

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS

**ESTUDO DOS EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES FINOS  
CALCÔGENICOS SUBMETIDOS A LUZ ULTRAVIOLETA DE  
VÁCUO**

Paulo Roberto de Moura

Florianópolis – fevereiro de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
CURSO DE DOUTORADO EM FÍSICA

**ESTUDO DOS EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM FILMES FINOS  
CALCÔGENICOS SUBMETIDOS A LUZ ULTRAVIOLETA DE  
VÁCUO**

Tese submetida ao Colegiado do  
Programa de Pós-graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina  
Para obtenção do título de Doutor em  
Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida (Orientador) - FSC/UFSC;  
Prof. Dr. Antônio Carlos Fontes dos Santos - IF/UFRJ;  
Prof. Dr. Felipe Arretche - FSC/UEDESC;  
Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre - CEM/UFSC;  
Prof. Dr. João Cardoso de Lima - FSC/UFSC;  
Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena - FSC/UFSC;  
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem - FSC/UFSC.

Florianópolis – fevereiro de 2011.  
Paulo Roberto de Moura

## DEDICATÓRIA

A Ândrea e a toda minha família, em especial, a minha mãe Jurema, meu pai Pedro e aos meus avós *in memoriam* Calista e João.

## AGRADECIMENTOS

A todos que viabilizaram, direta ou indiretamente, a realização dessa Tese de Doutorado, em especial, aos Profs. Dr. Danilo de Paiva Almeida e João Cardoso de Lima.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos pela ajuda na síntese das ligas e no refinamento dos parâmetros estruturais.

Ao Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre pelas deposições dos filmes finos.

Ao Dr. Renê Chagas da Silva pelas medidas de EDS e micrografias dos filmes finos.

A Prof. Dra. Cássia Ribeiro Ponciano pelas deposições e medidas de espessura dos filmes finos.

Ao Prof. Dr. Maximiliano Luis Munford pelas medidas de espessura dos filmes finos.

Ao Prof. Dr. Ademir Neves, coordenador do LABINC pelas medidas de Espectroscopia de Absorção UV/VIS/NIR.

Ao LNLS pelas concessões do tempo de uso da linha e aos Profs. Dr. Reinaldo Luiz Cavasso Filho e Paulo de Tarso Fonseca pela incondicional ajuda durante as irradiações.

## RESUMO

Apresentamos aqui os resultados do estudo dos efeitos fotoinduzidos em ligas calcogênicas de  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  na forma de filmes finos, investigadas sob regime de irradiação. Ênfase é dada a descrição das técnicas experimentais de preparação das amostras. As ligas foram obtidas por síntese mecânica em um moinho de bolas, depositadas na forma de filmes finos em substratos de vidro e polímero transparente a luz visível (mylar) por evaporação térmica resistiva e posteriormente expostos à luz síncrotron na faixa do ultravioleta de vácuo na linha de luz TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS.

Apresentamos os resultados da caracterização estrutural, composicional e elétrica das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  calcogênicas na forma de pós e filmes finos. Para tal foram usadas as técnicas de difração de raios - X, espectroscopia de energia dispersiva e sonda quatro pontas para medida de resistividade elétrica. As ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  na forma de pós apresentaram as fases nanocristalinas  $\text{Sb}_2\text{Te}_2$  e  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$ , respectivamente. Os filmes finos mostraram-se majoritariamente amorfos. Através dos resultados de espectroscopia de energia dispersiva observou-se que as composições químicas dos filmes finos feitos com as ligas binária e ternária ficaram levemente alteradas nas regiões irradiadas com luz ultravioleta de vácuo, indicando a migração do elemento calcogênico.

Os filmes finos apresentaram o efeito de fotossensibilidade quando expostos à luz ultravioleta de vácuo, bem como diferentes comportamentos da refletância em função do número de fótons. Foi observado o deslocamento da borda de absorção óptica dos filmes finos para menores energias, evidenciando o efeito de fotoescurecimento. As medidas da variação da refletância e transmitância óptica e da resistividade elétrica podem ser associadas a processos de criação e destruição de níveis de energia no interior do gap óptico dos semicondutores.

## ABSTRACT

We present the results of the study on photoinduced effects occurring in thin films  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  and  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  chalcogenide alloys under irradiation by VUV (vacuum ultraviolet) photons. Emphasis is given to describe the experimental techniques for the sample preparation.  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  and  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  alloys were synthesized as powder by mechanical alloying in a high energy balls mill. The alloys were deposited in the form of thin films on transparent polymer (mylar<sup>®</sup>) and glass substrates by resistive thermal evaporation and subsequently exposed to synchrotron radiation in the vacuum ultraviolet range, at the Toroidal Grating Monochromator (TGM) beamline at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron - LNLS).

Results on structural, compositional and electric characterization of thin films  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  and  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  chalcogenic alloys are presented. The samples were analyzed by X - rays diffraction, energy dispersive spectroscopy and four-point probe before and after VUV irradiation. The nanocrystalline phases  $\text{Sb}_2\text{Te}_2$  and  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$  were nucleated in both  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  and  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  alloys, respectively. The thin films of both binary and ternary alloys are mainly amorphous. According to energy dispersive spectroscopy results the chemical composition inside the vacuum ultraviolet irradiated region on one of the binary and ternary thin films become different than that outside irradiation marks, suggesting chalcogenic element migration.

The thin films have presented photosensitivity effect when exposed to the vacuum ultraviolet light, as well as diverse behaviors regimes for the reflectance as a function of number of the photons dose. A shift on the optical gap toward the low energy region has been measured, indicating the photodarkening effect. Similar changes have been observed on the alloys resistivity. A process of production/reduction of energy levels on the band structure is presented as a tentative explanation of the measured shifts.

# Sumário

## Capítulo 1

1. Introdução.....	1
1.1 Propriedades físico-químicas do índio, antimônio e telúrio.....	1
1.2 Aplicações do índio, antimônio e telúrio.....	1
1.3 Aplicações da composição SbTe.....	3
1.4 Aplicações da composição TeInSb.....	4
1.4.1 Memória óptica.....	4
1.5 Apresentação do trabalho.....	9

## Capítulo 2

2. Experimental.....	12
2.1 Síntese mecânica.....	12
2.2 Evaporação térmica resistiva.....	14
2.3 Difração de raios - X.....	19
2.4 Perfilometria.....	21
2.5 Luz ultravioleta de vácuo.....	23
2.6 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR.....	29
2.7 Espectroscopia de energia dispersiva.....	35
2.8 Sonda quatro pontas.....	38

## **Capítulo 3**

3. Resultados e discussões.....	44
3.1 Difração de raios - X.....	44
3.2 Perfilometria.....	46
3.3 Luz ultravioleta de vácuo.....	49
3.4 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR.....	62
3.5 Espectroscopia de energia dispersiva.....	70
3.6 Sonda quatro pontas.....	77

## **Capítulo 4**

4. Conclusões.....	83
--------------------	----

## **Referências**

Referências bibliográficas.....	87
---------------------------------	----

## **Anexo**

Divulgação dos resultados.....	94
--------------------------------	----

# Capítulo 1

## 1 Introdução

### 1.1 Propriedades físico-químicas do índio, antimônio e telúrio

O elemento químico índio (In), do latim *indicum*, nome procedente da linha de cor índigo de seu espectro atômico, é um metal do grupo 13 (IIIA) da classificação periódica dos elementos. Estima-se que a crosta terrestre tenha aproximadamente 0,049 ppm de In (tão abundante quanto à prata).

O elemento químico antimônio (Sb), do latim *stibium*, é um semimetal do grupo 15 (VA) da classificação periódica dos elementos. Mais de uma centena de minerais compostos por Sb foram identificados. Quantidades dispersas de Sb metálico são encontradas na natureza e estima-se que a crosta terrestre tenha aproximadamente 0,2 ppm de Sb.

O elemento químico telúrio (Te), nome procedente do latim *tellus*, que significa “terra”, é um semimetal do grupo 16 (VIA) da classificação periódica dos elementos. À temperatura ambiente o Te encontra-se no estado sólido e estima-se que a crosta terrestre tenha aproximadamente 0,005 ppm de Te. As principais propriedades físico-químicas do In, Sb e Te estão relacionadas na tabela 1.1.

### 1.2 Aplicações do índio, antimônio e telúrio

A quantidade de In consumido está muito relacionado com a produção mundial de tela de cristal líquido (*liquid crystal display* - LCD). Nos anos 80 despertou o interesse no uso de fosfatos de índio e películas delgadas de óxidos de índio e estanho para o desenvolvimento de monitores LCD. É utilizado na fabricação de ligas metálicas de baixo ponto de fusão, ligas de rolamento, fotocondutores, termistores, transistores de germânio, retificadores e fotocélulas. Pode ser banhado em metal e evaporado sobre vidro, formando um espelho tão bom como os feitos



com a prata, mas com maior resistência à corrosão atmosférica. Devido ao seu baixo ponto de fusão, alto ponto de ebulição e alto coeficiente de expansão, é utilizado em equipamentos de controle de temperatura [Roskill Information Services Limited, 1987].

O Sb é usado na metalurgia como elemento aditivo e sua aplicação mais importante é como constituinte de uma liga à base de chumbo para conferir dureza e rigidez, melhorando igualmente a resistência à corrosão. É usado como ingrediente em ligas de estanho, revestimento de cabos, moldes, soldaduras, tubos, pigmento branco em tintas e na composição de vidros. Ligas de Sb foram consideradas como materiais de mudança de fase reversível [Tanabe *et al.*, 1989].

Vidros a base de compostos de Sb vêm despertando grande interesse nos últimos anos. A possibilidade de formação vítrea a partir deste composto foi verificada primeiramente por Zachariasen [Zachariasen, 1932]. Atualmente, são encontrados na literatura trabalhos contendo vários tipos de combinações utilizando Sb, como sistemas vítreos contendo óxidos, sulfetos e cloretos [Amano *et al.*, 1997]. Recentemente foi verificada a possibilidade da utilização do óxido de antimônio na preparação de compostos fotossensíveis. Outra propriedade explorada é a condutividade térmica destes vidros. Entretanto, ainda existem certos problemas quanto à obtenção de ligas com boas propriedades mecânicas e ópticas. A propriedade de estabilização de matrizes vítreas utilizando compostos fosfatados vem sendo muito empregada nos últimos anos. Vidros binários contendo polifosfato de antimônio e óxidos de antimônio facilitam a obtenção de ligas espessas e com boas propriedades mecânicas. Porém, existe um inconveniente quanto ao emprego do polifosfato de antimônio, pois este se apresenta na forma higroscópica, o que pode interferir nas suas propriedades ópticas.

O Sb de pureza superior a 99,999% é usado em tecnologia de semicondutores, sendo um ingrediente importante em ligas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , que podem ser usadas como arrefecedores termoelétricos ou geradores. Este material pode ser produzido pela redução de compostos de alta pureza, como o trióxido e o cloreto, com hidrogênio. Importantes compostos do tipo IIIA-VA como o  $\text{AlSb}$ ,  $\text{InSb}$  e  $\text{GaSb}$  são feitos com Sb ultrapuro, podendo ser usados como detectores de infravermelho,

diodos e dispositivos de efeito Hall. O composto mais importante deste grupo é o InSb.

O Te é usado como aditivo para aço inoxidável, cobre (aumentar a facilidade de usinagem) e chumbo (melhor resistência mecânica, dureza e resistência à corrosão por ácido sulfúrico). É usado em semicondutores, cerâmicas, como coloração de vidro, elemento de liga de ferro fundido (controle de resfriamento) e espoletas para munições. Ligado com cádmio e mercúrio, forma o telureto de cádmio e mercúrio, um semicondutor sensível à radiação infravermelha. O telureto de cádmio (CdTe) é usado em células solares mais eficientes. O Te ao ser relacionado quimicamente ao selênio (Se) ou enxofre (S), tem sua condutividade aumentada ligeiramente quando exposto à luz. Pode ser dopado com cobre (Cu), ouro (Au), prata (Ag), estanho (Sn) ou outros metais.

### 1.3 Aplicações da composição SbTe

Dispositivos termoelétricos de filmes finos de alta eficiência são amplamente previstos como tendo aplicações na indústria da microeletrônica, tal como dissipadores de calor. Recentemente, filmes finos de telureto de antimônio têm recebido considerável atenção devido a sua potencial aplicação na fabricação de dispositivos termoelétricos integrados [Shafai e Brett, 1997 e Min e Rowe, 1999], sendo um material termoelétrico para aplicações a temperaturas próximas a ambiente, amplamente usado em geradores e refrigeradores termoelétricos [Rowe e Bhandari, 1983].

A composição  $Sb_2Te_3$  é um semicondutor de estreito *gap* óptico, de aproximadamente 0,42 eV [Xianhui *et al.*, 2006], sendo componente de materiais que são usados para construção de termogeradores e refrigeradores de estado sólido [Nolas *et al.*, 2001]. Ligas contendo Bi [ $(Sb_{1-x}Bi_x)_2Te_3$ ] são bem conhecidas como materiais termoelétricos do tipo-p para aplicações a temperaturas próximas a ambiente [Lovett, 1977 e Wood, 1988]. Uma investigação do efeito de vários dopantes nas suas propriedades físicas é interessante para pesquisas básica e

aplicada. Entretanto, informações limitadas estão disponíveis na literatura sobre a influência de impurezas nas suas propriedades físicas.

#### 1.4 Aplicações da composição TeInSb

O sistema  $\text{Te}_3\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}$  foi estudado em um número de artigos e considerável atenção tem sido dada para determinar o diagrama de fase da solubilidade mútua desse sistema [Rosenberg e Strauss, 1961]. Vários autores estudaram as propriedades ópticas [Lostak *et al.*, 1987; Kroutil *et al.*, 1992 e Horak *et al.*, 1995] e elétricas [Horak *et al.*, 1984; Horak *et al.*, 1988 e Kulbachinskii *et al.*, 1995] do sistema  $\text{Te}_3\text{In}_x\text{Sb}_{2-x}$ , onde  $0 \leq x \leq 0,45$ . Eles concluíram que o aumento da quantidade de In aumenta a densidade de portadores, a condutividade elétrica, o coeficiente de Hall e o coeficiente de Seebeck, mas reduz a mobilidade e o *gap* óptico. Até o nosso conhecimento, dados na literatura não estão disponíveis sobre a estrutura cristalina, parâmetros de rede e potência termoelétrica da composição TeInSb.

##### 1.4.1 Memória óptica

Desde 1968, semicondutores calcogênicos amorfos vem sendo aplicados em discos ópticos usando a transição reversível entre as fases estruturais amorfa e cristalina. Vidros calcogênicos apresentam importantes aplicações e uma das mais importantes propriedades daqueles contendo Te é a comutação óptica e elétrica entre dois estados estruturais de equilíbrio: o amorfo e o cristalino [Ovshinsky, 1968; Ovshinsky e Fritzche, 1971 e Ovshinsky e Klose, 1972]. O entendimento desta transição de fase é crucial para aplicações em memória simples ou multifase, onde o pioneiro é Ovshinsky [Ovshinsky, 1968].

A memória de acesso aleatório de mudança de fase (*Phase-Change Random Access Memory* - PCRAM) é uma tecnologia antiga de memória não volátil inventada no final dos anos 60 por Ovshinsky [Ovshinsky, 1968]. Hoje, pulsos elétricos de curta duração são usados para mudar o estado do filme fino calcogênico

na célula de memória entre os estados amorfo e cristalino, usando mudanças na resistividade elétrica maiores do que quatro a seis ordens de magnitude. Mais recentemente, com a ajuda da nanotecnologia, uma célula PCRAM de 60 a 90 nm de tamanho é facilmente alcançada. A PCRAM, por conseguinte, é competitiva com outros tipos de tecnologias de memória não volátil, tais como RAM: magnetoresistiva (*Magnetoresistive* - MRAM), ferromagnética (*Ferromagnetic* - FRAM) e resistiva (*Resistance* - RRAM) [Lai e Lowrey, 2001].

Desde a descoberta da cristalização reversível induzida por luz em filmes finos semicondutores amorfos nos anos 70 [Feinleib *et al.*, 1971], a gravação óptica de mudança de fase evoluiu para uma tecnologia madura que é aplicada na versão regravável (*rewritable* - RW) em sistemas de armazenamento óptico como o disco compacto (*compact disk* - CD) e o disco versátil digital (*digital versatile disk* - DVD). Pesquisas recentes em dispositivos de memória calcogênicos têm focado o disco *blu-ray* (*blu-ray disk* - BD) [Horie *et al.*, 2001 e Kato *et al.*, 2002], pois permite uma maior capacidade de armazenamento de dados. O gravador de vídeo digital (*digital video recording* - DVR) tem sido introduzido como um sistema de armazenamento regravável de alta capacidade para aplicações de dados e vídeo [Narahara *et al.*, 2000 e Schep *et al.*, 2001].

A tecnologia de gravação é baseada na diferença nas propriedades ópticas entre as fases cristalina e amorfa e na transição reversível amorfo para cristalino, induzida por um laser em um filme fino cristalino, onde a informação é escrita e apagada (mancha amorfa). Devido às diferenças no coeficiente de absorção entre os estados cristalino e amorfo, as informações podem ser lidas sem uma mudança na refletância. A escrita ocorre incidindo um feixe de laser pulsado no filme fino cristalino, que é aquecido localmente acima do ponto de fusão, sendo rapidamente resfriado até o estado amorfo (o material não tem tempo suficiente para se reorganizar): a mancha de dados é escrita. A escrita da mancha amorfa é controlada aplicando pulsos consecutivos de escrita de curta duração que “queimam” o filme fino de gravação inicialmente cristalino; uma mudança de fase cristalino-amorfa é atingida pelo controle da potência do laser [Yamada *et al.*, 1991]. As informações gravadas podem ser apagadas pelo aquecimento do material de mudança de fase com o mesmo feixe de laser, acima da temperatura de cristalização mais abaixo da

temperatura de fusão. Devido ao aumento da mobilidade dos átomos a temperaturas elevadas, o estado amorfo retorna rapidamente para o estado cristalino. Este tipo de gravação usa a diferença no índice de refração entre os estados amorfo e cristalino, normalmente a fase amorfa sendo associada com o estado gravado e a fase cristalina com o estado apagado na camada de gravação. Tal mudança de fase depende do tempo e da temperatura de aquecimento.

O aumento da capacidade de dados também é uma das maiores tendências no armazenamento óptico de dados e uma das principais finalidades na gravação óptica de mudança de fase é o aumento na velocidade de gravação. Desde a introdução do CD-RW, a velocidade de gravação duplicou várias vezes e para os sistemas DVD-RW e BD-RW introduzidos recentemente, uma similar corrida na velocidade de gravação é esperada.

O aparecimento da tecnologia de armazenamento óptico de dados foi um grande evento no campo de armazenamento e recuperação de informação digital. Comparado com outros tipos de armazenamento em massa, o armazenamento óptico de dados mostra várias características atrativas, tal como grande capacidade de armazenamento, acesso rápido, fácil manuseio e alta confiabilidade. Entretanto, o estado corrente da tecnologia de armazenamento óptico de dados não pode suprir rapidamente a crescente demanda de aplicações, que requer futuras investigações para atingir uma alta densidade de armazenamento. As técnicas mais empregadas são: gravação em trilha (*landgroove recording*) [Miyagawa *et al.*, 1995], modificação do método de gravação (*modification of recording method*) [Ishida *et al.*, 1994], gravação por curto comprimento de onda (*followed by short-wavelength*) [Ooki, 1993] e método óptico de campo próximo (*near-field optics method*) [Betzig *et al.*, 1992].

Recentemente, materiais de mudança de fase reversível vêm sendo usados como camada de gravação para mídia de armazenamento óptico. Já o DVD-RW e o BD-RW têm sido amplamente divulgados como uma nova mídia de gravação óptica. Pesquisas recentes de materiais adequados para gravação óptica de dados é um novo foco pra muitos grupos de composições Sb:Te eutéticas [Prokhorov *et al.*, 2007], pois essas ligas mostram altas taxas de cristalização. Várias publicações apresentam resultados relacionados com cristalização induzida por laser, velocidade de

cristalização, etc. Há lotes de materiais que possuem as funcionalidades acima. É bem sabido que ambas a temperatura e velocidade de cristalização dependem da razão Sb/Te e a cinética de cristalização destes materiais é predominantemente nucleação dirigida (rápida nucleação em discos de cristalitos da ordem de 10 a 30 nm), em contraste à cristalização ordenada de amplas regiões do filme fino [Kooi *et al.*, 2004]. Entretanto, o mecanismo de cristalização de tais filmes finos ainda não é bem compreendido.

Composições contendo Sb e Te são freqüentemente usadas como camada de gravação em disco óptico e a liga binária SbTe é material chave para a gravação óptica de mudança de fase reversível. O estudo de suas estruturas locais é crucial para o entendimento de suas propriedades físicas. Não obstante, a estrutura cristalina desse sistema binário é ainda pouco compreendida.

A liga InSb é um dos mais importantes componentes semicondutores, que possui *gap* óptico muito pequeno (0,18 eV a temperatura ambiente) [Zwerding *et al.*, 1957] e massa efetiva do elétron muito pequena (cerca de 1,5 % da massa do elétron livre) [Burstein *et al.*, 1956]. O espectro de absorção do filme fino InSb amorfo é também notório pelo seu valor limiar muito íngreme perto da margem de altas energias. Dopando com Te, a limitação da absorbância move de 0,18 para 0,60 eV [Moss *et al.*, 1957]. Em anos recentes a composição InSb despertou grande interesse por ser uma mídia adequada para CD-RW [Koshino *et al.*, 1985]. Similarmente, ligas a base de Te vem sendo muito estudadas para o uso como mídia de gravação [Matsushita *et al.*, 1985 e Yadama *et al.*, 1986]. A condutividade térmica de filmes finos a base de Te é pequena a fim de que a gravação seja sensível a energia do laser. Ligas de Te são facilmente oxidáveis no ar e a presença de óxido de telúrio em filmes finos a base de Te é um problema considerável para este tipo de aplicação.

Como materiais de gravação óptica, compostos pseudobinários GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e binários SbTe com pequenas quantidades de Ag, In e Ge são hoje amplamente usados. Em particular, a composição Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> é freqüentemente relatada e investigada por décadas, e é hoje aplicada em discos ópticos regraváveis (DVD-RW). Entretanto, outra classe de material está sendo usada. Esta classe inclui a liga SbTe dopada com um ou mais elementos da série Ge, In, Ag e Ga [Matsunaga *et al.*, 2004; Borg *et al.*, 2001 e Lankhorst *et al.*, 2003]. Suas redes cristalinas têm isotropia, alta

simetria espacial e arranjo randômico de seus átomos constituintes. Adicionalmente, vibrações de rede são intensas na região de altas temperaturas, permitindo que estes materiais mudem da fase amorfa para cristalina rapidamente. Por outro lado, a estabilidade da fase amorfa é mantida por uma complicada rede de ligações covalentes consistindo de três ou mais tipos diferentes de elementos e esta rede tem anisotropia espacial e estado de ligação dominante [Matsunaga *et al.*, 2004]. Para os componentes serem úteis como materiais de gravação, são necessárias a mudança de fase de alta velocidade a altas temperaturas e a estabilidade de cada fase a temperatura ambiente. Entretanto, estes são requisitos conflitantes; uma fase amorfa pode cristalizar em um intervalo de tempo de nanosegundos a altas temperaturas, mas por outro lado, deve-se manter seu estado à temperatura ambiente por 10 anos ou mais [Matsunaga *et al.*, 2001]. Pesquisas por materiais tendo tais características têm sido o foco em componentes calcogênicos em vista da similaridade de suas estruturas nas fases cristalina e amorfa.

Elementos dopantes de materiais de mudança de fase de rápido crescimento exibem alta velocidade de recristalização, tendo superioridade em aplicação como mídia de gravação quando o tamanho da unidade de gravação é reduzido para aumentar a capacidade de gravação. A dimensão mínima do ponto de gravação, a densidade de armazenamento e a resolução de *bit* estão correlacionadas com o comprimento de onda de gravação. O *spot* do feixe do laser é proporcional ao seu comprimento de onda, logo, a dimensão do ponto de gravação pode ser significativamente diminuída pelo uso de um laser de curto comprimento de onda, resultando em uma alta densidade de gravação. Muitas das pesquisas focam sobre o comportamento de cristalização de elementos dopantes em filmes finos de gravação. Entretanto, é ignorada a cinética de fusão de filmes finos de gravação, que se espera ser muito importante no processo de gravação.

Como um tipo de material de gravação óptica extensivamente investigada na região do infravermelho próximo (*Near Infrared* - NIR), o material de mudança de fase pode ser também apropriado para gravação óptica com curto comprimento de onda. A liga ternária TeInSb é usada como material de mudança de fase para gravação óptica na região do NIR [Sato *et al.*, 1990 e Meada *et al.*, 1992], enquanto que dados na literatura sobre o desempenho de gravação óptica em filme fino TeInSb

na região do ultravioleta (UV) não foram encontrados. Até o presente, o estudo para o desempenho de gravação óptica de mídia de armazenamento óptico com curto comprimento de onda será de importante significância.

É sabido que a parte essencial do armazenamento óptico de dados é o desenvolvimento de mídia de armazenamento. Logo, como o filme fino TeInSb sofre variações fotoinduzidas, pode-se utilizar esta propriedade para a fabricação de elementos ópticos para aplicações em comunicação e armazenamento de informações.

Dentre os fenômenos fotoinduzidos, os mais estudados são o fotoescurecimento, a fotocristalização e a fotoexpansão [Messaddeq *et al.*, 2001]. Também podemos destacar o fotobranqueamento, a fotodecomposição, o fotocronismo e a fotooxidação. Portanto, o entendimento das mudanças provocadas pelos processos de irradiação e a compreensão dos mecanismos desencadeados pelos processos de irradiação nestes materiais podem ajudar na preparação de novas ligas com potenciais aplicações em diversas áreas.

## **1.5 Apresentação do trabalho**

Esta tese de doutorado segue a mesma linha de pesquisa apresentada em minha dissertação de mestrado [Moura, 2006], podendo ser vista como uma continuação da mesma. Alguns dos resultados anteriormente obtidos durante a realização desta tese foram publicados em revistas indexadas [Moura *et al.*, 2007, Moura *et al.*, 2009, Moura *et al.*, 2009 e Moura *et al.*, em revisão]. Apresento aqui o trabalho experimental e os resultados obtidos com ênfase nos procedimentos de preparação e análise.

Em uma primeira etapa, ligas calcogênicas amorfas foram preparadas pela técnica de síntese mecânica e, em seguida, essas ligas foram usadas para produzir filmes finos amorfos usando a técnica de evaporação térmica resistiva. Posteriormente, os filmes finos produzidos foram irradiados com luz ultravioleta de vácuo (*vacuum ultraviolet* - VUV) na linha de luz TGM (*Toroidal Grating*



*Monochromator*) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP.

Numa terceira etapa, as propriedades estruturais das ligas, na forma de pós e filmes finos, foram analisadas usando a técnica de difração de raios - X (DRX). As análises de espessura e de composição dos filmes finos foram feitas usando as técnicas de perfilometria e espectroscopia de energia dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy* - EDS), respectivamente. As propriedades ópticas e elétricas dos filmes finos foram analisadas usando as técnicas de espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR e sonda quatro pontas, respectivamente. Visando comparar as alterações fotoinduzidas causadas pela luz VUV nos filmes finos, suas composições, propriedades estruturais, ópticas e elétricas foram novamente investigadas pelas técnicas já mencionadas acima. A compreensão desses mecanismos é de fundamental importância para o desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos.

Para a apresentação deste trabalho foi seguido o seguinte plano:

No capítulo 2 descrevemos os procedimentos e as técnicas experimentais utilizadas. No capítulo 3 apresentamos os resultados experimentais a partir das diferentes técnicas experimentais utilizadas, bem como as discussões dos resultados obtidos. No capítulo 4 apresentamos as principais conclusões obtidas e sugestões de possíveis caminhos para a continuidade deste trabalho. No apêndice A listamos as reuniões temáticas onde o presente estudo foi apresentado sob diferentes formas e os artigos produtos do presente trabalho, que estão presentemente sob submissão das revistas científicas.

Tabela 1.1: Propriedades físico-químicas do índio, antimônio e telúrio. Valores medidos à CNTP quando aplicável.

Elemento químico	In	Sb	Te
Número atômico	49	51	52
Estrutura cristalina	Tetragonal	Trigonal	Trigonal
Configuração eletrônica	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>
Temperatura de fusão (°C)	156,6	630,6	449,5
Temperatura de ebulição (°C)	2072	1587	988
Massa atômica (u.m.a.)	114,82	121,76	127,60
Raio atômico (pm)	156	133	123
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	7,31	6,69	6,24
Dureza (Mohs)	1,2	3	2,2
1ª Energia de ionização (kJ/mol)	558	834	869
Entalpia de fusão (kJ/mol)	3,3	19,7	17,5
Entalpia de vaporização (kJ/mol)	230	68	48
Entalpia de atomização (kJ/mol)	243	262	197
Calor específico (J/g °C)	0,233	0,205	0,201
Resistividade elétrica (10 <sup>-8</sup> Ω m)	8	4.10 <sup>1</sup>	10 <sup>4</sup>
Condutividade térmica (W/m°C)	81,6	24,3	2,4
Estados de oxidação	3	5, ±3	6, 4, ±2
Isótopos estáveis mais abundantes	In113(4,29%) In115(95,71%)	Sb121(57,21%) Sb123(42,79%)	Te120(0,09%) Te122(2,55%) Te123(0,89%) Te124(4,74%) Te125(7,07%) Te126(18,84%) Te128(31,74%) Te130(34,08%)

## Capítulo 2

### 2 Experimental

Parte das técnicas e descrições dos materiais utilizados no desenvolvimento desta tese foram previamente apresentados [Moura *et al.*, 2007 e Moura *et al.*, 2009]. De modo que, neste capítulo descreverei resumidamente as técnicas experimentais e os equipamentos utilizados no presente estudo. Também serão apresentados os processos de síntese e propriedades físicas das ligas e filmes finos obtidos, investigadas usando as técnicas e equipamentos descritos a seguir.

