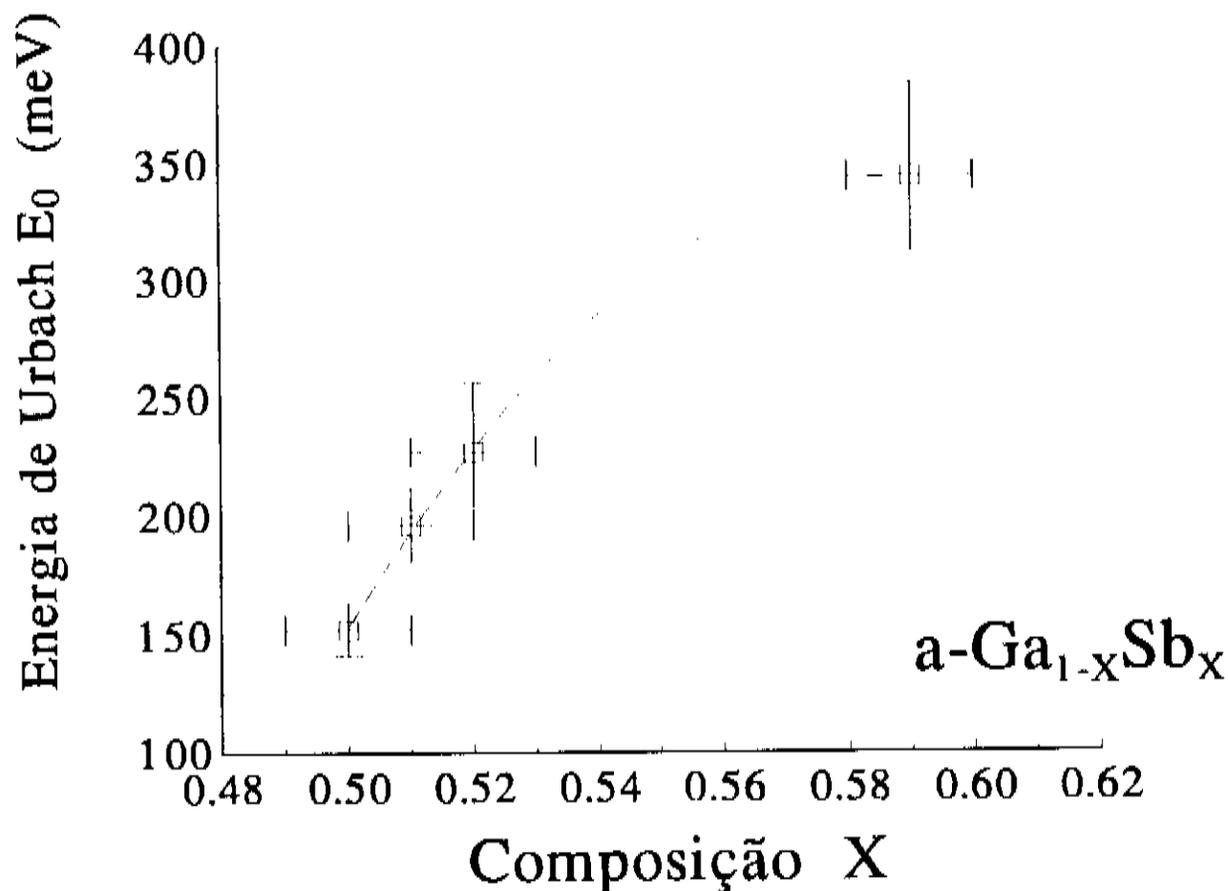


fig.4.2

Energia de Urbach E_0 em função da concentração de antimônio (X) em $a\text{-Ga}_{1-X}\text{Sb}_X$. O erro das medidas de E_0 foi estimado graficamente a partir das várias interpolações lineares possíveis das curvas de $\log(\alpha)$ vs. $\hbar\omega$, da fig.4.1(a).

Krammers-Kronig (eqs. 2.3 e 2.4), ao aumento da absorção a baixas energias na composição $X = 0.59$.

Os valores de coeficiente de absorção e índice de refração apresentados foram utilizados para determinar o gap óptico para as várias composições, tab.4.1 e fig.4.3. Observa-se a existência de regiões aproximadamente lineares no gráfico, e também um fechamento sucessivo do gap, à medida que a composição se afasta da estequiométrica.

O efeito das modificações composicionais sobre a condutividade no escuro (σ_d) do $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$, é apresentado nas figs.4.4(a) e 4.4(b).

Analisando o comportamento de σ_d contra o inverso da temperatura percebemos, fig.4.4(a), que à medida que a composição torna-se mais afastada da estequiométrica há um aumento da condutividade, e que a dependência de σ_d contra o inverso da temperatura torna-se mais fraca. Nota-se que não há regiões lineares no comportamento de $\log(\sigma)$ vs. $1/T$ nas composições estudadas. Nenhuma modificação irreversível sobre a condutividade elétrica do material foi observada em decorrência das medições realizadas no intervalo entre -120 e $+150^\circ\text{C}$.

Na fig.4.4(b) onde a condutividade no escuro é graficada

X	E_o (meV)	E_M (eV)	E_D (eV)	E_g (eV)
0.50	152	1.6	30 ± 4	0.58
0.51	196	1.9	33 ± 3	0.53
0.52	227	2.0	40 ± 4	0.50
0.59	344	1.6	39 ± 5	-

tab. 4.1

Modificação dos parâmetros ópticos do $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ com a composição X. E_M - energia do oscilador, E_D - energia de dispersão, E_g - gap óptico, E_o - energia de Urbach.

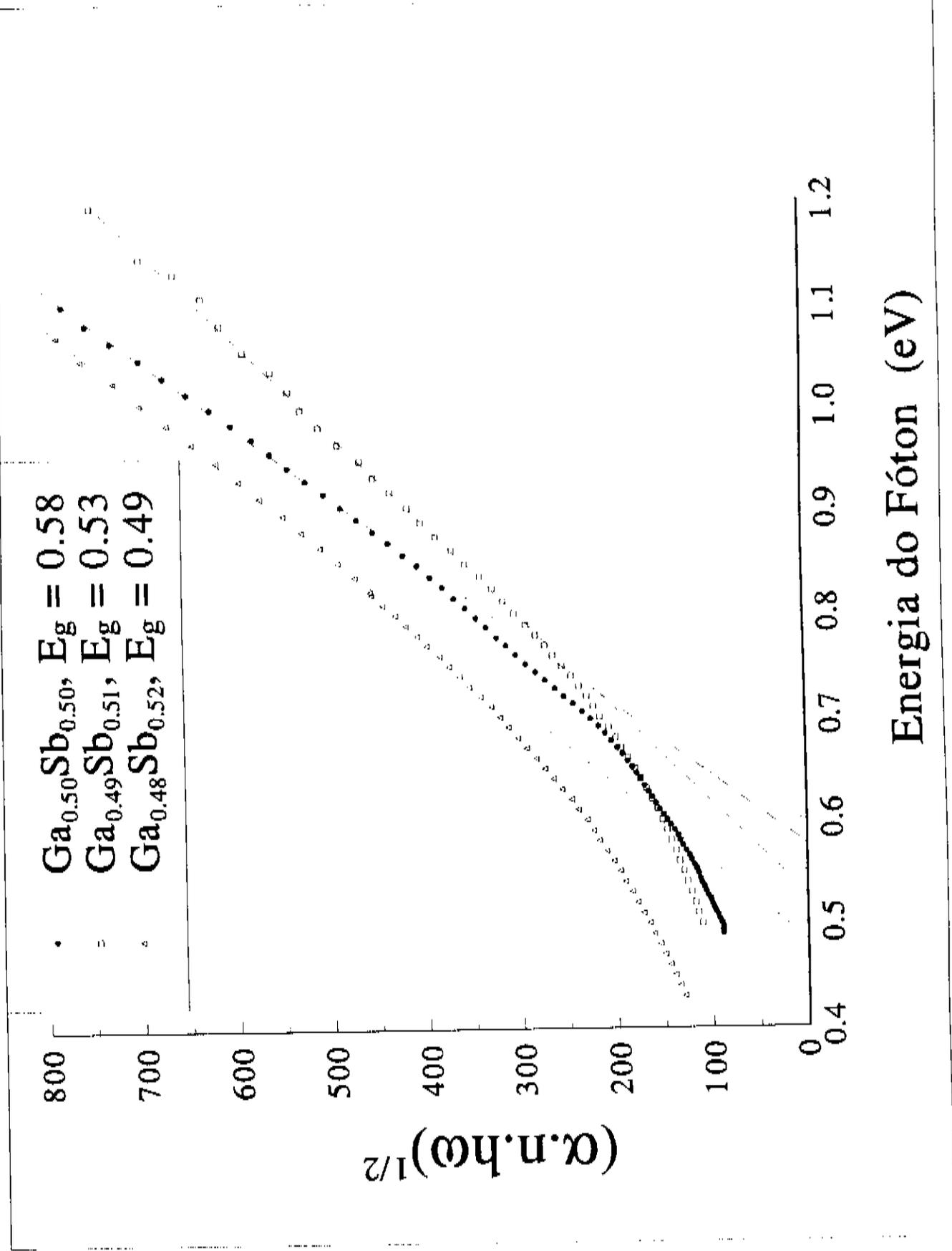


fig.4.3 Gráficos de Tauc para amostras de GaSb representativas de diferentes composições. O gap óptico é determinado extrapolando a região linear (linhas tracejadas) até sua interceptação com o eixo das abscissas.

contra $T^{-1/4}$, observa-se linearidade apenas na composição estequiométrica. De acordo com a seção 2.3, podemos atribuir este comportamento linear à dominação dos processos de transporte de carga por hopping dos portadores entre estados de defeitos espacialmente localizados. A falta de linearidade nas demais curvas indica que mais de um mecanismo de transporte deve contribuir de maneira aproximadamente equitativa ao processo de condução elétrica no material.

O aumento observado da condutividade com o aumento de X pode ser atribuído a dois efeitos distintos. Um deles seria o efeito de delocalização no sentido observado nos modelos de Anderson e Mott: com o aumento da desordem e do número de defeitos há uma aproximação entre os estados localizados, provocando uma sobreposição apreciável entre suas funções de onda, facilitando a movimentação dos elétrons entre estados localizados vizinhos. A outra possibilidade seria a modificação da posição do nível de Fermi com o aumento da concentração de antimônio. Segundo estudos teóricos^{13,12}, os defeitos do tipo Sb_{C3} fornecem estados próximos à banda de valência, os quais poderiam estar deslocando E_F em sua direção. Este fato provocaria um aumento da condutividade elétrica bem como sua menor dependência com a temperatura conforme se observa experimentalmente. Entretanto, nas curvas experimentais (fig.4.4(a)), não se observa o domínio claro de um comportamento térmicamente ativado como seria de se esperar pela eq.2.1. Deste modo não se pode afirmar que há deslocamentos do nível de Fermi.

4.2 Efeito dos Tratamentos Térmicos Sobre o a-GaSb.

Os filmes estudados neste trabalho foram preparados sobre substratos mantidos à temperatura ambiente. Nenhuma modificação apreciável foi observada nos diferentes materiais quando submetidos a tratamentos térmicos com temperaturas menores ou

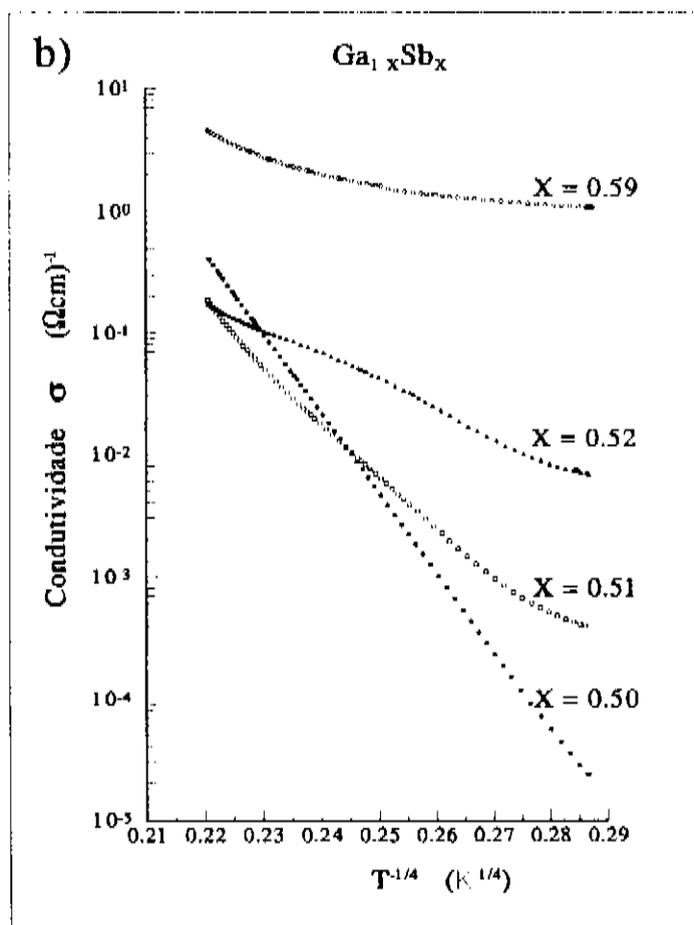
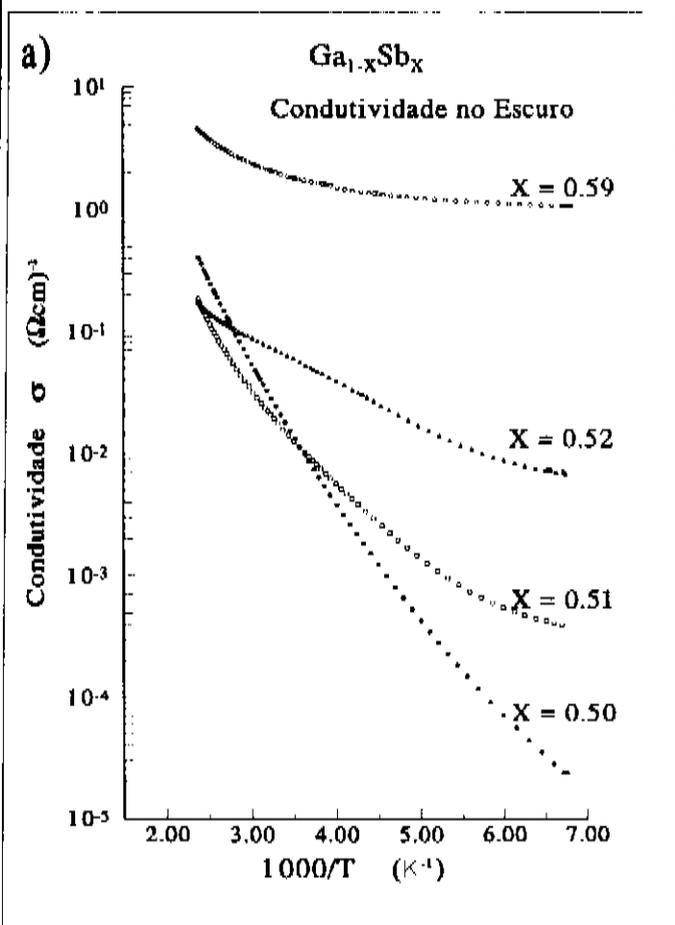


fig.4.4

(a) Condutividade elétrica vs. $1000/T$ (Temperatura Absoluta) para amostras de $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ de diferentes composições X .

(b) Condutividade elétrica vs. $T^{-1/4}$, no mesmo conjunto de amostras.

iguais a 150°C .

Nosso propósito nesta seção é estudar as modificações estruturais, eletrônicas e ópticas ocorridas por influência de tratamentos térmicos a 180°C , 210°C , 250°C e 400°C . Os tratamentos duraram 20 minutos, e foram realizados preferencialmente em amostras com composições próximas da estequiométrica ($X = 0.51$ e $X = 0.50$). Após cada tratamento, as seguintes medidas foram

realizadas: difração de raios-X, refletância óptica no ultravioleta (UV), visível (Vis.) e infravermelho (IV), transmitância na borda de absorção e infravermelho e espalhamento Raman.

Na fig.4.5 observamos uma seqüência de difratogramas de uma mesma amostra ($X = 0.51$), a qual foi submetida a uma seqüência de tratamentos térmicos de diferentes temperaturas.

Podemos observar que o difratograma da amostra tratada a 180°C não apresenta modificações em relação ao da amostra não tratada. Já o tratamento a 210°C provoca o aparecimento de um conjunto claro de picos indicando o início da cristalização do material. Podemos verificar que o posicionamento e as relações de intensidades dos picos de difratograma de pó do GaSb cristalino (tab.4.2), são semelhantes ao do nosso filme cristalizado (tab.4.3). Desta maneira o experimento de difração de raios-X mostra que a partir do tratamento a 210°C , houve modificações

GaSb				
d (Å)	3.32	3.05	2.16	1.84
I/I _o	100	12	65	45
hkl	111	200	220	311
2θ°	25.28	29.28	41.78	49.49
Sb				
d (Å)	3.12	2.25	1.37	
I/I _o	100	70	67	
hkl	102	014	212	
2θ°	28.39	40.07	68.53	

tab. 4.2
Distâncias interplanares (d), intensidades relativas (I/I_o) e posições angulares (2θ) correspondentes aos conjuntos de planos hkl do c-GaSb e c-Sb⁶².