#### 2.1 Síntese mecânica

Síntese mecânica (*mechanical alloying*) é um processo a seco no qual uma mistura de pós com alto grau de pureza, metálicos, não metálicos, ou de uma liga, é ativamente deformada (mecanicamente) sob a ação de uma carga de esferas agitadas mecanicamente, altamente energéticas, produzindo um pó com alto grau de defeitos ou amorfo e com microestrutura única. Durante o processo, a mistura na forma de pó é submetida a forças de impacto compressivas de grande intensidade, onde as partículas do pó presas entre as esferas durante as colisões das mesmas estão sujeitas a deformações, a soldagens a frio e a fraturas, num moinho de esferas que pode ser do tipo planetário, agitação ou vibração. Estas forças de impacto causam uma diminuição do tamanho de grão e deformações na rede cristalina dos elementos participantes da mistura [Pimenta, 1995]. A síntese mecânica inicia-se com a mistura dos elementos puros na forma de pós. O processo de formação da liga se desenvolve em duas etapas:

1<sup>a</sup>) As repetidas operações de fratura dos grãos dos elementos da mistura causam reduções sucessivas em seus tamanhos até que estes atinjam valores estáveis,

conduzindo desta forma a um refinamento microestrutural [Gilman e Benjamin, 1983].

2<sup>a</sup>) Este refinamento associado aos defeitos estruturais introduzidos causa um aumento da energia livre de Gibbs desses elementos. A fim de minimizar o valor desta energia livre, novas ligações químicas vão sendo formadas resultando na formação de um composto metaestável ou amorfo.

Para a síntese das ligas foram usados os seguintes equipamentos:

- Moinho de bolas de alta energia de impacto, tipo vibratório modelo Spex 8000.
- Um recipiente cilíndrico de aço inoxidável com 3,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura interna. O cilindro é vedado por uma tampa rosqueada com um anel de borracha (*O-ring*), possibilitando manter uma atmosfera inerte no seu interior.
- Conjunto de esferas maciças de aço.
- Bolsa plástica (*Glove Bag*) conectada a um cilindro contendo argônio (Ar) para criação de atmosfera inerte no interior do recipiente onde é feita a manipulação das amostras e evitar a oxidação do material.

Os reagentes químicos na forma de pó, de alta-pureza (99,999 %) da Sigma-Aldrich, foram pesados de acordo com a percentagem atômica escolhida e misturados na proporção para se obter a composição desejada, juntamente com as esferas e colocados no interior do cilindro. O conjunto foi lacrado sob uma atmosfera inerte de argônio e colocado no moinho de bolas.

A moagem da liga binária foi realizada usando 2,02 g de pó de Sb, 2,11 g de pó de Te e 24,77 g de esferas, correspondendo a uma razão entre a massa das esferas e da mistura (*ball to powder ratio* - BPR) de 6:1, para se obter a composição  $Sb_{50}Te_{50}$ , com tempo de moagem de 10 h.

A moagem da liga ternária foi realizada usando 2,58 g de pó de In, 2,74 g de pó de Sb e 26,62 g de esferas, correspondendo a uma BPR de 5:1, para se obter a composição  $In_{50}Sb_{50}$ , com tempo de moagem de 60 h. Em seguida foi adicionado no interior do cilindro 1,50 g de pó de Te, para se obter a composição  $Te_{24}In_{38}Sb_{38}$ , com tempo de moagem de 10 h. As ligas  $Sb_{50}Te_{50}$  e  $Te_{24}In_{38}Sb_{38}$  foram sintetizadas no

Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) do Departamento de Física da UFSC.

## 2.2 Evaporação térmica resistiva

A deposição de filmes finos em um determinado substrato pode ser feita por técnicas de deposição a vácuo. A evaporação é utilizada com materiais com ponto de fusão baixo (abaixo do ponto de fusão das fontes) e ligas em que os materiais que a compõem não apresentem grandes diferenças de temperatura de evaporação.

Nesta tese foi utilizando a técnica de evaporação térmica resistiva a vácuo, que faz parte do processo de deposição física em fase vapor (*Physical Vapour Deposition* - PVD) e as deposições dos filmes finos a partir das ligas sintetizadas foram feitas utilizando dois sistemas de evaporação. Nessa técnica, a energia térmica é utilizada para transformar a fonte de material em vapor, que é então depositada por adsorção e solidificação em um substrato. O processo ocorre basicamente em três etapas:

- 1<sup>a</sup>) Geração dos vapores por sublimação ou evaporação.
- 2<sup>a</sup>) Transporte do material vaporizado, em ambiente evacuado, da fonte até o substrato.
- 3<sup>a</sup>) Condensação e deposição no substrato, com subsequente nucleação e crescimento do filme fino.

A cinética de deposição depende da pressão de vapor e da probabilidade de que um átomo ou molécula no estado gasoso se condense no substrato. Outros parâmetros críticos são:

- Temperaturas da fonte de material, do substrato e da parede da câmara.
- Pureza da fonte de material.
- Composição e pressão do gás residual.

As leis físicas que governam o processo de evaporação são descritas termodinamicamente usando a teoria cinética dos gases [Maissel e Glang, 1970]. Do ponto de vista teórico, cada partícula (átomo do material ou molécula de gás) se move livremente no espaço com um momento e uma energia associada. Durante o processo de evaporação, as partículas colidem umas com as outras e o equilíbrio térmico é atingido através destas colisões. A probabilidade para que uma colisão ocorra é inversamente proporcional ao intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas. A pressão na câmara é mantida baixa ( $\sim 1,33 \times 10^{-6}$  mbar) durante todo o processo de evaporação, para evitar a interação entre o vapor a ser depositado e os gases residuais e fazer com que a distância entre a fonte de evaporação e o substrato seja menor que o livre caminho médio das partículas.

A formação de pequenos aglomerados (núcleos), espalhados aleatoriamente na superfície do substrato, inicia o processo de condensação. A fixação dos átomos na superfície se dá através de forças eletrostáticas. Os núcleos são formados pela interação dos átomos durante o processo de difusão, quanto mais átomos interagirem, maior será o núcleo. Os núcleos crescem e formam ilhas, essas coalescem e um filme fino contínuo é obtido, formado por diversos grãos monocristalinos com várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos irá determinar a rugosidade do filme fino.

A evaporação de ligas em um sistema a vácuo requer um aparato que suporte a substância evaporada e forneça a quantidade de calor para o processo, enquanto a liga em uma temperatura suficientemente alta atinja a pressão de vapor desejada. A liga a ser evaporada deve ser aquecida a uma temperatura onde a sua pressão de vapor esteja entre  $1,33 \times 10^{-1}$  e  $1,33 \times 10^{-2}$  mbar, para que o filme fino tenha uma taxa de condensação eficiente [Maissel e Glang, 1970]. Geralmente, os elementos que compõem uma liga diferem nos valores das pressões de vapor, com isto, a vaporização pode vir acompanhada de uma dissociação (decomposição térmica) e isto faz com que a estequiometria do filme fino seja diferente da liga evaporada.

Para a evaporação por aquecimento resistivo, os filamentos utilizados devem ter temperaturas de fusão altas e baixa pressão de vapor. Os filamentos são submetidos a uma diferença de potencial para que uma corrente elétrica, da ordem de dezenas de Ampères, passe e os aqueça através do efeito Joule. O processo permite

altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do substrato e a contaminação por gases residuais é mínima, mas não permite a evaporação de ligas com altos pontos de fusão, pois o material do filamento pode gerar contaminações e a espessura e a composição da liga não pode ser controlada.

Os substratos foram limpos para garantir a adesão do material a ser depositado e para que não haja contaminação do filme fino por impurezas. Para assegurar a qualidade dos filmes finos depositados, os substratos foram submetidos às seguintes etapas de limpeza:

- Utilização de luvas para evitar a contaminação dos substratos pelas impurezas das mãos (gorduras e partículas).
- Limpeza física com acetona e flanela.
- Banho de limpeza ultra-sônico em um Ultrasonic Cleaner, modelo USC 700 (frequência nominal 40 kHz e potência 50 W), contendo água destilada como meio para a propagação das ondas sonoras, por 10 min.
- Limpeza química com uma mistura de água destilada e ácido sulfúrico.
- Secagem dos substratos sobre uma chapa quente Quimis, modelo 9-201-2, a 60°C por 10 min.
- Desengorduramento da superfície dos substratos com detergente neutro.
- Imersão e enxágue dos substratos em água deionizada.

No primeiro lote de deposição, foram utilizados na evaporação da liga  $Sb_{50}Te_{50}$ :

- Câmara de deposição.
- Fonte de evaporação do tipo cadinho de molibdênio (Mo).
- Fonte DC estabilizada em tensão (60 V) Unimatic, modelo 130 Ti (alimentação do filamento resistivo), variando a corrente de 3 a 130 A.
- Suporte para substrato.
- Substratos de vidro soda-lime com 76 mm de comprimento, 26 mm de largura e 1,2 a 1,4 mm de espessura, não lapidadas e com uma extremidade fosca.

A liga  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  foi evaporada a partir de 189 mg de pó moído compactado. O vapor formado a partir do ponto de evaporação distribui-se isotropicamente, sendo que os substratos foram colocados de modo a tangenciar esta esfera, para que os filmes finos tenham uma espessura uniforme. Os substratos foram colocados num suporte apropriado a 15 cm da fonte de evaporação e mantidos a temperatura ambiente. O sistema de bombeamento é constituído de uma bomba turbomolecular Balzers, modelo TCO 015, utilizada para a evacuação do sistema de deposição, chegando a um vácuo de  $5 \times 10^{-5}$  mbar em operação. No segundo, terceiro e quarto lote de deposição, foram utilizados na evaporação das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$ :

- Câmara de deposição.
- Medidor de taxa de deposição (X - TAL).
- Obturador (*shutter*).
- Eletrodos para evaporação.
- Fonte de evaporação do tipo cadinho de Mo.
- Medidores de pressão: um para alto vácuo (*penning*) e um para baixo vácuo (pirani).
- Duas fontes (alimentação do filamento resistivo).
- Suporte para substrato.
- Substratos de vidro soda-lime com 76 mm de comprimento, 26 mm de largura e 1,2 a 1,4 mm de espessura, usados para a deposição do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  no segundo lote de deposição.
- Substratos de lamínula com 32 mm de comprimento, 24 mm de largura e 0,1 mm de espessura, usadas para a deposição do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  no terceiro lote de deposição.
- Substratos de filmes de poliéster (mylar) de 4  $\mu\text{m}$  de espessura, usados para a deposição dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  no quarto lote de deposição.
- Argolas de alumínio de 1,5 cm de diâmetro, usadas como suporte para os filmes de poliéster.



Os substratos foram colocados num suporte apropriado a 15 cm da fonte de evaporação e mantidos a temperatura ambiente. O sistema de bombeamento é constituído de uma bomba mecânica selada a óleo e de uma bomba mecânica turbomolecular, utilizadas para a evacuação do sistema de deposição, chegando a um vácuo de  $6,6 \times 10^{-6}$  mbar. O sistema de evaporação descrito é semelhante a um Edwards Auto 306, aonde uma vista interna simplificada do sistema de evaporação é apresentada na figura 2.1.

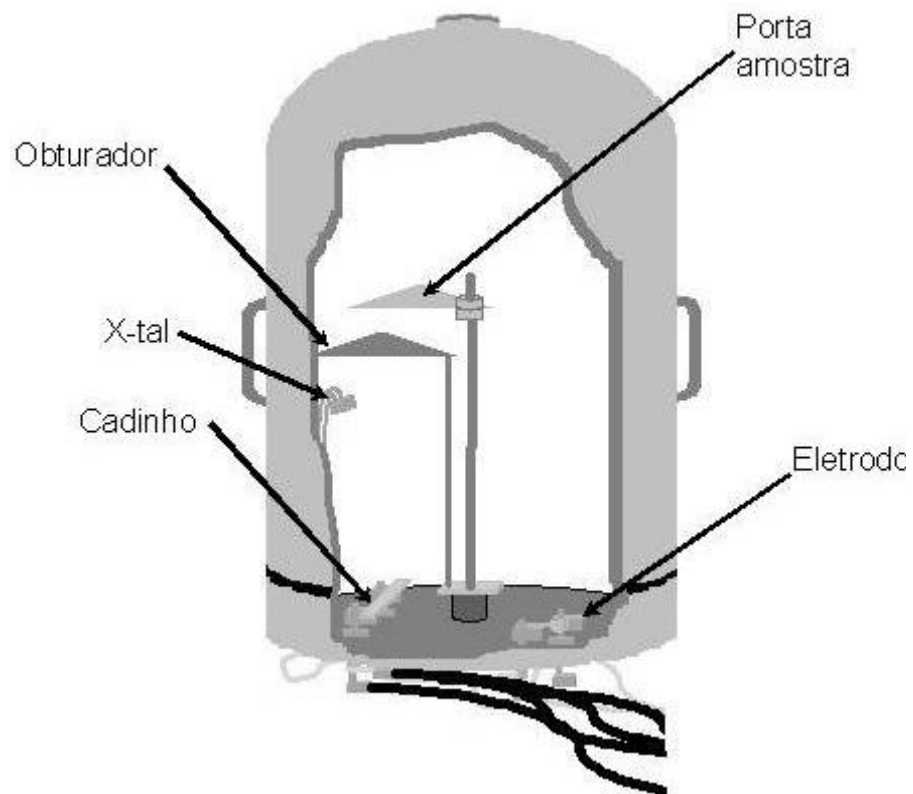


Fig. 2.1 Vista interna simplificada do sistema de evaporação.

A evaporação da liga  $Sb_{50}Te_{50}$  no primeiro lote de deposição, e das ligas  $Sb_{50}Te_{50}$  e  $Te_{24}In_{38}Sb_{38}$  no segundo, terceiro e quarto lote de deposição, foram feitas no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) do Departamento de Física da UFSC e no Laboratório Van de Graaff (Lab. VDG) do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - RIO), respectivamente.

### 2.3 Difração de raios - X

Os raios - X são produzidos por Bremsstrahlung (quando partículas carregadas eletricamente, que possuem suficiente energia cinética, são rapidamente desaceleradas). Os elétrons são normalmente utilizados para este fim. Os raios - X são produzidos em um tubo de raios - X, que contém a fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos, entre os quais é aplicada uma voltagem, desacelerando rapidamente os elétrons na direção do alvo, aonde eles chegam com grande velocidade.

Quando materiais cristalinos são irradiados com raios - X de um comprimento de onda ( $\lambda$ ), com dado ângulo de incidência ( $\theta$ ), eles produzem uma figura de difração caracterizada por picos intensos. Segundo a formulação de W. L. Bragg, a condição para que haja um pico na radiação espalhada está ligado à interferência construtiva entre os raios refletidos de maneira especular por planos reticulares adjacentes dos cristais. Esta condição pode ser expressa pela relação:

$$m\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2.1)$$

onde  $d$  é a distância entre os planos reticulares que produzem reflexão. O parâmetro  $m$  é um número inteiro denominado ordem de reflexão e é igual ao número de comprimento de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes. Esse tópico pode ser visto com maiores detalhes na referência [Kittel, 2005].

Os padrões de DRX das amostras em pó foram medidos usando um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, na geometria  $\theta$ - $2\theta$ , utilizando a radiação característica do cobre, de forma a termos a radiação  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA. A velocidade de varredura foi de  $0,05^\circ/\text{s}$  em  $2\theta$ , utilizando uma variação em  $2\theta$  de 10 a  $100^\circ$ . Características técnicas do difratômetro Rigaku:

- Tamanho compacto.
- Blindagem contra radiação à prova de falhas.
- Feixe incidente com fenda variável.

- Goniômetro alinhado de fábrica.

Os padrões de DRX das amostras na forma de filmes finos foram medidos usando um difratômetro PanAnalytical, modelo X'pert PRO MPD (*Multi-Purpose Diffractometer*), para análise de fases em reflexão e transmissão em incidência rasante ( $\theta = 4^\circ$ ). Utilizou-se a radiação do cobre, filtrada com níquel e monocromatizada com um monocromador de grafite de forma a termos a radiação  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV e 30 mA. Características técnicas do difratômetro X'pert PRO MPD:

- Console do difratômetro X'Pert PRO, para um ou dois goniômetros. Gabinete com gerador de alta tensão com 3 kW de potência operando a frequências ultrassônicas. Ajustes máximos de 60 kV e 60 mA.
- Goniômetro  $\theta$ - $\theta$  de alto desempenho, desacoplado e posicionado pelo sistema DOPS (*Direct Optical Position Sensing*). Características técnicas do goniômetro: Operação  $\theta$ - $2\theta$  ou  $\theta$ - $\theta$ , reprodutibilidade  $\pm 0,0001^\circ$  ( $2\theta$ ), tamanho de passo de  $0,001^\circ/\text{min}$ , velocidade de varredura de  $0,000001^\circ$  a  $1,27^\circ/\text{s}$ , velocidade de posicionamento de  $12^\circ/\text{s}$  e raio difratométrico de 240 mm.
- Tubo de raios - X anodo de cobre.
- Fendas soller larga de 0,04 rad para feixe incidente e difratado, anti-espalhamento para o X'Cellerator e fixa para uso com amostras em capilar e detector X'Cellerator.
- Módulo PreFix de feixe incidente com suporte para fendas fixas de divergência intercambiáveis, divergência de 4, 2, 1,  $1/2$  e  $1/4^\circ$  e máscaras de largura de feixe de 20, 15, 10 e 5 mm.
- Conjuntos de fendas de difração para baixo ângulo e de anti-espalhamento de feixe incidente para X'Cellerator.
- Monocromador híbrido para feixe incidente composto de um espelho de raios - X parabólico, monocromadores de 2 cristais de Ge (2 2 0) e de feixe difratado para radiação do Cu.
- Detectores de estado sólido X'Cellerator com tecnologia RTMS (*Real Time Multiple Strip*) e de Xe com janela de 20 mm x 24 mm.
- Fonte de alta tensão do detector.

- Estágios PrefiX para amostras planas, goniométrico para amostras em capilar com sistema de rotação da amostra e para reflexão e *spinner* controlado por *software* com velocidades de rotação selecionáveis entre 0,0625 e 2 rps.
- Faca de feixe para X'Ceerator para análise de amostras de pequeno volume em suportes de amostras de *background zero*.
- Três suportes de amostras com cavidade de 16 e 27 mm de diâmetro e três suportes para amostras prensadas ou substratos com diâmetros máximos de 37,5 e 40,3 mm.
- Computador Pentium IV: Windows XP e Monitor flat - 19".
- *Software* X'Pert Data Collector, X'Pert Texture, X'Pert High Score Plus (íntegra identificação de fases e cristalografia, análise quantitativa pro Rietveld), com licença de uso para o banco de dados ICDD PDF2.

As medidas de DRX forma feitas em temperatura e pressão ambientes. A técnica de DRX foi utilizada para identificar as fases presentes nas ligas e nos filmes finos. As análises nas ligas e nos filmes finos foram feitas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM) e no Laboratório de Difração de Raios - X (LDRX), respectivamente, do Departamento de Física da UFSC.

## 2.4 Perfilometria

Em consequência do desenvolvimento tecnológico e científico, tornou-se muito importante o estudo dos parâmetros de superfícies de vários substratos, como por exemplo, dispositivos semicondutores, discos magnéticos e ópticos, cerâmicas, vidros, metais, etc. Outro parâmetro de interesse é a rugosidade de discos rígidos e também a espessura de filmes finos. Os instrumentos que realizam estas medidas são o microscópio óptico, o microscópio de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) e o perfilômetro de ponteira, este último usado nesta tese.

As medidas de espessura são feitas eletro-mecanicamente, movendo-se o filme fino sob uma haste com ponta de diamante ou silício nitrogenado (SiN), com diâmetro da ordem de 10  $\mu\text{m}$ . Uma plataforma de precisão move o filme fino de acordo com a velocidade e o comprimento de varredura escolhidos. A ponteira é

acoplada mecanicamente a um transformador linear diferencial variável (*Linear Variable Differential Transformer* - LVDT), que converte um deslocamento mecânico em um pulso elétrico. A ponteira se move na horizontal sobre a superfície do filme fino, ocorrendo um deslocamento da ponteira na vertical, em resposta as características da superfície. Esse deslocamento na vertical é monitorado pelo LVDT e o sinal elétrico na sua saída é amplificado, digitalizado e processado e a topografia é mostrada na tela de um computador. Existem dois métodos de medidas de espessura para o sistema de ponteira:

1º) Ponteira fixa e o substrato móvel: é utilizado para pequenas a grandes varreduras, sendo muito útil para se determinar a rugosidade e o encurvamento do substrato.

2º) Substrato fixo e a ponteira móvel: é utilizado para pequenas varreduras, tal como, medir a altura de degraus e dimensões críticas. Este é o sistema mais comum.

Os filmes finos produzidos no primeiro lote de deposição recobriam completamente o substrato, deste modo só foi possível realizar as medidas de espessura em risco produzidos no meio do filme fino. Os filmes finos produzidos no segundo, no terceiro e no quarto lote de deposição possuíam uma borda não recoberta no substrato, deste modo foi possível realizar as medidas de espessura nestas bordas.

As medidas de espessura dos filmes finos produzidos no primeiro e segundo lote de deposição foram feitas usando um perfilômetro Ambios Technology (USA), modelo XP - 1 *Stylus Profilometer*. Características técnicas do perfilômetro Ambios Technology:

- Alcance Z: 1,2 mm.
- Comprimento de varredura: 200 mm.
- Repetibilidade da altura do passo: 5 Å.
- Menor altura equivalente de ruído: < 0,5 Å.
- Força da ponteira: 0,03 a 10 mg.
- Menor passo de resolução: 10 Å.
- Alcance Z mais selecionável para uma melhor flexibilidade nas aplicações.

- Medidas de estresse em filmes finos.
- Varredura pontuada.
- Detecção de passo - dois métodos.

As medidas de espessura dos filmes finos produzidos no terceiro e quarto lote de deposição foram feitas usando um perfilômetro Veeco - Sloan Technology, modelo Dektak<sup>3</sup> (*Surface Profile Measuring*). Características técnicas do perfilômetro Veeco:

- Comprimento de varredura: 400 mm.
- Velocidade de varredura: 2 a 200 mm/s.
- Método de varredura: Movimento da ponteira, estágio estacionário bi-direcional.
- Taxa de amostragem: 50, 100 e 200/s nominal.
- Resolução:  $\pm 6,5$  mm (+260 min)/1 Å (0,004 min) e 300 mm (12 mil)/25 Å (1min).
- Força da ponteira: 1 a 100 mg.
- Software de medidas e display no monitor.
- Variação da ampliação da imagem: padrão 70 - 210X e opcional 160 - 480X

As medidas de espessura dos filmes finos produzidos no primeiro e segundo lote de deposição foram feitas no Laboratório de Nanoscopia (LabNano) do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa (DPF - UFV). As medidas de espessura dos filmes finos produzidos no terceiro e quarto lote de deposição foram feitas no Laboratório Van de Graaff (Lab. VDG) do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC - RIO).

## 2.5 Luz ultravioleta de vácuo

A luz ultravioleta de vácuo (*vacuum ultraviolet* - VUV) cobre a faixa espectral de 100 a 200 nm aproximadamente. Fótons com esses comprimentos de onda são fortemente absorvidos pela atmosfera ou por qualquer outro meio material.

Ao se operar em baixos comprimentos de onda, deve-se remover o O<sub>2</sub> atmosférico que absorve radiação em comprimentos de onda menor que 200 nm.

O LNLS produz luz síncrotron de alta intensidade e polarizada, cujo comprimento de onda pode ser variado continuamente em uma ampla faixa espectral. Para produção de luz síncrotron, elétrons são gerados por um canhão de elétrons, pré-acelerados por um acelerador linear (*linear accelerator* - LINAC) de elétrons de 18 m de comprimento, acelerados ainda mais por um mini-síncrotron (*booster*) e em seguida injetados no anel de armazenamento de 93 m de perímetro e 30 m de diâmetro, onde são acelerados até a energia da ordem de unidades de GeV. Os elétrons produzem luz síncrotron ao terem a trajetória defletida por dipolos magnéticos (*bending magnets*) e ao atravessar campos magnéticos de dispositivos inseridos no anel (dispositivos de inserção). Os dispositivos de inserção mais comuns são onduladores (*undulators*) e *wigglers*. O anel de armazenamento é na verdade poligonal. Ao se moverem ao longo das arestas retilíneas do polígono, os elétrons não emitem radiação, a menos que passem por dispositivos de inserção nos trechos retilíneos do anel. Para defletir a trajetória dos elétrons de uma aresta para a seguinte, nos vértices do polígono são colocados magnetos de deflexão.

O anel síncrotron é constituído por um feixe de partículas carregadas viajando com velocidades relativísticas por uma câmara circular mantida sob ultra alto vácuo. A órbita é obtida através da utilização de imãs dipolares que defletem o feixe de maneira adequada. Ao serem desviadas para uma trajetória circular as partículas emitem radiação na direção tangente a essa trajetória. A radiação emitida sai do anel através da câmara de dipolo, sendo aproveitada nas estações experimentais chamadas de linhas de luz. Esse tipo de radiação possui características bem particulares:

- Espectro contínuo: Ao se analisar as componentes espectrais da radiação emitida observam-se uma distribuição contínua de comprimentos de onda dentro de uma faixa que vai do NIR aos raios - X.
- Colimação natural: A luz síncrotron é emitida preferencialmente na direção instantânea do movimento da partícula dentro de um cone cuja abertura angular está relacionado à energia da partícula e a sua massa.

A produção de luz síncrotron dá-se em função dos elétrons serem submetidos à ação de um campo magnético perpendicular a sua velocidade, sofrendo assim uma aceleração perpendicular ao plano definido pelas direções do campo magnético e da velocidade. Nas velocidades relativísticas as quais os elétrons são submetidos no anel de armazenamento, a radiação é emitida em um ângulo sólido muito estreito tangencial a trajetória e não depende da direção da aceleração. A aceleração provocada pelos magnetos de deflexão sobre os elétrons provoca uma emissão de radiação tangencial, e essa radiação é canalizada através de um tubo provido de diversos elementos ópticos para direcionamento e monocromatização do feixe de luz obtido. É nas extremidades destes tubos, denominados de linhas de luz, que são instalados os equipamentos experimentais que fazem uso da luz síncrotron.

No LNLS a luz é produzida por três estágios: um LINAC de 120 MeV, um *booster* que acelera os elétrons até a energia de injeção de 500 MeV e um anel de armazenamento que opera com energia nominal de 1,37 GeV. Um diagrama simplificado da fonte de luz síncrotron é apresentado na figura 2.2.

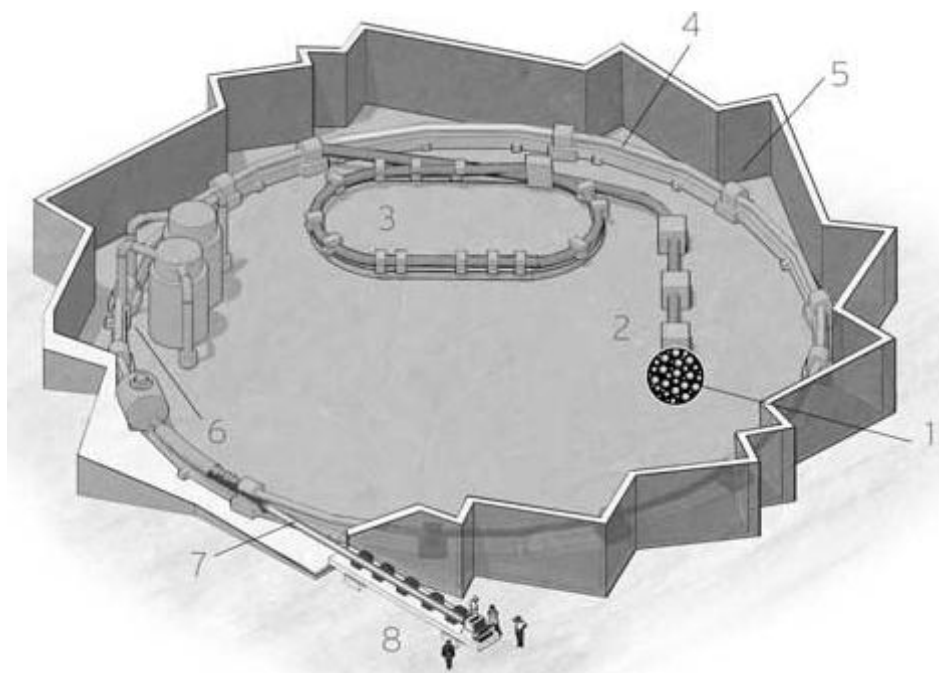


Fig. 2.2 Diagrama simplificado da fonte de luz síncrotron.

Produzidos em canhões (1) com um sistema de alta voltagem, os elétrons são lançados num acelerador linear (2), acelerados na velocidade próxima à da luz no



anel injetor (3) e inseridos no anel de armazenamento (4). Nesse anel, os elétrons perdem energia ao formarem a radiação síncrotron depois de serem desviados pelo campo eletromagnético dos dipolos (5). Para repor a energia, os elétrons recebem uma alta frequência eletromagnética nas cavidades de radiofrequência (6). A luz síncrotron é captada nas linhas de luz (7) e utilizada nas estações de trabalho (8).

Os elétrons são produzidos com um canhão de 80 keV em um túnel no nível inferior do anel de armazenamento, onde também fica o LINAC que acelera os elétrons até 120 MeV, por meio de quatro estruturas aceleradoras. O feixe de elétrons a 120 MeV é levado para o *booster*, localizado no mesmo nível do anel de armazenamento e acelerado a 500 MeV, antes de ser injetado no anel de armazenamento. Este procedimento é repetido a cada 6 s e são necessários de 4 a 5 min para encher o anel de armazenamento com 250 mA. Tendo sido armazenado no anel, o feixe é acelerado para 1,37 GeV em 40 s. A corrente inicial armazenada no anel está no intervalo de 100 a 250 mA com um tempo de vida de pelo menos 10 h. O feixe fica disponível em 200 mA por cerca de 15 h e por até 25 h em 100 mA. O anel de armazenamento é provido de doze eletroímãs dipolares (magnetos de deflexão) que produzem um campo máximo de 1,67 T, sendo que cada dipolo tem duas saídas de radiação (a 4 e 15°) e fótons de 2 keV de energia crítica.

Denomina-se linha de luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons, aonde chega os feixes de fótons (luz síncrotron) gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, aonde os feixes são selecionados para ter utilidade nas estações experimentais. Em cada linha de luz há um componente monocromador que definem as características da luz que será utilizada em determinado tipo de experimento. A estação experimental inclui um sistema porta-amostra no qual é inserida a amostra do material a ser analisado, detectores de fótons espalhados ou transmitidos que registram os acontecimentos físicos que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo e grade de ouro de 88% de transparência para monitoramento do feixe incidente.