Intensidade (u.a.)

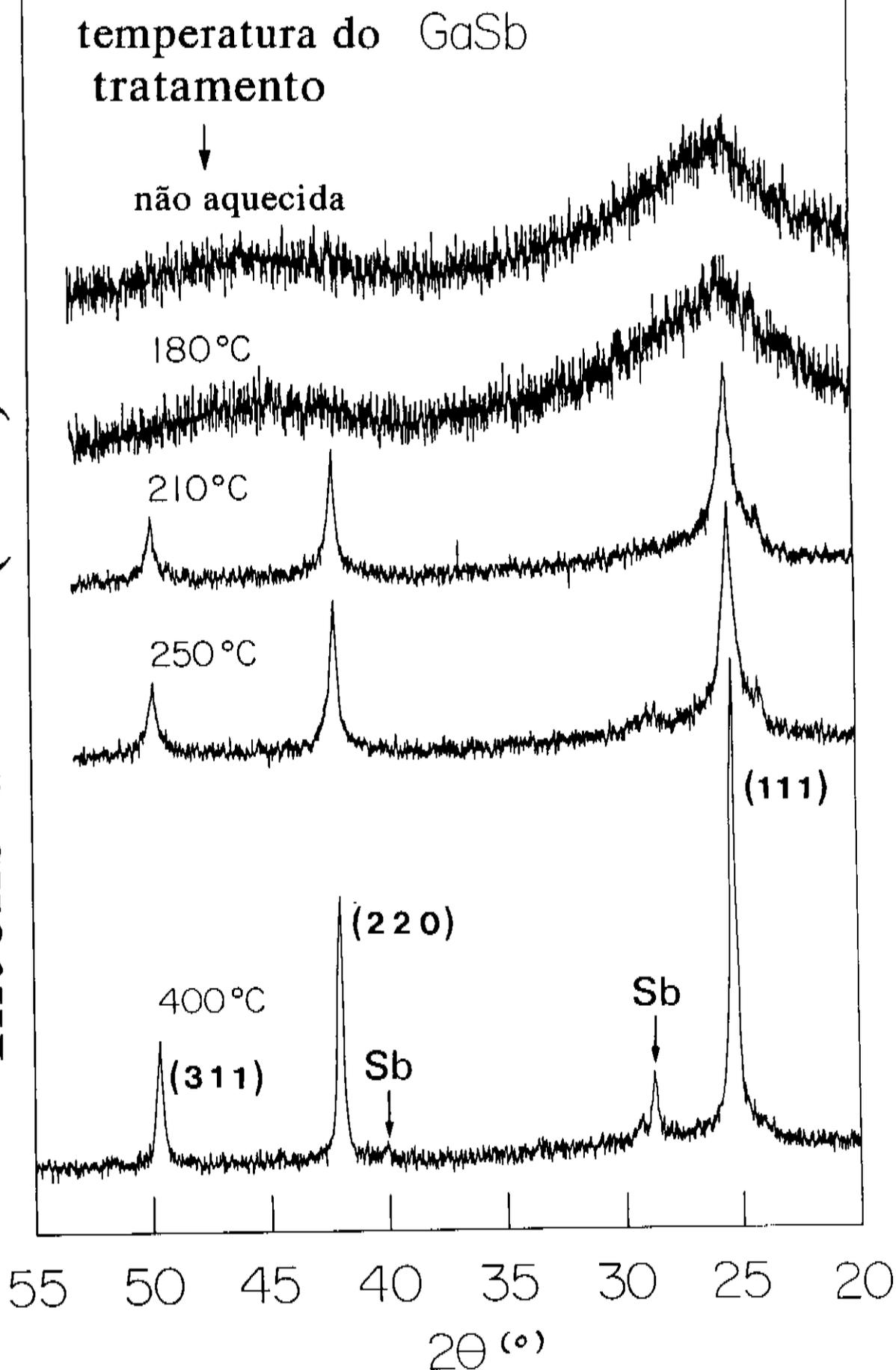


fig.4.5

Difratogramas de raios-X de um material com composição próxima da estequiométrica ($\text{Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$), submetido a tratamentos térmicos, cujas temperaturas são indicadas na figura.

Temp. Trat. (°C)	2θ (°)	d=λ/2·sen(θ) (Å)	β (°)	δ (Å)	δ̄ (Å)	I (×10 ³ cps)	I/I ₁₀₀	f _C ^x	ī	h k l
210	25.35	3.51	4.2 ± 0.8	203	220 ± 15	77	100	0.15	0.18	1 1 1
210	42.00	2.15	3.8 ± 0.5	233		54	70	0.18		2 2 0
210	49.68	1.83	4.1 ± 1.0	223		28	36	0.21		3 1 1
250	25.39	3.50	4.0 ± 0.5	213	220 ± 15	91	100	0.21	0.22	1 1 1
250	42.09	2.14	3.9 ± 0.5	228		64	70	0.22		2 0 0
250	49.76	1.83	4.2 ± 0.5	217		31	34	0.23		3 1 1
400	25.31	3.52	3.0 ± 0.5	270	272 ± 15	204	100	0.39*	0.39*	1 1 1
400	41.47	2.18	3.2 ± 0.8	276		114	56	"		2 2 0
400	49.68	1.83	3.2 ± 0.5	282		53	26	"		3 1 1
400	29.26	3.05	3.3 ± 0.5	260		12	6	"	2 0 0	
400	28.75(Sb)	-	2.5 ± 0.5	-		28	100		1 0 2	
400	40.07(Sb)	2.25	-	-		70	70		0 1 4	

tab. 4.3
Efeito dos tratamentos térmicos sobre os picos de difração de raios X.

estruturais claras, atribuídas ao ordenamento da rede em determinados pontos do material, permitindo a formação de cristalites de GaSb.

Em nossos difratogramas dos filmes de GaSb tratados térmicamente a temperaturas maiores ou iguais a 210°C, as intensidades relativas dos vários picos de difração (tab.4.3) acompanham as do material cristalino (tab. 4.2), isto indica que não há direção preferencial de crescimento dos cristalites e possibilita o emprego da fórmula de Scherrer, eq.3.3, na determinação dos tamanhos de grãos. Os tamanhos calculados dos cristalites (δ) encontram-se na tab.4.3 em função da temperatura de tratamento.

Nos tratamentos a 210 e 250° C, observa-se que o tamanho dos cristalites praticamente não é modificado com o aumento da temperatura de tratamento. Entretanto, a intensidade dos picos sofre um aumento significativo, o qual corresponde a um aumento da fração cristalizada do material. Isto indica que o processo de cristalização do material ocorre preferencialmente por causa do aumento do número de cristalites e menos pelo crescimento dos cristalites formados na primeira etapa da cristalização. Quando passamos ao tratamento a 400°C o tamanho dos cristalites aumenta bruscamente de 220 para 270Å, de maneira que o grande aumento de intensidade difratada observado pode ser explicado em sua maior parte por aquele aumento, já que o volume cristalizado é proporcional ao cubo das dimensões lineares dos cristalites.

O aspecto geral do difratograma da amostra tratada a 250°C é semelhante à do anterior (210°C). Além do aumento da intensidade dos picos, a única diferença notável é o aparecimento de uma protuberância em $2\theta \sim 29^\circ$, a qual dará origem a dois novos picos no tratamento seguinte. No tratamento a 400°C o pequeno pico observado a 29.26° corresponde ao conjunto de planos (200) do GaSb

cristalino, enquanto o pico a 28.75° é relacionado à direção (102) do antimônio cristalino (tab.4.2). Outro pequeno pico surgido a $2\theta = 40.07^\circ$ está associado à direção (014) do c-Sb. Desta maneira o tratamento a 400°C evidencia o surgimento de cristalites de antimônio puro na matriz de GaSb.

As modificações da estrutura eletrônica do a-GaSb provocadas pelos tratamentos térmicos, e relacionadas com as mudanças estruturais descritas acima, foram acompanhadas usando também a refletância nas regiões ultra-violeta e visível do espectro. Na fig.4.6 podemos observar o efeito da mesma seqüência de tratamentos sobre a refletância de um filme de a-Ga_{0.49}Sb_{0.51}. Os espectros foram deslocados sucessivamente para maior clareza e o espectro de uma lâmina polida de GaSb cristalino foi incluído para efeito de comparação.

O espectro de refletância do c-GaSb apresenta uma estrutura de picos, associada a transições eletrônicas, cujas energias são correspondentes a singularidades em sua densidade de estados. Os três picos principais estão associados às transições E_1 , $E_1 + \Delta_1$ e E_2 situadas respectivamente em 605, 496 e 395nm. Estas transições foram representadas na fig.2.5 e seus valores encontram-se nas tabelas 4.4 e 4.6.

Ao observarmos os espectros de refletância do filme nas condições: não aquecido (N.A.) e tratado a 180°C , vemos que a estrutura de picos que aparece no c-GaSb não está presente. Esta inexistência de picos nestes espectros está associada à inexistência de singularidades na densidade de estados. A partir dos conceitos tratados nos Caps. 1 e 2, este efeito é esperado, dado que no material amorfo a simetria translacional não existe, eliminando as singularidades na densidade de estados.

Quando passamos ao tratamento a 210°C notamos o início do

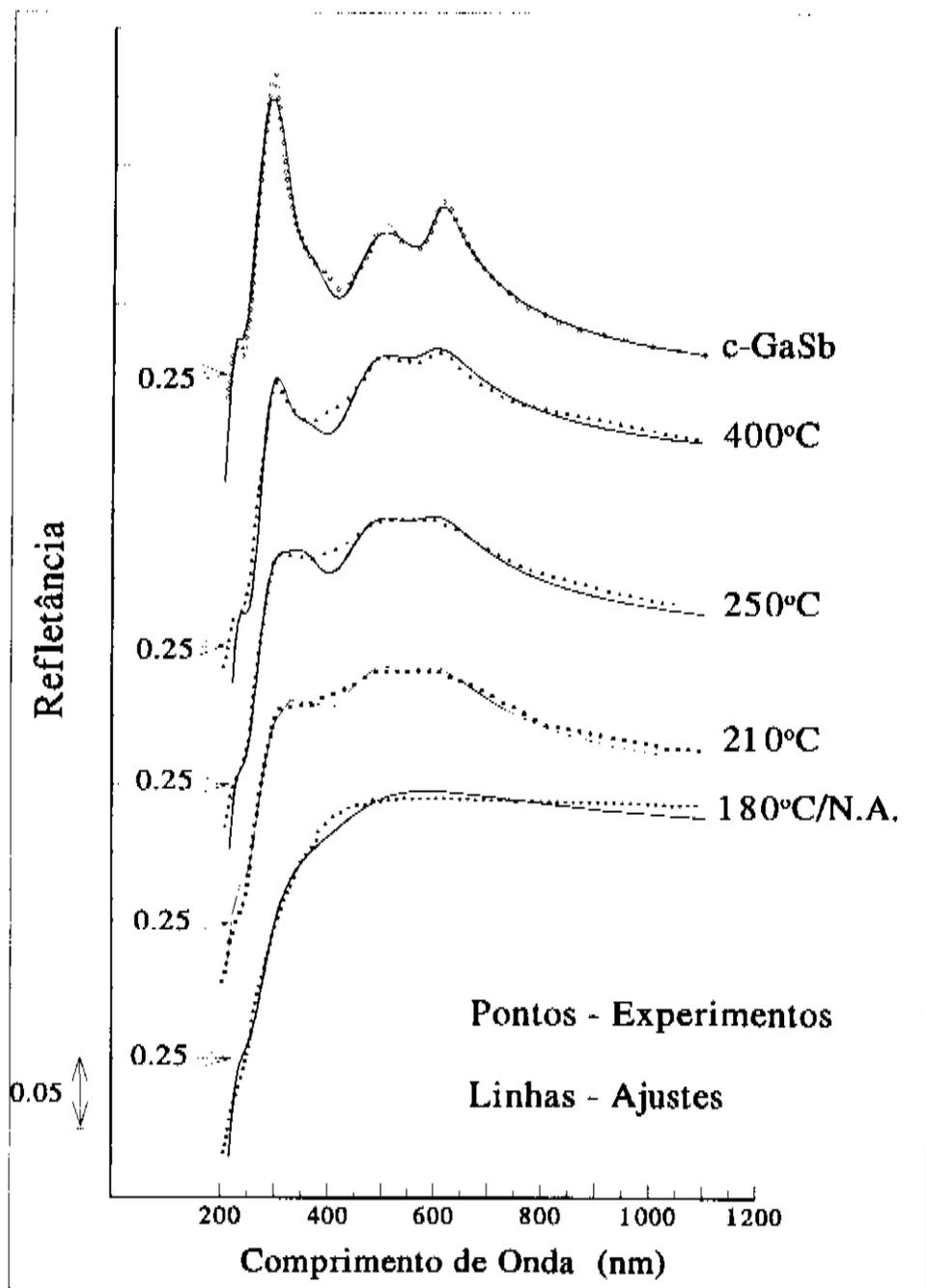


fig.4.6

Pontos: refletâncias experimentais do GaSb cristalino (curva superior) e de um filme de $\text{Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$ submetido a tratamentos térmicos. Os espectros foram sucessivamente deslocados por motivo de clareza. Os valores correspondentes a refletâncias de 25% foram assinalados. O espectro do filme após tratamento a 180°C é idêntico ao do filme não aquecido (N.A.).
 Linhas: Ajuste das refletâncias experimentais segundo o modelo desenvolvido na seção 3.3.3. Os valores dos parâmetros ajustados encontram-se na tab.4.6.

λ (nm)	ω (eV)	ω_j^c (eV)	ω_j^f (eV)	T (K)	transições
611.	2.03	2.05	2.08	300	$E_1 (L_{6V} - L_{6C})$
471	2.63	2.50	2.56	80	$E_1 + \Lambda_1 (L_{4V} - L_{6C}, L_{5V} - L_{6C})$
388	3.2	3.37	3.47	80	$E'_0 (\Gamma_{8V} - \Gamma_{7C})$
282	4.4	3.95	4.05	80	$E_2 (X_{7V} - X_{6C})$
277	5.46	5.30	5.35	10	$E'_1 (L_{6V} - L_{4C}, L_{6V} - L_{5C}, \Lambda_{3V} - \Lambda_{3C})$

tab. 4. 4

Energias associadas às principais transições banda-banda do c-GaSb. Adaptado a partir de dados de Landölt-Börnstein⁶², pág.258.

λ - comprimento de onda associado a transição

ω - valor tabelado⁶² da energia característica da transição para o c-GaSb

ω_j^c - nossos valores ajustados para uma lâmina de c-GaSb a T = 300 K.

ω_j^f - nossos valores ajustados para um filme de a-Ga_{0,49}Sb_{0,51} a T = 300 K.

T - temperatura de medição

transições - associadas com diagrama de bandas da fig.2.5.

aparecimento de uma estrutura no espectro, indicando que o material passa a apresentar um ordenamento compatível com a existência de singularidades na densidade de estados. Nos tratamentos subsequentes esta estrutura vai se definindo e assumindo uma forma que cada vez mais se aproxima daquela do material cristalino. Estas mudanças nos espectros ocorrem portanto em consequência do aumento da fração cristalizada do material.

Para que tivéssemos uma medida desta fração cristalizada, comparamos as intensidades dos máximos da refletância dos materiais cristalizados com a da lâmina de GaSb monocristalino, usando como referência a refletância do material amorfo. A expressão utilizada na determinação da fração cristalizada é:

$$f_C^R(T_t) = \frac{R_t(\lambda_o, T_t) - R_a(\lambda_o)}{R_C(\lambda_o) - R_a(\lambda_o)} \quad (4.1)$$

onde:

- f_C^R - fração cristalizada do material a partir da refletância
- T_t - temperatura do tratamento
- λ_o - comprimento de onda no máximo da refletância
- R_t - refletância da amostra tratada
- R_a - refletância do material amorfo (não tratado)
- R_C - refletância do material cristalino

Os valores assim obtidos são dados na tab.4.5. Podemos fazer também estimativas da fração de material cristalizado a partir das relações de intensidades (I/I_o) dos picos de difração de raios-X. Para comparar estes resultados com os de refletância utilizamos a fração cristalizada extraída da refletância no tratamento a 400°C ($f_C^R(400)$), de acordo com a seguinte expressão:

T_t (°C)	E_H (eV)	E_D (eV)	E_o (meV)	α_o ($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)	E_g (eV)	f_C^R	\bar{f}
400	3.6 ± .5	60 ± 5	250	1.2 ± .2	0.34 ± .04	0.39	0.39*
250	2.8 ± .2	41 ± 3	322	1.8 ± .4	0.38 ± .01	0.26	0.22
210	2.4 ± .2	34 ± 3	286	1.3 ± .1	0.44 ± .01	0.22	0.18
180	1.9 ± .1	31 ± 1	175	0.2 ± .1	0.58 ± .01	-	-
N.T.	1.9 ± .1	33 ± 3	196	0.4 ± .1	0.53 ± .01	-	-

tab.4.5

Influência dos tratamentos térmicos em amostras com composições próximas da estequiométrica ($X = 0.51$). T_t - temperatura do tratamento, E_H - energia do oscilador, E_D - energia de dispersão, E_o - energia de Urbach, α_o - extrapolação da reta de Urbach para energia zero, E_g - gap óptico, f_C^R - fração cristalizada de material, obtida a partir do máximo da refletância no ultravioleta, \bar{f} - frações cristalizadas médias obtidas a partir dos picos de difração de raios-X, tab.4.3 (relativas ao valor de $f_C^R(400)$, (*)).

$$f_C^X(T_t) = \frac{I(T_t)}{I(400)} \cdot f_C^R(400) \quad (4.2)$$

f_C^X - fração cristalizada a partir da difração de raios-X.

I - intensidade do pico de difração correspondente aos planos (111) do GaSb, para uma dada temperatura de tratamento.

Os valores de f_C^X obtidos desta maneira foram colocados na tab.4.5. Podemos observar que existe uma boa concordância entre os valores de $f_C(250)$ e $f_C(210)$ obtidos de diferentes maneiras.

O processo de ajuste dos parâmetros do modelo semi-clássico de absorção de radiação por sólidos descrito na seção 3.3.3 foi utilizado nos dados experimentais de refletância, com a finalidade de acompanhar as modificações provocadas pelos tratamentos térmicos na estrutura eletrônica do GaSb amorfo. O resultado pode ser observado na fig.4.6. As linhas contínuas representam as curvas ajustadas. Os valores ajustados dos parâmetros Γ_j , bem como os desvios quadráticos médios resultantes de cada ajuste são apresentados na tab.4.6. Observa-se que as larguras dos picos, Γ_j , sofrem diminuições sistemáticas com a fração cristalizada do material. A variação principal ocorre entre o material amorfo e o início da cristalização.

A energia característica das transições, ω_j , foi utilizada como parâmetro de ajuste da função dielétrica do GaSb cristalino (tab.4.4) e também para uma amostra de $Ga_{0.49}Sb_{0.51}$, tratada a 400°C. São pequenas as diferenças entre os valores de ω_j nestas duas situações. Para os tratamentos térmicos a temperaturas menores, onde as frações cristalizadas de material são menores, os máximos de refletância apresentam-se mais largos, e não propiciam um bom "ancoramento" de ω_j durante os ajustes. Por isso, nos tratamentos a 250, 210 e 180°C, mantivemos os valores de ω_j idênticos aos obtidos no tratamento a 400°C.

Material: a-Ga_{0.49}Sb_{0.51}

Temp. Trat. (°C)	400	250	210	180/NT	
Fração Crist.	1.0	0.39	0.21	0.18	0.0
Parâmetro					
Γ_1	0.24	0.40	0.45	0.54	1.10
Γ_2	0.92	1.05	1.15	1.25	1.60
Γ_3	0.98	1.10	1.10	1.26	1.26
Γ_4	0.85	0.96	1.30	1.61	2.70
Γ_5	1.15	1.12	0.72	1.34	1.35
χ^2	4.2×10^{-5}	7.7×10^{-4}	1.4×10^{-4}	6.0×10^{-5}	8.9×10^{-5}

tab.4.6

Variação dos parâmetros de ajuste referentes às principais transições banda-banda no GaSb em função dos tratamentos térmicos. O resultado dos ajustes é apresentado na fig.4.6 e as funções dielétricas calculadas a partir dos parâmetros ajustados são graficadas nas figs.4.7 e 4.8. A variação dos parâmetros Γ_1 , Γ_2 e Γ_3 pode ser acompanhada na fig.4.9. χ^2 é o desvio quadrático médio por ponto experimental.

O peso dos osciladores, representado pelos parâmetros F_j , foi usado como parâmetro de ajuste em todas as condições. Sua variação foi pequena e restringiu-se a modificações entre as frações cristalizadas $1.00 \rightarrow 0.39$ e $0.18 \rightarrow 0.00$, permanecendo espontaneamente constante nas frações cristalizadas intermediárias (0.39, 0.21 e 0.18).

Os parâmetros extraídos do ajuste da refletância determinam, através das eqs.2.6 e 2.7, o espectro da função dielétrica na faixa ajustada. Colocamos nas figs. 4.7 e 4.8 respectivamente as partes real e imaginária da função dielétrica determinada desta maneira. Os espectros superiores de cada figura correspondem ao GaSb monocristalino e comparam-se bastante bem com dados

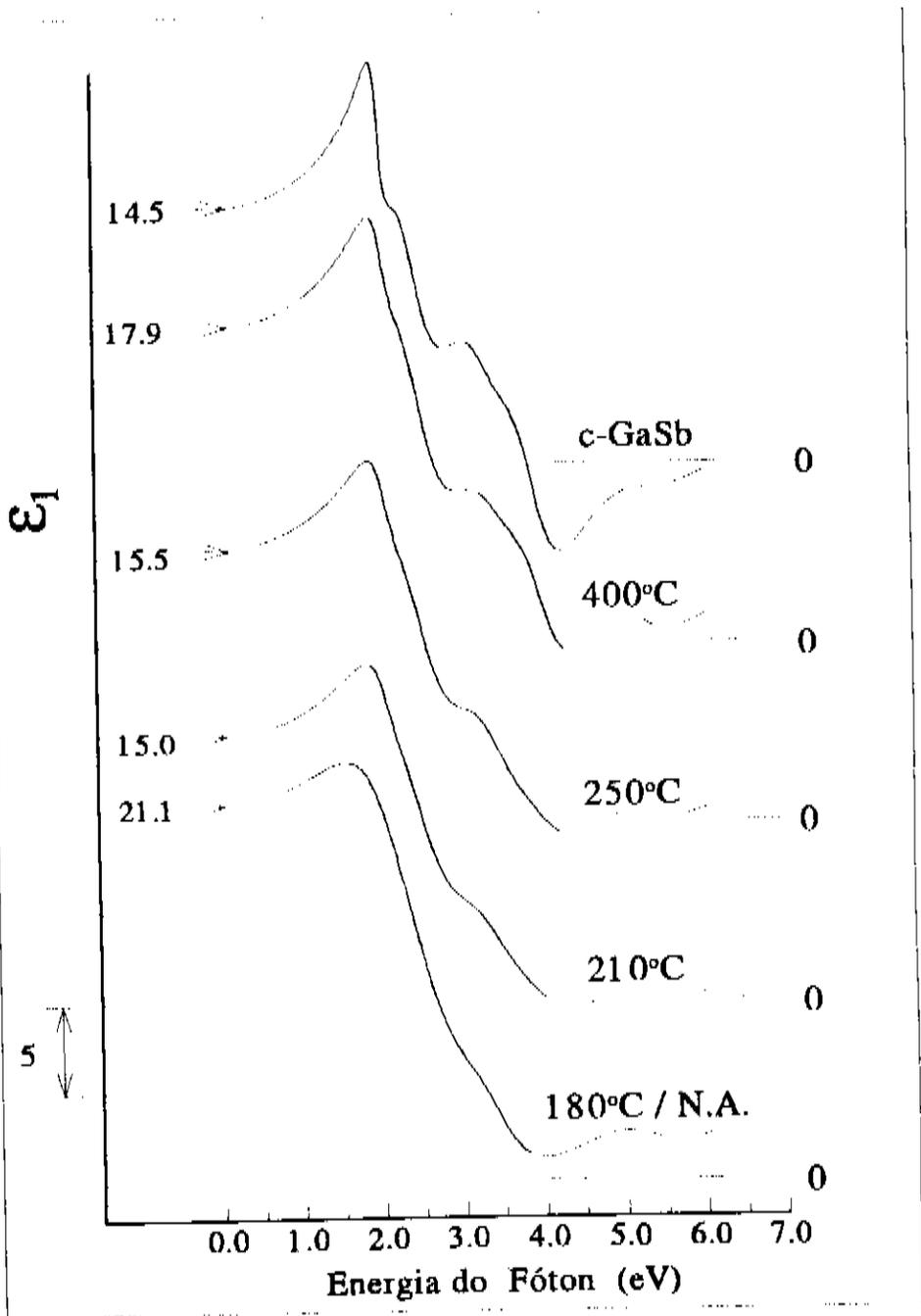


fig.4.7

Partes reais das funções dielétricas ($\epsilon_1(\hbar\omega)$) em função da energia do fóton ($\hbar\omega$). A curva superior corresponde ao resultado obtido para uma lâmina de GaSb cristalino (c-GaSb). As curvas seguintes correspondem a um filme de $\text{Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$ submetido a uma sequência de tratamentos térmicos. Os cálculos foram realizados a partir dos dados de refletância da fig.4.6, usando o método de ajuste apresentado na seção 3.3.3. Os valores dos parâmetros correspondentes encontram-se na tab.4.6.

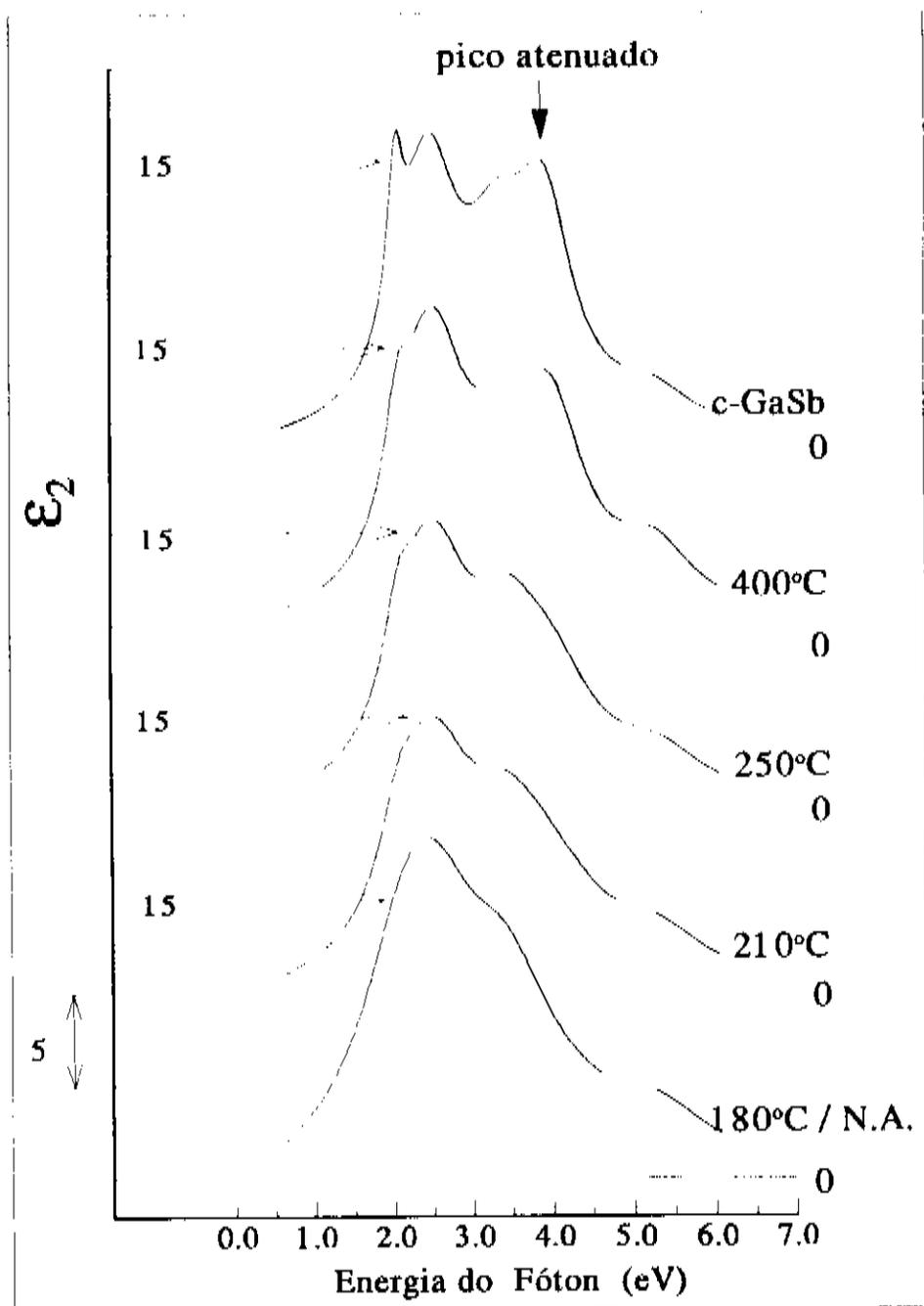


fig.4.8

Partes imaginárias das funções dielétricas $\epsilon_2(\hbar\omega)$ associadas às partes reais apresentadas na fig.4.7. Os parâmetros correspondentes são apresentados na tab.4.6. Observe que o pico mais energético do cristal sofre uma atenuação sucessiva com a redução do grau de cristalinidade.

experimentais de outros autores^{18,113}. O comportamento dos parâmetros Γ_j em função da fração cristalizada pode ser visto na fig.4.9.

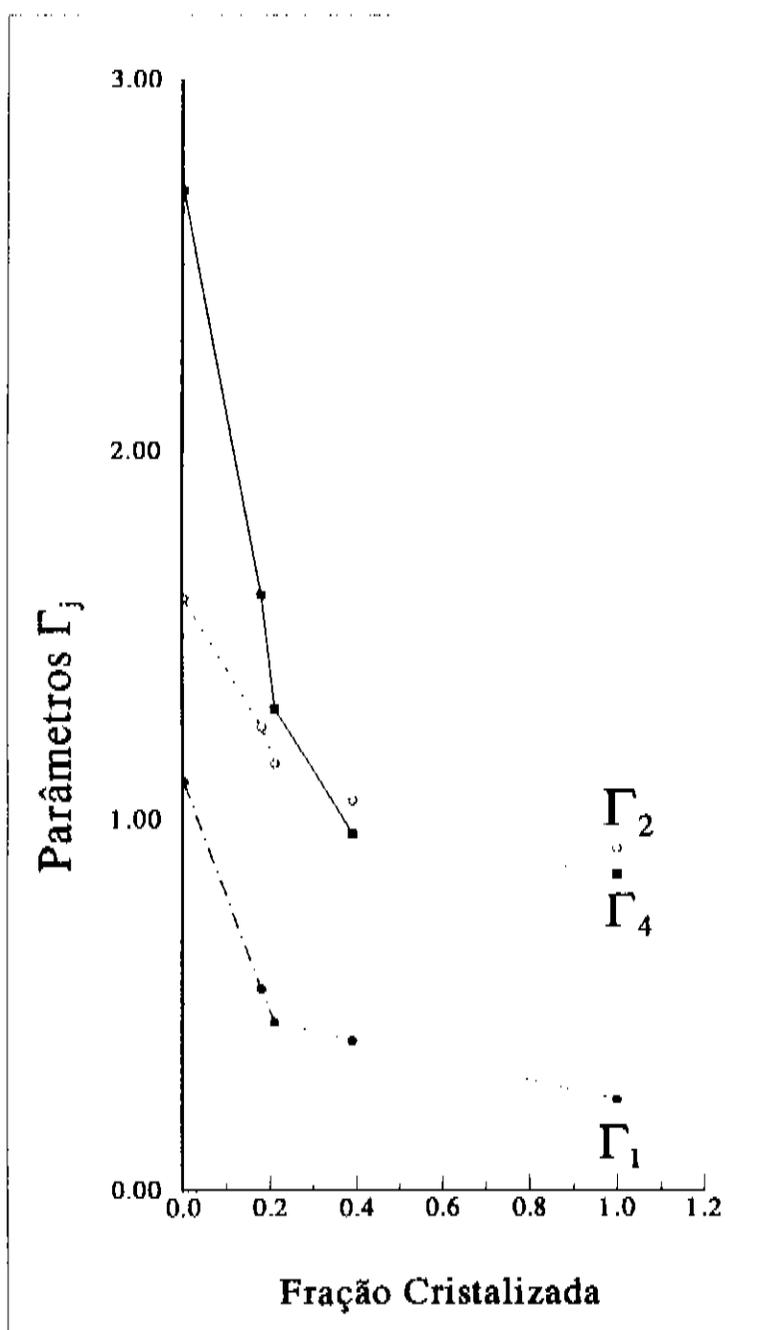


fig.4.9

Variação dos parâmetros de ajuste Γ_j em função da fração cristalizada de material ($f_c = 0.0$ - amorfo, $f_c = 1.0$ - cristal).

Linhas retas foram traçadas entre os pontos somente para servirem de guia aos olhos. Os cálculos foram realizados segundo o método proposto na seção 3.3.3. Os valores dos parâmetros são apresentados na tab.4.6.