A linha de luz TGM possui um monocromador com três grades toroidais, que permitem selecionar as energias do feixe de luz, e três espelhos focalizadores toroidais. De forma independente e simultânea, a intensidade do feixe de luz é monitorada durante a aquisição dos espectros através de fotodiodos e grade de ouro.

A estimativa do fluxo de fótons é feita medindo-se a corrente de curto-circuito no fotodiodo com um multímetro, marca Keithley, modelo 2002, que por sua vez converte o sinal analógico em digital e o envia a placa de aquisição de dados do computador através de um canal independente. A eficiência quântica do fotodiodo em função do comprimento de onda é conhecida e a corrente medida é proporcional ao fluxo de fótons. Embora a intensidade de fótons seja alta, a resolução em energia da linha é apenas moderada. O armazenamento de dados é feito através de um programa desenvolvido especialmente para o LNLS, que também controla o motor de passo do monocromador, de modo que se pode selecionar a energia inicial e final, o tamanho do passo de energia e o tempo de acumulação de dados em cada passo. A câmara de alto vácuo que aloja o experimento é conectada a linha de luz através de um tubo metálico flexível e mantida a uma pressão residual típica de  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Características técnicas da linha de luz TGM:

- Opera na faixa do UV (12 - 300 eV).
- Monocromador: Três grades toroidais.
- Faixa de energia: 300 a 100 eV (40 a 120 Å), 100 a 35 eV (120 a 360 Å), 35 a 12 eV (360 a 1000 Å).
- Resolução espectral: Melhor que 0,1 Å (40 a 120 Å), melhor que 0,3 Å (120 a 360 Å), melhor que 1,1 Å (360 a 1000 Å).
- Dispersão: Melhor que 30,2 Å/grau.
- Elementos focalizantes: Três espelhos toroidais e uma grade toroidal (uma das três disponíveis).
- Fluxo na amostra: da ordem de  $4 \cdot 10^{13}$  fótons/s.
- Tamanho do feixe na amostra: (3 x 0,5) mm<sup>2</sup>.
- Detectores: fotodiodo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1 cm<sup>2</sup>, modelo AXUV100 e grade de ouro.
- Filtro de harmônicos (descrito a seguir).

Como a linha de luz TGM é baseada em grades monocromadoras, compartilha do problema de contaminação por harmônicos de ordem maior, que podem atingir a ordem de 20 %. Em alguns experimentos, o sinal gerado pelos harmônicos pode ser comparável ao sinal original da radiação fundamental, impondo

sérios problemas. Para fótons de energia abaixo de 25 eV, suas radiações parasitas podem ser eficientemente suprimidas. Este problema pode ser superado fazendo o feixe de luz passar através de uma região contendo neônio (Ne) a pressão da ordem de 1 mbar, aonde os fótons com energias maiores do que o limiar de ionização do Ne (primeiro limite de ionização é de cerca de 21,6 eV), são absorvidos num nível melhor do que 99,9 %. Sem o filtro de harmônicos, radiação de 19 eV foi observada contendo até o décimo harmônico. Além da eficiente depleção de harmônicos de ordem maior, o filtro de harmônicos tem vantagens adicionais. Ele fornece uma precisa calibração da energia dos fótons e é um meio para determinar o seu poder de resolução. O uso do filtro de harmônicos é muito importante para fotoquímica e dinâmica molecular, onde até uma porção muito pequena de fótons de alta energia ( $10^{-5}$ ) pode mascarar os fragmentos gerados por fótons de primeira ordem.

Como não existe nenhum material sólido que seja transparente na região do VUV, uma região de alta pressão não pode ser separada do monocromador ou do anel de armazenamento por uma janela física. Uma interessante forma de superar este problema é o uso de um eficiente sistema de bombeamento diferencial como descrito nas referências [Suits *et al.*, 1995 e Mercier *et al.*, 2000], capaz de produzir um gradiente de pressão de cerca de 10 ordens de magnitude para manter as condições de ultra alto vácuo no anel de armazenamento. Demonstrou-se que um eficiente sistema de bombeamento diferencial pode ser construído para prover um filtro de harmônicos de fase gasosa. Isto pode ser atingido por bombas de vácuo de alto desempenho em combinação com capilares condutores de pequeno diâmetro, aonde uma descrição detalhada de um completo filtro de harmônicos baseado em um sistema de bombeamento diferencial muito eficiente e acessível pode ser avaliada em [Cavasso *et al.*, 2007], que atualmente opera na linha de luz TGM.

Os filmes finos produzidos foram irradiados com feixes monocromático e policromático de radiação VUV, provocando efeitos fotoinduzidos nas regiões de energia entre 30 e 45 eV (sem filtro de harmônicos) e 12 e 21,6 eV (com filtro de harmônicos), com incidências próxima a normal para medidas de transmitância e de 45° para medidas de refletância, para um intervalo que variou de 0,5 a 2 h. O fluxo de fótons incidente e emergente através do filme fino foi monitorado por grade de ouro (sensível à radiação UV) e fotodiodo de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sensível à luz VIS e a radiação

UV), posicionado no eixo do feixe de fótons, aproximadamente a 15 cm da região de interação, para normalização do sinal registrado pelo detector. A figura 2.3 mostra o esboço da câmara de alto vácuo que aloja o experimento. A câmara foi mantida a uma pressão menor que  $10^{-7}$  mbar para as irradiações dos filmes finos. A técnica de incidência de luz VUV foi empregada com o objetivo de provocar alterações fotoinduzidas nas propriedades estruturais, composicionais, ópticas e elétricas dos filmes finos.

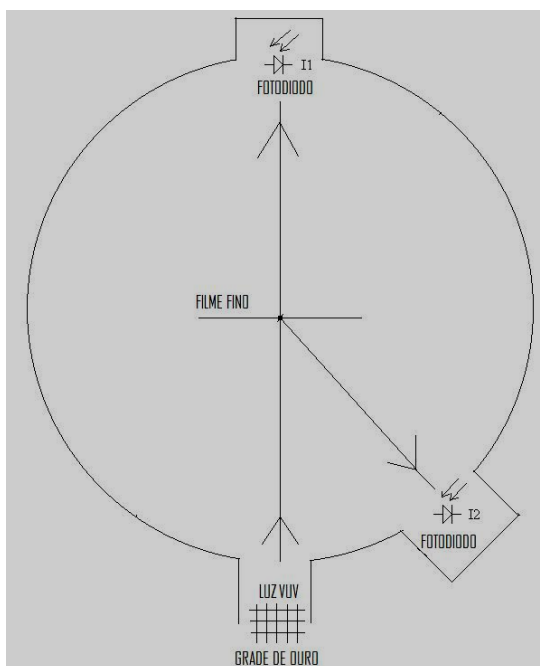


Fig. 2.3 Esboço câmara de alto vácuo que aloja o experimento.

Os filmes finos foram irradiados com luz VUV, proveniente da linha de luz TGM, instalada na fonte de luz síncrotron do LNLS, Campinas, SP. A concessão do tempo de uso da linha de luz TGM se deu através de submissão de propostas de pesquisas (D05A - TGM - 5898, D05A - TGM - 6635 e D05A - TGM - 7160) ao comitê científico daquela instituição.

## 2.6 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR

A excitação óptica de elétrons cruzando o *gap* óptico é intensamente permitida, produzindo um acréscimo abrupto na absorvitividade, com um

comprimento de onda correspondendo à energia do *gap* óptico. Esta característica no espectro óptico é conhecida como borda de absorção. Para aquelas estruturas com *gap* óptico entre 0,5 e 3 eV, a borda de absorção pode ser facilmente medida por espectroscopia convencional.

Defeitos e impurezas introduzem estados justamente abaixo da banda de condução ou justamente acima da banda de valência. A absorção por defeitos e impurezas cria estados localizados no *gap* óptico, que são possíveis estados de energia onde o elétron pode transitar, causando distorções na borda de absorção e implicando em uma estimativa menos precisa do *gap* óptico. A aproximação mais freqüentemente utilizada para a obtenção da mais baixa energia de transição eletrônica interbandas é a de Tauc [Tauc *et al.*, 1966]:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \propto (h\nu - E_g), \quad (2.2)$$

onde  $\alpha$  é coeficiente de absorção,  $h\nu$  é a energia do fóton,  $E_g$  é o *gap* óptico (*gap* de Tauc) e  $n$  é um número que representa o tipo de transição eletrônica ocorrida. Se  $n = 2$  implica que ocorre uma transição direta permitida, se  $n = 2/3$  a transição é direta proibida e se  $n = 1/2$  ou  $1/3$  implica em transições indireta permitida e proibida, respectivamente. A variação de energia ( $\Delta E$ ) que ocorre durante o processo de transição eletrônica corresponde exatamente à energia associada ao respectivo comprimento de onda da radiação envolvida na transição eletrônica. Se  $h\nu > \Delta E$  a transição eletrônica é permitida e se  $h\nu < \Delta E$  a transição eletrônica é proibida. A relação entre a absorção  $A$ , o coeficiente de absorção  $\alpha$  e a espessura  $d$  do filme fino é dada por [Georgeva *et al.*, 2003]:

$$\alpha = A/d. \quad (2.3)$$

O método usado para se obter o valor de  $E_g$ , com medidas de absorbância, consiste em determinar visualmente a região na curva de absorbância em que ocorre um aumento brusco na absorbância. Esta região é isolada e reescrita em um gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs.  $h\nu$ , onde é ajustada na região linear a equação 2.2 (escolhido o valor de

n). O ajuste linear é extrapolado até o eixo das abscissas (para absorvância nula), aonde o ponto de intersecção é o valor de  $E_g$  [Boldish *et al.*, 1998].

A espectrofotometria é uma técnica que consiste em obter dados de absorção óptica de amostras por meio do feixe de luz que incide com comprimento de onda variando do NIR até o UV. O espectrofotômetro é composto por fontes de radiação eletromagnética na faixa do NIR até o UV, conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, compartimento de amostra e detectores que medem a intensidade de radiação refletida ou transmitida.

Para as medidas de absorção óptica, foi utilizado um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 19, que opera na região espectral do UV ( $200 \text{ nm} < \lambda < 380 - 400 \text{ nm}$ ), do VIS ( $380 - 400 \text{ nm} < \lambda < 700 - 800 \text{ nm}$ ) e do NIR ( $800 \text{ nm} < \lambda < 3300 \text{ nm}$ ), com resolução de 2 nm, realizando medidas de absorção por refletância e com o substrato puro para a subtração da influência do mesmo. Características técnicas do espectrofotômetro:

- Duplo-feixe, duplo-monocromador e taxa de gravação espectrométrica operando nas regiões espectrais do UV, VIS e NIR.
- Controle instrumental via computador externo (DECstation 316 SX) usando programa operacional avançado (UVCSS).
- Versão UV: sistema totalmente refletor, dois monocromadores em série em configuração *Littrow*, grades holográficas com 1440 linhas/mm para as regiões espectrais do UV/VIS, filtros ópticos programados com mudança automática durante a varredura do monocromador e separação do feixe de 100 mm no compartimento de amostra.
- Versão NIR: sistema totalmente refletor, dois monocromadores em série em configuração *Littrow*, grade holográfica com 1440 linhas/mm para as regiões espectrais do UV/VIS, grade pautada com 360 linhas/mm para a região espectral do NIR, filtros ópticos programados com mudança automática durante a varredura do monocromador e separação do feixe de 100 mm no compartimento de amostra.
- Lâmpada de deutério para a região espectral do UV.
- Lâmpada de tungstênio - halogênio para as regiões espectrais do VIS/NIR.
- Mudança automática de lâmpada durante a varredura do monocromador.

- Tubo fotomultiplicador de janela lateral (*Photo Multiplier Tube* - PMT) para as regiões espectrais do UV/VIS.
- Detectore PbS (sulfeto de chumbo) para a região espectral do NIR (somente na versão NIR).
- Mudança automática do detector durante a varredura do monocromador.
- Facilidades são providas para purgar o instrumento com gás inerte.
- Taxa de temperatura ambiente: 15 - 35°C.
- Taxa de umidade ambiente: 10 - 75% umidade relativa, não condensada.

O espectrofotômetro Lambda 19 se caracteriza como um sistema óptico todo refletor e duplo monocromador. Os componentes ópticos são revestidos com sílica para apresentar durabilidade. Grades holográficas são usadas em cada monocromador para a região espectral do UV/VIS. O sistema óptico é apresentado esquematicamente na figura 2.4 (versão NIR).

Duas fontes de radiação, uma lâmpada de deutério (*deuterium lamp* - DL) e uma lâmpada de halogênio (*halogen lamp* - HL), cobrem a região espectral de trabalho do espectrofotômetro. Para operação nas regiões espectrais do NIR/VIS, o espelho M1 reflete a radiação emitida pela lâmpada de halogênio em direção ao espelho M2. Ao mesmo tempo ele bloqueia a radiação emitida pela lâmpada de deutério. Para operação na região espectral do UV, o espelho M1 é levantado para permitir que a radiação emitida pela lâmpada de deutério chegue até o espelho M2. A mudança da fonte é automática durante a varredura do monocromador.

A radiação da respectiva lâmpada é refletida do espelho M2 ao espelho M3 e depois através do conjunto de filtro óptico (*filter wheel* - FW) até atingir o espelho M4. O conjunto de filtros FW está sincronizado com o motor do monocromador. Dependendo do comprimento de onda que está sendo produzido, o filtro óptico apropriado é posicionado no caminho do feixe, permitindo assim uma pré-seleção antes do feixe de radiação entrar no monocromador I. A mudança do filtro é automática durante a varredura do monocromador.

Do espelho M4 a radiação é refletida para a entrada do monocromador I através de uma fenda. Todas as fendas estão montadas em um conjunto de fendas (*slit assembly* - SA). A radiação é colimada através do espelho M5 e refletida para o

conjunto de grades holográficas do monocromador I. Dependendo do comprimento de onda em que se está trabalhando, será usada uma das duas grades de difração.

A radiação é dispersada pela atuação da grade e produz o espectro. A rotação da mesma permite que seja selecionado um pequeno segmento e este será refletido para o espelho M5 e novamente para o conjunto de fendas que restringirá a largura espectral da saída tornando-a "quase monocromática" para depois atingir o espelho M6. O procedimento é análogo ao monocromador I, sendo a radiação refletida e espalhada até atingir o espelho M6 e depois novamente ao conjunto de fendas. Neste ponto, a radiação disponível já é "muito monocromática". A mudança de grade é automática durante a varredura do monocromador.

A radiação já tratada segue agora para o espelho M7 e depois para o espelho M8 até atingir o obturador (*chopper* - C). Com o giro do obturador o segmento do espelho, o segmento da janela, e o segmento preto se alternam em frente ao feixe de radiação, refletindo-a para o espelho M9 e passando pelo feixe da amostra (*sample beam* - S) ou deixando-a passar para o espelho M10 e passando pelo feixe de referência (*reference beam* - R), ou simplesmente absorvendo-a, deixando assim o detector criar o sinal de "escuro".

O feixe de radiação irá alternadamente atingir a amostra e a referência, até através de mais espelhos atingirem o detector apropriado. Um detector PMT trabalha nas regiões espectrais do UV/VIS e um detector PbS é usado na região espectral do NIR (somente a versão NIR). A troca de detectores é automática durante a varredura do monocromador e ocorre em 860 nm. O resultado do ciclo do obturador mecânico no detector é dado por:

$$T_{\lambda} = (I_S - I_b)/(I_R - I_b) \quad (2.4)$$

e

$$A_{\lambda} = (1 - T_{\lambda}), \quad (2.5)$$

onde  $I_S$  é a intensidade de corrente medida pelo detector referente à radiação transmitida pela amostra,  $I_R$  é a intensidade de corrente medida pelo detector



referente à radiação transmitida pela referência,  $I_b$  é a intensidade de corrente medida pelo detector referente ao ruído de fundo,  $T_\lambda$  é o valor da transmitância da amostra em certo comprimento de onda e  $A_\lambda$  é o valor da absorbância da amostra em certo comprimento de onda. No compartimento de amostra o feixe de radiação possui a dimensão de 10 mm de altura, a largura vai depender da espessura da fenda empregada (pode-se variar de 0,5 a 5 nm), para uma fenda de 5 nm a largura do feixe é de 4,5 mm.

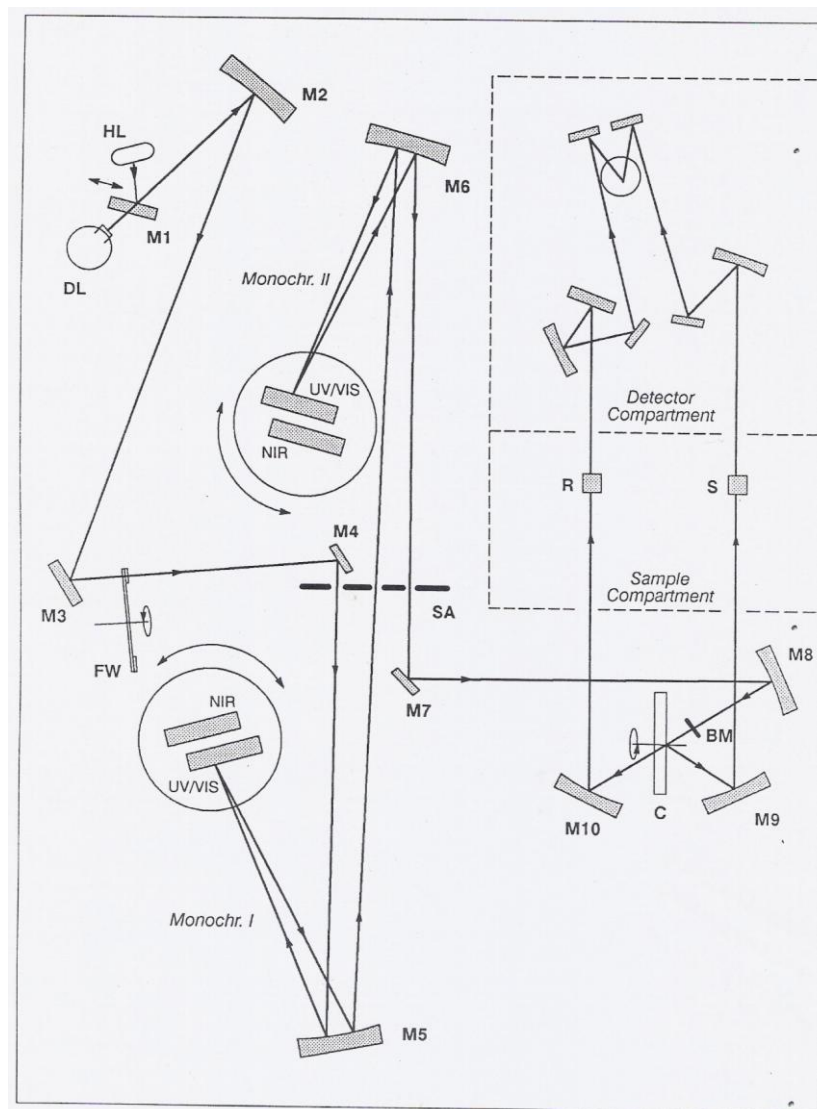


Fig. 2.4 Esquema do sistema óptico do espectrofotômetro Lambda 19.

A técnica de espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR foi usada para medir os valores do *gap* óptico dos filmes finos  $Sb_{50}Te_{50}$  e  $Te_{47}In_{14}Sb_{39}$  como depositados e

irradiados. As medidas foram feitas no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia (LABINC) do Departamento de Química da UFSC.

## **2.7 Espectroscopia de energia dispersiva**

A microscopia eletrônica de varredura tem sido amplamente empregada na caracterização de materiais. Sua grande vantagem consiste na observação direta de bordas ou contornos de grãos e em seções polidas, e na caracterização de porosidade inter e intragranular. Bordas de grãos são locais onde se concentram um grande número de defeitos cristalinos. Nessas regiões estão presentes grandes números de poros e estruturas resultantes da atuação de diversos processos no agregado policristalino, incluindo diagênese (deformação e metamorfismo) e processos resultantes da exposição do material aos agentes atmosféricos (intemperismo). Outro aspecto importante na caracterização de materiais é a determinação de sua composição química. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com EDS é de fundamental importância na determinação da composição química de materiais. Com o MEV - EDS é possível determinar a composição química pontual das fases que compõem o material, constituindo o EDS ferramenta indispensável na caracterização e distribuição espacial de elementos químicos. Com MEV - EDS, a identificação pontual (1  $\mu\text{m}$ ) dessas fases passa a ser algo rápido e preciso. Pode-se determinar a distribuição espacial de elementos químicos (todos os elementos químicos com massa atômica superior ao do boro e que estejam presentes em concentração superior a 1%) em toda a amostra analisada com geração de mapas composicionais de raios - X. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação composicional, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por elemento, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

O EDS é um acessório essencial na caracterização microscópica de materiais e a medida de EDS é utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa de uma amostra em determinada região. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios - X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ( $< 5 \mu\text{m}$ ), permitindo uma análise quase que pontual. Neste caso são detectados os raios - X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material, permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação.

Foi feita a análise composicional de regiões como depositada e irradiada nos filmes finos depositados sobre vidro, por fluorescência e espalhamento de raios - X, utilizando um detector EDS Thermo Scientific, modelo NanoTrace™ X-ray detector, acoplada a um MEV de baixo vácuo, modelo LV - SEM JSM 5900LV, operando entre 1 a 30 kV. Características técnicas do MEV JSM 5900LV:

- Filamento termo-iônico de Tungstênio.
- Voltagem de aceleração de 1 a 30 kV.
- Resolução de 3 nm em 30 kV para elétrons secundários.
- Detectores de elétrons secundários e retroespalhados (*backscattering electron* - BSE modos: TOPO, COMPO E SHADOW).
- Aquisição de imagem digital com 1280x960 pixels de resolução.
- Câmara de introdução de amostras com tamanho máximo de 6 polegadas.
- Porta-amostra com cinco eixos: três eixos de movimentação (x, y e z), eixo de inclinação e de rotação.
- Porta-amostra totalmente motorizado.

- Modo de operação em baixo vácuo (para amostras isolantes) com detector de elétrons retroespalhados (BSE-LV).
- Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios - X (EDS, Thermo).
- Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD, HKL Channel5).

Foram feitas as análises composicionais de regiões como depositadas e irradiadas nos filmes finos depositados sobre mylar, por fluorescência e espalhamento de raios - X, utilizando um detector EDS Thermo Scientific, modelo NanoTrace™ X-ray detector, acoplado a um MEV de ultra alto vácuo, modelo JEOL JSM - 6701F *Scanning Electron Microscope*, operando entre 0,5 a 30 kV. Características técnicas do MEV JSM - 6701F:

- Catodo frio: Emissão de campo (FESEM).
- Ultra alto vácuo.
- Alta resolução: 1 nm (30 kV) - 2,2 n (1,2 kV).
- Tensão de aceleração: 0,5 a 30 kV.
- Magnificação: 25x a 650000x.
- Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios - X (EDS, Thermo).

O equipamento acoplado ao JSM 5900LV e ao JSM - 6701F possui as seguintes características técnicas:

- Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios - X (EDS, Thermo).
- Detector de Si(Li) de 10 mm<sup>2</sup>.
- Resolução em energia de 126 eV.
- Janela Ultrafina de Novar.
- Software com: Aquisição de Imagem, comunicação e automação com o microscópio permitindo o controle de estágio e feixe, automação de análise e processamento de tipo químico e tamanho de aglomerados.

Esta técnica permite a identificação dos diferentes elementos químicos constituintes do material e obter as seguintes informações:

- Espectros pontuais (a resolução depende do material e da energia utilizada, com valor típico de 1 mm) com análise em dispersão em energia, identificando os possíveis elementos presentes na amostra.
- Perfis de varredura em linha com a variação das contagens dos elementos em função da distancia varrida (resolução típica de 1 mm).
- Mapas da distribuição dos elementos (resolução típica de 1 mm) na região analisada.
- Através de um software de automação: Imagens com análise de tamanho dos aglomerados, tipo químico dos aglomerados, distribuição em área, etc.

A técnica de EDS foi empregada para analisar as alterações composicionais provocadas pela incidência de luz VUV nos filmes finos. As análises composicionais dos filmes finos depositados sobre vidro, como depositados e irradiados, utilizando o JSM 5900LV e dos filmes finos depositados sobre mylar, como depositados e irradiados, utilizando o JSM - 6701F, foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS e no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, respectivamente.

## **2.8 Sonda quatro pontas**

O método da sonda quatro pontas é o mais amplamente utilizado para a determinação da resistividade elétrica dc de condutores metálicos e semicondutores, nas suas mais diversas formas (cilíndricas, circulares, quadradas, etc.) ou arranjos substrato/amostra (filme fino depositado sobre substrato condutor ou isolante). É útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados, sendo recomendado pela norma padrão ASTM (*American Society for Testing and Materials*) (F4399) para medida da resistividade elétrica em materiais semicondutores. As sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos

pontuais, montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha e a uma distância equivalente umas das outras.

A figura 2.5 ilustra o arranjo experimental e o esquema de como devem ser conectados os equipamentos de medida. Para a montagem experimental são necessários três equipamentos. Nas pontas externas é conectada uma fonte de tensão dc ligada em série com um multímetro que mede a corrente entre estas pontas. Nas pontas internas é conectado um voltímetro que mede a tensão entre as mesmas, que não será a mesma aplicada pela fonte. Essa tensão medida nas pontas internas é originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre as pontas externas, e é esta tensão medida que deve ser considerada no desenvolvimento matemático. O valor do potencial aplicado pela fonte não é usado no cálculo da resistividade elétrica. Os valores de tensão e corrente a serem usados devem ser os valores medidos. O valor do potencial que se deve aplicar entre as pontas externas vai depender das características da amostra. Quanto maior a resistividade elétrica, maior deverá ser o valor do potencial, e a tensão aplicada pela fonte dc deve ser a menor possível para que os gradientes de potencial estabilizem-se mais rapidamente. A leitura da tensão entre as pontas internas só deve ser efetuada quando a estabilização já tiver sido alcançada.

Para a utilização do método, fazem-se necessário a utilização de fatores de correção que estão relacionados ao formato e ao arranjo da amostra. Os fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas utilizadas para o cálculo do campo elétrico estabelecido na amostra, como os métodos das imagens e das fontes de Corbino, teoria de variáveis complexas, funções de Green e mapeamento conformacional [Schroder, 1990]. O formato e a disposição das pontas são fatores essenciais para a determinação dos fatores de correção e todo o desenvolvimento matemático e teórico considera que a área de contato entre as pontas da sonda e a amostra seja infinitesimal.

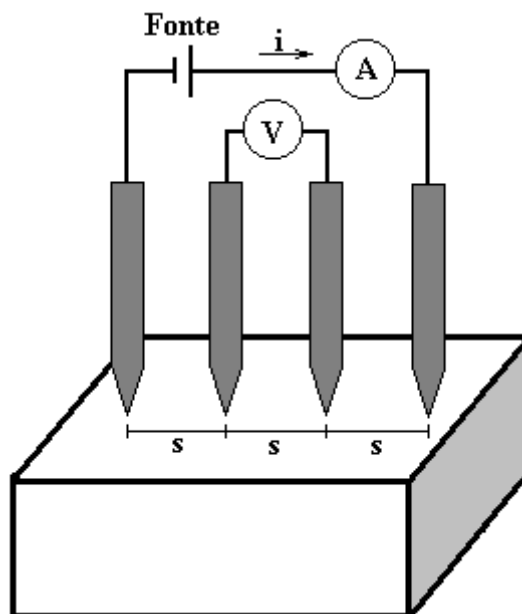


Fig. 2.5 Arranjo para medição de resistividade elétrica pelo método da sonda de quatro pontas. A distância entre as pontas ( $s$ ) deve ser conhecida.

O fator de correção depende da geometria da amostra e deve ser utilizado para corrigir efeitos de espessura, de fronteira e de localização das pontas na amostra. Usualmente, o fator de correção é um produto de vários fatores de correção independentes. Como a espessura da amostra é geralmente menor que a distância entre as pontas, os fatores de correção podem ser independentemente calculados. Podemos encontrar na literatura vários trabalhos onde são reportados os cálculos para os fatores de correção utilizando diferentes técnicas matemáticas [Schroder, 1990].

É importante observar que para todo o desenvolvimento teórico usado na elaboração das expressões matemáticas para o cálculo da resistividade elétrica, considera-se que a leitura da corrente é feita nas pontas externas e da tensão nas pontas internas e que as pontas da sonda são colineares e equidistantes. Para as medidas feitas em amostras de formato circular, retangular ou de formato arbitrário, as pontas da sonda devem estar localizadas o mais próximo do centro da amostra (com um erro máximo de 10%) e devem estar paralelas ao comprimento "a", como na figura 2.6.

Para um filme fino retangular de comprimento finito, largura finita e espessura, depositado sobre substrato não-condutor, a resistividade elétrica ( $\rho$ ) é dada por (para  $w < 4/10 s$ ):

$$\rho = \frac{V}{i} w F_3, \quad (2.6)$$

onde  $V$  é a tensão entre as pontas internas,  $i$  é a corrente elétrica entre as pontas externas,  $w$  é a espessura do filme fino e  $F_3$  é o fator de correção. O fator de correção pode ser calculado por:

$$F_3 = \frac{\pi}{\left\{ \left( \pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left( 1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}} \right) - \ln \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right) + \left[ e^{-2\pi \left( \frac{a-2}{s} \right) \frac{s}{d}} \left( \frac{\left( 1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left( 1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{\left( 1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}} \right)} \right) \right] \right\}}, \quad (2.7)$$

onde  $s$  é a distância entre as pontas,  $d$  a largura e  $a$  o comprimento do filme fino, ou obtido na Tabela 2.1 [Giroto e Santos, 2002].