Neste experimento observamos a suavização dos espectros da função dielétrica com a diminuição da fração de material cristalizado. Na fig.4.8, observa-se uma forte diminuição do máximo situado em 3.8 eV, enquanto os dois picos de baixa energia são alargados sem apresentarem diminuição de intensidade, dando origem a um pico largo. A combinação destes dois efeitos provocou o deslocamento do centro do espectro para energias menores. Isto significa que as transições E_2 , que ocorrem ao longo da direção Δ da zona de Brillouin, são mais afetadas pela desordem que as transições E_1 e $E_1 + \Delta_1$, que ocorrem próximas ao ponto L (fig.2.5).

Passamos a analisar neste momento os efeitos dos tratamentos térmicos sobre as propriedades ópticas na borda de absorção. Estas últimas refletem as importantes modificações na estrutura eletrônica nas proximidades das bandas de valência e condução.

Na fig.4.10 são mostrados os espectros de transmitância e refletância de um filme de $\alpha\text{-Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$, de espessura 980 nm, sobre substrato de vidro. Podemos observar que os espectros de R e T modificam-se por influência dos tratamentos térmicos, inclusive daquele a 180°C. É interessante comparar estes resultados com os difratogramas de raios-X desta amostra, realizados após cada tratamento, os quais foram apresentados na fig.4.5.

Por causa do gap estreito e dos valores apreciáveis do coeficiente de absorção a baixas energias, verificados em nossas amostras, não foi possível realizar o tratamento convencional para determinação das constantes ópticas, baseando-se somente em espectros de transmitância. Por isso utilizamos cálculos das constantes ópticas que consistem na combinação entre ajustes de dados de transmitância e refletância e processos iterativos, conforme descrevemos na seção 3.3. Na fig.4.11(b) são apresentadas as dispersões do índice de refração determinadas através do ajuste

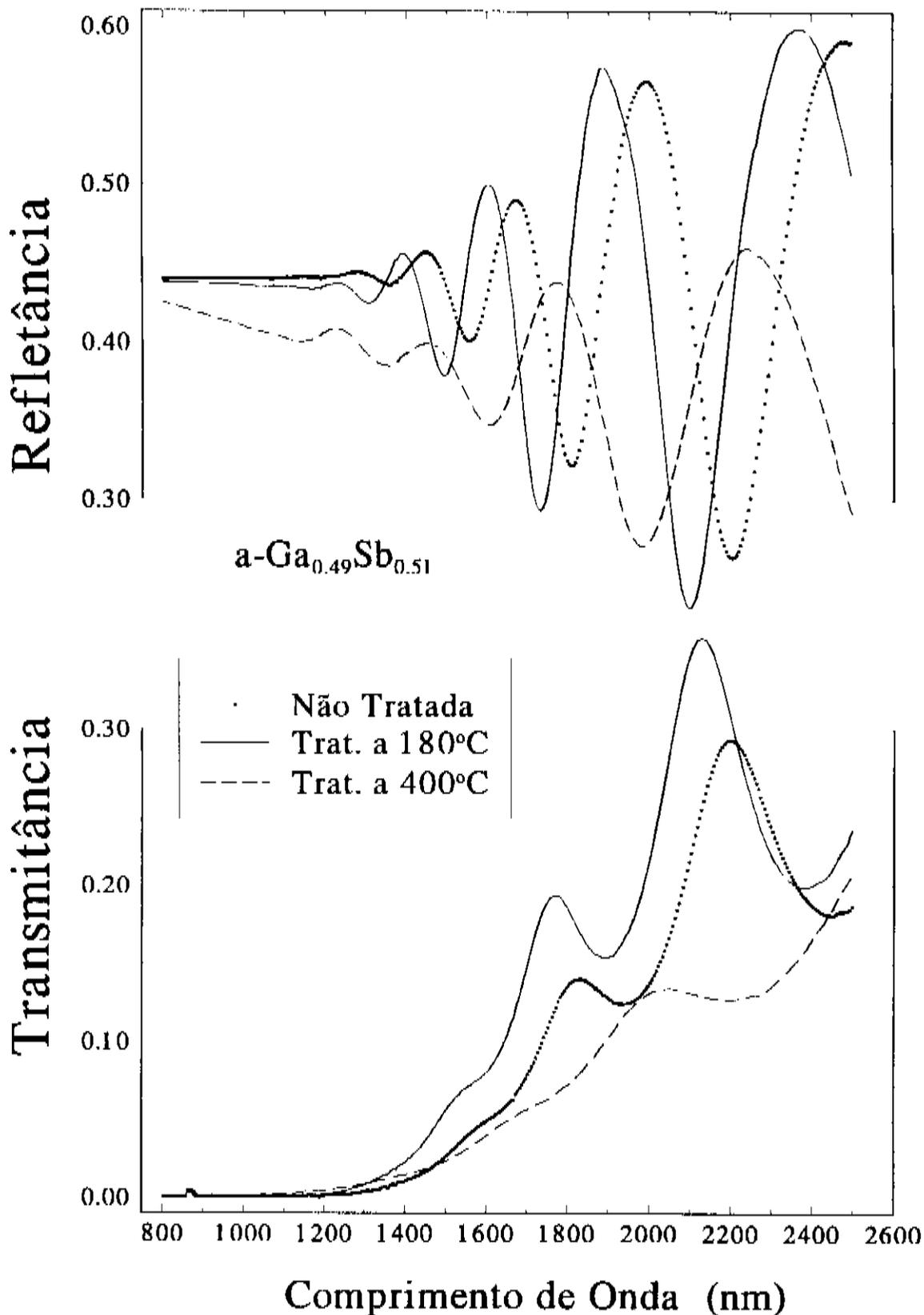


fig.4.10

Espectros de refletância e transmitância de um filme de $a\text{-Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$ sobre substrato de vidro. Observa-se a mudança dos espectros quando a amostra é submetida a diferentes tratamentos térmicos. A continuação destes espectros de refletância até 200nm aparece na fig.4.6.

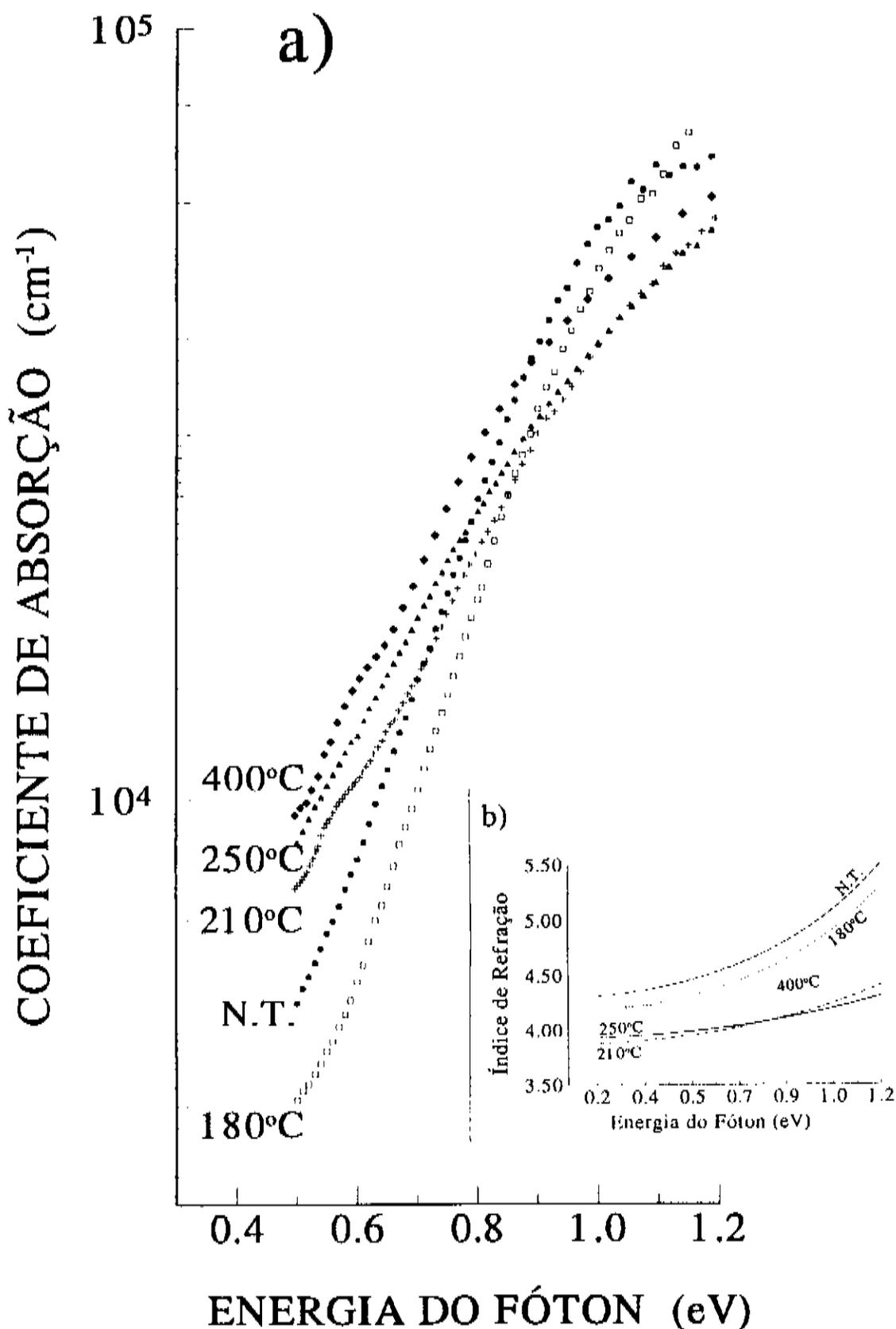


fig.4.11

(a) Coeficientes de absorção vs. energia do fóton de uma amostra de $\text{Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$ não aquecido (N.A.) e posteriormente submetido a tratamentos térmicos nas temperaturas indicadas.

(b) Índices de refração vs. energia do fóton, correspondentes às bordas de absorção em (a).

dos parâmetros de Wemple e DiDomênico, E_M e E_D , definidos na seção 2.4.4. No início da sequência, compreendendo a amostra não tratada e os tratamentos a 180 e 210°C, observa-se uma suavização da dispersão do índice e uma diminuição gradual do índice de refração estático. Estes efeitos podem, segundo as relações de Krammers-Kronnig (eqs.2.3 e 2.4) , ser atribuídos ao deslocamento das absorções mais importantes do espectro para energias mais altas, resultando em aumentos sistemáticos do "baricentro" do espectro, E_M , conforme se constata na tab.4.5. Esta tendência de suavização da dispersão, juntamente com o aumento do parâmetro E_M , prossegue também para os tratamentos a 250 e 400°C, mas neste caso a tendência de diminuição do índice de refração estático, n_o , é revertida. É possível que esta reversão seja causada pelo aumento da inomogeneidade óptica do meio, resultante do aumento da fração de cristalites de GaSb e do aparecimento de cristalites de antimônio, que ocorrem nesses tratamentos a temperaturas altas.

As bordas de absorção calculadas para o filme que estamos estudando são apresentadas na fig.4.11(a). Verificamos que o tratamento a 180°C provoca uma diminuição do coeficiente de absorção em toda faixa espectral considerada, indicando com isto uma redução da densidade conjunta de estados eletrônicos nas bordas das bandas. Ao passarmos ao tratamento a 210°C verificamos que a inclinação da borda é reduzida consideravelmente, de maneira que maiores coeficientes de absorção ocorrem a baixas energias. Com os tratamentos a temperaturas maiores observa-se que a tendência de aumento dos valores do coeficiente de absorção a baixas energias continua. Na fig.4.12 são graficadas as energias de Urbach em função da temperatura de tratamento, onde se percebe que a mudança principal ocorre entre os tratamentos a 180 e 210°C.

Os valores de índice de refração e coeficiente de absorção já mostrados foram utilizados na determinação do gap óptico. Na

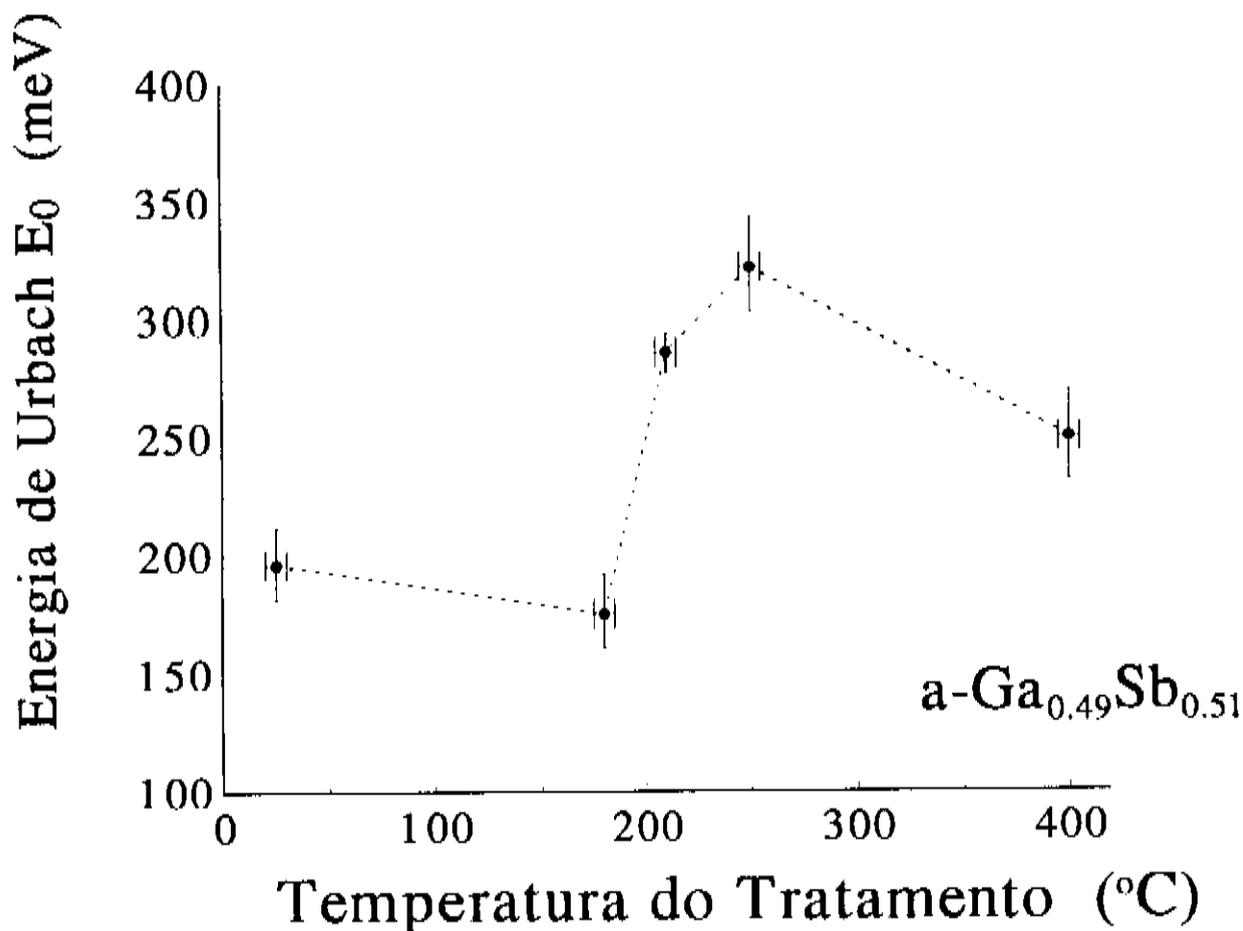


fig.4.12

Energia de Urbach E_0 em função da temperatura de tratamento térmico em $a\text{-Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51}$. A variação principal de E_0 ocorre entre os tratamentos a 180 e 210°C. O erro das medidas foi estimado graficamente a partir de várias interpolações lineares possíveis nas curvas de $\log(\alpha)$ vs. $\hbar\omega$ da fig.4.11.

fig.4.13 apresentamos as curvas de Tauc resultantes dos diversos tratamentos térmicos. Como seria de se esperar pela análise das bordas de absorção da fig.4.11(a), o gap óptico apresenta um aumento com o tratamento a 180°C e um fechamento posterior nos tratamentos a 210, 250 e 400°C. Os valores do gap óptico E_g , obtidos pela extrapolação da região linear do espectro até sua interceptação do eixo das energias de fóton, são apresentados na tab.4.5.

As modificações estruturais sofridas pelo GaSb amorfo em

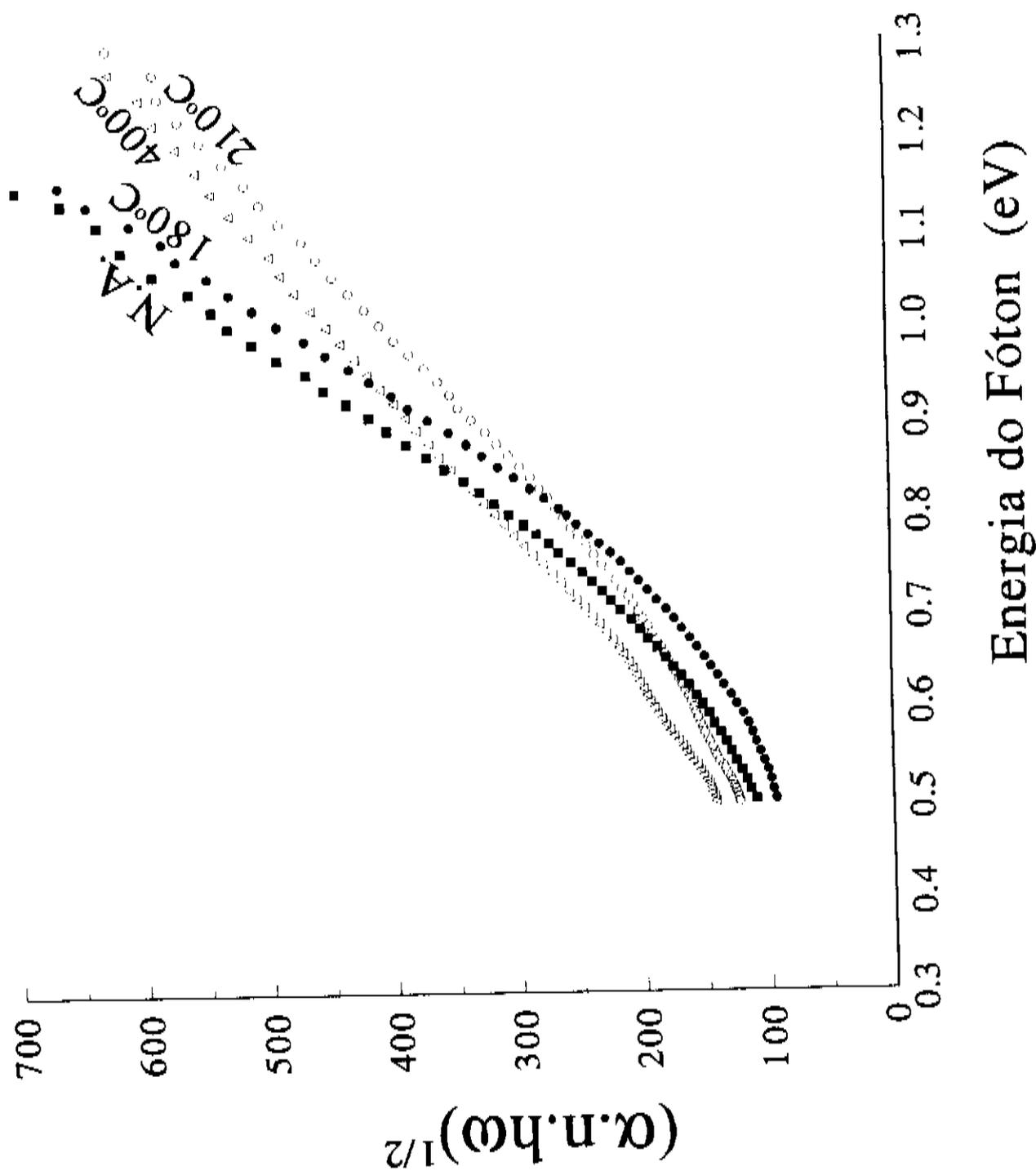


fig.4.13
Gráfico de Tauc, $(\alpha \cdot n \cdot h\omega)^{1/2}$ vs. $h\omega$, de um filme $(\text{Ga}_{0.49}\text{Sb}_{0.51})$ não aquecido (N.A.) e posteriormente submetido a diferentes tratamentos térmicos (temperaturas indicadas na figura).

decorrência dos tratamentos térmicos também podem ser detectadas através da análise das vibrações da rede características deste material. O caráter parcialmente iônico da ligação Ga-Sb favorece a interação da radiação com a rede, de maneira que suas vibrações podem ser estudadas com o auxílio das técnicas de espalhamento Raman e absorção infravermelha.

Na fig.4.14 vemos espectros Raman associados a diferentes tratamentos térmicos. Na amostra não tratada não foi possível localizar picos de espalhamento no espectro. Ao passarmos ao tratamento a 180°C percebemos o início da formação de uma estrutura larga entre 220 e 235 cm^{-1} , a qual dará origem a dois picos bem resolvidos a 226.3 e 234.8 cm^{-1} , os quais correspondem respectivamente aos fônons TO e LO do c-GaSb. Esta formação dos picos de espalhamento Raman reflete a estruturação da rede do material em decorrência dos tratamentos térmicos. No tratamento a 400°C nota-se também o aparecimento de um forte pico a 151.8 cm^{-1} , o qual está associado a espalhamentos em cristalites de antimônio puro¹¹⁷. Sendo a seção eficaz para espalhamento Raman dos cristalites de Sb muito maior que as relacionadas aos diferentes modos do GaSb, o pico que surge é bastante intenso, embora o volume total ocupado pelos cristalites de antimônio seja pequeno.

Os resultados de uma sequência de tratamentos térmicos sobre o espectro de refletância na faixa do infravermelho de um filme com composição estequiométrica podem ser vistos na fig.4.15. A refletância da amostra não tratada apresenta uma banda larga, centrada em $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$, sobreposta à modulação de interferência do filme. Quando submetemos o material ao tratamento a 180°C, verificamos que a característica da banda é fortemente modificada. Um estreitamento da largura da banda ($\Delta\omega$) é observado ao mesmo tempo em que a amplitude de variação da refletância (ΔR) aumenta, tab.4.7. Nos tratamentos a 210, 250 e 400°C observa-se um aumento

Intensidade Espalhada (u.a.)

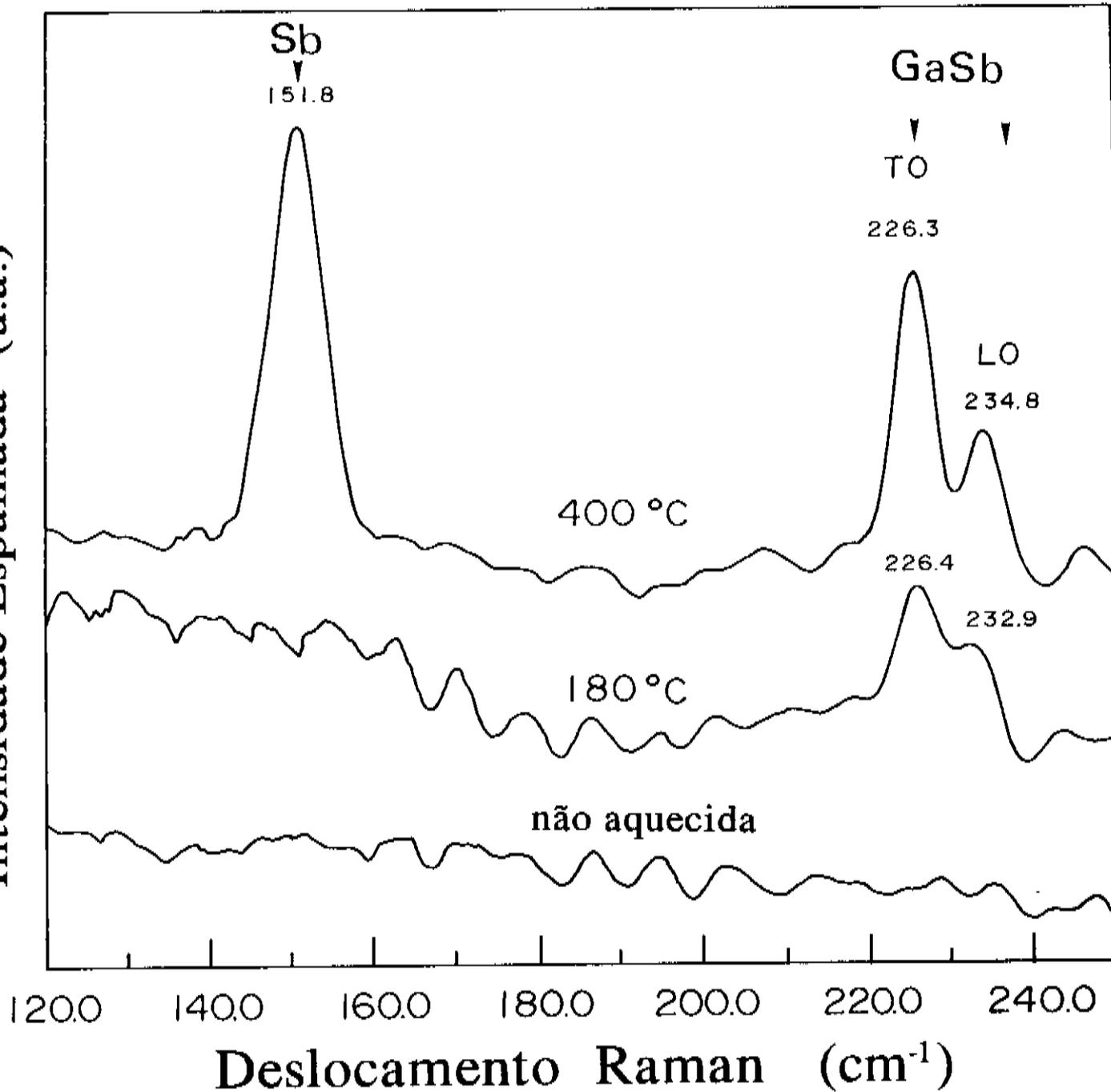


fig.4.14

Intensidade espalhada por efeito Raman vs. deslocamento da linha excitadora (514.5 nm de laser de Argônio), em uma amostra de GaSb com composição próxima da estequiométrica, submetida a diferentes tratamentos térmicos. No tratamento a 180°C aparece uma estrutura de picos associados aos modos Transversal Óptico (226.4 cm^{-1}) e Longitudinal Óptico (232.9 cm^{-1}) do GaSb. Na amostra tratada a 400°C, o intenso pico a 151.8 cm^{-1} é associado à existência de cristalites de antimônio. Nesta condição, os picos do GaSb aparecem mais intensos e melhor resolvidos que na anterior.

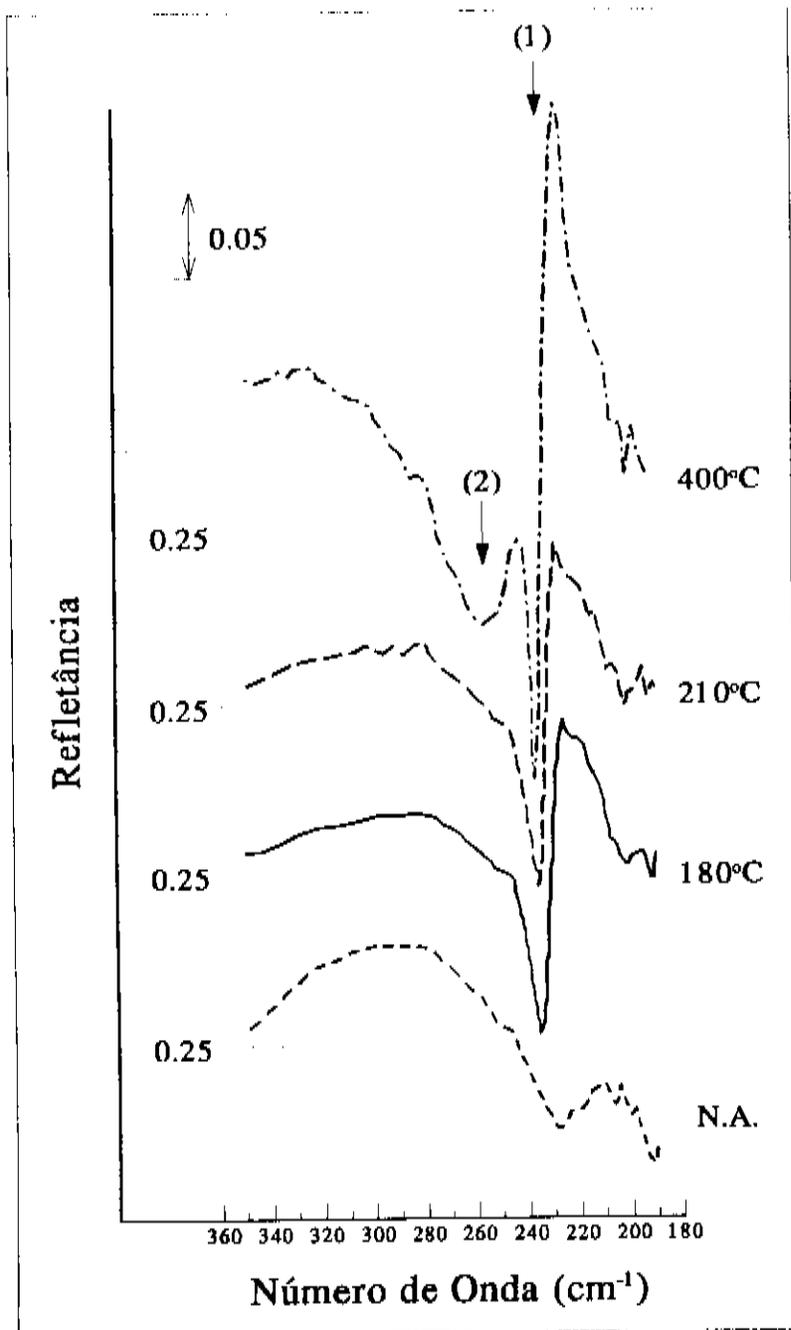


fig.4.15

Refletância vs. número de onda de um filme de GaSb sobre substrato de silício, submetido a uma sequência de tratamentos térmicos. A banda principal (1), situada em 230 cm^{-1} é devida à interação da radiação com fônons do GaSb. Observe que no tratamento a 180°C há uma modificação importante na banda (1) em relação ao espectro do filme não aquecido. A banda larga (2) que aparece no tratamento a 400°C está provavelmente associada à formação de agregados de Sb.

Temp. Trat. (°C)	ω_0 (cm ⁻¹)	$\Delta\omega$ (cm ⁻¹)	ΔR
N.T.	220	18	0.03
180	230	9	0.18
210	230	10	0.19
250	231	9	0.32
400	232	10	0.39
c-GaSb	233	10	0.71

tab. 4.7

Influência dos tratamentos térmicos sobre as bandas vibracionais devidas à excitação de fônons. T_t - temp. do tratamento, ω_0 - energia característica da banda, $\Delta\omega$ - largura da banda, ΔR - variação da refletância na banda.

gradual da amplitude de variação da refletância ΔR , acompanhado por um pequeno aumento da frequência característica.

Estes resultados podem ser interpretados usando o modelo clássico de Lorentz (seção 2.4.1). Segundo este modelo, as modificações da banda na refletância com os tratamentos térmicos, ocorrem porque no material cristalino, as vibrações da rede ocupam faixas estreitas de frequências, já que possuem um baixo fator de atenuação Γ . Por outro lado, numa rede amorfa a desordem provoca o acoplamento de vários modos de vibração com frequências próximas dando origem a bandas largas e fortes atenuações das oscilações da rede.

No tratamento a 400°C nota-se também a presença de uma banda larga no espectro, ao lado da banda devida às vibrações TO do GaSb. As evidências de formação de cristalites de Sb provenientes dos estudos anteriores nos levam à suposição de que esta banda esteja associada à presença de agregados de antimônio no material.

5. Análise dos Resultados e Discussão

5.1 A Questão da Estequiometria.

As amostras com composições próximas da estequiométrica apresentam uma borda de absorção bem caracterizada, com uma cauda de Urbach aparente e uma região sub-linear em $\log(\alpha)$ vs. $h\nu$ a energias maiores. A existência de um comportamento como este é compatível com a formação de bandas de energia bem caracterizadas e com uma configuração semicondutora, ou seja, com o nível de Fermi do material localizado em energias onde a densidade de estados é pequena, de maneira que as transições ópticas a baixas energias ocorrem muito menos intensamente que acima da energia característica E_g . Dessa maneira temos, a partir das medidas ópticas, a primeira indicação de que seja formado um composto em lugar de uma mistura entre Ga e Sb sólidos. Estes materiais possuem individualmente características metálicas, e conseqüentemente sua mistura apresentaria altas absorções também a baixas energias, não caracterizando uma borda de absorção.

Quando a composição das amostras é fortemente desbalanceada ($X = 0.59$ e GaSb7B), ocorre um aumento do coeficiente de absorção a baixas energias, descaracterizando de certo modo a borda de absorção dos materiais. Percebe-se também nestes casos um aumento significativo da condutividade elétrica, associado a uma diminuição da dependência da condutividade com a temperatura.