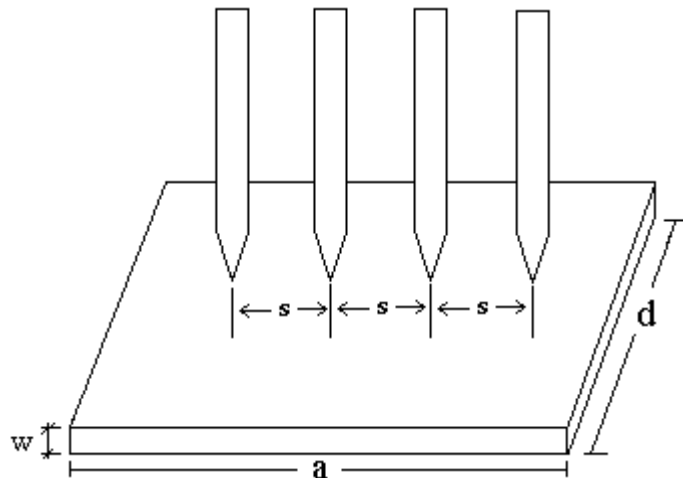


Fig. 2.6 Filme fino retangular de comprimento finito  $a$ , largura finita  $d$  e espessura  $w$ , depositado sobre substrato não condutor.

É importante realizar os experimentos sempre em um ambiente com temperatura e umidade controladas. Uma variação na temperatura do material, causada pelo ambiente ou pelo aparato experimental de medida (corrente que passa pelas pontas da sonda), pode afetar suas propriedades condutoras introduzindo no sistema corrente de origem termoeletrica. O aumento de temperatura localizada,



causada pela corrente que atravessa a amostra, é especialmente observada em amostras muito resistivas, onde altos valores de tensão são requeridos para que haja uma razoável leitura de corrente. Os efeitos da temperatura são também importantes quando se tratam de amostras semicondutoras, cuja condutividade aumenta com o aumento da temperatura; ou em amostras condutoras metálicas, cuja condutividade diminui com o aumento da temperatura. Para aumentar a precisão das medidas e reduzir o erro experimental, devem-se realizar as medidas com a corrente ora passando em um sentido ora em outro, evitando variações acentuadas da condutividade elétrica para amostras pouco homogêneas [Schroder, 1990].

Tabela 2.1 Valeres de  $F_3$ .

d/s	a/d = 1	a/d = 2	a/d = 3	a/d ≥ 4
1			0,9988	0,9994
1,25			1,2467	1,2248
1,5		1,4788	1,4893	1,4893
1,75		1,7196	1,7238	1,7238
2		1,9454	1,9475	1,9475
2,5		2,3532	2,3541	2,3541
3	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40	4,5121	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5325	4,5324

Existem equipamentos comerciais em que todos os dispositivos (fonte de tensão e multímetros) estão devidamente conectados entre si numa forma compacta e que resulte em um só equipamento com as três funções embutidas. Usualmente, as sondas comerciais são feitas de ósmio ou carbeto de tungstênio. Embora a

sonda quatro pontas seja um equipamento que pode ser adquirido comercialmente, ela pode ser construída em laboratório, o que foi o caso para as medidas de resistividade elétrica nesta tese. A figura 2.7 mostra o arranjo experimental construído em laboratório para medida de resistividade elétrica nos filmes finos pelo método da sonda quatro pontas. As pontas da sonda foram depositadas sobre o filme fino utilizando cola condutiva de prata pura em contato com fios de ouro de  $70\ \mu\text{m}$  de espessura, dispostos lado a lado a uma distância de 6 cm uma da outra. O filme fino é colocado em contato com a sonda, sendo que os contatos filme fino/terminais comportam-se como contatos pontuais de área infinitesimal, como estabelecido pelo desenvolvimento teórico do método. Para evitar interferências eletromagnéticas que podem causar flutuações durante a leitura, foram usados cabos blindados para conectar a sonda nos equipamentos usados na medida. A montagem do aparato experimental para leituras de corrente e tensão elétrica advindos da sonda, se não feitas corretamente, pode levar a uma interpretação equivocada dos resultados obtidos.

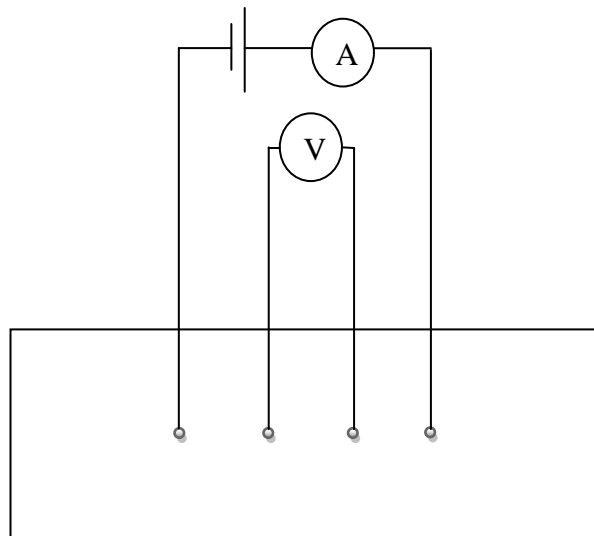


Fig. 2.7 Arranjo experimental para medida de resistividade elétrica pelo método da sonda quatro pontas nos filmes finos depositados sobre substratos de vidro.

## Capítulo 3

### 3 Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre o comportamento estrutural das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$ , bem como o comportamento estrutural, composicional, óptico e elétrico dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  como depositados e irradiados.

#### 3.1 Difração de raios - X

É bem sabido que a técnica de síntese mecânica produz materiais com baixo índice de cristalização. Assim, é importante identificar os parâmetros estruturais para as fases obtidas. Para a caracterização das fases cristalinas existentes nas amostras foi usado o banco de dados cristalográficos ICSD [*Inorganic Crystal Structure Database*] e, na seqüência, o método Rietveld foi aplicado (usando o pacote de programas computacional GSAS (*General Structure Analysis System*) [Larson e Von Dreele, 2000]) para fornecer os parâmetros estruturais, tamanho médio de cristalitos e microdeformação, levando em conta o alargamento de linha instrumental.

A figura 3.1(a) apresenta o padrão de DRX da liga de  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  moída por 10 h, juntamente com o padrão simulado e sua respectiva curva diferença (linha cinza). Da figura vemos um bom acordo entre os padrões medido e simulado. Observam-se picos nas posições angulares em torno de  $2\theta \approx 28, 38, 42, 45, 51, 58, 64, 68, 75$  e  $77^\circ$ . Foi identificada uma única fase hexagonal  $\text{Sb}_2\text{Te}_2$  descrita pelo cartão ICSD 20459 (grupo espacial P-3m1 e parâmetros de rede  $a = b = 4,26 \text{ \AA}$  e  $c = 23,9 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros estruturais obtidos pelo método de Rietveld para a fase  $\text{Sb}_2\text{Te}_2$  presente na amostra moída foram  $a = b = 4,285(1) \text{ \AA}$  e  $c = 23,912(8) \text{ \AA}$ , com tamanho médio de cristalitos de  $222 \text{ \AA}$  e microdeformação de  $2,1 \%$ .

A figura 3.1(b) apresenta o padrão de DRX da liga  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  moída por 10 h, juntamente com o padrão simulado e sua respectiva curva diferença (linha cinza).

Da figura vemos um bom acordo entre os padrões medido e simulado. Foram identificadas duas fases cristalinas:  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$  hexagonal (cartão ICSD 152188, grupo espacial R-3m e  $a = b = 4,27 \text{ \AA}$  e  $c = 63,9 \text{ \AA}$ ) e  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbica (cartão ICSD 14387, grupo espacial Ia-3 e  $a = b = c = 10,12 \text{ \AA}$ , ver símbolos na figura 3.1(b)). Os parâmetros estruturais obtidos pelo método de Rietveld mostram 73 % da fase  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$  (picos nas posições angulares em torno de  $2\theta \approx 29, 40, 42, 51, 59, 65, 69$  e  $75^\circ$ ), com  $a = b = 4,285(1) \text{ \AA}$  e  $c = 64,01(3) \text{ \AA}$ , e 27 % da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  (picos nas posições angulares em torno de  $2\theta \approx 31, 36, 51$  e  $61^\circ$ ), com  $a = b = c = 10,117(3) \text{ \AA}$ , com tamanho médio dos cristalitos de  $174 \text{ \AA}$  e  $198 \text{ \AA}$  e microdeformação de 2,4 e 1,5 %, respectivamente.

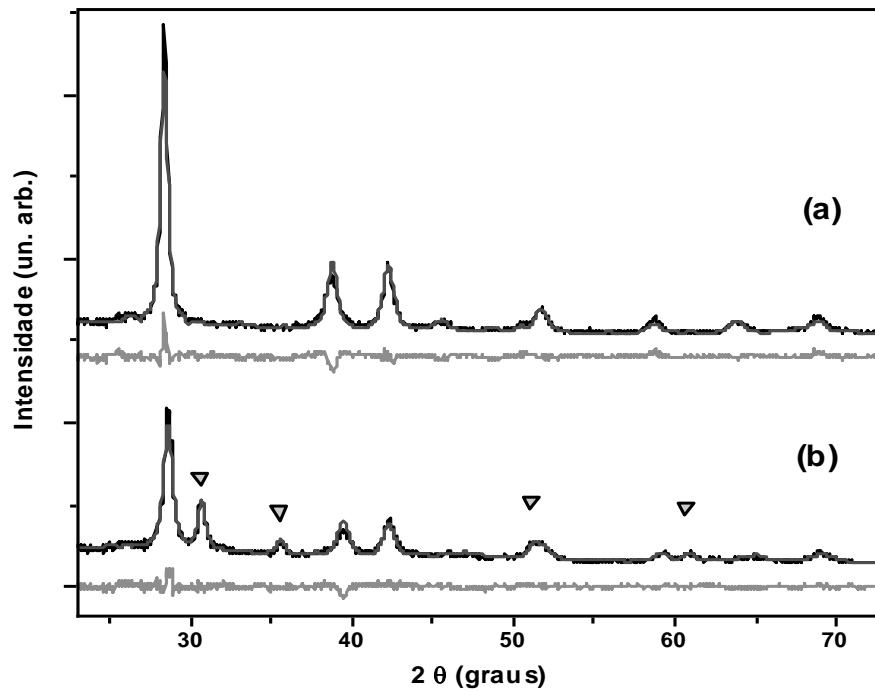


Fig. 3.1 Padrões de DRX das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  (a) e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  (b). Padrões experimentais e simulados sobrepostos e suas respectivas curvas diferença (linhas cinza). Os símbolos representam as posições dos picos mais intensos da fase  $\text{In}_2\text{O}_3$  cúbica.

A figura 3.2 apresenta os padrões de DRX dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  (a) e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  (b) produzidos a partir das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  (a) e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  (b),

respectivamente, onde também aparecem os padrões de DRX dos pós precursores (linhas cinza). Esta figura mostra que os filmes finos são majoritariamente amorfos, sendo que o filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  apresentou fortes indícios de oxidação. A fase cristalina mais provável é a  $\text{Te}_2\text{O}_5$  monoclinica (grupo espacial P21, cartão ICSD 2523, ver símbolos na figura 3.2(a)).

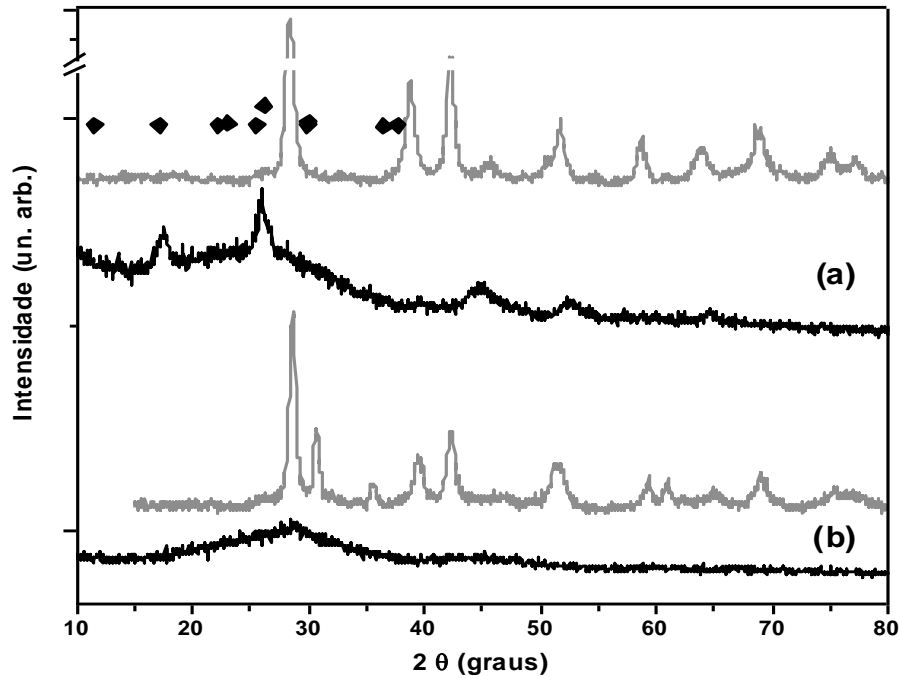


Fig. 3.2 Padrões de DRX dos filmes finos produzidos a partir das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  (a) e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  (b). As linhas cinza representam os padrões DRX dos pós precursores. Os símbolos representam as posições dos picos mais intensos da fase  $\text{Te}_2\text{O}_5$  monoclinica.

### 3.2 Perfilometria

Os filmes finos depositados no primeiro lote de deposição recobriam completamente o substrato, deste modo só foi possível realizar as medidas de espessura em risco produzido no meio do filme fino. Utilizou-se a existência de uma zona descoberta (filme fino raspado) no filme fino depositado em substrato de vidro, obtendo-se então um perfil em forma de canal na transição do filme fino para o substrato, como se pode observar na figura 3.3.

A figura 3.3 mostra a medida de espessura do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  pela técnica de perfilometria de superfície. Como pode ser observado, os filmes finos depositados no primeiro lote de deposição apresentaram-se bastante rugosos.

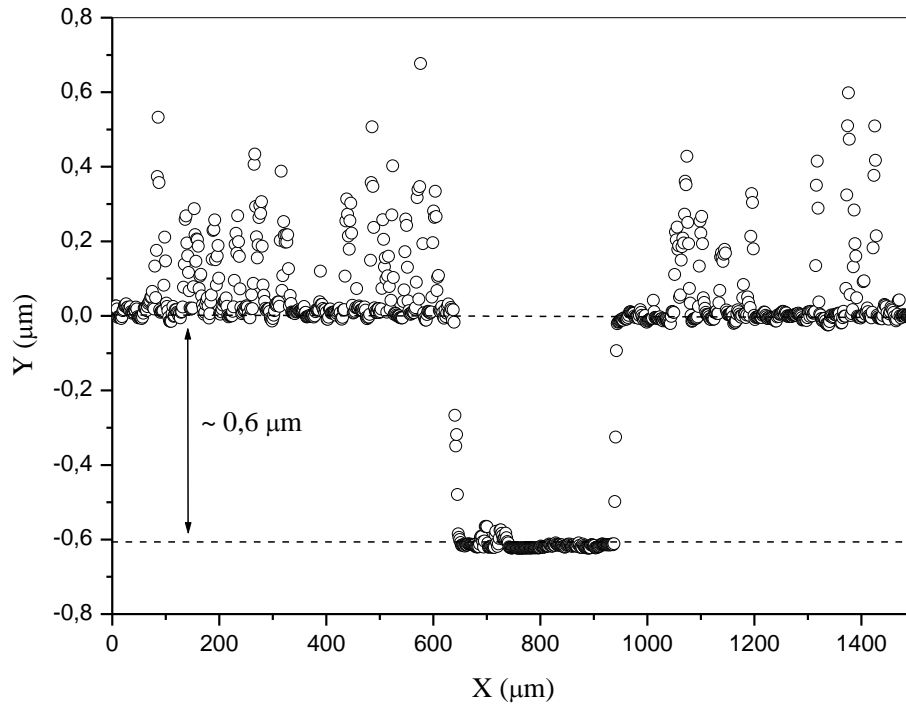


Fig. 3.3 Medida de espessura do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  do primeiro lote de deposição.

Os filmes finos depositados no segundo lote de deposição possuíam uma borda não recoberta no substrato, deste modo foi possível realizar as medidas de espessura nestas bordas. Utilizou-se a existência de uma zona descoberta (sem filme fino depositado) nos filmes finos depositados em substratos de vidro, obtendo-se então um perfil em forma de degrau na transição dos filmes finos para os substratos, como pode ser observado nas figuras 3.4 e 3.5.

As figuras 3.4 e 3.5 mostram as medidas de espessura dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  pela técnica de perfilometria de superfície. Como pode ser observado, os filmes finos apresentaram-se pouco rugosos. Na figura 3.4 observa-se uma inclinação de uma das bordas, provavelmente devido à contaminação desta borda.

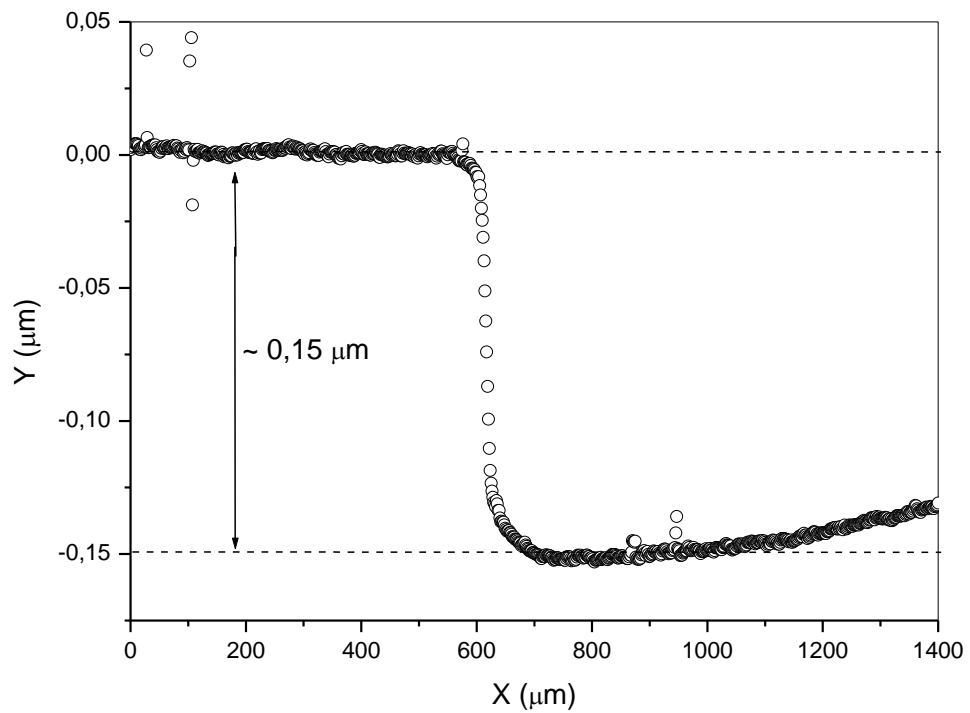


Fig. 3.4 Medida de espessura do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  do segundo lote de deposição.

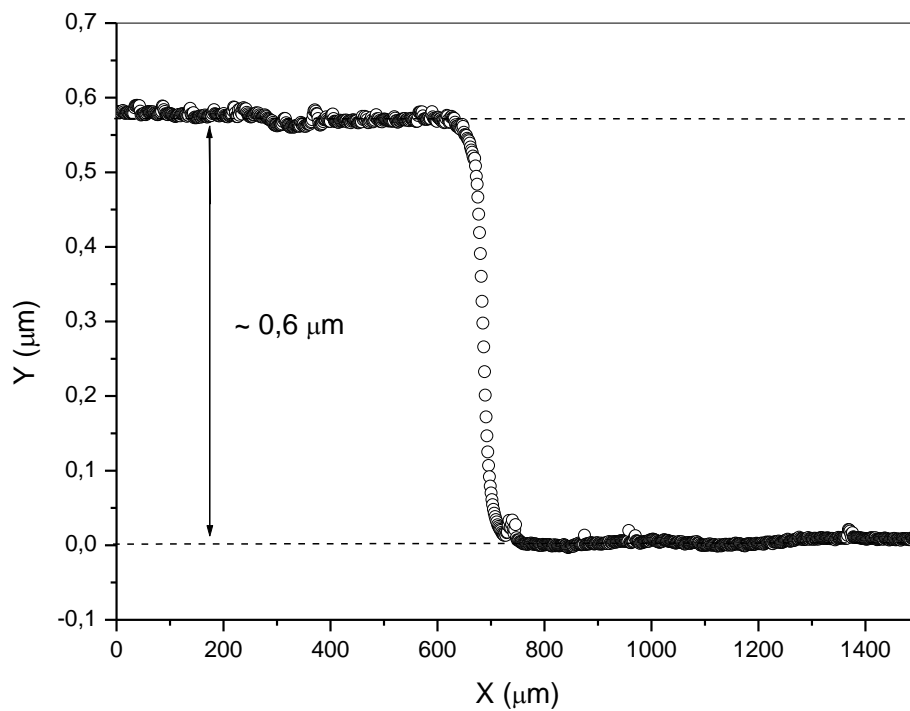


Fig. 3.5 Medida de espessura do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  do segundo lote de deposição.

Os filmes finos depositados no terceiro lote de deposição possuíam uma borda não recoberta no substrato, deste modo foi possível realizar as medidas de espessura nestas bordas. As medidas foram lidas, não tendo arquivos gravados.

Os filmes finos depositados no quarto lote de deposição foram depositados sobre substratos de mylar. Para podermos medir sua espessura, já que a perfilometria é uma técnica destrutiva, foi depositado um filme fino sobre um substrato de vidro nesse lote de deposição, sendo que o mesmo possuía uma borda não recoberta no substrato, deste modo foi possível realizar a medida de espessura nesta borda. As medidas foram lidas, não tendo arquivos gravados. As medidas de espessura dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  no primeiro, no segundo, no terceiro e no quarto lote de deposição estão apresentadas na tabela 3.1.

Lote de deposição	Filme fino	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Substrato
1°	$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$0,59 \pm 0,02$	vidro
2°	$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$0,15 \pm 0,02$	vidro
2°	$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$0,58 \pm 0,02$	vidro
3°	$\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$	$0,25 \pm 0,01$	vidro
4°	$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$0,40 \pm 0,01$	mylar
4°	$\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$	$0,40 \pm 0,01$	mylar

Tabela 3.1: Medidas de espessura dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  e seus correspondentes substratos.

### 3.3 Luz ultravioleta de vácuo

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados dos efeitos e processos físicos de interação da luz VUV com os filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$ , no modo de refletância e transmitância. Os espectros de reflexão e transmissão e as medidas de refletância e transmitância foram obtidas pela normalização do fluxo de fótons emergentes pelo fluxo de fótons incidentes e feitas a temperatura ambiente.

Para definir uma função analítica que descreva o sistema de uma forma polinomial e exponencial interpoladora dos pontos fornecidos, ajustamos curvas que



melhor se ajustam a estes pontos, levando em consideração a existência de erros que, em geral, não são previsíveis. As curvas foram ajustadas utilizando funções do tipo polinomial (equação 3.1) e exponencial (equação 3.2). Para o ajuste polinomial,

$$y = A + B_1x + B_2x^2, \quad (3.1)$$

onde os números complexos  $A$ ,  $B_1$  e  $B_2$  são os coeficientes da função e  $x$  é a variável do polinômio. Para o ajuste exponencial,

$$y = y_0 + A_1e^{-kx}, \quad (3.2)$$

onde  $y_0$ ,  $A_1$  e  $k$  são os parâmetros de ajuste para o decaimento da refletância.  $R^2$  e  $\text{CHI}^2$  são os fatores de correlação. Os valores dos coeficientes, dos parâmetros e dos fatores de correlação para o melhor ajuste aos dados experimentais foram realizados em função do número de fótons.

Iniciamos as medidas no modo de refletância, medindo o espectro de reflexão do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado. A figura 3.6 mostra o espectro de reflexão na região de energia entre 30 e 35 eV. Observa-se um pico entre 33 e 34 eV e um ombro entre 32 e 33 eV, que correspondem aos níveis central  $4d_{3/2}$  (33,3 eV) e  $4d_{5/2}$  (32,1 eV) de um átomo de Sb [Lide, 1995]. Nós chamamos atenção aos efeitos fotoinduzidos próximo a esses valores de energia.

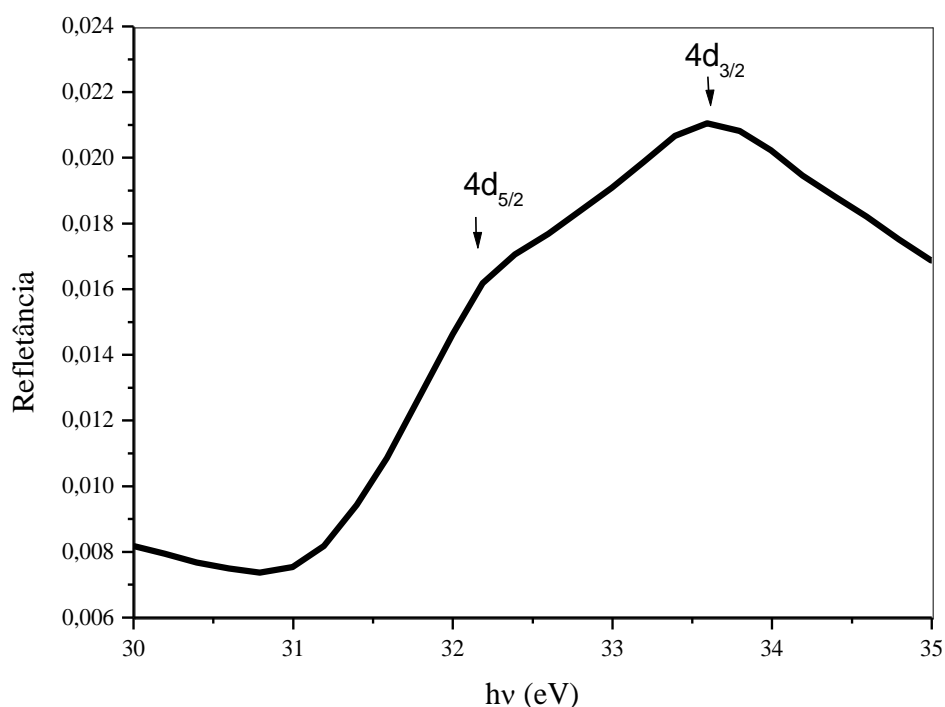


Fig. 3.6 Espectro de reflexão do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,15 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado, na região de energia entre 30 e 35 eV.

Em seguida o filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,15 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado, foi irradiado com luz VUV de energia de 33,3 eV (excitação por elétrons de camadas internas), para intervalos de irradiação de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h. Após cada intervalo de irradiação, foi medido o espectro de reflexão na região de energia entre 30 e 45 eV, para as respectivas regiões irradiadas. As figuras 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 mostram as medidas de refletância feitas em diferentes pontos do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,15 \mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre vidro, em função do número de fótons, para os intervalos de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h, respectivamente. Observam-se diferentes comportamentos nas medidas de refletância, iniciando com o aumento da refletância, atingindo um máximo para as doses de  $(4,56, 4,60, 6,36 \text{ e } 7,56) \times 10^{15}$  fótons para os intervalos de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h, respectivamente, que ocorrem em um regime polinomial e inicia-se um processo de diminuição da refletância, que são bem descritas por um decaimento exponencial de primeira ordem. Os valores dos coeficientes da função, máximos de refletância, parâmetros de ajuste e fatores de correlação para o melhor ajuste aos dados experimentais podem ser vistos nas tabelas 3.2 e 3.3.

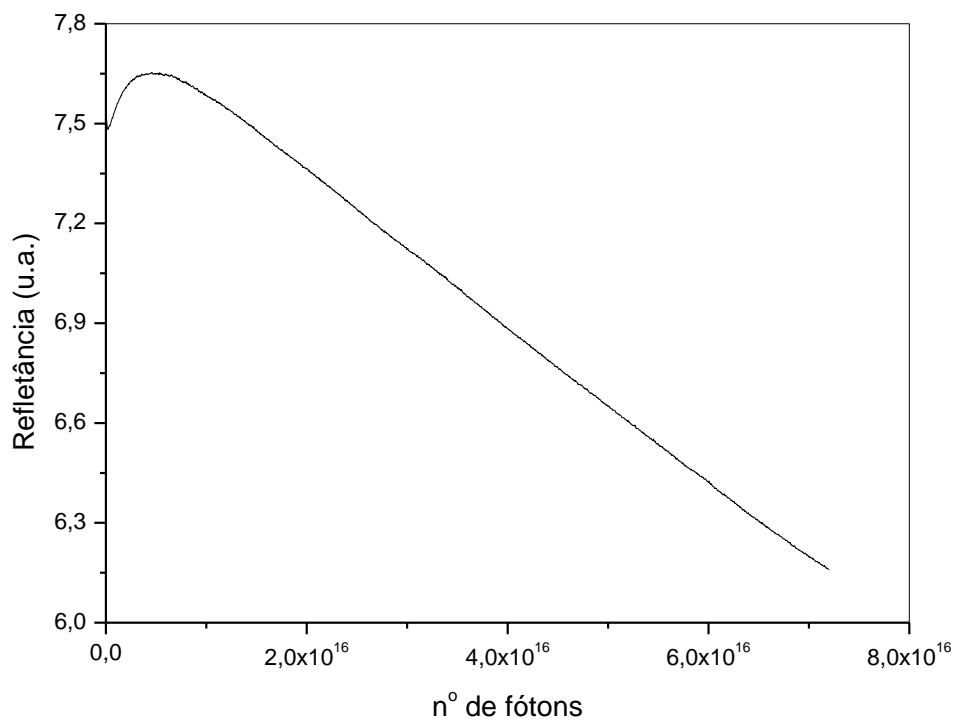


Fig. 3.7 Medida de refletância do filme fino Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> de 0,15 μm de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com energia de 33,3 eV para o intervalo de 0,5 h.