O fortalecimento das características metálicas nas propriedades físicas das amostras desbalanceadas poderia ser

devido à formação de agregados de antimônio dentro de uma matriz amorfa de GaSb, ou à não formação do composto GaSb. Entretanto, nossos experimentos fornecem algumas indicações contrárias à existência de separações de fases no material. Comparando-se as refletâncias na região do ultra-violeta do espectro percebemos que para a composição $X = 0.59$, a refletância é bastante parecida com a das amostras balanceadas, enquanto nas amostras preparadas por evaporação simples, onde se espera efetivamente uma separação de fases, o comportamento da refletância é diferente (fig.3.4). As amostras nas quais se acredita haver separação de fases são mais refletoras, e a variação da refletância a altas energias é diferente das amostras composicionalmente balanceadas. Os espectros de espalhamento Raman também não apresentam o pico do antimônio em 151 cm^{-1} , antes da realização dos tratamentos térmicos, e as energias de plásmon das amostras altamente desbalanceadas diferem muito pouco das balanceadas, o que mais uma vez indica a semelhança entre as amostras desbalanceadas e aquelas nas quais seguramente não há separação de fases. Observadas ao microscópio óptico (até 300x) as amostras preparadas por flash apresentam-se homogêneas.

Trabalhos realizados por outros autores usando difração de elétrons³², EXAFS³⁴ e difração de raios-X a baixo ângulo^{81,9}, também fornecem fortes evidências de que existe uma tendência de que o excesso de Sb seja uniformemente espalhado pela rede, pelo menos a partir de uma escala de 40 Å. Teoricamente^{14,13}, esta tendência de distribuição do elemento em excesso pela rede, é justificada pelo fato de que as ligações químicas entre elementos da mesma espécie possuem energias de formação muito maiores que as ligações entre elementos de espécies opostas.

Nossos experimentos, juntamente com os resultados de outros autores, sugerem que a flexibilidade composicional apresentada

pelo $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ ocorre de tal maneira que os defeitos produzidos pelo antimônio sejam distribuídos uniformemente pela rede, dando origem a um semicondutor amorfo com maior grau de desordem, porém homogêneo.

Desta maneira, a intensificação das características metálicas nas amostras composicionalmente desbalanceadas, é provavelmente devida a uma combinação entre alterações importantes na densidade de estados e mudanças na posição do nível de Fermi.

5.2 Efeito dos Tratamentos Térmicos

Quando submetemos o $a\text{-GaSb}$ a tratamentos térmicos suas propriedades físicas apresentam alterações. Os tratamentos térmicos a temperaturas menores que a necessária para provocar o aparecimento de cristalites no material produziram alterações qualitativamente diferentes das provocadas por tratamentos a temperaturas maiores.

Observamos na fig.4.11(a) que a borda de absorção do filme tratado a 180°C apresenta um deslocamento visível para energias mais altas e um pequeno aumento de inclinação (tab.4.5) em relação à borda medida antes de qualquer tratamento. Desta maneira a borda de absorção mostrou-se sensível a tratamentos térmicos que não mudaram os espectros de difração de raios-X e refletância no UV-Vis, ou seja, tratamentos que não provocam a formação de cristalites de tamanho detectável por meio destas técnicas.

Medidas de espalhamento Raman e refletância no infravermelho também acusaram modificações estruturais no material, as quais não foram detectadas pelos difratogramas e refletância UV-Vis. A variação da refletância observada em $\sim 225\text{ cm}^{-1}$ é associada à interação dos modos vibracionais da rede com a radiação infravermelha. A banda larga observada na amostra não tratada apresenta um estreitamento e tem sua amplitude aumentada em

consequência do tratamento a 180°C. Estes efeitos são relacionados a uma diminuição do fator de amortecimento das oscilações da rede, o qual é compatível com um maior ordenamento estrutural do material. A mesma tendência é observada nos espectros Raman, os quais mostram o aparecimento de uma estrutura de picos por ocasião do tratamento a 180°C, evidenciando um maior ordenamento da rede que o apresentado pela amostra não tratada termicamente.

Estes resultados mostram que o tratamento a 180°C foi capaz de promover pequenas modificações estruturais no material, as quais foram responsáveis pela redução da densidade de estados nas caudas das bandas do α -GaSb, antes que a formação de cristalites tenha sido detectada.

Com a sequência de tratamentos a 210, 250 e 400°C, os difratogramas, as refletâncias no ultravioleta, visível e infravermelho, e os espectros Raman acusam o aparecimento de cristalites e um posterior aumento da fração cristalizada de material. Paradoxalmente, esta sequência de tratamentos provoca um aumento da energia de Urbach e um fechamento do gap óptico, efeitos que estão associados a um maior grau de desordem estrutural e química do material. Esta aparente contradição é esclarecida ao considerarmos que embora haja uma diminuição da desordem no interior dos cristalites, as regiões externas a eles permanecem amorfas, e apresentam um grau de desordem maior do que apresentavam antes da formação dos cristalites.

À medida que o GaSb amorfo sofre o processo de cristalização, o surgimento, a intensificação, e o estreitamento dos picos nos espectros de refletância evidenciam a existência de singularidades na densidade de estados. Estas singularidades são espacialmente restritas às regiões cristalizadas. Seus efeitos sobre a refletância são compatíveis com uma gradativa aproximação da estrutura eletrônica do GaSb amorfo com a do cristal

correspondente. Observamos entretanto que as energias envolvidas nessas transições são significativamente maiores que as energias relacionadas às transições que se encontram próximas das bordas das bandas, as quais se modificam de maneira a indicar um maior grau de desordem.

No interior dos cristalites o grau de desordem é menor que na rede amorfa, de maneira que o aumento da desordem no material parcialmente cristalizado está relacionado a um grande desordenamento na região amorfa intersticial aos cristalites. Este desordenamento está associado a dois fatores: o primeiro são as tensões formadas nos contornos de grãos, as quais são responsáveis por modificações na coordenação média dos átomos envolvidos. O segundo fator seria a existência de ligações erradas e modificações na coordenação, decorrentes da migração do Sb das regiões cristalizadas.

Ao contrário das amostras recém-depositadas, as amostras cristalizadas apresentam evidências de formação de agregados de antimônio, quando submetidas a tratamentos a 250 e 400°C. Além do pequeno tamanho médio apresentado pelos cristalites de GaSb, a taxa de seu crescimento não acompanha o aumento da fração cristalizada de material. Estes fatos sugerem que um mecanismo químico pode estar determinando a cinética de cristalização do material. Monocristais de GaSb crescidos a partir do "melt" admitem muito pouca variação composicional ($\sim 0.001\%$ ⁴⁶), de maneira que existe uma tendência de que as regiões cristalizadas possuam composições muito próximas da estequiométrica. Desta maneira, para que ocorra a cristalização, os possíveis excessos de Sb devem ser expulsos das regiões cristalizadas. Este processo de rearranjo químico com uma combinação entre a migração de Sb da região cristalizada e sua posterior segregação para formar cristalites de Sb pode explicar a cinética lenta observada no

processo e os pequenos tamanhos dos cristalites observados. O mesmo tipo de mecanismo pode ser encontrado em outros compostos onde o ordenamento químico torna-se importante¹¹⁸.

5.3 Comparação entre Efeitos das Variações Composicionais e Tratamentos Térmicos.

Verificamos no parágrafo anterior que quando submetemos os materiais a tratamentos térmicos suas propriedades físicas sofrem alterações. Os intervalos de variações do gap óptico, da energia de Urbach, e da condutividade elétrica, decorrentes dos tratamentos térmicos são aproximadamente os mesmos que os observados em função da composição. Isto é um indício de que alterações provocadas nos estados eletrônicos são similares, sejam elas causadas por tratamentos térmicos ou por variações na composição.

Na fig.5.1 apresentamos um gráfico comparando os efeitos das variações composicionais e dos tratamentos térmicos sobre a energia de Urbach. Confirmando o que foi dito no parágrafo anterior verificamos que ao considerarmos variações da fração cristalizada de material entre 0 e 40%, decorrentes dos tratamentos térmicos, ou variações composicionais entre 0 e 20%, decorrentes do processo de preparação podemos verificar que o intervalo de variações de E_0 é aproximadamente o mesmo. A migração do Sb para fora das regiões cristalizadas e as mudanças de coordenação existentes na interface entre cristal e amorfo, sugerem que nas regiões intersticiais existam efeitos similares aos encontrados nas amostras amorfas composicionalmente desbalanceadas.

Uma das poucas medidas de propriedades físicas do GaSb que há para comparação em trabalhos de diferentes autores é a variação da condutividade elétrica com a temperatura. As medidas

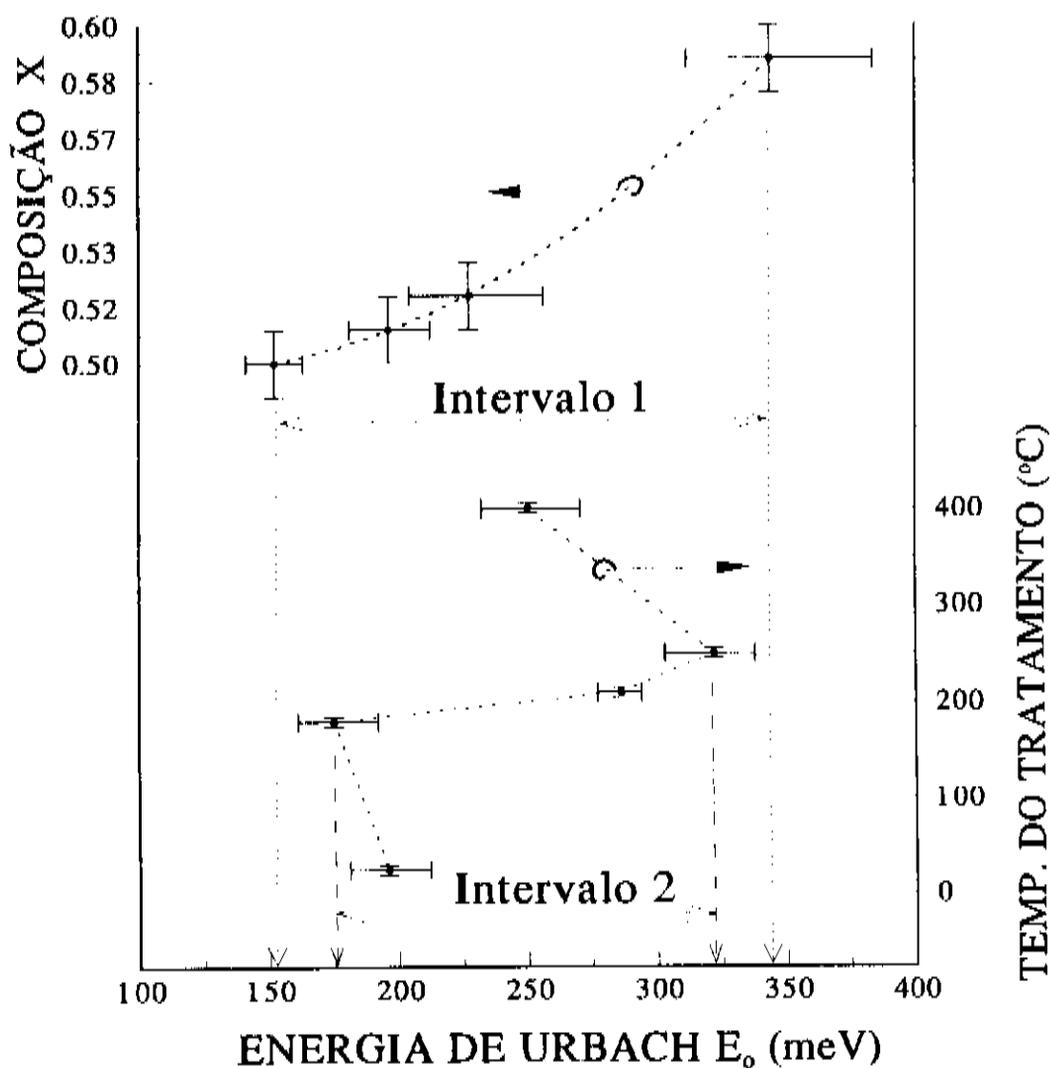


fig.5.1

Energia de Urbach apresentada em função da composição e dos tratamentos térmicos. O Intervalo 1 corresponde a variações na composição, enquanto o Intervalo 2 corresponde a variações induzidas pelos tratamentos térmicos em uma amostra com composição próxima da estequiométrica ($X = 0.51$).

correspondentes são apresentadas nas figs. 5.2(a) e 5.2(b). Ao examinarmos o efeito da cristalização sobre a condutividade elétrica do a-GaSb, verificamos que a condutividade torna-se pouco dependente da temperatura após o início da cristalização, apresentando um comportamento semelhante ao das nossas amostras mais desbalanceadas composicionalmente, fig.4.4(a).

O volume cristalizado de material no tratamento a 210°C é

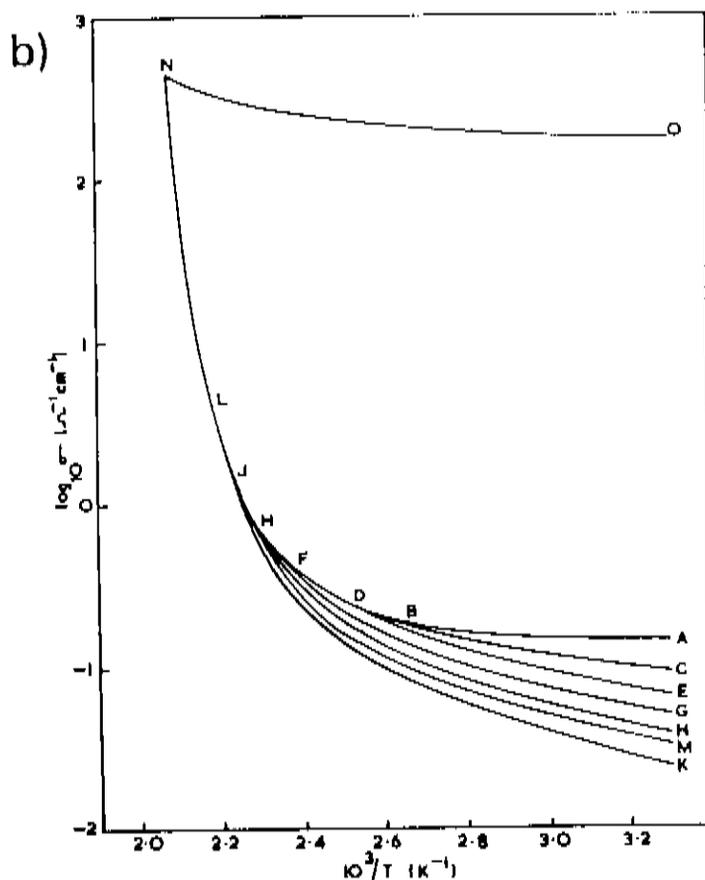
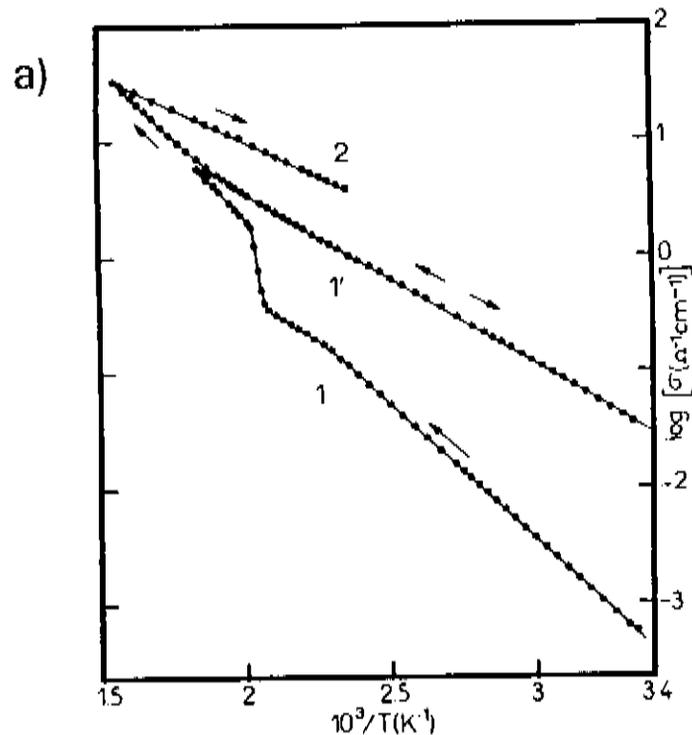


fig.5.2

(a) Condutividade elétrica do GaSb vs. $1000/($ Temperatura Absoluta) segundo o trabalho de Gheorghiu e colaboradores¹¹³. As setas indicam a evolução temporal do experimento. Observa-se que a condutividade sofre um aumento rápido a $1000/T \sim 2.2$, o qual está associado a mudanças irreversíveis que acarretam um aumento da condutividade e uma menor dependência da mesma com a temperatura. (b) Condutividade elétrica vs. $1000/T$ em um filme de GaSb, segundo Naidu e colab.¹²². "A" representa o início das medidas. Os ciclos de aquecimento foram: ABC, CBDE, EDFG, GFHI, IHJK, KJLM, MNO. Observa-se uma forte mudança irreversível da condutividade no último ciclo, após a passagem pelo ponto I. (459K, 186°C).

suficiente para que haja percolação dos cristalites⁸, de maneira que seria possível supor que o processo responsável pelo aumento brusco da condutividade seria a criação de caminhos através de uma estrutura ordenada, na qual os movimentos dos elétrons fossem menos espalhados pela rede. Contrariamente ao que se observa, a condutividade elétrica deveria apresentar, neste caso, um comportamento claramente ativado, a menos que algum efeito pudesse provocar uma forte degeneração do semicondutor cristalizado. Pelo grande número de variáveis envolvidas, relacionadas aos diversos tipos possíveis de relaxação da rede quando o semicondutor está parcialmente cristalizado, a proposição de um mecanismo de dopagem que possa degenerar o material torna-se difícil.

O processo mais provável que possa levar em conta as modificações observadas da condutividade elétrica, parece ser o de um aumento da condutividade das regiões intersticiais. Conforme observamos em nossas medidas de condutividade em função da temperatura para diversas composições, tanto os valores quanto os comportamentos das curvas são similares aos que ocorrem nas medidas de Gheorghiu, fig.5.2(a), e de Naidu, fig.5.2(b). Antes da forte variação da condutividade decorrente do processo de cristalização, as medidas realizadas por estes autores apresentam comportamentos semelhantes aos das nossas amostras balanceadas composicionalmente. Depois de passarem pelo processo de cristalização, o comportamento da condutividade passa a ser semelhante ao das amostras com alto grau de desbalanceamento estequiométrico. Por este motivo parece mais provável que o aumento da condutividade esteja ligado a um mecanismo do mesmo tipo que o causado pelo excesso de Sb no GaSb amorfo. Isto vem reforçar nosso argumento de que os efeitos estruturais e composicionais que estamos estudando são, de certo modo, equivalentes, já que o aumento da condutividade elétrica e sua

pequena dependência com a temperatura estariam também associadas a processos de condução através de estados de defeitos.

5.4 Interpretação dos Resultados Segundo as Teorias Existentes.

O modelo de Kramer, Maschke e Thomas¹⁵ para as propriedades ópticas dos compostos amorfos do tipo III-V apresenta resultados concordantes com o comportamento das medidas ópticas do a-GaSb nas regiões ultravioleta e visível do espectro. O modelo citado utiliza uma estrutura de bandas complexa, possui como ponto de partida a estrutura eletrônica do material cristalino, e pode ser aplicado a estruturas com qualquer grau de desordem. Segundo este modelo a transição E_2 é a mais afetada pela desordem. Esta previsão é verificada em nossas amostras pela forte diminuição do parâmetro Γ_4 com o aumento da fração cristalizada de material (fig.4.9). Coerentemente com o modelo, as outras transições também apresentam um alargamento dos Γ_j , enquanto as frequências de ressonância ω_j são mantidas constantes. As aproximações utilizadas neste modelo não permitem a análise das propriedades ópticas dos materiais estudados nas proximidades da borda de absorção.

Para analisar os efeitos da desordem sobre a borda de absorção do a-GaSb utilizaremos outro modelo, proposto por Robertson e O'Reilly^{14,13}, o qual adota uma descrição do tipo "tight binding" (ligações fortes), da estrutura eletrônica do material. Recentemente, simulações utilizando o método de dinâmica molecular no GaAs¹² forneceram resultados similares aos previstos por Robertson e O'Reilly, conferindo ao seu modelo um maior grau de confiabilidade, já que os dados experimentais existentes são escassos e muitas vezes inadequados para o teste da teoria. Nos modelos citados, calcula-se a estrutura eletrônica do material, mas não se converte os resultados em termos de propriedades

ópticas, ou seja, não se determina a probabilidade de transição em função da energia, de maneira que a comparação com nossos resultados ópticos é qualitativa.

Segundo estes modelos os principais defeitos existentes nos semicondutores amorfos hetero-polares consistem em sítios com coordenação três e ligações erradas entre átomos da mesma espécie: as ligações erradas do ânion (Sb-Sb) geralmente¹³ dão origem a estados doadores nas proximidades da banda de condução, enquanto as ligações erradas do cátion (Ga-Ga) produzem estados aceitadores ocupados, próximos da borda da banda de valência. Além disso a coordenação "natural" dos elementos das colunas III e V é três, de maneira que os centros com este número de coordenação não apresentam orbitais pendentes proeminentes como os observados no Si e Ge, elementos que possuem uma forte tendência a manterem a geometria tetraédrica dos orbitais. Por isso nos compostos III-V os orbitais ligantes dos átomos triplamente coordenados acomodam-se em uma nova geometria, diminuindo a importância do orbital pendente. Assim, ao invés de chamarmos estes sítios de ligações pendentes, acompanhamos a nomenclatura dos autores dos modelos^{14,13,12}, chamando-os de C_3 .

Nos compostos binários esta mudança de coordenação pode ocorrer tanto para os elementos da coluna III quanto para os elementos da coluna V, dando origem aos centros III- C_3 e V- C_3 , como por exemplo o Ga- C_3 e o Sb- C_3 . Nos compostos III-V cristalinos, esta mudança natural da valência dos elementos nas superfícies, provoca uma relaxação da estrutura em sua proximidade em vez das tensões provocadas pela reconstrução das ligações observadas na superfície do Si e Ge cristalinos¹⁴.

Cálculos teóricos^{14,13,12} e resultados experimentais^{97,9,113,46,32,119,120}, indicam que as ligações erradas são energeticamente desfavoráveis e portanto possíveis de

serem reduzidas, utilizando por ex. tratamentos térmicos. Este desfavorecimento energético das ligações erradas, associado com o favorecimento químico de formação dos centros C_3 , conduzem à idéia de que os excessos de um tipo de elemento sejam suportados pelo material preferencialmente através da formação de sítios C_3 , juntamente com uma pequena quantidade de ligações erradas. A determinação do número de ligações erradas é difícil^{11,9,97}, e não se conseguiu realizá-la até o momento. Apesar de que os espectros Raman possam detectar a existência destas ligações^{117,11,121}, especialmente as Sb-Sb, fica difícil ter uma idéia de seu número e também de concluir se as mesmas são provenientes de ligações espalhadas pela rede ou contidas em agregados de Sb. O pico do Sb só aparece nos espectros Raman de nossas amostras após os tratamentos térmicos (fig.4.14), mesmo nas amostras altamente desbalanceadas em composição. Segundo cálculos realizados por Robertson¹⁴, há uma diferença importante de energia de ligação num par Sb-Sb em uma matriz de GaSb ou num agregado de Sb imerso na matriz. Neste último a energia de ligação é menor, e a formação de cristalites de Sb detectados nos raios-X, resultantes de tratamentos térmicos a altas temperaturas (400°C), está provavelmente associada a este fato.

No $a\text{-Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$, $x \geq 0.50$, os estados $\text{Sb}-C_3$ e as ligações erradas Sb-Sb seriam os defeitos predominantes e competiriam na determinação da posição do nível de Fermi, segundo o raciocínio exposto.

Nossas medidas para determinar o sinal do coeficiente de Seebeck⁴⁹, indicaram que a condutividade elétrica apresenta caráter p, em todas as composições analisadas. Assim o defeito dominante é o $\text{Sb}-C_3$. O aumento da condutividade com o aumento de X poderia por sua vez estar relacionado a uma aproximação maior do nível de Fermi da banda de valência. Qualitativamente pode-se

verificar que a condutividade elétrica apresenta uma dependência mais fraca com a temperatura, o que é coerente com esta hipótese. Ao mesmo tempo o fechamento do gap óptico e a menor inclinação da borda de absorção também seriam coerentes com a presença de estados C_3 nas bordas das bandas.

A introdução de sítios C_3 seria responsável por uma maior flutuação de ângulos de ligação, tanto pela existência do próprio sítio com suas ligações diferentes das demais, quanto pelas modificações provocadas nos estados próximos. Este efeito de desordem é tradicionalmente^{6,42} associado a alargamentos das caudas das bandas. As diferenças de eletronegatividade das duas espécies envolvidas no composto faz com que as ligações erradas também apresentem um efeito sobre as bordas de absorção através das flutuações de potencial que provocam⁶.

Observamos em nossos resultados experimentais, tabs. 4.1, 4.5 e fig.5.1, que os efeitos da variação composicional e os tratamentos térmicos, produzem variações parecidas nas propriedades físicas do material relacionadas aos estados sub-gap e aos estados próximos das bordas das bandas. Os modelos existentes fornecem indicações de que as modificações na estrutura eletrônica também podem ser semelhantes, ou seja, aparentemente variações composicionais e cristalização parcial produzem centros C_3 no material, de maneira que seria de se esperar que os efeitos fossem parecidos. Observando, por exemplo, o que acontece com as condutividades elétricas medidas por Gheorghiu e colab.¹¹³, e por Naidu e colab.¹²², figs. 5.2(a) e 5.2(b), vemos que a transição para condutividade mais alta ocorre num pequeno intervalo de temperaturas. O aumento é significativo e torna a condutividade muito menos dependente da temperatura. Este efeito está provavelmente relacionado à produção de centros C_3 no material em decorrência da formação de cristalites, onde ocorrem tanto a

modificação espontânea da coordenação para satisfazer os novos vínculos com a rede quanto a provocada pela migração do antimônio para fora dos grãos.

6. Conclusões

Neste trabalho estudamos os efeitos do desbalanceamento estequiométrico e dos rearranjos estruturais provocados por tratamentos térmicos nas propriedades ópticas e elétricas do α -GaSb.

Para realizar esta pesquisa construímos um equipamento de evaporação flash, o qual permitiu a obtenção de filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ em várias composições, incluindo a estequiométrica ($x = 0.50$). Desenvolvemos também um método de cálculo dos parâmetros ópticos baseado em ajustes simultâneos dos dados experimentais de transmitância e refletância, o qual mostrou-se útil nas regiões do espectro de interesse.

As principais conclusões extraídas dos resultados são:

- i) A temperatura que utilizamos no cadinho durante as deposições determina a composição das amostras.
- ii) O afastamento da composição estequiométrica provoca diminuições gradativas do gap óptico e aumento da energia de Urbach. Estes efeitos estão associados ao maior grau de desordem existente no material desbalanceado.
- iii) A condutividade elétrica do $\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}_x$ apresenta um aumento gradual e torna-se menos dependente da temperatura, à medida que x

afasta-se de 0.50. O mecanismo de transporte dominante para filmes com composição estequiométrica foi atribuída a saltos (hopping) entre estados localizados, com energias próximas ao nível de Fermi.

iv) Tratamentos térmicos à temperatura 210°C provocam a cristalização do GaSb com composições próximas da estequiométrica. Nos tratamentos subsequentes, realizados a 250 e 400°C, observou-se um forte aumento da fração cristalizada, não acompanhado pelo crescimento do tamanho de grãos. Assim o aumento da fração cristalizada se dá principalmente pelo aumento do número de pequenos cristalites no material. O tratamento a 400°C provocou a formação de cristalites de antimônio no material, os quais foram evidenciados pelo surgimento dos picos correspondentes nos difratogramas de raios-X e nos espectros Raman.

v) O tratamento a 180°C provocou um rearranjo a nível local no material. Este ordenamento local foi evidenciado pelas modificações da borda de absorção, espalhamento Raman e banda de absorção devida a vibrações da rede. Em contraposição a estas modificações, o tratamento a 180°C não produziu o aparecimento de picos nos difratogramas de raios-X e refletância no ultra-violeta, o que indica que não houve ordenamento de longo alcance no material.

vi) As propriedades físicas do material amorfo altamente desbalanceado e as propriedades do material estequiométrico parcialmente cristalizado apresentam fortes semelhanças, as quais são decorrentes do fato de que a matriz amorfa que permanece no material cristalizado apresenta defeitos estruturais semelhantes aos existentes nos materiais desbalanceados.

Referências Bibliográficas

1. W. Shockley. "Electrons and holes in semiconductors: with applications to transistor electronics". Robert Krieger, Huntington NY, EUA, 1976.
2. S.M. Sze. "Semiconductor devices. Physics and technology". John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1991.
3. D.K. Ferry. "Semiconductors". Macmillan Pub. Co., Nova Iorque, 1991.
4. C. Kittel. "Quantum theory of solids", Wiley, Nova Iorque, 1963.
5. O. Madelung. "Introduction to solid state theory". Springer, Berlim, 1978.
6. N.F. Mott e E.A. Davis. "Electronic processes in non-crystalline solids". Pergamon, Oxford. Reino Unido, 1971.
7. A. Madan e M.P. Shaw. "The physics and applications of Amorphous Semiconductors". Academic Press, Inc., Boston, E.U.A., 1988.
8. R. Zallen. "The physics of amorphous solids". John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1983.
9. N.I. Shevchik, J. Tejeda e M. Cardona. "Density of valence states of amorphous and crystalline III-V and II-VI semiconductors". - Phys. Rev.B, V.9,2627-2648 (1974).
10. J.D. Joannopoulos e M.I. Cohen. "Effects of disorder on the electronic density of states of III-V compounds". - Phys. Rev. B, Vol.10, 1545-1559 (1974).
11. W. Paul, T.D. Moustakas, D.A. Anderson e E. Freeman. "Properties of a-Gallium Arsenide containing H and other dopants".- Proceedings of the 7th International Conference of Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburg, 1977. Editor: W.F. Spear. pp. 467-471.
12. E. Fois, A. Selloni, G. Pastore, Q.M. Zhang, R. Car. "Structure, electronic properties, and defects of amorphous gallium arsenide". - Phys. Rev. B, Vol.45, 13378-13382 (1992).
13. E.P. O'Reilly e J. Robertson. "Electronic structure of amorphous III-V and II-VI compounds and their defects". - Phys. Rev. B., Vol.34, 8684-8695 (1986).
14. J. Robertson. "Electronic Structure of Amorphous Semiconductors". - Advances in Physics, Vol.32, 361-452 (1983).
15. B. Kramer, K. Maschke e P. Thomas. "Optical Properties of Amorphous III-V Compounds. II - Theory". - Phys. Stat. Sol.(b), Vol.49, 525-534 (1972).
16. J. Tauc. "Optical Properties of Non-Crystalline Solids". Em: "Optical Properties of Solids", ed. F. Abelès. North Holland, Amsterdam, 1972. p.279-313.
17. J. Tauc e A. Menth. "States in the gap". - Jour. Non-Cryst. Sol.,

18. J. Stuke e G. Zimmerer. "Optical properties of amorphous III-V compounds". - Phys. Stat. Sol.(b), Vol.49, 513-523 (1972).
19. H. Fritzsche. "Density of states in nanocrystalline solids". Em: "Physical properties of amorphous materials", eds: D. Adler, B.B. Schwartz, M.C. Steele. Plenum Press, Nova Iorque, 1985. p. 313-341.
20. M. Onuki e H. Kubota. "Drift mobilities of photocarriers in amorphous hydrogenated GaP made by reactive evaporation". - Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26,1404-1407 (1987).
21. M. Onuki, K. Tsubusaki e H. Kubota. "AC photoconductivity of amorphous GaP diodes made by reactive evaporation under implantation of hydrogen ions". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol. 97 & 98, 1347-1350 (1987).
22. H. Kubota e M. Onuki. "Photoconductivity of hydrogenated Amorphous GaP/crystalline GaP Junction". - Jour. Non-Cryst. Sol.,Vol.115,39-41 (1989).
23. F. Bedel, G. Landa, R. Carlos, J. Renucci, J.M. Roquais e P.N. Favennec. "Characterization of implantation and annealing of Zn implanted InP by Raman spectrometry". - J. Appl. Phys., Vol.60, 1980-1984 (1986).
24. S.L. Morelhão, C.Montes, J.M. Sasaki, L.P. Cardoso, C. Campos e I.C. Kretly. "Estudo do efeito da implantação de Se em GaAs por difração de raios-X e espectroscopia Raman". - Anais do 10^o CBECIMAT, Águas de Lindóia, SP (1992). p.1076-1079.
25. R.J. Temkin, W. Paul e G.A.N. Connell. "Amorphous germanium II. Structural properties". - Adv in Phys., Vol.22, 582-642 (1973).
26. G.A.N. Connell. "Optical properties of amorphous semiconductors". Em: "Amorphous semiconductors", editor: M.H. Brodsky, Springer-Verlag, Berlim, 1979. Cap.4, p.73-111.
27. T.D. Pierce e W.E. Spicer. "Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies". - Phys. Rev. B., Vol.5, 3017-3029 (1972).
28. J. Robertson. "Amorphous carbon". - Adv. in Phys. Vo.35, 317-374 (1986). J.Robertson. Em:"Diamond like carbon films". NATO Advanced Study Institute, Pisa, 1990. Editor: C.J. McHargue, Plenum, 1991.
29. A. Gheorghiu and M.I. Theye. "Disorder effects and the optical properties of amorphous GaAs and GaP". - Philos. Mag. B., Vol. 44, 285-306 (1981).
30. A. Gheorghiu and M.I. Theye. "Comparative study of amorphous III-V compounds". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.35/36, 397-402 (1980).
31. J.C. Phillips. "Bonds and bands in semiconductors". Academic Press, Nova Iorque, 1973.
32. J. Dixmier, A. Gheorghiu e M.L. Theye. "Local order in amorphous III-V compounds $A_{1-x}B_x$ by electron diffraction, in relation with electronic properties". - J. Phys. C: Solid State Phys., Vol.17,2271-2281 (1984).
33. C.Senemaud, E. Belin, A. Gheorghiu e M.I. Theye. "Photoelectron spectroscopy study of amorphous GaAs and Ge". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol. 77 & 78, 1289-1292 (1985).
34. M.L. Theye, A. Gheorghiu e H. Launois. "Investigation of disorder effects in amorphous GaAs and GaP by EXAFS". - J. Phys. C: Solid St. Phys., V.13, 6569-6584 (1980).
35. W.H. Zachariassen. "The atomic arrangement in glass". - J. Am. Chem. Soc., Vol.54, 3841 (1932).
36. P. Boolchand. "Mössbauer spectroscopy: a rewarding probe of morphological structure of semiconducting glasses". Em: "Physical properties of amorphous materials", eds: D. Adler, B.B. Schwartz, M.C. Steele. Plenum

Press, Nova Iorque, 1985. p. 221-260.