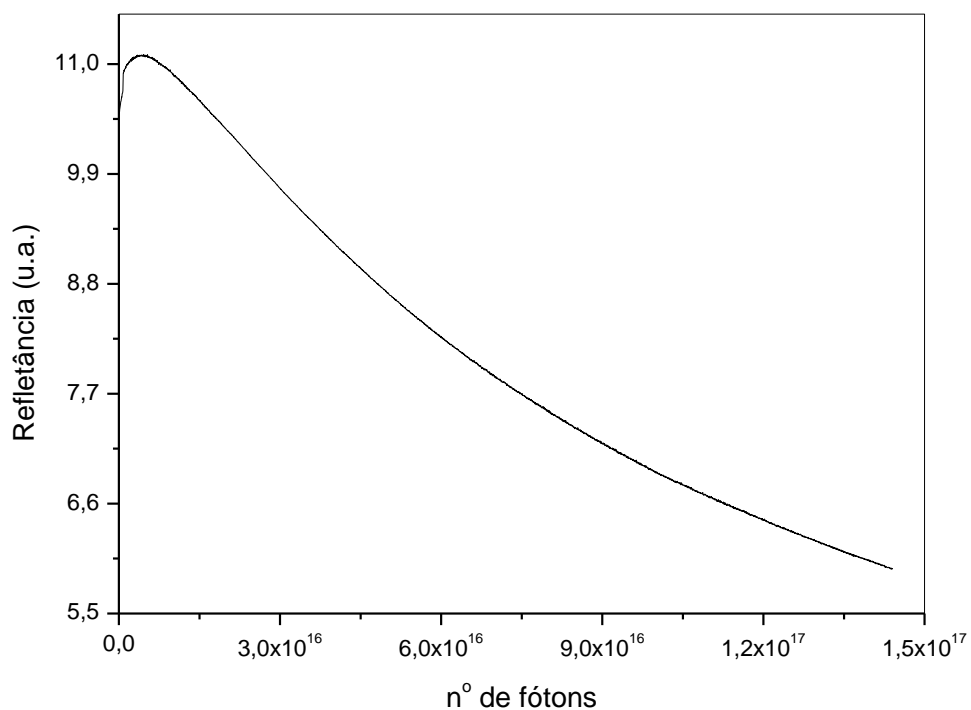


Fig. 3.8 Medida de refletância do filme fino Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> de 0,15 μm de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com energia de 33,3 eV para o intervalo de 1,0 h.

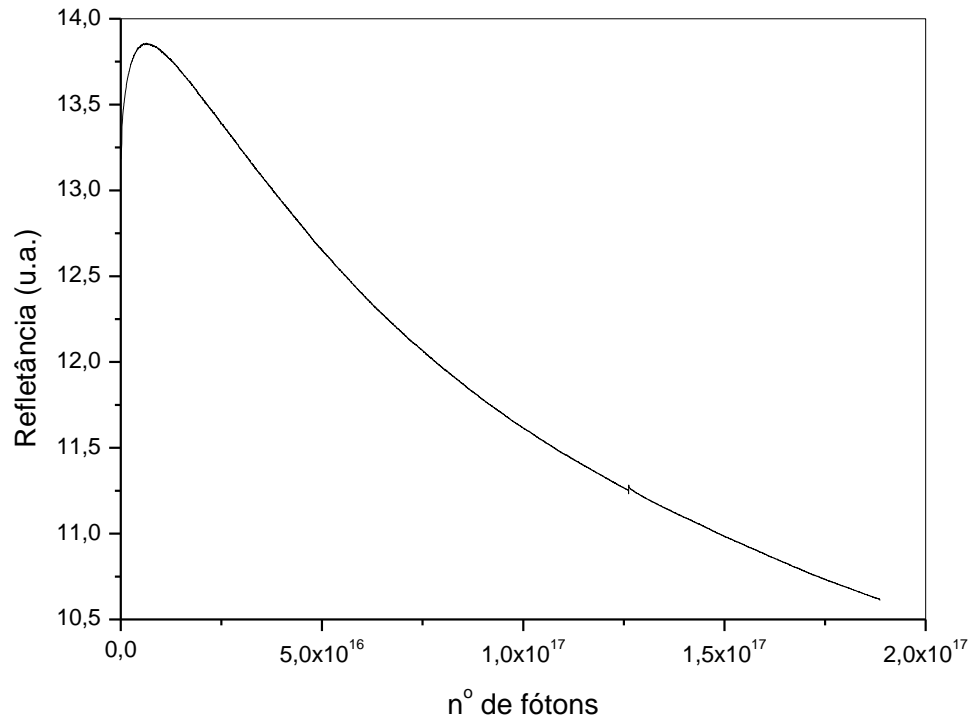


Fig. 3.9 Medida de refletância do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,15 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com energia de  $33,3 \text{ eV}$  para o intervalo de  $1,5 \text{ h}$ .

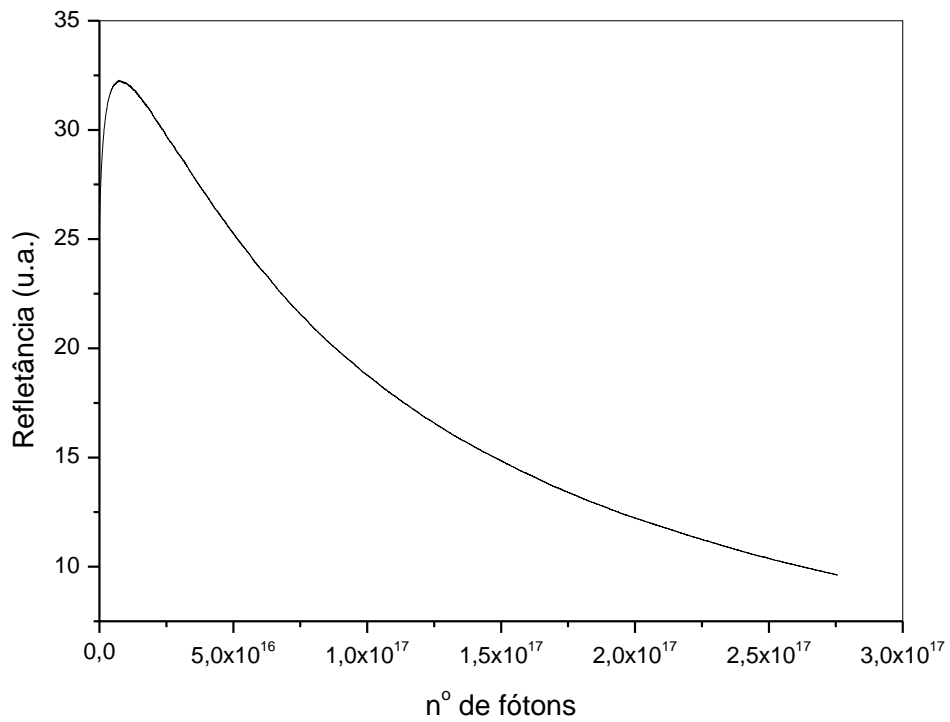


Fig. 3.10 Medida de refletância do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,15 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com energia de  $33,3 \text{ eV}$  para o intervalo de  $2,0 \text{ h}$ .

Intervalo de irradiação	Máximo de refletância ( $10^{15}$ fótons)	A	$B_1$ ( $10^{-17}$ )	$B_2$ ( $10^{-32}$ )	$R^2$
0,5 h	4,56	$7,46 \pm 0,01$	$9,62 \pm 0,11$	$-1,23 \pm 0,01$	0,99549
1,0 h	4,60	$10,82 \pm 0,01$	$13,37 \pm 0,36$	$-1,69 \pm 0,01$	0,97941
1,5 h	6,36	$13,32 \pm 0,01$	$21,91 \pm 0,53$	$-2,19 \pm 0,01$	0,96286
2,0 h	7,56	$26,90 \pm 0,06$	$184,49 \pm 3,72$	$-15,64 \pm 0,01$	0,96696

Tabela 3.2: Intervalos de irradiação, máximos de refletância, coeficientes da função e fatores de correlação para o aumento da refletância do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,15  $\mu m$  de espessura e depositado sobre vidro.

Os valores dos coeficientes da função para o aumento da refletância sugerem que quanto maior o intervalo de irradiação maior os coeficientes A e  $B_1$  e menor o coeficiente  $B_2$ .

Intervalo de irradiação	Máximo de refletância ( $10^{15}$ fótons)	$y_0$	$A_1$	k ( $10^{16}$ )	$CHI^2$
0,5 h	4,56	$6,16 \pm 0,01$	$1,97 \pm 0,01$	$3,58 \pm 0,03$	0,0126
1,0 h	4,60	$5,94 \pm 0,01$	$6,24 \pm 0,01$	$5,63 \pm 0,02$	0,0471
1,5 h	6,36	$10,62 \pm 0,01$	$3,92 \pm 0,01$	$7,06 \pm 0,02$	0,0137
2,0 h	7,56	$9,61 \pm 0,01$	$26,66 \pm 0,03$	$9,03 \pm 0,01$	0,0721

Tabela 3.3: Intervalos de irradiação, máximos de refletância, parâmetros de ajuste e fatores de correlação para o decaimento da refletância do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,15  $\mu m$  de espessura e depositado sobre vidro.

Os valores do parâmetro k para os diferentes intervalos de irradiação sugerem que quanto maior o intervalo de irradiação maior o valor de k. Deve-se ressaltar, porém, que diferentemente da equação proposta para explicar a evolução da refletância, a equação 3.2 possui parâmetros de ajuste sem significado físico aparente. Este é o caso dos termos  $y_0$  e  $A_1$ .

A figura 3.11 mostra os espectros de reflexão do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre vidro, na região de energia entre 30 e 45 eV para os intervalos de irradiação de 0 (como depositado), 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 h (irradiados). Podemos observar que os espectros se sobrepõem para os intervalos de irradiação entre 0,5 e 2,0 h, corroborando com a argumentação feita para os diferentes comportamentos na refletância em função do número de fótons, que são associadas a uma mudança estrutural reversível fotoestimulada e a uma degradação estrutural fotoestimulada.

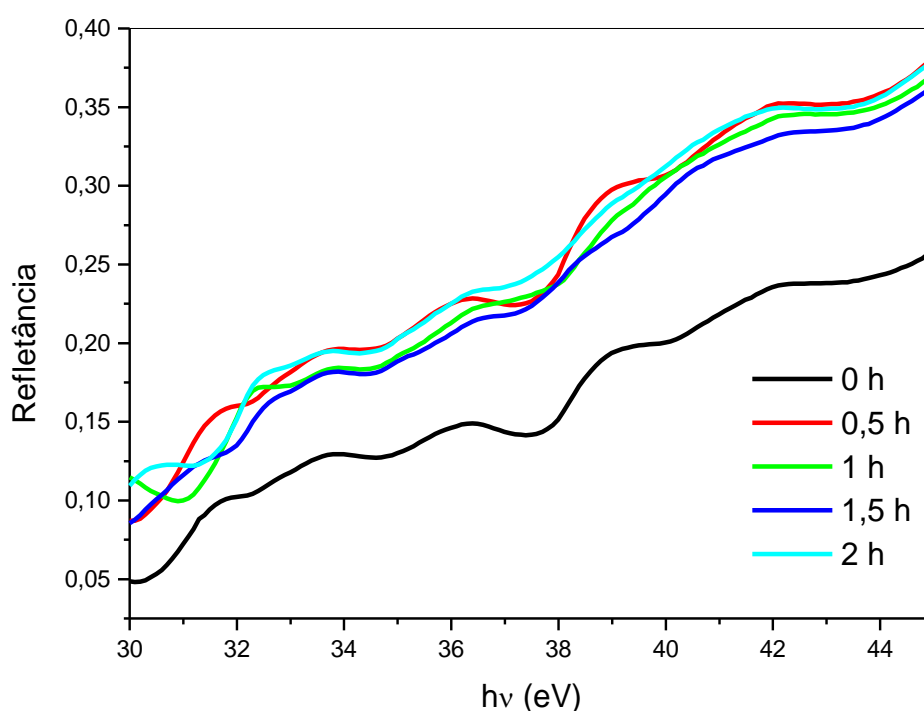


Fig. 3.11 Espectros de reflexão do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre vidro, para vários intervalos de irradiação, na região de energia entre 30 e 45 eV.

Em seguida o filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,58  $\mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre vidro foi irradiando com feixe de ordem zero (espectro de luz não dispersado) para o intervalo de 0,5 h. Após irradiação, foi medido o espectro de reflexão na região de energia entre 12 e 21,6 eV (energia limitada pelo filtro de harmônicos) para a respectiva região irradiada. A figura 3.12 mostra a medida de refletância em função do número de fótons feita com filtro de harmônicos.

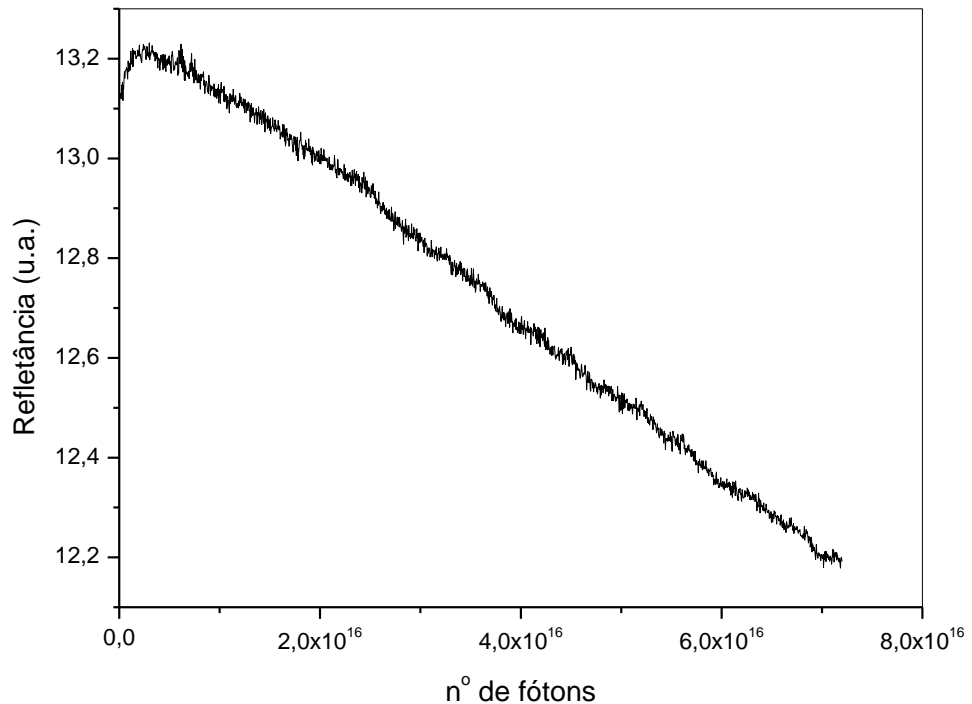


Fig. 3.12 Medida de refletância no filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,58 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com feixe de ordem zero, para o intervalo de 0,5 h e com filtro de harmônicos.

Observam-se diferentes comportamentos na medida de refletância, iniciando com o aumento da refletância e atingindo um máximo para uma dose de  $3,00 \times 10^{15}$  fótons, que ocorre em um regime polinomial, e inicia-se um processo de diminuição da refletância, que é bem descrita por um decaimento exponencial de primeira ordem. Os valores dos coeficientes da função, parâmetros de ajuste e fatores de correlação para o melhor ajuste aos dados experimentais podem ser vistos nas tabelas 3.4 e 3.5

Em seguida foi medindo o espectro de reflexão do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado. A medida foi feita com filtro de harmônicos. A figura 3.13 mostra o espectro de reflexão na região de energia entre 16,5 e 17,5 eV. Observa-se um pico entre 16,8 e 17,2 eV. Esse pico ao redor de 17 eV corresponde ao nível central  $4d_{5/2}$  (16,9 eV) de um átomo de In [Lide, 1995]. O nível central  $4d_{3/2}$  (17,7 eV) [Lide, 1995] não se encontra no intervalo medido.

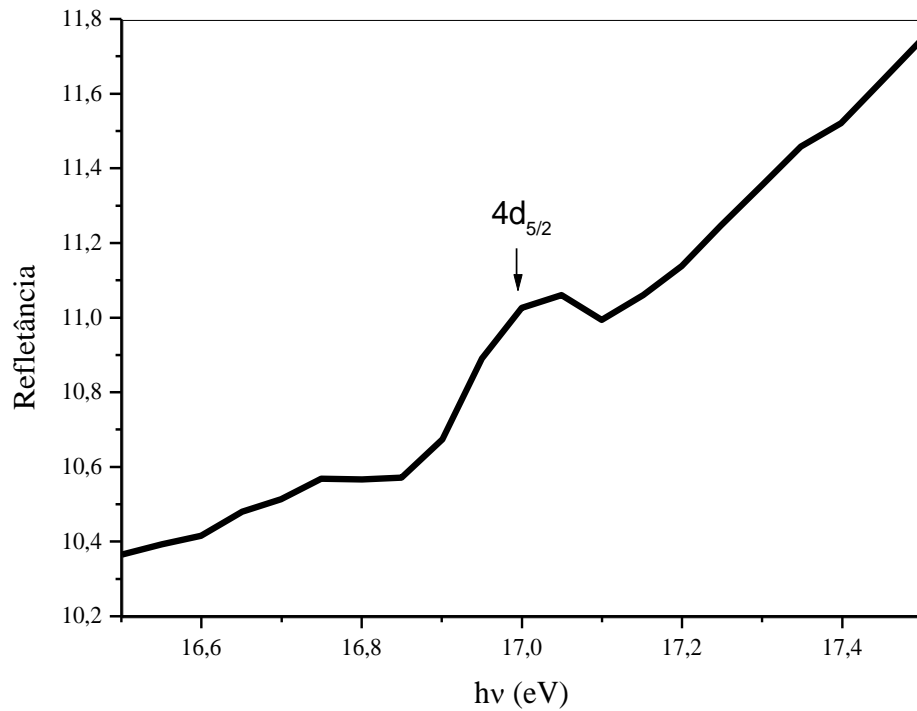


Fig. 3.13 Espectro de reflexão do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25\ \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado, na região de energia entre 16,5 e 17,5 eV.

Em seguida o filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25\ \mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre vidro, foi irradiado com feixe de ordem zero para o intervalo de 0,5 h. Após a irradiação, foi medido o espectro de reflexão na região de energia entre 12 e 21,6 eV, para a respectiva região irradiada. A figura 3.14 mostra a medida de refletância em função do número de fótons, feita com filtro de harmônicos.



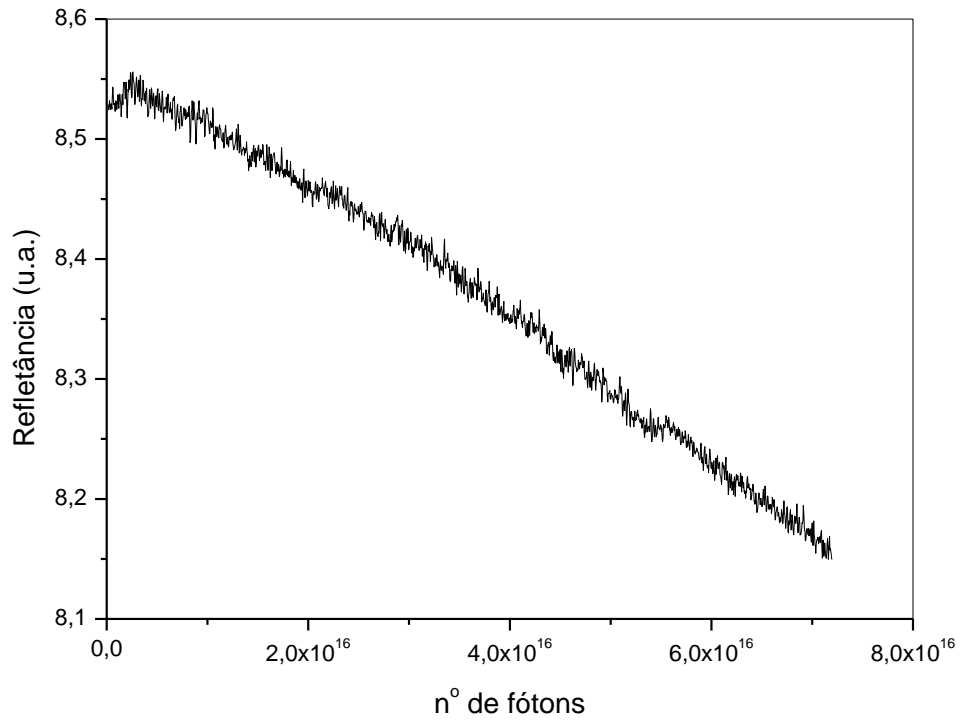


Fig. 3.14 Medida de refletância do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e irradiado com feixe de ordem zero, para o intervalo de 0,5 h e com filtro de harmônicos.

Observam-se diferentes comportamentos na medida de refletância, iniciando com o aumento da refletância e atingindo um máximo para uma dose de  $2,60 \times 10^{15}$  fótons, que ocorre em um regime polinomial, e inicia-se um processo de diminuição da refletância, que é bem descrita por um decaimento exponencial de primeira ordem. Os valores dos coeficientes da função, parâmetros de ajuste e fatores de correlação para o melhor ajuste aos dados experimentais podem ser vistos nas tabelas 3.4 e 3.5.

Filme fino	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Energia (eV)	Máximo de refletância ( $10^{15}$ fótons)	A	B1 ( $10^{-17}$ )	B2	R <sup>2</sup>
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> *	0,15	33,3	4,56	7,46 $\pm 0,01$	9,62 $\pm 0,11$	(-1,23 $\pm$ 0,01) $\times 10^{-32}$	0,99549
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	0,58	ordem zero	3,00	13,12 $\pm 0,01$	8,27 $\pm 0,60$	(-1,78 $\pm$ 0,01) $\times 10^{-20}$	0,86019
Te <sub>46</sub> In <sub>15</sub> Sb <sub>39</sub>	0,25	ordem zero	2,60	8,53 $\pm 0,01$	0,56 $\pm 0,10$	(-9,47 $\pm$ 0,01) $\times 10^{-34}$	0,41057

Tabela 3.4: Espessuras, energias, máximos de refletância, coeficientes da função e fatores de correlação para o aumento da refletância feita sem\* e com filtro de harmônicos, dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> e Te<sub>46</sub>In<sub>15</sub>Sb<sub>39</sub>.

Filme fino	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Energia (eV)	Máximo de refletância ( $10^{15}$ fótons)	y <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	k ( $10^{16}$ )	CHI <sup>2</sup>
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub> *	0,15	33,3	4,56	6,16 $\pm 0,01$	1,97 $\pm 0,01$	3,58 $\pm 0,03$	0,0126
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	0,58	ordem zero	3,00	12,18 $\pm 0,01$	1,29 $\pm 0,01$	3,73 $\pm 0,03$	0,0255
Te <sub>46</sub> In <sub>15</sub> Sb <sub>39</sub>	0,25	ordem zero	2,60	81,40 $\pm 0,01$	4,85 $\pm 0,02$	4,23 $\pm 0,04$	0,0142

Tabela 3.5: Espessuras, energias, máximos de refletância, parâmetros de ajuste e fatores de correlação para o decaimento da refletância feita sem\* e com filtro de harmônicos, dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> e Te<sub>46</sub>In<sub>15</sub>Sb<sub>39</sub>.

Nas regiões de aumento da refletância são associadas a mudanças estruturais reversíveis fotoestimuladas, decorrente da alteração do *gap* óptico, compatível com a migração dos átomos de Te [Moura *et al.*, 2009]. Nas regiões de diminuição da refletância são associadas a um contínuo processo de destruição fotoestimulada (de uma possível fase SbTe e TeInSb) pela contínua segregação de átomos de Te nas fases amorfas dos filmes finos, com incremento de configurações (fases) mais

estáveis (diferentes números de coordenação), seguida por degradações fotoestimuladas (fotodecomposição), com a migração da liga para uma estequiometria mais estável.

Iniciamos as medidas no modo de transmitância. Como o vidro não é transparente a luz VUV, não foi possível fazer as medidas de transmitância com esse substrato. Para as medidas de transmitância foi usado o mylar como substrato, já que o mesmo atenua menos o feixe de luz VUV. Em seguida o filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,40\ \mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre mylar foi irradiado com feixe de ordem zero para o intervalo de 0,5 h. Após irradiação, foi medido o espectro de transmissão na região de energia entre 12 e 21,6 eV, para a respectiva região irradiada. A figura 3.15 mostra a medida de transmitância em função do número de fótons, feita com filtro de harmônicos.

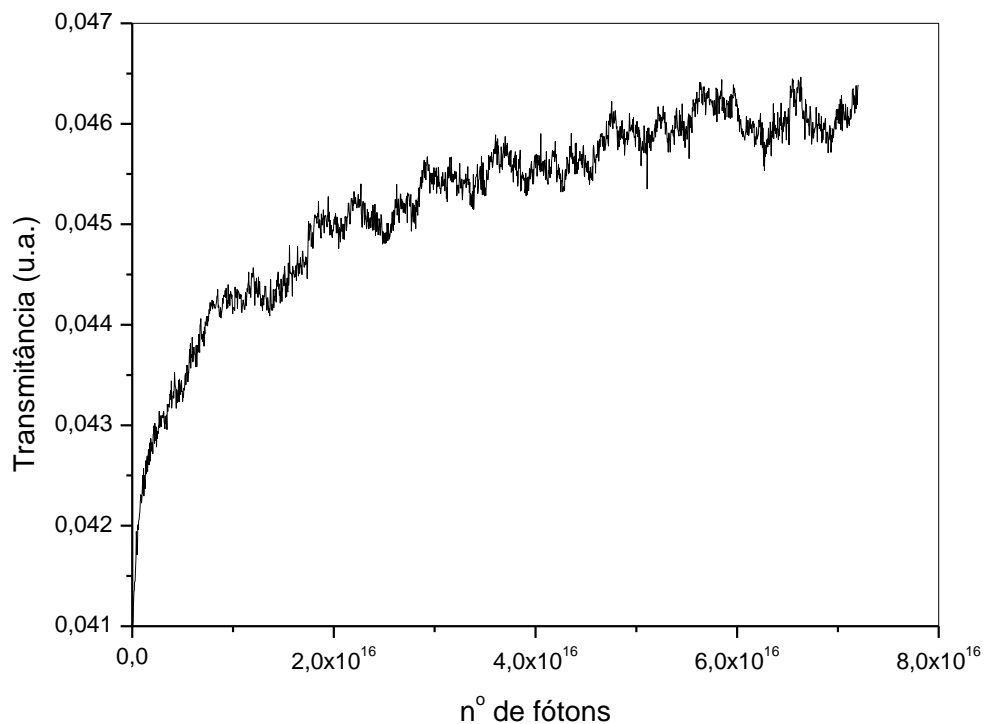


Fig. 3.15 Medida de transmitância do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de  $0,40\ \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre mylar e irradiado com feixe de ordem zero, para o intervalo de 0,5 h e com filtro de harmônicos.

Observa-se um aumento da transmitância que ocorrem em um regime polinomial, atingindo um máximo para uma dose de  $5,66 \times 10^{16}$  fótons e tendendo a um processo de saturação.

Em seguida o filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,40 \mu\text{m}$  de espessura e depositado sobre mylar foi irradiado com feixe de ordem zero para o intervalo de 0,5 h. Após a irradiação, foi medido o espectro de transmissão na região de energia entre 12 e 21,6 eV, para a respectiva região irradiada. A figura 3.16 mostra a medida de transmitância em função do número de fótons, feita com filtro de harmônicos.

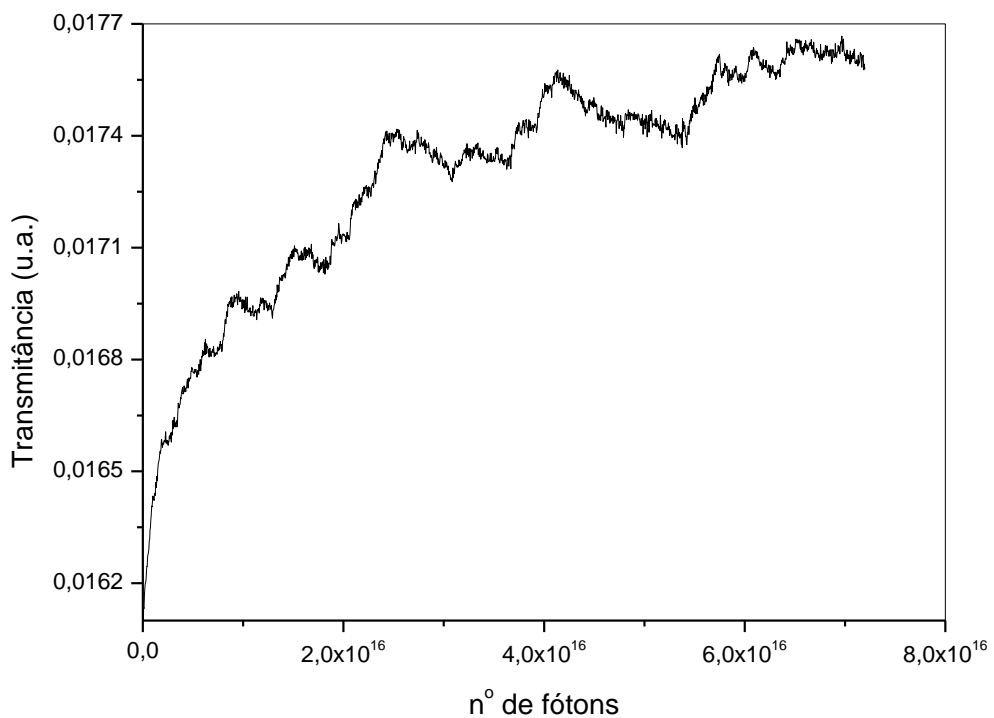


Fig. 3.16 Medida de transmitância do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,40 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre mylar e irradiado com feixe de ordem zero, para o intervalo de 0,5 h e com filtro de harmônicos.

Observa-se um aumento da transmitância que ocorrem em um regime polinomial, atingindo um máximo para uma dose de  $6,52 \times 10^{16}$  fótons e tendendo a um processo de saturação. No modo de transmitância não foram observados diferentes comportamentos nas medidas de transmitância, como observado nas medidas de refletância. Nas regiões de aumento da transmitância, são associados a mudanças estruturais reversíveis fotoestimuladas, ou a um contínuo processo de

destruição fotoestimulada com incremento de configurações mais estáveis. Os valores dos coeficientes da função para o melhor ajuste aos dados experimentais podem ser vistos na tabela 3.6.