37. J.R. Chelikowski e M.I. Cohen. "Self consistent pseudo potential calculation for the relaxed (110) surface of GaAs". - Phys. Rev. B., Vol.20, 4150-4159 (1979).
38. P.W. Anderson. "Absence of Diffusion in Certain Random Lattices". - Phys. Rev., Vol.109, 1492-1505 (1958).
39. D. Weaire e M.F. Thorpe. "Electronic properties of an amorphous solid I. A simple tight-binding model". - Phys. Rev. B., Vol.4, 2508-2520 (1971).
40. M.H. Cohen, H. Fritzsche e S.R. Ovshinsky. "Simple band model for amorphous semiconducting alloys". - Phys. Rev. Lett., Vol.22, 1065 (1969).
41. W.A. Harrison. "Electronic structure and the properties of solids". Freeman and Co., San Francisco, EUA, 1980.
42. D. Adler, B.B Swartz e M.C. Steele (editores). "Physical properties of amorphous materials". Plenum Press, Nova Iorque, 1985.
43. W.E. Spear e P.G. LeComber. "Electronic properties of substitutionally doped amorphous Si and Ge". - Philos. Mag., Vol.33, 935-949 (1976).
44. D.A. Anderson e W. Paul. "Transport properties of a-Si:H alloys prepared by sputtering I". - Philos Mag. B, Vol.44, 187-213 (1981).
45. S.T. Pantelides. "Deep centers in semiconductors". Gordon and Breach Science Publishers. Nova Iorque, 1986.
46. D. Weiler e H. Mehrer. "Self-diffusion of gallium and antimony in GaSb". Philos. Mag. A, V.49, 309-325 (1984).
47. G. Edelin e D. Mathiot. "A model for the determination of the defect concentrations in III-V compounds. The case of GaSb". - Philos. Mag. B, Vol.42, 95-110 (1980).
48. M. Onuki, T. Fujii and H. Kubota. "Time of flight measurement of hydrogenated amorphous GaP". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.114, 792-794 (1989).
49. P. Nagels. "Electronic transport in amorphous semiconductors". Em: "Amorphous Semiconductors", editor: M.H. Brodsky. Springer-Verlag, Berlim, 1979. Cap.5, p.113-158.
50. A.E. Owen. "The electrical properties of glasses" - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.25, 372-423 (1977).
51. A.K. Jonscher e R.M. Hill. "Electrical conduction in disordered non-metallic films". Em: "Physics of thin films", Vol.8. Eds. G. Hass, M.H. Francombe, R.W. Hoffman. Academic Press, Nova Iorque, 1975. p. 169-294.
52. F. Urbach. "The long wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption in solids". - Phys. Rev., Vol.92,1324 (1953).
53. W.B. Jackson e N.M. Amer. "Direct measurement of gap state absorption in hydrogenated amorphous silicon by photothermal deflection spectroscopy". - Phys. Rev.B, Vol.25, 5559-5562 (1982).
54. F. Seitz. "Modern theory of solids". McGraw Hill, Nova Iorque, 1940. Cap. 17, p. 629-676.
55. G. Harbeke. "Optical properties of crystalline solids". Em: F. Abelès. "Optical properties of solids". North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1972.
56. L.I. Schiff. "Quantum mechanics", 3^a ed.. McGraw Hill, Singapura, 1968.
57. R.H. Lyddane, R.G. Sachs e E. Teller. "On the polar vibrations of alkali halides". - Phys. Review, Vol.59, 673-676 (1941).
58. F. Wooten. "Optical properties of solids". Academic Press, New York, 1972.
59. S.S. Mitra. "Optical constants of non-metallic solids for photon

- energies below the fundamental band gap". Em: "Handbook of optical constants of solids", editor: E.D. Palik. Academic Press, Nova Iorque, 1972. Cap.11, p. 213-267.
60. D. Campi e C. Coriasso. "Prediction of optical properties of amorphous tetrahedrally bonded materials". - J. Appl. Phys., Vol. 64, 4128-4134 (1988).
61. B. Kramer. "Electronic structure and optical properties of amorphous germanium and silicon". - Phys. Stat. Sol.(b), Vol.47, 501-510 (1971).
62. "Landolt-Börnstein Series, Vol 17.a) Semiconductors". Eds. O.Madelung, M. Schulz e H. Weiss. Springer-Verlag, Berlin, 1982. P. 260-261.
63. G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks e Y. Goldstein. "Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon". - Phys. Rev. Lett., Vol.47, 1480-1483 (1981).
64. M.V. Kurik. "Urbach rule". Artigo de revisão. - Phys.Stat.Sol.(a), Vol.8, 9-45 (1971).
65. D.L. Dexter. "Optical properties of solids". - Nuovo Cimento, Suppl.7, 245-286 (1958).
66. Y. Toyozawa. "A proposed model for the explanation of the Urbach rule". - Progr. Theor. Phys. (Kyoto), Vol.22, 455-457 (1959).
67. H. Sumi e Y. Toyozawa. "Urbach-Martienssen rule and exciton trapped momentarily by lattice vibrations". - J. Phys. Soc. Jap., Vol.31, 342-358 (1971).
68. J. Tauc. "Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors". - Mat. Res. Bull., Vol.5, 721-730 (1970).
69. S.R. Elliot. "Physics of amorphous materials". Longman Sci. & Tech, Harlow, Essex, Inglaterra, 1984.
70. J.D. Dow e D. Redfield. "Electroabsorption in semiconductors: the excitonic absorption edge". - Phys.Rev.B., Vol.1, 3358-3371 (1970).
71. J.M. Berger, C. Ance, F. de Chelle, J.P. Ferraton, A. Donnadieu, J.I. Cisneros e J.H. Dias da Silva. "Temperature Effects on the Optical Properties of Amorphous Hydrogenated Silicon Nitrogen Alloys Prepared by RF Sputtering". Journal of Non-Crystalline Solids, N^o 94 (1987), págs.353 a 364.
72. S.H. Wemple e M. DiDomenico Jr. "Optical dispersion and the structure of solids". - Phys. Rev. B., Vol.23, 1156-1160 (1969).
73. S.H. Wemple e M. DiDomenico Jr. "Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials". - Phys. Rev. B., Vol.3, 1338-1351 (1971).
74. S.H. Wemple. "Refractive index behavior of amorphous semiconductors and glasses". - Phys. Rev. B., Vol.7, 3767-3777 (1973).
75. S.R. Elliot. "Glasses", Ref. [T-E1] (2.4), Cap.2. p.23-52.
76. R. Zallen, ref.[8]. "The formation of amorphous solids". Ref. [8], Cap.1, p. 1-32.
77. S.R. Ovshinsky. "Fundamentals of amorphous materials". Em: "Physical properties of amorphous materials", eds: D. Adler, B.B. Schwartz, M.C. Steele. Plenum Press, Nova Iorque, 1985. p. 105-155.
78. S.V. Demishev, Yu. V. Kosichkin, A.G. Lyapin, N.E. Sluchanko, M.M. Aleksandrova, V.I. Larchev, S.V. Popova, G.G. Skrotskaya. "The bulk amorphous A₃B₅ semiconductor: technological and physical aspects". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.97/98, 1459-1462 (1987).
79. S.V. Demishev, Yu. V. Kosichkin, V.I. Larchev, A.G. Lyapin, S.V. Popova, G.G. Skrotskaya and N.E. Sluchanko. "Structural relaxation and crystallization of bulk amorphous Gallium Antimonide samples". - Sov. Phys.

Semicond., Vol. 22(9), 1051-1054 (1988).

80. V.N.M Denisov, B.N. Mavrin, V.B. Podobedov and G.G. Skotskaya. "Kinetics of photocrystallization and Raman scattering in the bulk amorphous semiconductor GaSb". - JETP Lett., Vol. 50, 393-397 (1989).
81. N.J. Shevchik e W. Paul. "Voids in amorphous semiconductors". - Jour. Non-Cryst. Sol., V.16,55-71 (1974).
82. B. Chapman. "Glow discharge processes". John Wiley & Sons, Nova Iorque 1980. Cap.6, p. 177-284.
83. M. Hargreaves, M.J. Thompson e D. Turner. "Conduction in Sputtered Hydrogenated III-V Compounds". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol. 35/36,403-408 (1980).
84. L.I. Maissel e R. Glang. "Handbook of thin film technology". McGraw Hill Book Co., Nova Iorque, 1970. Cap.3, p. 15-18; p.28-29.
85. K.G. Gunter. Em: "Compound semiconductors", parte 1. Editores: R.K. Willardson e H.L. Goering, Reinhold Pub. Corp., 1962. p. 313-325.
86. J.E. Davey e T. Pankey. "Structural and optical evaluation of vacuum deposited GaP films". - J. Appl. Phys.,Vol. 49(1), 212-219 (1969).
87. R.P. Houson. "The preparation and study of the optical absorption edge of thin films of Gallium Arsenide". - Jour. de Physique, Vol.25,212-217 (1964).
88. L. Harris e B.M. Siegel. "A method for evaporation of alloys". - J. Appl. Phys., Vol.19,734-741 (1948).
89. W. Eckenbach, W. Fuhs e J. Stuke. "Preparation and electrical properties of amorphous InSb". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol. 5, 264-275 (1971).
90. A. Gheorghiu, T. Rappeneau, J.P. Dupin e M.L. Theye. "Electronic properties of flash evaporated amorphous GaSb films". - J. de Physique, V.42, C4, 881-884 (1981).
91. Catálogo Técnico Balzers LTd. "Coating materials, sputtering targets, evaporation sources". Edição 90/92. Principado de Liechtenstein, 1989. p.19.
92. L.C. Feldman e J.W. Mayer. "Fundamentals of surface and thin film analysis". North-Holland, Nova Iorque, 1986. Cap. 9, p. 213-230.
93. H.W. Werner e R.P.H. Garten. "A comparative study of methods for thin film and surface analysis". - Rep. Progr. in Phys., Vol47, 221-344 (1984).
94. L.C. Feldman e J.W. Mayer. "Fundamentals of surface and thin film analysis". North-Holland, Nova Iorque, 1986. Cap. 11, p. 257-281.
95. L.C. Feldman e J.W. Mayer. "Fundamentals of surface and thin film analysis". North-Holland, Nova Iorque, 1986. Cap. 6, p. 133-136.
96. J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros, C.E.M. de Oliveira, M.M. Guraya e G. Zampieri. "Optical parameters and crystallization of flash evaporated amorphous gallium antimonide films". - J. Phys.: Condens. Matter 5, A343-A344 (1993).
97. N.J. Shevchik, J. Tejada e M. Cardona. "Density of valence states of amorphous and crystalline III-V and II-VI semiconductors". - Phys. Rev.B, V.9,2627-2648 (1974).
98. F. Wooten, ref.58, Cap.3, p. 42-84.
99. R. Swanepoel. "Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films". J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol.17,896-903 (1984).
100. J.C. Manifacier, J. Gasiot e J.P. Fillard. "A simple method for the determination of the optical constants n and k and the thickness of a weakly absorbing thin film". - J. of Physics E, Vol.9, p. 1002-1004 (1976).
101. J.I. Cisneros, J.H. Dias da Silva, F. Alvarez e I. Chambouleyron.

- "Optical characterization and thickness determination of semiconductor thin films using transmission measurements at normal incidence". - Não publicado.
102. O.S. Heavens. "Optical properties of thin solid films". Dover Pub., Nova Iorque, 1965.
103. M. Born e E. Wolf. "Principles of optics". Pergamon, Oxford, 1970.
104. E.D. Palik. "Handbook of optical constants of solids". Academic Press, Nova Iorque, 1972.
105. Os espectros Raman foram realizados no Depto. de Física da Universidade Federal de São Carlos, a partir de cooperação com o Prof. José Claudio Galzerani.
106. W. Prettl, N.J. Shevchik e M. Cardona. "Far-infrared absorption in amorphous III-V compound semiconductors". - Phys. Stat. Sol. (b), V.59,241-249 (1973).
107. R. Carles, J.B. Renucci, A. Gheorghiu e M.L. Theye. "Raman studies of non-stoichiometric Amorphous GaSb films". - Philos. Mag B., V.49,63-71 (1984).
108. R. Shuker e R.W. Gammon. "Raman scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials". - Phys. Rev. Lett., Vol.25, 222-225 (1970).
109. J.E. Smith Jr., M.H. Brodsky, B.L. Crowder e M.I. Nathan. "Raman scattering of several amorphous, tetrahedrally bonded semiconductors". Proc. II Internat. Conf. Light Scatt. in Solids. Ed. M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971.
110. J.I. Cisneros, E. Bustarret, F. Alvarez, I. Chambouleyron e R.S. Katiyar. "Calculation of absorption coefficient of amorphous semiconductors in the mid infrared range". - Anais do Simpósio Latino Americano dos Sistemas Amorfo, Vol.II. Editor: E.V. Anda. Centro Latino Americano de Física. Rio de Janeiro, 1985. p.368-372.
111. J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros, F.C. Marques e M.P. Cantão. "Optical Characterization of Non-Stoichiometric Amorphous Silicon Nitride Prepared by RF Sputtering". Current Topics on Semiconductor Physics. Editores: O. Hipolito, A. Fazzio e G.E. Marques. World Scientific - Singapura, 1988, p.192-197.
112. P.R. Bevington. "Data reduction and error analysis for the physical sciences". McGraw Hill Book Co., Nova Iorque, 1969.
113. A. Gheorghiu, T. Rappeneau, S. Fisson and M.L. Thèye. "Characterization of flash evaporated amorphous GaAs, GaP and GaSb films as a function of the deposition conditions". - Thin Sol. Films, Vol. 120, 191-204 (1984).
114. Experimentos realizados em colaboração com o Prof. Lisandro Pavie Cardoso. Trabalhos relacionados: i) J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros e L.P. Cardoso. "Efeito dos tratamentos térmicos sobre as propriedades ópticas do antimônio de gálio amorfo". - Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Águas de Lindóia, SP, dez. 1992. P. 1065-1068. ii) J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros e L.P. Cardoso. "Crystallization and Chemical Disorder in Flash Evaporated Amorphous Gallium Antimonide Films". Aceito para publicação no Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol.312 (Fall Meeting, Boston MA, EUA, 1993).
115. B.D. Cullity. "Elements of X-ray diffraction". Addison Wesley Pub. Co., Reading MA, EUA, 1967. P. 96-100
116. L.V. Azároff. "Elements of X-ray crystallography". McGraw Hill Book Co., Nova Iorque, 1968. P.552.
117. R. Carles, J.B. Renucci, A. Gheorghiu e M.L. Theye. "Raman studies of non-stoichiometric Amorphous GaSb films". - Philos. Mag B., V.49,63-71

(1984).

118. A. Morimoto, M. Kumeda e T. Shimizu. "Crystallization process in tetrahedrally bonded binary amorphous semiconductors" (Si-N,Si-C,Si-Ge) - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.59/60, 537-540 (1983).

119. D. Udron, A.M. Flank, A. Gheorghiu, P. Lagarde e M.L. Thèye. "Evidence of chemical disorder in amorphous GaP". - Physica B, Vol.158, 625-626 (1989).

120. D. Udron, A.M. Flank, A. Gheorghiu, P. Lagarde e M.L. Thèye. "EXAFS evidence for chemical disorder in amorphous GaP". - Philos. Mag. Lett., Vol.59, 9-16 (1989).

121. D.K. Paul, J. Blake, S. Oguz e W. Paul. "Vibrational properties of hydrogenated Amorphous GaAs".- Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.35/36, 501-506 (1980).

122. B.S. Naidu, A.K. Sharma, D.V.K. Sastry, Y. Syamalamba e P. Jayarama Reddy. "Physical investigations on amorphous films of some semiconducting compounds". - Jour. Non-Cryst. Sol., Vol.42, 637-652 (1980).