Filme fino	Máximo de transmitância ( $10^{16}$ fótons)	A ( $10^{-2}$ )	B1 ( $10^{-19}$ )	B2 ( $10^{-36}$ )	R <sup>2</sup>
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	5,66	4,28 ± 0,01	1,25 ± 0,10	-1,29 ± 0,01	0,92099
Te <sub>46</sub> In <sub>15</sub> Sb <sub>39</sub>	6,52	1,66 ± 0,01	0,36 ± 0,10	-0,35 ± 0,01	0,93073

Tabela 3.6: Máximos de transmitância, coeficientes da função e fatores de correlação para o aumento da transmitância feito com filtro de harmônicos, dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> e Te<sub>46</sub>In<sub>15</sub>Sb<sub>39</sub>.

### 3.4 Espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR

As figuras 3.17 e 3.18 mostram os espectros de absorção óptica dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> de 0,15 e 0,58 μm de espessura, respectivamente, depositados sobre vidro, na faixa de energia entre 0,6 a 1,2 eV e a região de absorção eletrônica entre bandas ocorrendo na faixa de energia compreendida entre 0,6 e 0,7 eV nas regiões como depositada e irradiada. A figura 3.19 mostra o gráfico de Tauc para as regiões como depositada (a) e (b) e irradiada (c) e (d). O *gap* óptico é obtido de uma extrapolação linear de  $(\alpha hv)^{1/n}$  vs.  $hv$ , para  $(\alpha hv)^{1/n} \rightarrow 0$  da reta tangente ao ponto de maior inclinação da subida de absorção, obtendo os valores apresentados na tabela 3.7.

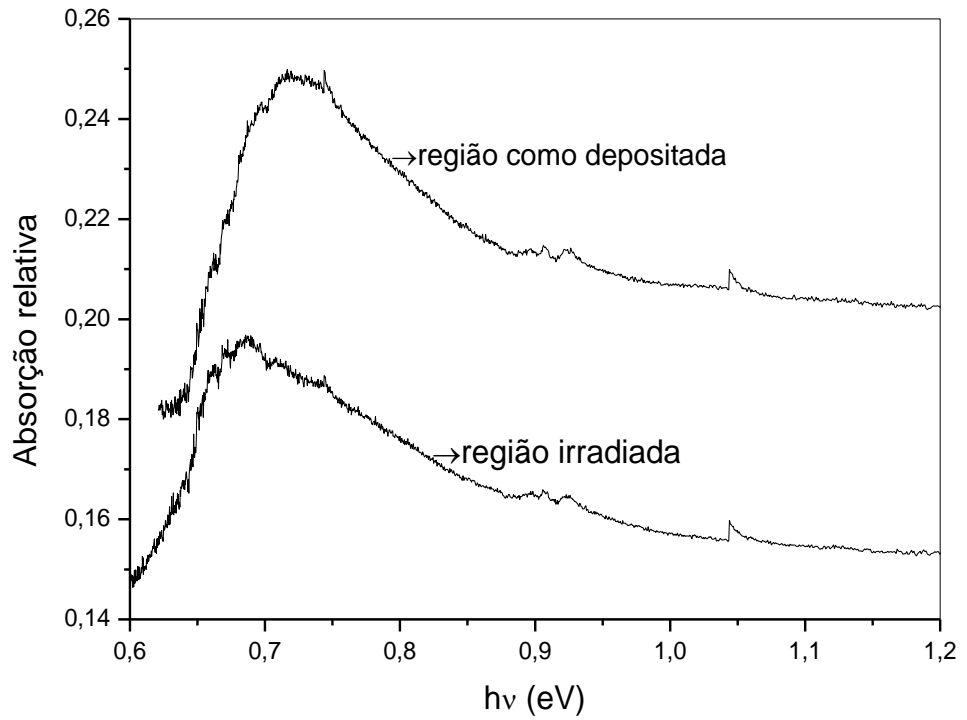


Fig. 3.17 Espectro de absorção óptica do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de  $0,15 \mu m$  de espessura, depositado sobre vidro, para as regiões como depositada e irradiada.

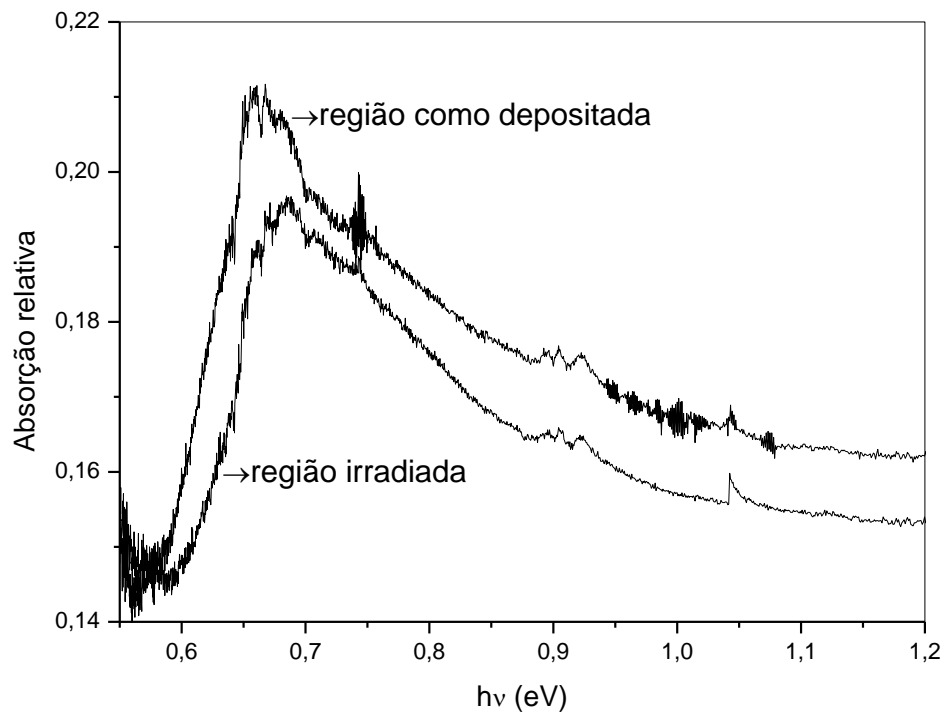


Fig. 3.18 Espectro de absorção óptica do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de  $0,58 \mu m$  de espessura, depositado sobre vidro, para as regiões como depositada e irradiada.

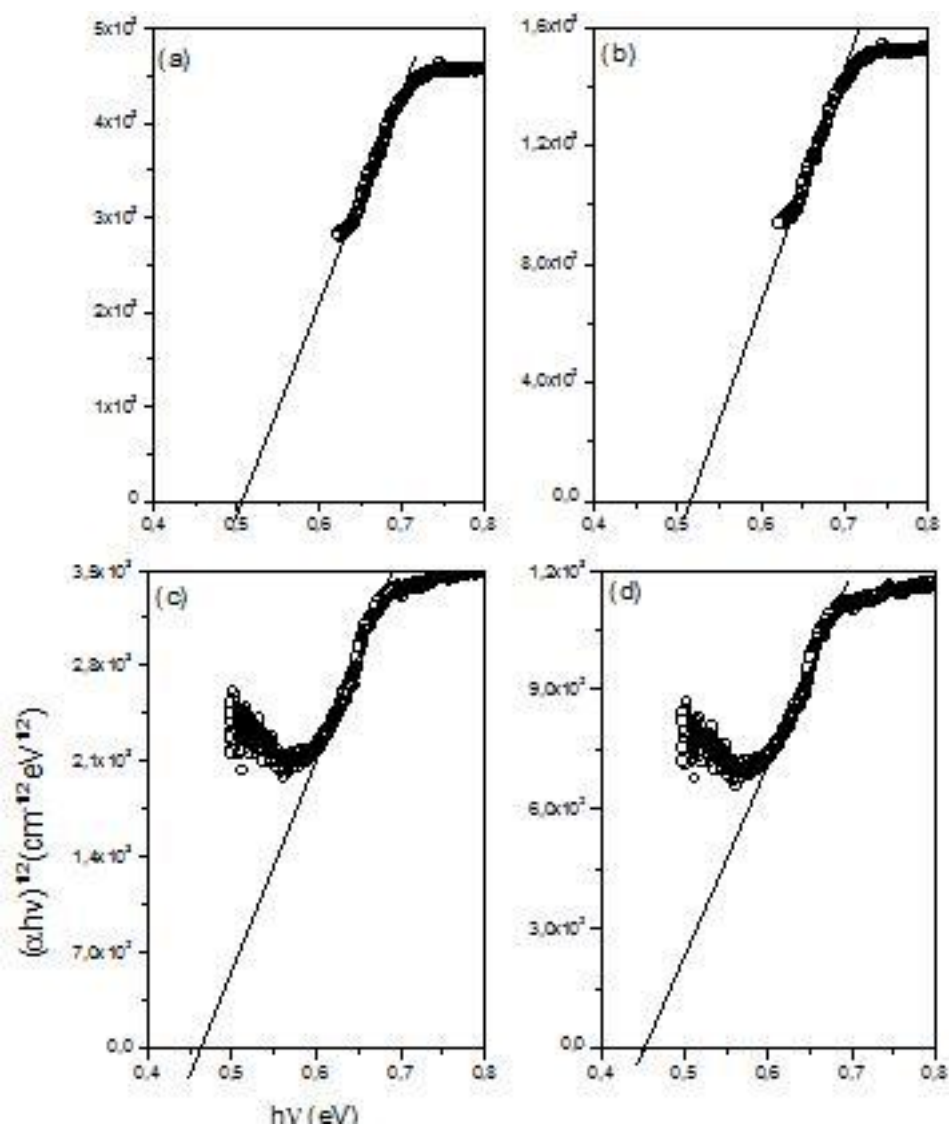


Fig. 3.19 Gráficos de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  de acordo com a aproximação de Tauc dos filmes finos  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,15 (a) e (c) e 0,58  $\mu m$  (b) e (d) de espessura, respectivamente, depositados sobre vidro, para as regiões como depositada (a) e (b) e irradiada (c) e (d).

A figura 3.20 mostra o espectro de absorção óptica do filme fino  $Te_{46}In_{15}Sb_{39}$  de 0,25  $\mu m$  de espessura, depositado sobre vidro, na faixa de energia entre 0,6 a 1,5 eV e a região de absorção eletrônica entre bandas ocorrendo na faixa de energia compreendida entre 0,9 e 1,1 eV na região como depositada e entre 0,6 e 0,9 eV na região irradiada. A figura 3.21 mostra o gráfico de Tauc para as regiões como depositada e irradiada, obtendo os valores apresentados na tabela 3.8.

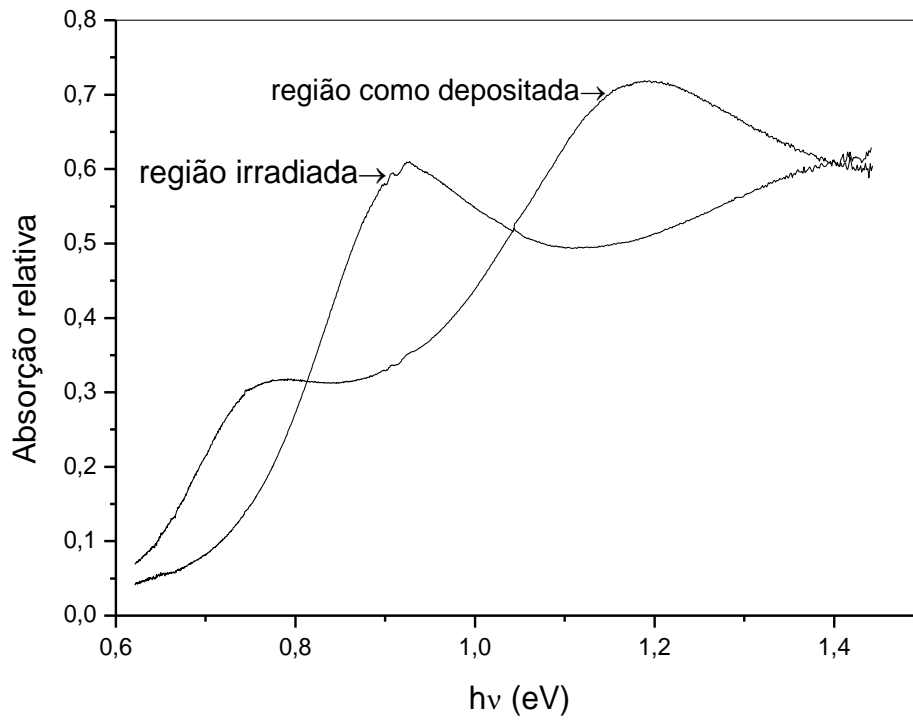


Fig. 3.20 Espectro de absorção óptica do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro, para as regiões como depositada e irradiada.

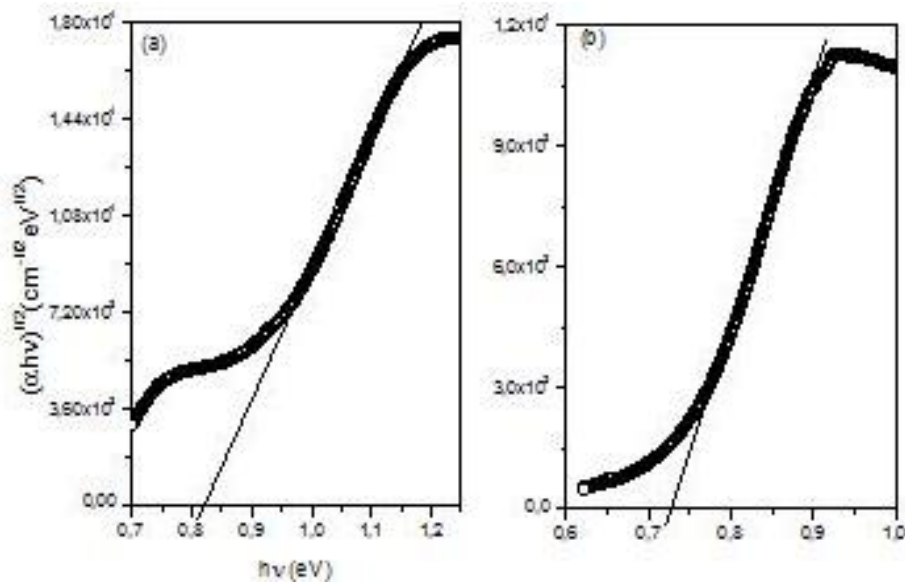


Fig. 3.21 Gráficos de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  de acordo com a aproximação de Tauc do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro, para as regiões como depositada (a) e irradiada (b).



A figura 3.22 mostra o espectro de absorção óptica do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de  $0,40 \mu m$  de espessura, depositado sobre mylar, na faixa de energia entre  $0,4$  a  $1,4$  eV e a região de absorção eletrônica entre bandas ocorrendo na faixa de energia compreendida entre  $0,6$  e  $0,8$  eV nas regiões como depositada e irradiada. A figura 3.23 mostra o gráfico de Tauc para as regiões como depositada e irradiada, obtendo os valores apresentados na tabela 3.7.

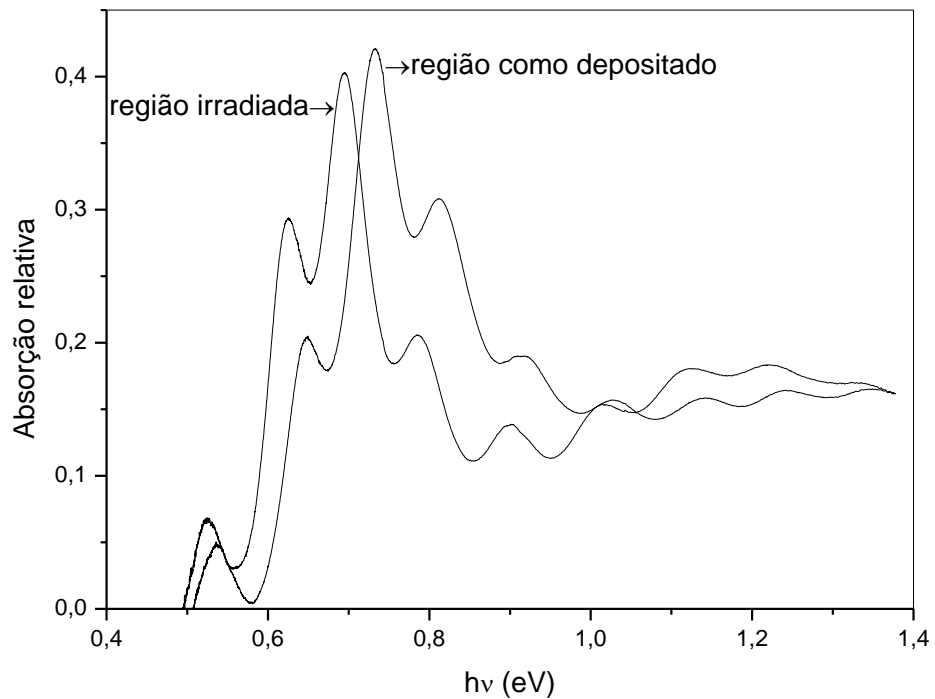


Fig. 3.22 Espectro de absorção do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de  $0,40 \mu m$  de espessura, depositado sobre mylar, para as regiões como depositada e irradiada.

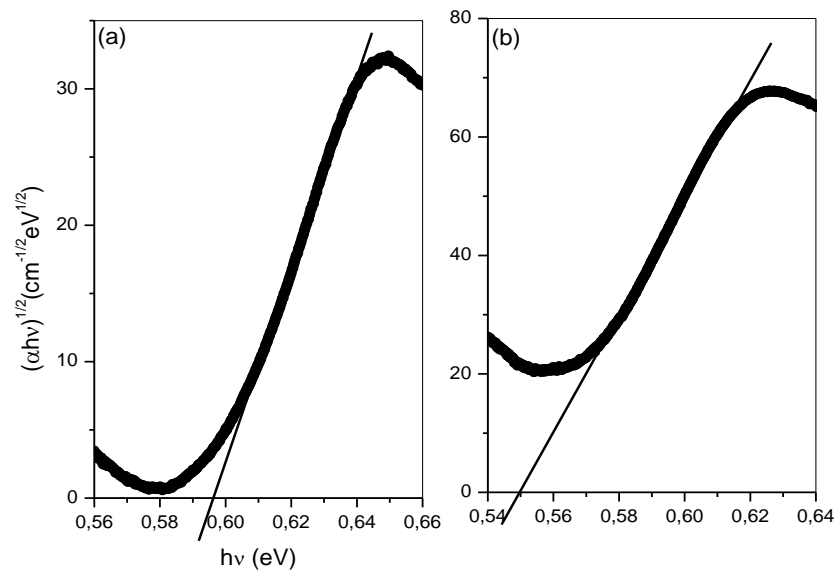


Fig. 3.23 Gráficos de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  de acordo com a aproximação de Tauc do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de  $0,40 \mu m$  de espessura, depositado sobre mylar, para as regiões como depositada (a) e irradiada (b).

A figura 3.24 mostra o espectro de absorção do filme fino  $Te_{46}In_{15}Sb_{39}$  de  $0,40 \mu m$  de espessura, depositado sobre mylar, na faixa de energia entre 0,6 a 1,4 eV e a região de absorção eletrônica entre bandas ocorrendo na faixa de energia compreendida entre 0,9 e 1,0 eV nas regiões como depositada e irradiada. A figura 3.25 mostra o gráfico de Tauc para as regiões como depositada e irradiada, obtendo os valores apresentados na tabela 3.8.

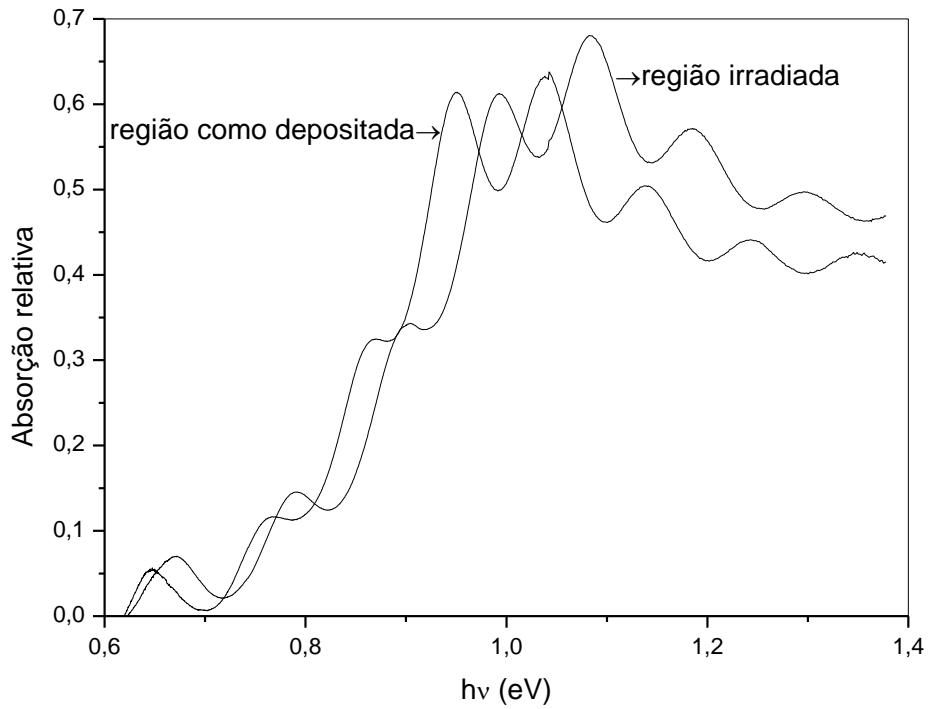


Fig. 3.24 Espectro de absorção óptica do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,40 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre mylar, para as regiões como depositada e irradiada.

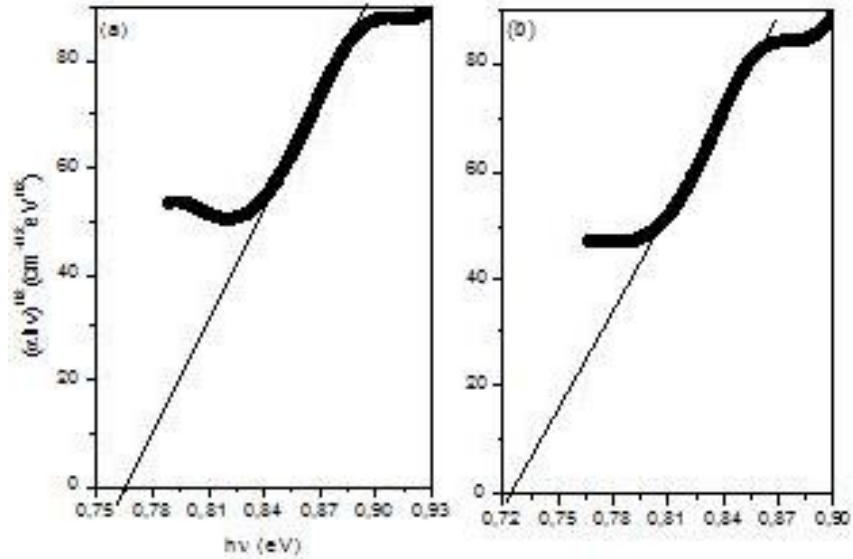


Fig. 3.25 Gráficos de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  de acordo com a aproximação de Tauc do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de  $0,40 \mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre mylar, para as regiões como depositada (a) e irradiada (b).

O pequeno deslocamento vertical (*shift*) entre as curvas das figuras 3.17, 3.18, 3.20, 3.22 e 3.24 estão relacionados com a eliminação de defeitos, crescimento de grãos e eliminação de fases amorfas nos filmes finos irradiados [Boldish e White, 1998].

Filme fino	Eg (eV) como depositado	Eg (eV) irradiado	$\Delta E_g$ (eV)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Substrato
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	0,51 $\pm$ 0,02	0,43 $\pm$ 0,02	0,08 $\pm$ 0,02	0,15	vidro
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	0,60 $\pm$ 0,02	0,55 $\pm$ 0,02	0,05 $\pm$ 0,02	0,40	mylar
Sb <sub>50</sub> Te <sub>50</sub>	0,52 $\pm$ 0,02	0,44 $\pm$ 0,02	0,08 $\pm$ 0,02	0,58	vidro
Sb <sub>30</sub> Te <sub>70</sub>	0,49 $\pm$ 0,02			0,25	
Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	0,42 $\pm$ 0,02			0,19	
Sb	0,15 $\pm$ 0,02				
Te	0,65 $\pm$ 0,02				

Tabela 3.7: Valores do *gap* óptico dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> como depositado e irradiado, Sb e Te [Pauling, 1954], Sb<sub>30</sub>Te<sub>70</sub> amorfo [Prokhorov *et al.*, 2007] e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [Xianhui *et al.*, 2006].

Comparando os valores da tabela 3.7, pode se constatar que o *gap* óptico dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> de 0,15 e 0,58  $\mu\text{m}$  de espessura, depositados sobre vidro e como depositados, assemelham-se com o *gap* óptico do filme fino Sb<sub>30</sub>Te<sub>70</sub> de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura e o *gap* óptico dos filmes finos Sb<sub>50</sub>Te<sub>50</sub> de 0,15 e 0,58  $\mu\text{m}$  de espessura, depositados sobre vidro e irradiados, assemelham-se com o *gap* óptico do filme fino Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> de 0,19  $\mu\text{m}$  de espessura.

Filme fino	Eg (eV) como depositado	Eg (eV) irradiado	$\Delta E_g$ (eV)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Substrato
$\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$	$0,84 \pm 0,02$	$0,74 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,02$	0,25	vidro
$\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$	$0,77 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	0,40	mylar
$\text{Te}_{24}\text{In}_{36}\text{Sb}_{40}$	$0,76 \pm 0,02^*$	$0,48 \pm 0,02^\#$	$0,28 \pm 0,02$		quartzo
$\text{Te}_{28}\text{In}_{32}\text{Sb}_{40}$	$0,86 \pm 0,02^*$	$0,65 \pm 0,02^\#$	$0,21 \pm 0,02$		quartzo
$\text{Te}_{36}\text{In}_{27}\text{Sb}_{37}$	$0,85 \pm 0,02^*$	$0,56 \pm 0,02^\#$	$0,29 \pm 0,02$		quartzo
$\text{Te}_{38}\text{In}_{24}\text{Sb}_{38}$	$0,83 \pm 0,02^*$	$0,52 \pm 0,02^\#$	$0,31 \pm 0,02$		quartzo
$\text{Te}_{42}\text{In}_{15}\text{Sb}_{43}$	$0,63 \pm 0,02^*$	$0,25 \pm 0,02^\#$	$0,38 \pm 0,02$		quartzo

Tabela 3.8: Valores do *gap* óptico dos filmes finos  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  como depositado e irradiado,  $\text{Te}_{24}\text{In}_{36}\text{Sb}_{40}$ ,  $\text{Te}_{28}\text{In}_{32}\text{Sb}_{40}$ ,  $\text{Te}_{36}\text{In}_{27}\text{Sb}_{37}$ ,  $\text{Te}_{38}\text{In}_{24}\text{Sb}_{38}$  e  $\text{Te}_{42}\text{In}_{15}\text{Sb}_{43}$  amorfos\* e cristalinos<sup>#</sup> [Wang *et al.*, 1989].

Comparando os valores da tabela 3.8, pode se constatar que o *gap* óptico do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  (majoritariamente amorfo, cuja composição do pó precursor era  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$ ) de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre vidro e como depositado, assemelha-se ao *gap* óptico dos filmes finos  $\text{Te}_{28}\text{In}_{32}\text{Sb}_{40}$ ,  $\text{Te}_{36}\text{In}_{27}\text{Sb}_{37}$  e  $\text{Te}_{38}\text{In}_{24}\text{Sb}_{38}$  amorfos e o *gap* óptico na região irradiada assemelha-se ao *gap* óptico do filme fino  $\text{Te}_{24}\text{In}_{36}\text{Sb}_{40}$  amorfo.

Já o *gap* óptico do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de 0,40  $\mu\text{m}$  de espessura, depositado sobre mylar e como depositado, assemelha-se ao *gap* óptico do filme fino  $\text{Te}_{24}\text{In}_{36}\text{Sb}_{40}$  amorfo.

### 3.5 Espectroscopia de energia dispersiva

Foi possível analisar quantitativamente a composição química dos filmes finos como depositados e irradiados, com precisão de 1 %. A razão entre as áreas sob os picos fornece a proporcionalidade entre os elementos do filme fino.

As figuras 3.26 e 3.27 mostram os espectros de EDS do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  depositado sobre vidro, na região que compreende as bordas  $L\alpha$  do Sb e Te, para as

regiões como depositada e irradiada, respectivamente. Os resultados quantitativos das análises por EDS são mostrados na tabela 3.9.

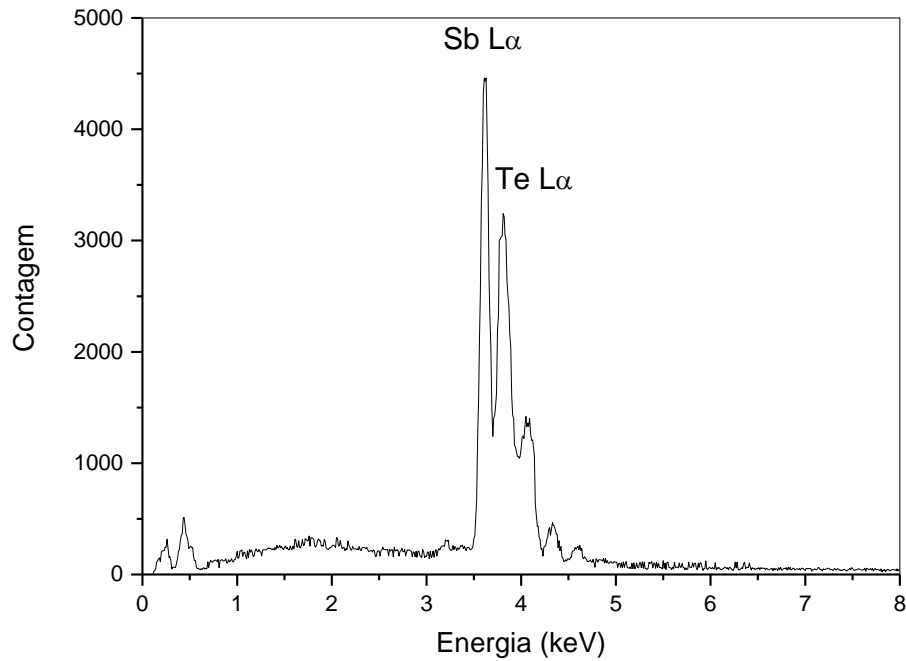


Fig. 3.26 Espectro de EDS do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  depositado sobre vidro para a região como depositada.

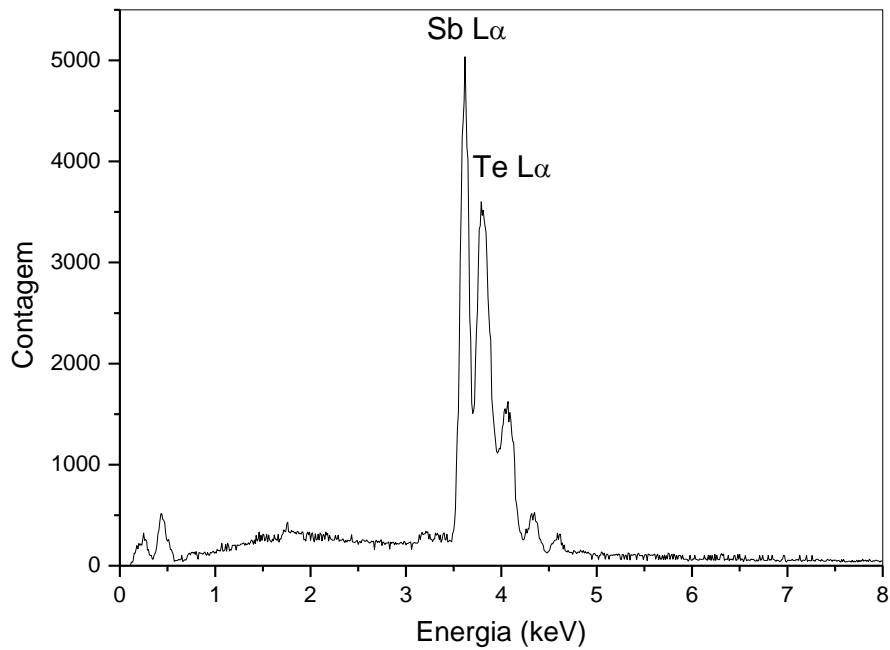


Fig. 3.27 Espectro de EDS do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  depositado sobre vidro para a região irradiada.

Linha do elemento	% em átomo como depositado	% em átomo irradiado
Sb L	$50 \pm 3$	$59 \pm 3$
Te L	$50 \pm 4$	$41 \pm 4$

Tabela 3.9: Composição química do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  como depositado e irradiado, depositado sobre vidro.

A análise dos resultados quantitativos revelaram que a proporção Sb:Te na região irradiada ficou alterada para 59:41, indicando uma migração do Te, já que a proporção na região como depositada era de 50:50.

As figuras 3.28 e 3.29 mostram os espectros de EDS do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  depositado sobre mylar, na região que compreende as bordas  $L\alpha$  do Sb e Te, para as regiões como depositada e irradiada, respectivamente. Os resultados quantitativos das análises por EDS são mostrados na tabela 3.10.

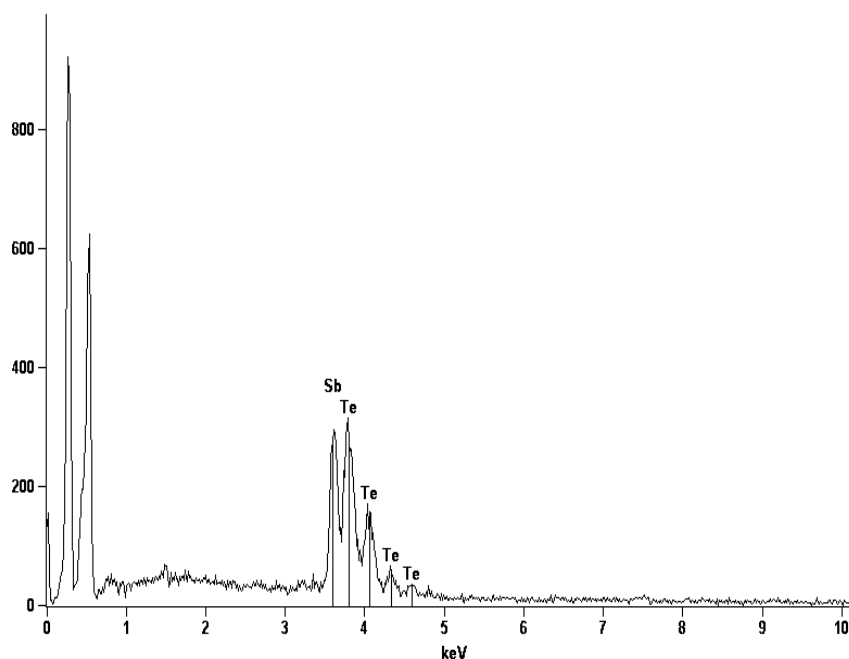


Fig. 3.28 Espectro de EDS do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  depositado sobre mylar para a região como depositada.

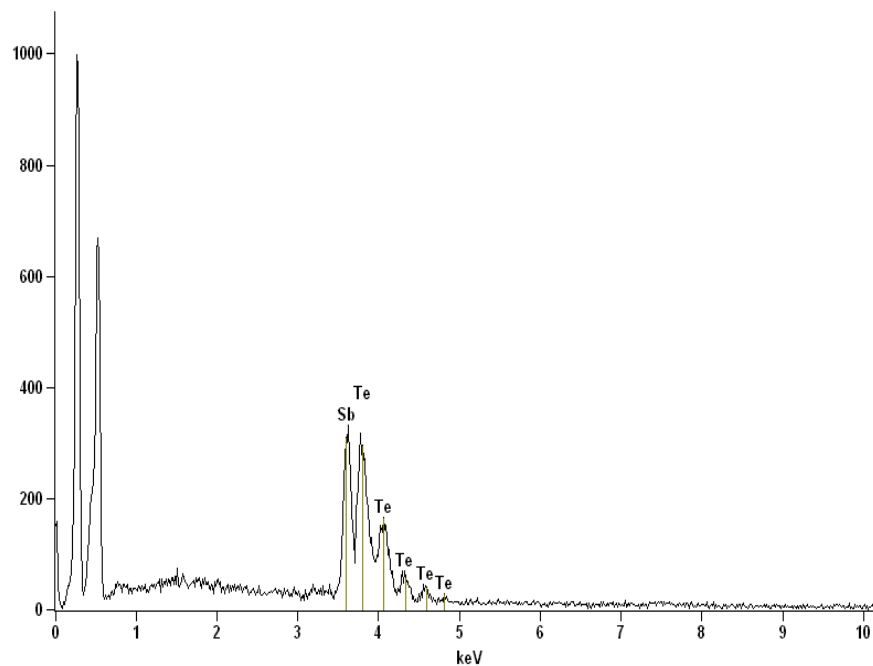


Fig. 3.29 Espectro de EDS do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  depositado sobre mylar para a região irradiada.

Linha do elemento	% em átomo como depositado	% em átomo irradiado
Sb L	$50 \pm 3$	$55 \pm 3$
Te L	$50 \pm 4$	$45 \pm 4$

Tabela 3.10: Composição química do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  como depositado e irradiado, depositado sobre mylar.

As análises dos resultados quantitativos revelaram que a proporção Sb:Te na região irradiada ficou alterada para 55:45, indicando uma migração do Te, já que a proporção na região como depositada era de 50:50.

As figuras 3.30 e 3.31 mostram os espectros de EDS do filme fino  $Te_{46}In_{15}Sb_{39}$  depositado sobre mylar, na região que compreende as bordas  $L\alpha$  do Te, In e Sb, para as regiões como depositada e irradiada, respectivamente. Os resultados quantitativos das análises por EDS são mostrados na tabela 3.11.



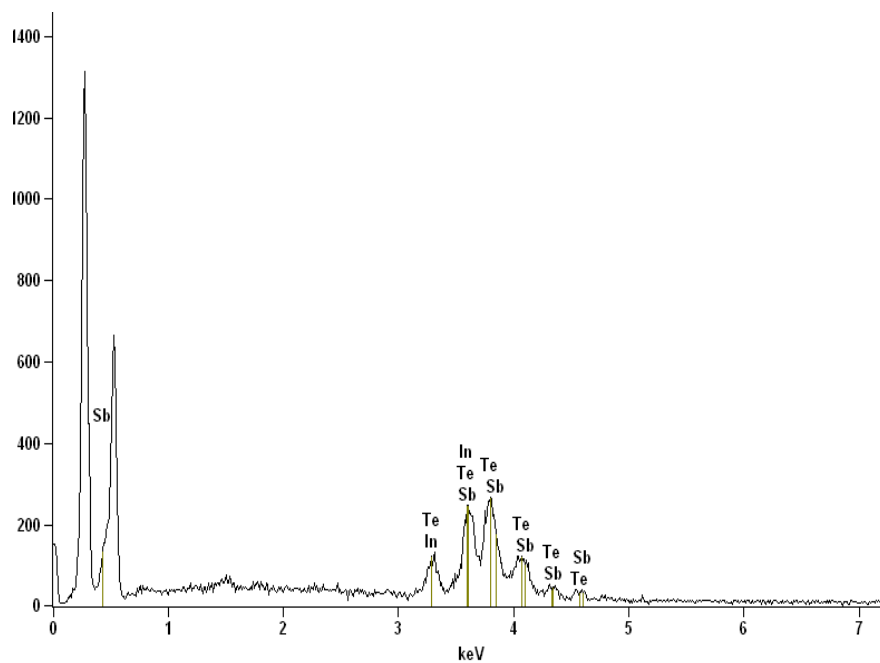


Fig. 3.30 Espectro de EDS do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositado sobre mylar para a região como depositada.

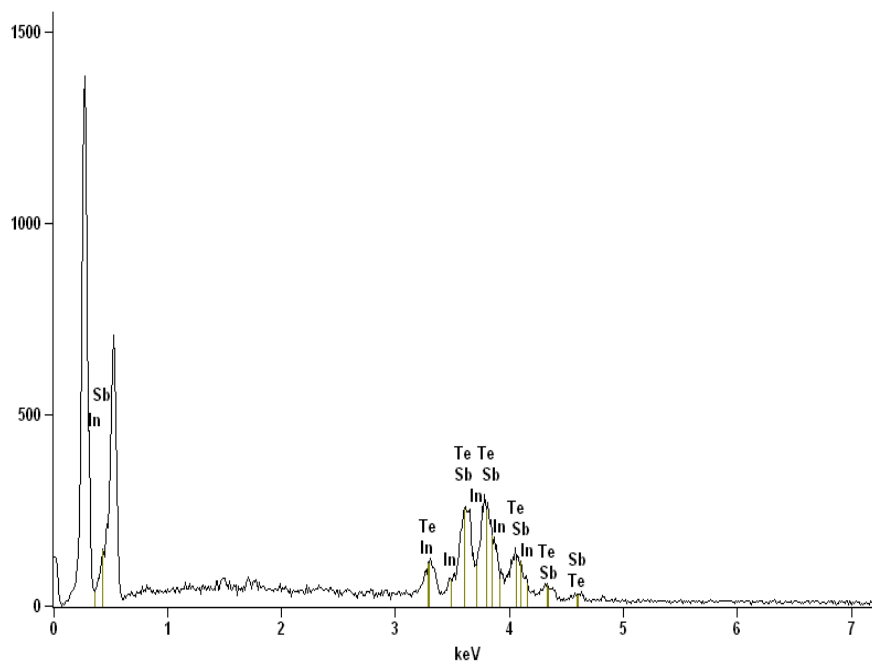


Fig. 3.31 Espectro de EDS do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositado sobre mylar para a região irradiada.

Linha do elemento	% em átomo como depositado	% em átomo irradiado
Te L	46 ± 4	42 ± 4
In L	15 ± 2	11 ± 2
Sb L	39 ± 4	47 ± 4

Tabela 3.11: Composição química do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  como depositado e irradiado, depositado sobre mylar.

As análises dos resultados quantitativos revelaram que a proporção Te:In:Sb na região irradiada ficou alterada para 42:11:47, indicando uma migração do Te e In, já que a proporção na região como depositada era de 46:15:39.

As figuras 3.32, 3.33, 3.34 e 3.35 mostram as micrografias eletrônica de varredura dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositados sobre mylar, para as regiões como depositada e irradiada.

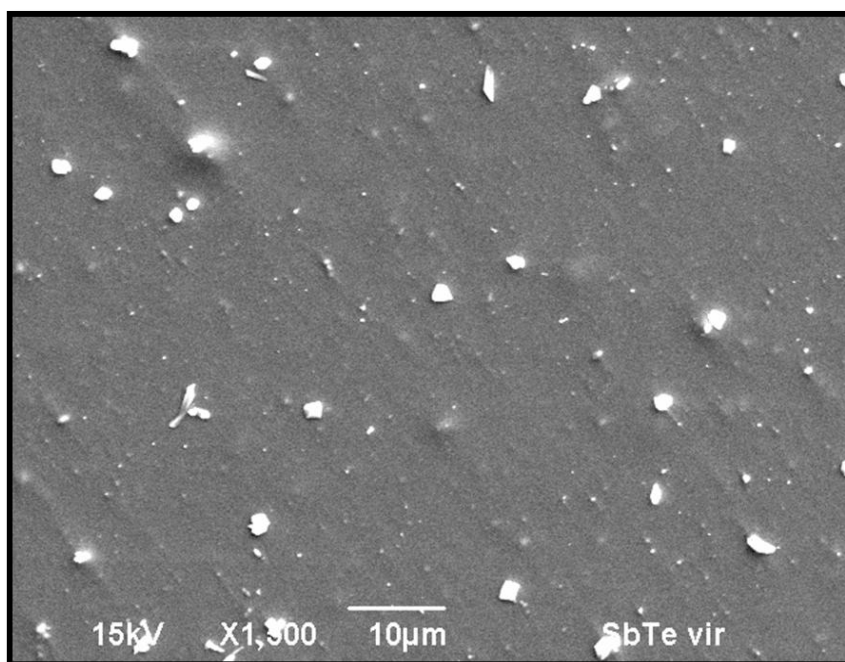


Fig. 3.32 Eletromicrografia de varredura do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  depositado sobre mylar, para a região como depositada.

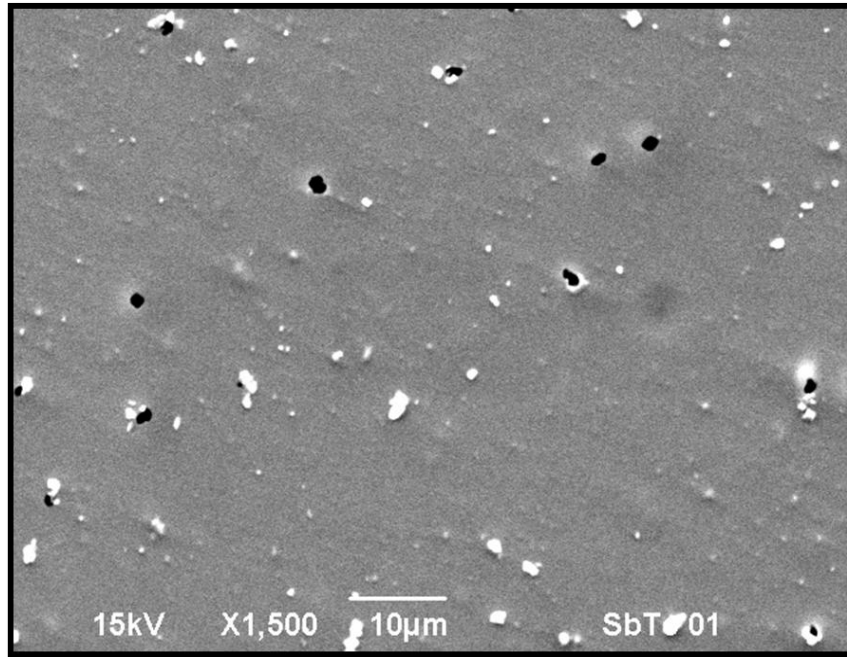


Fig. 3.33 Eletromicrografia de varredura do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  depositado sobre mylar, para a região irradiada.

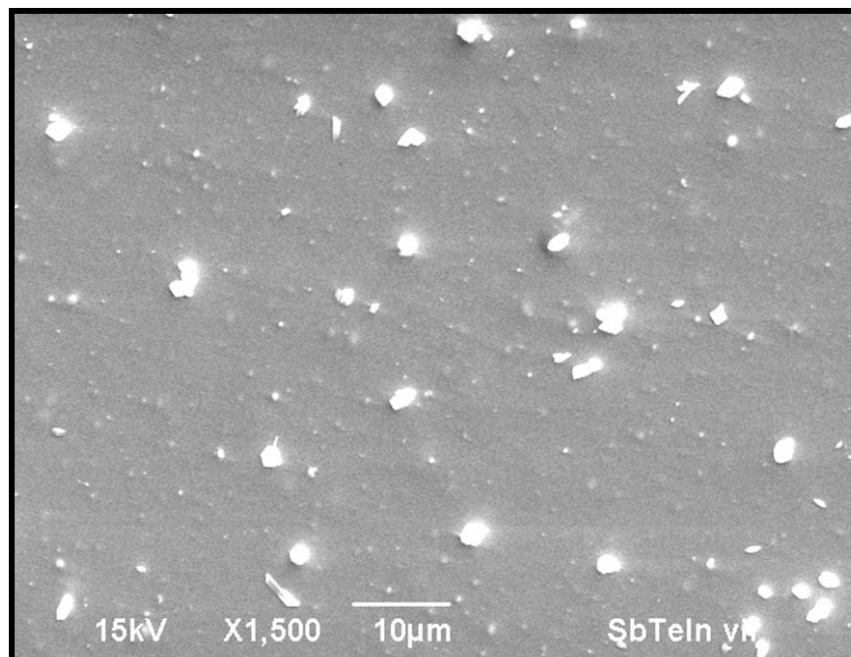


Fig. 3.34 Eletromicrografia de varredura do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositado sobre mylar, para a região como depositada.

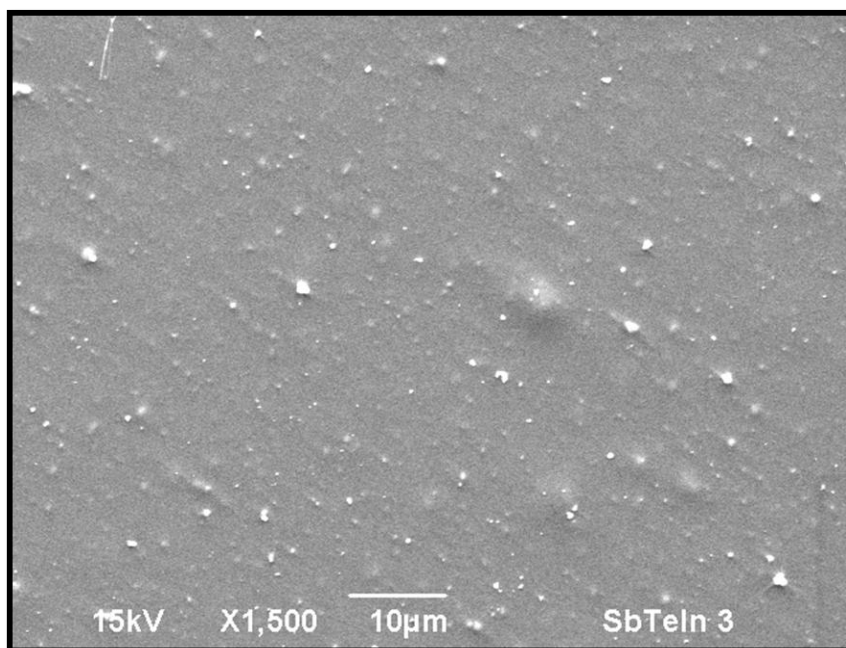


Fig. 3.35 Eletromicrografia de varredura do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositado sobre mylar, para a região irradiada.

As micrografias mostram as morfologias dos filmes finos, apresentando características diferentes entre si, tanto do ponto de vista da coloração quanto das suas morfologias, como pode ser visto nas micrografias mostradas nas figuras. Os filmes finos como depositados e irradiados são policristalinos, sem orientação preferencial dos cristalitos e mostram uma morfologia homogênea, a formação de aglomerados e apresentam uma superfície com baixa densidade de poros, com diâmetros médio da ordem de  $10\ \mu\text{m}$ . Em torno das áreas mais claras (partes mais elevadas, com mais óxido) das figuras é onde ocorrem uma maior densidade de poros. Já os filmes finos irradiados mostram uma menor densidade de poros.

### 3.6 Sonda quatro pontas

As propriedades elétricas dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  foram analisadas usando a técnica da sonda quatro pontas, para medidas de resistividade elétrica *in situ* em função do número de fótons.

Medidas de resistividade elétrica normalmente empregam uma sonda quatro pontas, que é colocada em contato com o substrato [Wiegenstein e Schulz, 1997]. Este método permite medidas de resistividade elétrica em intervalos discretos de espessura, após tempos de deposição particulares. Para ativar o monitoramento contínuo da resistividade elétrica *in situ*, um dispositivo especial foi projetado, que integra a sonda de quatro pontas com o filme fino depositado.

As figuras 3.36 e 3.37 mostram as medidas de resistividade elétrica *in situ* dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15 e 0,58  $\mu\text{m}$  de espessura, respectivamente, irradiados com luz VUV para o intervalo de 0,5 h.

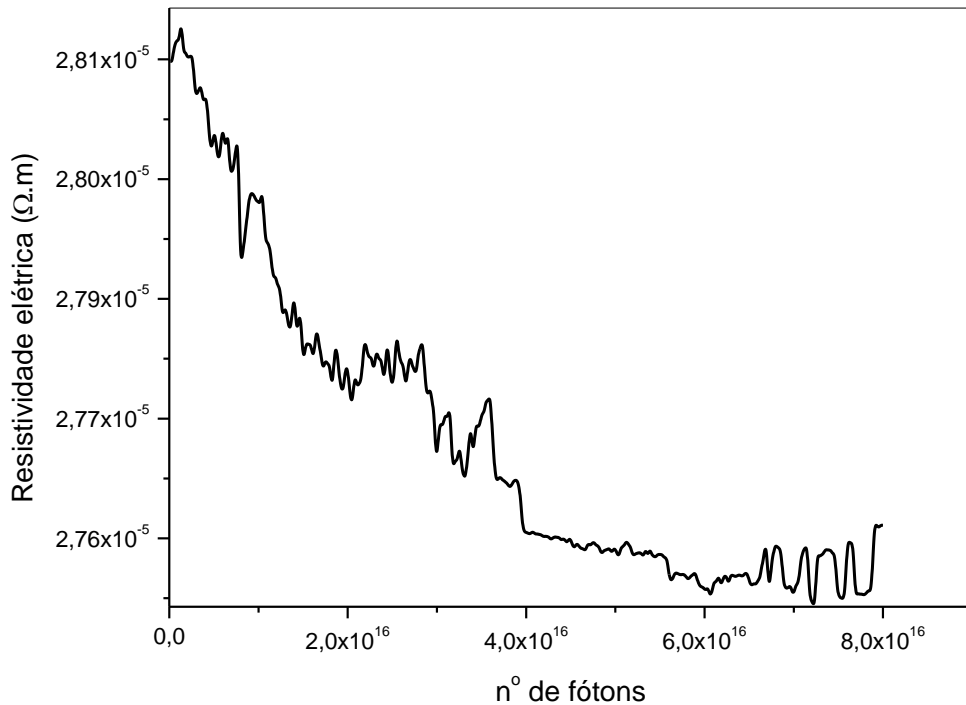


Figura 3.36 Medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura, irradiado com luz VUV para o intervalo de 0,5 h.

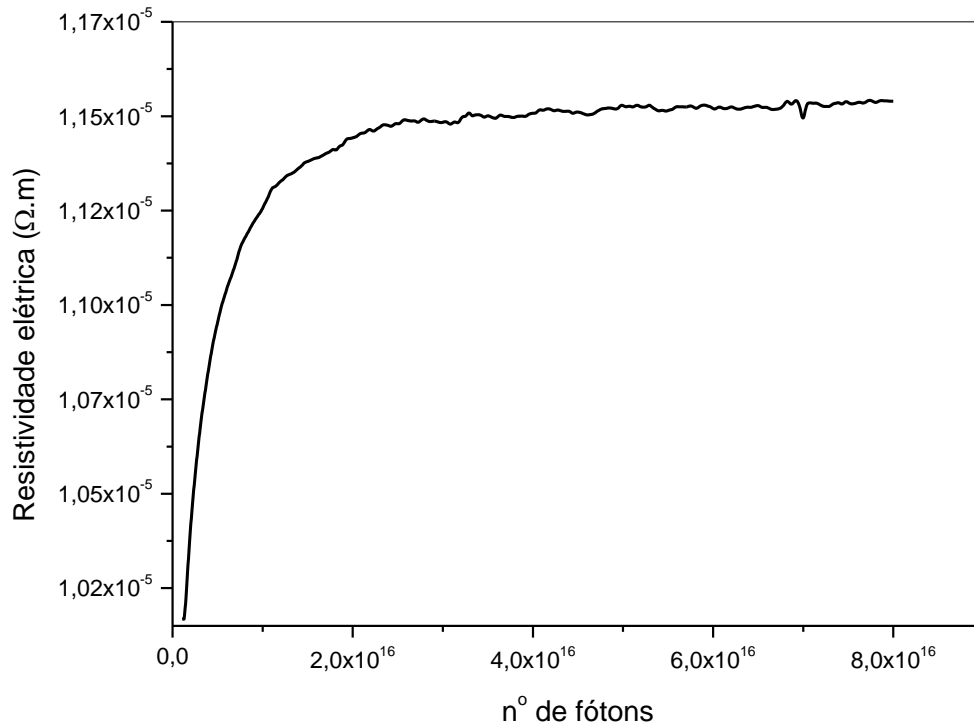


Figura 3.37 Medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,58  $\mu m$  de espessura e irradiado com luz VUV, para o intervalo de 0,5 h.

Na medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,15  $\mu m$  de espessura, observa-se um aumento inicial da resistividade elétrica, atingindo um máximo para uma dose de  $1,24 \times 10^{15}$  fótons e inicia-se um processo de decaimento para  $2,76 \times 10^{-5} \Omega m$ , para o intervalo de 0,5 h de irradiação.

Na medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,58  $\mu m$  de espessura, observa-se um aumento da resistividade elétrica, atingindo um máximo para uma dose de  $4,96 \times 10^{16}$  fótons e inicia-se um processo de saturação em  $1,15 \times 10^{-5} \Omega m$ , para o intervalo de 0,5 h de irradiação.

O filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,15  $\mu m$  de espessura exibiu uma resistividade elétrica maior do que a do filme fino  $Sb_{50}Te_{50}$  de 0,58  $\mu m$  de espessura. Esse comportamento pode ser atribuído a defeitos estruturais, tais como vacâncias, átomos intersticiais e deslocamentos que podem ser distribuídos através dos primeiros estagios de crescimento do filme fino. Esses defeitos adicionam uma percentagem extra de resistividade elétrica. Com o aumento da espessura do filme fino, esses defeitos se difundem e diminui a resistividade elétrica correspondente [Abd El-Wahabb *et al.*, 2009]. A tabela 3.12 mostra medidas de resistividade elétrica.

Filme fino	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$(2,76 - 2,81 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	0,15
$\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$	$(1,02 - 1,15 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	0,58
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$5 \times 10^{-5}$	0,06
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$3 - 4 \times 10^{-5}$	0,07 - 0,13
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$2 - 3 \times 10^{-5}$	0,20
$\text{Sb}_2\text{Te}_3^*$	$9 \times 10^{-4}$	0,20
p- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$	$1,04 \times 10^{-5}$	0,70
$\text{SbTe}^\#$	$1,8 - 2 \times 10^{-5}$	
$\text{SbTe}^\&$	$4 \times 10^{-4}$	<i>bulk</i>
$\text{SbTe}^+$	$2 - 5 \times 10^{-5}$	<i>bulk</i>

Tabela 3.12: Medidas de resistividade elétrica dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [Damodara Das *et al.*, 1989 e Yin *et al.*, 2007\*], p- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [Zou *et al.*, 2001] e  $\text{SbTe}$  [Rajagopalan *et al.*, 1963<sup>#</sup>, Benel, 1958<sup>&</sup> e Ronnuld *et al.*, 1965<sup>+</sup>].

Comparando os valores da tabela 3.12, pode se constatar que a resistividade elétrica do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,15  $\mu\text{m}$  de espessura assemelha-se com a do filme fino  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de 0,20  $\mu\text{m}$  de espessura e a do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  de 0,58  $\mu\text{m}$  de espessura assemelha-se com a do filme fino p- $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  de 0,70  $\mu\text{m}$  de espessura.

A figura 3.38 mostra a medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, irradiado com luz VUV para o intervalo de 0,5 h.

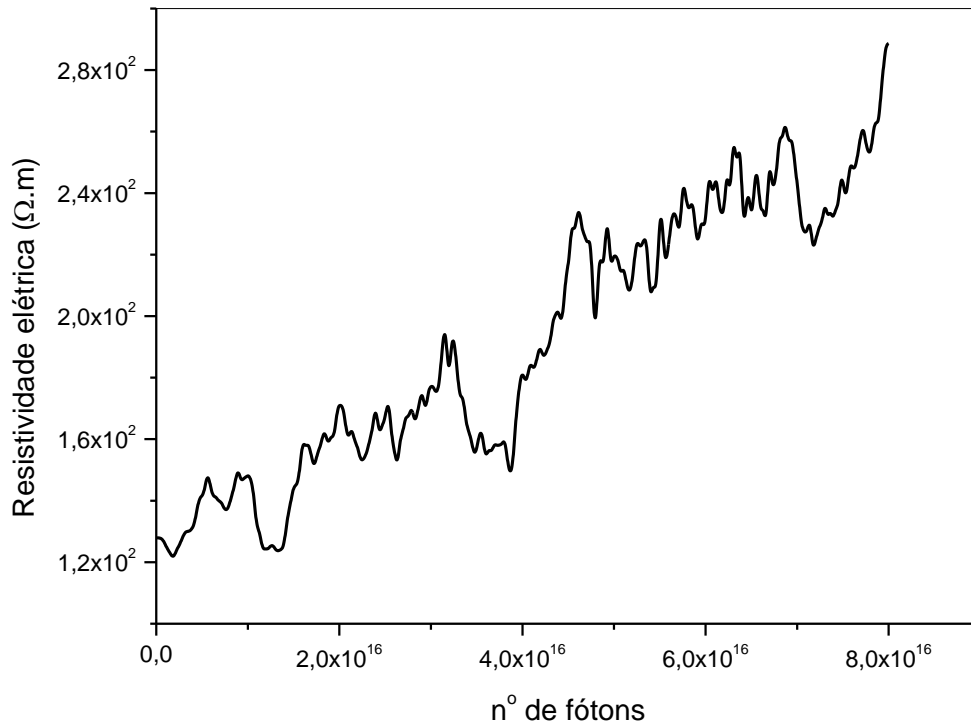


Figura 3.38 Medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura e irradiado com luz VUV, para o intervalo de 0,5 h.

Na medida de resistividade elétrica *in situ* do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura, observa-se um aumento da resistividade elétrica para  $2,80 \times 10^2 \Omega\text{m}$ , para uma dose de  $8,00 \times 10^{16}$  fótons, para o intervalo de 0,5 h de irradiação. A tabela 3.13 mostra medidas de resistividade elétrica.

Filme fino	$\rho$ ( $\Omega\text{m}$ )	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$	$(1,30 - 2,80 \pm 0,05) \times 10^2$	0,25
$\text{InSbTe}_3$	$5,94 \times 10^4$	0,05
$\text{InSbTe}_3$	$6,55 \times 10^3$	0,10
$\text{InSbTe}_3$	$1,50 \times 10^3$	0,13
$\text{InSbTe}_3$	$2,26 \times 10^2$	0,15

Tabela 3.13: Medidas de resistividade elétrica dos filmes finos  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  e  $\text{InSbTe}_3$  [Atyia e El-Barry, 2006].



Comparando os valores da tabela 3.13, pode se constatar que a resistividade elétrica do filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura assemelha-se com a do filme fino  $\text{InSbTe}_3$  de 0,13  $\mu\text{m}$  de espessura.

A medida de resistividade elétrica *in situ* fornece um excelente método para investigar mudanças na condutância durante o crescimento [Liu *et al.*, 2001] e irradiação do filme fino. A resistividade elétrica de filmes finos é determinada pelos efeitos de volume e de superfície, sendo influenciada pelo espalhamento de elétrons por fônons, defeitos pontuais, impurezas e contornos de grão [Schumacher, 1993]. Para filmes finos de espessura inferior ao livre caminho médio dos elétrons, a resistividade elétrica aumenta devido ao espalhamento interfacial. A resistividade elétrica pode também ser significativamente influenciada por espécies adsorvidas que alteram as concentrações de portadores de carga ou a altura de barreira intergranular [Vancu *et al.*, 1992].

A resistividade elétrica de filmes finos possui dois mecanismos e estes competem entre si: o espalhamento de portadores por contornos de grão [Lee e Park, 2004], aumentando a resistividade elétrica, e as vacâncias de oxigênio (ausência de íons de oxigênio) [Hosono, 2007], diminuindo a resistividade elétrica. A concentração de elétrons de condução é função da concentração de vacâncias de oxigênio. O espalhamento de portadores está relacionado com a cristalinidade dos filmes finos e com o tamanho dos grãos. O aumento da cristalinidade pode causar decréscimo de espalhamentos por contornos de grão, aumentando a mobilidade dos portadores, ou seja, quanto mais cristalino o filme fino é, menor será sua resistividade elétrica [Thilakan e Kumar, 1997] e a resistividade elétrica também diminui com o aumento dos grãos do filme fino [Kerkache *et al.*, 2006].

Os contornos de grão têm uma estrutura atômica com alto grau de desordem e ligações incompletas formando uma região com um grande número de defeitos. O mecanismo de condução elétrica é fortemente influenciado por estas regiões que funcionam como uma barreira de potencial ao movimento dos elétrons, fato que causa decréscimo na mobilidade dos portadores livres. O espalhamento por contornos de grão tem efeito na mobilidade total dos portadores de cargas, somente se, o tamanho de grão for aproximadamente da mesma ordem do livre caminho médio dos portadores de carga.

## Capítulo 4

### 4 Conclusões

Com base nos experimentos aqui desenvolvidos e nos resultados obtidos neste trabalho, concluímos:

- Partindo da mistura de pós elementares de Sb e Te, foi possível obter por síntese mecânica a liga nanoestruturada  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ , na forma hexagonal, após 10 h de moagem.
- Partindo da mistura de pós elementares de Sb, In e Te, foi possível obter por síntese mecânica a liga nanoestruturada  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$ , nas formas hexagonais e cúbicas, após 10 h de moagem.
- Após sintetização, as ligas foram analisadas por DRX, confirmado a coexistência de fases amorfas, cristalinas e de óxidos dos materiais que compõem as ligas.
- As ligas produzidas por síntese mecânica na forma de pó foram analisadas por DRX e os resultados mostraram a nucleação das fases nanocristalinas  $\text{Sb}_2\text{Te}_2$  para o sistema binário e a coexistência das fases nanocristalinas  $\text{Sb}_{24}\text{Te}_9$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$  para o sistema ternário. Os tamanhos médios de cristalitos obtidos são menores que 222 Å.
- Após evaporação, os filmes finos foram analisados por DRX, confirmado a coexistência de fases amorfas, cristalinas e de óxidos dos materiais que compõem os filmes finos.
- Os padrões de DRX dos filmes finos produzidos a partir das ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$ , mostram que os filmes finos são majoritariamente amorfos, sendo que o filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  apresentou fortes indícios de oxidação.
- As ligas  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{24}\text{In}_{38}\text{Sb}_{38}$  foram produzidas por síntese mecânica e posteriormente depositadas sobre substratos de vidro e mylar, originando

filmes finos com espessuras da ordem de 0,15, 0,40 e 0,58  $\mu\text{m}$  para o sistema binário e 0,25 e 0,40  $\mu\text{m}$  para o sistema ternário.

- Os filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  produzidos pela técnica de evaporação térmica resistiva são fotossensíveis quando expostos à luz VUV, sendo identificados após irradiação os efeitos fotoinduzidos de fotoescurecimento, fotodecomposição e fotoresistividade.
- Os filmes finos irradiados com luz VUV mostraram diferentes comportamentos da refletância em função do número de fótons. Para os filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$ , há um aumento da refletância atingindo um máximo, descrito por um regime polinomial, compatível com a homogeneização dos átomos na rede. Após inicia-se um processo de diminuição da refletância, descrita por um decaimento exponencial de primeira ordem, atribuído a um contínuo processo de transição entre fases metaestáveis pela migração do elemento calcogênico, caracterizando o efeito de fotodecomposição.
- Os filmes finos irradiados com luz VUV mostraram diferentes comportamentos da transmitância em função do número de fótons. Para os filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$ , há um aumento da transmitância, descritas por um regime polinomial, compatível com a homogeneização dos átomos na rede, caracterizando o efeito de fotodecomposição.
- O composto InSb possui *gap* óptico muito pequeno (0,18 eV à temperatura ambiente [Zwerding *et al.*, 1957]). Dopando-se a liga  $\text{In}_{50}\text{Sb}_{50}$  com Te (usando síntese mecânica), a borda de absorção da liga ternária (na forma de filme fino  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$ ) deslocou-se para 0,84 eV.
- As análises por espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  irradiados com luz VUV revelaram a ocorrência do deslocamento das bordas de absorção óptica para menores energias, caracterizando o efeito de fotoescurecimento.
- Os resultados de EDS mostraram que as composições dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  nas regiões irradiadas ficaram levemente alteradas em relação às regiões como depositadas, caracterizando o efeito de fotodecomposição.

- Os filmes finos são policristalinos, mostram morfologias homogêneas, sem orientação preferencial dos cristalitos, a formação de aglomerados e apresentam superfícies com baixa densidade de poros, com diâmetro médio da ordem de 10  $\mu\text{m}$ .
- A resistividade elétrica dos filmes finos  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  e  $\text{Te}_{46}\text{In}_{15}\text{Sb}_{39}$  depositados por evaporação térmica resistiva foram examinadas *in situ*, sendo que a resistividade elétrica do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$  foi examinada para os valores de espessura de 0,15 e 0,60  $\mu\text{m}$ .
- Ficou constatado que a resistividade elétrica é função da espessura do filme fino  $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ .
- Observamos que a medida de resistividade elétrica *in situ* está relacionada diretamente com a refletância e que as alterações fotoinduzidas são prioritárias do volume, caracterizando o efeito de fotoresistividade.
- O efeito de clareamento/escurecimento também se reflete na resistividade elétrica, causando um aumento e subsequente redução.
- Esses resultados demonstram que medidas de DRX, refletância e transmitância no VUV, espectroscopia de absorção UV/VIS/NIR, EDS e resistividade elétrica *in situ* serão valiosas para a compreensão de efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos, demonstrando que os filmes finos da liga binária e ternária têm potencial como material de mudança de fase para gravação óptica na região do VUV.

Como sugestões para continuação deste trabalho, listamos:

- Produção de filmes finos auto suportáveis.
- Promover o tratamento térmico (*annealing*) próximo à temperatura de transição vítrea nos filmes finos irradiados, a fim de se observar mudanças reversíveis.
- Investigar os efeitos fotoinduzidos sobre uma ampla faixa de energia, a fim de se obter um conhecimento amplo sobre os efeitos fotoinduzidos.
- Sintetizar ligas  $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$  e  $(\text{In}_x\text{Sb}_{100-x})_y\text{Te}_{100-y}$  noutras estequiometrias, bem como ligas calcogênicas em combinação com outros elementos da tabela

periódica, para em seguida depositá-las e estudá-las seguindo os procedimentos desta tese.

- Aplicar as técnicas experimentais utilizadas nesta tese, bem como técnicas experimentais que não foram utilizadas, tanto na síntese como na caracterização, em ligas e filmes finos calcogênicos produzidos noutras estequiometrias e em combinações com outros elementos da tabela periódica, a fim de termos um melhor entendimento da cinética dos efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos sob irradiação.

## REFERÊNCIAS

- AMANO, M.; SUZUKI, K.; SAKATA, H. *Electrical-properties of  $Sb_2O_3$ -CaO- $V_2O_5$  glasses and glass-ceramics*. J. Mat. Sci. 32 (1997) 4325.
- ATYIA, H.E.; EL-BARRY, A.M.A. *Structural properties and thermoelectric power of thermally evaporated  $InSbTe_3$  thin films*. Chalcogenide Letters. 3 (2006) 41.
- BETZIG, E.; TRAUTMAN, J.K.; WOLFE, R.; GYORGY, E.M.; FINN, P.L.; KRYDER, M.H.; CHANG, C.H. *Near-field magneto-optics and high-density data-storage*. Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 142.
- BOLDISH, S.I.; WHITE, W.B. *Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals*. American Mineralogist. 83 (1998) 865.
- BORG, H. J.; VAN SCHIJNDEL, M.; RIJERS, J. C. N. *Phase-change media for high-numerical-aperture and blue-wavelength recording*. Jpn. J. Appl. Phys. I 40 (2001) 1592.
- BURSTEIN, Z.; PICUS, G.S.; GEBBIE, H.A. *Cyclotron resonance at infrared frequencies in  $InSb$  at room temperature*. Phys. Rev. 103 (1956) 825.
- CAVASSO, R. L.; LAGO, A. F.; HOMEM, M. G. P.; PILLING, S.; NAVES DE BRITO, A. *Delivering high-purity vacuum photons at the Brazilian toroidal grating monochromator (TGM) beamline*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 156 (2007) 168.
- DAMODARA DAS, V.; SOUNDARARAJAN, N. *Thermoelectric power and electrical resistivity of crystalline antimony telluride ( $Sb_2Te_3$ ) thin films: Temperature and size effects*. J. Appl. Phys. 65 (6) (1989) 2332.
- FEINLEIB, J.; DE NEUFVILLE, J.; MOSS, S. C.; OVSHINSKY, S. R. *Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors*. Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 254.
- GEORGEVA, V.; TANUSEVSKI, A. BPU-5: *Fifth General Conference of the Balkan Physical Union*, 25, Vrnjačka Banja, Serbia and Montenegro (2003).
- GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. *Mechanical alloying*. Ann. Ver. Mater. Sci. 13 (1983) 279.
- GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. *Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente*. Quím. Nova. 25 (2002) 639.

- HORAK, J.; KARAMOZOV, S.; LOSTAK, P. *Point-defects in  $M(2-X)In(X)Te(3)$  ( $M=Sb$  or  $Bi$ ) crystals*. Phil. Mag. B. 72 (1995) 627.
- HORAK, J.; LOSTAK, P.; BENES, L. *Suppression of antistructural defects in crystals by an increased polarization of bonds*. Phil. Mag. B. 50 (1984) 665.
- HORAK, J.; STARY, Z.; LOSTAK, P.; PANCIR, J. *Antisite defects in  $Sb_{2-x}In_xTe_3$  mixed-crystals*. J. Phys. Chem. Sol. 49 (1988) 191.
- HORIE, M.; OHNO, T.; NOBUKUNI, N.; KIYONO, K.; HASHIZUME, T.; MIZUNO, M. *Material characterization and application of eutectic  $SbTe$  based phase-change optical recording media*. Proc. SPIE. 4342 (2001) 76.
- HOSONO, H. *Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application*. Thin Solid Films. 515 (2007) 6000.
- IONORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany, and the U.S. Department of Commerce on the behalf of the United States, 2007.
- ISHIDA, T.; SHOJI, M.; MIYABATA, Y.; SHIBATA, Y.; OHNO E.; OHARA, S. *High density mark edge recording on a phase change disk by a 680-nm laser diode*. Proc. SPIE. 2338 (1994) 121.
- KATO, T.; HIRATA, H.; INOUE, H.; SHINGAI, H.; UTSUNOMIYA, H. *The phase change optical disc with the data recording rate of 140 Mbps*. Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 1664.
- KERKACHE, L.; LAYADI, A.; DOGHECHE, E.; RÉMIENS, D. *Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effects*. J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 184.
- KHULBE, P. K.; HURST, T.; HORIE, M.; MANSURIPUR, M. *Crystallization behavior of Ge-doped eutectic  $Sb_{70}Te_{30}$  films in optical disks*. Appl. Opt. 41 (2002) 6220.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8<sup>th</sup> ed., Wiley, 2005.
- KOOI, B. J.; DE HOSSON, J. TH. M. *On the crystallization of thin films composed of  $Sb_{3.6}Te$  with Ge for rewritable data storage*. J. Appl. Phys. 95 (2004) 4714.
- KOSHINO, N.; MAEDA, M.; GOTO, Y.; ITOH, K.; OGAWA, S. *Selenium alloy film for new erasable optical disk media*. Proc. SPIE. 529 (1985) 40.
- KROUTIL, J.; NAVRATIL, J.; LOSTAK, P. *Refractive-index of  $Sb_{2-x}In_xTe_3$  single-crystals*. Phys. Stat. Sol. (a). 131 (1992) k73.

KULBACHINSKII, V. A.; DASSHEVSKII, Z. M.; INOUE, M.; SASAKI, M.; NEGISHI, H.; GEO, W. X.; LOSTAK, P. HORAK, J.; DE VISSER, A. *Valence-band changes in  $Sb_{2-x}In_xTe_3$  and  $Sb_2Te_{3-y}Se_y$  by transport and Shubnikov-De Haas effect measurements*. Phys. Rev. B. 52 (1995) 10915.

LAI, S.; LOWREY, T. *OUM-A 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications*. IEDM Tech. Dig. (2001) 803.

LANKHORST, M. H. R.; VAN PIETERSON, L.; VAN SCHIJNDEL, M. *Prospects of doped Sb-Te phase-change materials for high-speed recording*. Jpn. J. Appl. Phys. I 42 (2003) 863.

LARSON, A.C.; VON DREEL, R.B. *General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000*.

LEE, H.C.; OK PARK, O. *Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering*. Vacuum. 75 (2004) 275.

LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data: 1995-1996. 76th ed.* Boca Raton: CRC Press, c1995. 1v.

LIU, H.D.; ZHAO, Y.P.; RAMANATH, G.; MURARKA, S.P.; WANG, G.C. *Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40 nm) Cu films*. Thin Solid Films. 384 (2001) 151.

LOSTAK, P.; NOVOTNY, R.; KROUTH, J.; Stary, Z. *Optical properties of  $Sb_{2-x}In_xTe_3$  single crystals*. Phys. Stat. Sol. (a) 104 (1987) 841.

LOVETT, D. L. *Semimetals and narrow-band gap semiconductors*. Pion, London, (1977).

MATSUNAGA, T.; UMETANI, Y.; YAMADA, N. *Structural study of a  $Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}$  quadruple compound utilized for phase-change optical disks*. Phys. Rev. B 64 (2001) 184116.

MATSUNAGA, T.; YAMADA, N. *Crystallographic studies on high-speed phase-change materials used for rewritable optical recording disks*. Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 4704.

MATSUSHITA, T.; SUZUKI, A.; OKUDA, M.; RHEE, J.C.; NAITO, H. *Reversible optical-recording media with Ga-Se-Te system*. Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L504.

MEADA, Y.; IKUTA, I.; ANDOH, H.; SATO, Y. *Single-beam overwriting with a new erasing mode in  $In_3SbTe_2$  phase-change optical disks*. Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 451.



- MERCIER, B.; COMPIN, M.; PREVOST, C.; BELLEC, G.; THISSEN, R.; DUTUIT, O.; NAHON, L. *Experimental and theoretical study of a differentially-pumped absorption gas cell used as a low energy-pass filter in the VUV photon energy range*. Vac. Sci. Technol. A. 18 (2000) 2533.
- MESSADDEQ, S. H.; SIU LI, M.; WERNER, U.; MESSADDEQ, Y.; LEZAL, D.; AEGERTER, M. A. *Analysis of the topography of a Bragg grating in chalcogenide glass*. Appl. Surf. Science. 3 (2001) 19.
- MIN, G.; ROWE, D.M. *Cooling performance of integrated thermoelectric microcooler*. Solid-State Electron. 43 (1999) 923.
- MIYAGAWA, N.; GOTOH, Y.; OHNO, E.; NISHIUCHI, K.; AKAHIRA, N. *Land and groove recording for high track density on phase-change optical disks*. Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1995) 5324.
- MOSS, T.S.; SMITH, S. D.; HAWKINS, T.D.F. *Absorption and dispersion of indium antimonide*. Proc. Phys. Soc. Land. B70 (1957) 776.
- MOURA, P. R. Cinética de efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos sob irradiação. Dissertação de Mestrado, UFSC, 2006.
- MOURA, P. R.; ALMEIDA, D. P.; DE LIMA, J. C. *Photo-induced effects in chalcogenide thin films under irradiation by synchrotron light*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 155 (2007) 129.
- MOURA, P.R.; ALMEIDA, D.P.; DE LIMA, J.C.; PONCIANO, C.R.; CAMPOS, C.E.M. Propriedades estruturais de ligas e filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo. 28 (2009) 1.
- MOURA, P.R.; ALMEIDA, D.P.; DE LIMA, J.C.; PONCIANO, C.R.; CAMPOS, C.E.M. Propriedades ópticas de filmes finos calcogenetos submetidos à luz síncrotron. Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo. 28 (2009) 25.
- MOURA, P. R.; ALMEIDA, D. P.; DE LIMA, J. C.; CAMPOS, C. E. M. *Photoinduced effects in chalcogenide thin films under irradiation of charged particles*. Em preparação.
- NARAHARA, T.; KOBAYASHI, S.; HATTORI, M.; SHIMPUKU, Y.; VAN DEN ENDEN, G.; KAHLMAN, J.A. H. M.; VAN DIJK, M.; VAN WOUDEBERG, R. *Optical disc system for digital video*. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1. 39 (2000) 912.

NOLAS, G.S.; SHARP, J.; GOLDSMID, H.J. *Thermoelectric, basic principles and new materials developments*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2001, p. 111.

OOKI, H. *Development of optical disk technology in the 1990s*. Optical and Quantum Electronics. 25 (1993) S587.

OVSHINSKY, S. R. *Reversible electrical switching phenomena in disordered structures*. Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1450.

OVSHINSKY, S. R.; KLOSE, P. H. *Imaging in amorphous materials by structural alteration*. J. Non-Cryst. Solids, 8 (1972) 892.

OVSHINSKY, S.R.; FRITZCHE, H. *Reversible structural transformations in amorphous semiconductors for memory and logic*. Metallurgical Transactions. 2 (1971) 641.

PAULING, L. *The dependence of bond energy on bond length*. J. Phys. Chem. 58 (1954) 662.

PIMENTA, A. F. *Fabricação e caracterização das ligas Ni<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> e Co<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> por mechanical alloying*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1995.

PROKHOROV, E.; MENDOZA-GALVÁN, A.; GONZÁLES-HERNÁNDEZ, J.; CHAO, B. *Effects of Ge addition on optical and electrical properties of eutectic Sb<sub>70</sub>Te<sub>30</sub> film*. J. Non-Cryst. Solids. 353 (2007) 1870.

RAJAGOPALAN, N. S.; GHOSH, S. K. *Measurements of some electrical and thermoelectrical properties of antimony telluride films*. Physics 29 (1963) 234.

ROSENBERG, A. J.; STRAUSS, A. J. J. *Solid solutions of In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> in Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*. Phys. Chem. Sol. 19 (1961) 105.

ROSKILL INFORMATION SERVICES LTD. *The economics of indium: Roskill Information Services Ltd*. London, 1996, p.111.

ROWE, D. M.; BHANDARI, C.M. *Modern thermoelectric*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1983, p. 103.

SATO, Y.; HIROYUKI, M.; YOSHIHITO, M.; ISAO, I.; HISASHI, A.; NOBUYOSHI, T.; MASAICHI, N. *Overwritable phase-change optical disk using an In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub> ternary compound*. Proc. SPIE. 1316 (1990) 267.

SCHEP, K.; STEK, B.; VAN WOUDEBERG, R.; BLUM, M.; KOBAYASHI, S.; NARAHARA, T.; YAMAGAMI, T.; OGAWA, H. *Format description and*

- evaluation of the 22.5 GB digital-video-recording disc.* Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 40 (2001) 1813.
- SCHRODER, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization.* John Wiley & Sons, New York, 1990, p. 3.
- SCHUMACHER, D. *Surface Scattering Experiments with Conduction Electrons.* Springer, Berlin (1993).
- SHAFAI, C.; BRETT, M. J. J. *Optimization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films for microintegrated Peltier heat pumps.* Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2798.
- SUITS, A. G.; HEIMANN, P.; YANG, X. M.; EVANS, M.; HSU, C. W.; LU, K. T.; LEE, Y. T.; KUNG, A. H. *A differentially pumped harmonic filter on the chemical-dynamics beamline at the advanced light-source.* Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 4841.
- TANABE, T.; IJIMA, T.; FUNAKOSHI, N. *Crystallization characteristics of phase-change media by laser pulsed-train irradiation.* Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1845.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium.* A. Phys. Status Solidi 15 (1966) 627.
- THILAKAN, P.; KUMAR, J. *Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films.* Vacuum. 48 (1997) 463.
- WANG, H.; JIANG, F.; GAN, F. *The optical and electrical properties of Te-In-Sb films during their phase transition.* J. Non-Cryst. Solids. 112 (1989) 291.
- WIEGENSTEIN, C.G.; SCHULZ, K.H. *A four-point surface conductivity probe suitable for in situ ultrahigh vacuum conductivity measurements.* Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 1812.
- WOOD, C. *Materials for thermoelectric energy-conversion.* Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459.
- VANCU, A.; IONESCU, R.; BÂRSAN, N. *Thin Film Resistive Sensors.* P. Ciureanu and S. Middelhoek, IOP, New York (1992), Chap. 6.
- XIANHUI, G.; JUNYOU, Y.; WEN, Z.; JIE, H.; SIQIAN, B.; XI'AN, F.; XINGKAI, D. *Deposition of antimony telluride thin film by ECALE.* Science China Series E: Technological Sciences. 6 (2006) 49.
- YADAMA, N.; TAKAO M.; TAKENAGE, M. *Te-Ge-Sn-Au phase change recording film for optical disks.* Proc. SPIE 695 (1986) 79.

YAMADA, N.; OHNO, E.; NISHIUCHI, K.; AKAHIRA, N. *Rapid-phase transition of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> pseudobinary amorphous thin-films for an optical disk*. J. Applied Physics. 69 (1991) 2849.

YIN, Y.; SONE, H.; HOSAKA, S. *Characterization of nitrogen-doped Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films and their application to phase-change memory*. J. Appl. Phys. 102 (2007) 64503.

ZACHARIASEN, W. H. *The atomic arrangement in glass*. J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.

ZOU, H.; ROWE, D. M.; MIN, G. *Preparation and characterization of p-type Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films grown by coevaporation*. J. Vac. Sci. Technol. A. 19(3) (2001) 899.

ZWERDING, S.; LAX, B.; LAURA, M. R. *Oscillatory magneto-absorption in semiconductors*. Phys. Rev. 108 (1957) 1402.

## **Anexo A**

### **Divulgação dos resultados**

O estudo de calcogênios teve seu início no Brasil em 1933, e diversos grupos foram criados para estudar esses elementos, que influenciou muitos pesquisadores brasileiros. De tal modo que o estudo de calcogênios passou a ser amplamente difundido nos maiores e mais importantes núcleos de pesquisa do Brasil, fazendo do país um referencial desta área a nível internacional. Atualmente o estudo desses elementos vem se mantendo na fronteira do desenvolvimento e considerável progresso foi alcançado nesta área ao longo desses últimos anos, com vários grupos consolidados, publicando regularmente em revistas nacionais e internacionais com o reconhecimento de seus pares do Brasil e exterior.

Várias ações vem sendo articuladas para apoiar e sustentar o desenvolvimento deste setor. Dentre elas, a realização de encontros para debater sobre os vários aspectos do conhecimento sobre calcogênios vinculados ao setor acadêmico, através do estudo do comportamento biológico e da preparação e caracterização de seus derivados orgânicos e inorgânicos, buscando uma integração entre estas áreas de interesse, pode trazer grandes resultados com aplicações diretas no setor comercial e industrial, diminuindo, assim, a dependência brasileira em relação ao mercado exterior pelos materiais de alto valor agregado que contém esses elementos, como por exemplo, materiais semicondutores aplicados em equipamentos optoeletrônicos.

Bianualmente é realizado o Encontro sobre Selênio e Telúrio que congrega uma variedade de campos de investigação tanto na aplicação como em estudos fundamentais desses calcogênicos. Nosso trabalho está inserido nessa comunidade de estudo nas aplicações semicondutoras.

Tanto os efeitos fotoinduzidos, como parte da análise de absorção, transmissão e reflexão à luz foram realizadas usando as facilidades do LNLS. O caráter interdisciplinar do presente estudo foi também discutido com usuários da luz síncrotron em algumas de suas reuniões. Detalhes dos fundamentos atômicos e da estrutura sólida formadora do filme fino foram motivo de apresentação na reunião

Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, onde reúnem-se pesquisadores dedicados a esse tema.

Foi possível apresentar e discutir com os demais pesquisadores presentes nas Reuniões Anuais de Usuários do LNLS, nos Encontros sobre Selênio e Telúrio, nas reuniões da Sociedade Brasileira de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência e nos Workshops em Física Molecular e Espectroscopia. Seguem-se algumas das reuniões temáticas onde o presente estudo foi apresentado sob diferentes formas. Encontram-se também a seguir os artigos produtos do presente trabalho que estão presentemente sob submissão das revistas científicas.

#### **A.1 Participação em eventos:**

- 21<sup>a</sup> RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2011, Campinas - SP. Alteração de propriedades morfológicas e óticas de filmes calcogênicos pelo ultravioleta. (Encontro).
- III ESeTe - Encontro sobre Selênio e Telúrio - Brasil, 2010, Florianópolis - SC. Estudo das propriedades elétricas de filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. (Encontro).
- 20<sup>a</sup> RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2010, Campinas - SP. Alterações composicionais induzidas por luz ultravioleta de vácuo em filmes finos calcogênicos. (Encontro).
- 20<sup>a</sup> RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2010, Campinas - SP. Optical properties of calcogenic alloys under VUV irradiation. (Encontro).
- VII WFME - Workshop em Física Molecular e Espectroscopia, 2009, Joinville - SC. Filmes finos de SbTe submetidos a luz síncrotron. (Congresso).
- XXIX CBrAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2008, Joinville - SC. Propriedades estruturais de ligas e filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. (Congresso).
- XXIX CBrAVIC - Congresso Brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência, 2008, Joinville - SC. Propriedades óticas de filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. (Congresso).

- II ESeTe - Encontro sobre Selênio e Telúrio - Brasil, 2008, Campos do Jordão - SP. Estudo das propriedades estruturais de ligas e filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. (Encontro).
- II ESeTe - Encontro sobre Selênio e Telúrio - Brasil, 2008, Campos do Jordão - SP. Estudo das propriedades ópticas de filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. (Encontro).
- 6ª SEPEX - Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão da UFSC, 2007, Florianópolis - SC. Filmes finos de antimônio: matrizes para materiais fotosensíveis. (Encontro).
- 17ª RAU - Reunião Anual de Usuários do LNLS, 2007, Campinas - SP. Cinética de efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos sob irradiação. (Encontro).
- I ESeTe - Encontro sobre Selênio e Telúrio, 2006, Bento Gonçalves - RS. Cinética de efeitos fotoinduzidos em filmes finos calcogênicos sob irradiação. (Encontro).

## **A.2 Artigos aceitos para publicação:**

- MOURA, P. R.; ALMEIDA, D. P.; DE LIMA, J. C.; CAMPOS, C. E. M. *Photoinduced effects in chalcogenide thin films under irradiation of charged particles*. Em preparação.
- MOURA, P.R.; ALMEIDA, D.P.; DE LIMA, J.C.; PONCIANO, C.R.; CAMPOS, C.E.M. Propriedades ópticas de filmes finos calcogenetos submetidos à luz síncrotron. Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo. 28 (2009) 25.
- MOURA, P.R.; ALMEIDA, D.P.; DE LIMA, J.C.; PONCIANO, C.R.; CAMPOS, C.E.M. Propriedades estruturais de ligas e filmes finos calcogênicos submetidos à luz síncrotron. Rev. Bras. de Aplicações de Vácuo. 28 (2009) 1.
- MOURA, P. R.; ALMEIDA, D. P.; DE LIMA, J. C. *Photo-induced effects in chalcogenide thin films under irradiation by synchrotron light*. J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 155 (2007) 129.